

# Stripes and Cycloids

## Komplexe Ordnungsphänomene in Übergangsmetalloxiden

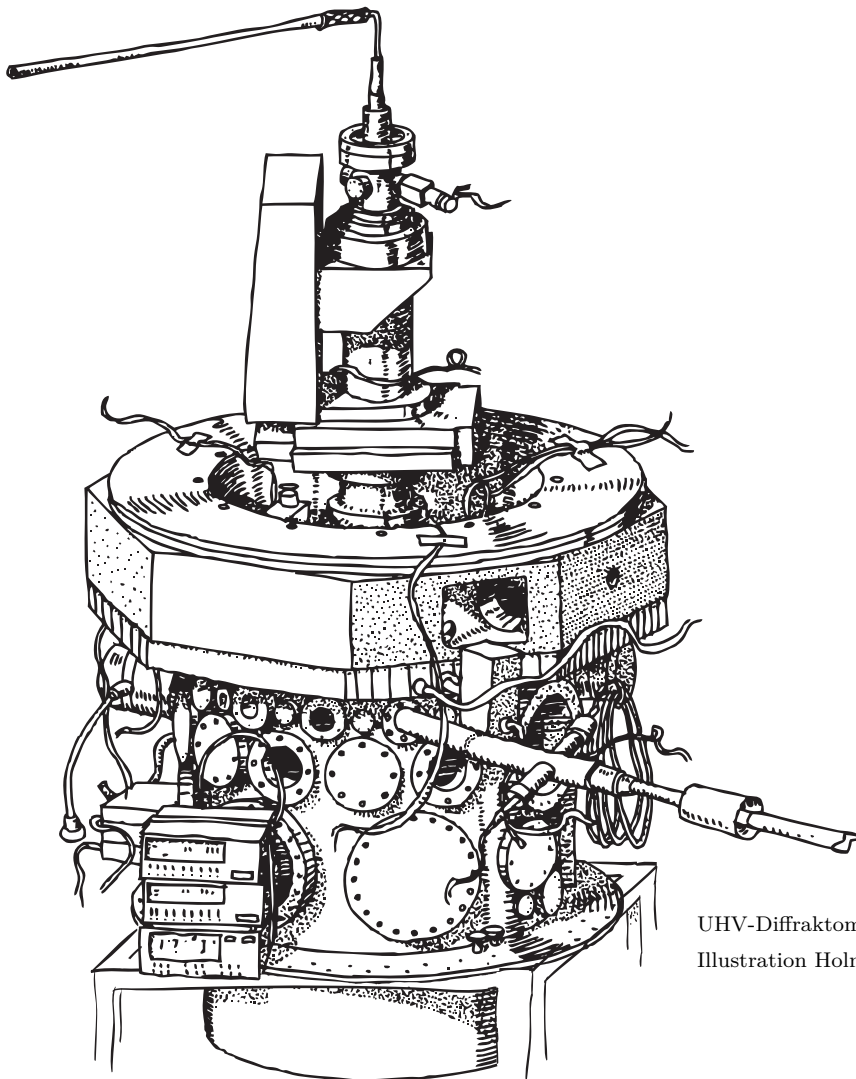
Victor Soltwisch



Am Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation  
Dezember 2011

1. Gutachter: PD Dr. Eugen Weschke
2. Gutachter: Prof. Wolfgang Kuch

Tag der Disputation: 9. Februar 2012



UHV-Diffraktometer  
Illustration Holmer Schleyerbach 2011

## Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit resonanter Streuung im weichen Röntgenenergiebereich (RSXS) zur Untersuchung komplexer Ordnungsphänomene in oxidischen Materialien. Die Methode adressiert die Elektronen, die für die interessanten physikalischen Eigenschaften dieser Systeme maßgeblich verantwortlich sind. Die 3d- und 4f-Elektronen spielen dabei eine entscheidende Rolle und ihre Strukturen können mit RSXS sehr empfindlich elementspezifisch untersucht werden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Systeme untersucht, deren physikalische Eigenschaften eine Vielzahl technologischer Einsatzmöglichkeiten versprechen. Eines dieser Systeme sind die Seltenerd-manganate der Form  $\text{REMnO}_3$ , wobei RE für die Seltenerden steht. In diesen multiferroischen Materialien kann sich bei tiefen Temperaturen eine ferroelektrische Polarisation bilden, die mit einer zyklidalen Modulation der Mn-3d-Momente verbunden ist. Die hier durchgeführte Studie an  $\text{DyMnO}_3$  zeigt, dass die Dy-4f-Momente ebenfalls einer zyklidalen Ordnung folgen. Dies bietet eine Erklärung für die bisher beobachteten Anomalien in der ferroelektrischen Polarisation als Funktion der Temperatur. In  $\text{GdMnO}_3$  ist die Situation anders. Starke zirkular dichroische Effekte in RSXS konnten erstmals die bisherigen Vermutungen bestätigen, dass auch in  $\text{GdMnO}_3$  eine Zyklode der Mn-3d-Momente existiert, die als alleinige Ursache der ferroelektrischen Polarisation angenommen werden muss. In den  $\text{REMnO}_3$  konnten Manipulationsexperimente ferroischer Domänen durch den Synchrotronstrahl durchgeführt werden, sie sind ein anschauliches Beispiel für das enorme Potential multiferroischer Systeme. Ein anderes komplexes Ordnungsphänomen, welches hier untersucht wurde, sind die Ladungs- und Spinstreifenordnungen einiger Hoch- $T_C$  (HTC)-Supraleiter. In den Kupraten  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LESCO) und  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) lässt sich bei einer Ladungsträgerdotierung von  $x = 1/8$  ein Absinken der Sprungtemperaturen der Supraleitung beobachten, das mit der Bildung einer Streifenordnung koinzidiert. Die hohe Sensitivität resonanter Röntgenstreuung auf kleinste Ladungsmodulationen zeigt sich bei den Untersuchungen an LESCO Kupraten. Hier konnten erstmalig Überstruktureffekte der Ladungstreifenordnung bis zu einer Temperatur von 80 K nachgewiesen und im Zusammenhang mit einem strukturellen Phasenübergang untersucht werden. Die durch diese Untersuchungen möglich gewordene Erweiterung der Phasendiagramme von LBCO und LESCO verdeutlicht, dass LESCO eines der ersten HTC-Kuprate ist, in dem die Ladungstreifenordnung nicht durch die strukturelle Phase begrenzt wird. Dieses Ergebnis hat bereits zu zahlreichen Diskussionen innerhalb der HTC-Wissenschaftsgemeinschaft geführt, insbesondere über den Zusammenhang mit der Spinordnung. Für die Experimente wurde im Rahmen der Arbeit ein neues UHV-Diffraktometer entwickelt und aufgebaut, welches sich besonders durch seine Flexibilität und Stabilität für den Einsatz an einer Synchrotronstrahlungsquelle wie BESSYII in Berlin auszeichnet.



## Abstract

The present work describes resonant soft X-Ray scattering (RSXS) as a probe to investigate complex ordering phenomena in oxide materials. RSXS allows to probe in an elementspecific way the 3d- and 4f-valence electrons that are responsible for the interesting physical characteristics of these materials. Two different material systems with promising possible technological application were studied. One of these systems is the rare-earth manganites ( $\text{REMnO}_3$ ). These multiferroic materials exhibit ferroelectric polarisation at low temperatures induced by cycloidal magnetic order of the Mn-3d-moments. It is clear from the present results on  $\text{DyMnO}_3$  that the 4f ordering itself is of cycloidal character, which offers an explanation for the anomalies in the ferroelectric polarisation as a function of temperature in this material. In  $\text{GdMnO}_3$  the situation is different. Strong circular dichroic effects in RSXS confirm for the first time that ferroelectricity in  $\text{GdMnO}_3$  follows also from a cycloidal modulation of the Mn-3d-moments, as previously anticipated. In  $\text{REMnO}_3$ , ferroic domains could be manipulated by the synchrotron x-ray beam, which is an illustrative example for the potential of multiferroic systems. Another complex ordering phenomenon studied in this work is charge stripe formation in High- $T_C$  (HTC)-superconductors. The critical temperature of the superconducting state decreases substantially in the cuprates  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LESCO) and  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) at a doping concentration of  $x = 1/8$ . This coincides with the formation of the stripe phase. The very high sensitivity of resonant soft X-Ray diffraction to small charge modulations offered for the first time the possibility to determine the transition temperature of the charge order in LESCO (up to 80 K), particularly in relation to the structural phase transition. With these results it was possible to extend the phase diagrams of both cuprates, demonstrating that LESCO is the first HTC-cuprate where the charge order is not limited by the structural phase transition. This result already triggered substantial discussion in the HTC scientific community, especially in connection with reported spin ordering temperatures. For the present experiments, a new UHV diffractometer was developed and built, offering the flexibility and stability required for an instrument at a synchrotron radiation source, such as BESSY II in Berlin.



# Einleitung

Oxidische Materialien gehören zu den wichtigsten Stoffklassen in der unbelebten Natur und ihre Relevanz für die Material- und Grundlagenforschung hat in den letzten Jahrzehnten erheblich zugenommen. Die Ursache dieses Interesses begründet sich aus den interessanten Eigenschaften für industrielle Anwendungen und den neuartigen technologischen Möglichkeiten, die sich in vielen oxidischen Materialien bieten. Prominente Beispiele sind die Supraleitung in keramischen HTC-Kupraten oder magnetoresistive Effekte wie der kolossale Magnetwiderstand (CMR) in gemischt-valenten Manganoxiden. Neben der Supraleitung existiert in den Kupraten ein weiteres Ordnungsphänomen, das in der aktuellen Grundlagenforschung immer mehr Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat. Es handelt sich dabei um eine Streifenordnung von Ladungsträgern und Spins innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Durch ein besseres Verständnis dieser Streifenordnung erhofft man, Rückschlüsse auf die Grundlage der supraleitenden Phasen in HTC-Kupraten zu erlangen. Um dieses Ordnungsphänomen besser einordnen zu können, wurden in dieser Arbeit vergleichend zwei HTC-Kuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) und  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LESCO) untersucht.

Multiferroische Systeme sind ein weiteres, äußerst viel versprechendes Forschungsgebiet solcher stark korrelierten Elektronensysteme. Als multiferroisch werden Systeme klassifiziert in denen sich langreichweitige Ordnungen von zum Beispiel magnetischen Momenten und elektrischen Dipolmomenten in der gleichen Phase bilden [1, 2]. Daraus resultiert eine Kopplung von magnetischen und elektrischen Eigenschaften, die aus technologischer Sicht einen hohen Nutzen verspricht. Eine besondere Variante dieser multiferroischen Systeme sind die sogenannten Spin-Spiral Multiferroika. Die bekanntesten Vertreter dieses Typs sind die Seltenerd-manganate  $\text{REMnO}_3$  (*Rare Earth* - Seltenerden). Die Wechselwirkungen der verschiedenen magnetischen, elektrischen und orbitalen Ordnungen sind in diesen Materialien sehr komplex und nur teilweise verstanden. Untersucht wurden in dieser Arbeit einkristalline Proben von  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$ . Ein besonderer Schwerpunkt dieser Untersuchungen war die magnetische Ordnung der RE-4f-Momente, deren Einfluss auf die multiferroischen Eigenschaften bisher immer unterschätzt wurde.

Der Einsatz von resonanter Streuung im weichen Röntgenbereich (RSXS) war besonders viel versprechend, da so direkt die für die physikalischen Eigenschaften relevanten magnetischen 3d- und 4f-Ordnungen elementspezifisch untersucht werden konnten. Resonante Röntgenstreuung kann aber auch bei der Untersuchung von sehr kleinen Ladungsmodulationen, wie den angesprochenen Ladungsstreifenordnungen in den Kupraten, sehr nützlich sein. Durch die direkte Anregung in die Lochzustände können auch Ladungsmodulationen sichtbar werden, die indirekten Methoden wie nicht resonanter Röntgenstreuung oder Neutronenstreuung verborgen bleiben. Um diese verschiedenen Ordnungsphänomene im weichen Röntgenenergiebereich zu untersuchen, benötigt man ein Diffraktometer, das unter Vakuumbedingungen betrieben wird. Für die Experimente wurde, im Rahmen dieser Arbeit, ein neues UHV-Diffraktometer entwickelt, welches seit dem Frühjahr 2010 erfolgreich am Synchrotron BESSYII in Berlin am UE46-PGM1 Strahlrohr eingesetzt wird.

Multiferroische Materialien bieten die Möglichkeit, eine Magnetisierung mithilfe eines elektrischen Feldes beziehungsweise umgekehrt, eine elektrische Polarisation mit einem Magnetfeld zu schalten. Dadurch ergeben sich vielfältige Anwendungsszenarien. Neben der Sensortechnik ist die für die gesellschaftliche Entwicklung bedeutendste die Weiterentwicklung der heutigen Speichertechnologien. Mit der zunehmenden Digitalisierung aller Lebensbereiche wachsen auch die Anforderungen an die Speicherung und Verfügbarkeit von Informationen. Besonders für moderne industrielle Gesellschaften, deren Kapital zunehmend aus Informationen und Wissen besteht, ist die Speicherung und Beständigkeit dieser Daten ein wichtiger Faktor geworden. Hier könnten zukünftig multiferroische Speicher eine Rolle spielen, da sie eine sehr hohe Geschwindigkeit und Energieeffizienz versprechen. Die schon angesprochenen Spin-Spiral-Multiferroika der  $\text{REMnO}_3$  sind durch die sehr direkte Wechselwirkung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften äußerst interessant für die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet. Die Möglichkeit durch äußere magnetische Felder Spin-Flops der Zykloidebenen zu initiieren und damit auch die Polarisationsachsen zu wechseln, oder starke dielektrische Effekte deuten darauf hin, dass die magnetischen Ordnungen einem sehr komplexen Wechselspiel unterliegen [3–5]. Die ferroelektrische Polarisation in den Seltenerd-manganaten wird im Allgemeinen auf eine zyklonale Ordnung der Mn-3d-Momente zurückgeführt [6]. Der Einfluss der magnetischen RE-4f Struktur war zu Beginn dieser Arbeit noch relativ unbekannt und wurde in dieser Studie detailliert mit resonanter Röntgenstreuung elementspezifisch untersucht. Durchgeführt wurden diese Untersuchungen am UE46-PGM1 Strahlrohr bei BESSYII in Berlin. Dieses Strahlrohr bietet eine hohe Brillianz an den Seltenerd-kanten [7] mit einer gleichzeitigen variablen Polarisation der Photonen und ermöglicht dadurch weitreichende Informationen über die Richtungskomponenten der magnetischen Struktur in den verschiedenen magnetischen Tieftemperaturphasen zu erhalten.

In  $\text{DyMnO}_3$  wird in einem bestimmten Temperaturbereich zum Beispiel eine signifikante Erhöhung der ferroelektrischen Polarisation beobachtet [5]. Diese Verstärkung, die in den anderen Manganaten nicht auftritt, wurde zwar schon mit einer RE-4f-Ordnung in Verbindung gebracht [8], die genauen Zusammenhänge waren aber nicht bekannt. Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurde resonante Streuung bei einer Photonenenergie in der Nähe der RE- $M_5$  Absorptionskante eingesetzt, mit der eine hohe Sensitivität auf magnetische Ordnungen der RE-4f-Momente erzielt wird.

Die magnetischen Strukturen in dem Multiferroikum  $\text{GdMnO}_3$  sind im Gegensatz zu  $\text{DyMnO}_3$  noch relativ wenig untersucht. Die Ursache liegt in dem hohen Absorptionsquerschnitt von Gd für thermische Neutronen [9], der Neutronenstreuexperimente bisher behindert hat.  $\text{GdMnO}_3$  ist für die Untersuchung von Spin-Spiral-Multiferroika aber besonders interessant, da es im Phasendiagramm der  $\text{REMnO}_3$  an der Grenze liegt zu den Materialien, die eine antiferromagnetische Ordnung ohne zyklone Modulationen besitzen. Hinzu kommt, dass die ferroelektrische Polarisation nur sehr schwach ist und in einem sehr kleinen Temperaturbereich existiert. Die Streuung mit Photonen, insbesondere im resonanten Fall, kann als komplementäre Methode aber durchaus vielfältige neue Erkenntnisse liefern. Die hier durchgeführten Untersuchungen von  $\text{GdMnO}_3$  konnten zum Beispiel erstmalig die Existenz einer bisher nur vermuteten Mn-3d-Zykloide nachweisen. Die aus diesen Untersuchungen erlangten Erkenntnisse ermöglichten, ferroische Domänen gezielt mit Photonen zu manipulieren und sie anschließend über einen zirkular dichroischen Effekt der magnetischen Spin-Spiralen orts aufgelöst abzubilden.



Diese rudimentären Schreib- und Leseprozesse verdeutlichen auch anschaulich das enorme Potential von multiferroischen Materialien hinsichtlich möglicher technologischer Anwendungen. Die Wechselwirkungsketten können dabei sehr komplexe Formen annehmen. In diesem Fall wurde beim Schreibprozess mit Photonen über den photoelektrischen Effekt ein elektrisches Feld erzeugt, welches die Richtung der ferroelektrischen Polarisation der ferroischen Domänen beeinflusst. Die Richtung der ferroelektrischen Polarisation ist aber eine direkte Folge des Drehsinns der magnetischen Zykloiden. Somit ist es durch die multiferroischen Eigenschaften möglich, durch Photonen gezielt magnetische Domänen im Kristall zu manipulieren. Diese Methode ist im Umkehrschluss auch geeignet, Ferroelektrizität in diesen Materialien nachzuweisen.

Die zunehmende Digitalisierung der Informationsströme bewirkt auch parallel einen immer weiter steigenden Energiebedarf, der in Zukunft kaum noch durch konventionelle Techniken und Ressourcen gedeckt werden kann. Neben der Umwandlung und Speicherung ist die verlustfreie Übertragung von Energie eine weitere Schlüsseltechnologie, deren Bedeutung in den nächsten Jahrzehnten durch die zunehmende Dezentralisierung in der Erzeugung von elektrischer Energie noch steigen wird. Die Stromnetze vieler industrieller Länder werden in der heutigen Zeit schon im Grenzbereich bezüglich ihrer Kapazität und vor allem hinsichtlich ihrer Stabilität betrieben. Die Folgen machen sich momentan durch die weltweit steigende Zahl der Stromausfälle bemerkbar [10]. Eine Lösung dieses Problems könnten Hoch- $T_C$  (HTC)-Supraleiter bieten, die einen verlustfreien Energietransport versprechen, mit deutlich höheren Sprungtemperaturen als ihn konventionelle Supraleiter aufweisen. Von einem flächendeckenden Einsatz ist man aber noch weit entfernt, da keramische Supraleiter äußerst spröde sind und sich nur aufwendig und kostenintensiv industriell verarbeiten lassen. Gleichzeitig fehlt auch immer noch ein grundlegendes Verständnis der physikalischen Eigenschaften von HTC-Supraleitern, die sich im Gegensatz zu konventionellen metallischen Supraleitern nicht mit der BCS-Theorie erklären lassen. Die Kuprate bilden eine eigene Klasse innerhalb der teilweise sehr unterschiedlichen HTC-Materialien. Ihnen gemein sind  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, in die Ladungsträger dotiert werden. Ihre Sprungtemperaturen besitzen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Ladungsträgerdotierung mit einem optimalen Dotierungsbereich für die Supraleitung. Diese Dotierungsabhängigkeit manifestiert sich aber nicht ausschließlich in der SC-Phase. Ein weiteres Ordnungsphänomen zeigt eine ähnliche Abhängigkeit.

Es handelt sich dabei um eine streifenförmige Anordnung von Ladungsträgern und Spins (*Stripes*) innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen [11, 12]. Diese Streifenordnungen scheinen mit der supraleitenden Phase zu konkurrieren. Maximale Übergangstemperaturen der Streifenordnungen treten immer in einem Dotierungsbereich auf, in denen die Sprungtemperaturen der Supraleitung am niedrigsten sind. Zusätzlich können auch beide Ordnungsphänomene im selben Dotierungs- und Temperaturbereich koexistieren, und ähnliche Streifenordnungen werden auch in Materialien beobachtet, die scheinbar keinen supraleitenden Zustand einnehmen können [13–16], was die Interpretation dieses Ordnungsphänomens noch komplexer werden lässt. Diskutiert werden aber immer wieder Modelle, welche die Streifenordnungen als eine Vorbedingung für die Supraleitung ansehen [17].

Um den Einfluss der kristallinen Ordnung auf die Ausbildung der Streifenphase detaillierter zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Studie zwei HTC-Kuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) und  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LESCO) mit resonanter weicher Röntgenstreuung dotierungsabhängig untersucht.

Durch die sehr unterschiedlichen Übergangstemperaturen der strukturellen Phasen in den Systemen bietet sich eine systematische dotierungsabhängige Bestimmung der Übergangstemperaturen der Ladungstreifenordnung ( $T_{CO}$ ) an. Die dadurch mögliche Erweiterung der bisher bekannten Phasendiagramme, insbesondere von LESCO, sollte im Vergleich Rückschlüsse auf den Einfluss der strukturellen Ordnungen auf die Streifenordnung ermöglichen. Die Bestimmung von  $T_{CO}$  ermöglicht ebenfalls Vergleiche mit bekannten Übergangstemperaturen der Spinstreifenordnungen ( $T_{SO}$ ), welche in den bisher bekannten Kupraten immer unterhalb der der Ladungstreifenordnungen liegt. Die bekannten theoretischen Modelle, die zur Erklärung der Streifenbildung herangezogen werden, konnten diesen Umstand bisher nicht erklären, weswegen sie häufig als experimentelle Artefakte interpretiert oder auf sehr unterschiedliche Probenqualitäten zurückgeführt wurden. Hier konnte erstmals ein Nachweis unterschiedlicher Ordnungstemperaturen jenseits experimenteller Fehler erbracht werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>i</b>
<b>I Physikalische Grundlagen</b>	<b>1</b>
<b>1 Wechselwirkungen von Röntgenphotonen mit Materie</b>	<b>3</b>
1.1 Absorption . . . . .	5
1.2 Elastische Röntgenstreuung . . . . .	6
1.3 Resonante Röntgenstreuung . . . . .	9
1.4 Resonante Röntgenstreuung an einer magnetischen Zyklode . . . . .	12
<b>II Experimentelles</b>	<b>17</b>
<b>2 Entwicklung eines UHV-Diffraktometers</b>	<b>19</b>
2.1 UE46-PGM1 Strahlrohr . . . . .	19
2.2 Anforderungen für den Betrieb am UE46-PGM1 . . . . .	21
2.3 UHV-Diffraktometer . . . . .	21
2.4 UHV-Kammer und Komponenten . . . . .	26
2.5 Gestell . . . . .	30
<b>3 Technische Details</b>	<b>33</b>
3.1 Probenpräparation und Vorcharakterisierung . . . . .	34
<b>4 Experimentelle Kniffe</b>	<b>35</b>
4.1 Azimutale Probenorientierung durch Absorptionsspektroskopie . . . . .	35
4.2 Äquivalenz des Absorptionskoeffizienten zur Breite von Streureflexen . . . . .	37
<b>III Ordnungsphänomene in Übergangsmetalloxiden</b>	<b>39</b>
<b>5 Multiferroika</b>	<b>43</b>
5.1 Ferroelektrizität und Ferromagnetismus . . . . .	45
5.2 Kristalline Ordnung: Perowskit . . . . .	47
5.3 Ferroelektrizität durch magnetische Ordnungen . . . . .	48
5.4 Domänen in Spin-Spiral Multiferroika . . . . .	51
5.5 Orthorhombische Seltenerd-manganate . . . . .	52
<b>6 Magnetische Ordnungen der REMnO<sub>3</sub></b>	<b>57</b>
6.1 DyMnO <sub>3</sub> 4f-Ordnung . . . . .	58
6.1.1 Spektroskopie an der Dy-M <sub>5</sub> Absorptionskante . . . . .	59
6.1.2 Magnetische Ordnung und Ferroelektrizität . . . . .	61
6.1.3 4f-Momentenrichtungen in den magnetischen Phasen . . . . .	62
6.1.4 Zirkularer Dichroismus . . . . .	64
6.1.5 Manipulation zyklodaler magnetischer Domänen durch Photonen . . . . .	65
6.1.6 Zyklodale magnetische Domänen: Datenspeicher . . . . .	69

6.2	Magnetische Strukturen in $\text{GdMnO}_3$ . . . . .	71
6.2.1	Die magnetischen Phasen und 4f-Strukturen von $\text{GdMnO}_3$ . . . . .	74
6.2.2	Spektroskopie an der Gd- $M_{4,5}$ Absorptionskante . . . . .	76
6.2.3	4f-Momentenrichtungen in $\text{GdMnO}_3$ . . . . .	78
6.2.4	Zirkularer Dichroismus in der Mn- $L_3$ Resonanz . . . . .	82
6.2.5	Manipulation der Mn-3d-Zykloidendomänen . . . . .	83
6.3	Magnetische 4f-Ordnung und multiferroische Eigenschaften . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Streifenordnungen in Hoch-<math>T_C</math> Supraleitern</b>	<b>87</b>
7.1	Einige Grundlagen der HTC-Supraleiter . . . . .	91
7.1.1	Das Hubbard-Modell . . . . .	91
7.1.2	Löcherdotierte Kuprate . . . . .	92
7.1.3	Streifenordnungen . . . . .	94
7.1.4	Phasendiagramme von LBCO und LESCO . . . . .	98
7.2	Resonante Röntgenstreuung an Ladungsstreifen . . . . .	100
7.2.1	In situ Probencharakterisierung . . . . .	100
7.2.2	Eigenschaften der Überstruktureflexe . . . . .	102
7.2.3	Spektroskopie an der O-K und Cu- $L_3$ Kante . . . . .	104
7.2.4	Einfluss der Dotierung und die Rolle der strukturellen Phasen in LBCO . . . . .	106
7.2.5	Inkommensurabilität und Kohärenz . . . . .	109
7.2.6	Ladungsstreifenordnungen in LESCO . . . . .	112
7.2.7	Vergleich von LESCO und LBCO . . . . .	115
7.3	Zusammenfassung: Ladungsstreifen in HTC-Kupraten . . . . .	118
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
	<b>Literatur</b>	<b>125</b>
	<b>Anhang</b>	<b>135</b>

# Abkürzungsverzeichnis

AFM	Antiferromagnetic
C-HT	Commensurate High Temperature
C-LT	Commensurate Low Temperature
CB	Conduction Band
CO	Charge Order
EDX	Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FE	Ferroelectric
HTC	High $T_C$
HTT	High Temperature Tetragonal
IC-HT	Incommensurate High Temperature
LBCO	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$
LESCO	$\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
LNSCO	$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
LSCO	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
LTLO	Low Temperature Less Orthorhombic
LTO	Low Temperature Orthorhombic
LTT	Low Temperature Tetragonal
NEXAFS	Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure
NN	Nearest Neighbor
NNN	Next-Nearest Neighbor
NS	Neutron Scattering
RE	Rare Earth
RSXS	Resonant Soft X-Ray Scattering
RXS	Resonant X-Ray Scattering
SO	Spin Order
$T_{CO}$	Transition Temperature Charge Order
$T_C$	Critical Temperature
$T_{FE}$	Transition Temperature Ferroelectric Phase
$T_{LTT}$	Transition Temperature LTT-Phase
$T_N$	Néel-Temperature
$T_{SO}$	Transition Temperature Spin Order
TEY	Total Electron Yield
TFY/FLY	Total Fluorescence Yield
TSFZ	Traveling Solvent Floating-Zone
UHB	Upper Hubbard Band
UHV	Ultra-High Vacuum
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XMCD	X-Ray Magnetic Circular Dichroism
XS	X-Ray Scattering

Aus Gründen der Konformität wurden die in der englischen Sprache üblichen Abkürzungen beibehalten.



**Teil I**

**Physikalische Grundlagen**





# 1 Wechselwirkungen von Röntgenphotonen mit Materie

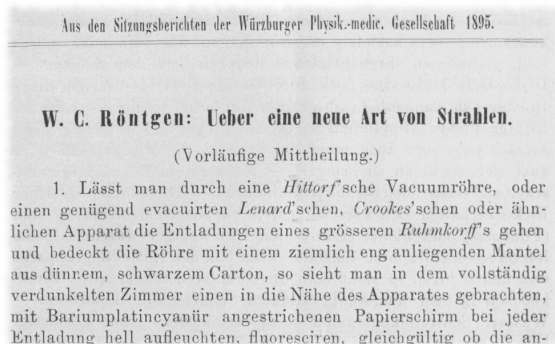
Der Begriff Röntgen ist in der heutigen Umgangssprache eng verknüpft mit der medizinischen Diagnostik. Er geht zurück auf den Physiker Wilhelm Conrad Röntgen, der 1895 an der Universität Würzburg die nach ihm benannte Röntgenstrahlung entdeckte. Diese Entdeckung, für die er später mit dem ersten Nobelpreis ausgezeichnet wurde, war eine Revolution, nicht nur in der medizinischen Diagnostik. Die zerstörungsfreie Untersuchungsmöglichkeiten verschiedenster Materialien mithilfe der Röntgenstrahlung ist für die moderne Industrie zu einem wichtigen Faktor geworden. Die Spanne der Einsatzmöglichkeiten ist äußerst vielfältig und reicht von der Materialprüfung bis zur Qualitätssicherung bei der Erzeugung von Lebensmitteln. Die Strukturanalyse, die Streuung von Röntgenstrahlung an Kristallstrukturen, wurde zu einem wichtigen Werkzeug in der Material- und Grundlagenforschung.

Röntgenstrahlung ist ebenso wie sichtbares Licht eine elektromagnetische Welle und unterliegt den gleichen physikalischen Gesetzen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt aber in der gleichen Größenordnung wie die atomaren Abstände in Kristallgittern. Bei einer Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit einem Kristallgitter wirkt dieses wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Diese Entdeckung ist die Grundlage der Strukturanalyse. Klassische Röntgenröhren sind aber nicht die effizienteste Möglichkeit um Röntgenstrahlung zu erzeugen. Etwa 98% der benötigten elek-

trischen Energie wird in Wärme umgewandelt, was die Kühlung sehr aufwendig macht. Synchrotrons können deutlich effizienter operieren und ermöglichen sehr viel höhere Brillanzen<sup>1</sup> (Leuchtdichten) [18]. Die noch relativ junge experimentelle Technik der resonanten Röntgenstreuung, die eine elementspezifische Selektion ermöglicht, ist sehr eng verbunden mit der fortschreitenden Entwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen.

Die folgenden Kapitel erläutern die Hintergründe der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie. Der Fokus liegt bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode der Streuung mit weicher Röntgenstrahlung. Dargestellt werden außerdem die Grundlagen zum Verständnis der resonanten Streuung an magnetischen Strukturen am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten zyklidalen Spinordnungen.

<sup>1</sup> Bei gewöhnlichen Röntgenröhren liegt die Brillanz in einem Bereich von ca.  $10^7$  bis  $10^{11}$  Photonen/s [eigentlich  $N_{Phot}/(s \cdot mrad^2 \cdot mm^2 \cdot 0.1\% \text{ Bandbreite})$ ]. Synchrotronstrahlung besitzt eine deutlich höhere Brillanz mit bis zu  $10^{21}$  Photonen/s.



**Abb. 1.1:** Ausschnitt der ersten Veröffentlichung von 1895 zur Entdeckung der Röntgenstrahlung.

Für eine Abbildung von Ordnungsphänomenen in der Größenordnung atomarer Abstände ist sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 400 bis 800 Nanometern nicht geeignet. Die Beugungsphänomene, die mit sichtbarem Licht und optischen Gittern beobachtet werden können, lassen sich auch mit kristallinen Strukturen erzielen, wenn Röntgenstrahlen als Lichtquelle zum Einsatz kommen. Man unterscheidet dabei zwischen harter und weicher Röntgenstrahlung. Die Grenzen sind dabei nicht klar definiert und eher historisch gewachsen (siehe Abb 1.2).

Das erste Streuexperiment mit Röntgenstrahlung als Lichtquelle wurde 1912 von Max v. Laue durchgeführt [19]. Diese Experimente waren die Geburtsstunde der Röntgendiffraktometrie. Albert Einstein formulierte es sehr treffend in einer Gratulationskarte an Max v. Laue:

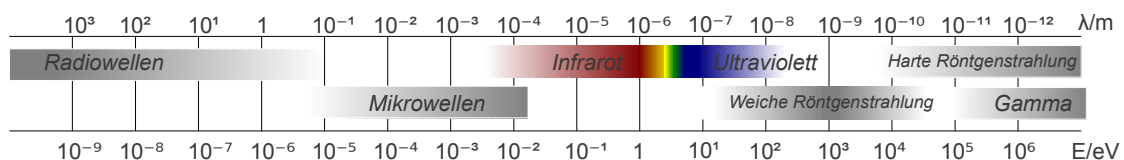
*Lieber Herr Laue! Ich gratuliere Ihnen herzlich zu Ihrem wunderbaren Erfolg.  
Ihr Experiment gehört zu dem Schönsten, was die Physik erlebt hat.*

Postkarte von Albert Einstein 10. Juli 1912

Die Wechselwirkungen eines Röntgenphotons mit Materie kann sehr unterschiedliche Prozesse und sekundäre Prozesse auslösen. Grundlage ist immer eine Übertragung der Energie des Photons an die Elektronen, die den Atomkern umgeben. Wenn das Endprodukt dieses Vorgangs wieder ein Photon ist, bezeichnet man ihn als Streuung. Unterschieden wird dabei, ob das Photon die gleiche Energie besitzt (elastisch) oder eine geringere (inelastisch). Der elastische Streuprozess ist kohärent und führt mit einer winkelabhängigen Detektion der Photonen zu einer reziproken Darstellung der Struktur, an der gestreut wurde.

Bei der Absorption werden die Vorgänge betrachtet, bei denen die Energie der einfallenden Photonen nicht direkt wieder in Photonen umgewandelt wird. Die Energie wird vom Atom absorbiert und erst im Folgeprozess in kinetische Energie von Elektronen oder Photonen mit für das Element charakteristischen Energien freigesetzt. Diese Prozesse können dann auch in Kaskaden mehrere Stufen umfassen und liefern wie ein Fingerabdruck ein spezifisches Bild des involvierten Atoms.

Die Wechselwirkungen von Photonen mit Materie sind somit sehr vielseitig und stehen in direktem Bezug zu der Energie der einfallenden Photonen. Auch wenn in einem Experiment eine bestimmte Wechselwirkung fokussiert untersucht wird, dürfen andere Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden. Resonante Röntgenstreuung im weichen Röntgenenergiebereich wird zum Beispiel bei einer Photonenenergie in der Nähe der Absorptionskanten sehr stark durch Absorptionseffekte dominiert, die einen direkten Einfluss auf die Breiten der Streureflexe besitzen.

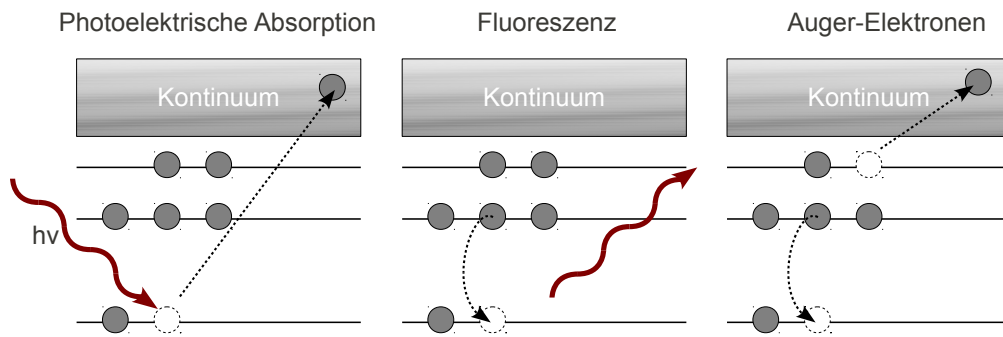


**Abb. 1.2:** Übersicht über das elektromagnetische Spektrum. Die Achsen sind in Einheiten der Wellenlänge  $\lambda/m$  und der Energie  $E/eV$  abgebildet.

## 1.1 Absorption

Wie schon angesprochen kann neben der Streuung auch ein Röntgenphoton vom Atom absorbiert werden. Die dabei freiwerdende Energie wird von einem Elektron aufgenommen, das dann in der Lage ist das Atom zu verlassen. Das Atom wird ionisiert. Dieser Vorgang wird auch als photoelektrische Absorption bezeichnet.

Der durch die photoelektrische Absorption entstandene Lochzustand kann zwei sekundäre Prozesse auslösen (siehe Abb. 1.3). Das Loch kann von einem energetisch höher liegenden Elektron besetzt werden. Die dabei emittierten Photonen werden dann als Fluoreszenz bezeichnet und besitzen eine charakteristische Energie, die wie ein Fingerabdruck die elektronische Struktur des Atoms wiedergibt. Alternativ kann die frei gewordene Energie instantan wieder von einem anderen Elektron aufgenommen werden, so dass es den Atomverbund verlassen kann. Diese Elektronen werden dann als Augerelektronen bezeichnet.



**Abb. 1.3: Links:** Ein Photon mit der Energie  $h\nu$  wird von einem Elektron absorbiert, welches daraufhin den Atomverband verlassen kann (Photoelektron). **Mitte:** Der entstandene Lochzustand wird von einem energetisch höher liegenden Elektron besetzt unter Emission eines Photons mit einer charakteristischen Energie abhängig von der Energiedifferenz der beteiligten Zustände. **Rechts:** Der identische Prozess, nur wird die frei werdende Energie an ein anderes Elektron übertragen, so dass es in das Kontinuum eintreten kann.

Die Intensität der Photonen fällt dabei exponentiell mit zunehmender Eindringtiefe  $z$  in das Material ab. Die Stärke des exponentiellen Abfalls ist abhängig von einem material-spezifischen Absorptionskoeffizienten  $\mu$ ,

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z} \quad \text{mit} \quad \mu = \left( \frac{\rho_m N_a}{A} \right) \sigma_a \quad (1.1)$$

mit  $I_0$  als Anfangsintensität und  $\rho_m$ ,  $N_a$ ,  $A$  als Massendichte, Avogadro- und Atommassenzahl. Somit lässt sich die Absorptionsübergangswahrscheinlichkeit  $\sigma_a$  pro Atom in einem Transmissionsexperiment ( $I/I_0$ ) bestimmen.

In der Absorptionsspektroskopie wird die Stärke der Absorption als Funktion der Energie der Photonen bestimmt. Mit steigender Energie der Röntgenphotonen lässt sich dann bei bestimmten Energien ein sprunghafter Anstieg in der Absorption beobachten. Diese Anstiege werden als Absorptionskanten bezeichnet. An diesen Kanten besitzt ein Röntgenphoton ausreichend Energie, um zum Beispiel ein Elektron aus dem Orbital zu lösen.

Transmissionsexperimente im niedrigen Röntgenenergiebereich erfordern aber meistens sehr dünne Materialproben, die durch präparative Bedingungen nicht unbedingt gegeben sind. Da der Bereich der Valenzelektronen aber für viele chemische und physikalische Eigenschaften entscheidend ist, werden im weichen Röntgenbereich beinahe ausschließlich indirekte Messmethoden angewandt, um die Absorptionsstärke zu bestimmen. Sie konzentrieren sich auf die Detektion der sekundären Prozesse. Die Detektion der austretenden Augerelektronen oder der fehlenden Elektronen durch Bestimmung des Probenstroms (*Total Electron Yield* TEY) sind eine Möglichkeit, Detektion der Fluoreszenzphotonen (*Total Fluorescence Yield* FLY), die die Probe verlassen, eine andere. Diese Methoden lassen sich verfeinern, um bestimmte Aspekte in der Absorptionsspektroskopie genauer zu untersuchen. Experimentelle Techniken wie EXAFS beruhen auf konstruktiven und destruktiven Interferenzen der durch die Absorption angeregten Elektronen, in Abhängigkeit der übertragenden Photonenenergie. Diese Interferenzen sind eine Eigenschaft der lokalen Umgebung der Atome. NEXAFS Untersuchungen konzentrieren sich auf den Nahkantenbereich und die unbesetzten Zustände. XMCD Messungen können durch die unterschiedliche Absorption von rechts und links zirkular polarisierten Röntgenphotonen Informationen über die Spin- und Orbitalmomente enthalten, die Rückschlüsse über magnetische Ordnungen ermöglichen. Bei Absorptionsmessungen der Sekundärprozesse unmittelbar an den Kanten stören aber Selbstabsorptions- oder Sättigungseffekte und machen Korrekturen der Absorptionsspektren nötig.

Der Einsatz von Synchrotronstrahlung ist bei diesen Methoden durch die Variabilität der Photonenenergie und ihren hohen Intensitäten in den meisten Fällen notwendig. Die gleichen Aussagen gelten auch für die modernen Methoden der Röntgenstreuung in der heutigen Zeit, da sie sich nicht mehr auf die alleinige Strukturanalyse der Kristalle beschränken. An magnetischen, Ladungs- und Orbitalordnungen, kann ebenso gestreut werden wie an Kristallordnungen. Ob die daraus resultierenden Reflexe auch detektiert werden können, ist eine Eigenschaft des Struktur- und Atomformfaktors.

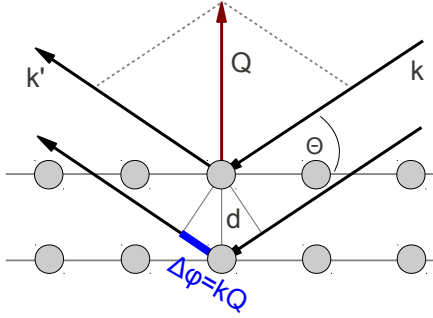
Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die Grundlagen der Röntgenstreuung. Insbesondere die resonante Röntgenstreuung und ihre Möglichkeiten über die Polarisation der Photonen Informationen über die zugrunde liegende magnetische Ordnung der beteiligten magnetischen Momente elementspezifisch zu gewinnen, wird ausführlich diskutiert. Im Abschluss werden diese theoretischen Ansätze exemplarisch auf die Röntgenstreuung an einer magnetischen zyklidalen Spinordnung ausgeweitet und verdeutlicht, welche Abhängigkeiten sich daraus ergeben.

## 1.2 Elastische Röntgenstreuung

Im klassischen Bild werden die Elektronen der Atome von der einfallenden elektromagnetischen Welle zum Oszillieren angeregt und strahlen ein Photon mit derselben Wellenlänge  $\lambda$  wie das einfallende Photon aus. Mit  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  führt dies direkt zur Definition des Streuvektors  $\mathbf{Q}$

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}', \quad (1.2)$$

mit  $\mathbf{k}$  als Wellenvektor der einfallenden und  $\mathbf{k}'$  der gestreuten Welle. Die Atomkerne werden aufgrund ihrer hohen Masse in erster Näherung dabei nicht zum Oszillieren angeregt. Dieses Streubild kann als die Summe von emittierten Wellen der Streuer beschrieben werden, unter Beachtung der Phasenverschiebung aufgrund der unterschiedlichen Weglängen



**Abb. 1.4:** Dargestellt ist die Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  (Blau) von zwei gestreuten Wellen an zwei Netzebenen mit dem Abstand  $d$  als Folge des Gangunterschiedes.

(siehe Abb. 1.4). Die Streustärke für ein Atom lässt sich beschreiben als [20]

$$-r_0 f^0(\mathbf{Q}) = -r_0 \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

mit  $r_0$  als die Thomsonstrelänge und  $f^0(\mathbf{Q})$  als den sogenannten Atomformfaktor. Die Thomsonstrelänge entspricht der Streuamplitude eines einzelnen Elektrons und ist identisch zum klassischen Elektronenradius  $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$ . Wie man an der Gleichung (1.3) sehen kann, ist der Atomformfaktor die Fouriertransformierte der Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$ . Für die Berechnung der gestreuten Intensität muss Gleichung (1.3) mit seinem komplex konjugiertem Term multipliziert werden. In einem Kristall, also einem Material mit einer periodischen Raumanordnung der Atome oder Moleküle (Abstand  $d$ ), lässt sich mit dem Bragg-Gesetz die notwendige Bedingung für eine konstruktive Interferenz der gestreuten Wellen bestimmen.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad n \in \mathbb{N}, \quad (1.4)$$

mit  $\theta$  als Einfallswinkel. Um die zu erwartende Intensität der Streuung an einem Kristall zu berechnen, muss die Gitterstruktur, also die Form der periodischen Anordnung, beachtet werden. Dieses lässt sich in zwei Summen darstellen.

$$F^{Kristall}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{r}_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_n} \quad (1.5)$$

Der erste Summand berücksichtigt alle Atomformfaktoren einer Einheitszelle und wird als Strukturfaktor der Einheitszelle bezeichnet. Die zweite Summation bezieht die periodische Raumanordnung des Gitters, welches über die Gittervektoren  $\mathbf{R}_n$  definiert wird, mit ein. Man erkennt, dass die Streuamplitude  $F^{Kristall}(\mathbf{Q})$  nur einen Beitrag liefert, wenn

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times N \quad \text{mit} \quad N \in \mathbb{Z} \quad (1.6)$$

und somit die Eulersche Identität erfüllt ist. Dies lässt sich auch mit der Definition eines reziproken Gitters und seinem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$

$$\mathbf{G} = H\mathbf{g}_1^* + K\mathbf{g}_2^* + L\mathbf{g}_3^* \quad \text{mit} \quad \mathbf{g}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (H, K, L) \in \mathbb{Z} \quad (1.7)$$

ausdrücken. Eine endliche Streuamplitude  $F^{Kristall}(\mathbf{Q})$  ist dann gegeben, wenn der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}$  äquivalent zum Streuvektor  $\mathbf{Q}$  ist. Diese Identität ist auch als Laue Bedingung bekannt. Für einen idealen Kristall könnte man in dieser Näherung scharfe punktförmige Reflexe erwarten, die sich als Dirac-Impulse beschreiben lassen. Diese Beobachtung ist aber auch theoretisch durch die Extinktion, der Abschwächung der einfallenden

Welle, nicht möglich. Die Verringerung der Eindringtiefe führt somit immer zu einer Beugung an einer endlichen Zahl von Atomlagen. Zusätzlich bestehen reale Kristalle häufig aus unterschiedlichen Kristalliten und besitzen diverse Störstellen und Defekte, welche die Peakform im realen Beugungssignal beeinflussen. Außerdem liefert die nächste Umgebung des reziproken Gitterpunktes bei einer endlichen Ausdehnung ebenfalls einen Streubeitrag zum Reflex, was zu einer Verbreiterung führt.

Allgemein gilt für einen Beugungspeak, dass er aus der Faltung eines Geräteprofils und einem physikalischen Profil resultiert und meistens durch eine Verteilungsfunktion beschrieben werden kann. Das Geräteprofil ist selbst wieder ein überlagertes Profil aus verbreiternden Faktoren der Messapparatur, die sich zusammensetzen aus verwendeter Röntgenstrahlung, Blenden, Probengeometrie und dem Absorptionsverhalten der untersuchten Probe. In resonanter Streuung lässt sich der dominierende Anteil der Peakverbreiterung meistens auf die Absorption zurückführen. Es lässt sich zeigen, dass der Absorptionskoeffizient  $\mu$  unter bestimmten Bedingungen äquivalent ist zur Breite der Streupeaks. Diese Thematik wird im Kap. 4.2 noch weiter vertieft.

Um die Beugungsreflexe zu detektieren wird ein sogenanntes Diffraktometer benötigt. Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die typischen Detektionsmöglichkeiten mit einem Zweikreisdiffraktometer, wie es auch in dieser Studie verwendet wurde.

## Zweikreisdiffraktometer

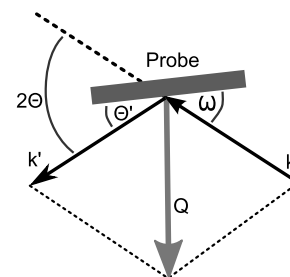
Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, wie sich die gestreute Intensität als Funktion des Streuvektors  $\mathbf{Q}$  verhält. Im Fall der elastischen Streuung ( $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k$ ) hängt der Betrag des Streuvektors nur von der Energie der gestreuten Photonen und des Streuwinkels  $2\theta$  ab.

$$|\mathbf{Q}| = 2k \sin \theta \quad (1.8)$$

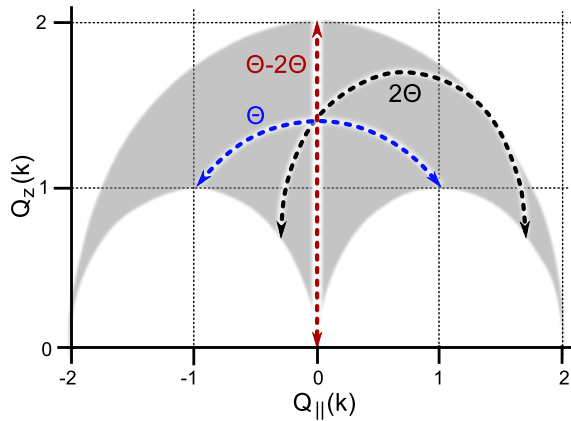
Bei einer Streuung mit monochromatischen Photonen und einer horizontalen Streugeometrie, wo die Vektoren der einfallenden  $\mathbf{k}$  und gestreuten  $\mathbf{k}'$  Welle senkrecht auf der Probenoberfläche stehen, wird der erreichbare reziproke Raum durch den Streuwinkel  $2\theta$  und den Einfallswinkel  $\omega$  definiert (siehe Abb. 1.5). Dies schränkt den detektierbaren reziproken Raumbereich auf eine zweidimensionale Ebene mit dem Radius  $|\mathbf{Q}| \leq 2k$  ein.

Die übliche Scanmethode in dieser Geometrie mit einem Zweikreisdiffraktometer ist ein sogenannter  $\theta$ - $2\theta$  Scan (siehe Abb. 1.6, rot gestrichelt). Bei diesem Modus rotieren die Probe und der Detektor gleichzeitig, so dass die Einfalls- und Ausfallswinkel identisch sind ( $\theta = \theta' = \omega$  *spekulare Geometrie*). Somit wird nur die Länge des Streuvektors  $\mathbf{Q}$  variiert und die reziproke Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche abgetastet. Dies ist ebenfalls der übliche Modus für Reflektivitätsmessungen. Bei sogenannten *rocking scans* (blau gestrichelt  $2\theta = 90^\circ$ ) rotiert nur die Probe und die Detektorposition wird fixiert.

Das hat zur Folge, dass der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  mit einer konstanten Länge durch die Detektorposition gedreht wird ( $\omega + \theta' = 2\theta = \text{konst.}$ ). Analog dazu kann natürlich auch die Probenposition fixiert und nur der Detektor bewegt werden (schwarz gestrichelt).



**Abb. 1.5:** Schematische Skizze der Streugeometrie.



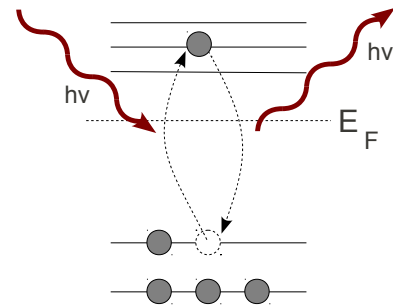
**Abb. 1.6:** Der mit einem Zweikreisdiffraktometer erreichbare reziproke Raumbereich in horizontaler Streugeometrie (graue Fläche) und die in dieser Geometrie üblichen Detektionsmethoden (gestrichelte Linien, siehe Text) [21].

Eine andere wichtige Methodik ist die Bestimmung der elementspezifischen Resonanzen der Reflexe. Das bedeutet die Abhängigkeit der gestreuten Signale, also zum Beispiel ihre Intensitäten und Breiten, in Bezug zu der verwendeten Photonenenergie zu untersuchen. Aus diesen Abhängigkeiten können detailliertere Informationen über den Ursprung der untersuchten Reflexe gewonnen werden.

Diese Techniken, die eine Röntgenquelle mit variabler Photonenenergie voraussetzen, werden als resonante Röntgenstreuung bezeichnet und ermöglichen eine sehr sensitive element-spezifische Untersuchung. Durch die Resonanzeffekte eröffnet sich auch die Möglichkeit die klassische Ladungsstreuung durch Streuung an magnetischen und orbitalen Ordnungen zu erweitern.

### 1.3 Resonante Röntgenstreuung

Die Technik der resonanten magnetischen Röntgenstreuung ist eine vergleichsweise junge experimentelle Technik. Die ersten Studien wurden 1988 an dem magnetischen Material Holmium durchgeführt [22]. Man beobachtete einen resonanten Effekt an der Ho-L<sub>3</sub> Kante, der zu einer Verstärkung der Streuintensitäten um den Faktor 50 führte. Bei resonanter Röntgenstreuung wird mit Röntgenphotonen gestreut, deren Energie gerade einem gebundenen elektronischen Anregungszustand entspricht. Ein Elektron nimmt diese Energie auf und kann dadurch einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie besetzen. Dabei kann es sich um einen elektrischen Dipol<sup>2</sup>- oder Quadrupolübergang handeln. Dieser Vorgang entspricht einem Absorptionsprozess. Die Übergänge können auch virtuell sein. Das bedeutet, dass sofort wieder der Grundzustand eingenommen und ein Photon mit der gleichen Energie emittiert wird. In diesem Fall handelt es sich um einen resonanten Streuprozess (Abb. 1.7). Eine Sensitivität auf magnetische Momente ist damit noch nicht gegeben, da es sich um rein elektronische Übergänge handelt. Dass diese Übergänge trotzdem sensitiv auf den Magnetismus sind, liegt an der Austauschspaltung des Leitungsbandes. Dadurch existieren mehr unbesetzte Zustände für die Minoritäts- als für die Majoritätsladungsträger oberhalb der Fermienergie.



**Abb. 1.7:** Der resonante Streuprozess.

<sup>2</sup>Für die Dipolübergänge gelten die üblichen Auswahlregeln  $\Delta J = \pm 1$  und  $\Delta M = \pm 1, 0$ .

Neben den rein geometrischen Strukturen eines Kristalls, die sich über die Röntgenstreuung bestimmen lassen, sind gerade auch die magnetischen Eigenschaften von Interesse. Diese Eigenschaften lassen sich auf geordnete Strukturen der Spin- und Bahnmomente der Elektronen zurückführen. Magnetische Streuung wurde lange Zeit von der Neutronenstreuung dominiert. Diese Dominanz lässt sich natürlich in erster Linie darauf zurückführen, dass Photonen im Gegensatz zu Neutronen keinen magnetischen Spin besitzen, weshalb es auch einleuchtend erscheint, magnetische Ordnungen durch Neutronenstreuung zu untersuchen. Außerdem ist die Wechselwirkung der Neutronen mit den magnetischen Momenten sehr gut verstanden. Das nicht vorhandene magnetische Moment von Photonen führt dazu, dass normale Röntgenstreuung im Allgemeinen als reine Ladungstreuung angesehen wird<sup>3</sup>. Die Dominanz der Neutronenstreuung begründet sich aber nicht ausschließlich physikalisch, sondern ist auch historisch bedingt und eng verknüpft mit der späten Entwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen. Normale Röntgenröhren, wie sie in Laboren verwendet werden, können die für die Detektion von magnetischen Strukturen benötigten Intensitäten und Brillanzen nicht zur Verfügung stellen. Erst mit dem Aufkommen der Synchrotronstrahlungsquellen, ihren hohen Photonenflüssen und ihrer Brillanz, ließen sich erste Erfolge in der magnetischen Röntgenstreuung erzielen<sup>4</sup>. Die Streuintensitäten dieser nur schwer zu detektierenden Reflexe lassen sich aber deutlich erhöhen, wenn in Resonanz gestreut wird.

Durch den resonanten Streuprozess gewinnt man bei magnetischer Streuung an den  $L_{2,3}$  Kanten der Seltenerden etwa 2 Größenordnungen in der Intensität. Besonders im weichen Röntgenbereich an den  $L_{2,3}$  Kanten der 3d-Übergangsmetalle und den  $M_{4,5}$  Kanten der Seltenerden kann durch resonante Röntgenstreuung ein hoher magnetischer Kontrast erzielt werden. Ob es sich bei den beobachteten Reflexen aber tatsächlich um Reflexe handelt, die aus einer magnetischen Ordnung resultieren, kann in resonanter Streuung meist nur durch Bestimmung ihrer spektralen Abhängigkeiten eindeutig geklärt werden. Der Vergleich mit Absorptionsspektren im identischen Energiebereich ermöglicht die eindeutigere Zuordnung nach orbitaler, ladungs- und magnetischer Ordnung. Im Falle einer magnetischen Ordnung als Ursprung des Reflexes können azimutale Intensitätsabhängigkeiten direkt auf die lokalen magnetischen Momentenrichtungen zurückgeführt werden. Die Streuintensität ist demnach proportional zu  $|(\boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{m}|^2$  und verknüpft somit die Polarisation des einfallenden  $\boldsymbol{\epsilon}$  und gestreuten Photons  $\boldsymbol{\epsilon}'$  mit dem Richtungsvektor  $\mathbf{m}$  der Magnetisierung. Dieser Zusammenhang wurde 1988 von Hannon et al. [24] im Rahmen der Beschreibung des Atomformfaktors für elektrische Dipolübergänge<sup>5</sup> im resonanten Streuprozess beschrieben. Er lässt sich demnach in drei Terme aufteilen [25]:

$$f_{res}^{dipol}(h\nu) = f_0(h\nu) + f_{zirk}(h\nu) + f_{lin}(h\nu) \quad , \quad (1.9)$$

<sup>3</sup>Der Unterschied in der Streuamplitude zwischen Ladungstreuung und nichtresonanter magnetischer Streuung mit Photonen beträgt ca. 5 bis 6 Größenordnungen ( $A_{mag}/A_{ladung} = \hbar\omega/mc^2$ ).

<sup>4</sup>Nichtresonante magnetische Röntgenstreuung wurde deshalb auch erst relativ spät 1972 zum ersten Mal beobachtet [23].

<sup>5</sup>Quadrupolübergänge können im weichen Röntgenbereich vernachlässigt werden, da sie im Vergleich zu Dipolübergängen nur einen minimalen Einfluss haben



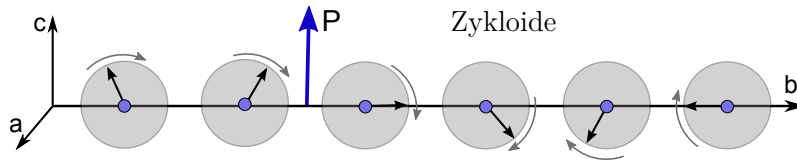
unter Vernachlässigung der Vorfaktoren und mit

$$\begin{aligned} f_0(h\nu) &= (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}) [F_{11} + F_{1-1}] \\ f_{zirk}(h\nu) &= -i(\boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{m} [F_{11} - F_{1-1}] \\ f_{lin}(h\nu) &= (\boldsymbol{\epsilon}' \cdot \mathbf{m})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{m}) [2F_{10} - F_{11} - F_{1-1}] \end{aligned}$$

$\boldsymbol{\epsilon}$  und  $\boldsymbol{\epsilon}'$  als Polarisationsvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle. Die Parameter  $F_{LM}$  hängen von den spezifischen Wellenfunktionen der Zustände und der Photonenenergie ab. Der erste Term  $f_0(h\nu)$  ist unabhängig vom lokalen magnetischen Moment  $\mathbf{m}$  und hat keinen Einfluss auf die Polarisationsrichtung der gestreuten Welle. Er benimmt sich somit wie reine Ladungsstreuung und wird dem zufolge auch häufig als Thomsonstreuung bezeichnet. Der zweite Term  $f_{zirk}(h\nu)$  hängt linear von der Richtung des magnetischen Moments ab und ist eine Folge des lokalen Zirkulardichroismus (CD). Der dritte Term  $f_{lin}(h\nu)$  besitzt eine quadratische Abhängigkeit von  $\mathbf{m}$  und beschreibt linear dichroische Effekte. Durch diese Darstellung wird auch deutlich, dass die Polarisation der Photonen eine wichtige Rolle spielt, um die magnetischen Streubeiträge eindeutig zu identifizieren und sie von der klassischen Ladungsstreuung zu unterscheiden. Hierbei sollte man aber beachten, dass es sich auch bei der magnetischen Streuung immer noch um Ladungsstreuung handelt.

Bei diesen Beschreibungen muss man ebenfalls berücksichtigen, dass sie streng genommen nur für sphärische Symmetrien gelten, bei denen Kristallfeldeffekte keinen nennenswerten Einfluss besitzen. Für zum Beispiel kubische oder tetragonale Symmetrien können sich deutlich andere Abhängigkeiten ergeben, die bei Vernachlässigung in falschen magnetischen Strukturbestimmungen resultieren. Dass der sphärische Ansatz der Hannon-Gleichung bei einer Symmetrierniedrigung aber generell ungültig ist, ist in vielen Fällen auch nicht richtig. Besonders wenn die magnetischen Momente in einer Hochsymmetriemrichtung des Kristalls angeordnet sind, ist der einfache Zusammenhang  $|(\boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{m}|^2$  immer noch gültig. Eine ausführlichere Darstellung dieser Problematik findet sich in Ref. [26].

Im folgenden Abschnitt werden diese Überlegungen übertragen auf einen magnetischen zyklodalen Modulationszustand, wie er in dieser Arbeit bei  $\text{DyMnO}_3$  in der ferroelektrischen Phase beobachtet wurde. Dabei handelt es sich um magnetische Momente, die entlang einer Kristallachse  $\mathbf{b}$  zyklodal angeordnet sind. Die Ursache der ferroelektrischen Polarisation  $\mathbf{P}$  in diesen Systemen wird direkt auf die zyklodale magnetische Ordnung zurückgeführt (siehe Kap. 5.3).



Diese magnetische Modulation kann in resonanter Streuung durch einen magnetischen Reflex mit zirkular dichroischem Charakter beobachtet werden. Um die sich daraus ergebenden Streuintensitäten vorherzusagen und ihre Abhängigkeiten zur azimuthalen Orientierung des Kristalls zur Streuebene abzuschätzen, muss der zirkular dichroische Teil der Hannon-Gleichung betrachtet werden.

## 1.4 Resonante Röntgenstreuung an einer magnetischen Zyклоide

Das Ziel der folgenden theoretischen Überlegungen sind die Intensitäten eines magnetischen Reflexes, dessen Ursache eine magnetische Zyклоide ist, bei verschiedenen Geometrien und Polarisierungen der einfallenden Photonen abzuschätzen. Die sich daraus ergebenden azimutalen Abhängigkeiten der Streuintensitäten wurden in dieser Arbeit verwendet, um die Ergebnisse aus den resonanten Streuexperimenten mit einer vermuteten magnetischen Struktur zu belegen. Der zirkular dichroische Term setzt sich zusammen aus:

$$f_{zirk}^{RSXS} = -\frac{3}{4k} i(\boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{m}_j [F_{11} - F_{1-1}]. \quad (1.10)$$

Bei der Streuung an einer magnetischen Struktur wie einer Zyклоide setzt sich die Intensität für verschiedene Polarisierungen des einfallenden Lichtes aus den jeweiligen magnetischen Struktur Faktoren der einzelnen Streukanäle zusammen.

$$I_{\sigma}^{RSXS} = |M_{\sigma'\sigma}|^2 + |M_{\pi'\sigma}|^2 \quad (1.11)$$

$$I_{\pi}^{RSXS} = |M_{\sigma'\pi}|^2 + |M_{\pi'\pi}|^2 \quad (1.12)$$

$\pi$  ist hierbei die übliche Abkürzung für eine Polarisation in der Streuebene und  $\sigma$  entsprechend für eine dazu senkrechte Polarisation (siehe Abb. 1.8). Durch diesen Formalismus, können Polarisationsvektoren als eine Linearkombination von zueinander orthogonalen Basisvektoren beschrieben werden. Aber auch der zirkulare Fall, mit  $\chi = +1$  für rechts zirkular und  $\chi = -1$  für links zirkular polarisierte einfallende Photonen, kann als Kombination der linearen Polarisation ausgedrückt werden [27, 28]:

$$I_{\chi}^{RSXS} = \frac{1}{2} (|M_{\sigma'\sigma}|^2 + |M_{\pi'\sigma}|^2 + |M_{\sigma'\pi}|^2 + |M_{\pi'\pi}|^2) + \chi \text{Im}\{M_{\sigma'\sigma} M_{\sigma'\pi}^* + M_{\pi'\sigma} M_{\pi'\pi}^*\}, \quad (1.13)$$

wobei der rechte Term in den meisten Fällen verschwindet. Mit den Kreuzprodukten

$$\boldsymbol{\sigma}' \times \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0}, \quad \boldsymbol{\sigma}' \times \boldsymbol{\pi} = \mathbf{k}, \quad \boldsymbol{\pi}' \times \boldsymbol{\sigma} = -\mathbf{k} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\pi}' \times \boldsymbol{\pi} = \mathbf{k}' \times \mathbf{k} \quad (1.14)$$

ergeben sich die folgenden magnetischen Struktur Faktoren

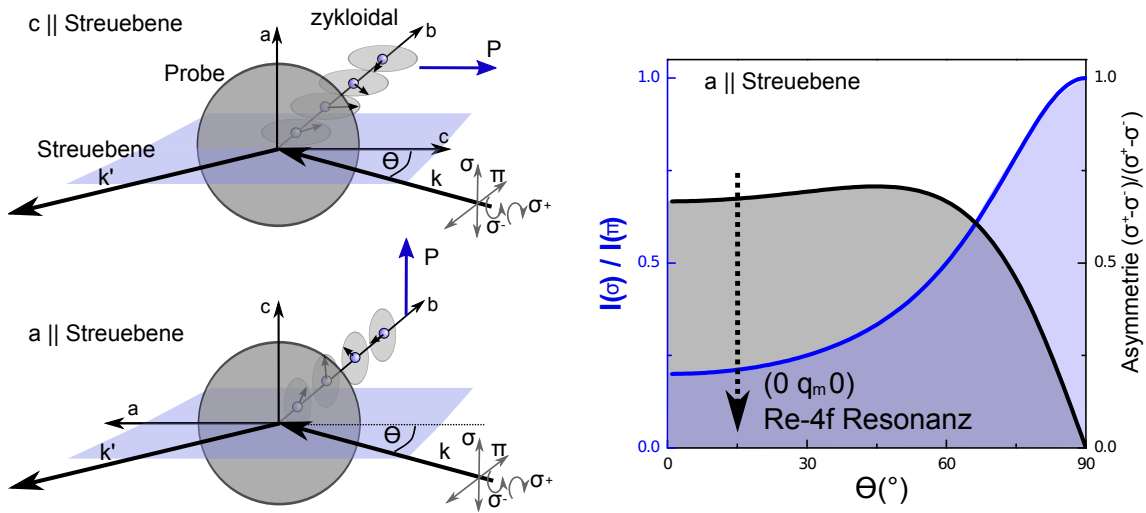
$$M_{\sigma'\sigma} = 0 \quad (1.15)$$

$$M_{\pi'\sigma} = -\frac{3}{4k} i \sum_j (-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{m}_j^{\pm}) [F_{11} - F_{1-1}] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (1.16)$$

$$M_{\sigma'\pi} = -\frac{3}{4k} i \sum_j (\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}_j^{\pm}) [F_{11} - F_{1-1}] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (1.17)$$

$$M_{\pi'\pi} = -\frac{3}{4k} i \sum_j (\mathbf{k}' \times \mathbf{k}) \cdot \mathbf{m}_j^{\pm} [F_{11} - F_{1-1}] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (1.18)$$

Wir betrachten jetzt zwei mögliche Geometrien für eine zyklonale Spin-Struktur entlang einer Raumrichtung, die senkrecht zur Probenoberfläche steht. Wir beschränken uns somit auf die beiden Grenzfälle, in denen die Zyklonenebene, also die Ebene in der die beteiligten magnetischen Momente rotieren, parallel oder orthogonal zur Streuebene orientiert ist (siehe Abb. 1.8). Wir betrachten zunächst den Fall, dass die Zyklonenebene ( $\mathbf{b}-\mathbf{c}$ ) parallel zur Streuebene liegt.



**Abb. 1.8:** In den linken Abbildungen wurden die Geometrien für die Streuung an einer zykloiden magnetischen Struktur skizziert. Linear und zirkular polarisierte Röntgenphotonen sind nicht sensitiv für eine Zykloide, deren magnetische Momente in der b-c Ebene rotieren und parallel zur Streuebene ausgerichtet sind. Wenn die Rotationsebene der Momente aber senkrecht zur Streuebene verläuft, besitzen die unterschiedlichen Streukanäle verschiedene Beiträge. Die rechte Grafik verdeutlicht die theoretisch erwarteten Abhängigkeiten der Intensitätsverhältnisse vom Einfallswinkel  $\theta$  für linear  $I(\sigma)/I(\pi)$  (blaue Kurve) und zirkular  $(\sigma^+ - \sigma^-)/(\sigma^+ + \sigma^-)$  (schwarze Kurve) polarisierten Photonen in resonanter Röntgenstreuung. Der gestrichelte Pfeil markiert den typischen Winkelbereich für magnetische Reflexe  $\mathbf{q}_m$  in resonanter Streuung an den  $M_{4,5}$  Kanten der Seltenerden.

Die Rotation der magnetischen Momente lässt sich als  $\mathbf{m}_j^\pm = \mathbf{u}_1 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \pm \mathbf{u}_2 \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$  beschreiben. Die Einheitsvektoren  $\mathbf{u}_i$  zeigen in die entsprechenden Raumrichtungen. Der Drehsinn der Zykloide wird durch  $\mathbf{m}_j^\pm$  berücksichtigt.

Mit  $\mathbf{k} = -\mathbf{u}_1 \cos(\theta) + \mathbf{u}_2 \sin(\theta)$  lassen sich die einzelnen Streukanäle explizit auf ihre Abhängigkeit zum Einfallswinkel  $\theta$  untersuchen. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse dieser geometrischen Überlegungen zusammengefasst. Die exakten Herleitungen finden sich im Anhang<sup>6</sup>.

Für die Streuintensität mit vertikaler ( $\sigma$ ) Polarisation ergibt sich keine Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\theta$ . Ein identisches Resultat erhält man bei der Streuung mit horizontal ( $\pi$ ) polarisierten Photonen.

$$\begin{aligned} I_\sigma^{RSXS} &= 0 + |M_{\pi'\sigma}|^2 \propto [F_{11} - F_{1-1}]^2 \\ I_\pi^{RSXS} &= |M_{\sigma'\pi}|^2 + 0 \propto [F_{11} - F_{1-1}]^2, \end{aligned} \quad (1.19)$$

mit  $|M_{\pi'\sigma}|^2 = |M_{\sigma'\pi}|^2$ . Resonante Streuung an einer Zykloide, bei der die Momente in der Streuebene rotieren, ist daher in der Intensität nicht sensitiv auf einen Wechsel der linearen Polarisationsrichtung. Das Verhältnis der Intensitäten  $I_\sigma^{RSXS}/I_\pi^{RSXS}$  sollte bei einer Probengeometrie  $\mathbf{c} \parallel$  Streuebene identisch eins sein.

<sup>6</sup>siehe Seite 135

Bei einer Drehung der Probe um  $90^\circ$  steht die Zyklidenebene senkrecht zur Streuebene ( $\mathbf{a} \parallel$  Streuebene). Die magnetischen Strukturaktoren besitzen in dieser Geometrie eine Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\theta$  und die unterschiedliche Polarisation der Photonen führt zu abweichenden Beiträgen.

$$\begin{aligned} I_\sigma^{RSXS} &= 0 + |M_{\pi'\sigma}|^2 \propto \sin^2(\theta) [F_{11} - F_{1-1}]^2 \\ I_\pi^{RSXS} &= |M_{\pi'\sigma}|^2 + |M_{\pi'\pi}|^2 \propto (\sin^2(\theta) + \sin^2(2\theta)) [F_{11} - F_{1-1}]^2 \end{aligned} \quad (1.20)$$

Somit würde man bei einer um  $90^\circ$  azimuthal gedrehten Probe ein Verhältnis der Intensitäten von

$$\frac{I_\sigma}{I_\pi} = \frac{\sin^2(\theta)}{\sin^2(\theta) + \sin^2(2\theta)} \quad (1.21)$$

erwarten. Eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit vom Einfallswinkel findet sich in Abb. 1.8 (blaue Kurve). Bei flachen Einfallswinkeln  $\theta$  und unter der Annahme, dass die Richtungskomponenten der Zyklode vom Betrag identisch sind, würden sich in resonanter Streuung ein Intensitätsverhältnis von 1:5 ergeben. Somit wird es in dieser Geometrie auch möglich den Drehsinn ( $\mathbf{m}_j^+$  oder  $\mathbf{m}_j^-$ ) der Zyklode durch Streuung mit rechts- und links zirkular polarisiertem Licht zu unterscheiden, da die Streustärke sich zusammensetzt aus

$$I_{\sigma^\pm}^{RSXS} \propto \left( \sin^2(\theta) + \frac{1}{2} \sin^2(2\theta) \right) [F_{11} - F_{1-1}]^2 + \chi \text{Im}\{M_{\sigma'\sigma} M_{\sigma'\pi}^* + M_{\pi'\sigma} M_{\pi'\pi}^*\}, \quad (1.22)$$

mit  $\chi = \pm 1$  für rechts ( $\sigma^+$ ) und links ( $\sigma^-$ ) zirkular polarisiertem Licht. Für eine Zyklode mit  $\mathbf{m}_j^\pm$  ergeben sich die folgenden Streuintensitäten

$$I_{\sigma^\pm, \mathbf{m}^+}^{RSXS} \propto \left( \sin^2(\theta) + \frac{1}{2} \sin^2(2\theta) \mp \chi \sin(\theta) \sin(2\theta) \right) [F_{11} - F_{1-1}]^2 \quad (1.23)$$

$$I_{\sigma^\pm, \mathbf{m}^-}^{RSXS} \propto \left( \sin^2(\theta) + \frac{1}{2} \sin^2(2\theta) \pm \chi \sin(\theta) \sin(2\theta) \right) [F_{11} - F_{1-1}]^2. \quad (1.24)$$

Bei einem Einfallswinkel von  $\theta \approx 15^\circ$  könnte man Asymmetrien

$$I_{asym}^{RSXS} = \frac{I(\chi_+) - I(\chi_-)}{I(\chi_+) + I(\chi_-)} \quad (1.25)$$

von ca.  $\pm 60\%$  (siehe Abb. 1.8 schwarze Kurve) in der Intensität von gestreuten links und rechts zirkular polarisierten Photonen erwarten. Dadurch sollte es durch resonante Streuung an einer magnetischen Spin-Spirale möglich sein, Domänenbereiche mit dominanten  $\mathbf{m}^+$  oder  $\mathbf{m}^-$  Anteilen zu unterscheiden. Wenn der Drehsinn einer Zyklidenstruktur mit der Richtung einer ferroelektrischen Polarisation im Kristall verknüpft ist, kann über die Bestimmung des zirkularen Dichroismus die Richtung der Polarisation  $\mathbf{P}$  bestimmt werden. Diese Thematik wird im Kapitel 6.1.5 bei der Untersuchung der Seltenerd-manganate noch ausführlicher dargestellt.

Bei einem Einfallswinkel  $\theta = 90^\circ$  verschwindet die Asymmetrie und würde bei noch größeren Winkeln ihr Vorzeichen wechseln. Dieses Ergebnis erscheint zuerst überraschend, ist aber verständlich, wenn man sich die Geometrien veranschaulicht. Ein Zylinder, der auf einer ebenen Fläche abgerollt wird, rollt von der einen Seite betrachtet rechts herum und von der anderen Seite links herum. Eine azimuthale Drehung des Kristalls um  $180^\circ$  unter identischen Einfallswinkeln wäre eine analoge Beschreibung. Die Asymmetrien müssten

---

ebenso ihr Vorzeichen wechseln. Dieses Verhalten ist ein wichtiger Unterschied zu einer helikalen Spin-Struktur entlang der b-Achse. Ihre Rotationssymmetrie verhindert eine azimutale Abhängigkeit in der Streuung mit linear polarisierten Photonen. Die Chiralität von verschiedenen Domänen ließe sich aber durch Streuung mit zirkular polarisierten Photonen ebenso wie bei der Zykloide unterscheiden [28].



**Teil II**

**Experimentelles**





## 2 Entwicklung eines UHV-Diffraktometers

Ein Aspekt dieser Arbeit beinhaltet die Entwicklung eines neuen Zweikreis UHV<sup>1</sup>-Diffraktometers mit dazugehöriger UHV-Kammer und Gestellstruktur für das Strahlrohr UE46-PGM1 am Synchrotron BESSYII in Berlin.

Der Undulator UE46 und die Strahlrohr-Optiken wurden für den Energiebereich der L<sub>2,3</sub> Kanten der Übergangsmetalle und der M<sub>4,5</sub> Kanten<sup>2</sup> der Seltenenerden optimiert und zeichnen sich durch eine hohe Brillanz bei gleichzeitiger variabler Polarisierung aus. Mit diesen Eigenschaften ist er eine optimale Lichtquelle für die in dieser Arbeit mittels resonanter Röntgenstreuung untersuchten magnetischen Strukturen der multiferroischen Seltenerd-manganate.

Die Möglichkeit im Energiebereich der O-K Absorptionskante resonante Streuexperimente durchzuführen, prädestiniert sie außerdem für die Untersuchung exotischer Ordnungsphänomene, wie zum Beispiel der Ladungstreifenordnung in HTC-Supraleitern.



**Abb. 2.1:** Das neue UHV-Diffraktometer im Einsatz am UE46-PGM1 Strahlrohr am Synchrotron BESSYII in Berlin.

### 2.1 UE46-PGM1 Strahlrohr

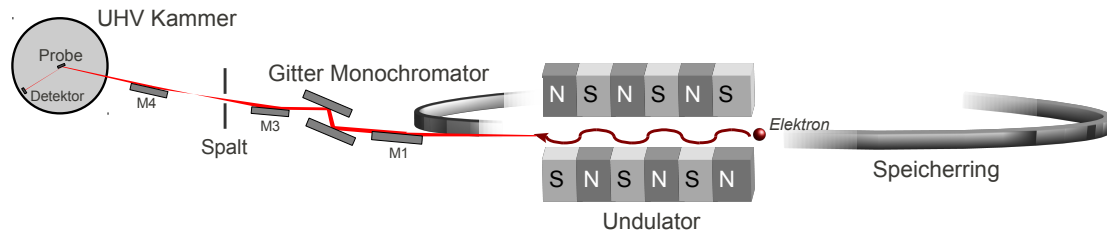
Synchrotronstrahlung bezeichnet elektromagnetische Strahlung, die bei der relativistischen Beschleunigung geladener Teilchen auftritt. Ihre Entstehung resultiert aus der Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit. Seit ihrem ersten Nachweis 1947 an einem Beschleuniger der Firma General Electric [29] wurde in den folgenden Jahrzehnten ihre Nutzung und Einsatzmöglichkeiten kontinuierlich weiterentwickelt.

BESSYII ist ein Elektronenspeicherring der dritten Generation, der 1998 in Berlin-Adlershof in Betrieb genommen wurde. Um die 50 verschiedene Strahlrohre an Undulator-, Wiggler- und Dipolquellen bieten internationalen Forschungsgruppen unterschiedliche Energiebereiche vom Terahertz- bis in den harten Röntgenbereich. UE46 bezeichnet einen elliptischen Apple-II-Typ Undulator, bestehend aus Permanentmagneten mit 70 Perioden und einer Periodenlänge von 46mm, mit dem die Strahlung linear und zirkular polarisiert werden kann. Die Strahlrohr-Optiken (Abb. 2.2) wurden für den Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung optimiert und decken einen Bereich von etwa 130 - 2000 eV [7] ab.

<sup>1</sup>Ultra-Hoch-Vakuum  $p < 10^{-9}$  mbar

<sup>2</sup>Die in dieser Arbeit relevanten Energiebereiche: Mn-L<sub>2,3</sub> ~650 eV, RE-M<sub>4,5</sub> ~1200 eV, O-K ~530 eV

Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgt durch einen Plangittermonochromator (PGM). Die verwendeten Gitter lassen sich in situ wechseln. Zwei Gitter wurden für einen hohen Photonfluss ober- und unterhalb einer Energie von ca. 1200 eV optimiert. Ein drittes steht zur Verfügung, wenn die Beiträge der höheren Harmonischen des Undulators unterdrückt werden sollen (Faktor  $10^3$ ). Die Strahlung besitzt eine sehr hohe Brillanz im Energiebereich der  $M_{4,5}$ -Seltenerdskanten.



**Abb. 2.2:** Schematische Skizze vom Aufbau des UE46-PGM Strahlrohrs und ihrer optischen Komponenten. Elektronen werden im Speicherring auf annähernd Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Durch die wellenförmigen Ablenkungen der hintereinander geschalteten Permanentmagneten im Undulator überlagern sich die einzelnen Strahlungskeulen der beschleunigten Elektronen. Die dadurch erzeugte kohärente Synchrotronstrahlung besitzt ein scharfes Spektrum mit hoher Brillanz. Die Strahlung wird durch ein Gitter zusätzlich monochromatisiert bis sie das Experiment erreicht.

Am UE46-PGM1 sind momentan zwei Forschungsapparaturen dauerhaft im Einsatz. Im UHV-Hochfeld-Reflektometer können magnetische Felder mit einer Stärke von bis zu 6 T erzeugt werden, bei Proben temperaturen von 5 bis 350 K. Es ist fest installiert und wird für XMCD Messungen und magnetische Streuung benutzt. Zwischen dieser Apparatur und dem Strahlrohr wird das neu entwickelte UHV-Diffraktometer betrieben. Es ist nicht fest installiert und lässt sich auch an anderen Strahlrohren nutzen. Es bietet deutlich mehr Möglichkeiten für verschiedene Streuexperimente und wird bevorzugt eingesetzt, wenn die Experimente nicht auf hohe magnetische Felder angewiesen sind. Proben temperaturen von 3 bis 320 K können erreicht werden und eine azimutale Drehung der Probe ist in situ bei tiefen Temperaturen möglich.

## 2.2 Anforderungen für den Betrieb am UE46-PGM1

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den speziellen Anforderungen und ihrer Umsetzung, die für den Betrieb eines UHV-Diffraktometers an einer Synchrotronstrahlungsquelle von Bedeutung sind. Die Unterteilung des Kapitels orientiert sich dabei an den Komponenten der neuen Apparatur. Schwerpunkte dieses Kapitels sind die sich aus den besonderen Eigenschaften der weichen Röntgenstrahlung ergebenden technischen Anforderungen für ein Diffraktometer.

Das ursprünglich an diesem Strahlrohr installierte UHV-Diffraktometer war ein Prototyp, der 2003 an der Freien Universität Berlin entwickelt und gebaut wurde [21]. Die Optimierung dieses sehr erfolgreichen Instrumentes und die Erweiterung für zukünftige experimentelle Anforderungen standen bei der Planung des neuen Gerätes im Vordergrund. Die folgenden Kapitel geben einen Einblick in die sich ständig verändernden Anforderungen eines solchen Instrumentes und wie dieser Umstand in die Planung und der technischen Umsetzung berücksichtigt wurde. Außerdem werden die Grundlagen eines UHV-Diffraktometers und der komplementären Teile wie die UHV-Kammer, Gestelle, Detektoren und andere für die Experimente benötigten Auf- und Anbauten diskutiert.

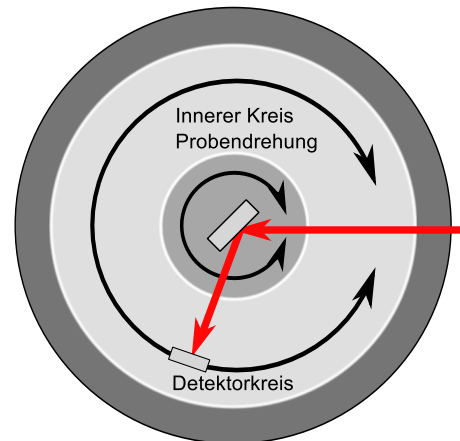
Im Frühjahr 2010 konnte das neue Instrument in den regulären Nutzerbetrieb am UE46-PGM1 überführt werden und wird seitdem erfolgreich von verschiedenen Forschungsgruppen mit teilweise sehr unterschiedlichen experimentellen Anforderungen eingesetzt.

## 2.3 UHV-Diffraktometer

Der wichtigste Teil einer Apparatur für Streuexperimente ist das eigentliche Diffraktometer. Die fundamentale Anforderung an ein solches Instrument besteht in der unabhängigen Positionierung von Probe und Detektor relativ zum einfallenden Photonenstrahl. Dadurch ist es möglich den Ort und die Intensität von Beugungsreflexen systematisch zu untersuchen. Typische Diffraktometer für den Energiebereich der harten Röntgenstrahlung realisieren diese Anforderung meistens in Form eines Vierkreisdiffraktometers, das es ermöglicht den gesamten Raum abzutasten. Die vier Kreise beziehen sich dabei auf die unabhängigen Rotationen von Probe und Detektor um zum Beispiel jede in diesem Energiebereich ( $>$  mehrere keV) erreichbare Bragg-Bedingung zu erfüllen.

Bei der Verwendung von harter Röntgenstrahlung in den Streuexperimenten ist es möglich den gesamten mechanischen Aufbau unter atmosphärischen Bedingungen zu betreiben. Im weichen Röntgenbereich muss, durch die starke Absorption der Strahlung unter normalen Druckbedingungen, die experimentelle Kette, also von der Lichtquelle zur Probe bis zum Detektor, unter Vakuum-Bedingungen realisiert werden. Die einfachste Lösung für dieses Problem besteht darin, das Diffraktometer einfach in eine Vakuumkammer zu integrieren. Problematisch ist bei dieser Herangehensweise, dass auch die mechanischen Komponenten wie die Motoren und Antriebe in einer Vakuumumgebung betrieben werden müssen. Der Betrieb mechanischer Komponenten, die eigentlich eine gewisse Schmierung ihrer beweglichen Teile voraussetzen, ist nur mit hohem Aufwand in einem Vakuum zu realisieren. Prinzipien wie die einfache Luftkühlung von elektrischen Schrittmotoren funktionieren dort nicht. Das Problem des Ausgasens von elektronischen Bauteilen und damit die Kontamination des Vakuums kann meistens durch Eingießen der Komponenten in vakuumfeste Stoffe oder durch eine vernünftige Vorauswahl der verwendeten Materialien verhindert werden, aber dadurch entstehen häufig neue Probleme.

**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung eines Zweikreisdiffraktometers. Der innere Kreis ermöglicht eine  $\theta$  Drehung der Probe und liegt auf dem Detektorkreis, der für die  $2\theta$  Rotation sorgt. Der Detektorkreis wiederum wird vom äußersten Kreis getragen, der mit der UHV-Kammer fixiert ist. Die roten Pfeile symbolisieren eine mögliche Streugeometrie.

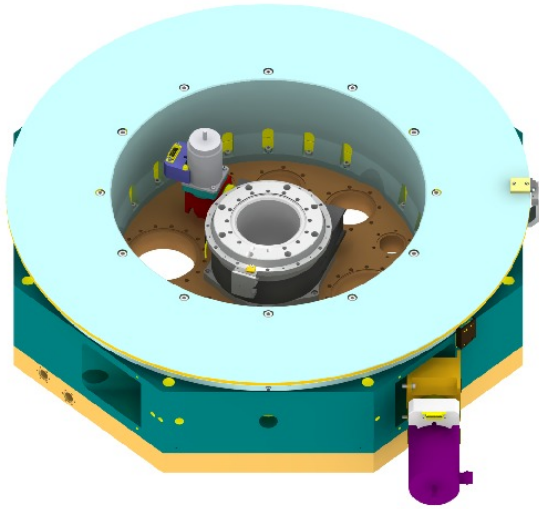


Die meisten handelsüblichen elektronischen Bauteile sind für den Betrieb unter atmosphärischen Bedingungen entwickelt worden. Die Methode, alle mechanischen Komponenten in eine Vakuumkammer zu integrieren, ist sehr aufwendig, wenn Ultra-Hoch-Vakuum Bedingungen ( $< 10^{-9}$  mbar) erreicht werden müssen.

UHV-Bedingungen sind auch für die resonante Röntgenstreuung im weichen Röntgenenergiebereich nicht unwichtig, da es sich um eine oberflächensensitive Methode handelt, bei der eine Kontamination der Kristalloberflächen die Ergebnisse beeinträchtigen kann. Ein weiterer Aspekt für die Relevanz von Vakuumbedingungen sind die in den Experimenten häufig benötigten sehr tiefen Temperaturen im Bereich weniger Kelvin. Für ein UHV-Diffraktometer, dessen Vakuum Druckbereiche von  $10^{-10}$  mbar erreichen sollte, ist es somit von Vorteil alle mechanischen Komponenten außerhalb der Vakuumkammer zu betreiben und nur die Bewegungen über UHV-kompatible Dichtungen in die Kammer zu übertragen.

Dieses Prinzip wurde am Vorgängermodell erfolgreich getestet. Es beruht auf einem Zweikreisdiffraktometer (siehe Abb. 2.3), das eine Drehung der Probe ( $\theta$ ) und des Detektors ( $2\theta$ ) in der horizontalen Ebene ermöglicht. Die Probendrehung sitzt dabei idealerweise im Rotationszentrum des Detektordrehkreises. Es handelt sich um eine gekoppelte  $\theta/2\theta$  Bewegung. Diese Beschränkung der Bewegungsachsen und damit die Reduzierung der erreichbaren Kristallachsen, die durch ein Zweikreisdiffraktometer gegeben sind, ist aber nicht mit einem tatsächlichen experimentellen Nachteil verbunden. Eine leichte Schiefstellung der zu untersuchenden Kristallrichtung bezüglich der Streuebene lässt sich zum Beispiel durch einen höhenverstellbaren Detektor ausgleichen. Aufgebaut ist das ganze, vereinfacht ausgedrückt, aus drei Stahlringen die um ihr Rotationszentrum gedreht werden können. Um UHV-Bedingungen zu erreichen, müssen diese Stahlringe aber zueinander gedichtet werden. Statische klassische UHV-Dichtungen wie metallische CF-Dichtungen können nicht verwendet werden. Das Dichtungssystem muss sich den mechanischen Verformungen während der Rotation der Drehkreise anpassen. Diese Anforderung wurde über spezielle Teflondichtungen (PTFE Polytetrafluorethylen) realisiert. Ihre hohe Eigenspannung kann minimale Veränderungen der beteiligten Stahlflächen bei einer Rotation zueinander besser ausgleichen<sup>3</sup>. Eine einzige Dichtung ist für den UHV Einsatz aber kaum ausreichend

<sup>3</sup>Das Dichtungssystem stellt somit einen schleifenden deformierbaren Kontakt der Stahloberflächen her. Bei neuen Diffraktometern dieser Bauart lässt sich dadurch eine gewisse *Einfahrzeit* beobachten, die das System braucht um wirklich dicht zu werden. Die Lebensdauer einer derartigen Dichtung ist natürlich begrenzt, dichtet aber im Dauerbetrieb über Jahre zuverlässig.



**Abb. 2.4:** Abgebildet ist das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zwei-Kreis-Diffraktometer [30]. In gelb ist die tragende Stahlplatte inklusive UHV-Dichtungssystem zu erkennen, die den großen Huberdrehkreis (grün) trägt, der für die Detektordrehung (braun) zuständig ist. Im Rotationszentrum befindet sich ein kleinerer Drehkreis (schwarz) mit einem CF100-Flansch für die Probenrotation. Über diesen Flansch lassen sich Helium-Durchflusskryostaten inklusive xy-Tisch und z-Hub installieren. Beide Kreise werden über Schrittmotoren gesteuert (violett, grau).

und würde zu deutlichen Druckschwankungen während einer Bewegung der Kreise führen. Um die Dichtigkeit zu verbessern, wurde aus diesen Gründen auf ein mehrstufiges Dichtungssystem gesetzt, welches differentiell gepumpt werden kann. Jede Dichtung besteht somit aus 3 Dichtungsringen, deren Zwischen-Volumina separat gepumpt werden können. Zwei Dichtungen mit je zwei Volumina würden aber insgesamt vier Anschlüsse für die Pumpensysteme benötigen. Das würde sehr flexible Pumpenleitungen erfordern, weil die Anschlüsse sich mitdrehen müssen. Um solche möglichen Querkräfte zu vermeiden, die die mechanische Stabilität des Diffraktometers beeinträchtigen könnten, wurden schon im ersten Prototyp horizontale Bohrungen durch die Diffraktometerplatten gesetzt, die die jeweiligen Volumina der Dichtungsstufen miteinander verbinden. Dadurch ist ein statischer Pumpenanschluss möglich, inklusive eines mehrstufigen Dichtungssystems.

Der alte Prototyp ermöglichte so im Detektorkreis über standardisierte CF16-Flansche, die eine entsprechende Durchgangsbohrung in das Innere der UHV-Kammer besaßen, elektronische Anschlüsse oder einfache Mechaniken je nach experimenteller Anforderung einzubauen. Im inneren Kreis für die Probendrehung konnte ein Helium-Durchflusskryostat auf einen CF63-Flansch installiert werden, wobei eine Verengung im Durchgang auf 55 mm die Größe der möglichen Probenhalter, die am Kryostaten angebracht werden konnten, einschränkte. Besonders die CF16 Anschlüsse erwiesen sich im Betrieb als Einschränkung. Sie ermöglichten zwar eine flexible Montage von Detektoren und ihren elektrischen Anschlüssen, setzten aber eine endgültige Montage der Detektoren im Inneren der UHV-Kammer voraus. Gerade im normalen Strahlrohrbetrieb mit wechselnden Nutzern und individuellen Experimenten und ihren Anforderungen, die sich im Wochenrhythmus ändern, wurden ständig nötige Umbauten im Detektorkreis zu einer Belastung. Der manuelle Zugang in das Innere der UHV-Kammer war außerdem nur durch einen einzigen CF150-Flansch gewährleistet. Dadurch konnten die hochempfindlichen Detektoren meist nur einhändig montiert werden, was dem zuständigen Betreuer sehr viel Fingerspitzengefühl abverlangte. Die Detektorzugänge wurden deshalb bei der Neuentwicklung des Nachfolgers auf CF100-Flansche vergrößert. Dadurch lassen sich Detektoren schnell und einfach durch Wechseln eines CF100-Flansches ändern. Komplizierte Aufbauten können so an einem einzigen Flansch untergebracht und Reparaturen oder Erweiterungen außerhalb der Kammer durchgeführt werden. Außerdem sind dadurch vorkonfigurierte Detektoraufbauten möglich, die schnell gewechselt werden können.

Nützlicher Nebeneffekt dieser Methode ist, dass bei Umbauten am Detektorkreis, die eine Belüftung des Systems voraussetzen, nicht mehr die gesamte UHV-Kammer mit Atmosphäre geflutet wird, da eine Montage im Inneren der Kammer nicht mehr benötigt wird. Dadurch sind viel kürzere Pumpzeiten möglich, um die benötigten Vakuumbedingungen nach einem Umbau wieder zu erreichen.

Neben den größeren Detektorflanschen wurde auch ein größerer Zugang für den Proben-Kryostaten benötigt. Komplexere Probenhalterungen wurden immer wieder durch den 55 mm Durchmesser des inneren Kreises beschränkt. Benötigt wird ein Probenhaltersystem, welches einen robusten Probenwechsel im UHV mit Probertemperaturen im 3 K Bereich ermöglicht, inklusive einer azimuthalen Drehung der Probe.

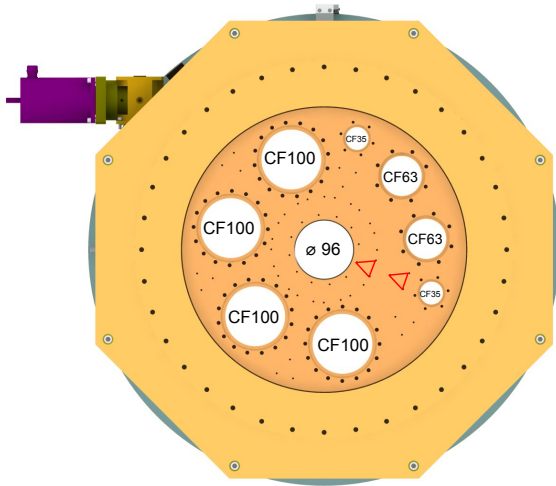
Neben diesen erweiterten Möglichkeiten des neuen Diffraktometers war auch eine Erhöhung seiner Winkelgeschwindigkeiten erwünscht. Diese Geschwindigkeiten sind gerade für den Betrieb eines Forschungsinstrumentes an einer Synchrotronstrahlungsquelle mit seinen für die Nutzer begrenzten Strahlzeiten sehr wichtig. Gerade der Alignementprozess, also die Justierung der Probe in das Rotationszentrum beider Drehkreise, kostet durch Drehungen um  $180^\circ$  viel Zeit.

Die Winkelauflösung ( $<4/1000^\circ$ ) wurde schon bei dem Vorgänger nicht als limitierender Faktor angesehen. Entscheidender ist die Konzentrizität der beiden Drehachsen. Die Anforderungen an das neue Diffraktometer lassen sich somit wie folgt zusammenfassen:

- Größere Zugänge für die Detektoren und Kryostaten, um flexibler zu werden
- Bessere Konzentrizität der Drehachsen
- Erhöhung der Winkelgeschwindigkeit
- Beibehaltung der hohen mechanischen Stabilität, die den alten Prototyp auszeichnete
- UHV-Bedingungen im  $10^{-9}$  mbar Bereich, ohne das System ausheizen zu müssen

Der letzte Punkt bezieht sich zwar eher auf das gesamte Vakuumsystem, aber das Diffraktometer ist mit seinen schleifenden Dichtungen der schwächste Punkt für ein UHV kompatibles Diffraktometersystem. Das liegt unter anderem auch daran, dass ein Ausheizen des Diffraktometers kaum möglich ist.

Wasser lässt sich am effektivsten durch Ausheizen der Vakuumkomponenten beseitigen. Dies ist die am meisten praktizierte Methode um schnell gute UHV-Bedingungen zu erreichen. Für ein UHV-Diffraktometer ist sie aber kaum praktikabel, da die zum Ausheizen erforderlichen hohen Temperaturen die mechanische Präzision und die Dichtigkeit des Diffraktometers, durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Materialien, ernsthaft gefährden können. Dieser Umstand muss bei der Planung berücksichtigt werden. Eine Alternative bietet hier das Festfrieren von Wasser an großen Stahlflächen, die über flüssigen Stickstoff gekühlt werden (Kühlfalle).



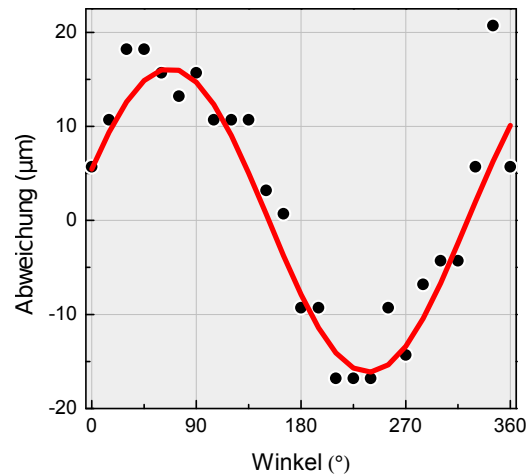
**Abb. 2.5:** Das Zweikreisdiffraktometer von unten betrachtet. Im Detektorkreis konnten vier CF100-, zwei CF63- und zwei CF35-Flansche untergebracht werden. Das durch drei Punkte (rote Dreiecke) standardisierte Bohrmuster ermöglicht die Installation zusätzlicher Komponenten. Der Probenport ist mit einem Durchmesser von 96 mm ausreichend großzügig dimensioniert um den Transfer von komplexeren Probenhaltersystemen, die an einem Kryostaten montiert werden, zu ermöglichen.

Die Planung und der Bau des Diffraktometers wurden in Kooperation mit der Firma Huber realisiert. Als Basis für das neue Diffraktometer (siehe Abb. 2.4) wurden zwei Standard-Drehkreise verwendet. Für die Detektordrehung ist ein Huberdrehkreis Typ 480 mit einem Innendurchmesser von 800 mm zuständig. Er wird von einer 35 mm starken Stahlplatte getragen, in der das Dichtungssystem integriert ist, und sorgt für die Rotation der inneren Stahlscheibe. Auf diese Stahlscheibe wurde ein 411 Drehkreis mit einem Innendurchmesser von 179 mm gesetzt, welcher der Probenrotation dient. Dieser Aufbau ermöglicht vier CF100-, zwei CF63- und zwei CF35-Flansche, beidseitig flanschbar, im Detektorkreis unterzubringen. Die Möglichkeiten bei den einsetzbaren Detektoren wurden somit im Vergleich zum alten Prototyp deutlich erhöht. Der Größengewinn führt zu einem äußerst flexiblen System, das sich leicht an die erforderlichen Bedingungen der unterschiedlichen Experimente anpassen lässt. Das Einführen von kleineren CCD Kameras, die unter normalen Druckbedingungen betrieben und gekühlt werden müssen, ist über einen Durchgang mit einem Durchmesser von 100 mm gut zu realisieren.

Die Flächengüte der Unterseite des Diffraktometers wurde durch mechanisches Polieren in Handarbeit optimiert, da sie gleichzeitig als Dichtfläche zur UHV-Kammer fungiert. In die Unterseite der Detektordrehkreisscheibe wurde zusätzlich ein spezielles Bohrmuster, (siehe Abb. 2.5) bestehend aus Sacklöchern mit M4 Gewinde, eingebracht. Dieses Bohrmuster setzt sich aus identischen Dreiecken zusammen, die jeden Winkelbereich um die Rotationsachse abdecken können und ermöglicht die Anbringung weiterer Detektoren und anderer Komponenten im Detektorkreis. Der Einsatz von drei Schrauben ist ein Kompromiss aus benötigter Stabilität bei gleichzeitiger Minimierung der Anzahl der benötigten Sacklöcher. Neben weiteren Detektoren dienen sie aber vorrangig der Fixierung von elektrischen Leitungen und Ähnlichem.

Die Winkelpräzision des Diffraktometers wurde durch die Montage eines Lasers auf dem  $\theta$  Drehkreis und einer anschließenden  $2 \times 360^\circ$   $2\theta$  Drehung geprüft. Hierbei zeigte sich, dass das neue Diffraktometer eine Winkelgenauigkeit von unter  $1/1000^\circ$  aufweist. Die Divergenz des Laserstrahls war bei den Messungen der eigentlich begrenzende Faktor. Die tatsächliche Winkelpräzision müsste somit noch höher sein. Diese Präzision lässt sich aber noch durch die Montage verschiedener Getriebe mit unterschiedlichen Übersetzungen variieren, wobei ein Kompromiss aus Winkelpräzision und Winkelgeschwindigkeit gefunden werden muss.

**Abb. 2.6:** Die gemessene horizontale Abweichung (schwarze Punkte) beider Drehachsen des Diffraktometers. Die rote Kurve entspricht einer Abweichung von ca.  $17 \mu\text{m}$ .



Bei einem mathematisch idealen Zweikreisdiffraktometer liegen beide Drehachsen exakt übereinander. Die Justierung der Drehachsen ist ein sehr aufwendiger und anspruchsvoller Vorgang, der von der Firma Huber übernommen wurde. Um die Ausrichtung der Achsen zu überprüfen und eventuelle Transportschäden zu erkennen, wurde ein Stahlrohr auf den inneren Kreis montiert und die Abweichung der Drehachsen durch eine gekoppelte  $\theta/2\theta$  Rotation und einer mechanischen Messuhr überprüft. In Abb. 2.6 ist das Ergebnis für eine  $360^\circ$  Drehung dargestellt. Die horizontale Abweichung beider Achsen beträgt somit ca.  $17 \mu\text{m}$ .

Neben dem Diffraktometer ist die UHV-Kammer der wichtigste Teil eines solchen Instrumentes. Sie ist sozusagen die Basis der gesamten Apparatur und definiert durch ihre Stahlflächen, Dichtungen und Pumpensysteme den erzielbaren Enddruck. Gleichzeitig muss sie so flexibel sein, dass Erweiterungen und Veränderungen des Instrumentes ohne eine Neukonstruktion möglich sind.

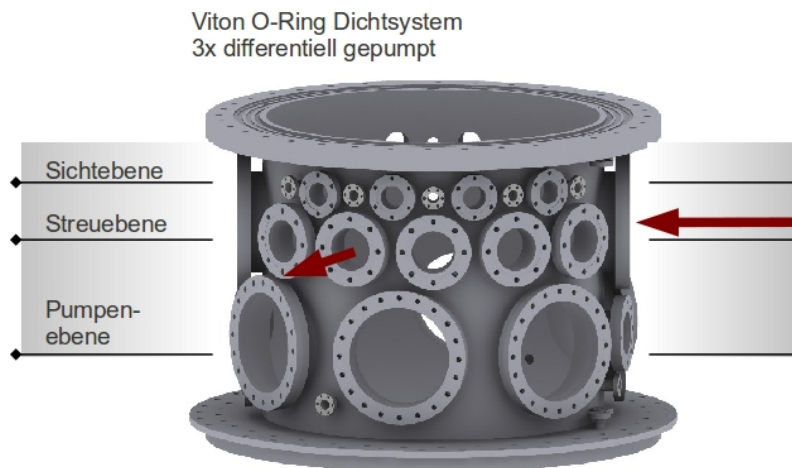
## 2.4 UHV-Kammer und Komponenten

Bei der Planung einer UHV-Kammer für den Betrieb des neuen Diffraktometers am UE46-PGM1 musste auch die spezielle Umgebung dieses Strahlrohres berücksichtigt werden. Neben dem obligatorischen Strahleintrittsflansch musste ebenso ein Austrittsflansch vorgesehen werden um im regulären Betrieb den Strahl auch durch die Kammer zu führen.

Die Größe der Kammer resultierte natürlich auch aus dem Durchmesser des Detektorkreises des Diffraktometers, den man zu nutzen gedachte. Ihr innerer Durchmesser entspricht somit  $500 \text{ mm}$  bei einer Höhe von  $485 \text{ mm}$  in einer zylindrischen Form. Die Wandstärke mit  $5 \text{ mm}$  ist ein Resultat der geforderten Strahlenschutzauflagen. Eine Übersicht der Kammer findet sich in Abb. 2.7. Sie ist unterteilt in die Streuebene (Detektorebene), in eine Pumpenebene, wo über CF150-Flansche die benötigte Turbomolekularpumpe angeschlossen werden kann, und eine dritte Ebene oberhalb der Streuebene, die es ermöglicht, diverse andere Komponenten über CF16- und CF35-Flansche anzuschließen. Eine Bedingung für die UHV-Kammer war, dass der gesamte Winkelbereich auch durch Detektoren, die von außen an die Kammer geflanscht werden, abgedeckt wird<sup>4</sup>. Dies ist mit CF-Flanschen in

<sup>4</sup> Um zum Beispiel in starrer Geometrie mit CCD-Kameras Speckle-Experimente durchzuführen.





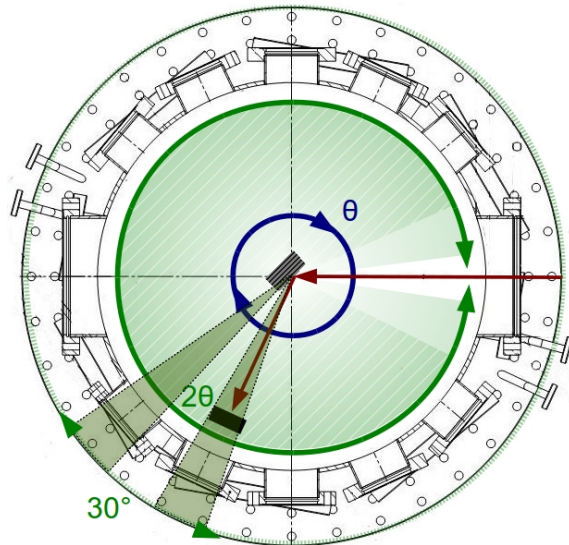
**Abb. 2.7:** Die UHV-Kammer der neuen Apparatur. Eingezeichnet sind die verschiedenen Ebenen. Erkennbar sind außerdem die Nuten des differentiellen Dichtungssystems der 500 mm Flansche, welches auf Viton O-Ringen basiert. Die roten Pfeile markieren eine mögliche Messgeometrie bei Nutzung externer Detektoren.

starrer Geometrie natürlich nicht möglich, da sich zwangsläufig nicht erreichbare Bereiche zwischen den Flanschen ergeben. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die gesamte Kammer auf einen weiteren Drehkreis im Gestell montiert, der eine manuelle Rotation um  $\pm 15^\circ$  erlaubt (siehe Abb. 2.8). In der Detektorebene wurden 10 CF63-Flansche in  $25^\circ$  Abständen spiegelbildlich verteilt. Als Ein- und Austritt für den Strahl wurden wegen ihrer größeren Winkelakzeptanz CF150-Flansche vorgesehen. Über Adapter am Eintrittsflansch lassen sich so Streuwinkel bis zu maximal  $155^\circ$  erreichen. Für den Detektorkreis innerhalb der Kammer werden die Winkel nur durch die Größe der eingesetzten Dioden beschränkt, die bei einer Rotation von ca.  $\pm 170^\circ$  den Röntgenstrahl abschneiden.

Der Durchmesser des Detektorkreises vom Diffraktometer war auch verantwortlich für das spezielle Dichtungssystem, das in der Verbindung von Kammer und Diffraktometer eingesetzt wurde. CF-Dichtungssysteme sind nicht genormt in dieser Größe und würden eine Spezialanfertigung voraussetzen. Generell werden metallische Dichtungen im UHV-Bereich durch ihre geringen Leckraten und ihre thermische Stabilität bevorzugt eingesetzt. Die Verformungskräfte, die bei metallischen Dichtungen benötigt werden um die Dichtigkeit zu gewährleisten, könnten sich aber auf das Diffraktometer übertragen und seine Dichtigkeit und Stabilität gefährden. Eine alternative Möglichkeit sind Fluorelastomer<sup>5</sup> O-Ringe. Fluorelastomerdichtungen zeichnen sich durch hohe thermische und chemische Beständigkeit aus. Zusätzlich sind sie wiederverwendbar, was für ein auf die Flexibilität optimiertes System mit wechselseitigen Ansprüchen sehr attraktiv ist. Um die natürliche Diffusion durch Viton-O-Ringe zu minimieren und den Enddruck zu verbessern, wurde hier ebenfalls ein differentielles Dichtungssystem mit drei Fluorelastomer O-Ringen eingesetzt.

<sup>5</sup>Fluorkautschuk, auch häufig bekannt unter den Namen Viton der Firma DuPont.

**Abb. 2.8:** Schnittzeichnung durch die Detektorebene. Skizziert wurden die Geometrien der  $\theta$  (blau) und  $2\theta$  (grün) Rotation. Die grüne Fläche skizziert den erreichbaren Detektorwinkelbereich, der nur durch den Strahleingang begrenzt wird. Die schraffierte grüne Fläche ist der Winkelbereich, der durch externe an die Kammer montierte Detektoren abgedeckt werden kann. Durch eine Kammerrotation von  $\pm 15^\circ$  können auch die Winkelbereiche zwischen den CF63-Flanschen erreicht werden.



Der Boden der Kammer wurde durch die gleiche Methode gedichtet. Für zukünftige mögliche Installationen eines supraleitenden Magneten, der magnetische Felder im Tesla-Bereich in Probennähe generieren kann, würde der Platz ausreichen. Um die Installation eines solchen Magneten zu erleichtern, besteht der gesamte Boden aus einem 500 mm Flansch und ermöglicht damit den kompletten Kammerinnendurchmesser zu nutzen.

Neben der Möglichkeit einen größeren Magneten einzuführen sollte der Boden aber auch genügend Platz bieten, um die gesamte Fläche als Kühlfläche für eine sog. Kühlfalle zu nutzen. Um bei einem Vakuumsystem, was nicht ausgebacken werden kann, trotzdem Enddrücke von  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  mbar zu erreichen, kann man die das Restgas dominierenden Wassermengen an kalten Oberflächen festfrieren. Dabei handelt es sich um einfache Stahlbehälter, die eine Vakuumseite<sup>6</sup> besitzen und mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden. Dieses Prinzip hatte sich beim vorigen Prototyp als sehr wirkungsvoll herausgestellt. In Abb. 2.9 ist ein Schnitt durch die geplante Kühlfalle, die noch nicht realisiert wurde, gezeichnet. Sie fasst ein Volumen von ca. 13 L und kann bei Bedarf auch ausgeblasen werden. Ihre thermische Ankopplung an die sich auf Raumtemperatur befindenden Kammerwände wurde minimiert, um den Verlust von flüssigem Stickstoff zu verringern. Die im alten Prototyp verwendete Kühlfalle wies Standzeiten bis zum Auftauen von 8 bis 10 Stunden auf. Dieser Zeitraum sollte deutlich erhöht werden, um ein Auftauen zwischen den Schichten im Messbetrieb zu verhindern.

Neben dem größeren Volumen wurden die Befüllungsstutzen, die auch gleichzeitig den Tank tragen, durch Hohlzylinder im Tank geführt. Der thermische Eintrag wird so deutlich reduziert und die effektive Standzeit vergrößert. Unterhalb des Tanks können bei Bedarf, um das Vakuum zu verbessern, noch Titanverdampfer eingeführt werden.

Bei den verwendeten Stahlsorten für die UHV-Kammer wurde nach Möglichkeit auf einen geringen Ferritgehalt<sup>7</sup> geachtet, um einer Magnetisierung der Kammerwände und Flansche durch externe magnetische Felder entgegen zu wirken. Die Stahloberflächen wurden nicht nur mechanisch poliert, sondern zusätzlich auch elektropoliert, um die UHV-

<sup>6</sup>Um die Oberfläche zu vergrößern sollte die Vakuumseite einer Kühlfalle so rau wie möglich sein.

<sup>7</sup>Es wurden nur die Stahlsorten 1.4435 und 1.4405 eingesetzt.

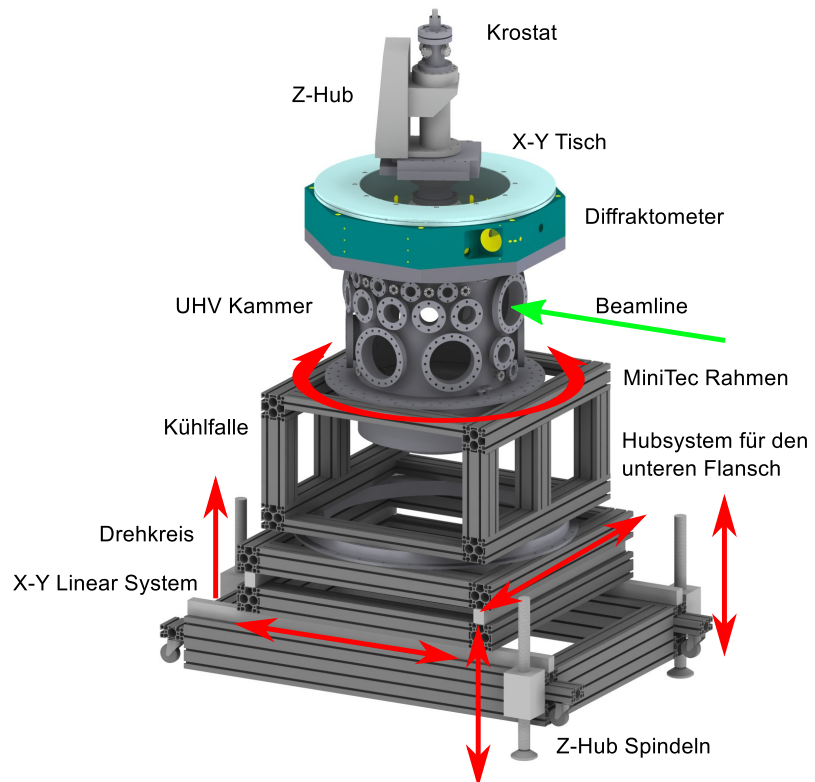


**Abb. 2.9:** Schnittzeichnung der geplanten Kühlfalle für den unteren 500 mm Flansch. Der innere  $\text{LN}_2$ -Tank wird isoliert an drei Stützen aufgehängt. Der Weg der Einfüllstutzen wurde auf einen minimalen Wärmeeintrag optimiert. Zusätzlich wurden mehrere CF16-Flansche an den Seiten vorgesehen, die einen Einbau von Titanverdampfern ermöglichen. Ein 250 mm breiter Durchgang wurde im Zentrum frei gelassen, um größere Magneten durchzuführen zu können. Das Flüssig-Stickstoff-Reservoir hat ein Volumen von 13 L und kann ausgeblasen werden.

Oberflächen zu verdichten und zu glätten. Die Kammer bietet weiterhin eine Vielzahl von CF-Flanschen in unterschiedlichen Größen für den Anschluss von zusätzlichen Komponenten, die für den Betrieb des Systems benötigt werden. Zu nennen wären da ein Quadrupol-Massenspektrometer, Druckmessröhren, diverse Probenmanipulationswerkzeuge und eine Turbomolekularpumpe. Außerdem ist über mehrere CF150-Flansche ein einfacher Zugang in die Kammer möglich, der auch ein zweihändiges Arbeiten ermöglicht.

Auf dem Diffraktometer ist ein x-y-z Tisch installiert, der eine Probenbewegung über den Kryostaten ermöglicht um die Probe in das Rotationszentrum des Diffraktometers zu justieren. Das Gewicht der Kammer und des Diffraktometers inklusive aller Aufbauten beläuft sich auf fast eine Tonne, die über ein Gestell zum Strahlrohr ausgerichtet werden muss. Das Gestell für den alten Prototyp beruhte auf MiniTec-Profilen. Veränderungen am Gestell waren durch dieses Baukastenprinzip sehr leicht möglich und boten damit eine optimale Flexibilität bei gleichzeitiger hoher mechanischer Stabilität. Eine x-y Verstellung wurde im Vorgängermodell über MiniTec eigene Linearlager gelöst. Sie ermöglichten eine Justierung im Bereich weniger  $\mu\text{m}$ , besaßen aber bei der Fixierung der Position zu viel Spiel. Dieses Konzept war außerdem bei den berechneten Belastungen für das neue Gestell nicht mehr ausreichend. Das Problem der eigenständigen Rotation der Kammer wurde damals über zwei eloxierte Aluminiumplatten gelöst, die im Zentrum verbunden waren. Auch dieses Konzept war für die neue Apparatur nicht mehr zu empfehlen. Eine Höhenverstellung wurde über drei z-Hub Spindel-Systeme ermöglicht, die mit Muttern fixiert wurden, was sich als ausreichend präzise erwiesen hatte. Dieses Spindel-System wurde beibehalten, nur ergänzt um eine weitere Kontermutter pro Spindel.

**Abb. 2.10:** Darstellung des neuen UHV-Diffraktometers für den Betrieb am UE46-PGM1 Strahlrohr bei BESSYII. Rote Pfeile markieren die Freiheitsgrade, die das Gestell vorsieht.



## 2.5 Gestell

Die Justierung eines Röntgendiffraktometers erfordert eine sehr hohe Präzision. Idealerweise sollten die Rotationszentren der Drehkreise mit der zu messenden Probenoberfläche übereinstimmen, zusätzlich sollte diese im Fokus des Röntgenstrahles liegen<sup>8</sup>. Eine so justierte Apparatur sollte sich im Idealfall keinen  $\mu\text{m}$  mehr bewegen. Die Relevanz dieser Forderung ist für den erfolgreichen Betrieb eines Röntgendiffraktometers nicht zu unterschätzen. Positionsänderungen durch unterschiedliche Belastungen, die bei einem Diffraktometer durchaus auftreten, können systematische Untersuchungen durch Wanderbewegungen des Strahls auf der Probe erheblich stören. Hierbei hat aber auch die Größe der Probe und ihre Homogenität einen Einfluss.

Die Anforderungen an das neue Gestell waren dem alten sehr ähnlich, so dass viele Konzepte übernommen wurden. Benötigt wurde eine x-y Verstellmöglichkeit mit einer Präzision im Bereich weniger  $\mu\text{m}$ . Die Fixierung der Position sollte aber keine Veränderungen mehr in der Position verursachen. Eine manuelle Rotationsmöglichkeit der Kammer sollte ebenso gegeben sein um externen Detektoren jeden Winkelbereich zu ermöglichen. Die Präzision in der Bewegung war dabei nicht entscheidend. Wichtiger war die stabile Fixierung nach einer Rotation. Um Umbauten an der UHV-Kammer an jeder Flanschposition zu ermöglichen, sollte der Bereich um die Kammer nicht durch eventuelle Stützstreben verdeckt werden. Außerdem sollte der Zugang unter der Kammer frei bleiben, damit die

<sup>8</sup>Diese Forderung ist nicht zwingend und wird eher durch das Experiment bestimmt. Ein größerer Footprint auf der Probe kann bei sehr inhomogenen Probenoberflächen auch von Vorteil sein. Starke Intensitätssprünge in den gemessenen Reflexen durch minimale Proben oder Strahlbewegungen lassen sich so besser mitteln.

500 mm Flansche schnell austauschbar sind. Ein Gestell aus Stahl zu bauen wurde wegen der mangelnden Flexibilität schnell verworfen und MiniTec-Profile eingesetzt. Das neue Gestell kann durch drei Gewindespindeln in der Höhe variiert und horizontal zur Strahlrichtung ausgerichtet werden. Die möglichen Höhenveränderungen erlauben den Betrieb an fast jedem Strahlrohr bei BESSYII. Die Fixierung der Höhenposition erfolgt durch zwei massive Kontermuttern. Eine Bewegung der gesamten Apparatur ist über große Rollen gegeben, die auch einen sicheren Transport über kleinere Unebenheiten ermöglichen.

Die zweite Form der Gestelljustierung folgt dem Prinzip eines x-y Tisches. Zwei unabhängige Schienensysteme ermöglichen eine manuelle Bewegung parallel und senkrecht zur Strahlrichtung. Die Problem der Fixierung wurde dabei über einfache Aluminiumplatten gelöst, die über Schrauben seitlich die MiniTec Profile verbinden. Der Anpressdruck wird dabei senkrecht zur eigentlichen Bewegungsrichtung aufgebaut. Diese sehr einfache Lösung erwies sich als außerordentlich stabil und als eindeutige Verbesserung zum vorigen Gestellsystem. Auf diesem x-y Tisch ist ein Drehkreis aufgebaut, der eine Kammer- und Diffraktometerdrehung um  $\pm 15^\circ$  ermöglicht. Die Rotationsachse wurde ebenfalls wieder über einfache Aluminiumplatten und eine Schraube fixiert. Eine befürchtete Instabilität des Systems durch die Kugellager im Drehkreis stellte sich als unbegründet heraus. Um den unteren 500 mm Flansch montieren und wechseln zu können wurde ein hydraulisches Hubsystem installiert, das den Flansch aufnehmen kann. Er lässt sich dann seitlich aus dem Gestell entfernen. Auf dem Diffraktometer wird der verwendete Helium-Kryostat und der an ihm befestigte Probenhalter durch einen zweiten x-y Tisch und z-Hub einjustiert. Diese Ausrichtung erfolgt direkt mithilfe der eigentlich zu messenden Probe und der Detektoren. Die Probenposition wird dabei mit Strahlhalbierungen und anschließenden  $\theta$ -Scans auf ihre Strahlposition und Drehachsenmittigkeit geprüft.

### Spezifikation des UHV-Diffraktometers

In einer eigenen Strahlzeit konnte das gesamte System dann Anfang 2010 unter realen Betriebsbedingungen getestet werden. Diese Tests verliefen sehr erfolgreich. Das neue UHV-Diffraktometer konnte sofort in den regulären Nutzerbetrieb eingebunden werden.

Die Eigenschaften des System lassen sich wie folgt spezifizieren

- Winkelpräzision unterhalb von  $1/1000^\circ$
- CF100-Flansche für Detektoren
- Umfangreiche Veränderungen der Apparatur durch Wechseln des 500 mm Bodenflansches möglich
- Externe Detektoren können einen Winkelbereich von  $155^\circ$  abdecken
- Vakuumbedingungen von  $10^{-10}$  mbar
- Messbedingungen, nach einer Belüftung des Systems, innerhalb von 5 Stunden wieder herstellbar
- Positioniergenauigkeit des Gestells  $< 5 \mu\text{m}$
- Langzeitstabilität der Justage  $< 20 \mu\text{m}$

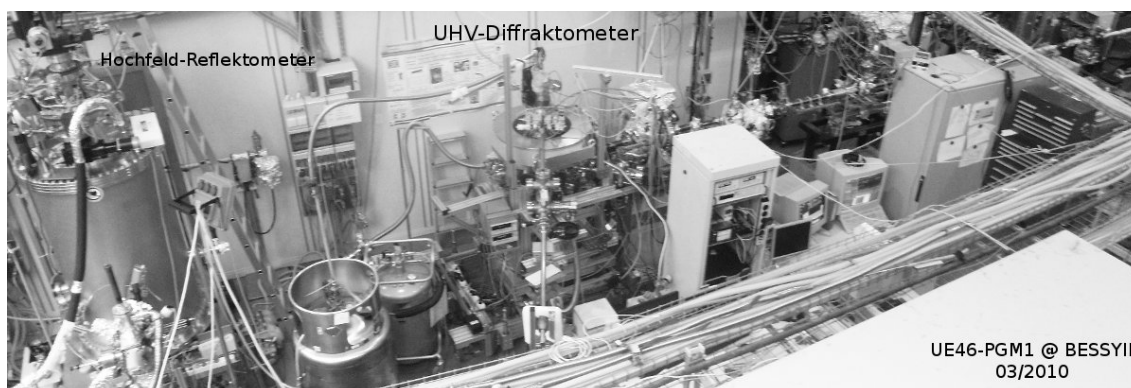


### 3 Technische Details

Die Experimente an den Seltenerd-manganaten und Kupraten, die im Kapitel III diskutiert werden, wurden am UE46-PGM1 Strahlrohr am BESSYII Synchrotron in Berlin durchgeführt. Vor der Fertigstellung des neuen UHV-Diffraktometers wurde eine an der Freien Universität Berlin entwickelte Apparatur verwendet [21].

Im Frühjahr 2010 wurde diese Apparatur durch das im Rahmen dieser Promotion neu entwickelte UHV-Diffraktometer ersetzt und die Studien an  $\text{GdMnO}_3$  fortgesetzt. Als Detektoren in den Röntgenstreuexperimenten wurden unterschiedliche Siliziumphotodioden (AXUV) eingesetzt, vor denen durch ein Schlitzkarussell die benötigten Auflösungen variiert werden konnten. Durch einen Lineartransfer konnte zusätzlich die Detektorhöhe verändert werden, um leichte Fehlstellungen der Proben relativ zur Streuebene auszugleichen. Ein Janis-Heliumdurchflusskryostat, an dem verschiedene Probenhalter montiert werden, ermöglicht Proben temperaturen bis zu 3 K zu erreichen. Die erreichbaren Proben temperaturen sind dabei abhängig von sonstigen Aufbauten, wie verwendete Kühltische oder thermische Einträge durch elektrische Verbindungen. Die Proben temperaturen wurden durch in Probennähe angebrachte Siliziumdioden und entsprechende 4-Punkt Messungen verifiziert.

Bei Verwendung eines Saphirkristalls, um die Proben elektrisch von der Kammermasse zu entkoppeln, können auch Absorptionsexperimente durch Photoelektronenemission (TEY *Total Electron Yield*) durchgeführt werden. Eine azimutale Drehung der Proben ist mittels eines Schraubendrehers in situ bei tiefen Temperaturen durchführbar. Die Genauigkeit beträgt dabei ca.  $\pm 1^\circ$ .



**Abb. 3.1:** Blick von oben auf das UE46-PGM1 Strahlrohr bei BESSYII während der Testphasen für das neue UHV-Diffraktometer im Frühjahr 2010.

## 3.1 Probenpräparation und Vorcharakterisierung

### Manganate

Die untersuchten orthorhombischen Perowskit-Einkristalle von  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$  [31] wurden senkrecht zur b-Achse gespalten und somit senkrecht zur bekannten magnetischen Modulationsrichtung. Dadurch ergibt sich eine spekulare (0 K 0) Streugeometrie. In den Experimenten zeigte sich, dass die polierten Probenoberflächen für die Streuung im weichen Röntgenbereich untauglich waren und nachträglich gespalten werden mussten. Dafür wurde auf den Probenoberflächen ein Stempel aufgeklebt und die Probe in der richtigen Geometrie gebrochen. Diese Methode erzeugt in den meisten Fällen sehr saubere homogene Bruchstellen, die den natürlichen Geometrien im Kristall folgen. Ob diese Spaltung unter atmosphärischen oder unter UHV-Bedingungen durchgeführt wurde, hatte auf die Ergebnisse an  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$  keinen Einfluss. Es ergaben sich identische Resultate.

Die Gitterkonstanten für die resonanten Streuexperimente im weichen Röntgenbereich an  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$  lauten:  $(a,b,c) = (5.27, 5.80, 7.36) \text{ \AA}$ .



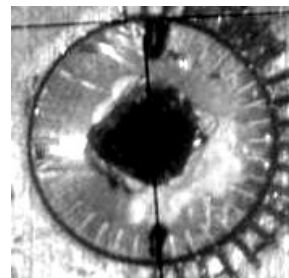
**Abb. 3.2:** Aufnahme einer  $\text{GdMnO}_3$  Probe.

### Kuprate

Die in dieser Arbeit untersuchten LBCO und LESCO Einkristalle wurden mit der *Traveling Solvent Floating-Zone* Methode (TSFZ) präpariert.

Für LBCO (LESCO) konnten Einkristalle mit den Dotierungen  $x = 0.1, 0.115, 0.125, 0.135$  ( $x = 0.1, 0.11, 0.12, 0.125, 0.15$ ) untersucht werden. Die LESCO Proben wurden am Leibniz-Institut in Dresden präpariert und vorcharakterisiert [32]. Die LBCO Proben wurden am Brookhaven National Laboratory in New York präpariert und in zahlreichen Studien eingesetzt, die die hervorragende Qualität der Einkristalle belegen [33–36].

Die Dotierung der Einkristalle wurde am Leibniz-Institut mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) überprüft und im eigentlichen Experiment durch Absorptionsspektren im Vorkantenbereich der O-K verifiziert (siehe Kap. 7.2.1). Die kristallographische Orientierung der einzelnen Proben erfolgte mittels einer Laue-Kamera. Die Proben wurden daraufhin parallel zur (001)-Oberfläche unter Atmosphäre gespalten und sofort in die UHV-Kammer transferiert. Für eine Orientierung der Proben im eigentlichen Streuexperiment wurde der strukturelle (002)-Reflex bei einer Photonenenergie von 1100 eV einjustiert. Das Gitter wurde entsprechend der erwarteten tetragonal orientierten Tieftemperaturphase (LTT) für beide Kuprate mit den Gitterkonstanten  $(a,b,c) = (3.79, 3.79, 13.14) \text{ \AA}$  beschrieben.



**Abb. 3.3:** Aufnahme einer LESCO Probe.



## 4 Experimentelle Kniffe

Im Bereich der resonanten weichen Röntgenstreuung haben sich spezielle experimentelle Techniken etabliert, deren Nutzen im Folgenden vorgestellt wird. Diese Techniken, wie zum Beispiel die absolute Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\mu$  aus der Breite von Streupeaks, sind teilweise universell oder auch sehr spezifisch, wie die Polarisationsabhängigkeit der spektralen Intensitäten von XAS-Messungen der Manganate an der O-K Kante. Vorrangig dienen sie als erweiterte Experimentierwerkzeuge und ihr Nutzen ist häufig von eher praktischer Natur für die Streuexperimente. Teilweise können dadurch aber auch Informationen erlangt werden, die mit anderen Methoden nicht zu bestimmen sind. Absorptionsexperimente auf Basis von Probenstrommessungen können zum Beispiel bei nicht leitenden Proben oder Proben, die in einem bestimmten Phasenbereich ihre Leitfähigkeit verlieren oder in starken magnetischen Feldern nicht mehr angewandt werden. Diese Methoden sind Teil moderner resonanter Streuexperimente im weichen Röntgenbereich und wurden im Rahmen dieser Studie auch vielfältig eingesetzt. Die detaillierten physikalischen Hintergründe finden sich in den jeweiligen Referenzen und werden in diesem Kapitel nur kurz vorgestellt.

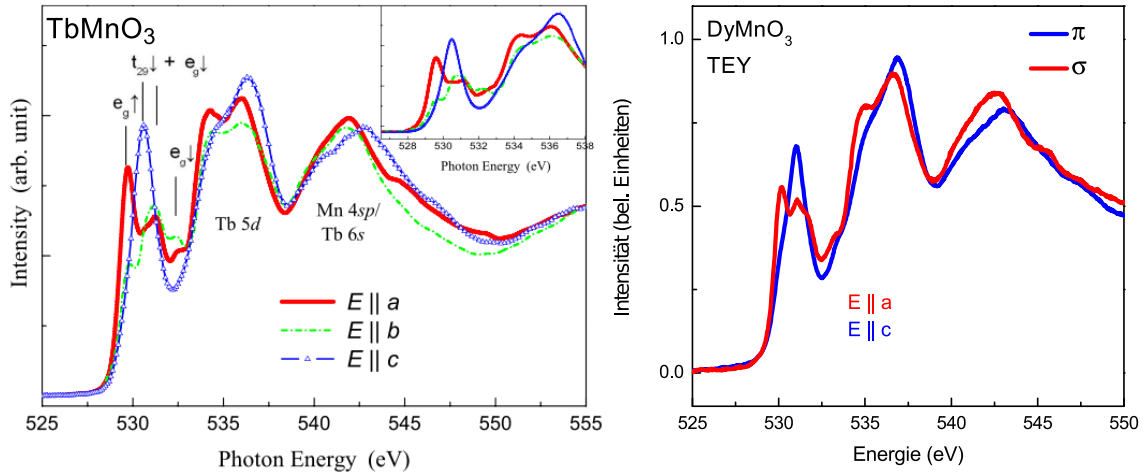
### 4.1 Azimutale Probenorientierung durch Absorptionsspektroskopie, Anisotropie orbitaler Ordnungen

Eine azimutale Orientierung der zu untersuchenden Proben ist in einem Streuexperiment im weichen Röntgenbereich sehr oft kaum zu verifizieren. Die Probenorientierung wird aus diesen Gründen meistens im Vorfeld durch andere Techniken bestimmt. Die dadurch benötigten Probentransfers kosten Zeit und sind auch eine Quelle von Fehlern durch verschiedene Probenhalterungssysteme und benötigter Adapter. Besonders wenn Reflexe im Streuexperiment eine ausgeprägte azimutale Intensitätsmodulation aufweisen und nur in einem sehr begrenzten azimutalen Winkelbereich detektiert werden können, kann die Suche über azimutale Variationen sehr aufwendig sein, da sie bei jeder erneuten Iteration einen anspruchsvollen Aligmentprozess beinhalten. In vielen interessanten Kristallsystemen können diese Verifikationen aber deutlich beschleunigt werden.

Chen et al. demonstrierten 2009 für orthorhombisch verzerrte  $\text{TbMnO}_3$  Kristalle die Polarisationsabhängigkeit der Absorption an der O-K und Mn- $L_{2,3}$  Absorptionskante [37, 38]. Die Ursache für diese Abhängigkeit liegt in der Anisotropie der Mn-O Bindung und lässt sich auch auf andere Manganate wie zum Beispiel  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$  übertragen. Dadurch kann die azimutale Orientierung der Proben vor dem eigentlichen Streuexperiment, aber im gleichen Experimentiersystem, überprüft werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass Absorptionsdaten aus Fluoreszenzspektren (FLY) oder Probenstrommessungen (TEY) sehr schnell aufgenommen werden können. Aufwendige Aligmentprozesse, wie sie in der Röntgenstreuung nötig sind, entfallen, und die relative kristalline Orientierung der untersuchten Proben kann unkompliziert vor dem Streuexperiment verifiziert werden.

Die Polarisationsabhängigkeit der Absorptionsspektren der O-K Kante ist in der linken Abbildung 4.1 für  $\text{TbMnO}_3$  abgebildet (aus Ref. [37]). Der Vergleich mit dem in dieser Arbeit gemessenen O-K Absorptionsspektrum von  $\text{DyMnO}_3$  zeigt deutlich, dass es sich hierbei um ein identisches Verhalten handelt.

Im Vorkantenbereich ( $E < 535$  eV) ist die spektrale Intensitätsverschiebung beim Wechsel der Polarisation relativ zur Streuebene von paralleler ( $\pi$  blaue Kurve) zu senkrechter ( $\sigma$  rote Kurve) Polarisation der einfallenden Photonen gut zu erkennen.



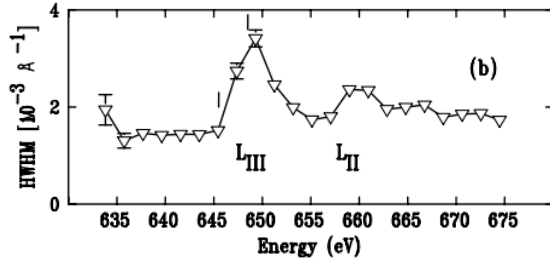
**Abb. 4.1: Links:** Die Polarisationsabhängigkeit von XAS-Spektren an der O-K Absorptionskante in  $\text{TbMnO}_3$  für verschiedene Polarisierungen relativ zur Kristallgeometrie, aus Ref. [37]. **Rechts:** Eine sehr ähnliche Abhängigkeit zeigt sich auch in den TEY-Spektren von  $\text{DyMnO}_3$  an der O-K Kante. Sie wurde in den Experimenten häufig genutzt, um die azimutale Orientierung der Proben vor dem eigentlichen Streuexperiment zu überprüfen. Diese Technik ist auch auf andere Systeme übertragbar, die eine vergleichbare Anisotropie besitzen.

Die Ursache dieser Polarisationsabhängigkeit liegt in der Jahn-Teller-Verkippung der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder in der a-b Ebene und der daraus resultierenden orbitalen Ordnung.

Das Mn-3d-Band spaltet in ein  $t_{2g}$  und  $e_g$  Orbital auf (siehe Kap. 5.5). Im Grundzustand resultiert daraus für  $\text{TbMnO}_3$  in der a-b Ebene eine Ordnung der  $e_g$  Orbitale (*zigzag*) [37]. Die dominierenden Peaks an der O-K Kante bei 535 eV und 542 eV sind eine Folge der Hybridisierung von O-2p mit Tb-5d Zuständen und einem Band mit Mn-4sp und Tb-6s Charakter. Die für diese Methode interessanten Peaks liegen im Vorkantenbereich und zeichnen sich durch eine eindeutige Polarisationsabhängigkeit in ihren spektralen Intensitäten aus. Besonders der Peak bei einer Photonenenergie von ca. 529.7 eV dominiert, wenn  $E||a$  ist und kann zur Einstellung der azimutalen Probenorientierung verwendet werden.

## 4.2 Äquivalenz des Absorptionskoeffizienten zur Breite von Streureflexen

Im Grundlagenkapitel der Röntgenstreuung wurde erläutert, welche Verbreiterungsmechanismen für die Peakform von Beugungsreflexen im weichen Röntgenbereich möglich sind. Die Absorption ist in der resonanten weichen Röntgenstreuung maßgeblich für die Peakform verantwortlich.



**Abb. 4.2:** *HWHM of the  $(\frac{1}{2} 0 0)$  magnetic peak versus energy, indicating the increase in absorption at the Mn L edges.* Thomas et al. 2004 [39]

Die Beugungsreflexe lassen sich meist sehr gut durch eine Lorentzverteilung und einen näherungsweise linearen oder polynomen Untergrund beschreiben. Eine Lorentzverteilung hat die Form:

$$L(q, \Gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{q^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (4.1)$$

mit  $\Gamma/2$  als Halbwertsbreite. In resonanter Streuung, wenn die Energie der Röntgenphotonen in der Nähe der Absorptionskanten liegen, ist der Hauptbeitrag, der zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite führt, die Absorption. Es lässt sich zeigen, dass die Halbwertsbreite  $\Gamma/2$  äquivalent ist zum Absorptionskoeffizienten  $\mu$ , da eine symmetrisch fallende Exponentialfunktion

$$I(x) = e^{-\mu \cdot |x|} \quad (4.2)$$

unter einer Fouriertransformation

$$\mathcal{F}[e^{-\mu \cdot |x|}] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu|x|} \cdot e^{-i2\pi qx} dx \quad (4.3)$$

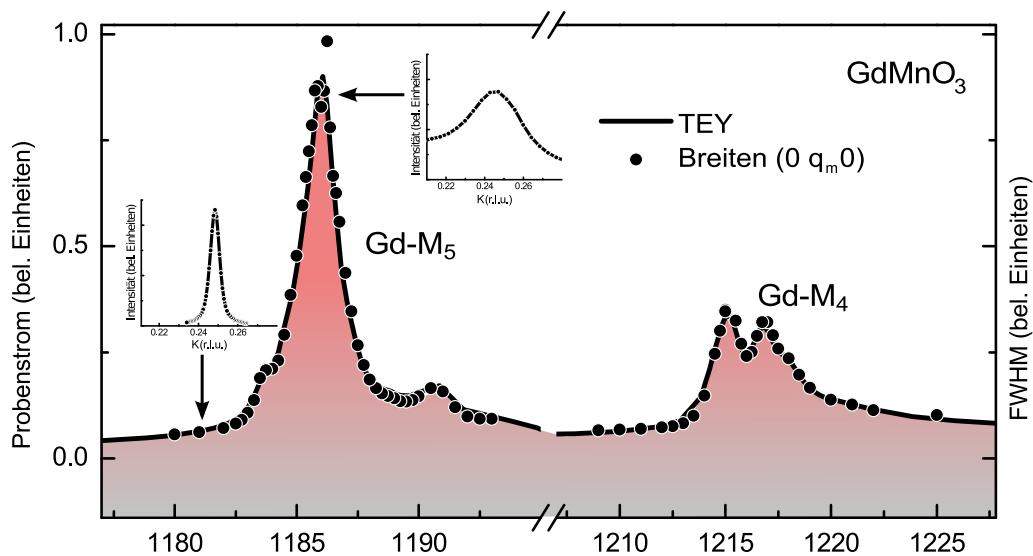
$$= \int_{-\infty}^0 e^{-i2\pi qx} \cdot e^{2\pi\mu x} dx + \int_0^{\infty} e^{-i2\pi qx} \cdot e^{-2\pi\mu x} dx \quad (4.4)$$

eine Lorentzverteilung ergibt.

$$\mathcal{F}[e^{-2\pi\mu \cdot |x|}] = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\mu}{\mu^2 + q^2}. \quad (4.5)$$

Dieser direkte Zusammenhang zwischen der Breite der Streusignale und dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  ist sehr nützlich, wenn einfache Absorptionsexperimente experimentell nicht möglich sind. Außerdem ist es dadurch möglich  $\mu$  absolut zu bestimmen. Die sonst üblichen Korrekturmaßnahmen von Absorptionsspektren entfallen.

Messungen der Absorption in den Tieftemperaturphasen der Manganate werden zum Beispiel häufig erschwert durch die deutlich sinkende Leitfähigkeit mit fallender Proben­temperatur. Messungen des Probenstroms (TEY) ist bei diesen Materialien durch ihre Isolatoreigenschaften bei tiefen Temperaturen nicht mehr möglich. Messungen der Fluoreszenz (FLY) erfordern dagegen in den meisten Fällen umfangreiche Korrekturen um Sättigungs- und Selbstabsorptionseffekte zu eliminieren. Absorptionsexperimente in Transmission wären eigentlich ideal, erfordern aber im weichen Röntgenbereich sehr dünne Proben, die als Einkristall meist nicht gegeben sind. Eine Alternative ist, die Breite der lorentzförmigen Streupeaks in Abhängigkeit der Photonenenergie zu bestimmen. Die Möglichkeit dieser Methode wurde schon 2004 von Thomas et al. [39] angedeutet, aber noch sehr vorsichtig formuliert (siehe Abb. 4.2).



**Abb. 4.3:** Absorptionsspektrum (TEY durchgezogene Linie) an der Gd-M<sub>4,5</sub> Kante im Vergleich zu den Breiten (schwarze Kreise) des magnetischen Reflexes in GdMnO<sub>3</sub> als Funktion der Photonenenergie. Die Bestimmung der Lorentzbreite der Streupeaks ist dabei eine äquivalente Methode um ein Absorptionsspektrum zu erhalten.

Ein Vergleich für GdMnO<sub>3</sub> findet sich in Abb. 4.3 und verdeutlicht die tatsächliche Äquivalenz der Lorentzbreite zum Absorptionskoeffizienten  $\mu$ . Die durchgezogene schwarze Linie in der Abbildung ist ein Absorptionsspektrum (TEY) an der Gd-M<sub>4,5</sub> Kante, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Die schwarzen Kreise entsprechen den Lorentzbreiten des (0 q<sub>m</sub> 0) Reflexes an der Gd-M<sub>4,5</sub> Kante bei einer Temperatur von 3 K und stimmen sehr gut mit den TEY-Absorptionsmessungen überein. Die Breite der Reflexe ist nicht nur ein Maß für den Absorptionskoeffizienten und steigt in der Nähe der Kanten an. Beide Signale sind absolut äquivalent zueinander. Das Absorptionsspektrum wird auch in den kleinsten Details durch die Lorentzbreite der Streureflexe wiedergegeben. Um derartige Spektren zu erhalten muss natürlich sichergestellt sein, dass die intrinsische Breite der Beugungsreflexe klein ist gegenüber dem Absorptionskoeffizienten.

## **Teil III**

# **Ordnungsphänomene in Übergangsmetalloxiden**



# Elektronische Ordnungsphänomene in Übergangsmetalloxiden

Kristalle werden über ihre Symmetrien definiert, also über die räumliche Struktur der Atome und Moleküle. Neben dieser rein geometrischen Anordnung der Atome weisen viele Materialien zusätzliche Ordnungszustände auf, die direkt auf die Eigenschaften der beteiligten Atome und Moleküle zurückzuführen sind. Ladungs- und Orbitalordnungen sowie elektrische oder magnetische Ordnungsphänomene können eine Folge dieser Eigenschaften sein, die zur Verringerung der Kristallsymmetrie führen.

Oxidische Materialien haben in den letzten Jahrzehnten deutlich an Bedeutung in der Material- und Grundlagenforschung gewonnen. Sie gehören zu der wichtigsten Stoffklasse in der unbelebten Natur und ihre Anwendung im industriellen Bereich steigt beständig. Elektronische Korrelationen können zum Beispiel zu interessanten Eigenschaften wie Hochtemperatur-Supraleitung (HTC), Metall-Isolator-Übergänge oder kolossalem Magnetwiderstand führen. Keramische Hochtemperatur-Supraleiter, wie die in dieser Arbeit untersuchten Kuprate, zeigen außer der supraleitenden Phase auch andere Eigenschaften und Ordnungsphänomene, die noch nicht vollständig erklärt werden können.

Auch der Paarungsmechanismus der Elektronen in der supraleitenden Phase in HTC-Materialien wird immer noch kontrovers diskutiert. Dadurch rücken auch die anderen Eigenschaften und Phänomene in das Blickfeld der Forschung um eventuelle Zusammenhänge besser zu verstehen.

Ein Ordnungsphänomen, welches auch in dieser Arbeit explizit untersucht wurde, ist die Bildung von Spin- und Ladungsdichtewellen im Bereich der supraleitenden Phase in einigen Kupraten. Bei diesen Dichtemodulationen, auch bekannt als Streifen (*stripes*), handelt es sich um ein elektronisches Ordnungsphänomen, das zu einer Separation der Ladungsträger in einer zweidimensionalen Struktur führt. Die Zusammenhänge mit der supraleitenden Phase sind bis jetzt nicht vollständig verstanden. Ebenso wie die supraleitende Phase zeigen die Streifenordnungen eine ähnliche Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte, die in den Kupraten durch Dotierung beeinflusst werden kann. Beobachtet wird immer wieder eine gegensätzliche Korrelation der Ordnungstemperaturen beider Phänomene in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdotierung. Eine optimale Dotierung für die Ausbildung einer Streifenordnung führt zu einer Unterdrückung der supraleitenden Phase. Das Ordnungsphänomen der Ladungstreifen wird im zweiten Teil dieses Kapitels noch ausführlicher diskutiert. Mittels resonanter Röntgenstreuung wurden dabei zwei unterschiedliche Kuprate, das älteste bekannte HTC-Material  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) und  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LESCO), untersucht.

Oxidische Materialien können auch andere, für technologische Anwendungen interessante, Eigenschaften aufweisen. Eine davon ist die Kopplung von verschiedenen ferroischen Ordnungen in der gleichen Phase. In den letzten Jahrzehnten hat sich, um diese Eigenschaft besser zu beschreiben, der Begriff multiferroisch etabliert.

Die Kopplung von ferromagnetischer und ferroelektrischer Ordnung ist dabei besonders vielversprechend, da sie es zum Beispiel ermöglicht durch externe elektrische Felder eine Magnetisierung zu schalten. Für Materialien mit diesen Eigenschaften könnten sich in der Anwendung vielfältige Verwendungen ergeben. Von der Speichertechnologie und Sensortechnik bis hin zur Optik und Elektronik sind die unterschiedlichsten Anwendungsszenarien denkbar. Eine eigene Klasse dieser Multiferroika sind die vor kurzem entdeckten Systeme, die durch eine spezielle magnetische Ordnung (Spin-Spirale) eine induzierte ferroelektrische Polarisierung aufweisen, wie zum Beispiel einige Seltenerd-manganate. Untersucht wurden in dieser Arbeit die Manganate  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$ . Durch den Einsatz von polarisierter resonanter Röntgenstreuung an den Mangan- $L_3$  und Seltenerd- $M_5$  Kanten war es möglich viele Informationen über die verschiedenen Phasen und ihre jeweiligen magnetischen Ordnungen, die sich bei tiefen Temperaturen ausbilden, zu gewinnen. In  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$  ist es sogar gelungen, innerhalb der ferroelektrischen Phase die Ordnung gezielt durch Photonen zu manipulieren. Ein noch rudimentärer Schreib- und Leseprozess, der erfolgreich durchgeführt wurde, verdeutlicht anschaulich das enorme Potential, das multiferroische Materialien bieten. Diese Technik ermöglicht außerdem Ferroelektrizität in einem Streuexperiment zu detektieren.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Grundlagen der Multiferroika erläutert und die Ergebnisse der Untersuchung der Seltenerd-manganate diskutiert. Der zweite Teil beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften von löcherdotierten Kupraten. Fokussiert wird dabei das Phänomen der Streifenordnungen in den untersuchten Kupraten LESCO und LBCO. Das Phasendiagramm von LESCO konnte durch die gezielte elementspezifische resonante Röntgenstreuung an den Ladungstreifen deutlich erweitert werden und ermöglicht Rückschlüsse auf andere Systeme. Beobachtet wurde dabei unter anderem die bis dato höchste bekannte Übergangstemperatur für eine Ladungstreifenordnung in einem HTC-Kuprat. Sie setzt sich damit deutlich ab von den bisher bekannten Übergangstemperaturen der Spinordnung. Für eine solche Differenz in den Übergangstemperaturen gibt es bisher keine physikalische Grundlage und das Ergebnis wird kontrovers diskutiert.



## 5 Multiferroika

Landau und Lifshitz spekulierten 1959 in ihrem *Course of Theoretical Physics* über eine bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht beobachtete Kopplung zwischen elektrischen und magnetischen Feldern in einem Medium. Dzyaloshinskii postulierte im gleichen Jahr als Erster eine neue Art der Wechselwirkung von elektrischen und magnetischen Feldern in Materie [40]. Die eigentliche Erforschung der ferromagnetischen Ferroelektrika begann daraufhin hauptsächlich in der damaligen Sowjetunion [41] durch Substitution von diamagnetischen mit paramagnetischen Ionen in oktaedrischen Perowskit-Kristallen. Kurze Zeit später konnte diese vermutete Kopplung erstmalig experimentell bestätigt werden [42, 43].

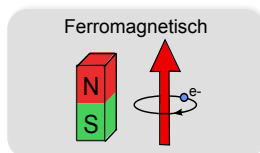
Ende der sechziger Jahre etablierte sich der Begriff ferroisch als Synonym für das Vorliegen einer beliebigen spontanen langreichweitigen Ordnung in einem Kristall [1] und damit auch der Begriff Multiferroika.

Ende des 20. Jahrhunderts war es ziemlich ruhig um die Erforschung multiferroischer Phänomene geworden. Das änderte sich 2003 schlagartig. In diesem Jahr wurden die ersten Dünnschicht-Multiferroika ( $\text{BiFeO}_3$ ) erfolgreich präpariert und zeigten im Vergleich zu ihren Verwandten aus massiven Einkristallen verstärkte multiferroische Eigenschaften [44]. Damit rückten multiferroische Materialien in den Fokus der IT-Branche, die nach Alternativen zur herkömmlichen Magnetspeichertechnologie sucht, die seit den letzten Sprüngen durch den GMR-Effekt und *perpendicular recording* langsam wieder eine Grenze in der möglichen Miniaturisierung erreicht hat. Multiferroische Materialien sind aus technologischer Sicht interessant, da sie es ermöglichen magnetische Speichereinheiten über elektrische Felder zu schreiben und auszulesen. Damit würden sie im Manipulationsprozess in Geschwindigkeitsregionen vorstoßen, die noch der konventionellen Kondensatorspeichertechnologie vorbehalten ist. Zusätzlich bietet ein gekoppelter ferroelektrischer und ferromagnetischer Zustand per Definition eine Verdopplung der Speicherdichte an, da er in theoretisch 4 separate Zustände geschaltet werden könnte ( $P^+M^\uparrow$ ,  $P^+M^\downarrow$ ,  $P^-M^\uparrow$ ,  $P^-M^\downarrow$ ). Bis jetzt sind solche Szenarien aber noch nicht realisierbar, da diese Phänomene meistens in Temperaturbereichen auftreten, die eine sinnvolle technologische Nutzung noch ausschließen oder die ferroischen Kopplungen sind zu schwach, um sie technisch verwerten zu können. Ein möglicher Lösungsansatz, der intensiv erforscht wird und auch erste Erfolge zeigt [45], ist die Komposition verschiedener Materialien in Verbundsystemen.

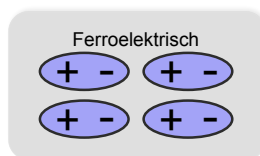
Neben den Dünnschicht-Multiferroika wurde 2003 mit  $\text{TbMnO}_3$  auch eine neue Klasse der Multiferroika entdeckt, die durch eine magnetische Ordnung (Spin-Spirale) eine induzierte elektrische Polarisation und damit Ferroelektrizität aufweist [6]. Diese Klasse der Multiferroika wird in den folgenden Kapiteln noch detaillierter erläutert, da die in dieser Arbeit untersuchten  $\text{REMnO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Gd}$ ) Verbindungen zur gleichen Gruppe gezählt werden können. Im folgendem Abschnitt werden die verschiedenen ferroischen Ordnungen vorgestellt und die Grundlagen der Ferroelektrizität und des Ferromagnetismus erläutert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den gekoppelten multiferroischen Ordnungen.

Ferroische Ordnungen zeigen im Allgemeinen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Erst beim Unterschreiten einer bestimmten Temperatur, auch Ordnungstemperatur genannt, bildet sich eine langreichweitige Ordnung, die die charakteristischen Eigenschaften des Materials grundlegend verändern können.

In den meisten Fällen bildet sich aber kein eindomäniger Zustand, der sich über den ganzen Kristall erstreckt, sondern eine komplexe Domänenstruktur, die einen energetisch günstigeren Zustand darstellt<sup>1</sup>. Eine Domäne definiert sich dabei über die räumliche Ausdehnung eines Ordnungszustandes. Das Auftreten neuer langreichweitiger Ordnungen in einem Kristall ist aber in manchen Systemen nicht auf ein einzelnes Ordnungsphänomen beschränkt. Es lassen sich verschiedene Zustände beobachten, die teilweise sogar gekoppelt in der gleichen Phase existieren. In diesem Fall spricht man von einem Multiferroikum. Die ferroischen Materialien werden in folgende Klassen eingeteilt [46]:



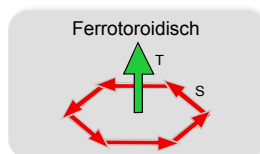
**Ferromagnetische** Materialien, die eine spontane Magnetisierung aufweisen und wo die Feldrichtung durch ein externes magnetisches Feld hysteretisch gedreht werden kann.



**Ferroelektrische** Materialien, die eine spontane elektrische Polarisation aufweisen, welche analog zum Ferromagnetismus über ein externes elektrisches Feld umpolarisiert werden können.



**Ferroelastische** Materialien, deren kristalline Struktur eine spontane Deformation aufweist, die über eine externe Kraft hysteretisch verformt werden kann.



**Ferrotoroidische** Materialien, deren magnetische Momente sich in einer kristallinen Einheitszelle einheitlich rechts- oder linksdrehend formieren und damit eine ferroische Ordnung aus magnetischen Wirbeln bilden.

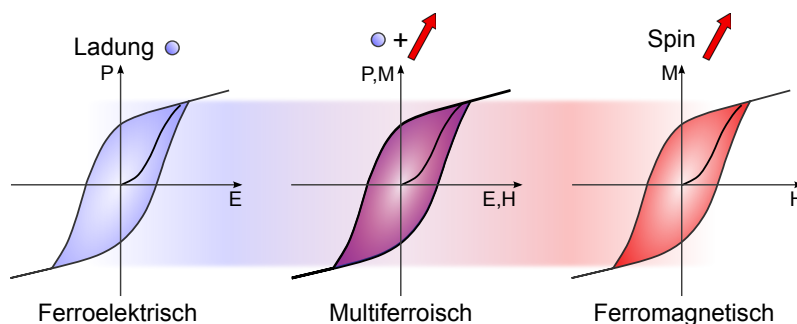
Umgangssprachlich bezieht sich der Begriff Multiferroika aber meistens auf die simultane Ausprägung von Ferroelektrizität und Ferromagnetismus, deren Eigenschaften und physikalische Ursachen im folgenden Abschnitt erläutert werden. Sie bilden die Grundlage zum Verständnis der schon angesprochenen, durch magnetische Spin-Spiralen induzierten, elektrischen Polarisation. Die Rolle der Perowskitkristallstruktur wird ebenso diskutiert und dient auch als Vorbereitung für den zweiten Teil dieses Kapitels, der sich thematisch mit den HTC-Kupraten auseinandersetzt.

<sup>1</sup>Die Form der Domänen wird durch die Minimierung der Gesamtenergie bestimmt. Im Falle einer zum Beispiel ferromagnetischen Ordnung setzt sie sich aus magnetischer Feldenergie, Austausch- und Anisotropieenergie zusammen.

## 5.1 Ferroelektrizität und Ferromagnetismus

Wenn bei einem Dielektrikum ein externes elektrisches Feld angelegt wird, induziert dieses eine Ladungsverschiebung und dem zur Folge ein Dipolmoment, das zur Polarisation des Materials führt. Neben dieser induzierten Polarisation existieren aber Materialien, die eine natürliche Polarisation aufweisen. Diese Materialien werden als Pyroelektrika bezeichnet.

Eine eigene Klasse der Pyroelektrika sind die sog. Ferroelektrika (FE). Sie sind gekennzeichnet durch einen Phasenübergang, bei dem das Material oberhalb einer bestimmten Temperatur paraelektrisch ist und unterhalb eine spontane Polarisation aufweist. Diese Temperatur wird als Curietemperatur  $T_C$  bezeichnet. Die langreichweitige Ordnung, also die Ausrichtung der lokalen elektrischen Dipolmomente in einer Richtung, sorgt für eine makroskopische Polarisation. Eine antiparallele Ausrichtung benachbarter Dipolmomente wird entsprechend als antiferroelektrisch bezeichnet.



**Abb. 5.1:** Die ferroelektrische und ferromagnetische Hysterese in der gleichen Phase definiert ein Multiferroikum [2].

Im Falle eines ferroelektrischen Materials mit einem mehrdomänigen Ausgangszustand ist die Polarisation  $P$  sehr gering. Unter dem Einfluss eines externen Feldes  $E$  vergrößern sich einzelne Domänen, die zu der externen Feldrichtung eine parallele Polarisation aufweisen. In einem idealen Kristall würde diese Vergrößerung in einem eindomänig polarisierten Kristall mit einer makroskopischen maximalen Polarisation resultieren (siehe Abb. 5.1 innere Kurve). Bei Abschaltung des externen elektrischen Feldes verbleibt eine spontane Polarisation im Material. Erst die Umpolung des externen elektrischen Feldes führt zurück zu einem mehrdomänigen Zustand und der Auslöschung der Polarisation. Die weitere Erhöhung des elektrischen Feldes erzeugt daraufhin wieder einen eindomänigen Zustand mit umgekehrter Polarisationsrichtung  $-P$ . Das gleiche Verhalten zeigen ferromagnetische Materialien, nur beobachtet man hier den Einfluss eines externen magnetischen Feldes  $H$  auf die Magnetisierung  $M$ .

Der mikroskopische Ursprung einer Magnetisierung ist grundsätzlich der Gleiche in allen ferroischen Materialien. Er beruht auf den teilbesetzten d- und f-Schalen der Übergangsmetalle oder Seltenerdionen und den jeweiligen lokalen Spins oder magnetischen Momenten der Elektronen. Die Austauschwechselwirkung zwischen den einzelnen Momenten führt dann zu einer magnetischen Ordnung.

**Tab. 5.1:** Übersicht bekannter Multiferroischer Materialien und ihrer spezifischen Übergangstemperaturen. Die unteren zeigen eine Ferroelektrizität, die durch eine magnetische Ordnung induziert wird, mit erheblich tieferen Übergangstemperaturen [2, 5, 49].

	$T_{\text{FE}}$ (K)	$T_{\text{M}}$ (K)	$P$ ( $\mu\text{Ccm}^{-2}$ )
BiFeO <sub>3</sub>	1103	643	90
YMnO <sub>3</sub>	914	76	6
GdMnO <sub>3</sub>	7	43	<0.01
TbMnO <sub>3</sub>	28	41	0.06
DyMnO <sub>3</sub>	18	39	0.2
Ni <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	6,3	9,1	0.01

Ferroelektrizität in einem Multiferroikum kann dagegen aus sehr unterschiedlichen Ursachen resultieren. Das bekannteste reine Ferroelektrikum ist BaTiO<sub>3</sub>. Der Ursprung der elektrischen Polarisation beruht, wie bei den meisten Ionenkristallen, auf einer Verschiebung des O<sup>2-</sup>-Untergitters. Ein bezeichnender Begriff für diese ferroelektrische Polarisation ist die *geometrische Ferroelektrizität*. Sie kann auch durchaus komplexere Formen annehmen. In YMnO<sub>3</sub> beruht die Ferroelektrizität nicht auf den magnetischen Momenten der Mn<sup>3+</sup>-Elektronen<sup>2</sup>, sondern auf einer Verdrehung des MnO<sub>5</sub>-Polyeders, um eine dichtere Packung der Kristallstruktur zu erreichen [47]. Durch diese Verdrehung nähern sich einige Y- und O-Atome und bilden Dipole, die durch die ungleichmäßige geometrische Verteilung eine Polarisation erzeugen.

Eine andere Variante der Ferroelektrizität beruht auf einer gegebenen *Ladungsordnung* im Kristall. Sie tritt am häufigsten bei Übergangsmetallverbindungen auf. Durch eine Ordnung der Ladungen kann ähnlich wie schon bei der *geometrischen Ferroelektrizität* eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes durch unterschiedliche Positionen und Bindungslängen eintreten [48]. Ebenso können in einer Verbindung Ionen mit unterschiedlicher Ladung oder auch Ionen unterschiedlicher Elemente eine elektrische Polarisation erzeugen. Neben der Geometrie und der Ordnung der Ladungen können auch *einsame* äußere s-Elektronenpaare Ferroelektrizität erzeugen. Dieser Effekt wird auch als *lone-pair* bezeichnet. Dabei ist die Lokalisierung des Elektronenpaares nicht mehr gleich verteilt und bevorzugt eine Seite, was die Bindung der anderen Seite verzerrt. Ein bekannter Vertreter dieser Ferroelektrizität ist BiFeO<sub>3</sub>. Das Bi<sup>3+</sup>-Ion besitzt zwei äußere 6s-Elektronen, die an keiner Bindung teilhaben. Die Richtung der Polarisation wird dabei durch die Ordnung dieser *lone-pairs* vorgegeben. All diese unterschiedlichen Formen der Ferroelektrizität besitzen eine Gemeinsamkeit, sie existieren unabhängig vom Magnetismus des Materials. Die Kopplung beider Effekte ist infolgedessen auch sehr schwach und vollzieht sich hauptsächlich über Gitterverzerrungen, also magnetoelastische Effekte.

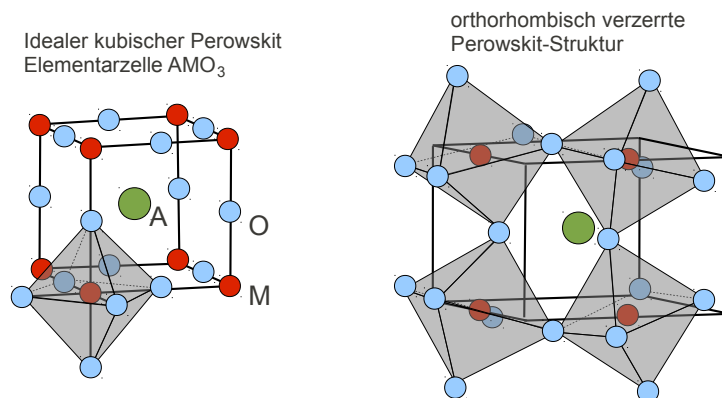
Eine andere Klasse, die erst vor kurzem entdeckt wurde, ist die der *Spin-Spiral* Multiferroika. Sie besitzen Phasen, in denen durch eine magnetische Ordnung (frustriertes Spin-System) eine ferroelektrische Polarisation erzeugt wird. Die Kopplung der magnetischen Momente und der elektrischen Polarisation ist somit auch sehr direkt und interessant für mögliche technologische Anwendungen. Ihre magnetischen und ferroelektrischen Phasen bilden sich aber erst bei sehr tiefen Temperaturen (siehe Tab. 5.1). Der erste Vertreter dieser neuen Gruppe von Multiferroika war das orthorhombische Perowskit TbMnO<sub>3</sub> [6]. Für das Verständnis der Spin-Spiral Multiferroika ist es wichtig mit der kristallinen Perowskit Struktur vertraut zu sein, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

<sup>2</sup>Bei tiefen Temperaturen ordnen auch die Mn-Spins und das ganze System wird multiferroisch.

## 5.2 Kristalline Ordnung: Perowskit

Oxide der Form  $AMO_3$  können in einer Vielzahl von verschiedenen Strukturen wie der kubischen und orthorhombischen Perowskitstruktur oder einer hexagonalen Struktur kristallisieren. Ein idealer Perowskit  $AMO_3$  wird wie folgt aufgebaut (siehe Abb. 5.2): Jedes Übergangsmetallion (M) ist in einer oktaedrischen Anordnung von sechs Sauerstoff Ionen (O) umgeben. Diese Oktaeder umschließen in einer kubischen Anordnung die großen metallischen Kationen (A).

In welcher Form eine  $AMO_3$  Verbindung kristallisiert, lässt sich in erster Näherung über geometrische Betrachtung der beteiligten Ionenradien bestimmen. Für einen idealen kubischen Perowskit sollte das Verhältnis von  $R_A + R_O$  zu  $\sqrt{2}(R_M + R_O)$  identisch eins sein. Mit abnehmendem Verhältnis der Radien setzt erst eine orthorhombische Verzerrung ein, die wiederum von einer hexagonalen Deformation der Perowskitstruktur abgelöst wird [50]. Die Seltenerd-manganate  $REMnO_3$  können anhand ihrer kristallinen Struktur in zwei Klassen eingeteilt werden, in die der orthorhombisch und der hexagonal verzerrten Perowskite. In einem orthorhombischen Manganat werden die  $MnO_6$ -Oktaeder durch den Jahn-Teller-Effekt entlang der Symmetrieachsen verzerrt und zueinander gekippt. Bei den in diesem Kapitel später diskutierten Kupraten zeigen sich ähnliche Verzerrungen der  $CuO_6$ -Oktaeder. Temperatur- und dotierungsabhängig sind unterschiedliche strukturelle Phasenübergänge zu beobachten, die auf orthorhombischen und tetragonalen Verzerrungen der Oktaeder beruhen.



**Abb. 5.2:** In der linken Abbildung ist die Elementarzelle eines idealen kubischen Perowskit  $AMO_3$  und in der rechten Abbildung eine orthorhombisch verzerrte Perowskit-Struktur skizziert. Die  $MnO_6$ -Oktaeder sind zueinander verkippt und rotiert.

Die  $REMnO_3$  Verbindungen sind mit ihrem kleiner werdenden Radius ( $Re^{3+}$ ) bei steigender Ordnungszahl ein gutes Beispiel für diese geometrische Näherung. Bis Dy kristallisieren sie in einer orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur. Ab Ho ist ein Wechsel zur hexagonalen Struktur zu beobachten [51].

Eine Perowskitkristallstruktur beinhaltet aber nicht automatisch eine ferroelektrische und ferromagnetische Ordnung, die in der gleichen Phase vorliegen. Es existieren hunderte magnetische und ebenso viele verschiedene ferroelektrische Perowskite. Aber eine Überschneidung beider Eigenschaften ist äußerst selten [52]. Empirisch lässt sich das recht einfach über die elektronischen Konfigurationen erklären. Konventionelle ferroelektrische Perowskite besitzen Übergangsmetallionen ( $Ti^{4+}$ ,  $Ta^{5+}$  usw.) mit einer unbesetzten d-Schale.

Diese  $d^0$  Konfiguration bedeutet nicht zwangsläufig, dass auch eine FE-Phase existiert. Es ist aber eine notwendige Voraussetzung. Eine mögliche Erklärung ist, dass die unbesetzten d-Zustände des Übergangsmetallions kovalente Bindungen mit den umgebenen Oxiden eingehen. Eine Verschiebung in Richtung eines oder mehrerer Sauerstoffatome kann energetisch günstiger sein [53]. Wenige starke kovalente Bindungen sind gegenüber vielen schwachen begünstigt. Anders ausgedrückt besitzt das Matrixelement aus der Hybridisierung der beteiligten d- und p-Orbitale keine lineare Abhängigkeit vom Abstand der Orbitale zueinander [52]. Wenn der Energiegewinn durch die Verschiebung aus der Ruhelage größer wird als die elastische Energie, wird eine ferroelektrische Ordnung bevorzugt. Für Magnetismus in Isolatoren müssen teilbesetzte äußere Schalen vorhanden sein, daher schließen sich Ferroelektrizität und Ferromagnetismus in den meisten Systemen gegenseitig aus. Sobald ein oder mehr Elektronen in der d-Schale Zustände besetzen, ist die Voraussetzung für ein magnetisches System unter Ausschluss einer FE-Phase gegeben. Bei einem gleichzeitigen Auftreten beider Eigenschaften in verschiedenen Untergittern existiert keine direkte Kopplung zwischen beiden Phänomenen.

Orthorhombisch stark verzerrte  $RE\text{MnO}_3$  Verbindungen wie  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{TbMnO}_3$  besitzen hingegen durch die große magnetische Frustration der Systeme bei tiefen Temperaturen eine magnetische Ordnung, die eine elektrische Polarisation verursachen kann.

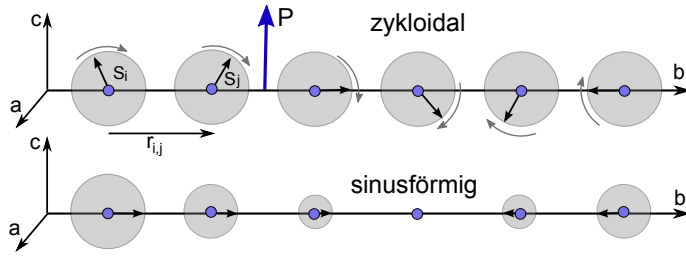
### 5.3 Ferroelektrizität durch magnetische Ordnungen

Das Vorhandensein einer magnetischen Ordnung ist nicht gleichbedeutend mit einer endlichen elektrischen Polarisation in einem Perowskit. Die Art der Ordnung und ihre Ausrichtung in Bezug zu den Kristallsymmetrien ist dabei entscheidend.

In orthorhombischen  $RE\text{MnO}_3$  wird durch die orbitale Ordnung der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen eine ferromagnetische in der a-b Ebene und eine antiferromagnetische Ordnung entlang der c-Achse bevorzugt. Die Ausgangsverbindung  $\text{LaMnO}_3$  zeigt dieses Verhalten. Eine Substitution von La mit zum Beispiel Tb oder Dy bewirkt durch die kleineren Ionenradien strukturelle Verzerrungen, die eine antiferromagnetische Wechselwirkung mit dem übernächsten Nachbarn in der a-b Ebene induzieren. Die ferromagnetische Ordnung in der a-b Ebene wird somit frustriert und unterhalb einer Temperatur von ca. 41 K entsteht in  $\text{TbMnO}_3$  eine inkommensurable magnetische Ordnung. Es bildet sich eine sinusförmige Spin-Dichte-Welle (SDW), bei der alle Spins entlang einer Richtung  $\mathbf{b}$  orientiert sind und bei dem ihr lokales magnetisches Moment periodisch variiert. Diese Form der magnetischen Ordnung generiert noch keine elektrische Polarisation. Sie ist zentrosymmetrisch. Erst ab einer Temperatur von ca. 28 K wechselt diese *sinusförmige* Ordnung in eine *zykloidale* Ordnung (b-c Ebene), die eine endliche elektrische Polarisation erzeugt. Mostovoy [54] und Katsura [55] nutzten unterschiedliche Ansätze bei der Beschreibung der durch eine zykloidale Spinstruktur erzeugten Polarisation. Sie kamen aber unabhängig voneinander zu den gleichen Ergebnissen. Der Polarisationsvektor  $\mathbf{P}$  ist proportional zu

$$\mathbf{P} \sim \sum_{i,j} \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j). \quad (5.1)$$

Der Vektor  $\mathbf{r}_{ij}$  verbindet die benachbarten Spins  $\mathbf{S}_i$  und  $\mathbf{S}_j$  (siehe Abb. 5.3). Über die Summe aller beteiligten Spins erhält man somit eine Polarisation parallel zur c-Achse.

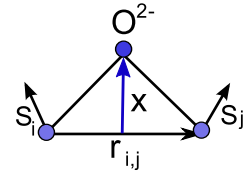


**Abb. 5.3:** Eine transversale zyklonale Spinanordnung entlang  $b$  generiert eine Polarisation entlang  $c$ . Eine sinusförmige Anordnung, bei der die Größe der Momente moduliert wird, ist zentrosymmetrisch und erzeugt keine Polarisation.

Dieser Effekt lässt sich auch durch eine inverse Dzyaloshinskii-Moriya (DM) Wechselwirkung verstehen [56], die eine relativistische Korrektur zum Superaustausch darstellt

$$H_{DM} = \mathbf{D}_{i,j} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j). \quad (5.2)$$

Der Dzyaloshinskii Vektor  $\mathbf{D}_{i,j} \propto \lambda \mathbf{x} \times \mathbf{r}_{i,j}$  ist proportional zum Spin-Bahn-Kopplungsparameter  $\lambda$  und hängt von der Position des  $O^{2-}$ -Ions zwischen den Metallionen ab. Das Vektorprodukt  $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$  in einer Spin-Spirale ändert sein Vorzeichen nicht für alle benachbarten Spinpaare. Die DM-Wechselwirkung verschiebt somit die negativen  $O^{2-}$ -Ionen in eine Richtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Spin-Spirale, die sich aus positiv geladenen  $Mn^{3+}$ -Ionen zusammensetzt. Daraus resultiert eine schwache ferroelektrische Polarisation  $\mathbf{P}$  senkrecht zur Ausbreitungsrichtung<sup>3</sup>. Andere Spin-Strukturen, wie zum Beispiel eine *helikale* (Schrauben) Anordnung, würden in dieser Darstellung keine Polarisation erzeugen, da  $\mathbf{r}_{ij} \parallel (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ . Eine helikale Struktur würde man in Abb. 5.3 erhalten, wenn die Spins in der  $a$ - $c$  Ebene rotieren mit der Rotationsachse in  $b$ -Richtung. Bei diesen Aussagen, auf der auch Gl. 5.1 beruht, muss man aber beachten, dass sie nur für einfach kubische oder tetragonale Kristallsymmetrien<sup>4</sup> gelten. Außerdem beruhen sie auf Spin-Dichte-Wellen, deren Spinrotationsachse ausgerichtet ist auf eine Kristallachse.

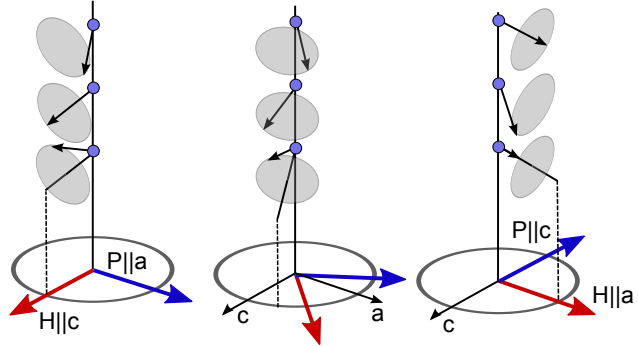


Die magnetischen Momente der Zykloiden lassen sich durch äußere magnetische Felder manipulieren, was durch die Kopplung auch eine Manipulation der elektrischen Polarisation bedeutet. Abb. 5.4 skizziert die Drehung einer Zykloiden unter dem Einfluss eines externen magnetischen Feldes  $\mathbf{H}$  durch die Zeeman-Kopplung. Abgebildet ist die konische Spinstruktur von  $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ , eine weitere Spinstruktur, die zu einer elektrischen Polarisation führen kann. Ein magnetisches Feld entlang der  $b$ -Richtung sollte keine Polarisation erzeugen (longitudinal konisch). Erst ein Feld entlang der  $c$ -Richtung generiert eine elektrische Polarisation parallel zur  $a$ -Achse (transversal konisch). Die gleichen Überlegungen sollten auch für  $TbMnO_3$  und  $DyMnO_3$  mit ihren ebenen zyklonalen Spinstrukturen gelten. Experimentell lassen sie sich aber nicht bestätigen. Beobachtet wird eine Neuorientierung, die mit steigender Feldstärke von  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$  zu  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{a}$  wechselt (Spin-Flop) [3, 4]. Interpretiert wird diese Beobachtung als ein Wechsel der Spin-Spiral-Ebene von  $b$ - $c$  zu  $a$ - $b$ . Eine Rolle scheinen bei diesem Wechsel neben den  $Mn$ -Momenten auch die  $4f$ -Momente der Seltenerdionen zu spielen [8].

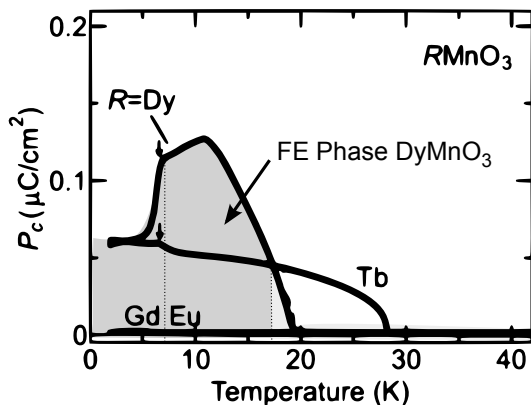
<sup>3</sup>Aus diesen Schlussfolgerungen lässt sich auch ableiten, dass ein inverser Effekt existieren müsste. Eine endliche Polarisation erzeugt eine zyklonale Spin-Spirale. Bestätigt wurde dieser Effekt an dünnen Mangan Filmen, bei denen man eine antiferromagnetische Ordnung erwarten würde aber eine zyklonale Ordnung beobachtet [57]. Die nötige elektrische Polarisation entsteht durch den Symmetriebruch an der Oberfläche.

<sup>4</sup>Zum Beispiel zeigen  $ACrO_2$  Verbindungen Ferroelektrizität, die durch eine helikale Spin-Spirale erzeugt wird [58].

**Abb. 5.4:** Die in diesem Beispiel durch eine konische zykloidale Spinstruktur erzeugte Polarisation  $\mathbf{P}$  kann durch ein externes magnetisches Feld  $\mathbf{H}$  gedreht werden. Eine  $90^\circ$  Drehung des externen magnetischen Feldes würde analog die Polarisation um  $90^\circ$  drehen [59].



Die schon angesprochene direkte Kopplung der ferromagnetischen und ferroelektrischen Struktur in Spin-Spiral Multiferroika ist im Vergleich zu klassischen Multiferroika sehr stark ausgeprägt. Eine technologische Anwendung ist durch die starke Kopplung auch vielversprechend, wird aber noch durch die benötigten tiefen Temperaturen behindert. Es sind bis jetzt noch keine Spin-Spiral-Multiferroika-Materialien bekannt, welche die gleichen Effekte auch bei Raumtemperatur zeigen<sup>5</sup>. Die Stärke der Polarisation, die durch einen Zykliden wie in  $\text{TbMnO}_3$  erzeugt wird, liegt generell zwei Größenordnungen unter konventionellen ferroelektrischen Materialien (siehe Tab. 5.1).



**Abb. 5.5:** Die ferroelektrische Polarisation  $\mathbf{P}$  der  $\text{RMnO}_3$  Verbindungen (Tb, Dy, Gd, Eu) ohne externes Magnetfeld, aufgetragen über der Temperatur aus Ref. [5].

der mögliche Einfluss der Dy-4f-Momente diskutiert. Dies war auch der Ausgangspunkt für die Untersuchungen der magnetischen 4f-Strukturen in dieser Arbeit. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Rolle der 4f-Momente bisher immer unterschätzt wurde und stellen teilweise auch die Dominanz der Mn-Spirale in Frage.

In Abb. 5.5 ist die Größe der spontanen Polarisation verschiedener Seltenerd-manganate über der Temperatur aufgetragen.  $\text{DyMnO}_3$  zeigt im Bereich der ferroelektrischen Phase einen sehr ausgeprägten Anstieg der Polarisation bis sie bei etwa 7 K wieder sprunghaft abnimmt. Im Vergleich zu  $\text{TbMnO}_3$  verdoppelt sich in diesem Bereich die Größe der Polarisation. Neben der spontanen Polarisation zeigt  $\text{DyMnO}_3$  auch einen kolossalen magnetodielektrischen Effekt. In einem kleinen magnetischen Feldbereich steigt die dielektrische Konstante auf über 500% an [5].

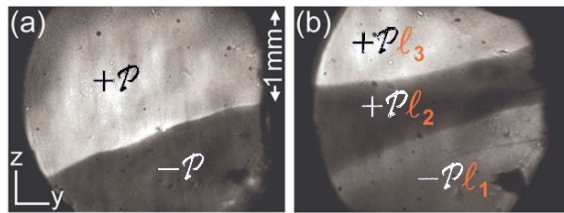
Durch diese Beobachtungen wurde das Alleinstellungsmerkmal der Mn-Spirale als treibende Kraft hinter der induzierten Ferroelektrizität immer wieder hinterfragt und

<sup>5</sup>Kupfer(II) Oxide, die auch häufig als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von HTC-Supraleitern eingesetzt werden, zeigen eine induzierte Ferroelektrizität schon ab  $T_C = 230$  K [60].



## 5.4 Domänen in Spin-Spiral Multiferroika

Für die Entwicklung einer multiferroischen Speichertechnologie ist es wichtig die spezifische Domänenstruktur zu verstehen. Neben der Größe und Stabilität der Domänen ist insbesondere die Beweglichkeit der Domänenwände, die einen Ordnungszustand einschließen, bei der Entwicklung von sog. Race-Track Speichern entscheidend. Über die unterschiedlichen Domänenstrukturen in Spin-Spiral Multiferroika ist sehr wenig bekannt. Optische Anregungen durch Second-Harmonic-Generation (SHG) belegen aber die Koexistenz von ferroelektrischen und ferromagnetischen Domänen [61] (siehe Abb. 5.6).



**Abb. 5.6:** SHG-Aufnahmen der ferroelektrischen (P) (a) und antiferromagnetischen (l) Domänen (b) in MnWO<sub>4</sub> bei einer Temperatur von 8 K [61].

In klassischen Systemen würden zwei 180° ferromagnetische Domänen durch eine Néel- oder Bloch-Wand getrennt werden. Die Néel-Wand würde analog zu einem Zykloiden eine lokale elektrische Polarisierung erzeugen<sup>6</sup>. Die Bloch-Wand entspricht einer helikalen Drehung. Über die Form einer Domänenwand, die zwei Zykloide-Domänen voneinander separiert, lässt sich nur spekulieren. Zwei ferroelektrische Domänen mit entgegengesetzter Polarisierung könnten sich aus zwei Zykloiden-Domänen zusammensetzen, die einen entgegengesetzten Drehsinn aufweisen. Der Übergang der Spinstrukturen und damit der Domänenwand könnte unterschiedliche Formen annehmen. Eine Drehung der Spins in der Rotationsebene des Zykloiden, analog zur Néel-Wand, würde zu einer Domänenwand aus rechts- und linksdrehenden magnetischen Wirbeln führen. Andere Möglichkeiten bieten sich, wenn die Zykloiden zueinander phasenverschoben sind oder der Spinübergang außerhalb der Zykloidebene realisiert wird.

In konventionellen Ferroelektrika ist unter tiefen Temperaturen eine Bewegung der Domänenwände kaum noch möglich [63]. Die Domänen gleichen einem eingefrorenen Zustand. Sehr hohe elektrische Felder oder lange Wartezeiten sind nötig um eine makroskopische Bewegung zu erzielen [64]. Dielektrische Messungen an DyMnO<sub>3</sub> [65] deuten an, dass sich multiferroische Domänenwände anders verhalten. Auch bei einer Temperatur von 5 K konnten keine eingefrorenen Zustände beobachtet werden. Die Relaxationsrate der Bewegung blieb auch bei diesen Temperaturen sehr hoch ( $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ ). Diese Beobachtung bezieht sich auf die Domänenwand zwischen zwei Zykloiden, die in unterschiedlichen Ebenen rotieren (Spin-Flop). Eine Simulation ergibt eine, im Vergleich zu konventionellen Ferroelektrika, sehr breite Domänenwand ( $\sim 20$  Einheitszellen). Dieser Umstand dürfte ebenso eine Erklärung für die hohe Mobilität der Domänenwände bei tiefen Temperaturen bieten. Die Breite der Domänenwand impliziert ebenfalls sehr großflächige Domänen. Vorausgesetzt, die Größe der multiferroischen Domänen in REMnO<sub>3</sub> skaliert ähnlich mit der Wandbreite, wie in BiFeO<sub>3</sub> beobachtet wurde [66].

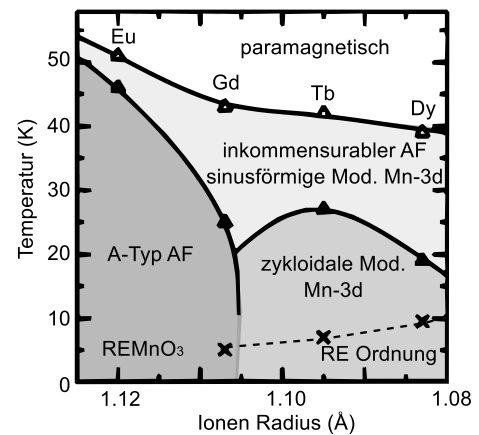
<sup>6</sup>Unter einem elektrischen Feldgradienten müssten sich die Néel-Wände verschieben lassen, je nach Ausrichtung und Polung des elektrischen Feldes. Diese Vermutung konnte 2007 auch bestätigt werden [62].

## 5.5 Orthorhombische Seltenerd-manganate

Die in dieser Arbeit untersuchten Seltenerd-manganate  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$  gehören zur Gruppe der orthorhombisch verzerrten Perowskite mit der Ursprungsverbindung  $\text{LaMnO}_3$ . Die  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder sind um die  $b$ -Achse verkippt und um die  $c$ -Achse verdreht (Gd $\text{FeO}_3$ -Typ Verzerrung). In dieser Konfiguration spaltet das 3d-Orbital der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in ein dreifach entartetes  $t_{2g}$ - und ein zweifach entartetes  $e_g$ -Orbital auf. Durch die Hund'sche Kopplung wird die  $t_{2g}^3 e_g^1$  Spin-Konfiguration bevorzugt. Eine orbitale Ordnung bildet sich unterhalb einer Temperatur von ca. 750 K durch den Jahn-Teller-Effekt [67]. Diese orbitale Ordnung ist vom  $(d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2})$ -Typ und führt mit der Superaustausch-Wechselwirkung unterhalb einer Temperatur von  $T_N = 140$  K zu einer A-Typ antiferromagnetischen Ordnung [68] (Abb. 5.8). Innerhalb der Ebene sind die Mn-Momente ferromagnetisch geordnet (NNN-J1), zwischen diesen Ebenen dominiert die antiferromagnetische Kopplung (NN-J2).

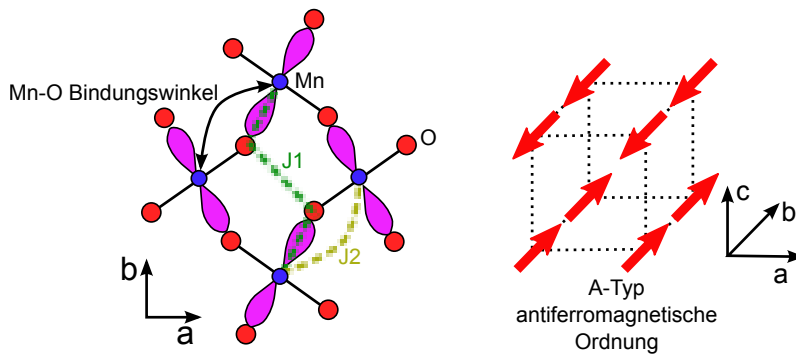
Bei Substitution von La mit anderen Seltenerdionen werden die orthorhombischen Verzerrungen verstärkt durch den kleineren Ionenradius. Mit abnehmendem Ionenradius wird auch der Mn-O-Mn Bindungswinkel kleiner, was dazu führt, dass die antiferromagnetische Ordnungstemperatur abnimmt. Das dazugehörige magnetische Phasendiagramm für  $\text{RE MnO}_3$  Verbindungen ist in Abb. 5.7 dargestellt.

**Abb. 5.7:** Das magnetische Phasendiagramm der  $\text{RE MnO}_3$  [69] in Abhängigkeit vom Ionenradius der Seltenerden (RE). Es lassen sich vier Bereiche separieren. Oberhalb der Néel Temperatur  $T_N$  (offene Dreiecke) sind alle RE-Manganate paramagnetisch. Unterhalb dieser Temperatur ordnen sich die Mn-Momente erst in einer inkommensurablen antiferromagnetischen Struktur mit einer sinusförmigen Modulation, die in eine zykloidale Modulation übergeht (gefüllte Dreiecke). Bei sehr tiefen Temperaturen wird eine zusätzliche Ordnung der RE-Momente beobachtet (Kreuze).



Mit immer weiter abnehmendem Ionenradius wird die magnetische Frustration des Spinsystems immer größer und wechselt ab Ho zu einer E-Typ antiferromagnetischen Ordnung. Im Übergangsbereich von Gd bis Dy bilden sich magnetische Modulationen, die eine direkte Folge dieser Frustrationen sind. Ab einer Temperatur von 40 K lässt sich kein Wechsel von einer paramagnetischen zu einer einfachen antiferromagnetischen Struktur mehr beobachten. Stattdessen entsteht eine antiferromagnetische Struktur mit einer inkommensurablen sinusoidalen Modulation der Mn-Momente entlang der  $b$ -Achse. Bei einer weiteren Temperaturverringerung ( $T < 25$  K) lässt sich ein zweiter magnetischer Phasenübergang beobachten, der außerdem zu einer ferroelektrischen Polarisation der Kristalle führt.

Die klassischen Mechanismen konnten lange Zeit nicht erklären, weshalb in diesen Materialien eine gekoppelte magnetische und elektrische Ordnung existiert. Erst durch Untersuchungen mit Neutronen- und Röntgenstreuung gelang es, die magnetische Ordnung als Ursache der ferroelektrischen Polarisation zu identifizieren [48, 70–73]. Die Bildung einer ferroelektrischen Phase wird in  $\text{TbMnO}_3$  und  $\text{DyMnO}_3$  auf eine zykloidale Modulation der

**Abb. 5.8:**

**Links:** Die orbitale Ordnung in TbMnO<sub>3</sub> [37].

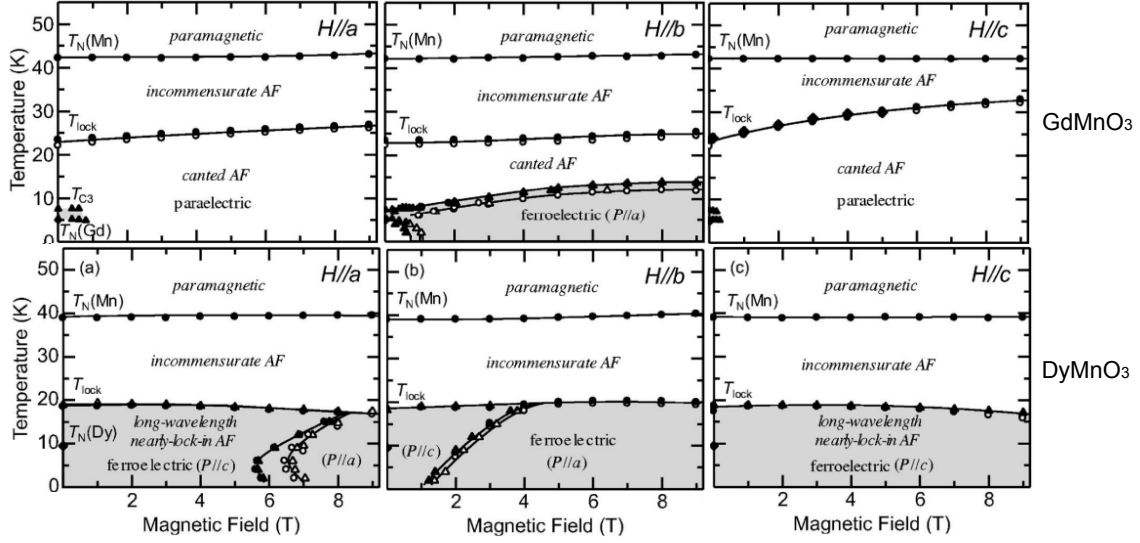
**Rechts:** Eine A-Typ antiferromagnetische Ordnung.

Mn-3d Spins zurückgeführt. Sie gehören somit zur Klasse der Spin-Spiral Multiferroika. Zu Beginn dieser Arbeit waren die magnetischen Strukturen von GdMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub> im Gegensatz zu TbMnO<sub>3</sub> noch nicht sehr detailliert untersucht. Vergleichbare Experimente mit Neutronenstreuung sind wegen des hohen Absorptionsquerschnitts für thermische Neutronen von Dy und Gd nur schwer zu realisieren. Der Absorptionsquerschnitt für Dy(Gd) ist um den Faktor 52(1503) größer als für Tb [9]. Um den hohen Absorptionsquerschnitt für natürliches Dy abzuschwächen wird in polykristallinen Proben teilweise mit dem Isotop <sup>162</sup>Dy gearbeitet, welches einen deutlich kleineren Absorptionsquerschnitt aufweist [49]. Aus diesen Gründen konnten vermutlich bisher auch keine Erfolge in der magnetischen Strukturbestimmung von GdMnO<sub>3</sub> mit Neutronenstreuung erzielt werden<sup>7</sup>. Komplementäre Methoden wie die Röntgenstreuung und vor allem die resonante magnetische Röntgenstreuung können deshalb nützlich sein, um weitere Informationen über die vielfältigen magnetischen Ordnungen zu sammeln.

Die magnetische Struktur in DyMnO<sub>3</sub> scheint mit der Struktur in TbMnO<sub>3</sub> vergleichbar zu sein. Oberhalb der Néel Temperatur  $T_N = 39$  K liegt eine paramagnetische Verbindung vor. Unterhalb dieser Temperatur ordnen sich die Mn-3d-Momente auch in einer antiferromagnetischen Struktur mit einer sinusförmigen Modulation der Momente entlang der b-Achse, die in Streuung zu einem inkomensurablen Überstrukturefflex führt [51, 69, 74]. Ab einer Temperatur  $T_{FE} \sim 18$  K bildet sich eine ferroelektrische Phase, die eine spontane Polarisation entlang der c-Richtung entwickelt [5]. Diese Ferroelektrizität wird analog wie in TbMnO<sub>3</sub> auf eine zykloidale Ordnung der Mn-3d Spins zurückgeführt (b-c Zyklloid). Im Vergleich zu TbMnO<sub>3</sub> ist die sich aus der zykloidalen Ordnung entwickelnde elektrische Polarisation aber deutlich größer. Diese Erhöhung wird immer wieder mit einer zusätzlichen Ordnung der Dy-4f-Momente in Verbindung gebracht [49, 69, 75]. Anomalien in der Dielektrizitätskonstante, der Polarisation und in den Intensitäten der Streureflexe belegen, dass unterhalb von 7 K ein weiterer magnetischer Phasenübergang existiert, der vermutlich mit einer zusätzlichen langreichweitigen Ordnung der Dy-4f-Momente zusammenhängt. Dass die Dy-4f Ordnung auch eine sinusoidale Modulation entlang der b-Achse aufweist, konnte durch Experimente mit NS und RXS bestätigt werden [49]. Eine c-Komponente, die für eine b-c Dy-4f-Zykloide nötig wäre, wurde bisher nicht gefunden.

Feldabhängige Messungen ( $H \parallel a$ ,  $H \parallel b$ ) für DyMnO<sub>3</sub> zeigen ein vergleichbares anisotropes Verhalten wie TbMnO<sub>3</sub> (siehe Abb. 5.9) mit einem sehr ähnlichen Spin-Flop, der zu einer Richtungsänderung der spontanen Polarisation führt (von  $P \parallel c$  zu  $P \parallel a$ ).

<sup>7</sup>Für Untersuchungen mit Neutronenstreuung konnten aber Erfolge mit Gd dotierten TbMnO<sub>3</sub> Verbindungen wie Gd<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> erzielt werden [4].



**Abb. 5.9:** Magnetoelktisches Phasendiagramm von  $\text{GdMnO}_3$  und  $\text{DyMnO}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur und magnetischer Feldstärke für alle drei Kristallachsen. Der ferroelektrische Phasenbereich ist grau schattiert [69].

Die bisherigen Studien der magnetischen Strukturen in  $\text{GdMnO}_3$  ergeben noch kein abgeschlossenes Bild. Arima et al. beobachteten mit harter Röntgenstreuung eine inkomensurable Ordnung der Mn-Momente in einem Temperaturbereich von 43 bis 23 K [76]. Diese Beobachtung wurde in Analogie zu anderen  $\text{REMnO}_3$  als Übergang von einer antiferromagnetischen A-Typ Struktur in eine verkantete AF-Struktur der Mn-Momente unterhalb von 23 K interpretiert. Externe magnetische Felder (entlang der b-Achse) erlauben es, diese magnetische Struktur zu stabilisieren, was auch einen direkten Einfluss auf die Größe der induzierten ferroelektrischen Phase hat (siehe Abb. 5.9)

Über die magnetische Struktur der Gd-Momente ist noch weniger bekannt. Unterhalb von 6.5 K sollten sie sich ebenfalls in einer eigenständigen magnetischen Struktur ordnen [77]. Im Tieftemperaturbereich unterhalb von 10 K existiert aber mehr als ein magnetischer Phasenübergang. Dies konnten Feyerherm et al. durch resonante harte Röntgenstreuung an der Gd- $L_2$  Absorptionskante belegen [31]. Ohne ein externes Magnetfeld lassen sich in resonanter Streuung Überstrukturreflexe vom A- und F-Typ beobachten. Sie resonieren deutlich an der Gd-Kante und ihr Verhalten in den Polarisationsanalysen deuten auf einen magnetischen Ursprung, bei dem die Gd-Momente eher entlang der c-Achse orientiert sind. In den Temperaturabhängigkeiten dieser Überstrukturreflexe finden sich Anomalien in den Intensitäten, wenn die a-Achse senkrecht zur Streuebene liegt. Diese azimutale Abhängigkeit wird als anwachsende b-Komponente der Gd-Momente interpretiert. Die Anomalie liegt im Bereich von 5 bis 7 K, was in etwa dem Temperaturbereich entspricht in dem Kimura et al. [69] die Existenz einer, im Vergleich zu  $\text{TbMnO}_3$  und  $\text{DyMnO}_3$ , deutlich schwächeren ferroelektrischen Phase ( $P||a$ ) ohne externes magnetisches Feld belegen konnten.

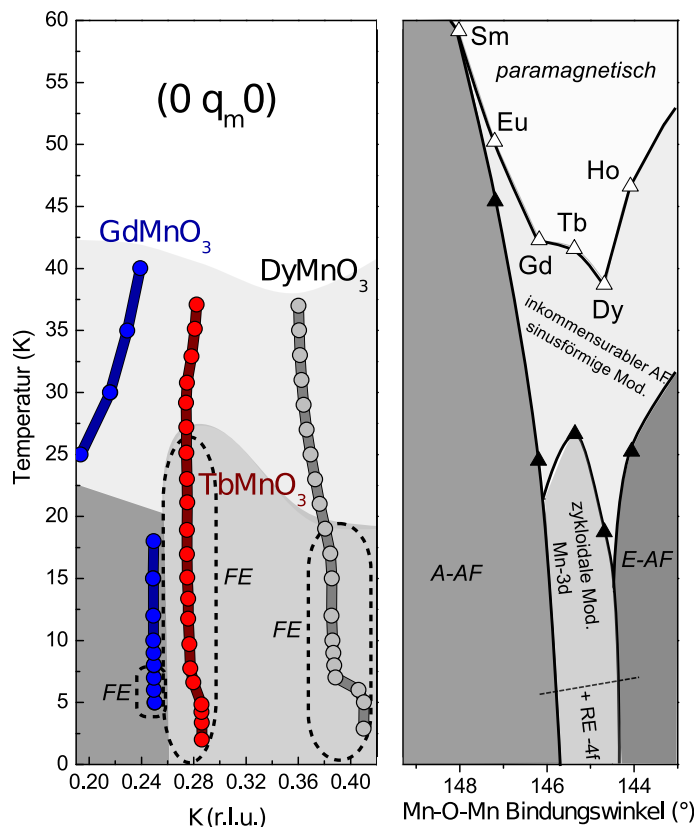
Die Ergebnisse der resonanten harten Röntgenstreuung deuten daraufhin, dass schon der obere Phasenübergang (7 K) mit einer einsetzenden Gd-Ordnung in Verbindung gebracht werden muss. Ein externes Magnetfeld ( $H \parallel b$ ) scheint die Gd-Ordnung zu stabilisieren, die wiederum die vermutlich zykloidale Mn-Ordnung stabilisiert. Die tatsächliche Ursache der ferroelektrischen Polarisierung ist aber immer noch nicht zweifelsfrei geklärt.

Der Einfluss der magnetischen Ordnung der 4f-Momente der Seltenerdionen auf die physikalischen Eigenschaften von  $GdMnO_3$  und  $DyMnO_3$  war zu Beginn dieser Studie noch unbekannt. Die hier durchgeführte Untersuchung mit resonanter elementspezifischer Röntgenstreuung wird zeigen, dass der Einfluss der magnetischen Struktur der 4f-Momente bisher unterschätzt wurde. Die Anomalien der ferroelektrischen Polarisierung in  $DyMnO_3$  lassen sich durch diese Studie auf eine zusätzliche zykloidale Ordnung der Dy-4f-Momente zurückführen. In  $GdMnO_3$  konnte außerdem erstmalig die Existenz einer zykloidalen Modulation der Mn-3d-Momente innerhalb des ferroelektrischen Phasenbereichs nachgewiesen werden.



## 6 Magnetische Ordnungen der $\text{REMnO}_3$

Unterhalb der Néel Temperatur  $T_N \sim 40$  K ordnen die Mn-3d-Momente in den  $\text{REMnO}_3$  (RE = Gd, Tb, Dy) Verbindungen in einer inkommensurablen AF-Struktur mit einer sinusoidalen Modulation der Momente. Die magnetische Umstrukturierung lässt sich in resonanter Röntgenstreuung an der Mn-L<sub>2,3</sub> Kante durch das Auftreten eines inkommensurablen Überstrukturefflexes belegen. Abb. 6.1 zeigt einen Vergleich der Seltenerdmandanganate  $\text{GdMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$  [8] und  $\text{DyMnO}_3$  und ihrer jeweiligen magnetischen Überstrukturefflexe  $(0\ q_m\ 0)$ . Abgebildet wurde die Position der Reflexe entlang  $(0\ K\ 0)$  als Funktion der Temperatur. Alle drei Verbindungen zeigen Verschiebungen des inkommensurablen  $(0\ q_m\ 0)$  Überstrukturefflexes entlang der K-Achse bis zum Erreichen des zweiten magnetischen Phasenübergangs, ab dem sich in  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{TbMnO}_3$  zusätzlich eine ferroelektrische Polarisierung ausbildet. Der jeweilige Verlauf im reziproken Raum der  $(0\ q_m\ 0)$  Reflexe spiegelt das bekannte magnetische Phasendiagramm wider [5].



**Abb. 6.1:** Die magnetischen Überstrukturefflexe  $(0\ q_m\ 0)$  für verschiedene  $\text{REMnO}_3$  Verbindungen (Gd, Tb [8], Dy) als Funktion der Temperatur. Auf der rechten Seite ist das zugehörige magnetische Phasendiagramm in Relation zum Mn-O-Mn Bindungswinkel aufgetragen [5]. Die Veränderungen der magnetischen Richtungsvektoren mit der Temperatur geben Einblicke in die zugrunde liegenden magnetischen Strukturen und ermöglichen einen visuellen Vergleich mit dem bekannten magnetischen Phasendiagramm. Zusätzlich wurden die Bereiche der ferroelektrischen Phasen (FE gestrichelt) in den Systemen hervorgehoben.

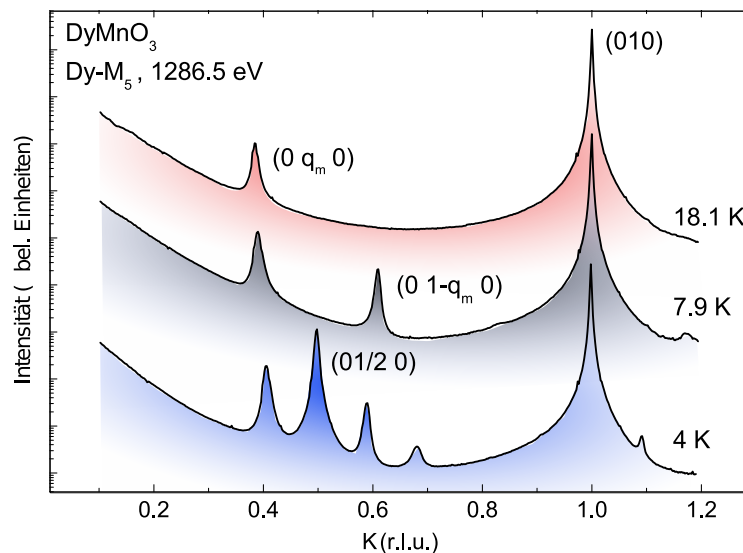
In der FE-Phase scheint die magnetische Struktur ein Stabilitätskriterium erreicht zu haben und die Inkommensurabilität des magnetischen  $(0\ q_m\ 0)$  Reflexes bleibt konstant. Erst ab sehr tiefen Temperaturen ( $\sim 5 - 7$  K) ist in TbMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub> wieder ein Sprung in der Position von  $(0\ q_m\ 0)$  zu beobachten. In diesem Temperaturbereich wird die eigenständige Ordnung der 4f-Momente bedeutsam. GdMnO<sub>3</sub> weist ein etwas abweichendes Verhalten auf. Der zweite magnetische Phasenübergang, welcher durch das Auftreten eines kommensurablen Überstrukturreflexes signalisiert wird, resultiert nicht direkt in einer ferroelektrischen Phase. Eine schwache ferroelektrische Polarisation bildet sich erst in einem sehr begrenzten Temperaturintervall zwischen 5 bis 7 K aus.

## 6.1 DyMnO<sub>3</sub> 4f-Ordnung

Mit weicher Röntgenbeugung bei einer Photonenenergie von 1286.5 eV an der Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante<sup>1</sup> ist man besonders sensitiv für eine Dy-4f-Ordnung. Diese Sensitivität zeigt sich in den Übersichtsscans, in denen sich eine ganze Reihe von Überstruktursignalen in den verschiedenen Tieftemperaturphasen von DyMnO<sub>3</sub> beobachten lassen (Abb. 6.2). Schon ab einer Temperatur von ca. 39 K lässt sich die Ausbildung eines inkommensurablen Überstrukturreflexes beobachten. Eine weitere Temperaturverringering führt zur Entstehung zusätzlicher Reflexe, die ein deutlicher Hinweis darauf sind, dass die zugrunde liegende magnetische Struktur der Dy-4f-Momente ein komplexes Wechselspiel durch die einzelnen magnetischen Phasen durchläuft.

Dass eine derart vielseitige magnetische Strukturbeobachtung für Streuung in der Dy-M<sub>5</sub> Resonanz möglich ist, wurde eigentlich gar nicht erwartet, da die magnetische Struktur vorwiegend durch die Mn-3d-Momente gegeben sein sollte.

**Abb. 6.2:** Die verschiedenen magnetischen Tieftemperaturphasen von DyMnO<sub>3</sub> und ihre jeweiligen Reflexe  $(0\ K\ 0)$  bei einer Photonenenergie in der Nähe der Dy-M<sub>5</sub> Kante. Um die im Gegensatz zum strukturellen  $(0\ 1\ 0)$  Reflex deutlich schwächeren magnetischen Reflexe hervorzuheben, wurde die Intensitätsachse logarithmisch skaliert.



<sup>1</sup>Resonante Streuung an der Dy-M<sub>5</sub> Kante ist dominiert von Dipolanregungen 3d→4f.



Der dominanteste Peak, ein struktureller Reflex bei  $(0\ 1\ 0)$ , lässt sich unverändert in allen Phasen beobachten. Dieser strukturelle Reflex ist eigentlich verboten und erhält nur durch die resonante Erhöhung seines Formfaktors einen detektierbaren Streukontrast<sup>2</sup>. Neben dem strukturellen Reflex lässt sich ab einer Temperatur von ca. 39 K ein inkommensurabler magnetischer Überstrukturefflex  $(0\ q_m\ 0)$  mit  $q_m \approx 0.39$  beobachten. Diese Temperatur entspricht den in der Literatur angegebenen Werten für den Phasenübergang von der paramagnetischen zur inkommensurablen antiferromagnetischen Struktur. Seine Position entlang K ist dabei identisch für Photonenenergien an der Mn-L<sub>2,3</sub> und Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante. Dass es sich tatsächlich um einen magnetischen Überstrukturefflex handelt, wird in der folgenden spektroskopischen Untersuchung noch deutlich.

Die identischen Übergangstemperaturen und Wellenvektoren implizieren ein kollektives Verhalten der Mn-3d- und Dy-4f-Momente in DyMnO<sub>3</sub> und widersprechen den bisherigen Erkenntnissen in der Literatur, die eine eigenständige Ordnung der 4f-Momente erst bei tiefen Temperaturen erwarten ließen. Diese Schlüsselbeobachtung war die Grundlage für die folgenden detaillierteren Untersuchungen der magnetischen Dy-4f-Strukturen.

## Charakterisierung der magnetischen 4f-Struktur

### 6.1.1 Spektroskopie an der Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante

Die Frage nach dem Ursprung der beobachteten Reflexe ist in resonanter Streuung entscheidend für die weiteren Untersuchungen und die Interpretation der daraus resultierenden Ergebnisse. Wie schon erläutert wurde, können in resonanter Streuung Überstrukturefflexe durch verschiedene Ordnungsphänomene zu den hier beobachteten Überstrukturefflexen führen (siehe S. 10, Gl. 1.9).

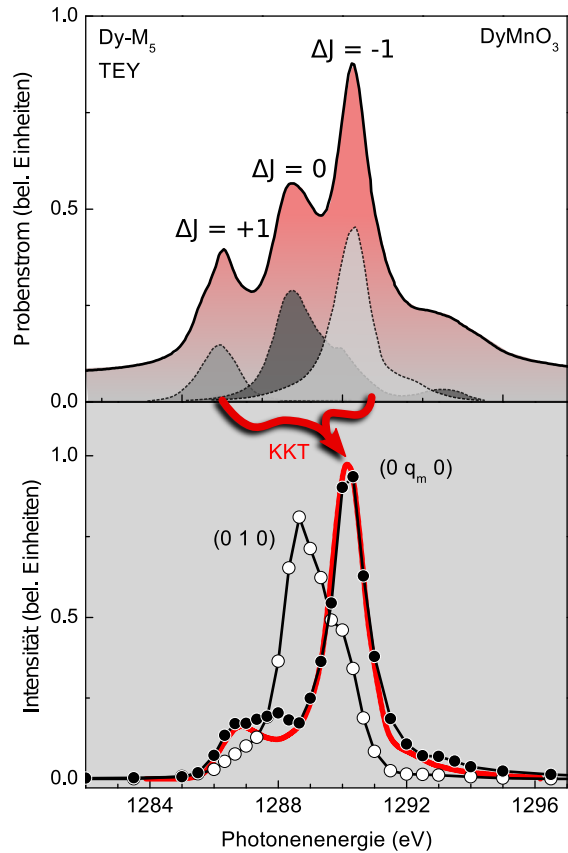
Um einen vermuteten magnetischen Überstrukturefflex von Ladungsordnung und orbitaler Ordnung zu unterscheiden, müssen die Reflexe zuerst spektroskopisch untersucht werden. Dazu wurden die Intensitäten der Reflexe bei verschiedenen Photonenenergien an der Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante bestimmt. Man erhält dadurch eine spektrale Verteilungsfunktion der einzelnen Reflexe, welche es ermöglicht, die resonanten Streuamplituden auf linear und zirkular dichroische Anteile zu überprüfen. Die theoretischen Grundlagen und das Verständnis dieser Methoden entwickelten sich aus den Experimenten an antiferromagnetischen Holmium Einkristallen [22, 78]. Holmium eignet sich durch seine fast perfekte helikale magnetische Struktur sehr gut als Referenzsystem und die Erkenntnisse lassen sich auch auf andere schwere Lanthanide wie Dy übertragen, die in komplexere Strukturen eingebunden sind.

In Abb. 6.3 ist ein Vergleich zwischen dem strukturellen  $(010)$  und den  $(0q_m0)$  Überstrukturefflex dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist das Absorptionsspektrum (TEY) von DyMnO<sub>3</sub> an der Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante aufgetragen.

<sup>2</sup>Das Auftreten eigentlich verbotener struktureller Reflexe ist eine Folge der Anisotropie, die das im resonanten Streuprozess angeregte Elektron wahrnimmt und eine Anisotropie des Suszeptibilitätstensors des Streufaktors bewirkt. Die Folgen dieser Anisotropie lassen sich nicht nur an verbotenen Reflexen beobachten. Die Polarisationsabhängigkeit der Absorptionsspektren im Nahkantenbereich lässt sich auf den gleichen Effekt zurückführen. Die Ursachen dieser Anisotropie können strukturell bedingt sein oder auf eine spezielle Ladungsverteilung zurückgeführt werden.

Das Dy-4f-Absorptionsspektrum zeigt einen fast atomaren Charakter und bildet sich aus drei Absorptionsspektren (grau [79]), welche den Dipol-Auswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 1$  entsprechen. In einem lokalen magnetischen Feld spalten diese Zustände wiederum auf und Übergänge mit  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  sind erlaubt. Die dominierenden Anteile im Absorptionsspektrum sind aber Übergänge mit  $\Delta J = -\Delta M_J$  [80]. Mit Gl. 1.9 können so die Resonanzspektren der Reflexe in Bezug zu dem Absorptionsspektrum nach dominierenden zirkular oder linear dichroischen Komponenten zerlegt werden<sup>3</sup>. Ein Vergleich des Absorptionsspektrums mit den Resonanzspektren, der vermuteten magnetischen ( $0\ q_m\ 0$ ) und strukturellen ( $0\ 1\ 0$ ) Reflexe von DyMnO<sub>3</sub>, ermöglicht dadurch eine eindeutige Zuordnung und ist unverzichtbar um die Herkunft der Überstruktureflexe zweifelsfrei zu verifizieren.

**Abb. 6.3:** Das Absorptionsspektrum (TEY bei  $T = RT$ , obere Abb.) von DyMnO<sub>3</sub> im Vergleich zu den Resonanzspektren (untere Abb.) der Reflexe ( $0\ q_m\ 0$ ) und ( $0\ 1\ 0$ ). Im Absorptionsspektrum wurden zusätzlich die theoretischen Anteile der Übergangswahrscheinlichkeiten grau gestrichelt eingezeichnet [79]. Im unteren Teil der Abb. wurden die Intensitäten ( $T = 3\ K$ ) der einzelnen Reflexe skaliert, um die unterschiedlichen Resonanzen besser darzustellen. Eine Zuordnung der Reflexe nach dominierendem linear ( $\Delta J = 0$ ) und zirkular ( $\Delta J = \pm 1$ ) dichroischem Charakter ist somit möglich. Der Ursprung des  $q_m$  Überstruktureflexes kann auf eine magnetische 4f-Ordnung zurückgeführt werden. Eine KKT (rote Kurve) der theoretischen zirkular dichroischen Anteile bestätigt dieses Ergebnis.



Im unteren Teil der Abb. 6.3 sind die integrierten Intensitäten der Reflexe, absorptionskorrigiert über der Photonenergie an der Dy-M<sub>5</sub> Kante, aufgetragen. Die Intensität des ( $0\ 1\ 0$ ) Reflexes zeigt die stärkste Resonanz im Bereich des  $\Delta J = 0$  Übergangs und besitzt somit einen linear dichroischen Charakter ( $2F_0 - F_{+1} - F_{-1}$ ). Der ( $0\ q_m\ 0$ ) Reflex resoniert deutlich bei  $\Delta J = -1$ , was auf zirkular dichroische Eigenschaften schließen lässt ( $F_{+1} - F_{-1}$ ). Eine Kramers-Kronig-Transformation der zirkular dichroischen Anteile des Absorptionsspektrums bestätigt diese Interpretation (KKT rote Kurve). Dass diese anschauliche Interpretation und die daraus resultierende Zuordnung der Reflexe richtig ist, verdeutlichen auch theoretische Berechnungen der resonanten Streuamplituden für Ho ( $3d \rightarrow 4f$ ) [83]. Der ( $0\ q_m\ 0$ ) Peak ist in Resonanz an der Dy-M<sub>5</sub> Kante tatsächlich ein magnetischer Reflex, dessen Ursprung aus einer magnetischen Ordnung der Dy-4f Momente resultiert.

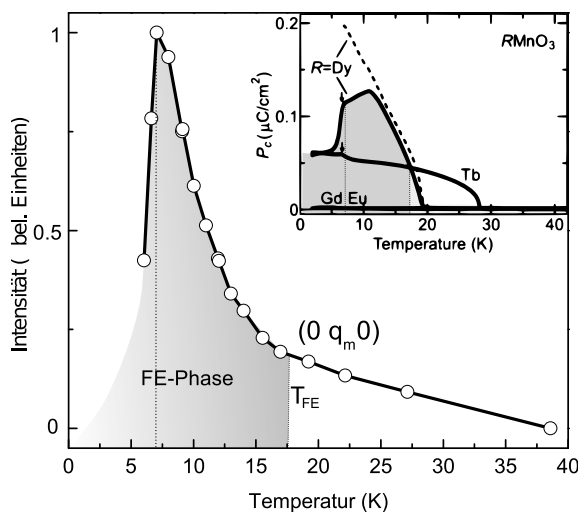
<sup>3</sup>Diese Zuordnung, also dass die Übergangswahrscheinlichkeit  $\Delta J$  an der M<sub>5</sub> Absorptionskante von einem  $\Delta M_J$  dominiert wird, ist eine Charakteristik der schweren Lanthanide [79, 81, 82].

Wie in Kapitel 5.3 schon erläutert wurde, beobachtet man in DyMnO<sub>3</sub> eine Anhebung der ferroelektrischen Polarisation in einem Temperaturbereich zwischen 7 und 17 K [5, 49]. Vermutungen, dass die Dy-4f-Ordnung zu dieser Verstärkung beiträgt, konnten bisher nicht bestätigt werden.

Wenn die magnetische Ordnung der Dy-4f-Momente zu dieser Anomalie beiträgt, müsste sich ein entsprechendes Verhalten des magnetischen Überstrukturefflexes  $q_m(\text{Dy})$  in seiner Temperaturentwicklung beobachten lassen.

### 6.1.2 Magnetische Ordnung und Ferroelektrizität

Im selben Temperaturbereich der beobachteten Anomalie der ferroelektrischen Polarisation findet man ein vergleichbares Verhalten in den integrierten Intensitäten des  $q_m(\text{Dy})$  Reflexes als Funktion der Temperatur (siehe Abb. 6.4). Beim Abkühlen der Probe steigt die Intensität ab einer Temperatur von  $\sim 17$  K erheblich an und erreicht ihr Maximum bei  $\sim 7$  K. Diese Temperaturen entsprechen den bekannten Phasenübergängen in DyMnO<sub>3</sub>.



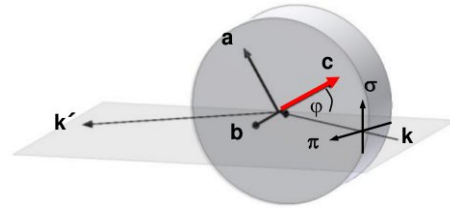
**Abb. 6.4:** Die Intensität des inkommensurablen magnetischen ( $0 q_m 0$ ) Reflexes (Dy-M<sub>5</sub>) als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich wurden Messungen der elektrischen Polarisation  $P_c$  entlang der  $c$ -Achse der REMnO<sub>3</sub> Verbindungen aus Ref. [5] in die Abbildung eingefügt. Die Anomalie in der Polarisation zeigt sich auch in den Intensitäten des magnetischen Reflexes in resonanter Streuung.

Die Anomalie in der ferroelektrischen Polarisation, verbunden mit einem ausgeprägten Anstieg in der Intensität des magnetischen Überstrukturefflexes in der Dy-M<sub>5</sub> Resonanz beim Erreichen der ferroelektrischen Phase, deutet auf eine ähnliche Modulation der Dy-4f- und Mn-3d-Momente, die in diesem Temperaturbereich zu einer Verdopplung der Polarisation führt. Der Überstrukturefflex  $q_m(\text{Dy})$  lässt sich aber auch schon außerhalb der ferroelektrischen Phase ab einer Temperatur von ca. 39 K beobachten. Für diese Beobachtung findet sich in TbMnO<sub>3</sub> kein entsprechendes Gegenstück [72, 84].

Die Ursache der Anomalie könnte demnach aus einem Wechsel der Dy-4f-Momentenrichtung resultieren. Oberhalb von 17 K sollen die 4f-Momente der sinusoidalen Modulation der Mn-3d-Momente folgen. Unterhalb von 7 K beobachtet man dagegen eine eigenständige Ordnung der Dy-4f-Spins, die mit einer sprunghaften Abnahme der ferroelektrischen Polarisation koinzidiert. Um dieses mögliche Szenario zu prüfen, bietet sich eine polarisationsabhängige Untersuchung des magnetischen Streureflexes in Form einer azimuthalen Studie für die Temperaturbereiche der verschiedenen magnetischen Phasen an.

### 6.1.3 4f-Momentenrichtungen in den magnetischen Phasen

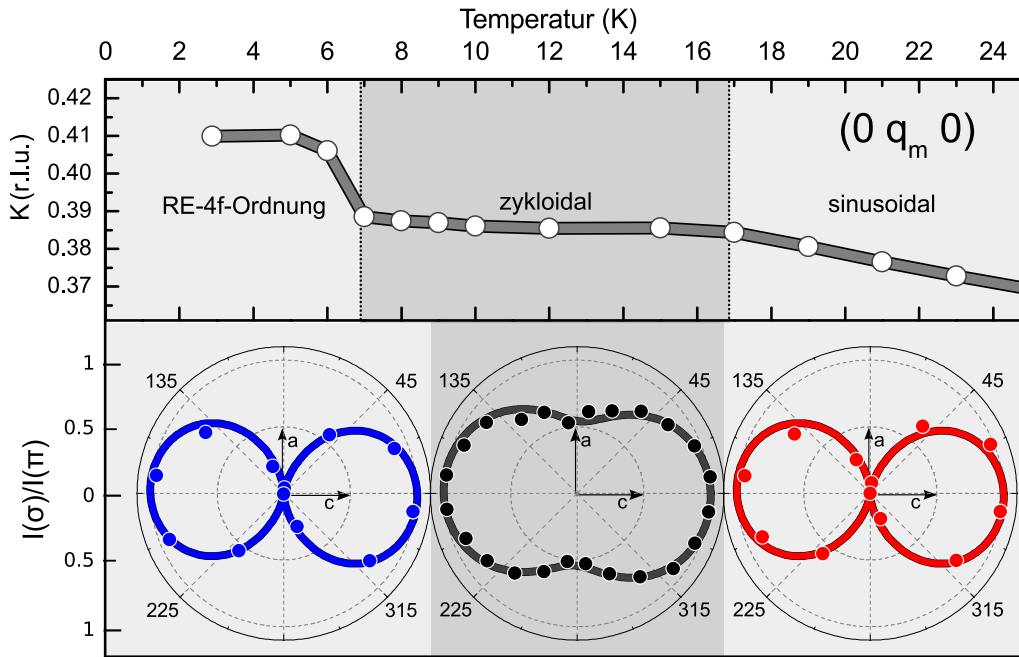
Um mehr Informationen über die möglichen 4f-Momentenrichtungen in den einzelnen magnetischen Phasen von DyMnO<sub>3</sub> zu erhalten wurde der magnetische Überstruktureflex auf seine Polarisationsabhängigkeit untersucht. Dafür wurde der azimutale Winkel ( $\phi$ ) der Probe kontinuierlich variiert und die jeweiligen Intensitäten des magnetischen Überstruktureflexes in resonanter Streuung (Dy-M<sub>5</sub>) mit vertikal polarisierten Photonen bestimmt. Wie in Kapitel 1.4 ausführlich erläutert wurde, lassen sich mit dieser Methode Informationen über die Momentenrichtungen der zugrunde liegenden magnetischen Struktur gewinnen.



Das Ergebnis dieser azimutalen Abhängigkeiten ist in Abb. 6.5 dargestellt. In den Polardiagrammen wurde die Intensität des magnetischen Überstruktureflexes bei einer Streuung mit vertikaler Polarisation ( $\sigma$ ) der Photonen an der Dy-M<sub>5</sub> Kante eingetragen. Die mit vertikaler Polarisation bestimmte Intensität wurde dabei auf die mit horizontaler Polarisation ( $\pi$ ) bestimmte Intensität des Reflexes normiert. Diese Normierung ist durch veränderte Probenpositionen bei Variation des azimutalen Winkels notwendig, um konsistente Ergebnisse zu erhalten, die unabhängig sind von eventuellen Kristallstrukturdefekten oder Probenoberflächeneinflüssen. Die im harten Röntgenbereich übliche Normierung auf die Intensitäten benachbarter struktureller Bragg-Reflexe ist im weichen Röntgenbereich häufig nicht möglich oder durch zu abweichende Winkelbereiche der Reflexe für die Normierung nicht zu empfehlen. Die so bestimmten Intensitätsverhältnisse des Überstruktureflexes zeigen ausgeprägte azimutale Modulationen, die mit den unterschiedlichen magnetischen Phasen variieren.

Im Temperaturbereich von 17 K bis 39 K findet man einen Knoten bei den Winkeln  $\phi = 90^\circ$  und  $270^\circ$ . Mit dem zirkular dichroischen Teil der Hannon Gleichung (siehe Gl. 1.10) wird deutlich, dass es sich nur um eine sinusoidale Modulation der Komponenten entlang der c-Achse handeln kann (rote Linie). Die azimutalen Winkel  $90^\circ$  und  $270^\circ$  entsprechen einer Probengeometrie, bei der die a- und b-Achse die Streuebene aufspannen. In resonanter magnetischer Streuung sind einfallende vertikal polarisierte Photonen aber nur sensibel für magnetische Momente, die in der Streuebene liegen. Der beobachtete Knoten ist somit ein eindeutiger Beweis dafür, dass nur eine modulierte Richtungskomponente entlang der c-Achse existiert. Die magnetische 4f-Ordnung verändert sich aber beim Erreichen der ferroelektrischen Phase ( $T < 17$  K). Der vorherige sichtbare Knoten wird aufgehoben mit endlichen Intensitäten des magnetischen Überstruktureflexes. Diese Beobachtung impliziert, dass in diesem Temperaturbereich zusätzliche Richtungskomponenten (a oder b) auftreten. Eine zusätzliche a Komponente würde aber bedeuten, dass bei den Winkeln  $\phi = 0^\circ, 180^\circ$  die Intensitäten  $I_\sigma/I_\pi < 1$  sind, was die Ergebnisse der azimutalen Abhängigkeiten des magnetischen Überstruktureflexes nicht bestätigen.

Es muss sich demnach um eine zusätzliche b-Komponente handeln, die für eine endliche Intensität bei den Winkeln  $\phi = 90^\circ, 270^\circ$  sorgt. Die einfachste Erklärung dieser azimutalen Abhängigkeit bietet eine zyklodale Modulation der Dy-4f-Momente in der b-c Ebene, wie sie auch in Kapitel 1.4 exemplarisch für  $\phi = 0^\circ, 90^\circ$  als Funktion des Streuwinkels  $\theta$  berechnet wurde. Durch diese magnetische Struktur würde sich auch die in DyMnO<sub>3</sub> beobachtete verstärkte ferroelektrische Polarisation im Temperaturbereich zwischen 7 und 17 K entlang der c-Achse erklären.



**Abb. 6.5:** Die azimuthalen Abhängigkeiten des magnetischen Überstrukture reflexes in der Dy-M<sub>5</sub> Resonanz. In den Polardiagrammen wurden die durch resonante magnetische Streuung bestimmten Intensitäten  $I_{\sigma}/I_{\pi}$  von  $(0 q_m 0)$  über dem Azimutalwinkel  $\phi$  aufgetragen. Beim Abkühlen der Probe lässt sich ab einer Temperatur von 17 K das Auftreten einer zusätzlichen Richtungskomponente beobachten, die unterhalb von 7 K wieder verschwindet. Um die einzelnen magnetischen Phasen optisch hervorzuheben wurde im oberen Teil der Abbildung die Position von  $q_m$  als Funktion der Temperatur eingezeichnet.

In diesem Bereich folgt die magnetische Struktur der 4f-Momente der zyklidalen Modulation der Mn-3d-Momente. Neben der b-c Mn-3d-Zykloide existiert somit parallel auch eine b-c Dy-4f-Zykloide. Simulationen (durchgezogene schwarze Linie in Abb. 6.5) einer solchen zyklidalen magnetischen Struktur der Dy-4f-Momente bestätigen die Messergebnisse. Diese zyklidale Struktur der Dy-4f-Momente lässt sich aber nur in einem Temperaturbereich von 7 K bis 17 K beobachten. Unterhalb von 7 K bildet sich, wie auch in anderen REMnO<sub>3</sub>, eine eigenständige Ordnung (AFM) der RE-4f-Momente. Beim Erreichen der Tieftemperaturphase ( $T < 7$  K) verhält sich DyMnO<sub>3</sub> wieder analog zu TbMnO<sub>3</sub> mit einer reinen Mn-3d-Zykloide. Die elektrischen Polarisierungen von DyMnO<sub>3</sub> und TbMnO<sub>3</sub> erreichen in diesem Temperaturintervall auch sehr vergleichbare Größen [5].

Die Ergebnisse der azimuthalen Abhängigkeiten, zusammen mit der beobachteten verstärkten Polarisation in DyMnO<sub>3</sub>, sind deutliche Indizien für die Existenz einer Dy-4f-Zykloide. Die zusätzlich auftretende b-Komponente in einem Phasenbereich mit erhöhter ferroelektrischer Polarisation spricht für eine Dy-4f-Zykloide. Einen vollständigen Beweis für eine zyklidale Ordnung der 4f-Momente lässt sich mit dem alleinigen Einsatz von linear polarisierten Photonen aber nicht erzielen<sup>4</sup>.

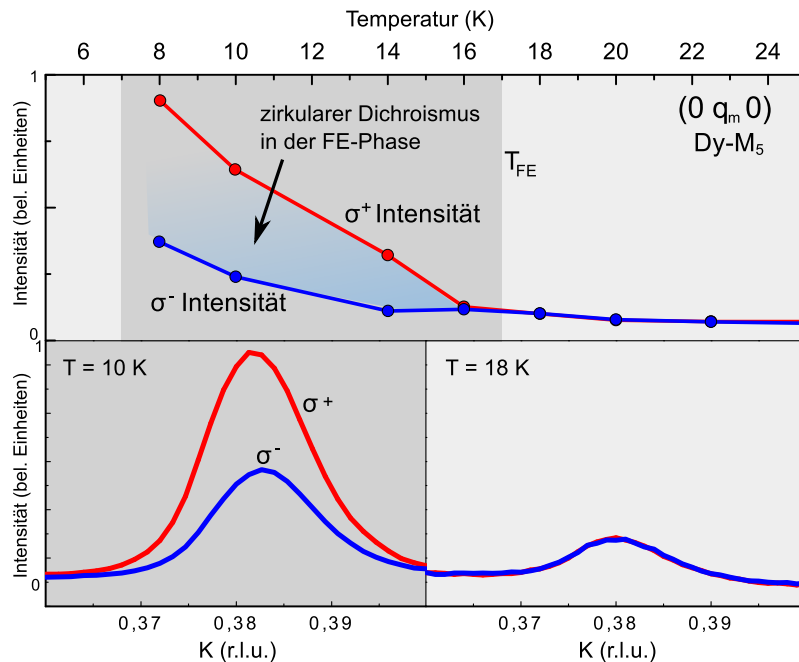
<sup>4</sup> Eine zyklidale Modulation ist die einfachste Erklärung der beobachteten azimuthalen Abhängigkeiten. Kompliziertere magnetische Ordnungen der 4f-Momente könnten aber ähnliche oder sogar identische Abhängigkeiten ergeben.

Wenn die 4f-Momente aber einer zyklidalen Modulation unterliegen, müssten sich Domänenbereiche mit unterschiedlichem Drehsinn der Zykloidenstruktur durch Röntgenstreuung mit zirkular polarisierten Photonen unterscheiden lassen. Fabrizio et al. demonstrierten diese Technik 2009 erfolgreich mit zirkular polarisierter nichtresonanter Röntgenstreuung [85] an der Mn-3d-Zykloide in TbMnO<sub>3</sub>. Der Streuprozess von links ( $\sigma^-$ ) und rechts ( $\sigma^+$ ) polarisierten einfallenden Photonen ist verknüpft mit dem Drehsinn des Zykloiden und sollte zu unterschiedlichen Intensitäten im magnetischen Streusignal von  $q_m$  führen, da sich die entsprechenden Strukturfaktoren ändern, wie in Kapitel 1.4 dargestellt wurde. Dieses Verhalten wird auch als zirkularer Dichroismus (CD) bezeichnet und sollte nicht mit XMCD verwechselt werden, bei dem es um lokale Absorptionseigenschaften und nicht um den Vergleich von Strukturfaktoren geht.

### 6.1.4 Zirkularer Dichroismus

Tatsächlich lässt sich ein zirkularer Dichroismus am magnetischen Überstrukturefflex in der FE-Phase nachweisen. Der zirkulare Dichroismus des magnetischen Überstrukturefflexes in der Dy-M<sub>5</sub> Resonanz ist in Abb. 6.6 als Funktion der Proben temperatur abgebildet.

**Abb. 6.6:** Zirkularer Dichroismus in der ferroelektrischen Phase von DyMnO<sub>3</sub> am magnetischen Überstrukturefflex ( $0\ q_m\ 0$ ). Das zur Erzeugung eines eindomänigen Zustandes notwendige externe elektrische Feld wurde beim Abkühlen der Probe mithilfe des Synchrotronstrahls erzeugt, siehe Abb. 6.7.



Man erkennt in Abb. 6.6 deutlich, dass der zirkulare Dichroismus erst beim Erreichen der zyklidalen ferroelektrischen Phase  $T_{FE} < 17$  K auftritt. Die integrierten Intensitäten des  $q_m$  Reflexes in resonanter Streuung (Dy-M<sub>5</sub>) mit links und rechts zirkular polarisierten Photonen zeigen deutliche Differenzen. Die aus der Hannon-Gleichung berechneten maximalen Asymmetrien bei einer Streuung mit zirkular polarisierten Photonen an einer zyklidalen Modulation werden fast erreicht. Die erzeugten Strukturen liegen mit maximalen Asymmetrien von  $\pm 40\%$  -  $50\%$  etwas unterhalb der theoretischen bei dieser Streugeometrie erwarteten  $\pm 60\%$  (siehe S. 13, Abb. 1.8). Dieser theoretische Maximalwert würde aber auch eine 100% Polarisation des Kristalls und identisch gewichtete b- und c-Komponenten voraussetzen.

Eine Differenzierung der magnetischen Domänen anhand des Drehsinns der Zykloiden ist somit möglich. Um diese Experimente durchführen zu können, muss in geeigneter Weise ein eindomäniger Zustand im untersuchten Probenbereich erzeugt werden. Das anschließende Kapitel gibt einen Einblick in die erforderlichen Techniken um zyklonale magnetische Domänen zu manipulieren. Die in dieser Arbeit angewandte Methode, die magnetischen Domänen direkt mit den Photonen des Synchrotronstrahls zu manipulieren, ist ein Novum bei der Untersuchung von multiferroischen Systemen und konnte schon erfolgreich auf andere Systeme übertragen werden.

### 6.1.5 Manipulation zyklonaler magnetischer Domänen durch Photonen

Domänenbereiche<sup>5</sup> mit gleichem Drehsinn der 4f-Zykloide müssten sich bei einer geeigneten Größe durch identische Asymmetrien in der Streuung mit links- und rechts zirkular polarisierten Photonen identifizieren lassen. Die Asymmetrie bezeichnet hierbei die Intensitätsdifferenz des magnetischen Streusignals für beide zirkularen Polarisierungen normiert auf ihren Betrag. Um ferroelektrische Domänen zu manipulieren, werden externe elektrische Felder benötigt. Einen Wechsel der ferroelektrischen Polarisationsrichtung durch eine Umpolung des externen elektrischen Feldes können mit einer Beobachtung des magnetischen Überstrukturefflexes mit zirkular polarisierter Röntgenstreuung nur erfolgreich sein, wenn der Drehsinn der vermuteten 4f-Zykloide mit der Polarisationsrichtung gekoppelt ist. Bei einer Spotgröße des Synchrotronstrahls im  $\mu\text{m}$  Bereich ist aber nicht zu erwarten, dass sich einzelne Domänen damit auflösen lassen.

Bei einer natürlichen, durch den Kristall bestimmten, Verteilung der ferroischen Domänen würde nur ein zirkularer Dichroismus messbar sein, wenn ein Ordnungstyp der magnetischen Struktur überwiegen würde. Um nun im zirkular dichroischen Signal verwertbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die Domänenbereiche erst gezielt vergrößert werden und eine Domänensorte muss dominieren. Eine Übersicht über die möglichen Methoden einen ferroelektrischen Kristall zu manipulieren ist in Abb. 6.7 dargestellt. Eine sehr einfache Methode besteht in der Möglichkeit, mittels eines externen elektrischen Feldes den Kristall vollständig in eine Richtung entlang der Polarisationsachsen zu polarisieren. Je nach Richtung des elektrischen Feldes sollte man so über dem gesamten Kristall einen konstanten zirkularen Dichroismus am magnetischen Überstrukturefflex  $q_m$  erhalten. In der Asymmetrie ausgedrückt, eine konstant positive oder negative Asymmetrie je nach Polarisationsrichtung.

Eine Manipulation bestimmter Bereiche auf dem Kristall ist aber so nicht möglich. Der Kristall könnte in diesem Experiment nur in zwei verschiedene Ordnungszustände geschaltet werden. Außerdem werden teilweise sehr hohe Spannungen benötigt. Eine andere Methode beruht darauf, starke lokale elektrische Felder auf dem Kristall zu erzeugen, zum Beispiel durch eine metallische Spitze, die in die Nähe der Oberfläche gebracht wird. Darüber können radiale elektrische Felder erzeugt werden. Eine noch elegantere Methode bei dem vorliegenden experimentellen Aufbau, die der metallischen Spitze sehr ähnelt aber eine Synchrotronstrahlungsquelle voraussetzt, macht sich eine physikalische Eigenschaft von DyMnO<sub>3</sub> bei tiefen Temperaturen zu Nutze. Die ferroelektrische Phase bei tiefen Temperaturen impliziert auch, dass DyMnO<sub>3</sub> in diesem Phasenbereich ein Isolator ist, was die Möglichkeit eröffnet über den photoelektrischen Effekt starke lokale elektrische Felder zu erzeugen (siehe Abb. 6.7 c).

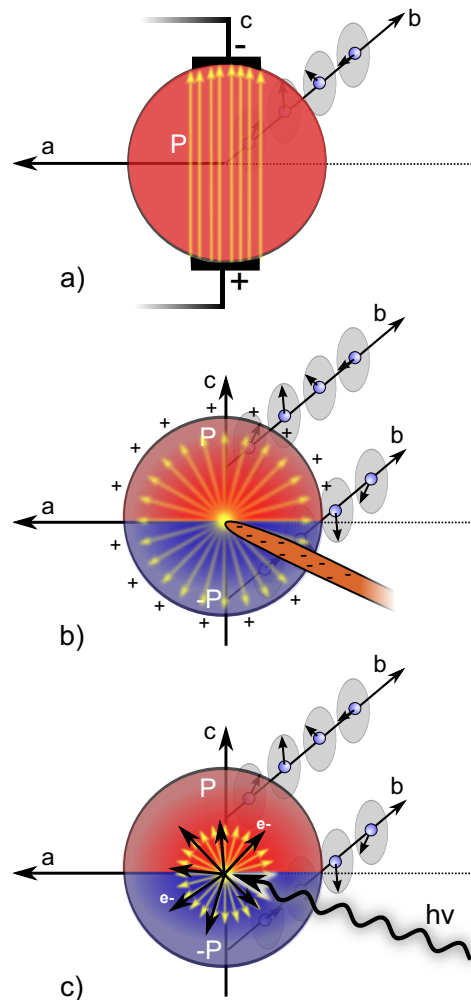
<sup>5</sup>Der Begriff der Domäne wird hier aus sprachlichen Gründen verwendet und bezeichnet in diesem Kontext Kristallbereiche mit einem überwiegenden magnetischen Ordnungszustand. Aussagen über einzelne Domänen oder sogar Domänenwände sind bei der gegebenen Ortsauflösung nicht möglich.

**Abb. 6.7:** Unterschiedliche Methoden um einen ferroelektrischen Kristall zu polarisieren.

a) Das Anlegen eines externen elektrischen Feldes entlang der Polarisationsachse  $c$  führt zu einem eindomänen Zustand in Abhängigkeit von der externen Feldrichtung.

b) Das externe elektrische Feld wird über eine Elektrode, die in die Nähe der Probenoberfläche geführt wird, generiert. Es bildet sich ein radiales elektrisches Feld (gelbe Pfeile), welches durch die eingeschränkte Polarisationsachse in DyMnO<sub>3</sub> den Kristall in zwei unterschiedlich polarisierte Bereiche aufspaltet, eine Methode, wie sie auch zum Verschieben von Domänenwänden eingesetzt wird [62].

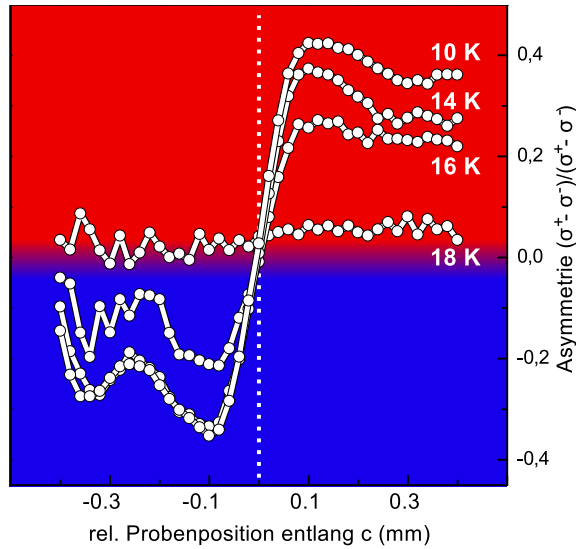
c) Statt einer Elektrode wird der Photonenstrahl der Lichtquelle (Synchrotron) eingesetzt, um über den photoelektrischen Effekt Elektronen aus dem Kristall zu lösen. In einem Isolator wird dadurch wieder ein radiales elektrisches Feld erzeugt, das den Kristall analog wie in b) in zwei Domänenbereiche separiert.



Man verwandelt das eigentliche Messwerkzeug, die Photonen des Synchrotronstrahls, in ein Manipulationswerkzeug. Wenn man eine bei tiefen Temperaturen elektrisch nicht leitende Probe wie DyMnO<sub>3</sub> in den Strahl bringt, werden über den photoelektrischen Effekt Elektronen aus dem Kristall gelöst. Dadurch wird im Spotbereich des Strahls eine starke Ladungsdifferenz zur Umgebung induziert, die zu einem radialen elektrischen Feld führt. Dieses radiale elektrische Feld müsste den Kristall entlang der  $c$ -Achse in zwei unterschiedlich polarisierte Bereiche aufteilen, da durch die Spin-Spiralen nur zwei Polarisationsrichtungen erlaubt sind. Wenn die Richtung der ferroelektrischen Polarisation nun mit dem Drehsinn der magnetischen Zykloide verknüpft ist, sollten sich unterschiedliche ferroelektrische Bereiche durch einen Vorzeichenwechsel in der Asymmetrie in der Intensität aus rechts und links zirkular polarisierten Photonen am magnetischen Reflex  $q_m$  auszeichnen. Einen Nulldurchgang in der Asymmetrie würde man exakt an der Position erwarten, bei der durch den photoelektrischen Effekt das radiale elektrische Feld induziert wurde. Voraussetzung ist ein ausreichend großer Photonenfluss, wie ihn eine Synchrotronstrahlungsquelle bietet, um genügend Elektronen aus dem Kristall zu lösen. Das radiale elektrische Feld wird sich hauptsächlich an der Oberfläche des Kristalls bilden, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer Energie und des Materials sehr begrenzt ist.



Diese Oberflächenbegrenzung der erzeugten Ladungsdifferenzen ist in diesem Fall aber von Vorteil, denn Streuung im weichen Röntgenbereich ist eine sehr oberflächensensitive Methode mit Eindringtiefen im nm Bereich. Dadurch wird sichergestellt, dass die magnetischen Domänenbereiche detektiert werden, die dem elektrischem Feld ausgesetzt waren. Um die Verteilung der ferromagnetischen Domänen entlang der FE-Polarisationsachse  $c$  zu bestimmen, wurde der Kristall entlang dieser Achse bewegt und die lokale Asymmetrie beim Abkühlen der Probe ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.8 dargestellt.



**Abb. 6.8:** Die Asymmetrieverteilung vom magnetischen Überstruktureflex  $q_m$  entlang der Polarisationsachse  $c$  für verschiedene Temperaturen. Der Kristall wurde entlang der  $c$ -Achse in zwei unterschiedliche polarisierte Bereiche aufgeteilt. Ein Nulldurchgang in der Asymmetrie entsteht exakt an der Stelle, bei der das radiale elektrische Feld beim Einkühlen der Probe generiert wird (gestrichelte Linie).

Das radiale elektrische Feld wurde an der relativen Probenposition Null (weiße gestrichelte Linie) durch den Synchrotronstrahl erzeugt. Die Asymmetrie und damit die Verteilung der zykloiden magnetischen Domänen benimmt sich exakt wie erwartet. Oberhalb der ferroelektrischen Ordnungstemperatur ist kein zirkularer Dichroismus entlang der Polarisationsachse zu erkennen. Die Asymmetrie ist nahezu Null. Erst bei der Unterschreitung der Ordnungstemperatur  $T_{FE}$  bildet sich eine Verteilung der ferromagnetischen Domänen, die durch das elektrische Feld erzeugt und durch die eine Polarisationsachse vorgegeben wird. Der eine Bereich zeigt eine positive Asymmetrie (rot) und der andere eine negative Asymmetrie (blau). Der Nulldurchgang befindet sich exakt an der Stelle, wo das radiale elektrische Feld erzeugt wurde.

In dieser Darstellung wurde nicht mehr die integrierten Intensitäten von  $q_m$  aufgetragen, sondern das Peakmaximum, während die Probenposition entlang der  $c$ -Achse variiert wurde. Bei der Bewegung der Probe entlang der FE-Polarisationsachse werden natürlich fortlaufend Photoelektronen aus der Probenoberfläche gelöst und weitere radiale elektrische Felder entlang der Achse erzeugt. Durch den Einsatz eines Absorbers (Al-Folie) im Strahl beim Detektionsprozess war es möglich, den Photonenfluss stark abzuschwächen und Daten mit einer hohen Reproduzierbarkeit zu erhalten. Zusätzlich zeigte sich in den Experimenten, dass das elektrische Feld, welches beim erstmaligen Unterschreiten der ferroelektrischen Ordnungstemperatur  $T_{FE}$  angelegt wurde, einen dominierenden Einfluss auf die multiferroische Domänenverteilung besitzt.

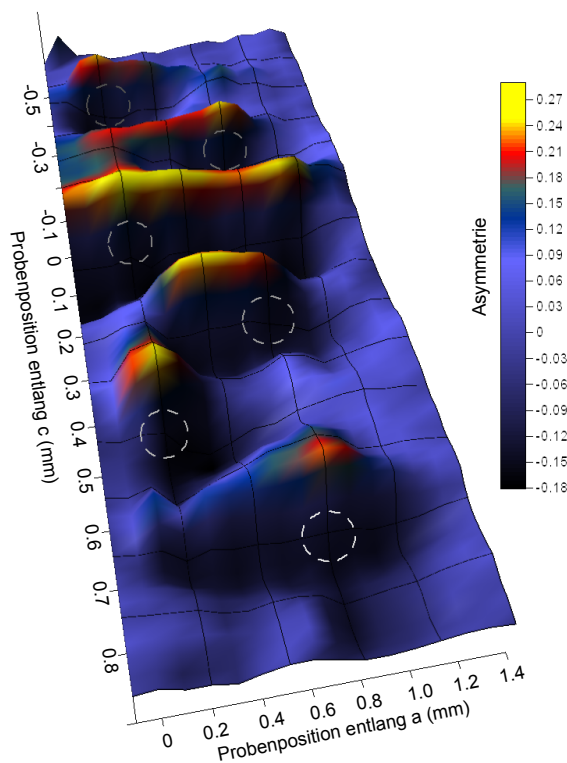
Die beobachtete Asymmetrieverteilung entlang der Polarisationsachse  $c$  ist keine spezifische Eigenschaft der Kristallposition. Nulldurchgänge in der Asymmetrie ließen sich an beliebigen Positionen entlang der  $c$ -Achse erzeugen. Interessant ist die Beobachtung, dass nur der Durchgang durch den Phasenübergang bei diesem Prozess entscheidend ist. Dabei ist es unerheblich, ob die volle Strahlintensität beim Abkühlen durch die ferroelektrische Phasenübergangstemperatur bei  $T_{\text{FE}} = 17$  K oder, ob sie beim Heizen durch den unteren Phasenübergang bei  $T_{\text{Dy}} = 7$  K angelegt wurde. Beide Prozesse erzeugten vergleichbare Asymmetrieverteilungen<sup>6</sup> im Kristall. Ein entscheidender Faktor scheint dabei zu sein, dass das externe elektrische Feld schon außerhalb der zyklidalen Phase generiert wird. Dieses Beobachtung ist verständlich, da es deutlich mehr Energie kostet eine schon ausgebildete multiferroische Domänenstruktur zu beeinflussen, als während des Umordnungsprozesses der magnetischen Struktur durch das elektrische Feld eine Vorzugsrichtung aufzuprägen. Diese Argumentation kann aber nur auf die Dy-4f-Zykloide angewandt werden. Die Mn-3d-Zykloide existiert auch unterhalb von 7 K und ist in diesem Temperaturbereich die einzige magnetische Ordnung, die für die Ausbildung der ferroelektrischen Polarisation verantwortlich gemacht werden kann. Die Strukturprägung bei Erwärmung würde somit implizieren, dass die 4f-Ordnung die eigentlich dominierende ferroische Ordnung ist und die Mn-3d-Zykloide sich dem Drehsinn der 4f-Zykloide unterordnen muss. Eine alternative Interpretation würde voraussetzen, dass die magnetische Ordnung der 3d- und 4f-Momente entkoppelt ist und ein unterschiedlicher Drehsinn der 3d- und 4f-Zykloide im gleichen Domänenbereich koexistieren könnte. Diese Interpretation ist durch die direkte Kopplung der ferroelektrischen Polarisationsrichtung mit dem Drehsinn der Zykloide aufgrund der inversen DM-Wechselwirkung aber äußerst unwahrscheinlich. Für ein umfassenderes Verständnis dieses beobachteten Effektes und des Tieftemperaturphasenübergangs sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Bei einer azimuthalen Kristalldrehung um  $180^\circ$  um die  $b$ -Achse wird die gemessene Asymmetrie entlang der  $c$ -Achse nicht verändert. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick etwas überraschend, da man bei einer  $180^\circ$  Drehung ein gespiegeltes Domänenbild erwarten würde. Diese gespiegelte Struktur erhält man auch, beachten muss man dabei, dass die Streuwahrscheinlichkeiten für links und rechts zirkular polarisiertes Licht sich bei einer Drehung der Zykloide entlang der  $b$ -Achse um  $180^\circ$  ebenso umkehren. Dieses Verhalten findet sich auch in der theoretischen Beschreibung der Intensität vom Streuwinkel  $\theta$  bei einer resonanten Streuung mit zirkular polarisiertem Licht an einer Zykloide. Die so erhaltene Asymmetrie kehrt sich um, je nachdem von welcher Seite an der Zykloide gestreut wird. Eine anschaulichere Beschreibung erhält man, wenn man sich auf die Richtung der ferroelektrischen Polarisation beschränkt. Eine Domänenstruktur, die sich nur in der Richtung der ferroelektrischen Polarisation entlang der  $c$ -Achse unterscheidet, ist durch eine  $180^\circ$  Drehung nicht zu unterscheiden ( $\leftarrow\rightarrow\curvearrowright\leftarrow\rightarrow$ ).

<sup>6</sup>Die Felderzeugung beim Kühlen der Probe, also der obere magnetische Phasenübergang, produzierten aber im Allgemeinen glattere und stärkere Asymmetrieverteilungen.

### 6.1.6 Zyklonale magnetische Domänen: Datenspeicher

Die technische Verwendbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse wurde mit der Erzeugung einer künstlich erzeugten magnetischen Domänenstruktur erprobt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.9 in einer dreidimensionalen Grafik dargestellt. Ziel war dabei die Simulation eines Schreib- und Leseprozesses für Informationseinheiten. Die weiß gestrichelten Kreise markieren die Punkte, an denen durch den Photonenstrahl ein lokaler Asymmetrienulldurchgang auf die ferroelektrische Struktur geprägt wurde.



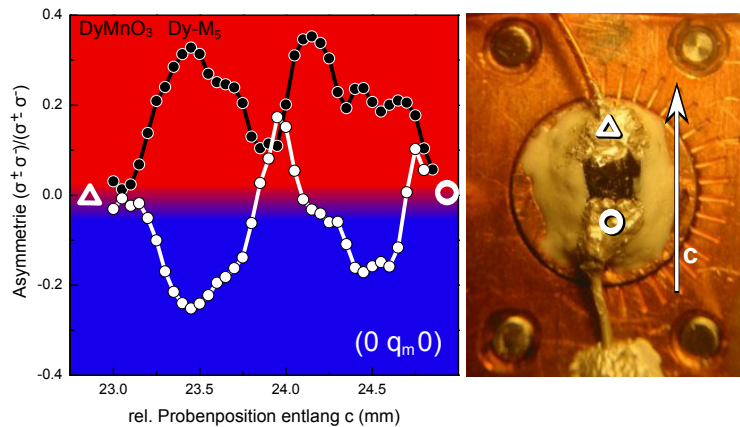
**Abb. 6.9:** 010101-101(1)10

Dreidimensionale Abbildung von künstlich erzeugten zyklonalen magnetischen Domänen. Die Größe der Asymmetrie ist farblich kodiert. Die gestrichelten Kreise markieren die Bereiche, in denen mit dem Synchrotronstrahl gezielt lokale radiale elektrische Felder erzeugt wurden, die eine Polarisierung der Umgebenden multiferroischen Domänen entlang der *c*-Achse bewirkten. Um mehrere Strukturen zu schreiben, wurde die Probe im Schreibprozess kurz bis zum ferroelektrischen Phasenübergang erwärmt und wieder abgekühlt. Die Speicherdichte entspricht etwa 3 Bit /mm<sup>2</sup>.

Realisiert wurden diese Schreibprozesse durch ein kurzes Erwärmen der Probe bis zur ferroelektrischen Übergangstemperatur  $T_{FE}$ , während die volle Strahlintensität vom Synchrotronstrahl ein radiales elektrisches Feld erzeugte. In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass jeder Schreibprozess (weißer Kreis) einen Nulldurchgang in der Asymmetrie zur Folge hat. Die Speicherdichte ist mit etwa 3 Bit/mm<sup>2</sup> natürlich noch fern jeder technologischen Verwendbarkeit<sup>7</sup>, aber die Möglichkeit, eine magnetische Domänenstruktur durch optische Mittel zu manipulieren und zu detektieren, ist bemerkenswert. Die Größe der Strukturen spiegelt auch sehr genau die beleuchtete Fläche ( $\sim 100 \times 300 \mu\text{m}$ ) im Schreibprozess wieder. Die Untersuchungen zeigten außerdem, dass für die Erzeugung der multiferroischen Domänenbereiche nicht unbedingt eine Photonenenergie an der Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante verwendet werden muss. Mit Photonenenergien von 200 bis 2000 eV ließen sich vergleichbare Ergebnisse erzielen.

<sup>7</sup>Die Speicherdichte aktueller Festplatten liegt in der Größenordnung von 500 Gigabit/Zoll<sup>2</sup>.

**Abb. 6.10:** Um die gesamte Kristalloberfläche in eine Richtung zu polarisieren wurde der Synchrotronstrahl außerhalb der Probe auf den umgebenen Silberleitkleber positioniert (Dreieck, Kreis).



Versuche eine ferroelektrische Polarisation des Kristalls durch ein externes elektrisches Feld zu erzeugen, waren nicht erfolgreich. Die maximale Spannung, die eingesetzt werden konnte (500 V / 1,4 mm), durch den experimentellen Aufbau beschränkt, scheint nicht ausreichend zu sein, um einen messbaren Einfluss auf die Größe der ferroelektrischen Domänen zu detektieren oder die Intensität des Synchrotronstrahls dominierte auch in abgeschwächter Form die Ergebnisse. Um einen mehr oder weniger eindomänigen ferroelektrischen Ordnungszustand über den gesamten Kristall zu erzeugen, wurde aus diesen Gründen wieder der photoelektrische Effekt ausgenutzt. Diesmal wurde aber der Photonenstrahl außerhalb des Kristalls auf den umgebenen Silberleitkleber positioniert. Dadurch wurde es möglich, den Kristall je nach Strahlposition nur in eine Richtung zu polarisieren (siehe Abb. 6.10). Die Asymmetrie entlang der c-Achse wechselt eindeutig ihr Vorzeichen und die sichtbare Struktur wird annähernd gespiegelt.

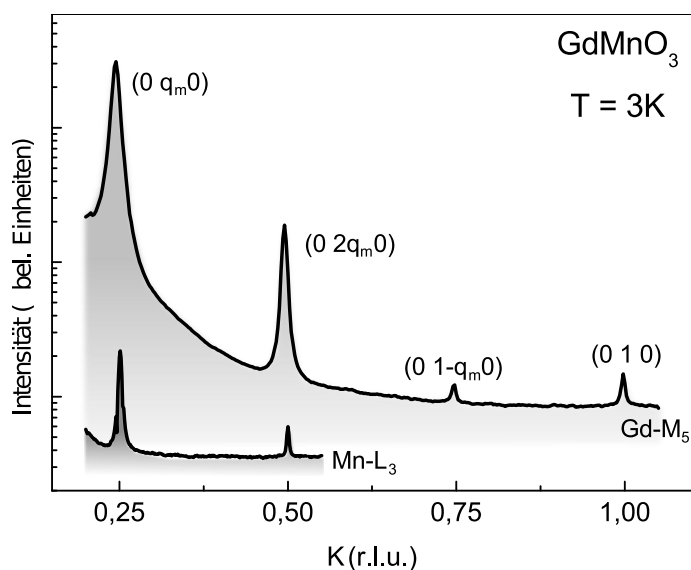
Diese Untersuchung ist ein schönes Beispiel für das Potential von multiferroischen Systemen und ihren Kopplungen. Eine magnetische Struktur, die eine elektrische Polarisation induziert, wurde über Photonen, die ein radiales elektrisches Feld erzeugen, manipuliert. Diese Manipulationen lassen sich durch den zirkularen Dichroismus am magnetischen Überstrukturefflex in der Dy-M<sub>5</sub> Resonanz wieder auslesen. Der zirkuläre Dichroismus entsteht dabei aus einer ungleichen Verteilung von multiferroischen Domänen mit entgegengesetztem Drehsinn ihrer magnetischen Spin-Spiralen. Die Existenz des zirkulären Dichroismus am magnetischen Überstrukturefflex zusammen mit den azimuthalen Abhängigkeiten ist ein eindeutiger Beleg für die Existenz einer b-c Zykloide der Dy-4f-Momente im Temperaturbereich zwischen 7 und 17 K.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an einem sehr verwandten Material werden im folgenden Kapitel diskutiert. GdMnO<sub>3</sub> mit seinem größeren Ionenradius der Seltenerde lässt sich nicht so einfach in die Verwandtschaft zwischen TbMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub> mit ihren magnetischen Spin-Spiralen einordnen. Der ferroelektrische Phasenbereich ist in einem magnetischen Nullfeld sehr klein und die daraus resultierende ferroelektrische Polarisation sehr gering. Eine zyklonale 4f-Ordnung ist in GdMnO<sub>3</sub> aufgrund der sehr schwachen ferroelektrischen Polarisation nicht unbedingt zu erwarten. Aber es existieren sehr deutliche Hinweise für die Existenz einer Mn-3d-Zykloide, die als Ursache der ferroelektrischen Polarisation angesehen werden muss.

## 6.2 Magnetische Strukturen in GdMnO<sub>3</sub>

Die Untersuchungen der magnetischen 4f-Struktur in DyMnO<sub>3</sub> haben deutlich gemacht, dass die 4f-Momente einen wichtigen Beitrag leisten für die multiferroischen Eigenschaften. Nach den wenigen Informationen, die über die magnetische Strukturen in GdMnO<sub>3</sub> bekannt sind, scheint die ferroelektrische Phase in diesem System nicht mit den Übertemperatur der Mn-3d-Ordnung zusammen zu fallen (siehe Abb. 6.1). Im Gegenteil, die ferroelektrische Phase bildet sich erst bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 7$  K) bei der ebenfalls eine 4f-Ordnung einsetzt. Dieser Phasenübergang wird daher mit einer einsetzenden Gd-4f Ordnung in Verbindung gebracht [31]. Die 4f-Strukturen könnten somit auch in diesem System eine wichtige Rolle spielen und es könnte sich um ein System handeln, dessen Ferroelektrizität nur durch die magnetische Ordnung der Gd-4f-Momente bedingt wird.

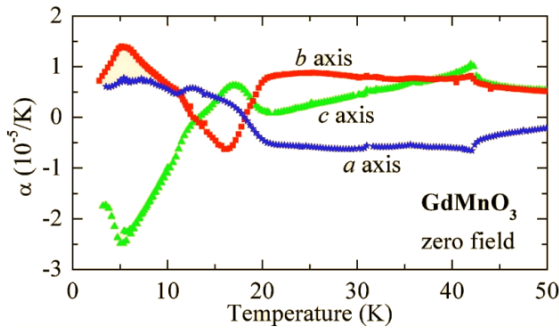
GdMnO<sub>3</sub> unterscheidet sich von TbMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub> in erster Linie durch den größeren Ionenradius der Seltenerde. Der größere Ionenradius wirkt sich maßgeblich auf die frustrierten Spinsysteme bei tiefen Temperaturen aus. Im magnetischen Phasendiagramm der Seltenerd-manganate (siehe S. 57, Abb. 6.1) liegt GdMnO<sub>3</sub> gerade an der Grenze zwischen einer A-Typ antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen und den in TbMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub> beobachteten stark frustrierten Spinsystemen mit ihren inkommensurablen magnetischen Strukturen, welche in spezifischen Temperaturbereichen eine zyklodale Modulation aufweisen. Wenn in Resonanz an der Gd-M<sub>5</sub> Absorptionskante gestreut wird, lassen sich auch in GdMnO<sub>3</sub> eine ganze Reihe von Reflexen beobachten. Abbildung 6.11 zeigt eine Übersicht über die Reflexe bei tiefen Temperaturen. Neben den  $(0\ q_m\ 0)$  und  $(0\ 2q_m\ 0)$  mit vermutlich magnetischem Ursprung, zeigt sich auch wieder ein eigentlich verbotener struktureller  $(0\ 1\ 0)$  Reflex. Die Existenz dieses verbotenen Reflexes, der im Vergleich zu dem  $(0\ 1\ 0)$  in DyMnO<sub>3</sub> nur sehr schwach ausgeprägt ist wie man bei Gd mit  $L = 0$  auch erwarten würde ist ein Hinweis darauf, dass auch in GdMnO<sub>3</sub> Abweichungen von der Kugelsymmetrie existieren.



**Abb. 6.11:** Übersicht der Beugungsreflexe, die mit resonanter Röntgenstreuung an GdMnO<sub>3</sub> in der Gd-M<sub>5</sub> und Mn-L<sub>3</sub> Resonanz entlang  $(0\ K\ 0)$  bei einer Temperatur von 3 K beobachtet werden können. Unterhalb einer Temperatur von 23 K sind alle Reflexe kommensurabel.

Die detaillierte Untersuchung dieses strukturellen Reflexes im Vorfeld zu den eigentlichen magnetischen Strukturbestimmungen ist nützlich, um die Phasengrenzen in GdMnO<sub>3</sub> insbesondere der ferroelektrischen Phase zu verifizieren.

Die Stärke der spontanen ferroelektrischen Polarisierung liegt in GdMnO<sub>3</sub>, ohne ein externes Magnetfeld<sup>8</sup>, eine ganze Größenordnung unterhalb der in TbMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub> beobachteten (siehe Tab. 5.1). Die schwache ferroelektrische Polarisierung und der kleine Temperaturbereich in dem sie existiert, ist vermutlich eine der Ursachen warum GdMnO<sub>3</sub> in der Literatur teilweise als nicht ferroelektrisch klassifiziert wurde oder die ferroelektrische Phase mit sehr unterschiedlichen Übergangstemperaturen und Polarisationsstärken bestimmt wurde [69, 86, 87].



**Abb. 6.12:** Messungen der linearen thermischen Ausdehnungen  $\alpha$  in GdMnO<sub>3</sub> aus Ref. [88].

Beobachtungen am strukturellen (0 1 0) Reflex in DyMnO<sub>3</sub> und insbesondere Messungen der linearen thermischen Ausdehnungen ( $\alpha = \delta \ln L / \delta T$ ) an GdMnO<sub>3</sub> von Baier et al. [88] (siehe Abb. 6.12) gaben aber Anlass zu der Vermutung, dass sich die magnetoelastischen Effekte auch in GdMnO<sub>3</sub> bemerkbar machen würden. Die thermischen Ausdehnungen entlang der b-Achse zeigen deutliche Anomalien bei den Temperaturen 21 K und 5 K

### Die FE-Phase: Magnetoelastische Effekte am (0 1 0) Strukturreflex

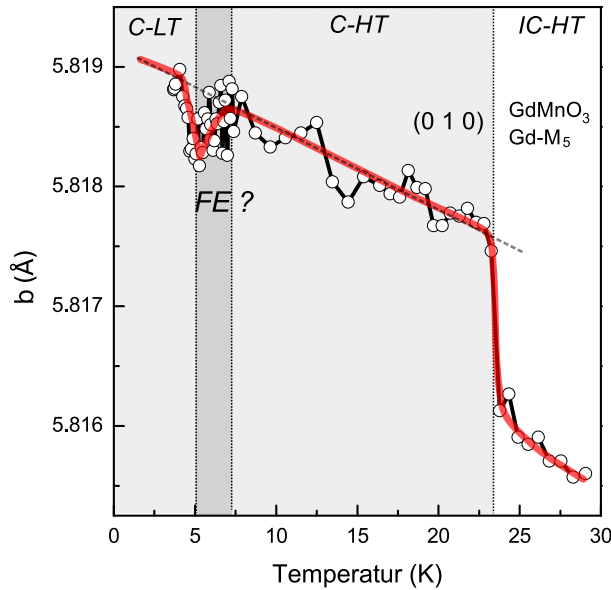
Der eigentlich verbotene strukturelle Reflex (0 1 0) in GdMnO<sub>3</sub> zeigt wie schon in DyMnO<sub>3</sub> eine Sensitivität auf die unterschiedlichen magnetischen Phasen. Seine Position in K variiert mit steigender oder fallender Temperatur durch die verschiedenen Phasen in einer Größenordnung von etwa  $\Delta K/K = 10^{-4}$ , was einem Streuwinkel  $2\theta$  von ca.  $1/100^\circ$  bei dieser Streugeometrie ( $E = 1284.5$  eV Gd-M<sub>5</sub>) entspricht. Die Winkelauflösung des neu entwickelten UHV-Diffraktometers ( $< 1/1000^\circ$ ) ist in diesem Fall noch kein begrenzender Faktor.

In Abb. 6.13 wurde die Gitterlänge  $b$  aus den Positionen des (0 1 0) Reflexes als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Wechsel der inkommensurablen magnetischen Ordnung in eine kommensurable Struktur bei einer Temperatur von 23.5 K bewirkt einen deutlichen Sprung in der Gitterkonstante von ca.  $\Delta b = 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ .

Eine weitere Verringerung der Temperatur bewirkt eine sehr lineare Zunahme in der Gitterausdehnung. Diese monotone Zunahme wird im Bereich zwischen 4.7 K und ca. 7 K durch ein kurzes Absinken der Gitterkonstanten unterbrochen.

<sup>8</sup>Nur ein externes magnetisches Feld entlang der b-Achse ermöglicht in GdMnO<sub>3</sub> den FE-Phasenbereich mit  $P \parallel a$  auf der Temperaturachse zu vergrößern [69]. Magnetfelder entlang der anderen Achsen unterdrücken die FE-Phase und erzeugen keinen Spin-Flop.

Ein Wechsel der magnetischen Ordnung ist in den meisten Fällen verbunden mit Verzerrungen der Gitterstruktur und lässt sich durch die Veränderungen der Gitterkonstanten detektieren. Um das Temperaturintervall der ferroelektrischen Phase im eigentlichen Experiment zu überprüfen, wurde der strukturelle (0 1 0) Reflex (siehe Abb. 6.11) an der Gd-M<sub>5</sub> Absorptionskante auf magnetoelastische Einflüsse untersucht. Ob sich die veränderten Gitterkonstanten auflösen lassen und auch in der Richtung von (0 1 0) wirken, lässt sich vor dem Experiment nur schwer abschätzen. Ähnliche



**Abb. 6.13:** Die Sensitivität des strukturellen  $(0\ 1\ 0)$  Reflexes (in Einheiten der Gitterlänge) in  $\text{GdMnO}_3$  auf magnetostruktive Effekte mit steigender Temperatur. Die rote Kurve wurde als visuelles Hilfsmittel über den Daten gezeichnet. Deutlich zu erkennen ist der Eintritt in die kommensurable magnetische Phase (C-HT) bei  $T = 23.5\ \text{K}$ .

Dieser Temperaturbereich ist identisch zu dem Bereich, in dem Kimura et al. die ferroelektrische Phase einordnen [69]. Das starke Rauschen der Daten in diesem Temperaturbereich ist ein experimentelles Artefakt und lässt sich auf eine leichte Destabilisierung der Proben-temperatur zurückführen. Aufgrund dieses Rauschens ist es schwierig, nur aus den Gitterverzerrungen eine eindeutige Aussage bezüglich der ferroelektrischen Phase abzuleiten. Erst der Vergleich mit den linearen thermischen Ausdehnungen (Abb. 6.12) bestätigt aber diese Vermutung. Der strukturelle Reflex in  $\text{GdMnO}_3$  ist in resonanter Röntgenstreuung ( $\text{Gd-M}_5$ ) also durchaus geeignet, um strukturelle Verzerrungen infolge der verschiedenen magnetischen Umordnungsprozesse zu bestimmen und das Temperaturintervall der ferroelektrischen Phase zu verifizieren.

Die Untersuchungen der Gitterverzerrungen sind auch ein Hinweis darauf, dass die magnetischen Strukturen in  $\text{GdMnO}_3$  sehr komplex sind und sich mit der Temperatur immer wieder neu orientieren. Insgesamt scheinen unterhalb von 40 K vier verschiedene magnetische Phasen in  $\text{GdMnO}_3$  zu existieren. Die in Abbildung 6.13 vorgenommene Klassifizierung der Phasen mit kommensurabler Hochtemperaturphase (C-HT), inkommensurabler Hochtemperaturphase (IC-HT) usw. resultiert aus der Beobachtung des magnetischen Überstrukturreflexes  $(0\ q_m\ 0)$  und seinem Wechsel von einer inkommensurablen zu einer kommensurablen Struktur mit sinkender Temperatur. Die Charakteristiken der verschiedenen magnetischen Phasen von  $\text{GdMnO}_3$  werden im nächsten Abschnitt noch ausführlicher erläutert.

### 6.2.1 Die magnetischen Phasen und 4f-Strukturen von GdMnO<sub>3</sub>

Unterhalb der Néel-Temperatur von  $T_N \sim 43$  K beobachtet man, analog zu TbMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub>, die Ausbildung einer antiferromagnetischen Struktur, die in resonanter Streuung an der Gd-M<sub>5</sub> und Mn-L<sub>3</sub> Absorptionskante zu einem inkommensurablen Überstruktureflex  $q_m$  führt (IC-HT Phase). In diesem Temperaturbereich scheinen sich die magnetischen Strukturen der REMnO<sub>3</sub> (RE = Gd, Tb, Dy) sehr zu ähneln.

Ab dem zweiten magnetischen Phasenübergang, der auch in GdMnO<sub>3</sub> etwa 20 K unterhalb der Néel-Temperatur liegt, weichen die magnetischen Ordnungen aber signifikant voneinander ab (siehe Abb. 6.14). Unterhalb einer Temperatur von  $T \sim 23$  K verschwindet der inkommensurable Überstruktureflex ( $0\ q_m\ 0$ ) und wird durch einen kommensurablen viertelzahligen Überstruktureflex ersetzt (C-HT Phase). Dieser Reflex verändert auch bei einer weiteren Abkühlung der Probe seine Position nicht mehr und bleibt konstant bei  $(0\ \frac{1}{4}\ 0)$ . Der zweite magnetische Phasenübergang ist somit auch nicht identisch zum Übergang in die ferroelektrische Phase mit ihren zyklodial modulierten magnetischen Momenten, wie sie in TbMnO<sub>3</sub> und DyMnO<sub>3</sub> beobachtet werden. GdMnO<sub>3</sub> ist in diesem Temperaturbereich auch weiterhin paraelektrisch.

Eine FE-Phase bildet sich erst, vermutlich gekoppelt mit der auch in DyMnO<sub>3</sub> beobachteten eigenständigen Ordnung der 4f-Momente, ab einer Temperatur von ca. 7 K (P||a). Bei dieser Temperatur lässt sich ein signifikanter Anstieg in der Intensität beobachten. Diese Intensitätsanomalie lässt sich ebenso am zweiten Ordnungsreflex  $2q_m$  ( $n = 2$  in Gl. 1.4) und  $1-q_m$  nachweisen, unabhängig davon, ob in Resonanz an der Gd-M<sub>5</sub> oder Mn-L<sub>3</sub> Kante gestreut wurde<sup>9</sup>.

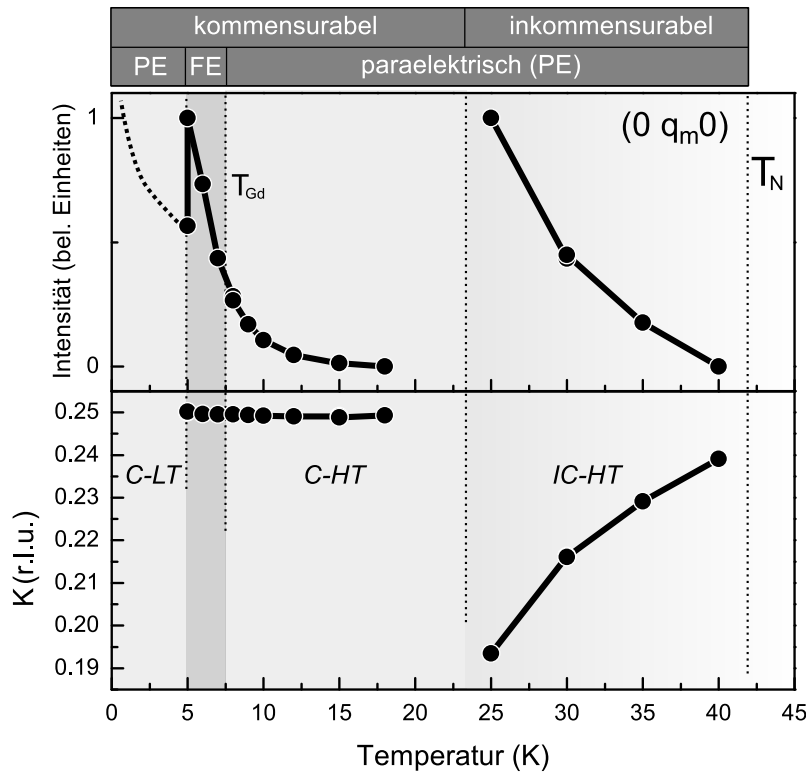
Auf die Kommensurabilität des Überstruktureflexes hat der Eintritt in die FE-Phase keinen Einfluss, bemerkbar macht er sich aber in den Intensitäten der Überstruktureflexe. Ab einer Temperatur von ca. 10 K steigt die Intensität von  $q_m$  mit fallender Temperatur deutlich an und verliert wieder sprunghaft an Intensität bei ca. 5 K. Ferroelektrizität lässt sich, nach den Experimenten von Kimura et al., unterhalb dieser Ordnungstemperatur nicht mehr nachweisen (siehe S. 54, Abb. 5.9). Der Sprung in den Intensitäten lässt sich somit auf einen weiteren magnetischen Phasenübergang zurückführen, bei dem der Kristall wieder einen paraelektrischen Zustand einnimmt.

Vermutlich existieren in GdMnO<sub>3</sub> somit insgesamt vier magnetische Phasenübergänge in einem Temperaturbereich von etwa 40 K. Diese Beobachtungen bestätigen die RXS-Studie von Feyerherm et al. und stehen im Widerspruch zu der von Arima et al. prognostizierten A-Typ antiferromagnetischen Struktur für GdMnO<sub>3</sub> unterhalb von 23 K. Auffällig ist auch, dass die Neuorientierungen der magnetischen Strukturen in GdMnO<sub>3</sub> zeitlich deutlich langsamer ablaufen als in DyMnO<sub>3</sub>. Besonders markant war diese Beobachtung in den Messungen der Intensitäten des Überstruktureflexes  $q_m$  in der Tieftemperaturphase (C-LT) unterhalb von 5 K. Beim Kühlen der Probe von Raumtemperatur auf 3 K stiegen die Intensitäten des  $q_m$  Reflexes auf einer Stundenskala noch signifikant an.

In Abb. 6.14 wurde aus diesen Gründen die Intensitäten von  $q_m$  in der C-LT-Phase nur durch gestrichelte Punkte angedeutet. Diese Charakteristik erschwert den systematischen Vergleich von absoluten Intensitäten der Überstruktureflexe bei verschiedenen Temperaturen in GdMnO<sub>3</sub>.

<sup>9</sup>An der Mn-L<sub>3</sub> Absorptionskante kann der  $1-q_m$  Reflex wegen des eingeschränkten reziproken Raumes nicht erreicht werden (siehe Abb. 6.11).





**Abb. 6.14:** Die Intensität und Position des magnetischen Überstrukturreflexes  $q_m$  in GdMnO<sub>3</sub> als Funktion der Temperatur. Die Intensitäten in der kommensurablen und der inkommensurablen Phase wurden aufeinander skaliert. Bisher sind in GdMnO<sub>3</sub> drei magnetische Phasenübergänge unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N$  bekannt.

Um zu verifizieren, dass es sich bei den beobachteten Überstrukturreflexen  $q_m$  und  $2q_m$  tatsächlich um Reflexe handelt, deren Ursache in einer magnetischen Ordnung liegt, wurden sie wieder spektroskopisch untersucht. Wie schon bei der Untersuchung von DyMnO<sub>3</sub> ausführlich erläutert wurde, ist es auf diese Weise möglich in resonanter Streuung die beobachteten Reflexe zu klassifizieren. Die Kommensurabilität der Überstrukturreflexe erschwert diese Bestimmung sonst, da dadurch zum Beispiel nicht zwischen einem  $2q_m$  oder einem  $1-2q_m$  Reflex unterschieden werden kann. Möglich wäre ebenso eine Interferenz beider Reflexe. Der Fokus der spektroskopischen Untersuchung lag dabei, wie schon im vorherigen Kapitel über DyMnO<sub>3</sub>, auf der magnetischen Struktur der 4f-Momente. Infolgedessen beschränkt sich die Diskussion der Spektroskopie der Überstrukturreflexe auch auf die Gd-M<sub>4,5</sub> Absorptionskante.

### 6.2.2 Spektroskopie an der Gd-M<sub>4,5</sub> Absorptionskante

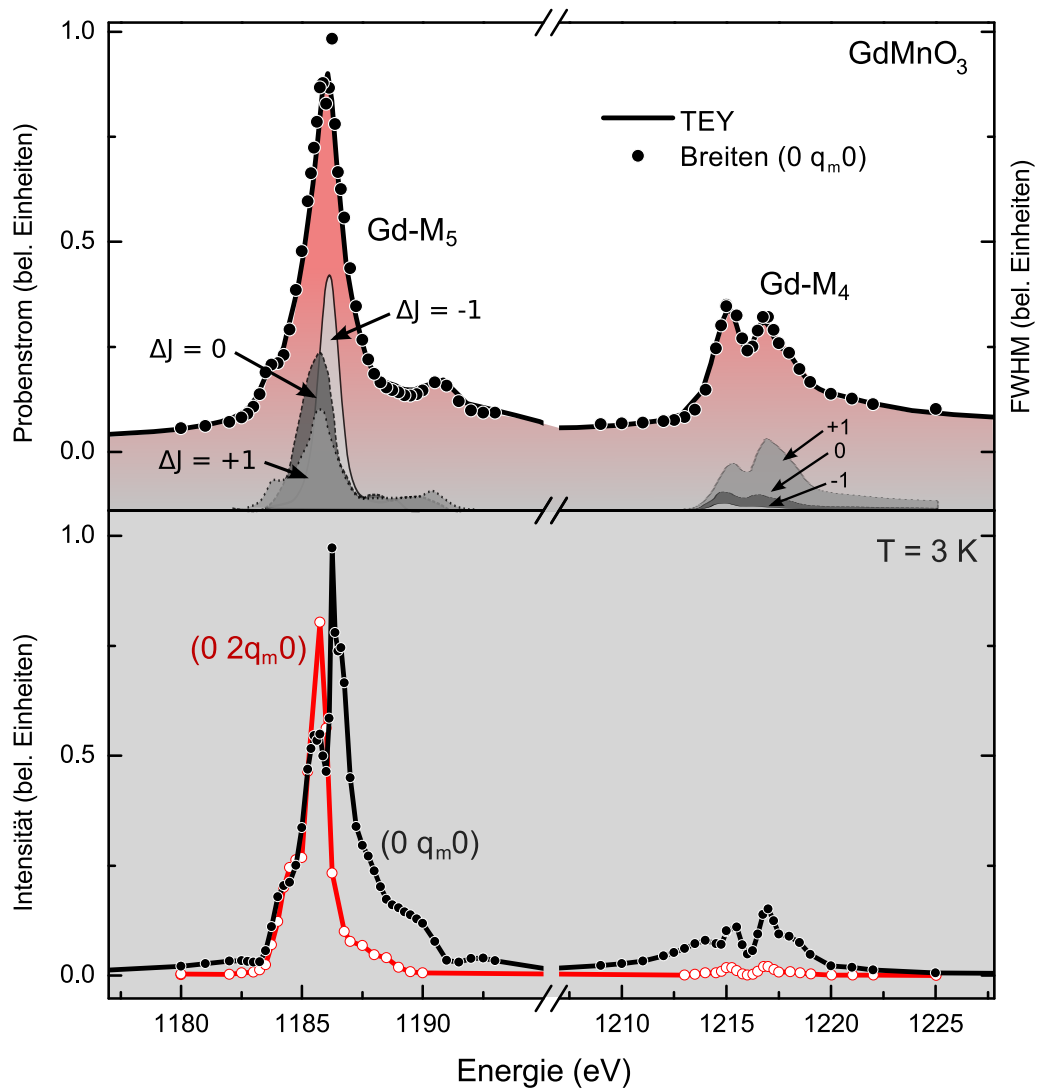
Über den Ursprung der  $(0\ q_m\ 0)$  und  $(0\ 2q_m\ 0)$  Reflexe an der Gd-M<sub>5</sub> Absorptionskante lassen sich in GdMnO<sub>3</sub>, ähnlich wie zuvor bei DyMnO<sub>3</sub>, Aussagen durch ihre spezifischen Resonanzspektren erzielen. Die Resonanzspektren wurden dabei wieder durch die absorptionskorrigierten integrierten Intensitäten der Überstruktureflexe, in Abhängigkeit der eingesetzten Photonenenergie, ermittelt. Obwohl die Gd-M<sub>5</sub> Absorptionskante (siehe Abb. 6.15 TEY) sich nicht wie an der Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante als aufgelöste Multiplettstruktur zeigt, kann dennoch ein klarer Dichroismus in der Absorption bestimmt werden. Die für atomares Gd theoretisch berechneten Anteile [79] liegen energetisch zwar sehr dicht beieinander, die Argumentation des daraus abgeleiteten dichroischen Charakters der Streureflexe, wie sie schon bei DyMnO<sub>3</sub> vorgenommen wurde, lässt sich aber auch bei GdMnO<sub>3</sub> durchführen.

Die spektrale Intensität des  $2q_m$  Reflexes (rote Linie) weicht signifikant von der des  $q_m$  Reflexes (schwarze Linie) ab. Sein Intensitätsmaximum liegt genau in dem Energiebereich, den man bei einem linear dichroischen Reflex erwarten würde ( $\Delta J = 0$ ). Die spektrale Intensitätsverteilung des  $q_m$  Reflexes ist dagegen deutlich zu höheren Energien verschoben und auch sein Intensitätsmaximum koinzidiert mit  $\Delta J = -1$ .

Einen zweiten Hinweis auf den unterschiedlichen dichroischen Charakter der Reflexe liefert die Untersuchung der spektralen Intensität an der Gd-M<sub>4</sub> Absorptionskante.

Die Intensitätsverhältnisse von der Gd-M<sub>5</sub> zur Gd-M<sub>4</sub> Absorptionskante entsprechen den Erwartungen der theoretischen Modelle [79], die eine, im Vergleich zu linear dichroischen Reflexen, erhöhte Intensität an der Gd-M<sub>4</sub> Kante für zirkular dichroische Reflexe ( $\Delta J = \pm 1$ ) ergeben. Dieses Verhalten bestätigen auch die Ergebnisse am  $2q_m$  Reflex, der in der Gd-M<sub>4</sub> Resonanz äußerst schwach ist. Die Untersuchungen liefern somit ein in sich geschlossenes Bild des dichroischen Charakters der Reflexe und ermöglichen, trotz der nur schwer auflösbaren Multiplettstruktur der Gd-M<sub>5</sub> Absorptionskante, eine eindeutige Klassifizierung der Reflexe. Der  $2q_m$  Reflex besitzt somit linear und der  $q_m$  Reflex zirkular dichroischen Charakter. Beachten sollte man aber, dass der linear dichroische Charakter des  $2q_m$  Reflexes nicht gleichgesetzt werden kann mit einem nicht vorhandenen magnetischen Ursprung dieses Reflexes. Im Fall von Gd mit  $L = 0$ , sollte ein Beitrag einer möglichen orbitalen Ordnung sehr klein sein, so dass es sich immer noch um einen magnetischen Überstruktureflex handelt. Unterstützt wird diese Interpretation auch durch die sehr geringe Intensität des verbotenen strukturellen  $(0\ 1\ 0)$  Reflexes, welche einen Unterschied von mehreren Größenordnungen zu den Überstruktureflexen aufweist (siehe Abb. 6.11).

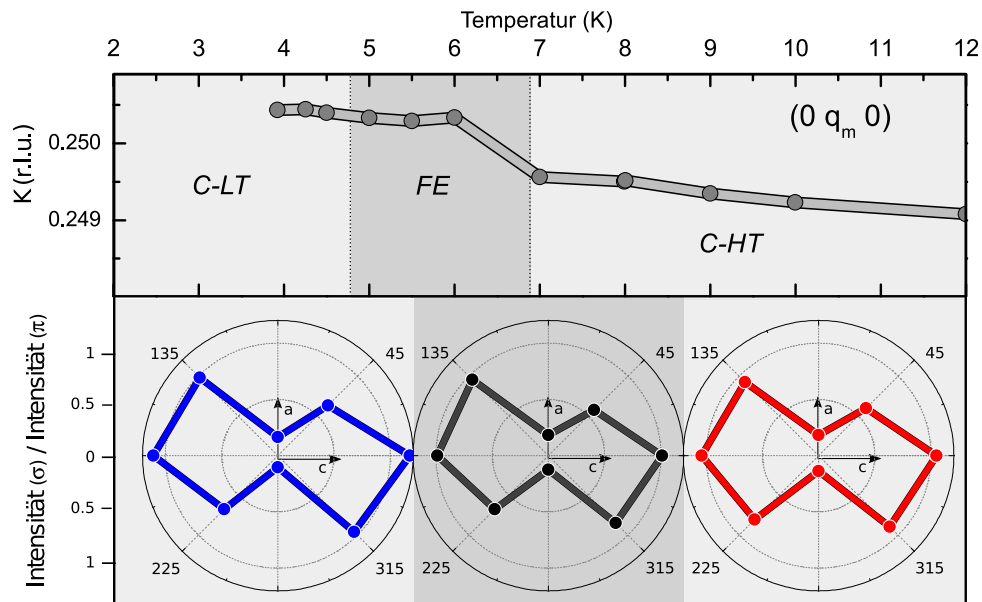
Für eine realistische Simulation der Intensitätsmodulationen in den folgenden Azimutalanalysen ist es notwendig, zwischen linear und zirkular dichroischen Reflexen unterscheiden zu können. Dadurch lässt sich der Parameterraum bei der Simulation verschiedener magnetischer Strukturen auf Grundlage der Hannon-Gleichung (siehe S. 10, Gl. 1.9) effektiv einschränken. Um mehr Informationen über die zugrunde liegende magnetische 4f-Struktur zu erhalten und ihre magnetischen Richtungskomponenten zu verifizieren, wurden die kommensurablen Überstruktureflexe in Abhängigkeit des Azimutalwinkels mit resonanter Röntgenstreuung an der Gd-M<sub>5</sub> Absorptionskante untersucht.



**Abb. 6.15:** Im oberen Teil der Abbildung sind Absorptionsspektren (TEY) an der Gd-M<sub>4,5</sub> Kante dargestellt. Die Anteile des Gd-M<sub>4,5</sub> Spektrums (grau gestrichelt) entsprechend den Übergängen  $\Delta J = 0, \pm 1$  wurden aus Ref. [79] entnommen. Die Resonanzspektren der  $q_m$  (schwarze Linie) und  $2q_m$  (rote Linie) Reflexe ermöglichen im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum Rückschlüsse auf den dichroischen Charakter der Überstrukturreflexe entsprechend der Hannon-Gleichung (siehe S. 10, Gl. 1.9).

### 6.2.3 4f-Momentenrichtungen in $\text{GdMnO}_3$

Informationen über die magnetischen Richtungen der 4f-Momente in der ferroelektrischen Phase müssten sich, wie schon in  $\text{DyMnO}_3$ , durch eine veränderte modulierte Intensität als Funktion des Azimutalwinkels in der Streuung am magnetischen Überstruktureflex  $q_m$  ermitteln lassen. Die ferroelektrische Polarisationsrichtung verläuft in  $\text{GdMnO}_3$  entlang der a-Achse und kann auch durch externe magnetische Felder nicht gedreht werden. Wenn die Ursache dieser schwachen ferroelektrischen Polarisierung ebenfalls eine Mn-3d-Zykloide ist, was bisher noch nicht bestätigt werden konnte, müssten die 3d-Momente innerhalb der a-b Ebene eine zykloidale Modulation aufweisen. Bei einer zykloidalen magnetischen Gd-4f und Mn-3d Struktur müssten demnach deutliche Unterschiede in den Polarisationsabhängigkeiten des  $q_m$  Reflexes in der Gd- $M_5$  Resonanz in den drei kommensurablen magnetischen Phasen auftreten.

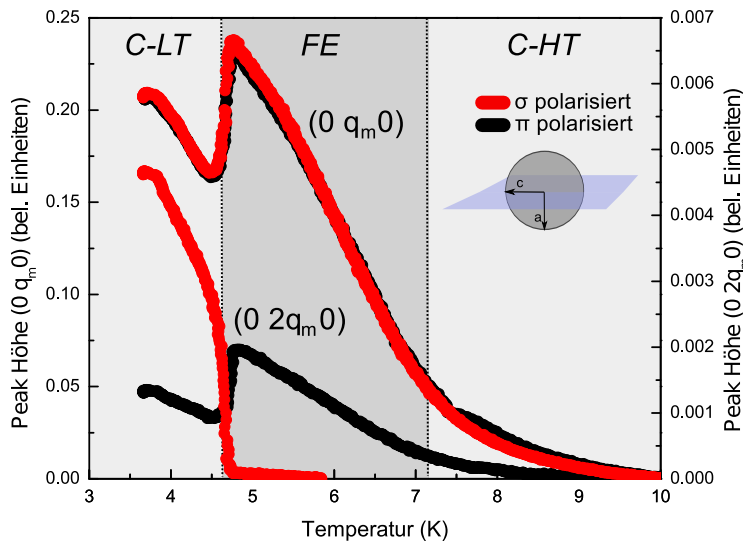


**Abb. 6.16:** Der kommensurable zirkular dichroische Wellenvektor  $q_m$  liefert eine identische azimutale Abhängigkeit ( $I(\sigma)/I(\pi)$ ) für alle magnetischen Phasen.

Die Intensität des  $q_m$  Reflexes bei Streuung mit  $\sigma$ -polarisierten Photonen (vertikal zur Streuebene) wurde für die relevanten magnetischen Phasen als Funktion des azimutalen Winkels bestimmt. Die Normierung erfolgte wieder auf die Intensität des Reflexes mit  $\pi$ -polarisierten Photonen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 6.16 dargestellt. Die Modulation der Intensitäten zeigt keine Veränderung mit der Proben temperatur und ist damit auch identisch zu allen kommensurablen magnetischen Phasen in  $\text{GdMnO}_3$ . Es handelt sich im Wesentlichen um eine sinusoidale Modulation mit Momentenrichtung entlang der c-Achse.

Möglich wäre eine kleine azimutale Fehlorientierung der Probe, die die endlichen Intensitäten bei  $\phi = 90^\circ, 180^\circ$  erklären könnte. Die azimutalen Abhängigkeiten zeigen somit eine sinusoidale Modulation der Momente entlang der  $c$ -Achse mit Nulldurchgängen bei  $\phi = 90^\circ, 180^\circ$ , wie sie auch für die Dy-4f-Struktur in DyMnO<sub>3</sub> am  $q_m$  Reflex in den nicht zyklodalen Phasen beobachtet wurde.

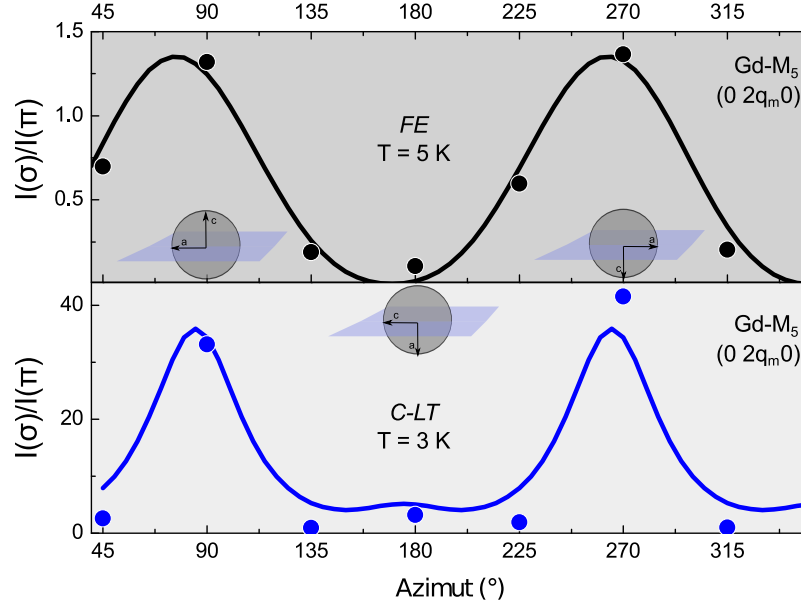
Der zirkular dichroische Reflex  $q_m$  liefert somit keine Hinweise auf einen Zusammenhang der 4f-Ordnung mit der FE-Phase in GdMnO<sub>3</sub>. Es zeigt sich aber, dass in derartigen Fällen die Analyse eines linear dichroischen Reflexes auch nützliche Informationen enthalten kann. Linear dichroische Reflexe wie der 2. Ordnungsreflex  $2q_m$  sind zwar quadratisch vom magnetischen Moment  $\mathbf{m}$  abhängig und somit nicht mehr sensitiv auf das Vorzeichen des magnetischen Moments, aber immer noch auf die Richtung.



**Abb. 6.17:** Die Intensität von  $q_m$  und  $2q_m$  als Funktion der Temperatur und linearen Polarisation. Beide Reflexe zeigen einen deutlichen Intensitätsanstieg im Bereich der FE-Phase, der unterhalb von 4.7 K endet. Der 1. Ordnungsreflex  $q_m$  zeigt eine identische Entwicklung der Intensität für beide linearen Polarisierungen im Gegensatz zum 2. Ordnungsreflex  $2q_m$ .

Dass der 2. Ordnungsreflex  $2q_m$  sensitiv auf die ferroelektrische Phase ist, verdeutlicht Abb. 6.17. In dieser Abbildung wurden die Intensitäten der  $q_m$  und  $2q_m$  Reflexe als Funktion der Temperatur und der linearen Polarisation bestimmt. Aufgetragen wurden statt der integrierten Intensitäten nur die Peakmaxima, während die Temperatur für jede Polarisation und jeden Reflex identisch variiert wurde. Während dieser Temperaturmessungen lag die  $c$ -Achse in der Streuebene. Man erkennt, dass beim 1. Ordnungsreflex  $q_m$  keine Veränderung in der Polarisationsabhängigkeit in den drei kommensurablen Phasen auftritt. Dieses Ergebnis bestätigt die vorherige Untersuchung, die eine annähernd identische Intensität ( $I(\sigma)/I(\pi) = 1$ ) für diese Geometrie ergeben hatte (siehe Abb. 6.16). Die Intensitäten für  $q_m$  sind für beide lineare Polarisierungen in diesem Temperaturbereich identisch. Die Intensitäten des  $2q_m$  Reflexes mit vertikaler Polarisation (rote Linie) zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten. Erst in der kommensurablen Tieftemperaturphase (C-LT) ist ein signifikanter Anstieg in der Intensität vom  $2q_m$  zu beobachten. Die in dem ferroelektrischen Temperaturbereich sonst immer beobachtete Intensitätsanomalie wird bei dieser Probengeometrie vollständig unterdrückt und wird erst wieder sichtbar bei einer azimutalen Drehung der Probe um  $90^\circ$  oder beim Wechsel zur Streuung mit horizontal polarisierten Photonen.

**Abb. 6.18:** Die Intensitätsmodulation des linear dichroischen Überstrukturreflexes  $2q_m$  in der Tieftemperaturphase (3 K) und in der vermuteten ferroelektrischen Phase (5 K) als Funktion des Azimutalwinkels und einer Photonenenergie an der  $\text{Gd-M}_5$  Kante.



Es ist offensichtlich, dass am 2. Ordnungsreflex die Azimutalabhängigkeiten der Intensitäten abweichende Ergebnisse in den einzelnen kommensurablen magnetischen Phasen ergeben müssen. Diese Vermutung bestätigt sich in den azimutalen Abhängigkeiten des  $2q_m$  Reflexes in resonanter Streuung an der  $\text{Gd-M}_5$  Absorptionskante.

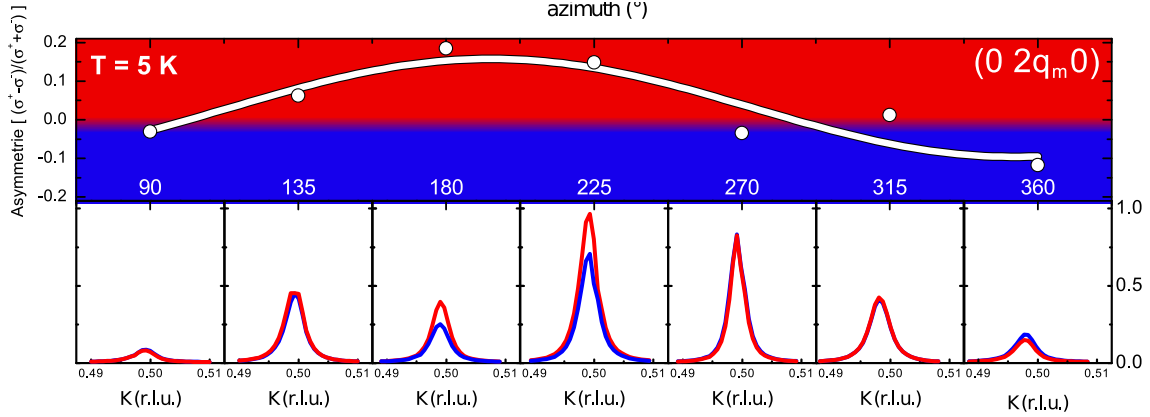
In Abb. 6.18 sind die Intensitätsmodulationen des  $2q_m$  Reflexes für die Tieftemperaturphase (C-LT,  $T = 3$  K) und den ferroelektrischen Phasenbereich (FE,  $T = 5$  K) über den Azimutalwinkel dargestellt. Die azimutale Winkelposition lässt sich durch die eingebettete Probengeometriedarstellung leicht in die zugehörige Achsengeometrie relativ zur Streuebene (blaue Fläche) übersetzen ( $0^\circ = c \parallel$  Streuebene).

Oberhalb der ferroelektrischen Phase (C-HT,  $T = 10$  K) sind keine derartigen Modulationen der Intensitäten mehr zu beobachten, die Verhältnisse  $I(\sigma)/I(\pi)$  liegen unabhängig vom Azimutalwinkel bei konstant 0.4. Die Intensitätsverhältnisse in der FE- und C-LT-Phase ergeben beide ein deutliches Maximum, wenn die  $a$ -Achse in der Streuebene liegt. In der C-LT-Phase lassen sich zusätzlich noch kleine Nebenmaxima  $90^\circ$  versetzt zu den Hauptmaxima beobachten. Die Modulation in der ferroelektrischen Phase ähnelt einer sinusförmigen Struktur. Eine sinusförmige Modulation der  $4f$ -Momente entlang einer einzigen Kristallrichtung ist aber unwahrscheinlich. Ein Verschwinden der magnetischen Komponenten bei  $\phi = 180^\circ$  konnte außerdem nicht beobachtet werden. Des Weiteren sind die Verhältnisse  $I(\sigma)/I(\pi) > 1$ , wenn  $a$  in der Streuebene liegt. Diese Ergebnisse sind ein Hinweis darauf, dass die dominierende Modulationsrichtung  $c$  eine zusätzliche Richtungskomponente enthält die zwischen beiden Phasen wechselt, nämlich von  $a$ - $c$  in der Tieftemperaturphase zu  $b$ - $c$  in der ferroelektrischen Phase. Ein zyklodales Modell würde aber eine  $a$ - $b$  Modulation benötigen, wenn die  $4f$ -Momente direkt zur ferroelektrischen Polarisation beitragen sollen. Eine zyklode Modulation der  $\text{Gd-}4f$ -Momente in der ferroelektrischen Phase, wie sie im vorherigen Kapitel an den  $\text{Dy-}4f$ -Momenten beobachtet werden konnte, lässt sich in  $\text{GdMnO}_3$  somit nicht bestätigen. Die  $4f$ -Momente haben keinen direkten Beitrag bei der Bildung einer ferroelektrischen Polarisation entlang der  $a$ -Achse in  $\text{GdMnO}_3$ .

Mit diesen Untersuchungen konnte zwar noch kein vollständiges Bild der magnetischen 4f-Ordnung in  $\text{GdMnO}_3$  erlangt werden, aber sie ermöglicht neue Richtungsimpulse für weitere Studien. Die Interpretation von Feyerherm et al. die den oberen Phasenübergang (ca. 7 K) als den eigentlichen relevanten für die Gd-4f-Ordnung und der anschließenden ferroelektrischen Phase ansehen, werden durch die hier beobachteten Intensitätsanstiege der Überstruktureflexe in der Gd- $M_5$  Resonanz beim Erreichen der FE-Phase bestätigt. Eindeutig scheint zu sein, dass die 4f-Ordnung nicht direkt zur ferroelektrischen Polarisierung beiträgt. Anders als in  $\text{DyMnO}_3$  gibt es in  $\text{GdMnO}_3$  dafür keinerlei Anhaltspunkte. Der  $q_m$  Reflex zeigt keine für eine zyklodale Modulation relevanten Momente. Erst der  $2q_m$  Reflex gibt Hinweise auf eine veränderte Modulation der 4f-Struktur in der ferroelektrischen Phase. Aber auch diese Modulation lässt sich nicht auf eine 4f-Zykloide zurückführen. Aus diesen Gründen könnte es sich lohnen, den  $2q_m$  Reflex an der Mn- $L_3$  Absorptionskante detaillierter zu untersuchen. Er könnte Hinweise auf die vermutete Mn-3d-Zykloide enthalten.

### 6.2.4 Zirkularer Dichroismus in der Mn-L<sub>3</sub> Resonanz

Der zweite Ordnungsreflex  $2q_m$  tritt an der Mn-L<sub>3</sub> Resonanz bei einer Photonenenergie von 654 eV auf. Dadurch ist es möglich diesen Überstruktureffekt auf zirkular dichroische Effekte, wie man es von einer Mn-3d-Zykloide in der a-b Ebene erwarten würde, zu untersuchen. Die ersten Hinweise auf eine solche Zykloide zeigten sich in den azimuthalen Analysen (siehe Abb. 6.19).



**Abb. 6.19:** Die Asymmetrie im zirkular dichroischen Signal vom  $2q_m$  Reflex in der Mn-L<sub>3</sub> Resonanz als Funktion des Azimutalwinkels. Im unteren Bereich der Abbildung sind die K-Scans bei verschiedenen Azimutalwinkeln und Polarisationen ( $\sigma^+$ -Rot und  $\sigma^-$ -Blau) dargestellt. Im oberen Bereich ist die daraus resultierenden Asymmetrien abgebildet. Die beobachtete sinusoidale Abhängigkeit der Asymmetrie als Funktion des Azimutalwinkels (weiße Kurve) entspricht den Erwartungen einer a-b Zykloide.

In der Abbildung wurde die Asymmetrie des  $2q_m$  Überstruktureffexes als Funktion des Azimutalwinkels aufgetragen. Die Asymmetrie entspricht, wie schon im Kapitel bei der Diskussion von DyMnO<sub>3</sub> erläutert wurde, den Differenzen der Intensitäten von  $2q_m$  aus rechts und links zirkular polarisierten Photonen normiert auf ihre Summe. Eine Mn-3d-Zykloide, die in der a-b-Ebene verläuft und um die b-Achse gedreht wird, sollte sich in der Asymmetrie durch Maxima in einer 180°-Periode auszeichnen. Voraussetzung für diese Beobachtung ist die Präferenz eines dominierenden zyklodalen Drehsinns. Diese Beobachtung lässt sich am  $2q_m$  Reflex in der Mn-L<sub>3</sub> Resonanz in der FE-Phase bestätigen.

Die Asymmetrie wechselt von einem positiven Maximum bei 180° zu einem negativen Minimum bei 360°. Das entspricht exakt dem Verhalten, welches von einer a-b Zykloide mit der Polarisationsachse entlang a zu erwarten wäre. Dass die Asymmetrien bei Temperaturen unter- und oberhalb der ferroelektrischen Phase verschwinden, ist ein sehr deutlicher Hinweis darauf, dass es sich dabei tatsächlich um eine Mn-3d-Zykloide handelt, die für eine ferroelektrische Polarisation in GdMnO<sub>3</sub> verantwortlich ist. Die erwartete Abhängigkeit (weiße Linie in Abb. 6.19) der Asymmetrie vom Azimutalwinkel bestätigen auch die experimentellen Daten recht gut. Wenn GdMnO<sub>3</sub> in diesem Temperaturbereich ferroelektrische Eigenschaften besitzt, sollten die gleichen Manipulationsmöglichkeiten der zyklodalen Domänen wie in DyMnO<sub>3</sub> existieren. Die Verteilung der zyklodalen Domänenbereiche sollte

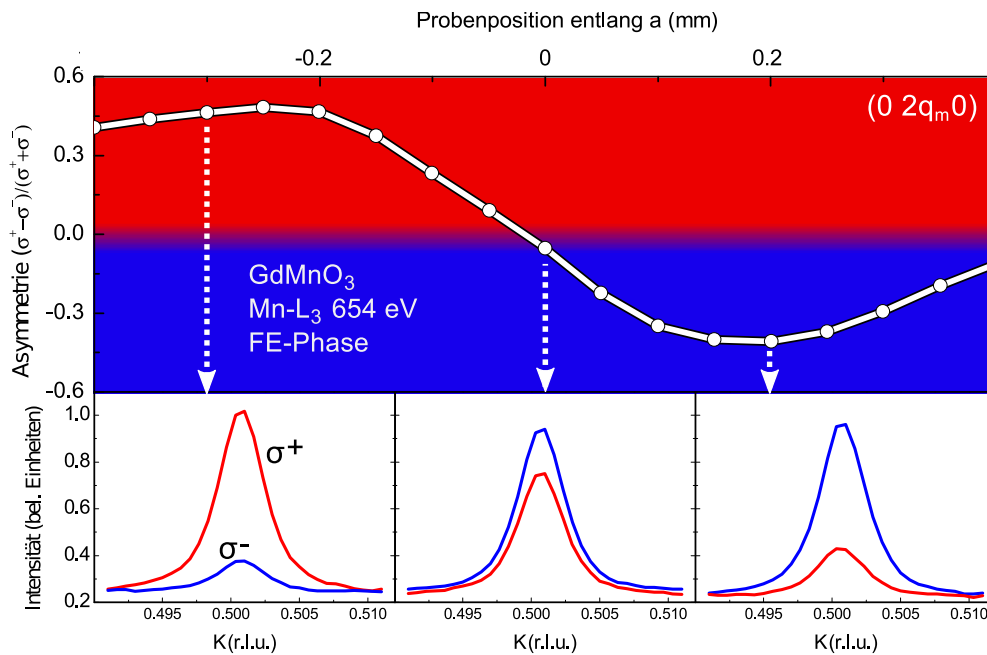


sich somit wieder durch den Synchrotronstrahl manipulieren lassen. Diese Vermutung lässt sich auch bestätigen und ist ein Beleg für die Existenz der Mn-3d-Zykloide und der daraus resultierenden FE-Phase.

### 6.2.5 Manipulation der Mn-3d-Zykloidendomänen

Die ersten Versuche, die mit der gleichen Methodik wie in DyMnO<sub>3</sub> durchgeführt wurden, erzielten kein verwertbares Ergebnis. Erst eine drastische Erhöhung der Zeiten ( $t > 3$  h), die beim Einkühlen durch den oberen ferroelektrischen Phasenübergang bei der Felderzeugung eingesetzt wurden, war für eine signifikante Separation der zykloidalen Mn-3d Domänen erfolgreich. Die großen Zeiträume die für eine Beeinflussung der zykloidalen Domänen benötigt wurden, sind vermutlich, der schon erwähnten sehr trägen magnetischen Struktur in GdMnO<sub>3</sub> geschuldet.

Entlang der a-Achse lässt sich in der FE-Phase in GdMnO<sub>3</sub> eine charakteristische Verteilung der zykloidalen magnetischen Domänen in der Mn-L<sub>3</sub> Resonanz über den zirkular dichroischen Effekt am  $2q_m$  Überstruktureflex, nach der Felderzeugung, beobachten. In Abb. 6.20 ist das Ergebnis dieses Manipulationsversuchs dargestellt.



**Abb. 6.20:** Eine Verteilung zykloidaler Domänen in GdMnO<sub>3</sub> entlang der ferroelektrischen Polarisationsachse a. Bei der Probenposition  $a = 0$  mm wurde über mehrere Stunden durch den Synchrotronstrahl ein radiales elektrisches Feld beim Abkühlen erzeugt. Dieses radiale elektrische Feld separiert den Kristall in zwei zykloidalen Domänenbereiche, die sich durch ihren Drehsinn unterscheiden und über den zirkular dichroischen Effekt am  $2q_m$  Reflex in der Mn-L<sub>3</sub> Resonanz detektieren lassen.

Im oberen Teil der Abbildung wurde die Asymmetrie als Funktion der Probenposition entlang der a-Achse aufgetragen. Sie wechselt signifikant ihr Vorzeichen exakt wieder an der Position der radialen Felderzeugung ( $a = 0$ ).

Das radiale elektrische Feld hat somit wieder zu einer Separation der zyklidalen magnetischen Domänen geführt, die sich über ihren unterschiedlichen Drehsinn, der gekoppelt ist mit der Richtung der ferroelektrischen Polarisation, über den zirkular dichroischen Effekt in resonanter Röntgenstreuung unterscheiden lassen.

Die Asymmetrie kann im Vergleich zu den Ergebnissen in DyMnO<sub>3</sub> mit über 70% deutlich höhere Werte erzielen<sup>10</sup>. Diese größere Asymmetrie entspricht auch den theoretischen Erwartungen, die man von einer a-b Zyklode und des zugehörigen linear dichroischen Reflexes erwarten würde. Die theoretischen Abschätzungen, die in Kapitel 1.4 diskutiert wurden und ca. 60% ergaben, bezogen sich auf einen zirkular dichroischen Reflex einer Zyklode. Die theoretischen Abschätzungen für eine maximale Asymmetrie bei der Streuung an einer Spin-Zyklode müssen somit für den linear dichroischen Anteil  $(\epsilon' \cdot \mathbf{m})(\epsilon \cdot \mathbf{m})$  der Hannon-Gleichung berechnet werden. Es zeigt sich, dass für einen linear dichroischen Reflex wie  $2q_m$  deutlich höhere Asymmetrien mit über 80% in dieser Streugeometrie zu erwarten sind. Die in GdMnO<sub>3</sub> beobachtete Asymmetrie ist somit quantitativ in der selben Größenordnung wie bei DyMnO<sub>3</sub>.

### 6.3 Magnetische 4f-Ordnung und multiferroische Eigenschaften

Die Untersuchungen der magnetischen 4f-Strukturen in den orthorhombischen Seltenerd-manganaten DyMnO<sub>3</sub> und GdMnO<sub>3</sub> verdeutlichen, dass der Einfluss der RE-4f-Momente auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften bisher unterschätzt wurde. Durch resonante Röntgenstreuung an der Dy-M<sub>5</sub> Absorptionskante lässt sich die Verdopplung (zwischen 7 und 17 K) der ferroelektrischen Polarisation in DyMnO<sub>3</sub> zweifelsfrei auf eine 4f-Zyklode zurückführen. Die zyklodale Modulation der Mn-3d-Momente ist somit in diesem System nicht die einzige magnetische Struktur, die als Ursache der Ferroelektrizität angesehen werden muss.

Ab einer Temperatur von ca. 39 K lässt sich in DyMnO<sub>3</sub> ein inkommensurabler Überstrukturreflex  $q_m$  beobachten. Die spektroskopischen Untersuchungen klassifizieren diesen Überstrukturreflex eindeutig als zirkular dichroischen Reflex, dessen Ursprung somit in einer magnetischen Ordnung der Dy-4f-Momente liegt. Diese Interpretation bestätigen auch Kramers-Kronig-Transformationen der zirkular dichroischen Anteile des Dy-M<sub>5</sub> Absorptionsspektrums. Das frühe Auftreten dieses Überstrukturreflexes, schon in der antiferromagnetischen inkommensurablen Phase und damit weit oberhalb der bei etwa 17 K einsetzenden ferroelektrischen Phase, ist eine Abweichung zu den bisherigen Beobachtungen in TbMnO<sub>3</sub>. Ein starker Anstieg seiner Intensität wird aber erst beim Unterschreiten der ferroelektrischen Phasenübergangstemperatur  $T_{FE}$  beobachtet. Dieser Intensitätsanstieg koinzidiert mit der in DyMnO<sub>3</sub> berichteten Verdopplung der ferroelektrischen Polarisation. Die azimutalen Intensitätsmodulationen des magnetischen Überstrukturreflexes können in dem FE-Phasenbereich auf eine zusätzliche b-Komponente der 4f-Struktur zurückgeführt werden. Dass es sich hierbei um eine zyklodale Modulation handelt, bestätigen ebenfalls die zirkular dichroischen Effekte.

Dass die magnetische zyklodale 4f-Struktur direkt gekoppelt ist mit der ferroelektrischen Polarisation, konnte durch die Manipulationsversuche sehr anschaulich belegt werden.

Die mit dem Synchrotronstrahl auf den Proben erzeugten radialen elektrischen Felder, bewirkten eine Separation der zyklidalen magnetischen Domänen in zwei Bereiche mit

<sup>10</sup>In der Abb. 6.20 wurden nur die Peakmaxima aufgetragen. Der fehlende Untergrundabzug führt in dieser Darstellung zu einer verkleinerten Asymmetrie.

einem unterschiedlichen Drehsinn der b-c 4f-Zykloide. Diese Separation der magnetischen Domänen in zwei Bereiche entspricht exakt der Erwartung an eine ferroische Struktur mit nur einer Polarisationsachse und einer zyklidalen Modulation, die sich nur über ihren Drehsinn unterscheiden lässt. Der Drehsinn der magnetischen Zykloide kann durch die Streuung mit zirkular polarisierten Röntgenphotonen und den daraus resultierenden Streuamplituden abgeleitet werden.

Die Manipulationsversuche sind ein schönes Beispiel für die Wechselwirkungen ferroischer Systeme und ihr mögliches technisches Potential. Durch Photonen, die über den photoelektrischen Effekt ein elektrisches Feld generieren, wurde ein definierter magnetischer Ordnungszustand erzeugt und manipuliert. Die in dieser Arbeit gezeigte Manipulationstechnik der magnetischen Domänen ist eine neue Methode um Ferroelektrizität nachzuweisen. Dass die Methode auch auf andere Systeme übertragbar ist, verdeutlichen die Experimente an GdMnO<sub>3</sub>, die durch diesen Effekt einen Nachweis der Mn-3d-Zykloide ermöglichten.

Durch den hohen Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen existieren bisher nur sehr wenige Informationen über die magnetischen Strukturen in GdMnO<sub>3</sub>. Die Streuung mit Photonen, insbesondere wenn resonant und damit auch elementspezifisch gestreut wird, kann in solchen Fällen durchaus vielseitige Informationen liefern, auch wenn der erreichbare reziproke Raumbereich durch den hier verwendeten Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung sehr eingeschränkt wird. Die Untersuchungen an GdMnO<sub>3</sub> konnten zum Beispiel erstmalig die bisher nur vermutete Existenz einer Mn-3d-Zykloide in der ferroelektrischen Phase bestätigen. Durch die Verwendung von resonanter Röntgenstreuung konnten auch erste Einblicke in die sehr komplexen magnetischen Ordnungen der Gd-4f-Momente gewonnen werden.

Die magnetischen Momente in GdMnO<sub>3</sub> ordnen sich ähnlich wie in DyMnO<sub>3</sub> und TbMnO<sub>3</sub> unterhalb der Néel-Temperatur ( $\sim 43$  K) in einer antiferromagnetischen Struktur, die sich in resonanter Röntgenstreuung an der Gd-M<sub>5</sub> und Mn-L<sub>3</sub> Kante durch die Ausbildung eines inkommensurablen Überstruktureflexes bemerkbar macht. Der zweite magnetische Phasenübergang bei einer Temperatur von ca. 23 K resultiert aber abweichend zu DyMnO<sub>3</sub> und TbMnO<sub>3</sub> nicht in einer ferroelektrischen Phase und einer entsprechenden zyklidalen magnetischen 4f- oder 3d-Struktur. GdMnO<sub>3</sub> ist in diesem Phasenbereich immer noch paraelektrisch. Die magnetische Ordnung wechselt aber von einer inkommensurablen zu einer kommensurablen Ordnung. Der inkommensurable Überstruktureflex wird ersetzt durch einen viertelzahligen kommensurablen. Die kommensurable Struktur bleibt auch bei weiteren Temperaturabsenkungen beständig. Dass unterhalb einer Temperatur von 23 K aber noch zwei weitere magnetische Phasenübergänge existieren, belegen auch die Untersuchungen der magnetoelastischen Einflüsse am (0 1 0) Strukturreflex. Zwischen 5 und 7 K lassen sich Gitterverzerrungen beobachten, die mit dem bisher beobachteten sehr schmalen ferroelektrischen Phasenbereich in GdMnO<sub>3</sub> übereinstimmen. Dieser Phasenbereich macht sich ebenso in den Intensitäten der kommensurablen  $q_m$  und  $2q_m$  Überstruktureflexe bemerkbar. Eine zyklidale Struktur der Gd-4f-Momente lässt sich aber nicht nachweisen. Die azimutalen Intensitätsmodulationen der magnetischen Gd-4f-Struktur des ersten Ordnungsreflexes  $q_m$  ergeben eine vermutlich sinusoidale Modulation entlang der c-Achse, die sich in den verschiedenen magnetischen Phasen nicht verändert.

Erst die Untersuchungen des zweiten Ordnungsreflexes  $2q_m$  zeigen deutliche Veränderungen der magnetischen 4f-Struktur von der Tieftemperaturphase zur FE-Phase. Hier ist ein Wechsel der magnetischen Richtungskomponenten von c-a zu c-b nachweisbar.

Der zweite Ordnungsreflex  $2q_m$  besitzt aber im Gegensatz zum ersten Ordnungsreflex  $q_m$  keinen zirkular dichroischen Charakter, wie die spektroskopischen Untersuchungen der Reflexe an der Gd- $M_{4,5}$  Absorptionskante belegen. Er ist linear dichroischer Natur und somit quadratisch vom magnetischen Moment  $\mathbf{m}$  abhängig. Auf die Richtung der magnetischen Momente ist er somit aber immer noch sensitiv. Da sich dieser Reflex auch in der Mn- $L_3$  Resonanz beobachten lässt, könnte er Hinweise auf eine zyklonale Modulation der Mn-3d-Momente in der ferroelektrischen Phase enthalten. Die azimutale Untersuchung auf zirkular dichroische Effekte am  $2q_m$  Überstrukturefreflex bestätigen diese Vermutung.

Ein maximaler zirkular dichroischer Effekt in den Streuintensitäten tritt exakt dann auf, wenn die a-Achse senkrecht zur Streuebene liegt. Dieses Verhalten würde man theoretisch von einer a-b Zyklone erwarten, die eine ferroelektrische Polarisierung entlang a erzeugt. Noch eindeutiger wird dieser Zusammenhang, wenn man in  $\text{GdMnO}_3$  die gleichen Manipulationsversuche der magnetischen Struktur mittels des Synchrotronstrahls wie schon in  $\text{DyMnO}_3$  durchführt. Die Verteilung der magnetischen zyklonalen Domänen lässt sich ebenso wie in  $\text{DyMnO}_3$  manipulieren und bestätigt die vermutete zyklonale Modulation der Mn-3d-Momente in der a-b Ebene und damit auch die Existenz einer FE-Phase in  $\text{GdMnO}_3$ . Die FE-Phase in  $\text{GdMnO}_3$  kann somit ebenfalls auf eine zyklonale magnetische Modulation zurückgeführt werden.

# 7 Streifenordnungen in Hoch- $T_C$ Supraleitern

## Einleitung

Das Phänomen der Supraleitung beschäftigt Wissenschaftler seit annähernd einem Jahrhundert und bot auch immer wieder Raum für Spekulationen über mögliche Zukunftstechnologien. Es ist dadurch auch eines der populärwissenschaftlichen Themen der letzten Jahrzehnte und auch großen Teilen der Bevölkerung ohne wissenschaftlichem Hintergrund ein Begriff.

Das erfolgsversprechendste Anwendungsszenario, die supraleitenden Kabel, sind von einem flächendeckenden Einsatz aber noch weit entfernt. Aber gerade in dem Bereich des Energietransports werden dringend neue Lösungsansätze gebraucht. Durch den weltweit zunehmenden Bedarf an elektrischer Energie und die sich abzeichnende Dezentralisierung in der Erzeugung durch erneuerbare Energien steigen auch die Ansprüche an die Verteilernetze. Supraleitende Materialien könnten eine Lösung zur Steigerung der Effizienz und Stabilität der Stromnetze bieten. Besonders viele Hoffnungen werden in die Verwendung von keramischen Hoch- $T_C$ -Supraleitern (HTC) gesetzt.

Ihre zu klassischen Supraleitern deutlich höheren Sprungtemperaturen ermöglichen eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff, der sich um einiges preiswerter produzieren lässt als flüssiges Helium. Seit ihrer Entdeckung 1986 [89] werden sie intensiv erforscht. Ihre Verwertbarkeit durch die Industrie sind durch ihre Materialeigenschaften aber äußerst beschränkt [90]. Keramische HTC-Supraleiter sind sehr spröde und lassen sich nur in komplizierten kostenintensiven Verfahren verarbeiten<sup>1</sup>. Um alternative Materialien zu entwickeln, ist es wichtig, das Phänomen der Supraleitung in HTC-Supraleitern besser zu verstehen. Nur so lassen sich in der Zukunft vielleicht gezielt supraleitende Materialien mit speziellen Eigenschaften entwickeln.

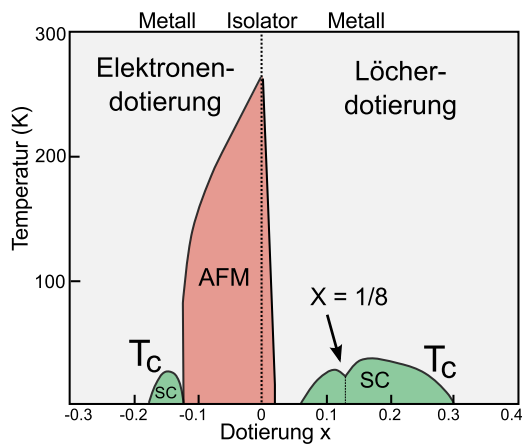
Die Phänomene der konventionellen Supraleitung lassen sich mit dem 1957 vorgestellten mikroskopischen Modell der BCS-Theorie [92] übergreifend erklären. Die Grundidee hinter dieser Theorie besteht in der Annahme einer schwachen anziehenden Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen, den sogenannten Cooper-Paaren. Die Bindung dieser Paare beruht dabei auf einer Phonon-Wechselwirkung. In dieser Form ist die BCS-Theorie als Erklärungsmodell der Eigenschaften von HTC-Supraleitern nur begrenzt anwendbar. Dass die Bildung von Cooper-Paaren wieder der Schlüssel für das Verständnis der supraleitenden Phase ist, wird weitgehend akzeptiert. Ungeklärt ist immer noch, welche Wechselwirkung für die Bildung der Cooper-Paare verantwortlich ist. Eine Kopplung über Phononen scheint in HTC Supraleitern viel zu schwach zu sein, um die hohen Sprungtem-

Verbindung	$T_C$ (K)
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	134
Tl <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	127
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	92
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	89
La <sub>1.83</sub> Sr <sub>0.17</sub> CuO <sub>4</sub>	37

**Tab. 7.1:** Kritische Temperaturen  $T_C$  einiger HTC-Supraleiter [91]

<sup>1</sup>Supraleitende Kabel aus YBCO bestehend, können heutzutage schon in einer Länge von einigen Kilometern produziert werden. Durch die sehr hohen Kosten und die benötigte Kühlung rentiert sich ihr Einsatz bisher nur an Orten, die einen sehr großen Energiebedarf besitzen.

peraturen zu erklären. Die ersten HTC-Supraleiter, die 1986 entdeckt wurden und auch eine eigene Klasse bilden, sind die Kuprate. Sie bilden eine quasi zweidimensionale Struktur aus  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, die durch Pufferschichten aus anderen Verbindungen voneinander getrennt werden. Neben den Kupraten werden auch immer wieder überraschend supraleitende Eigenschaften an schon bekannten Materialien nachgewiesen<sup>2</sup>. 2008 wurde außerdem eine neue Klasse von HTC-Supraleitern entdeckt [94], die der intermetallischen Eisen-Arsenid-Verbindungen  $[\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})]$ . Diese Entdeckung führte zu einem neuen Wettlauf in der Grundlagenforschung, da nun eine neue Klasse von HTC-Supraleitern zur Verfügung stand, deren Charakteristika mit den bekannten Eigenschaften der Kuprate verglichen werden können. Die Entdeckung der Fe-Supraleiter war insofern überraschend, da magnetische Elemente, besonders ferromagnetische, eigentlich nie in Betracht gezogen wurden als Bausteine für neue supraleitende Verbindungen. In konventionellen Supraleitern ist Magnetismus und Supraleitung auch nicht zu vereinen.



**Abb. 7.1:** Schematisches Phasendiagramm der HTC-Kuprate.

Die Supraleitung in den Kupraten entwickelt sich in zweidimensionalen antiferromagnetischen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen<sup>3</sup>, in die Ladungsträger dotiert werden. Mit zunehmender Dotierung nimmt der antiferromagnetische (AFM) Grundzustand (Mott-Isolator) ab und es bildet sich ein supraleitender Zustand (SC). Die aus diesen dotierungsabhängigen Untersuchungen abgeleiteten Phasendiagramme zeigen für die Kuprate immer einen sehr ähnlichen Zusammenhang zwischen chemischer Substitution und Temperatur. Ein verwandtes Verhalten beobachtet man auch in den Phasendiagrammen der auf Eisen basierten HTC-Supraleiter. Diese Vergleiche deuten an, dass magnetische Ordnungen vielleicht einen Hinweis darauf geben können, welcher Mechanismus für die Bildung der Cooper-Paare verantwortlich ist.

Die Dotierung mit Ladungsträgern führt in einigen Kupraten zu einem weiteren Phänomen, einer speziellen Ordnung von Ladungen und Spins, die häufig mit dem supraleitendem Zustand konkurriert aber auch koexistiert. Studien mit inelastischer Neutronenstreuung belegen, dass eine antiferromagnetische Korrelation in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen auch in der supraleitenden Phase nachweisbar ist [96]. Diese antiferromagnetische Korrelation, die sich aus dem Grundzustand ableitet, passt aber nicht zur Beobachtung, dass die Ladungsträger bei einer ausreichenden Anzahl beweglich werden. Dieses Paradoxon in den Beobachtungen konnte erst mit der Entdeckung einer statischen oder auch fluktuierenden Ladungs- und Spin-Streifenordnung (CDW SDW, Ladungs- und Spindichtewellen) zufriedenstellend erklärt werden. Die Bildung der Streifenordnung scheint auch einen Einfluss auf den supraleitenden Zustand auszuüben. Anomalien in der Sprungtemperatur  $T_C$  einiger Kuprate bei einer bestimmten Dotierungskonzentration der Ladungsträger wurden schon sehr früh beobachtet. Der erste HTC-Supraleiter, der 1986 entdeckt wurde,  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) zeigt diese Anomalie bei einer Barium Dotierung von  $x = 0.125$  sehr deutlich.

<sup>2</sup>Zum Beispiel wurde 2001 nachgewiesen, dass die bekannte binäre Verbindung  $\text{MgB}_2$  konventionelle supraleitende Eigenschaften aufweist, mit einer Sprungtemperatur von 39 K [93].

<sup>3</sup>Auch in den Fe-Supraleitern existiert ein Schichtsystem, das maßgeblich für die Supraleitung verantwortlich zu sein scheint [95], ähnlich der zweidimensionalen Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen der Kuprate.

Die ersten Nachweise, dass in diesen Dotierungsbereichen die Ladungsträger sich statisch in Streifen anordnen, die wiederum durch antiferromagnetische Antiphasen-Domänenwände voneinander separiert werden, konnten durch Neutronenstreuung an  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  (LNSCO) [11] und LBCO [12] erzielt werden.

Es hat den Anschein, als würden Streifenordnungen und Supraleitung eher konkurrierende Ordnungsphänomene sein. Welchen Einfluss die Streifenordnung bei der Bildung der Cooper-Paare hat, oder ob sie überhaupt einen Einfluss besitzt, ist ungeklärt. Die Bildung von Streifenordnungen ist keine spezielle Eigenschaft, die nur in den Kupraten auftreten. Auch Nickelate [13, 14], Manganate [15] und Cobaltate [16] können diese Ordnungsphänomene aufweisen. Ideen und theoretische Ansätze, die die Streifenordnungen als treibende Kraft der Paarbildung ansehen, existieren, seitdem Streifenordnungen zum ersten Mal beobachtet wurden [17]. Ein nachweislicher Zusammenhang konnte bis heute nicht gefunden werden [97, 98]. In den folgenden Kapiteln werden noch einmal ausführlicher die Grundlagen dieser Phänomene erläutert und die bekannten Modelle diskutiert. Untersucht wurden Streifenordnungen an zwei unterschiedlichen Kupraten durch resonante Röntgenstreuung in Abhängigkeit ihrer Dotierung und Temperatur. Die ersten Experimente dieser Art wurden 2005 von Abbamonte et al. [99] an LBCO durchgeführt. Durch resonante Röntgenstreuung an den O-K und Cu-L<sub>3</sub> Kanten war es möglich, das Ordnungsphänomen der Ladungstreifenordnung in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen sehr gezielt temperaturabhängig zu untersuchen<sup>4</sup>. In der hier durchgeführten Studie sollte unter anderem geklärt werden, ob in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LESCO) auch eine Ladungstreifenordnung existiert. Vorherige Untersuchungen mit harter Röntgen- und Neutronenstreuung konnten keinen Beweis für ihre Existenz erbringen.

Die LBCO und LESCO Kuprate eignen sich sehr gut für einen Vergleich, da ihre strukturellen Phasenübergänge sehr unterschiedliche Übergangstemperaturen besitzen [100, 101]. So könnte es in LESCO möglich sein, das Verhalten der Ladungsordnung ungestört von strukturellen Veränderungen in einem sehr großen Temperaturbereich zu beobachten. In anderen Systemen, wo bisher eine Streifenordnung beobachtet werden konnte, wird diese häufig durch strukturelle Phasenübergänge begrenzt.

Wenn in den LESCO Kupraten die Ladungsordnung ebenfalls durch die strukturellen Phasenübergänge begrenzt wird, wäre diese Beobachtung ein eindeutiges Indiz für eine kristalline Ursache der Ladungstreifenordnung. Durch eine genaue Bestimmung der dotierungsabhängigen Übergangstemperaturen der Ladungstreifenordnungen wird auch die Möglichkeit gegeben, einen Vergleich mit den Übergangstemperaturen der magnetischen Ordnung der Spinstreifen zu erzielen. In den bisher bekannten Untersuchungen liegen die Übergangstemperaturen der Spinordnung immer unterhalb der Ladungsordnung. Für diese Diskrepanz in den Übergangstemperaturen, die möglicherweise einen Hinweis auf unterschiedliche Kopplungsparameter der Ordnungsphänomene darstellen, gibt es bisher keine theoretischen Erklärungsmodelle.

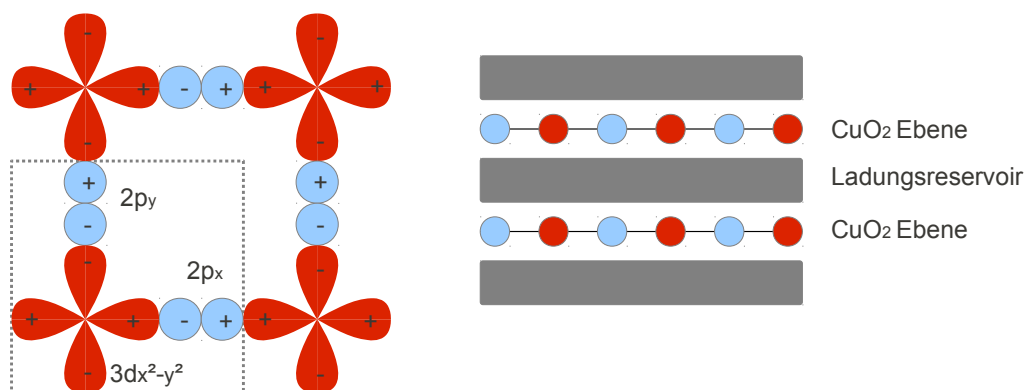
<sup>4</sup>Nichtresonante Röntgen- und Neutronenstreuung sind indirekt sensitiv auf Ladungstreifen durch die Gitterverzerrungen. Erst die elementspezifische resonante Streuung ermöglicht gezielt an den Lochzuständen der CuO<sub>2</sub>-Ebenen zu streuen.





## 7.1 Einige Grundlagen der HTC-Supraleiter

Eine nicht mit Ladungsträgern dotierte HTC-Kuprat-Verbindung ist ein Mott-Isolator. Für eine theoretische Beschreibung eines Mott-Isolators eignet sich das Hubbard-Modell, dessen Grundlagen im folgenden Kapitel kurz vorgestellt werden. Die Coulombabstoßung der Elektronen spaltet dabei das Band auf, das aus der Überlappung benachbarter Orbitale resultiert. Ein Isolator entsteht, wenn das untere Band gefüllt und das obere unbesetzt ist, und sich in der Nähe der Fermienergie befindet. So liegt es nahe, dieses Modell auch auf die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen (Abb. 7.2), in die die Ladungsträger dotiert werden, zu übertragen. Das Hubbard-Modell wurde für HTC-Supraleiter auch als erstes zur Beschreibung des Normalzustandes vorgeschlagen.



**Abb. 7.2: Links:** Schematische Darstellung der elektronischen Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Die Einheitszelle (gestrichelt) besteht aus einem Cu-3d und zwei O-2p Orbitalen. **Rechts:** Die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen sind voneinander getrennt in einem Schichtsystem angeordnet. Die Zwischenschichten dienen gleichzeitig als Ladungsreservoir.

### 7.1.1 Das Hubbard-Modell

Der Einteilchen-Hamiltonoperator für eine  $\text{CuO}_2$ -Ebene lautet [102]

$$H_0 = \underbrace{\epsilon_A \sum_{x \in A} n_x}_{\text{Cu}} + \underbrace{\epsilon_B \sum_{y \in B} n_y}_{\text{O}} + t \left[ \sum_{\langle x \in A, y \in B \rangle, \sigma} (c_{x\sigma}^\dagger c_{y\sigma} + c_{y\sigma}^\dagger c_{x\sigma}) \right]. \quad (7.1)$$

Die beiden ersten Terme enthalten die Energien der Elektronen  $\epsilon_{A,B}$  für die jeweiligen Plätze in ihren Untergittern der  $\text{CuO}_2$ -Ebene. Der dritte Term enthält das Hüpfmatrixelement  $t$  zwischen benachbarten Gitterplätzen. Nach einer Fouriertransformation erhält man eine Matrix, deren Eigenwerte drei Bänder bilden. Im Fall der Kuprate im undotierten Zustand mit Sauerstoff  $\text{O}^{2-}$  und Kupfer  $\text{Cu}^{2+}$  sind alle p-Orbitale im Sauerstoff doppelt besetzt und die d-Orbitale im Kupfer einfach. Eine Elementarzelle enthält somit fünf Elektronen und ein Loch. Das oberste Band wird einfach und die anderen Bänder demzufolge doppelt besetzt. Im undotierten Zustand würde man nach diesem einfachen Modell ein Metall erwarten.

Die schon angesprochene Korrelation zwischen den Elektronen wurde bislang vernachlässigt. Erst die Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung der Elektronen führt zu einem Isolator und der antiferromagnetischen Ordnung. Der Hamiltonoperator muss also um diese Wechselwirkungen erweitert werden

$$H = H_0 + \underbrace{U_A \sum_{x \in A} n_{x\uparrow} n_{x\downarrow} + U_B \sum_{y \in B} n_{y\uparrow} n_{y\downarrow} + U_{AB} \sum_{\langle x \in A, y \in B \rangle} n_x n_y}_{\text{Wechselwirkungsterme}}. \quad (7.2)$$

Die 3d-Orbitale des ionisierten Kupfers im Untergitter A sind im Vergleich relativ klein, für eine Doppelbesetzung muss dem zur Folge am meisten Energie aufgebracht werden. Der Wechselwirkungsparameter  $U_A$  wird somit am größten sein. Im Grenzfall bei einem unendlich großen  $U_A$  sind alle O-Gitterplätze (B) doppelt besetzt und die Cu-Plätze einfach. Die Spinkonfiguration ist dann entartet und eine Elektronenbewegung nicht möglich. Bei einem großen aber endlichen  $U_A$  sind virtuelle Hüpfprozesse möglich. Ein virtuelles Hüpfen bedeutet, dass ein Elektron auf einen anderen Gitterplatz springt und sofort wieder zurück. Eine Energieabsenkung durch diesen Prozess bekommt man nur, wenn das Elektron auf dem anderen Gitterplatz einen umgekehrten Spin aufweist.

Somit erhält man mit dem Hubbard-Modell bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation eine antiferromagnetische Ordnung im Grundzustand.

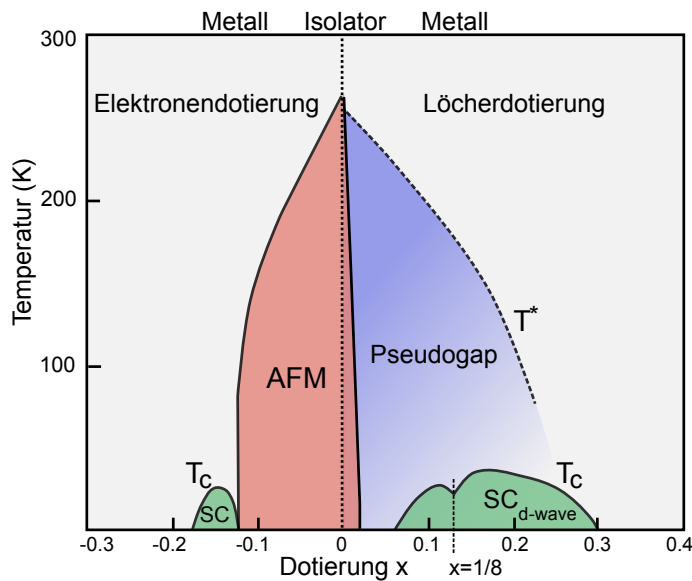
### 7.1.2 Löcherdotierte Kuprate

Die Natur der Wechselwirkungen, die in den HTC-Materialien für die Bildung von Cooper-Paaren und damit für den supraleitenden Zustand verantwortlich zu sein scheinen, ist bisher immer noch ungeklärt und Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Nur über die d-Symmetrie der Paar-Wellenfunktion herrscht weitgehend Einigkeit.

Als Ausgangsmaterial für verschiedene HTC-Supraleiter der Kuprate dient  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Eine Dotierung dieses Materials bedeutet das Ersetzen der Lanthangitterplätze durch Fremdatome, die zusätzliche Ladungsträger mitbringen. Ob Elektronen oder Löcher in die Gitterstruktur dotiert werden, ist zunächst einmal unerheblich. Wenn sich die dotierten Atome außerdem in ihrer Größe von Lanthan unterscheiden, wird zusätzlich die Form der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen modifiziert<sup>5</sup>. Die Dotierung beeinflusst neben der Ladungsträgerdichte somit auch die Gitterstruktur. Das führt im Allgemeinen zu einer deutlichen Abhängigkeit der strukturellen Phasenübergänge von der Dotierung. Abb. 7.3 zeigt eine schematische Darstellung eines Phasendiagramms für HTC-Kuprate mit Elektronen- oder Löcherdotierung. Aufgetragen sind die entscheidenden Phasen über der Temperatur und der Dotierung  $x$ . Im löcherdotierten Bereich bricht die langreichweitige antiferromagnetische Phase (AFM, rot) deutlich schneller mit steigender Dotierung zusammen. Im elektronendotierten Bereich scheint sie dagegen länger stabil zu bleiben<sup>6</sup>. Die supraleitenden Phasen (SC, grün) zeigen meist eine optimale Dotierung mit einer maximalen kritischen Temperatur  $T_C$ . Die Bereiche davor und dahinter im Phasendiagramm werden dementsprechend als unter- und überdotiert bezeichnet. Dieser Sprachgebrauch wird auch bei der später

<sup>5</sup>Eine wellenförmige Verzerrung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen kann die Streifenphase stabilisieren [103].

<sup>6</sup>Der Hüpfterm  $t$  im Hubbard-Modell, der für eine Stabilisierung der AFM Phase sorgt, ist für Elektronen- oder Löcherdotierung nicht identisch. Daraus resultieren die beobachteten Asymmetrien der Phasendiagramme [105]



**Abb. 7.3:** Schematisches Phasendiagramm für Elektronen- und Löcherdotierte-Kuprate, aufgetragen über der Ladungsträgerdotierung  $x$  und der Temperatur. Eingezeichnet sind die supraleitenden Phasen (SC grün), der Bereich der antiferromagnetischen Ordnung (AFM rot) [104] und der Pseudogap-Phase (blau).

diskutierten Ladungsordnung übernommen. Er bezieht sich dann aber auf eine optimale Dotierung bezüglich der Ladungsstreifenordnung.

Ein Phänomen, das in löcherdotierten HTC-Supraleitern auftritt, ist das sog. Pseudogap [106], das ist eine Energie, meistens im Bereich der Fermienergie, wo nur einige wenige Zustände erlaubt sind. Es ist ähnlich dem SC-Gap, wobei sich das Pseudogap nicht durch ein externes Magnetfeld schließen lässt. Lange Zeit wurde das Pseudogap als Schlüsselcharakteristik der HTC-Kuprate gehandelt. Doch ARPES-Experimente<sup>7</sup> an dem ferromagnetischen metallischen  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  zeigen, dass auch bei diesem Material ein vergleichbares Pseudogap mit d-Wellensymmetrie [107] auftritt. Die Ursache des Pseudogaps sollte demnach nicht direkt in der Supraleitung zu finden sein [108].

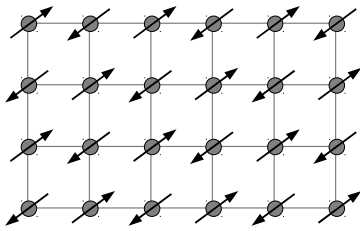
Im Fall einer Löcherdotierung (Abb. 7.3 rechter Bereich), wie zum Beispiel einer Dotierung mit Barium (214-Kuprate), bildet sich keine  $\text{Cu-3d}^8$  Konfiguration, sondern ein sog. Zhang-Rice-Singlett [109] (zwei Löcher mit anti paralleler Spinausrichtung  $S=0$ ). Dieses Singlett ermöglicht dann eine Bewegung entlang der Cu-Gitterplätze innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Da der Paarungsmechanismus der Cooper-Paare in der supraleitenden Phase in den HTC-Kupraten bis zum heutigen Zeitpunkt unklar ist, finden andere *exotische* Ordnungszustände, die HTC-Kuprate zum Teil aufweisen, immer mehr Beachtung [110–112]. Eine Form dieser *exotischen* Ordnungszustände sind die Spin- und Ladungsdichtewellen.

Es wurde schon früh beobachtet, dass die SC-Phase verschiedener Kuprate häufig eine Anomalie im Bereich der  $x = 0.125$  Dotierung aufwies. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) zu beobachten. Die kritische Temperatur  $T_C$  nimmt bei  $x = 0.125$  deutlich ab und die SC Phase verschwindet fast völlig, während sie im unter- und überdotierten Bereich ausgeprägte Maxima zeigt. Dieser Zusammenbruch scheint mit weiteren Ordnungsphänomenen, der Ladungs- und Spinstreifenordnung, zu koinzidieren.

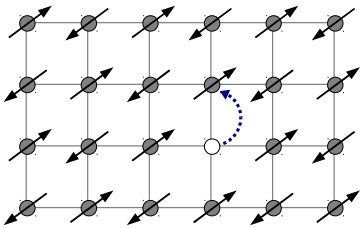
<sup>7</sup>ARPES *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*

### 7.1.3 Streifenordnungen

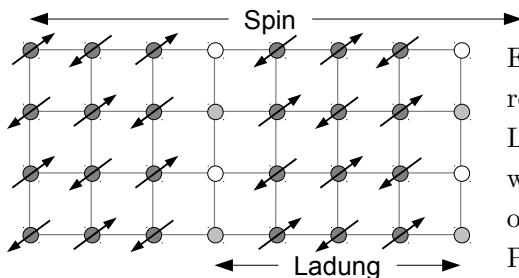
Die beobachteten Anomalien in der kritischen Temperatur  $T_C$  einiger 214-Kuprate bei einer Dotierung von  $x = 0.125$  deutete schon früh an, dass in einem speziellen Dotierungsbereich ein zusätzliches Ordnungsphänomen existieren könnte, das in Konkurrenz zur Supraleitung steht. Einen ersten experimentellen Hinweis gaben 1989 Experimente mit Neutronenstreuung (NS) an einer  $\text{La}_{1.89}\text{Sr}_{0.11}\text{CuO}_4$  (LSCO) [113, 114] Probe. Es konnte eine fluktuierende Spinordnung nachgewiesen werden. Möglich wurde dieser Nachweis auch durch erhebliche Fortschritte in der Präparation einkristalliner Proben [113]. Studien an LNSCO, das für ein Kuprat eine anomal niedrige Sprungtemperatur aufweist, konnten durch elastische Neutronenstreuung erstmalig die Existenz einer statischen Streifenordnung der Ladungen und Spins belegen [11, 115]. Weitere Experimente [96] verdeutlichten, dass eine antiferromagnetische Korrelation auch im Bereich der supraleitenden Phase existierte. Damit stellte sich die Frage, wie bewegliche Ladungsträger und eine antiferromagnetische Ordnung in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen koexistieren könnten. Eine Lösung für dieses Paradoxon besteht in der Bildung einer Streifenordnung. Durch die Separation der Ladungen in quasi eindimensionalen Streifen, die durch AFM-Bereiche voneinander getrennt werden, ist eine Energieabsenkung des Systems möglich. Eine anschauliche Beschreibung bieten die folgenden Abbildungen [102].



Der AFM Grundzustand, in den Löcher dotiert werden. Alle Spins sind antiparallel ausgerichtet.



Die Lochzustände könnten durch Hüpfpunkte ihre kinetischen Energien reduzieren, was aber der Austauschwechselwirkung entgegensteht. Die beiden Prozesse konkurrieren miteinander.

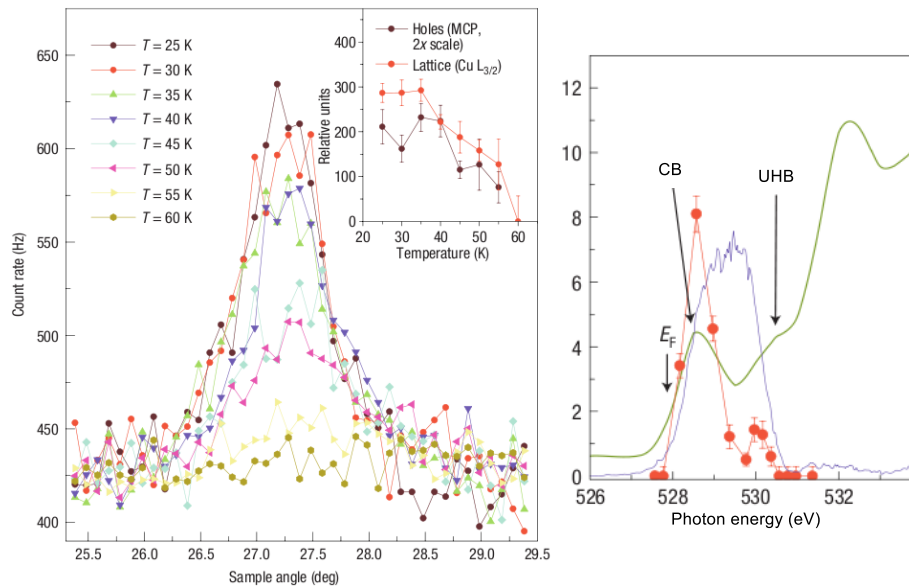


Eine energetisch günstige Lösung, bei ausreichender Löcherzahl, bietet die Bildung von Ladungstreifen, die durch Antiphasen-Domänenwände voneinander separiert sind. Die Spinordnung würde somit eine doppelt so große Periodizität aufweisen wie die Ladungsordnung.

Eine theoretische Voraussage dieser neuen Phasen beruht auf einer Hartree-Fock Näherung des Hubbard-Modells [102] unter Einbeziehung von Ladungsfluktuationen durch die Dotierung. Mithilfe dieser numerischen Näherung lassen sich qualitative Aussagen zur elektronischen Struktur erzielen.

Zwischen dem Valenz- und Leitungsband, welche durch das antiferromagnetische Gap getrennt werden, bildet sich mit steigender Löcherdotierung ein Zwischenband, das direkt mit einer Streifenordnung der dotierten Löcher korrespondiert.

Diese energetisch günstigere Neuordnung der Spin- und Ladungsstruktur in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen resultiert in einer streifenförmigen Ausrichtung. Die Periode der magnetischen Spinordnung ist somit auch direkt gekoppelt an die Periode der Ladungsordnung [116]. Durch die Periodizität beider Ordnungen werden Streuexperimente möglich.



**Abb. 7.4:** Der erste Nachweis einer Ladungsstreifenordnung in dem HTC-Supraleiter LBCO durch resonante Röntgenstreuung an der O-K und  $\text{Cu-L}_3$  Absorptionskante. Der beobachtete Überstrukturefflex der Ladungsordnung zeigt ein charakteristisches Resonanzverhalten an beiden Kanten [99].

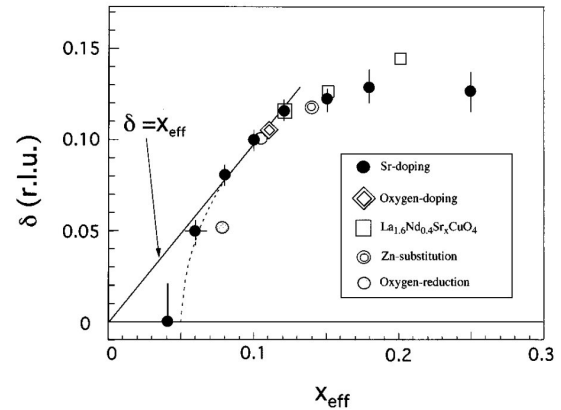
Dabei muss man unterscheiden zwischen der Streuung an magnetischen Ordnungen, der Streuung an den daraus resultierenden Gitterverzerrungen und der Streuung an Ladungsordnungen. Der Nachweis von Ladungsstreifenordnungen durch Neutronen- und harte Röntgenstreuung ist ein indirekter Beweis, durch die Detektion der aus den magnetischen Ordnungen resultierenden Gitterverzerrungen, für die Existenz solcher Ordnungen. Resonante Röntgenstreuung sollte durch die elementspezifische Selektion der Resonanzenergien ein gezieltes Streuen an den Lochzuständen der Streifenordnung innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ermöglichen. Diese Vermutung konnte Abbamonte et al. 2005 durch resonante Röntgenstreuung mit Photonenenergien im weichen Röntgenbereich an der relevanten O-K Kante<sup>8</sup> an einer LBCO Probe belegen [99] (siehe Abb. 7.4 links).

In spektroskopischen Untersuchungen der Kuprate an der O-K Kante lassen sich die Lochzustände als Anomalie im Vorkantenbereich des Spektrums beobachten. Diese Anomalie besteht aus zwei Peaks deren Intensitäten mit der Ladungsträgerdichte (Dotierung) skalieren und auf Zustände im oberen Hubbard-Band (UHB) und Leitungsband (CB) zurückgeführt werden (siehe Abb. 7.4 rechts).

<sup>8</sup>Der Atomformfaktor für die Streuung an einem Lochzustand wird durch den Einsatz einer Photonenenergie nahe der O-K Kante ca. um den Faktor 82 erhöht.

Die Sensitivität der resonanten weichen Röntgenstreuung für die Ladungsordnungen wird auch durch die Ergebnisse dieser Studie an den LESCO Kupraten bestätigt. Vorige Experimente an den gleichen Proben durch harte Röntgenstreuung (XS) konnten keinen Nachweis von Ladungsdichtewellen erzielen<sup>9</sup>.

**Abb. 7.5:** Übersicht über die Entwicklung der Länge des Wellenvektors  $\delta$  einer Spindichtemodulation mit der Dotierung  $x$ , für LNSCO und LSCO (Yamada et al. [118]).  $\delta$  skaliert mit der Ladungsträgerdichte bis zu einer  $x = 0.125$  Dotierung.



Die Position des Wellenvektors der Streifenordnungen, häufig auch als Inkommensurabilität  $\delta$  bezeichnet, ist eine Funktion der Dotierung und damit auch der Zahl der Ladungsträger. Bis zu einer  $x = 0.125$  Dotierung skaliert die Inkommensurabilität annähernd linear mit der Löcherdotierung [102]. In Abb. 7.5 ist dieser Zusammenhang dargestellt (*Yamada-Plot*). Bei einer weiteren Erhöhung der Ladungsträgerdichte ( $x > 0.125$ ) ist keine signifikante Veränderung mehr zu beobachten. Die in den später folgenden Kapiteln diskutierten Ergebnisse der Ladungstreifen zeigen deutlich, dass Streifenordnungen, ob fluktuierend oder statisch, dem gleichen Ordnungsphänomen zugeordnet werden müssen. Ihre Wellenvektoren zeigen in verschiedenen Streuexperimenten immer ein identisches Verhalten mit der Löcherdotierung. Kuprate, deren Streifenordnungen einer anderen Gesetzmäßigkeit folgen, sind bisher nicht bekannt.

Ein anderes Modell für die Erklärung der Streifenphase, beruht auf delokalisierten Ladungszuständen in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, welche eine 2D-Fermifläche bilden, die mit steigender Ladungsträgerdichte proportional anwächst [36]. Die geordneten Ladungs- und Spinzustände würden sich dann durch *nesting* verschiedener Fermiflächen ausbilden. Dieses Modell widerspricht jedoch der bis jetzt in allen Streuexperimenten beobachteten Zunahme der Inkommensurabilität des Wellenvektors mit steigender Löcherdotierung. In einem Nesting-Szenario würde man, entgegen diesen Beobachtungen, eine Abnahme des Wellenvektors erwarten.

Dass Ladungs- und Spindichtewellen keine Spezialität der 214-Kuprate sind, zeigen Ergebnisse an Nickelaten [13, 14], Manganaten [15] und Cobaltaten [16]. Diese Materialien können aber kaum noch als Verwandte der HTC-Kuprate gezählt werden, so dass ein Vergleich der Charakteristiken der Ladungsordnungen sich schwierig gestaltet. Es ist aber sicher, dass Streifenordnungen ein allgemeineres Ordnungsphänomen von korrelierten Oxiden sind.

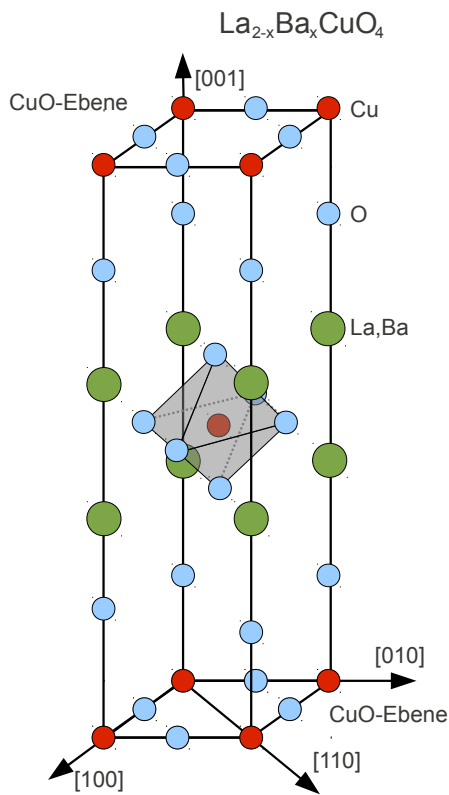
<sup>9</sup>2009 konnte durch XS an einer mit  $x = 0.125$  dotierten LESCO Probe, die hier beschriebene RSXS-Studie, bestätigt werden [117].

Welche Rolle Spin- und Ladungsdichtemodulationen für den supraleitenden Zustand haben, ist immer noch unklar. Es existieren theoretische Ansätze, die Streifen als Ursache oder Verstärkung der Supraleitung ansehen [17]. Dem gegenüber steht natürlich der bisher beobachtete gegensätzliche Verlauf von  $T_C$  und den Spin- und Ladungsübergangstemperaturen mit der Dotierung. Außerdem konnten in den HTC-Kupraten mit den höchsten Sprungtemperaturen  $T_C$  bis jetzt noch keine Streifenordnungen identifiziert werden. Einen Zusammenhang mit der kristallinen Struktur der Tieftemperaturphase der HTC-Kuprate wurde durch die Beobachtungen verstärkt, dass die strukturellen Phasenübergangstemperaturen in LBCO und LNSCO mit den Übergangstemperaturen  $T_{CO}$  der Ladungsordnungen zusammenfallen. Vermutungen, dass die Symmetrie der Kristallstruktur (Zähligkeit der Drehachsen) der Ursprung der Streifenordnung ist [12, 119], konnte durch Experimente bei denen durch äußeren Druck die Gitterstruktur (LTO) wieder in ihre ursprüngliche bei Raumtemperatur vorliegende Kristallstruktur (HTT) transformiert wurde, widerlegt werden. In der, durch äußeren Druck künstlich erzeugten HTT-Phase, ließ sich immer noch eine Ladungsordnung bei tiefen Temperaturen nachweisen [34].

Dieses Ergebnis spricht dagegen, die Streifenordnungen als rein strukturelle Eigenschaft der HTC-Kuprate zu interpretieren. In einem HTC-Kuprat können somit mehrere Ordnungstypen parallel existieren. Es gibt neben der strukturellen Ordnung, eine magnetische Ordnung und eine Ladungsordnung. Ob diese Ordnungssysteme Abhängigkeiten zueinander aufweisen und diese Abhängigkeiten einen Bezug zur Supraleitung besitzen, ist eine der aktuellen Forschungsschwerpunkte der HTC-Supraleitung. Insbesondere die Koexistenz der Streifenordnungen zur Supraleitung wirft immer wieder Fragen auf und das Verständnis der vielleicht vorhandenen Wechselwirkungen könnte helfen das Phänomen der HTC-Supraleitung besser zu verstehen.

Die kristalline Perowskitstruktur der Kuprate und ihre daraus resultierenden unterschiedlichen strukturellen Phasen wird im nächsten Abschnitt erläutert. Außerdem werden die Phasendiagramme der untersuchten Kuprate diskutiert und ihre Unterschiede aufgezeigt.

### 7.1.4 Phasendiagramme von LBCO und LESCO



**Abb. 7.6:** Die Kristallstruktur von  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ .

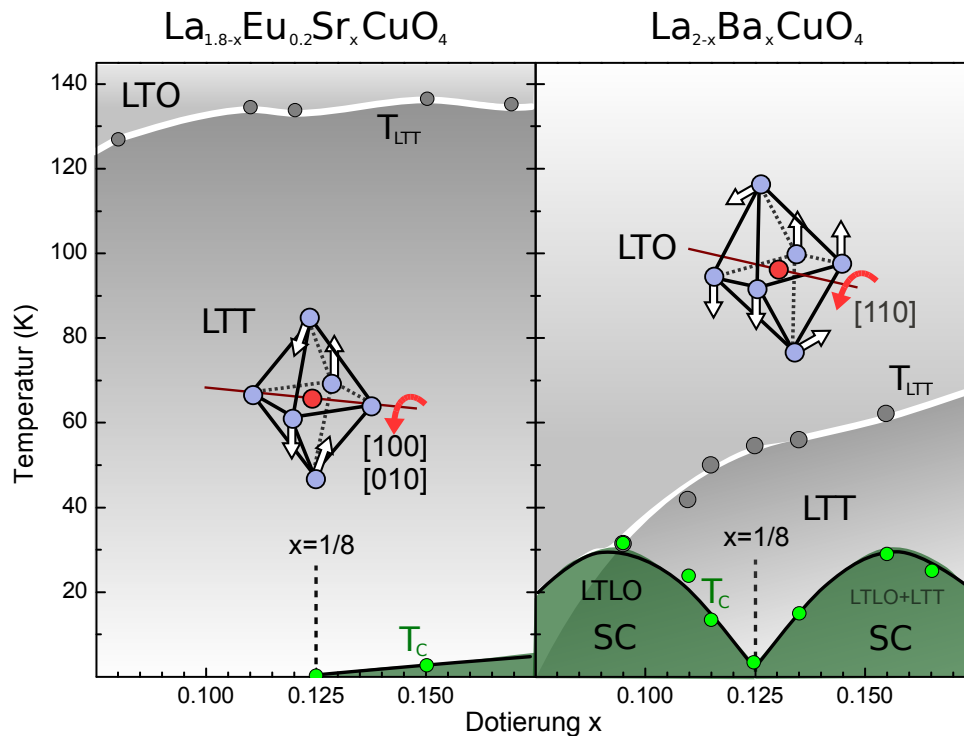
Bei dem Kuprat LBCO hingegen zeigt der Phasenübergang  $T_{\text{LTT}}$  eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Löcherdotierung und im Vergleich zu LESCO eine deutlich niedrigere strukturelle Phasenübergangstemperatur  $T_{\text{LTT}}$ . Die supraleitende Phase zeigt den schon geschilderten Einbruch bei einer  $x = 0.125$  Dotierung, begleitet von zwei sehr symmetrischen  $T_{\text{C}}$  Maxima im über- und unterdotierten Bereich. Neben den angesprochenen Oktaeder-Verzerrungen mit tetragonaler und orthorhombischer Orientierung existiert noch eine weitere intermediäre Phase, die sog. *Low-Temperature-Less-Orthorhombic* (LTLO). Diese Phase ist in LESCO vermutlich nur in einem sehr niedrigen Dotierungsbereich ausgeprägt [120]. Im höher dotierten Bereich ( $x > 0.15$ ) werden bei LBCO häufig Mischphasen beobachtet, die neben einer rein tetragonalen Ausrichtung auch orthorhombische Merkmale aufweisen.

Neben magnetischen und elektronischen Ordnungsphänomenen in Abhängigkeit der Temperatur und Dotierung zeigen die Kuprate auch komplexe Veränderungen der kristallinen Gitterstruktur. HTC-Kuprate sind, wie schon die im vorigen Kapitel diskutierten Manganate, Perowskitkristalle. Ihre Besonderheit sind die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, die durch Elemente wie zum Beispiel La oder Ba voneinander getrennt werden (siehe Abb. 7.6). Die Zwischenelemente trennen die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen nicht nur räumlich voneinander, sondern dienen gleichzeitig auch als Ladungsreservoir (Abb. 7.2). Die kristallinen Verzerrungen, die man beim Abkühlen der Proben beobachtet, betreffen dabei die in der Perowskitstruktur eingebundenen  $\text{CuO}$ -Oktaeder.

In Abb. 7.7 sind die einzelnen Phasen für die in dieser Arbeit untersuchten Kuprate LESCO und LBCO dargestellt. Die Abbildungen wurden dabei auf den für die Streifenordnungen relevanten Dotierungsbereich um  $x = 0.125$  und  $T < 140$  K beschränkt. In Abhängigkeit von der Dotierung beobachtet man bei Abkühlung einen Wechsel von einer sog. *High-Temperature-Tetragonal* (HTT nicht ein-

gezeichnet) zu einer *Low-Temperature-Orthorhombic* (LTO) Phase. Eine weitere Abkühlung des Materials sorgt für die Ausbildung einer *Low-Temperature-Tetragonal* (LTT) Phase. Dieser Phasenübergang  $T_{\text{LTT}}$  liegt bei LESCO oberhalb von 120 K und zeigt keine ausgeprägte Dotierungsabhängigkeit. Das Dotieren mit Sr beeinflusst die Gitterstruktur weniger als die feste 20% Dotierung mit Eu. Das Maximum der supraleitenden Phase (SC, grün) liegt bei ca.  $x = 0.2$ . Eine erwartete Ladungsordnung sollte sich über einen breiten Temperatur- und Dotierungsbereich um  $x = 0.125$  entwickeln können.





**Abb. 7.7:** Die verschiedenen strukturellen Phasen von LBCO und LESCO im für diese Untersuchung relevanten Temperatur- und Dotierungsbereich [98]. Grüne Flächen markieren die supraleitenden Bereiche (SC).

Es konnten in dieser Arbeit somit ein HTC-Kuprat mit einer sehr hohen Übergangstemperatur  $T_{\text{LTT}}$  (LESCO) und eins mit einer sehr niedrigen Übergangstemperatur (LBCO) auf Streifenordnungen und ihren Zusammenhang zur Supraleitung untersucht werden. Der direkte Vergleich beider Systeme unter identischen experimentellen Bedingungen ermöglichte, weitere Erkenntnisse über die Natur der Ladungstreifen zu gewinnen und den Einfluss der strukturellen Phasen neu zu bewerten. Dabei ist es entscheidend auch verschiedene Dotierungen um die optimale Dotierung der Streifenordnung zu untersuchen, um zum einen die Sprungtemperatur der Supraleitung zu erreichen und zum anderen das Phasendiagramm der untersuchten HTC-Kuprate zu erweitern. Bei einer Untersuchung zur Erweiterung existierender Phasendiagramme mit einer Ladungstreifenphase ist die exakte Bestimmung der Dotierung äußerst wichtig. Diese Überprüfung wurde im Vorfeld der Experimente und in den eigentlichen Streuexperimenten durchgeführt. Die folgende Beschreibung der Studien der Ladungstreifen von LESCO und LBCO folgt weitgehend der gleichen experimentellen Vorgehensweise.

Es wurde mit der Dotierungsverifikation und der spektroskopischen Untersuchung der beobachteten Überstruktureflekten begonnen, um ihre Herkunft zweifelsfrei auf eine Ladungsordnung zurückführen zu können. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden dabei für beide Kuprate zusammengefasst, weil sie sich in ihren abgeleiteten Aussagen sehr ähnlich sind. Die darauf folgende Beschreibung der Dotierungs- und Temperaturabhängigkeit der Ladungsordnung und den daraus resultierenden Erweiterungen der Phasendiagramme wurde wegen ihrer Komplexität auf zwei Kapitel aufgeteilt, entsprechend den untersuchten Kupraten LBCO und LESCO.

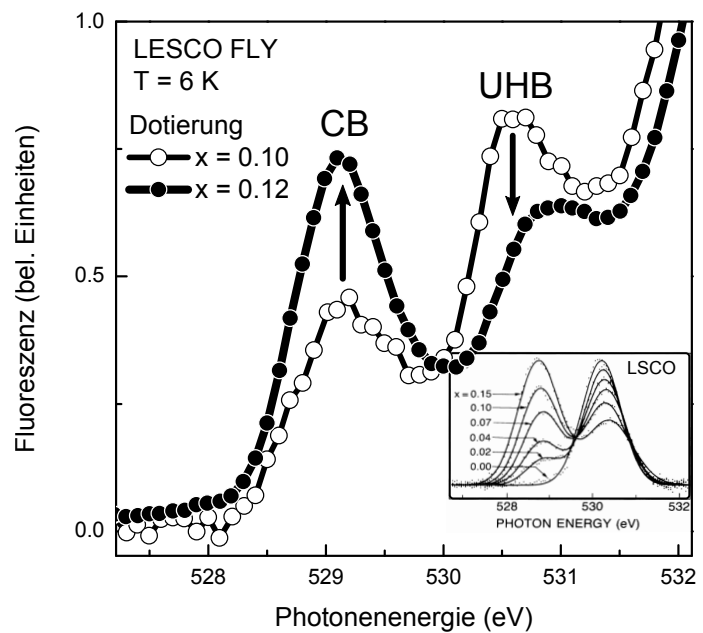
## 7.2 Resonante Röntgenstreuung an Ladungsstreifen

### 7.2.1 In situ Probencharakterisierung

Um die Phasendiagramme in den untersuchten Kupraten um den Bereich zu erweitern, in denen eine Ladungsordnung nachgewiesen werden kann, ist es entscheidend, verlässliche Aussagen über die Dotierung zu erhalten.

Bei einer Dotierungsbestimmung der einzelnen Proben ist es wichtig, auch den im Streuexperiment tatsächlich untersuchten Probenbereich zu berücksichtigen. Leichte Inhomogenitäten der Proben könnten sonst, bei Methoden der Dotierungsbestimmung, die über größere Probenvolumen mitteln, zu fälschlich angenommenen Dotierungswerten führen und die daraus abgeleiteten Phasendiagramme verzerren. Aus diesen Überlegungen wurden neben energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), die am IFW-Dresden durchgeführt wurde, auch die tatsächlich im Experiment untersuchten Probenstellen durch Absorptionsspektren an der O-K Kante auf ihre Dotierung untersucht (Abb. 7.8). Diese Methode hat den Vorteil, dass auch die Probenstelle auf ihre Dotierung untersucht wird, die im eigentlichen Streuexperiment entscheidend ist. So können Inhomogenitäten im Probenvolumen, durch die unterschiedlichen Eindringtiefen der Röntgenstrahlung, berücksichtigt werden.

**Abb. 7.8:** Absorptionsspektren (Fluoreszenz) im Vorkantenbereich der O-K Kante für verschiedene LESCO Dotierungen. Gut zu erkennen ist die Intensitätsverschiebung vom oberen Hubbard-Band (UHB) zum Leitungsband (CB) mit steigender Löcherdotierung. Die Verhältnisse wurden bestimmt, um die Dotierungswerte der EDX-Messungen zu verifizieren. Ähnliche Beobachtungen an der O-K Kante sind auch von LSCO bekannt [121].



In den Absorptionsspektren im Vorkantenbereich an der O-K Kante lassen sich in allen HTC-Kupraten mit Streifenordnungen zwei Peaks beobachten, deren Intensitäten mit der Dotierung skalieren und direkt auf die Lochzustände zurückzuführen sind. Ohne Dotierung zeigt sich nur ein Peak bei ca. 530.5 eV, welcher hybridisierten O-2p Zuständen, die in das obere Cu-3d Hubbard-Band angehoben werden, entspricht. Mit zunehmender Dotierung lässt sich ein weiteres Signal bei kleineren Photonenergien beobachten, dessen Intensität im gleichen Maße zunimmt wie das Signal vom UHB abnimmt. Hierbei handelt es sich um Anregungen in die Löcher, also O-2p Zuständen im Leitungsband (CB) [121, 122].

Die Intensitätsverhältnisse in der Röntgenabsorption sollten mit der Dotierung in erster Näherung mit  $I_{CB}/I_{UHB} = 2x/1 - x$  skalieren [123]. Der Abstand beider Signale beträgt ca. 1.5 eV und ist damit vergleichbar zum theoretischen erwarteten Gap von ca. 1.8 eV [124]. Die Fluoreszenz-Analysen im Vorkantenbereich der O-K Kante ermöglichten nur relative Aussagen über die Dotierungskonzentrationen der einzelnen Kristalle zueinander. Die Probe mit einer sich aus den EDX-Messungen ergebenden  $x = 0.125$  Dotierung wurde aus diesen Gründen als Skalierungsreferenz für die Ergebnisse der Absorptionmessungen verwendet. Für beide HTC-Kuprate konnten einkristalline Proben für den über- und unterdotierten Bereich der erwarteten Streifenordnung untersucht werden. In allen Proben konnte die Existenz von Überstruktureflexen infolge der Ladungstreifenordnung nachgewiesen werden mit Ausnahme von zwei LESCO-Proben im unterdotierten ( $x = 0.06$ ) und überdotierten ( $x = 0.2$ ) Bereich.

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (x)	$\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (x)
$0.1 \pm 0.05$	$0.1 \pm 0.05$
$0.115 \pm 0.05$	$0.11 \pm 0.05$
	$0.12 \pm 0.05$
$0.125 \pm 0.05$	$0.125 \pm 0.05$
$0.135 \pm 0.05$	$0.15 \pm 0.05$

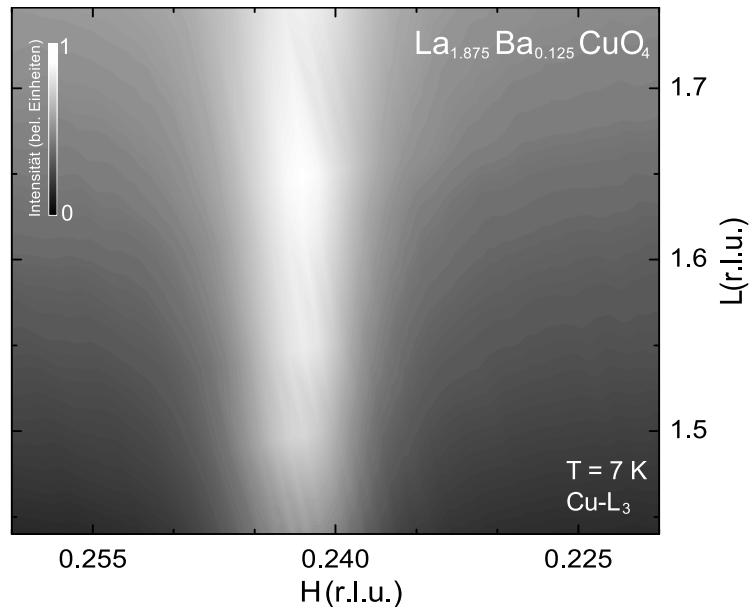
**Tab. 7.2:** Die ermittelte Ladungsträgerdotierung  $x$  der in dieser Arbeit mit resonanter Röntgenstreuung untersuchten einkristallinen Proben. Die Dotierung wurden mit EDX und FLY überprüft (siehe Text).

Einen ersten Vergleich der Überstruktureflexe der Ladungsordnung, die an LBCO und LESCO beobachtet werden konnten, ebenso eine kurze Charakterisierung findet sich im folgenden Kapitel und dient auch als Einleitung zu den spektroskopischen Untersuchungen der spezifischen Resonanzen der Ladungstreifenordnung.

### 7.2.2 Eigenschaften der Überstruktureflexe

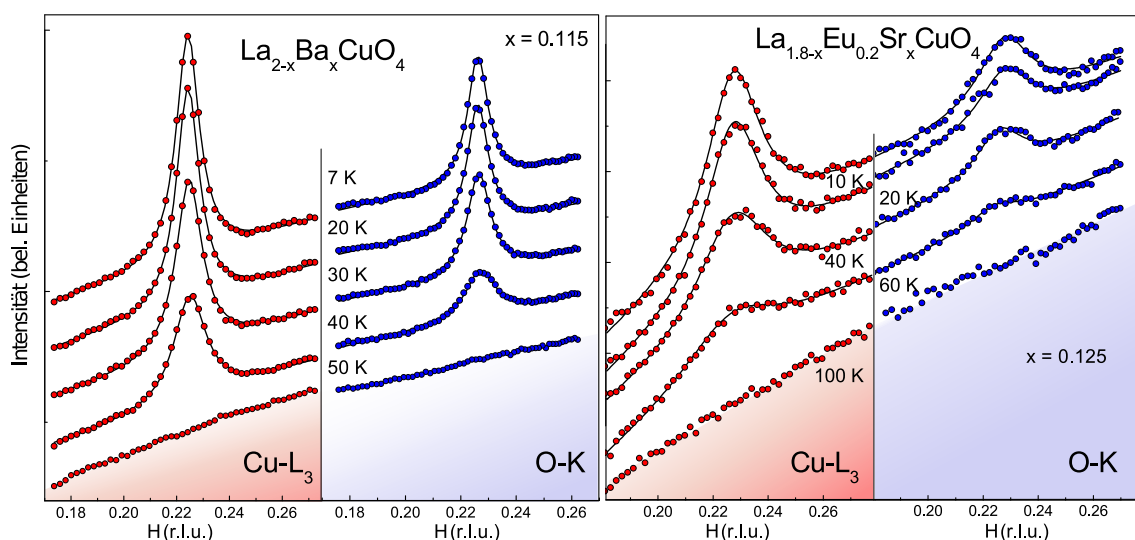
Bei Beginn dieser Studie war es unklar, ob sich in LESCO überhaupt Ladungsstreifen mit resonanter Röntgenstreuung nachweisen lassen würden. Experimente mit harter Röntgenstreuung und Neutronenstreuung konnten auf den gleichen Proben keinen Nachweis erzielen. Die Vermutung, durch resonante Röntgenstreuung direkt an den für die Ladungsmodulation relevanten Lochzustände zu streuen und damit gezielt den Atomformfaktor zu erhöhen, beruhten auf den Erfahrungen der bekannten erfolgreichen Experimente an LBCO. Hinweise, dass eine Streifenordnung auch in LESCO existiert, gaben vor allem Myon-Spinresonanz ( $\mu$ -SR) Experimente, die um die optimale  $x = 0.125$  Dotierung geordnete statische Spinstreifenordnungen nachwiesen [100]. Diese Arbeit wird zeigen, dass sich auch in LESCO Ladungsstreifen nachweisen lassen. Beispiele der aufgenommenen Rohdaten der beobachteten Überstruktureflexe finden sich in Abb. 7.9 und Abb. 7.10. In der Abbildung 7.9 ist die Intensitätsverteilung (schwarz-weiß kodiert) in den zwei detektierbaren Raumrichtungen H und L in reziproken Gittereinheiten dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass es sich tatsächlich um eine 2D-Stabsstruktur handelt, an der gestreut wurde.

**Abb. 7.9:** Streubild der Ladungsstreifenordnung (CO) an LBCO ( $x=0.125$ ) entlang zwei reziproker Achsen (H,0,L). Aufgenommen bei einer Temperatur von 7 K und einer Photonenenergie von 932.6 eV. Die Intensitäten (schwarz-weiß skaliert) sind entlang der L-Richtung weitgehend konstant.



Diese 2D-Struktur ermöglicht erst mit resonanter weicher Röntgenstreuung und dem damit verbundenen eingeschränkten Horizont, der aus der sehr kleinen Ewaldkugel resultiert, eine Detektion der Überstruktureflexe. Bei einer Korrelation der Struktur mit den benachbarten Ebenen würde man ein punktförmiges Beugungsbild erwarten, was dazu führen könnte, dass die Überstruktureflexe der Ladungsordnung außerhalb des erreichbaren reziproken Raumbereiches liegen (siehe S. 9, Abb. 1.6). Ihr Intensitätsmaximum entlang L zeigt einen konstanten Wert von  $H = 0.243$ , was im Rahmen des Fehlers dem erwarteten  $\delta$  bei einer  $x = 0.125$  Dotierung entspricht ( $h/2 = \delta = x$ ). Dass die Ladungsstreifen sich tatsächlich innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bilden, wird in der nächsten Darstellung noch deutlicher.

In der Abbildung 7.10 ist exemplarisch die temperaturabhängige Entwicklung des Überstruktureflexes an der  $\text{Cu-L}_3$  und  $\text{O-K}$  Kante für eine LBCO und LESCO Probe dargestellt. Dies ist der erste Nachweis von Ladungsstreifen in LESCO und bestätigt die aus



**Abb. 7.10:** Übersicht über die Überstruktureflexe der Ladungsstreifenordnung ( $2\delta, 0, L$ ) an der Cu-L<sub>3</sub> (rot) und O-K Kante (blau) für eine Löcherdotierung von  $x = 0.115$  (LBCO) und  $x = 0.125$  (LESCO). Die Punkte entsprechen Scans entlang der reziproken H-Achse. Für die bessere Übersicht wurden die Scans der einzelnen Kanten entlang der Intensitätsachse gegeneinander verschoben. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Lorentzapproximation mit einem polynomen Untergrund.

der Existenz von Spinstreifen abgeleitete Vermutung, dass auch Ladungsstreifen existieren müssten. Insbesondere die Resonanz an der O-K Kante ist ein eindeutiger Beleg für die Existenz von Ladungsstreifen in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen, da es sich um direkte Anregungen in die Lochzustände handelt. Die Abbildungen wurden diesmal aus Gründen der Übersichtlichkeit auf einen konstanten L-Wert beschränkt.

Gut zu erkennen ist die Abnahme der Intensität der Überstruktureflexe mit steigender Temperatur bis zur Ordnungstemperatur der Ladungsstreifenordnung. Wie vermutet, lässt sich die Ladungsordnung in der LESCO Probe erst bei deutlich höheren Temperaturen, im Vergleich zu LBCO, nicht mehr nachweisen.

Auch ein markanter Unterschied im Signal/Untergrund der Überstruktureflexe beider Kuprate wird in dieser Darstellung deutlich und wird durch das stärkere Rauschen der Daten ersichtlich. Zusätzlich beobachtet man in beiden Systemen eine Verringerung der Intensität in der Streuung an der Cu-L<sub>3</sub> zur O-K Kante um den Faktor zwei.

Inwieweit diese Unterschiede relevant sind für die temperatur- und dotierungsabhängigen Untersuchungen und welche Aussagen sich daraus im direkten Vergleich beider Kuprate ergeben, wird noch ausführlicher in den folgenden Kapiteln erörtert. Um diese Untersuchungen durchführen zu können, müssen die Überstruktureflexe zuerst spektroskopisch untersucht werden.

### 7.2.3 Spektroskopie an der O-K und Cu-L<sub>3</sub> Kante

Die spektroskopischen Untersuchungen der Überstruktureffekte der Ladungsstreifenordnung zeigen die erwarteten Resonanzen an der O-K und Cu-L<sub>3</sub> Kante, wie sie auch Abbamonte et al. beobachteten<sup>10</sup> [99].

In Abbildung 7.11 sind die integrierten Intensitäten der Überstruktureffekte, in Abhängigkeit der verwendeten Photonenenergien, für zwei unterschiedlich dotierte LBCO Proben dargestellt (T = 6 K). Im Vorkantenbereich der O-K Absorptionskante, bei einer Photonenenergie von 529.1 eV, existiert eine ausgeprägte Resonanz die belegt, dass die resonante Streuung durch die Anregungen in die Lochzustände (CB) die Ladungsmodulation misst. Der zweite deutlich schwächere Übergang ist bei ca. 530.5 eV zu erkennen (UHB).

An der Cu-L<sub>3</sub> Absorptionskante findet sich eine deutliche Resonanz bei 932.4 eV, die auf Anregungen in die Cu-3d Lochzustände zurückgeführt werden. Eine Modellierung der integralen Streuintensität war durch eine Kramers-Kronig-Transformation (KKT) der Absorptionsspektren möglich. Dazu wurde folgendes Modell angewandt:

$$I(h\nu) \propto \left| \sum_j f_j(h\nu, x + \delta x_j) \exp^{-i2\pi\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j + \delta\mathbf{r}_j)} \right|^2.$$

Die Streuintensität an den Lochzuständen kann auf eine Änderung der lokalen Löcherdotierung  $\delta x_j$  zurückgeführt werden. Dafür vorausgesetzt werden, dass die Gitterverzerrungen ( $\delta\mathbf{r}_j = 0$ ) vernachlässigbar klein sind und die Absorption und der Atomformfaktor an der O-K Kante sehr linear mit der Dotierung  $x$  skalieren (für  $x < 0.2$ ). Unter diesen Annahme ist die Streuintensität

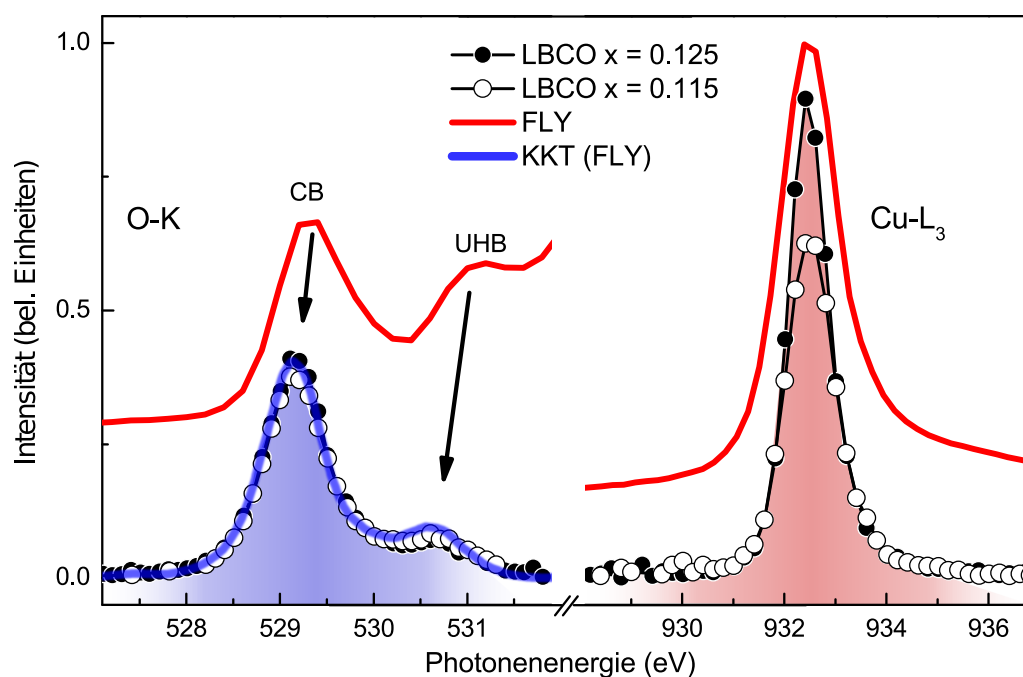
$$|f_j(h\nu, x + \delta x_j)|^2 = |f(h\nu, x) + (\Delta f(h\nu, x)/\Delta x)\delta x_j|^2$$

nur noch abhängig von  $\Delta f(h\nu, x)/\Delta x$  und lässt sich somit durch die Differenz der FLY-Absorptionsspektren zwei unterschiedlich dotierter LBCO Proben und einer KKT ausdrücken [32, 99].

In der Abbildung 7.11 wurden zwei FLY Absorptionsspektren ( $x = 0.115, 0.125$ ) untergrundkorrigiert und die Differenz bestimmt, um mit einer KKT den Realanteil der Streuintensitäten zu simulieren. Die Kramers-Kronig-Transformation liefert eine perfekte Beschreibung der Spektren der Überstruktureffekte an der O-K Kante (blaue Linie). Neben der energetischen Peak-Position und der Linienbreite werden auch die Intensitätsverhältnisse vom Leitungsband und oberen Hubbard-Band  $I_{CB}/I_{UHB}$  richtig wiedergegeben. Das lässt auch darauf schließen, dass die Gitterverzerrung  $\delta\mathbf{r}_j$  in diesem Fall sehr gering sind und tatsächlich vernachlässigt werden können.

Nahezu die gleichen Resonanzprofile der Überstruktureffekte der Ladungsstreifenordnung finden sich in den LESCO Kupraten. Auch hier beobachtet man Resonanzen an den Cu-L<sub>3</sub> und O-K Absorptionskanten, mit einer ähnlichen Verteilung der spektralen Intensität an der O-K Kante auf UHB und CB (siehe Ref. [32]). Diese so bestimmten Resonanzen der Überstruktureffekte der Ladungsordnung waren die Grundlage der folgenden temperatur- und dotierungsabhängigen Untersuchungen der Ladungsstreifenordnung der LBCO und LESCO Proben. Sie ermöglichten zum einen die optimale Wahl der verwendeten Photonenenergien um einen hohen Streukontrast zu erzielen, zum anderen konnten sie sicherstellen, dass es sich bei den beobachteten Überstruktureffekten tatsächlich um Überstruktureffekte handelt, die sich auf eine Ordnung der dotierten Löcher zurückführen lassen.

<sup>10</sup>Vergleiche Abb. 7.4 auf Seite 95 und Abb. 7.11



**Abb. 7.11:** Die integrierten Intensitäten (entlang H) der Überstrukturereflexe der Streifenordnung von LBCO (Punkte) bei tiefen Temperaturen für zwei unterschiedlich dotierte Proben ( $x = 0.125, 0.115$ ) mit Photonenenergien an der O-K und Cu-L<sub>3</sub> Absorptionskante im Vergleich zum FLY-Absorptionsspektrum (rote Kurve). Eine Kramers-Kronig-Transformation (KKT) ermöglicht eine sehr gute theoretische Beschreibung (blaue Linie) der Resonanzspektren der Überstrukturereflexe (siehe Text).

Erst durch die ausgeprägten Resonanzen an der O-K Kante, mit der Separation in CB und UHB, wird deutlich, dass die beobachteten Überstrukturereflexe tatsächlich eine Folge der streifenförmigen Ordnung der Lochzustände innerhalb der CuO<sub>2</sub>-Ebenen sind. Es ist damit auch ein sehr direkter Nachweis der Ladungstreifenordnung und beschränkt sich nicht auf die Detektion der Ladungstreifenordnung aus den resultierenden Gitterverzerrungen.

Bei den folgenden temperaturabhängigen Untersuchungen stand vor allem die Frage im Vordergrund, wie die Ladungsordnungsübergangstemperatur  $T_{CO}$  durch die Löcherdotierung beeinflusst wird. Dass die Spinordnungsübergangstemperatur  $T_{SO}$  sich entgegengesetzt zur kritischen Temperatur der Supraleitung  $T_C$  mit der Dotierung und Temperatur entwickelt, ist aus anderen Experimenten an LBCO und LNSCO schon bekannt [125, 126]. Ein maximales  $T_{SO}$  lag immer dann vor, wenn  $T_C$  bei der  $x = 0.125$  Dotierung minimal wurde. Diese Beobachtung ist außerdem bisher die einzige, gemäß der sich zwischen Supraleitung und Streifenphase ein funktioneller Zusammenhang herstellen lässt. Möglich wäre aber, dass sich der Phasenübergang der Supraleitung in den Überstrukturereflexen der Ladungsordnung nachweisen lässt.

Ein derartiger Nachweis könnte nur bei der Untersuchung von LBCO erfolgreich sein, da im über- und unterdotierten Bereich beide Phänomene in einem Temperaturbereich koexistieren könnten, der auch experimentell erreicht werden kann. Bei LESCO ist die supraleitende Phase deutlich zu höheren Dotierungen verschoben, so dass derartige Beobachtungen eher unwahrscheinlich sind. Um eine Begrenzung der Ladungsordnung durch den strukturellen Phasenübergang zu erkennen, ohne auf Werte aus der Literatur zurückgreifen zu müssen, wurde parallel zu den Überstruktureflexen auch die Abhängigkeiten der strukturellen (001) Reflexe mit der Temperatur überprüft. Sie können als Indikator für den strukturellen Phasenübergang  $T_{LTT}$  eingesetzt werden, da sie nur in der LTT-Phase erlaubt sind.

#### 7.2.4 Einfluss der Dotierung und die Rolle der strukturellen Phasen in LBCO

Um das Phasendiagramm der Ladungsstreifenordnung für die LBCO Kuprate zu erweitern und den Einfluss der strukturellen Phasenübergangstemperatur  $T_{LTT}$  auf die Übergangstemperatur der Ladungsordnung  $T_{CO}$  näher zu untersuchen, wurden die Überstruktureflexe der verschiedenen LBCO Proben auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht. Durch die hohe Qualität<sup>11</sup> der Signale konnten die Übergangstemperaturen  $T_{CO}$  mit einem Fehler von  $\pm 0.5$  K relativ zueinander bestimmt werden. Dadurch war ein sehr präziser Vergleich mit den Übergangstemperaturen des strukturellen Phasenübergangs  $T_{LTT}$  möglich. Die strukturelle Phasenübergangstemperatur  $T_{LTT}$  konnte in dieser Arbeit durch die Beobachtung eines (001) Reflexes überprüft werden. Dieser eigentlich nicht erlaubte strukturelle Reflex tritt nur in der LTT-Phase auf und resoniert bei ca 533.5 eV. In der LTT-Phase sind die  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder verkantet zueinander orientiert. Benachbarte Sauerstoffplätze besitzen somit ebenfalls eine zueinander gedrehte Orientierung. In der LTO-Phase werden die  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder nur zueinander verschoben und nicht gedreht. Das hat zur Folge, dass in Resonanz der (001) Strukturreflex in der LTT-Phase erlaubt und in der LTO-Phase verboten ist [103, 127]. Damit ermöglicht der (001) Reflex die Bestimmung der strukturellen Phasenübergangstemperatur  $T_{LTT}$  in LESCO und LBCO durch resonante Röntgenstreuung<sup>12</sup>.

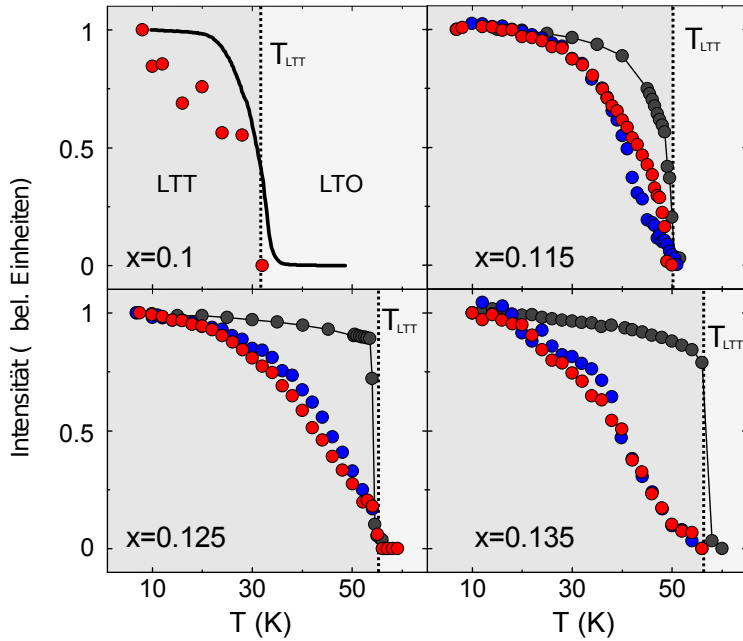
Die Ergebnisse der Entwicklung der Intensität des Überstruktureflexes mit der Temperatur sind in Abb. 7.12 für verschiedene LBCO Dotierungen dargestellt. Es wurden Proben mit den Bariumdotierungen  $x = 0.135$ ,  $0.125$ ,  $0.115$  und  $x = 0.1$  untersucht. Mit blauen Punkten ist der Verlauf der Intensität des Überstruktureflexes an der O-K und mit roten Punkten der entsprechende Verlauf an der Cu- $L_3$  Kante markiert. Die schwarzen Punkte entsprechen den Intensitäten des strukturellen Reflexes. Für einen besseren Vergleich wurden alle Daten bei tiefen Temperaturen auf eins normiert.

Was sofort auffällt ist der Umstand, dass die Ladungsordnung in LBCO direkt durch den strukturellen Phasenübergang  $T_{LTT}$  begrenzt wird. Besonders deutlich wird diese Tatsache durch den Intensitätsverlauf an der  $x = 0.125$  Probe. Der sehr scharfe Übergang LTT  $\rightarrow$  LTO schneidet den Verlauf der Ladungsordnung regelrecht ab. Der Intensitätsverlauf des strukturellen Reflexes ist ebenfalls ein Nachweis für die gute kristalline Qualität der untersuchten Proben. Der Phasenübergang zeigt ein sprunghaftes Verhalten und ist sehr scharf begrenzt in seiner Temperaturentwicklung. Dies bestätigt einen erwarteten LTT-LTO Phasenübergang erster Ordnung [128].

<sup>11</sup>Die Streudaten der Überstruktureflexe zeigten ein Signal/Untergrund-Verhältnis von ca. 0.25 an der Cu- $L_3$  und ca. 0.5 an der O-K Kante.

<sup>12</sup>Die strukturellen Reflexe (100) und (010) können mit weicher Röntgenstrahlung, wegen des den eingeschränkten reziproken Raumbereiches, nicht detektiert werden.





**Abb. 7.12:** Die Intensitäten der Überstrukturefflexe als Funktion der Temperatur für LBCO mit unterschiedlichen Ba Dotierungen  $x$  in resonanter Streuung an der O-K (blau) und Cu-L<sub>3</sub> Kante (rot). In schwarz sind die Intensitäten des strukturellen (001) Reflexes eingezeichnet. Alle Daten wurden bei tiefen Temperaturen auf 1 normiert. Gut zu erkennen ist das Verschwinden der Ladungsordnung bei  $T_{LTT}$ .

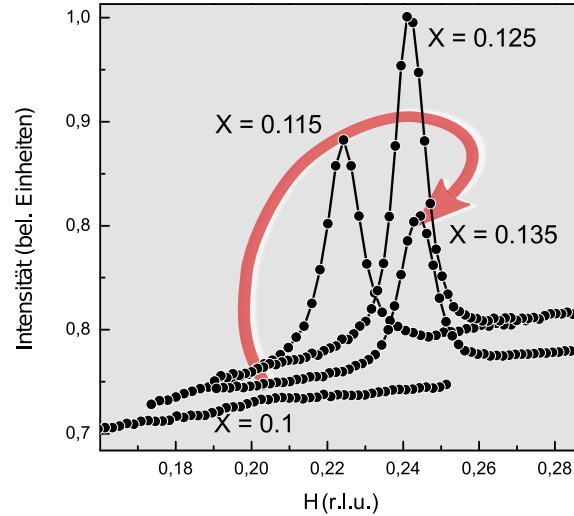
Nur die Probe mit einer Dotierung von  $x = 0.115$  zeigt hier ein leicht abweichendes Ergebnis. Die Intensitätsverläufe in der Cu-L<sub>3</sub> und O-K Resonanz können bei höheren Temperaturen ( $T > 40$  K) nicht mehr in Einklang gebracht werden. Diese Probe weist aber auch als einzige einen deutlich breiteren strukturellen Phasenübergang auf. Ab einer Temperatur von 40 K lässt sich ein markanter Verlust der Intensität vom strukturellen (001) Reflex beobachten, was in direktem Kontrast zu den Ergebnissen bei  $x = 0.125$  und  $x = 0.135$  steht. Die Ursache für dieses Verhalten könnte ein LTLO→LTO Phasenübergang zweiter Ordnung sein [129]. Ergebnisse der Untersuchungen mit harter Röntgenstreuung für den unterdotierten Bereich deuten die kristalline Struktur eher als LTLO, die mit steigender Temperatur erst in eine LTT- und dann in die LTO-Struktur übergeht. Andere Erklärungsmodelle, wie die Existenz von gemischten Phasen und eine geringere Probenqualität, können aber nicht ausgeschlossen werden.

Wenn man die Intensitäten der Ladungsordnung mit der Temperatur an der mit  $x = 0.135$  dotierten LBCO Probe etwas genauer betrachtet, zeigt sich, dass der strukturelle Phasenübergang bei dieser Dotierung eine etwas oberhalb von  $T_{CO}$  liegende Temperatur besitzt. Im direkten Vergleich zu den niedriger dotierten Proben ist auch der Intensitätsverlauf des Überstrukturefflexes deutlich abgeflachter. Diese Beobachtung entspricht auch der Erwartung, die sich aus dem Phasendiagramm für LBCO ergibt. Mit steigender Dotierung erhöht sich ebenso die Temperatur des strukturellen Phasenübergangs  $T_{LTT}$ . Gleichzeitig kann man erwarten, dass die Phasenübergangstemperatur  $T_{CO}$  infolge der Überdotierung abnimmt. Im noch höher dotierten Bereich ( $x > 0.14$ ), der hier nicht untersucht wurde, sollte sich ein deutlicher Abstand zwischen beiden Übergangstemperaturen abzeichnen.

Die Ladungstreifenordnungen werden in LBCO durch den strukturellen Phasenübergang begrenzt. Die Übergangstemperaturen  $T_{CO}$  der Ladungstreifenordnungen sind für alle untersuchten LBCO Dotierungen identisch mit den Temperaturen  $T_{LTT}$  der strukturellen Phasenübergänge. Somit gilt für diesen Dotierungsbereich der LBCO Kuprate:

$$T_{CO} = T_{LTT} \quad \text{für LBCO mit } x < 0.135.$$

**Abb. 7.13:** Die beobachteten Überstruktureflexe der Ladungsstreifenordnung in LBCO bei tiefen Temperaturen und unterschiedlichen Ba-Dotierungen  $x$ . Der rote Pfeil markiert die steigende Ladungsträgerdotierung.



### Übergangstemperaturen und Intensitäten

Die Übergangstemperaturen der Ladungsordnung werden in dem HTC-Kuprat LBCO durch den strukturellen Phasenübergang bestimmt. Die identischen Resultate für  $T_{\text{LTT}}$  und  $T_{\text{CO}}$  für jede untersuchte Dotierung sind ein recht deutlicher Beleg dafür. Auffällig ist dabei die Tatsache, dass um die optimale Dotierung bei  $x = 0.125$  die Ladungsordnungstemperaturen  $T_{\text{CO}}$  sehr nahe beieinander liegen (siehe Abb. 7.14 links).

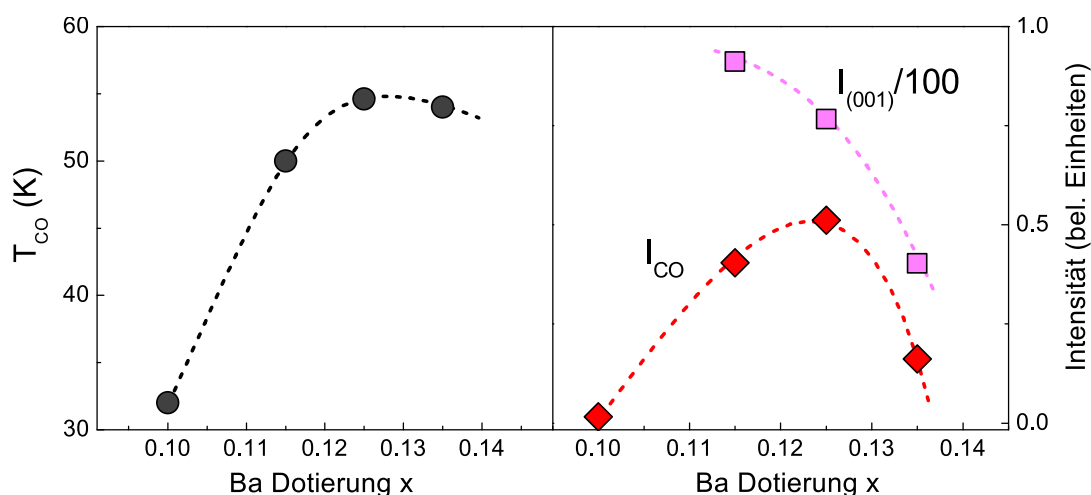
Dieses Verhalten zeigen die absoluten Intensitäten<sup>13</sup> (siehe Abb. 7.13) der Überstruktureflexe nicht. Die Intensitäten steigen mit zunehmender Dotierung  $x$  an, um dann oberhalb von  $x = 0.125$  deutlich einzubrechen (siehe Abb. 7.14 rechts).

Es wäre möglich, dass die Übergangstemperatur der Ladungsordnung  $T_{\text{CO}}$  viel höhere Temperaturwerte erzielen könnte, wenn sie nicht durch den strukturellen Phasenübergang begrenzt werden würde.

Im überdotierten Bereich ( $x > 0.125$ ) bricht die Intensität stärker zusammen, als man es vom beobachtetem  $T_{\text{CO}}$  erwarten würde. Ein Überangebot von Ladungsträgern hat somit vermutlich nur indirekt auf die Größe von  $T_{\text{CO}}$  durch zunehmende Gitterverzerrungen Auswirkungen. Im Kontrast dazu stehen die Intensitäten  $I_{(001)}$  des strukturellen Reflexes, der nur mit der Dotierung skaliert. Die Abnahme der Intensität des strukturellen (001) Reflexes mit steigender Barium-Dotierung lässt sich über einen kleiner werdenden oktaedrischen Kippwinkel  $\Theta$  erklären. Dieses steht aber im Widerspruch zu der Zunahme der  $T_{\text{LTT}}$  Phasenübergangstemperatur mit steigender Löcherdotierung. Die treibende Kraft hinter diesem Phasenübergang könnten lokale Verzerrungen mit steigender Ba-Dotierung sein. Daraus könnte man eine Abnahme der Intensität oder ein Verschwinden des (001) Reflexes und damit der LTT-Phase bei einer sehr geringen Ba-Dotierung folgern. Der untersuchte Dotierungsbereich lässt hier keine definitivere Aussage zu.

Der direkte Vergleich an LESCO wird zeigen, was eine deutlich höhere Temperatur  $T_{\text{LTT}}$  des Phasenübergangs für  $T_{\text{CO}}$  bedeutet. Diese Überlegungen werden im späteren Abschnitt bei der Diskussion der Ergebnisse an LESCO noch weiter vertieft.

<sup>13</sup>Die untersuchten LBCO Proben zeigten ein sehr homogenes Bild ihrer unterschiedlichen absoluten Intensitäten der Überstruktureflexe mit einer hohen Reproduzierbarkeit.



**Abb. 7.14: Links:** Ermittelte Übergangstemperaturen  $T_{CO}$  für verschiedene Ba-Dotierungen (schwarze Punkte).  $T_{LTT}$  ist für alle Proben identisch mit  $T_{CO}$ . **Rechts:** Die absoluten Intensitäten des Überstrukturefflexes  $I_{CO}$  (rot) und des strukturellen Reflexes  $I_{(001)}$  (magenta) bei tiefen Temperaturen (7 K) in Abhängigkeit von der Dotierung. Die höchste Intensität der CO findet sich wie erwartet bei der optimalen Dotierung  $x = 0.125$ . Im Kontrast zu den Intensitäten der strukturellen Reflexe, bei denen mit zunehmender Ba-Dotierung die Intensität abnimmt.

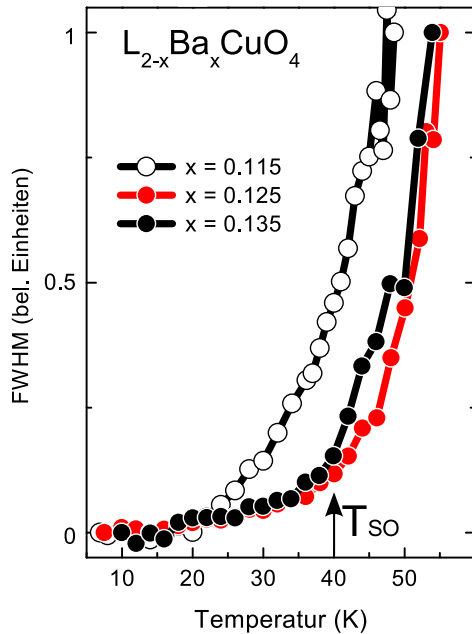
Neben den Intensitäten der Überstrukturefflexe wurde parallel auch die Breite und die Inkommensurabilität der Überstrukturefflexe auf ihre Abhängigkeiten zur Proben temperatur und Dotierung untersucht. Die Breite der Überstrukturefflexe ermöglicht Aussagen über die Kohärenzlänge der Ladungstreifenordnung. Die Inkommensurabilität der Überstrukturefflexe sollte dagegen nur mit der Ladungsträgerdotierung skalieren.

### 7.2.5 Inkommensurabilität und Kohärenz

Die reziproke Breite  $\frac{1}{\text{HWHM}}$  ist ein Maß für die Kohärenzlänge. Eine langsame Destabilisierung der Streifenphase sollte sich demnach in einer Zunahme der Breite der Überstrukturefflexe widerspiegeln.

Dieser Anstieg mit steigender Temperatur lässt sich in LBCO auch beobachten. Die Entwicklung der Breiten mit der Temperatur zeigt um 40 K einen deutlichen Anstieg (siehe Abb. 7.15). Im gleichen Temperaturbereich ist bekannt, dass die Spinordnung [126] ihre Kohärenz verliert, was auf gewisse Parallelen bei der Entwicklung der Spin- und Ladungsordnung schließen lässt. Ob es sich hierbei um eine beginnende Destabilisierung der Ladungstreifenphase handelt, die aus dem Verlust der Spinordnung resultiert, lässt sich nicht mit Gewissheit feststellen. Der Bereich unterhalb von 40 K zeigt auch eine relativ konstante leichte Zunahme der Peakbreiten. Spekulationen über mehrere Ordnungsparameter, die die Entwicklung der integrierten Intensität und der Kohärenz beeinflussen, scheinen realistischer zu sein.

In Abb. 7.16 (links) wurde die reziproke Breite der Überstruktureflecke bei tiefen Temperaturen als Funktion der Dotierung dargestellt. Die Kohärenzlänge steigt sehr gleichmäßig mit der Löcherdotierung an. Ein Maximum der Kohärenzlänge findet sich wie erwartet bei der, bezüglich der Streifenordnung, optimalen Dotierung  $x = 0.125$ .



**Abb. 7.15:** Die Entwicklung der Kohärenzlängen der Ladungsordnung mit der Temperatur.

Die hier beobachtete Ladungsordnung scheint sich analog zur Spinordnung zu entwickeln und zeigt bei den selben optimalen Dotierungswerten ihr Maximum. Die Entwicklung verläuft damit konträr zur kritischen Temperatur  $T_C$ , die ihr Minimum bei der  $x = 0.125$  Dotierung erreicht, um dann im überdotierten Bereich wieder anzusteigen. Die Spinordnung scheint im Gegensatz zur Ladungsordnung früher ihre Kohärenz zu verlieren und lässt sich nicht bis zum strukturellen Phasenübergang verfolgen, wie andere Studien an LBCO belegen [126].

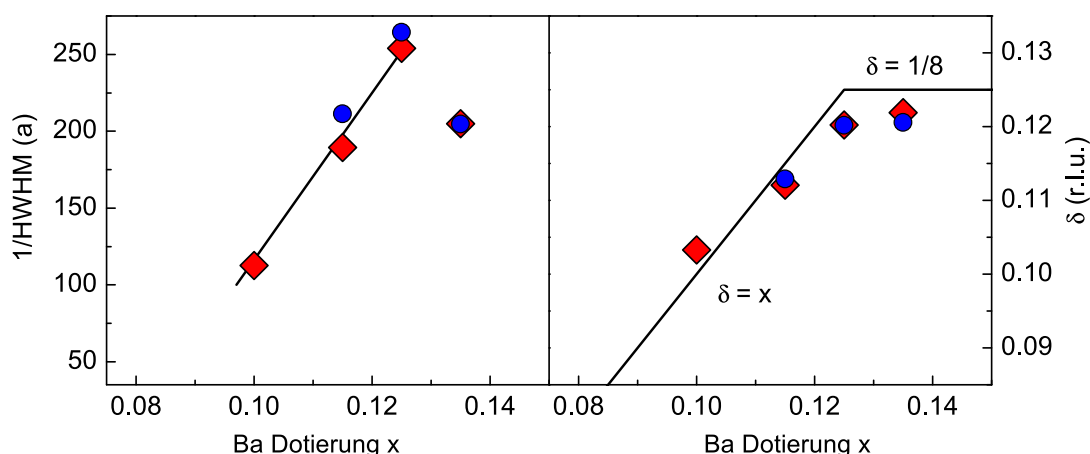
In dem untersuchten Dotierungsbereich gilt somit für die Übergangstemperaturen in LBCO:

$$T_{SO} < T_{CO} = T_{LTT} \quad \text{für LBCO mit } x \leq 0.135.$$

Dass die supraleitende Phase und ihre kritische Temperatur  $T_C$  relevant ist für die Streifenordnung, konnte nicht festgestellt werden. Dass beide Ordnungsphänomene koexistieren können, wird durch die Ergebnisse der geringer dotierten LBCO Proben deutlich.

Der Überstruktureflex der Ladungsordnung lässt sich auch bei tiefen Temperaturen (7 K) in der supraleitenden Phase nachweisen. Dies ist aber noch kein Beleg für eine Koexistenz beider Ordnungsphänomene. Möglich wäre auch eine Phasenseparation, die diesen Umstand erklären würde. Die Entwicklung der Intensitäten und Breiten der Überstruktureflecke in Abhängigkeit zur Proben temperatur geben Hinweise, die eine detaillierte Untersuchung rechtfertigen. Die beobachteten Knicke in den Verläufen könnten vielleicht

Die Entwicklung des Wellenvektors des Überstruktureflexes der Ladungsordnung wurde in Abb. 7.16 (rechts) über der Bariumdotierung  $x$  dargestellt. Für eine Konzentration  $x < 0.125$  sollte sich ein lineares Verhalten der Inkommensurabilität mit der Dotierung abzeichnen (siehe S. 96, Abb. 7.5). Diese theoretische Annahme ( $\epsilon/2 = \delta = x$ ) ist als durchgezogene schwarze Linie in der Grafik bis zum Sättigungspunkt bei  $x = 0.125$  eingezeichnet. Die Daten der Überstruktureflecke der LBCO Proben bestätigen diesen, auch schon in anderen Systemen beobachteten, Zusammenhang. Ebenso ist die Annäherung an  $\delta = 0.125$  im überdotierten Bereich zu erkennen. Diese Ergebnisse sind identisch mit den Beobachtungen der Inkommensurabilität der Spin- und Ladungsordnungen in anderen Kupraten und spricht gegen das in den einleitenden Kapiteln angesprochene Fermiflächen *nesting*-Szenario als Ursache der Streifenordnung. In diesem Modell würde man mit steigender Dotierung eine Abnahme des Wellenvektors erwarten aber keine Zunahme [36].



**Abb. 7.16:** **Links:** Die aus den Streudaten gewonnenen Breiten (HWHM) sind ein Maß für die Kohärenzlänge der Ladungsordnung. Die reziproke Breite an der  $\text{Cu-L}_3$  Kante (rot) und der  $\text{O-K}$  Kante (blau) wurde über der Dotierung  $x$  aufgetragen. **Rechts:** Die Inkommensurabilität der Ladungsordnung, aufgetragen über der nominellen Bariumkonzentration  $x$ . Für  $x < 0.125$  gilt die Näherung  $\delta = x$ .

weitere Informationen über die Zusammenhänge zwischen Ladungs- und Spinstreifen und ihren Bezug zum supraleitenden Zustand enthalten. Die Kohärenz und die Inkommensurabilität skaliert wie erwartet direkt mit der Ladungsträgerdichte. Auch die Besetzung vom oberen Hubbard-Band (UHB) zum Leitungsband (CB) folgt dieser Gesetzmäßigkeit, wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigen.

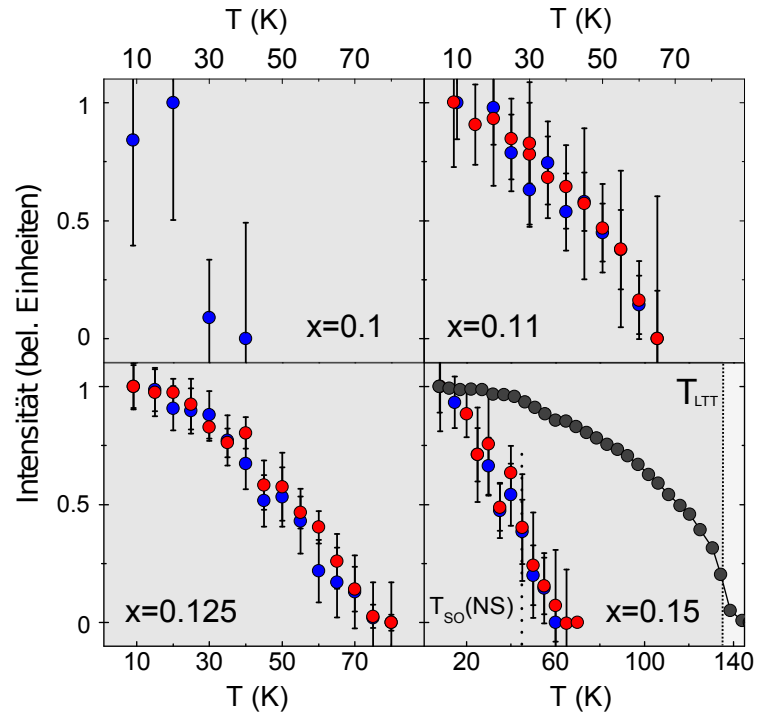
Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der untersuchten Ladungsordnung in den LESCO Kupraten diskutiert. LESCO unterscheidet sich durch die Art der Löcherdotierung, statt Barium wird Strontium verwendet. Außerdem werden 20% der Lanthan Atome durch Europium ersetzt, was zu einer stärkeren Verzerrung der Gitterstruktur führt und eine statische Streifenordnung stabilisiert. Zusätzlich kommt hinzu das Strontium und Lanthan in ihren Radien sehr ähnlich sind, weshalb die lokalen Verzerrungen durch die Strontium Dotierungen geringer ausfallen als bei einer Dotierung mit Barium. Die Temperatur des strukturellen Phasenübergangs  $T_{\text{LTT}}$  ist deutlich höher als in LBCO und zeigt nur eine schwache Dotierungsabhängigkeit. Von  $T_{\text{LTT}} = 125$  K bei 2% bis  $T_{\text{LTT}} = 135$  K bei einer 15% Strontium Dotierung ist der Anstieg von  $T_{\text{LTT}}$  im Vergleich zu LBCO sehr moderat [100].

Vermutlich ist dieser Umstand auch dafür verantwortlich, dass Experimente mit nichtresonanter Röntgenstreuung die Gitterverzerrungen der Ladungstreifenordnung in LESCO kaum detektieren können. Durch diese sehr hohe strukturelle Phasenübergangstemperatur  $T_{\text{LTT}}$  ist LESCO der ideale Kandidat, um zu ermitteln, ob die strukturelle Ordnung der LTT-Phase die eigentlich treibende Kraft hinter der Ausbildung der Streifenphase ist.

### 7.2.6 Ladungsstreifenordnungen in LESCO

Der Einfluss der Kristallstruktur auf die Streifenordnungen ist immer noch eine offene Fragestellung. Die bisherigen Erkenntnisse deuten aber daraufhin, dass es sich bei der Streifenordnung der Kuprate um ein elektronisches Ordnungsphänomen handelt, für das die LTT-Phase nur eine der notwendigen Bedingungen darstellt. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse bestätigen diese Interpretation.

**Abb. 7.17:** Der erste Nachweis einer Ladungsstreifenordnung in LESCO. Dargestellt sind die integrierten Intensitäten des  $(2\delta 0L)$ -Überstrukturreflexes an der O-K (blaue Punkte) und Cu-L<sub>3</sub> Kante (rote Punkte) über der Temperatur für verschiedene Dotierungen  $x$ . Die Intensität des strukturellen (001) Reflexes (schwarze Punkte) verdeutlicht den großen Temperaturabstand zwischen  $T_{CO}$  und  $T_{LTT}$  für  $x = 0.15$ .



Untersucht wurden LESCO Proben mit einer Strontiumdotierung von  $x = 0.1 - 0.2$ . Nur in der LESCO Probe mit  $x = 0.2$  Dotierung konnte kein Überstrukturreflex nachgewiesen werden. Das Signal/Untergrund-Verhältnis war im Vergleich zu LBCO deutlich geringer, es betrug nur noch wenige Prozent. Die Intensität und Kohärenz des Überstrukturreflexes der Ladungsordnung verringerte sich ebenfalls um den Faktor 3 bis 4 im direkten Vergleich zu den Ergebnissen an LBCO. Beobachtet wurden zusätzlich Schwankungen in den maßgeblich aus Fluoreszenz und Photoelektronen bestehenden Untergründen mit steigenden Temperaturen. Daraus resultiert ein höherer Fehler ( $\pm 10$  K) in der Bestimmung der Übergangstemperaturen  $T_{CO}$ .

Um sicherzustellen, dass der strukturelle Phasenübergang LTT-LTO in den untersuchten LESCO Kristallen mit den bekannten Literaturwerten übereinstimmt, wurde exemplarisch die Lage des strukturellen Phasenübergangs  $T_{LTT}$  für eine 15% Sr Dotierung überprüft (siehe Abb. 7.17). Der resonante (001) Reflex verschwindet bei einer Temperatur von  $T_{LTT} \approx 135$  K und bestätigt damit die bekannten Werte aus der Literatur für den Phasenübergang LTT-LTO [100]. Die für diese Dotierung bestimmte Übergangstemperatur der Ladungsordnung  $T_{CO}$  liegt mit 65 K deutlich unterhalb des strukturellen Phasenübergangs. Eine Übersicht der integrierten Intensitäten der Überstrukturreflexe der Ladungsordnung als Funktion der Temperatur findet sich in Abb. 7.17. Die Übergangstemperatur  $T_{CO}$  der beobachteten Überstrukturreflexe weist im Gegensatz zu LBCO deutlich höhere

LBCO Dotierung x	$T_{CO}$	LESCO Dotierung x	$T_{CO}$
0.1	$(32 \pm 2)$ K	$(0.1 \pm 0.05)$	$(40 \pm 10)$ K
		$(0.11 \pm 0.05)$	$(65 \pm 10)$ K
0.115	$(50 \pm 2)$ K		
		$(0.12 \pm 0.05)$	$(80 \pm 10)$ K
0.125	$(54.6 \pm 2)$ K	$(0.125 \pm 0.05)$	$(80 \pm 10)$ K
0.135	$(54 \pm 2)$ K		
		$(0.15 \pm 0.05)$	$(65 \pm 10)$ K

**Tab. 7.3:** Die in dieser Arbeit durch RSXS bestimmten Übergangstemperaturen der Ladungstreifenordnung  $T_{CO}$  von LBCO und LESCO für verschiedene Löcherdotierungen x.

Werte auf (siehe Tab. 7.3). Die maximale Übergangstemperatur  $T_{CO} = (80 \pm 10)$  K findet sich wie erwartet bei einer optimalen Dotierung von  $x = 0.125$ . Unterschiede zwischen der O-K und Cu-L<sub>3</sub> Kante sind im Rahmen der Datenstreuung nicht zu entdecken. Die Werte für  $T_{CO}$  decken sich auch mit aktuellen Messungen des Nernst-Effektes<sup>14</sup> [117, 132].

Durch die Bestimmung von  $T_{CO}$  als Funktion der Dotierung war es möglich, das Phasendiagramm von LESCO um eine bisher nicht beobachtete Ladungstreifenphase zu erweitern. Die hohen Temperaturen der Ladungstreifenordnung erzeugen aber eine Diskrepanz zwischen den bisher bekannten Übergangstemperaturen der Spinstreifenordnung in LESCO. Diese Diskrepanz stellt die bisherige Interpretation der Streifenphase als ein gemeinsames Spin- und Ladungsordnungsphänomen auf die Probe und wird aus diesen Gründen im folgenden Kapitel ausführlicher betrachtet.

### Ladungstreifen ohne Spinstreifen?

Die bisherigen Modelle um das Phänomen der Streifenordnung in den Kupraten zu erklären, basieren auf der gemeinsamen Existenz der Spin- und Ladungsordnung. Ein Verschwinden der einen vor der anderen Ordnung bei steigender Temperatur lässt sich mit diesem Modell nur schwer erklären [133].

Die beobachteten Übergangstemperaturen der Ladungsordnung werden in LESCO nicht durch den strukturellen Phasenübergang begrenzt. Die Ausbildung der Ladungstreifenordnung kann anders als in allen anderen bekannten Kupraten unabhängig von strukturellen Veränderungen beobachtet werden. Die beobachteten hohen Temperaturen um die optimale Dotierung erzeugen aber eine Kontroverse zu den bisher beobachteten Spinordnungsübergangstemperaturen  $T_{SO}$  in LESCO.  $\mu$ -SR Experimente zur Bestimmung von  $T_{SO}$  liefern eine Temperatur von ca. 20 K.  $T_{SO}$  würde damit deutlich unterhalb von  $T_{CO}$  liegen und auf ein unabhängiges Ordnungsphänomen deuten. Diese Interpretation ist aber fraglich. Man beobachtet zum Beispiel auch bei LBCO deutliche Temperaturdifferenzen der Übergangstemperaturen der Spinordnung beim Vergleich von  $\mu$ -SR und

<sup>14</sup>Die Ergebnisse der Nernst-Effekte in den Kupraten werden aber noch kontrovers diskutiert und ihre Interpretation ist umstritten [130, 131]. Auch die Differenzen zwischen  $T_N$  und den in dieser und anderen Arbeiten durch Streuexperimente bestimmten  $T_{CO}$  lassen sich nur über einen langsamen Anstieg der Kohärenz der Streifenordnung erklären.

NS-Experimenten. Die Spinordnungstemperaturen von  $\mu$ -SR Experimenten liegen immer unter den durch NS bestimmten. Die Ursache dafür ist noch unklar, teilweise werden diese Differenzen auf den Unterschied zwischen Pulver- und Einkristallinen-Proben zurückgeführt und nicht auf die experimentellen Techniken [98]. Möglich wäre aber, dass die experimentellen Techniken mit ihren verschiedenen Zeitskalen beim Messprozess einen Einfluss besitzen.

In LBCO erhält man erst übereinstimmende Ergebnisse mit den  $\mu$ -SR Daten, wenn die Übergangstemperatur  $T_{SO}$  in der Neutronenstreuung definiert wird durch einen starken Anstieg der Breite der Überstruktureflexe [126]. Ob diese Interpretation auch auf andere Kuprate übertragbar ist, wurde noch nicht geklärt. Diese Kontroverse lässt damit noch Raum für die Behauptung, dass  $T_{SO}$  und  $T_{CO}$  identisch sein könnten.

In LESCO ist die Temperaturdifferenz zwischen  $T_{SO}(NS)$  und  $T_{CO}(RSXS)$  mit ca. 20 K aber sehr groß<sup>15</sup> und kann anders als in LBCO nicht so leicht in Einklang gebracht werden. Diese Differenz könnte für eine optimal dotierte LESCO Probe noch höher liegen. Die Spinordnungstemperatur, die in  $\mu$ -SR Experimenten für eine  $x = 0.125$  Dotierung bestimmt wurde, ist fast identisch mit der Temperatur für eine  $x = 0.15$  Dotierung. Wenn sich diese Beobachtung auch in der Neutronenstreuung bestätigt, würde die Temperaturdifferenz zwischen Spin- und Ladungsordnung auf ca. 35 K ansteigen.

Dass die Übergangstemperatur der Ladungsordnung immer höher liegt als die der Spinordnung, beobachtet man aber nicht nur in den Kupraten, sondern auch in den Nickelaten [134]. Eine Interpretation der Streifenordnungen als rein elektronisches Ordnungsphänomen [116] scheint angesichts dieser Beobachtungen nicht unbegründet zu sein. Simulationen (RDMFT<sup>16</sup>) auf Basis des Hubbard-Modells bieten aber bisher keine Erklärung für diese experimentelle Diskrepanz [133]. Die Modelle ergeben einen simultanen Anstieg der Spin- und Ladungsordnungsparameter mit fallender Temperatur. Spin-Fluktuationen werden in diesen Modellen aber nicht berücksichtigt und könnten einen Einfluss auf die Ordnungsparameter haben [133, 135].

Die Diskrepanz in den Übergangstemperaturen der Spinordnung lassen sich vermutlich auf die verschiedenen experimentellen Techniken bei der Bestimmung zurückführen.

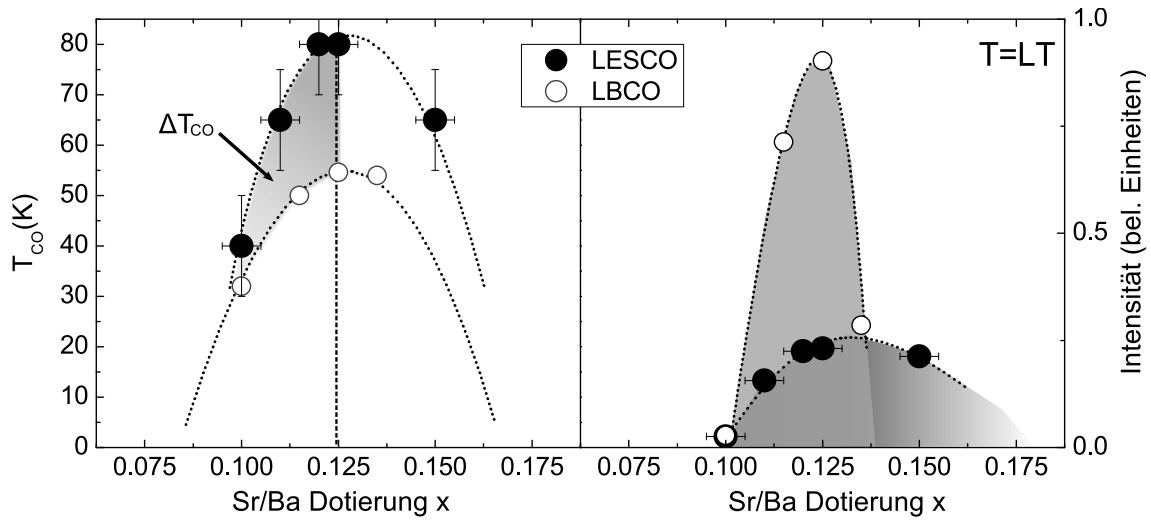
Die Differenzen treten sehr systematisch mit der Dotierung auf und werden in verschiedenen Kupraten beobachtet. Es wäre naheliegend die Differenzen zwischen den Übergangstemperaturen der Ladungs- und Spinordnungen ebenfalls auf die experimentellen Unterschiede der Methoden zurückzuführen. Die hier beobachteten hohen Temperaturen von  $T_{CO}$  in LESCO lassen diesen Ansatz aber fraglich erscheinen. Bei dieser Problematik muss die exakte Bestimmung der Probandotierungen zukünftig einen stärkeren Einfluss haben. Schon Änderungen in der Dotierung von 1%, hätten bei der hier diskutierten  $x = 0.15$  LESCO Probe, gravierende Auswirkungen für den Vergleich von Spin- und Ladungsordnungen. Um diese Unsicherheiten zu minimieren würde es sich anbieten, identische Proben mit den verschiedenen experimentellen Verfahren zu untersuchen. LESCO würde sich für die Klärung dieses Problems, wegen des großen Temperaturbereichs der LTT-Phase, auch sehr gut eignen, um die Diskrepanz zwischen Spin- und Ladungsordnung aufzuklären.

<sup>15</sup>Ein Vergleich der Übergangstemperaturen der Spin- und Ladungsordnung ist nur für die mit  $x = 0.15$  dotierten Probe möglich. Andere Dotierungen wurden bisher nicht mit Neutronenstreuung untersucht.

<sup>16</sup>*real-space dynamical mean-field theory*



## 7.2.7 Vergleich von LESCO und LBCO

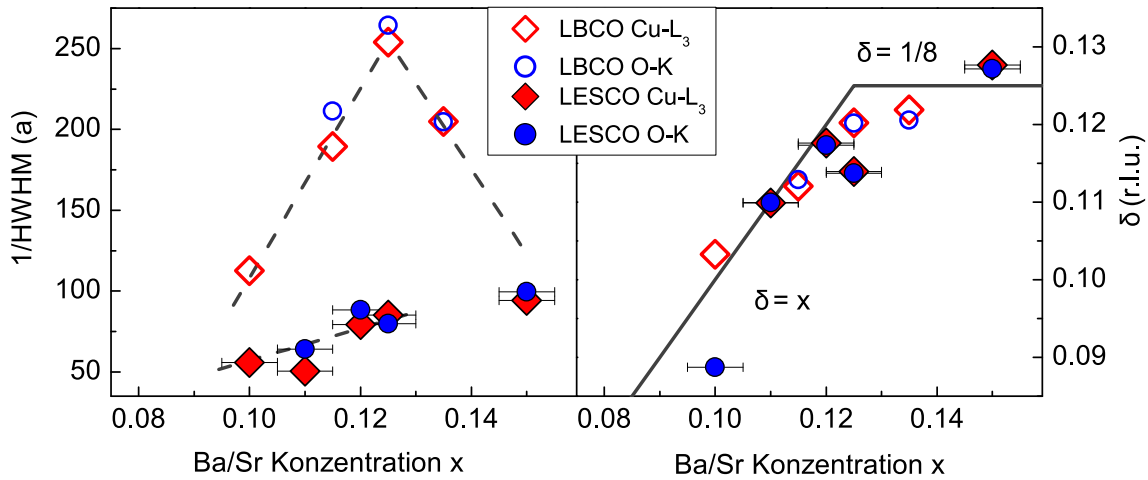


**Abb. 7.18: Links:** Die ermittelten Übergangstemperaturen  $T_{CO}$  für LESCO (schwarze Punkte) und LBCO (weiße Punkte) in Abhängigkeit von der jeweiligen Löcherdotierung Sr/Ba. **Rechts:** Die integrierten Intensitäten der Überstruktureflecke an der Cu- $L_3$  Kante, aufgetragen über der Dotierung  $x$ .

Ein Vergleich der ermittelten Übergangstemperaturen der Ladungstreifenordnung  $T_{CO}$  für LESCO und LBCO ist in Abb. 7.18 dargestellt. Als visuelles Hilfsmittel wurde für beide Kuprate ein möglicher Verlauf der Ordnungstemperaturen als gestrichelter Dom eingezeichnet. Sie zeigen eine sehr ähnliche Abhängigkeit, die nur bei LBCO durch den strukturellen Phasenübergang  $T_{LTT}$  beschränkt wird. Mit steigender Löcherdotierung wächst in beiden Kupraten auch die Ladungsordnungsübergangstemperatur  $T_{CO}$ . Ihren maximalen Wert erzielen beide Systeme bei einer  $x = 0.125$  Dotierung, um danach bei höheren Dotierungen wieder abzusinken. Bei LESCO fällt auf, dass der Anstieg bis zur optimalen Dotierung sehr gleichmäßig verläuft.  $T_{CO}$  steigt deutlich mit der Dotierung bis zu  $x = 0.125$  an. In LBCO wurden dagegen rund um die optimale Dotierung sehr ähnliche Übergangstemperaturen ermittelt. Außerdem ist zu beobachten, dass der Abstand  $\Delta T_{CO}$  beider Systeme bei der  $x = 0.125$  Dotierung am größten ist (siehe Abb. 7.18). Dieses spricht für eine Begrenzung der Ladungsordnung durch den Verlauf der LTT-Phase in LBCO. In LESCO entwickelt sich die Ladungstreifenordnung unabhängig von strukturellen Veränderungen und erreicht aus diesem Grund deutlich höhere Übergangstemperaturen. Zwischen  $T_{CO}$  und  $T_{LTT}$  existiert eine Temperaturdifferenz von ca. 55 K ( $x = 0.125$ ). Für die Übergangstemperaturen in LESCO gilt somit

$$T_{SO} < T_{CO} < T_{LTT} \quad \text{in LESCO} \quad \text{für } 0.1 < x < 0.15,$$

das im direkten Kontrast zu den Ergebnissen bei LBCO steht, wo  $T_{CO}$  und  $T_{LTT}$  identisch sind für den Dotierungsbereich  $x \leq 0.135$ . Dieses Ergebniss lässt Raum für Spekulationen. Möglich wäre, dass die Streifenphasen in den Kupraten eigentlich sehr ähnliche Phasen ausbilden, die identische Temperatur- und Dotierungsabhängigkeiten besitzen.



**Abb. 7.19:** **Links:** Die aus den Überstruktureflexen bestimmten Breiten (HWHM) sind ein Maß für die Kohärenzlänge, aufgetragen in Abhängigkeit von der Löcherdotierung  $x$  für LBCO und LESCO. **Rechts:** Die Inkommensurabilität der Überstruktureflexe als Funktion der nominellen Löcherdotierung  $x$ . Für  $x < 0.125$  gilt die Näherung  $\delta = x$ .

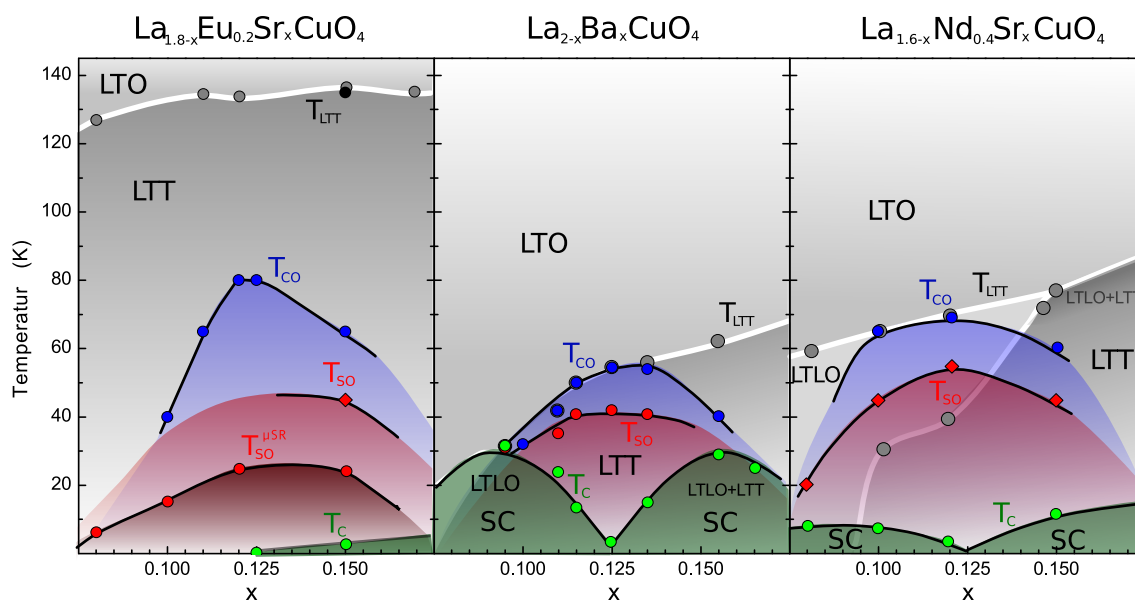
Die sehr dicht beieinander liegenden Übergangstemperaturen  $T_{CO}$  von LBCO um die optimale Dotierung sind ein Indiz für diese Behauptung. Auch die Spinordnungstemperaturen  $T_{SO}$ , die durch Neutronenstreuung bisher bestimmt wurden, sind in beiden Kupraten sehr ähnlich. Eine Temperaturdifferenz, wie sie hier bestimmt wurde, zwischen LBCO und LESCO von ca.  $\Delta T_{CO} \approx 25$  K, spiegelt sich nicht in den Spinordnungstemperaturen wider. Warum die Ladungsordnung in den Kupraten sich aber so drastisch unterscheiden sollte, wenn die Spinordnungen sich sehr ähnlich verhalten, erscheint nicht plausibel und unterstützt die Behauptung, dass die Streifenphasen sich ähneln würden, wenn sie unabhängig von der kristallinen Gitterstruktur wären und auch in der LTO-Phase existieren könnten.

In Abb. 7.18 sind auf der rechten Seite die absoluten Intensitäten der Überstruktureflexe bei tiefen Temperaturen ( $T = 7$  K - 10 K) im Vergleich beider Kuprate dargestellt. Die im Vergleich zu LBCO niedrigeren Intensitäten der Überstruktureflexe bei LESCO wurden schon erwähnt, aber der Verlauf der absoluten Intensität mit der Dotierung offenbart interessante Unterschiede. LBCO scheint einen kleineren Dotierungsbereich für eine Ladungsstreifenstruktur zu besitzen. Ein Indiz für diese Aussagen findet sich im Vergleich der absoluten Intensitäten der LBCO  $x = 0.135$  und LESCO  $x = 0.15$  Proben. LBCO hat im überdotierten Bereich ( $x > 0.125$ ) auffällig an Intensität verloren, während die LESCO  $x = 0.15$  eine im Vergleich zu  $x = 0.125$  Probe fast vergleichbare Intensität ihrer Überstruktureflexe besitzt. Die Destabilisierung der Streifenphase durch die Strontiumüberdotierung scheint bei LESCO geringer auszufallen. Die Ursache findet sich vermutlich in den stärkeren lokalen Verzerrungen der Gitterstruktur bei einer Barium Dotierung.

Der Vergleich der Wellenvektoren der Überstruktureflexe mit der Dotierung (siehe Abb. 7.19 rechts) bestätigt die schon bei den LBCO Proben gewonnenen Erkenntnisse. Die Streuung ist in diesem Fall nur etwas höher, bedingt durch die geringe Intensität der

Überstruktureflektoren und des damit verbundenen größeren Fehlers. Im Allgemeinen scheinen die Wellenvektoren der Überstruktureflektoren etwas unterhalb ihrer erwarteten Werte ( $\delta = x$ ) zu liegen. Auch die aus den Breiten bestimmte Kohärenzlänge ( $1/\text{HWHM}$ ) zeigt wieder eine nahezu lineare Abhängigkeit mit der Dotierung (siehe Abb. 7.19 links). Auffällig ist nur die um den Faktor 3 niedrigere Kohärenz, im Vergleich zu der Ladungsordnung in LBCO, und die nicht vorhandene Abnahme bei einer Überdotierung. Eine Ursache für die kürzere Reichweite der Ladungsordnung in LESCO wird in der stärkeren Störung der Perowskitstruktur durch die in jeder LESCO Probe vorhandene 20% Europium Dotierung liegen, was auch eine Erklärung für die deutlich unterschiedlichen Anstiege in der Kohärenz beider Systeme mit steigender Löcherdotierung bietet. Von einem System, welches an sich schon eine ausgeprägte Verzerrung unabhängig von der Löcherdotierung besitzt, wird man keine ausgeprägte Veränderung in der Ordnung der Struktur erwarten. Das Ersetzen von Lanthanatomen durch die in der Größe sehr ähnlichen Strontiumatome wird die Struktur weniger beeinflussen, als die Dotierung mit Bariumatomen, die einen deutlich größeren Ionenradius aufweisen.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Ladungstreifenordnungen ermöglicht die Phasendiagramme beider Kuprate deutlich zu erweitern. Die Ergebnisse der Übergangstemperaturen der Ladungstreifenordnung wurden mit Werten aus der Literatur für beide Kuprate ergänzt [100, 126, 136] und, um einen systematischen Vergleich zu ermöglichen, wurde zusätzlich das bekannte Phasendiagramm von LNSCO hinzugefügt [125, 137, 138] (siehe Abb. 7.20).



**Abb. 7.20:** Die Phasendiagramme von LESCO, LBCO und LNSCO im Dotierungsbereich der Streifenordnung. Die in dieser Studie mit resonanter Röntgenstreuung bestimmten Übergangstemperaturen  $T_{\text{CO}}$ (LESCO,LBCO) (blau) wurden um Werte aus der Literatur für die Spinordnung  $T_{\text{SO}}$ (NS),  $T_{\text{CO}}(\mu\text{-SR})$  (rot),  $T_{\text{C}}$  (grün) und den strukturellen Phasenübergangstemperaturen ergänzt [100, 125, 126, 136–138].

### 7.3 Zusammenfassung: Ladungstreifen in HTC-Kupraten

In beiden Kupraten, LBCO und LESCO, konnte durch resonante Streuung eine geordnete Ladungstreifenstruktur um die optimale Dotierung von  $x = 0.125$  nachgewiesen werden. Diese Überstruktureffekte ließen sich nur in Resonanz an der O-K und Cu-L<sub>3</sub> Kante nachweisen und besitzen die von einer Streifenmodulation innerhalb der CuO<sub>2</sub>-Ebenen erwartete Resonanzen. In resonanter Streuung kann diese Ladungstreifenordnung durch eine erhöhte Intensität entlang der reziproken L-Richtung nachgewiesen werden. Die Position in H ist eine Funktion der Dotierung mit Ladungsträgern. Durch die Untersuchung unterschiedlicher Dotierungen war es möglich, die Phasendiagramme der untersuchten Kuprate entscheidend zu erweitern. In den LESCO Kupraten konnte zum ersten Mal die Existenz einer bisher nur vermuteten Ladungstreifenordnung bestätigt werden.

Diese Ladungstreifenordnung erreichte bei einer  $x = 0.125$  Dotierung die bis jetzt höchste bekannte Übergangstemperatur ( $T_{CO} = 80$  K) für ein HTC-Kuprat. Die spektroskopische Untersuchung der Überstruktureffekte bestätigt die von Abbamonte et al. [99] an einer  $x = 0.125$  dotierten LBCO Probe beobachteten Resonanzen. Kramers-Kronig-Transformationen aus den Differenzen der Fluoreszenzspektren an der O-K Kante geben die beobachteten Resonanzspektren der Überstruktureffekte der Ladungsordnungen vollständig wieder.

Die maximale Übergangstemperatur der Ladungsordnung  $T_{CO}$  trat in beiden Kupraten bei einer  $x = 0.125$  Dotierung auf. Dadurch, dass der eigentlich verbotene strukturelle (001) Reflex in der LTT-Phase in Resonanz sichtbar wird, konnte der strukturelle Phasenübergang  $T_{LTT}$  für LBCO im untersuchten Dotierungsbereich im gleichen Experiment, simultan zum Überstruktureffekt der Ladungsordnung, untersucht werden. Die strukturellen Phasengrenzen können somit auch im weichen Röntgenbereich durch resonante Streuung bestimmt werden.

Durch die Ergebnisse ist es offensichtlich, dass der strukturelle Phasenübergang  $T_{LTT}$  die Ladungstreifenphase in LBCO begrenzt. Diese Begrenzung wird in LESCO durch den zu deutlich höheren Temperaturen verschobenen strukturellen Phasenübergang, der zusätzlich eine sehr geringe Dotierungsabhängigkeit zeigt, aufgehoben. Dies bestätigen die exemplarischen Messungen des (001) Reflexes bei einer  $x = 0.15$  Dotierung. Das Verschwinden der geordneten Streifenphase wird in LESCO somit nicht durch den Übergang in die LTO-Phase induziert. Die LESCO Kuprate sind, wegen des großen Temperaturbereichs der strukturellen LTT-Phase, ideale Kandidaten um mögliche Unterschiede in den Spin- und Ladungsübergangstemperaturen genauer zu studieren.

Die Inkommensurabilitäten der Überstruktureffekte beider Kuprate folgen den gleichen Gesetzmäßigkeiten mit steigender Löcherdotierung. Sie bestätigen die Beobachtungen an anderen Kupraten (LNSCO, LSCO) mit statischen und fluktuierenden Streifenordnungen. Die Ursache der Streifenordnung lässt sich damit nicht auf ein *nesting* der Fermiflächen zurückführen, das bei anderen Systemen mit Ladungsdichtemodulationen als treibende Kraft der Ordnungen angesehen wird [139, 140].

Die Intensitäten und die Kohärenz der Überstruktureffekte war in LBCO um den Faktor 3 -4 größer als in LESCO. Diese Tatsache und die beobachteten geringen Varianzen in der Übergangstemperatur  $T_{CO}$  in LBCO um die optimale Dotierung deuten darauf hin, dass  $T_{CO}$  höhere Werte erreichen könnte, wenn die Streifenordnung nicht an die tetragonale Phase gebunden wäre. Die gleichen Beobachtungen müssten sich auch auf LNSCO

übertragen lassen. Der große Abstand der Ladungsordnungs-  $T_{CO}$  von der Spinordnungs- temperatur  $T_{SO}$  in den LESCO Kupraten wirft die Frage auf, ob die Ladungsordnung unabhängig von der Spinordnung existieren kann. Die Ergebnisse der Ladungstreifenordnung in den LESCO Kupraten könnten dabei entscheidend sein, um diese Diskrepanz in weiteren Untersuchungen zur Spinordnung aufzuklären. Möglicherweise lassen sich die Unterschiede auf Phasenseparationen in den Systemen zurückführen, die auch eine Erklärung bieten könnten für die Koexistenz von Supraleitung und Streifenordnungen.

Ein Zusammenhang zwischen der supraleitenden Phase und der Ladungstreifenordnung konnte nicht nachgewiesen werden. In LBCO wurde im über- und unterdotierten Bereich die supraleitende Phase bei tiefen Temperaturen (7 K) erreicht.

Trotz eines supraleitenden Zustandes der Probe ließ sich keine Veränderung des Überstrukturefflexes der Ladungsordnung beobachten. Auch das Überschreiten der kritischen Temperatur  $T_C$  führte zu keinen messbaren Veränderungen der Überstrukturefflexe. Erst bei deutlich höheren Temperaturen waren Veränderungen in den ansonsten sehr monoton fallenden Intensitäten mit steigender Proben temperatur sichtbar. Eine eindeutige Zuordnung dieser Knicke nach bekannten Übergangstemperaturen war aber nicht möglich. Der ausgeprägte Kohärenzverlust der Ladungsordnung in LBCO, der sich in einem deutlichen Anstieg der Breite der Überstrukturefflexe widerspiegelt, deutet auf einen Zusammenhang mit der Spinordnungsübergangstemperatur  $T_{SO}$ , die im gleichen Temperaturbereich anzusiedeln ist, wie Experimente mit nicht resonanter Streuung belegen [126].

Der fehlende Zusammenhang zwischen der Streifenordnung und der Supraleitung bleibt weiterhin eine offene Fragestellung. Trotz der eindeutigen Korrelation von  $T_{CO}$  und  $T_{SO}$  mit der kritischen Temperatur  $T_C$  der Supraleitung können beide Phänomene parallel existieren. Die Kristallstruktur scheint dabei eine eher untergeordnete Rolle zu spielen. Eindeutig ist, dass die Streifenphase an die tetragonale Phase gebunden ist. Das Verschwinden der Streifenphasen beim Erreichen der orthorombischen Phase zeigen die Ergebnisse an LBCO sehr deutlich. Das deutet daraufhin, dass die Kristallstruktur gewisse Voraussetzungen für eine Streifenordnung erfüllen muss, die treibende Kraft hinter den Ladungstreifenordnungen aber immer noch elektronisch ist.



## 8 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen der komplexen Ordnungsstrukturen in Spin-Spiral-Multiferroika und HTC-Kupraten beschäftigen sich mit zwei äußerst interessanten Ordnungsphänomenen von Übergangsmetalloxiden, den magnetischen zyklodalen Modulationen in multiferroischen Systemen und den Ladungstreifenordnungen der HTC-Kuprate. Die Komplexität dieser Phänomene und die Erforschung ihrer Ursachen und Wechselwirkungen bietet der Grundlagen- und Materialforschung ein reichhaltiges Experimentierfeld mit einem viel versprechenden technologischen Potential. Die hier eingesetzte Untersuchungsmethode der resonanten Röntgenstreuung ermöglichte, neue Einblicke in die magnetischen und elektronischen Strukturen zu gewinnen. Die Sensitivität resonanter Röntgenstreuung auch auf kleinste Ladungsmodulationen verdeutlichen die Ergebnisse in den LESCO Kupraten, wo zum ersten Mal eine Ladungstreifenordnung nachgewiesen werden konnte. Die Untersuchung von Ladungsmodulationen ist aber nur ein Teil der möglichen Einsatzszenarien resonanter Röntgenstreuung. Orbitale Ordnungen und magnetische Strukturen können ebenfalls einbezogen werden. Eine weitere Stärke resonanter magnetischer Röntgenstreuung ist die elementspezifische Selektion, die es ermöglichte gezielt die magnetischen RE-4f-Strukturen der Seltenerd-manganate  $\text{DyMnO}_3$  und  $\text{GdMnO}_3$  zu untersuchen. Diese multiferroischen Systeme besitzen eine magnetische zyklodale Modulation der Mn-3d-Momente, die als Ursache für eine ferroelektrische Polarisierung der Kristalle verantwortlich gemacht wird. Wie die Untersuchung zeigt, wurde der Einfluss der 4f-Momente auf die ferroischen Eigenschaften der Systeme immer unterschätzt.

Neben diesen beiden wissenschaftlichen Schwerpunkten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues UHV-Diffraktometer als Forschungsinstrument für den Betrieb am UE46-PGM1 Strahlrohr am Synchrotron BESSYII konstruiert. Das Instrument zeichnet sich besonders durch seine Flexibilität und Präzision aus und ist in Kombination mit der Synchrotronstrahlungsquelle am UE46-PGM1, die eine hohe Brillanz und variable Polarisationsmöglichkeit der Photonen besitzt, ideal für resonante Beugungsexperimente im weichen Röntgenenergiebereich. Zusätzlich ist es eine ideale Basis für weitere Entwicklungen wie der schon teilweise implementierten Polarisationsanalyse der gestreuten Photonen. Durch den Aufbau der Experimentierkammer ist auch eine Erweiterung des Systems hinsichtlich starker magnetischer Felder realisierbar.

Die magnetischen Strukturen der RE-4f-Momente lassen sich in den Seltenerd-manganaten anhand charakteristischer Überstruktureflexe beobachten, wenn in Resonanz an den RE- $M_5$  Absorptionskanten gestreut wird. Im Fall von  $\text{DyMnO}_3$  kann dieser inkommensurable Überstruktureflex der Dy-4f Ordnung durch die spektroskopischen Untersuchungen eindeutig auf eine magnetische Ordnung mit zirkular dichroischem Charakter als Ursache zurückgeführt werden. Die Zusammenhänge dieser magnetischen Ordnung mit der ferroelektrischen Phase in  $\text{DyMnO}_3$  spiegelt sich auch in seinen Intensitäten wider. In dem selben Temperaturbereich, in dem bei Polarisationsmessungen ein starker Anstieg der ferroelektrischen Polarisierung beobachtet wird, lässt sich auch in den Intensitäten des Überstruktureflexes ein vergleichbares Verhalten beobachten.

Die Azimutaluntersuchungen des Überstrukturefflexes in den einzelnen magnetischen Phasen bestätigen diesen Zusammenhang. Die vorher sinusoidal modulierten 4f-Momente entlang der *c*-Achse werden unterhalb von 17 K, durch das Auftreten einer zusätzlichen Komponente, in eine *b-c* 4f-Zykloide umgewandelt. Die daraus resultierende ferroelektrische Polarisationsachse ist identisch zu der der Zykloide der Mn-3d-Momente. Unterhalb einer Temperatur von 7 K verschwindet diese 4f-Zykloide wieder, was sich auch in einer Halbierung der spontanen ferroelektrischen Polarisation bemerkbar macht. Die zusätzliche Zykloide der Dy-4f-Momente verstärkt somit den Polarisierungseffekt der Zykloide der Mn-3d-Momente. Dass es sich tatsächlich um eine magnetische 4f-Zykloide handelt, bestätigen die Untersuchungen des Überstrukturefflexes, der zirkular dichroische Effekte zeigt.

Um derartige Effekte messen zu können, muss im untersuchten Probenbereich ein eindomäniger Zustand vorliegen. Um diesen Zustand zu erreichen, werden bei Ferroelektrika typischer Weise externe elektrische Felder über der Probe erzeugt. In dieser Arbeit wurde dafür zum ersten Mal der Synchrotronstrahl als indirekter elektrischer Felderzeuger eingesetzt. Über den photoelektrischen Effekt der einfallenden Photonen können starke radiale elektrische Felder auf der Probenoberfläche erzeugt werden, die den Kristall senkrecht zu seiner Polarisationsachse in zwei unterschiedliche ferroelektrische und ferromagnetische Domänenbereiche separieren. Die Unterschiede der so erzeugten Domänenbereiche können durch Streuung mit links und rechts zirkular polarisierten Photonen am Überstrukturefflex bestimmt werden. Die Differenzen in den Streuamplituden lassen sich auf den unterschiedlichen Drehsinn der 4f-Zykloide in beiden Domänenbereichen zurückführen und sind damit auch ein Nachweis, dass die ferroelektrische Polarisation in diesem System ebenfalls durch die zyklonale Modulation der 4f-Momente erzeugt wird. Die Asymmetrien im zirkular dichroischen Signal entsprechen auch den theoretisch erwarteten Größen, welche in resonanter Röntgenstreuung für eine ideale zyklonale magnetische Modulation zu erwarten sind. Das Entwicklungspotential dieser neuen Technik ist noch nicht vollständig überschaubar. Es ist zum einen ein neues nützliches Werkzeug, um gekoppelte ferroische Systeme zu untersuchen und zu manipulieren. Denkbar wären Untersuchungen durch Röntgenmikroskopie, um die notwendige Auflösung zu erhalten und das Verhalten der ferroischen Domänen detaillierter zu untersuchen. Zum anderen könnte es aber auch neue Erkenntnisse liefern bei der Erforschung dünner multiferroischer Schichten oder Schichtstrukturen, bei denen makroskopische Untersuchungsmethoden, um zum Beispiel Ferroelektrizität nachzuweisen, versagen.

Dass diese Technik auch auf andere Systeme übertragbar ist, belegen die Untersuchungen an  $\text{GdMnO}_3$ . Durch diese Manipulationstechnik konnte die bisher nur vermutete Existenz einer Zykloide der Mn-3d-Momente und damit auch die ferroelektrische Phase experimentell bestätigt werden. Der Nachweis der Zykloide der Mn-3d-Momente in der ferroelektrischen Phase zwischen 5 und 7 K wurde durch die Beobachtung eines Überstrukturefflexes in Resonanz an der Mn- $L_3$  Absorptionskante ermöglicht. Die detailliertere Untersuchung dieses Überstrukturefflexes in der Gd- $M_5$  Resonanz ermöglichte, neue Einblicke in die zugrunde liegende komplexe magnetische Gd-4f-Struktur zu erlangen und die bisher kaum vorhandene magnetische Strukturbestimmung in diesem System zu erweitern. Die Ergebnisse der Intensitätsmodulationen in den Azimutalanalysen deuten auf einen Wechsel der magnetischen Richtungskomponenten der Gd-4f-Momente von *a-c* in der Tieftemperaturphase ( $T < 5$  K) zu *b-c* in der ferroelektrischen Phase ( $5 \text{ K} < T < 7 \text{ K}$ ). Die magnetische 4f-Struktur in  $\text{GdMnO}_3$  trägt somit, anders als in  $\text{DyMnO}_3$ , nicht direkt zur ferroelektrischen Polarisation bei. Eine dafür benötigte zyklonale Modulation der magnetischen Momente in der *a-b* Ebene konnte nicht beobachtet werden.



In den HTC-Kupraten existiert neben der Supraleitung ein weiteres bisher nicht vollständig verstandenes Ordnungsphänomen. Dieses Ordnungsphänomen ist ebenso wie die supraleitende Phase sehr von der Dotierung mit Ladungsträgern abhängig. Es handelt sich dabei um eine Separation von Ladungsträgern und Spins in einer streifenförmigen Anordnung innerhalb der für die Supraleitung ebenfalls entscheidenden  $\text{CuO}_2$ -Ebenen.

Um den Einfluss der strukturellen Phase auf die Entwicklung der Ladungstreifenordnungen zu untersuchen, wurden zwei HTC-Kuprate mit sehr unterschiedlichen strukturellen Phasenübergangstemperaturen  $T_{\text{LTT}}$  untersucht. Durch resonante Röntgenstreuung an der O-K Kante ist es möglich, direkt an den für die Ladungsmodulation verantwortlichen Lochzuständen innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zu streuen. Die daraus resultierende hohe Sensitivität auch auf sehr kleine Ladungsmodulationen ermöglichte den ersten experimentellen Nachweis einer Ladungstreifenordnung in LESCO. Die beobachteten Überstrukturreflexe konnten bis zu einer Temperatur von 80 K beobachtet werden. Das ist die momentan höchste bekannte Übergangstemperatur einer Ladungstreifenordnung der HTC-Supraleiter und liegt deutlich über der Übergangstemperatur der Spinordnung in diesem System. Anders als in dem hier ebenfalls untersuchten LBCO wird bei den LESCO Kupraten die Ladungstreifenordnung nicht durch den strukturellen Phasenübergang begrenzt. Die Ladungstreifenphase wird in LESCO somit nicht durch den Übergang in die orthorhombische Phase induziert, was die Interpretation der Streifen als rein elektronisches Ordnungsphänomen stärkt. Die Untersuchung unterschiedlicher Ladungsträgerdotierungen konnte genutzt werden um die Phasendiagramme von LESCO und LBCO zu erweitern.

Der große Abstand der Ladungsordnungs- ( $T_{\text{CO}}$ ) von den bisher bekannten Spinordnungstemperaturen ( $T_{\text{SO}}$ ) in den LESCO Kupraten führt aber zu der neuen Kontroverse, ob eine Ladungstreifenordnung unabhängig von einer Spinstreifenordnung existieren kann. Die bisherigen theoretischen Modelle der Streifenphasen bieten keine Erklärung für diese Beobachtung, was zu entsprechend vielen Diskussionen in der Wissenschaftsgemeinde führte. Viel versprechender sind Ansätze die Unterschiede in den Übergangstemperaturen auf Wechsel von statischen zu fluktuierenden Ordnungsphänomenen zurückzuführen. Indizien dafür finden sich in den immer wieder beobachteten Differenzen von  $T_{\text{SO}}$  in Myon-Spinresonanz ( $\mu$ -SR) und Streuexperimenten. Die in den Streuexperimenten beobachteten Kohärenzlängen der Streifenordnungen könnten dabei entscheidende Hinweise liefern.

Der fehlende Zusammenhang zwischen der Streifenordnung und der Supraleitung ist weiterhin eine offene Frage. Trotz der eindeutigen Korrelation von  $T_{\text{CO}}$  und  $T_{\text{SO}}$  mit der kritischen Temperatur  $T_{\text{C}}$  der Supraleitung können beide Phänomene parallel existieren. Hinweise auf eine gegenseitige Beeinflussung beider Ordnungsphänomene konnten in den Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Es zeichnet sich aber ab, dass die Streifenphasen in den HTC-Kupraten sich sehr ähnlich benehmen. Die sehr dicht beieinander liegenden Übergangstemperaturen  $T_{\text{CO}}$  um die optimale Dotierung in den LBCO Kupraten sind ein eindeutiges Indiz dafür, dass man eigentlich höhere Übergangstemperaturen  $T_{\text{CO}}$  erwarten könnte, wenn die strukturelle Phase nicht der begrenzende Faktor wäre. Um diese Vermutung zu bestätigen, werden noch weitere Experimente besonders im unter- und überdotierten Bereich der HTC-Kuprate folgen müssen. Nur so könnte ein vielleicht existierender funktionaler Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte und Übergangstemperatur der Streifenordnung hergestellt werden. Diese Verbindung würde es ermöglichen, die Begrenzung der Streifenordnung durch die strukturelle Phase zu bestätigen und es vielleicht gestatten ein allgemeingültiges Phasendiagramm der Streifenordnung der HTC-Kuprate zu erstellen.

Nach dem Experiment von Abbamonte et al. ist diese Untersuchung das zweite RSXS-Experiment an Ladungstreifen der HTC-Kuprate und zeigt, dass die Methode offensichtlich an vielen Kupraten mit Ladungsmodulationen anwendbar ist, ebenso wie an Nickelaten und Cobaltaten. Diese Erkenntnisse führten zu einer Reihe von Nachfolgeexperimenten mit resonanter Streuung an Ladungstreifenordnungen [34, 141, 142] und motivierten bereits neue Studien der Nernst-Effekte an Kupraten [117, 130, 132, 143]. Theoretische Untersuchungen [133] versuchen außerdem eine Erklärung für die beobachtete Diskrepanz der Übergangstemperaturen zwischen Spin- und Ladungstreifenordnung in LESCO zu finden. Die Technik der resonanten weichen Röntgenstreuung hat sich in dem letzten Jahrzehnt zu einem sehr nützlichen und vielseitigen Werkzeug entwickelt und ist imstande einen wichtigen Beitrag für die Grundlagenforschung zu leisten. Komplexe magnetische und elektronische Ordnungsphänomene können dadurch sehr detailliert erforscht werden, wie die Untersuchung der multiferroischen Seltenerd-manganate und der HTC-Kuprate zeigte. Eine interessante Erweiterung dieser Untersuchungsmethode sind die in dieser Arbeit eingesetzten Manipulationstechniken ferroischer Domänen. Sie eröffnen ein neues Experimentierfeld, das es zukünftig vielleicht ermöglicht direkt in die Systeme einzugreifen, um zum Beispiel das Verhalten der multiferroischen Domänenwände genauer zu studieren. Die Untersuchungen dünner multiferroischer Schichten könnten sofort von dieser Technik profitieren, da sie es erlaubt die Existenz von Ferroelektrizität nachzuweisen, wenn makroskopische Methoden versagen. Erste Experimente externer Nutzer, die sich diese Erfahrungen zunutze machen, sind sehr vielversprechend.

## Literatur

- [1] K. Aizu. „Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals“. *Phys. Rev. B* **2** (1970).
- [2] D. Khomskii. „Classifying multiferroics: Mechanisms and effects“. *Physics* **2** (2009), 20.
- [3] N. Aliouane et al. „Flop of Electric Polarization Driven by the Flop of the Mn Spin Cycloid in Multiferroic TbMnO<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 207205.
- [4] Y. Yamasaki et al. „Cycloidal Spin Order in the a-Axis Polarized Ferroelectric Phase of Orthorhombic Perovskite Manganite“. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 097204.
- [5] T. Goto et al. „Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites“. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 257201.
- [6] T. Kimura et al. „Magnetic control of ferroelectric polarization“. *Nature* **426** (2003), 55–58.
- [7] U. Englisch et al. „The elliptical undulator UE46 and its monochromator beamline for structural research on nanomagnets at BESSY-II“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **467-468** (2001), 541–544.
- [8] O. Prokhnenko et al. „Coupling of Frustrated Ising Spins to the Magnetic Cycloid in Multiferroic TbMnO<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007), 177206.
- [9] H. Bomke et al. „Absorption langsamer Neutronen in seltenen Erden und in Cadmium“. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **120** (1 1943), 56–68.
- [10] J. M. Tranquada. „Neutron and Synchrotron X-Ray Scattering Studies of Superconductors“. *Proceedings of the 29th Risoe Symposium on Materials Science: Energy Materials - Advances in Characterization, Modeling and Application*. 2008. URL: <http://www.bnl.gov/isd/documents/43438.pdf>.
- [11] J. M. Tranquada et al. „Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide“. *Nature* **375** (1995), 561–563.
- [12] M. Fujita et al. „Stripe order, depinning, and fluctuations in La<sub>1.875</sub>Ba<sub>0.125</sub>CuO<sub>4</sub> and La<sub>1.875</sub>Ba<sub>0.075</sub>Sr<sub>0.050</sub>CuO<sub>4</sub>“. *Phys. Rev. B* **70** (2004), 104517.
- [13] S.-H. Lee et al. „Melting of Quasi-Two-Dimensional Charge Stripes in La<sub>5/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>NiO<sub>4</sub>“. *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 2514–2517.
- [14] J. M. Tranquada. „Charge stripes and antiferromagnetism in insulating nickelates and superconducting cuprates“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59** (1998), 2150–2154.
- [15] S. Mori et al. „Pairing of charge-ordered stripes in (La,Ca)MnO<sub>3</sub>“. *Nature* **392** (1998), 473–476.

- [16] C. F. Chang et al. „Spin Blockade, Orbital Occupation, and Charge Ordering in  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ “. *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 116401.
- [17] A. Bussmann-Holder et al. „Theory of dynamic stripe induced superconductivity“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001), L169.
- [18] Lothar Spieß et al. *Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. **2**. Vieweg und Teubner, 2005.
- [19] Max v. Laue. *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [20] J. A. Nielsen et al. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley und Sons, Ltd, 2001.
- [21] E. Schierle. „Antiferromagnetism in Thin Films Studied by Resonant Magnetic Soft X-Ray Scattering“. Diss. Freie Universität Berlin, 2006. URL: [http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS\\_thesis\\_000000002709](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000002709).
- [22] Doon Gibbs et al. „Polarization and Resonance Properties of Magnetic X-Ray Scattering in Holmium“. *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988), 1241–1244.
- [23] F. De Bergevin et al. „Observation of magnetic superlattice peaks by X-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal“. *Physics Letters A* **39** (1972), 141–142.
- [24] J. P. Hannon et al. „X-Ray Resonance Exchange Scattering“. *Physical Review Letters* **61** (1988).
- [25] J. P. Hill et al. „Resonant Exchange Scattering: Polarization Dependence and Correlation Functions“. *Acta Cryst.* **A52** (1996), 236–244.
- [26] M. W. Haverkort et al. „Symmetry analysis of magneto-optical effects: The case of x-ray diffraction and x-ray absorption at the transition metal L<sub>2,3</sub> edge“. *Phys. Rev. B* **82** (2010), 094403.
- [27] S. W. Lovesey et al. „Resonant diffraction of circularly polarized x-rays by a chiral crystal“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008), 2772201.
- [28] A. M. Mulders et al. „Circularly polarized soft x-ray diffraction study of helical magnetism in hexaferrite“. *Phys. Rev. B* **81** (2010), 092405.
- [29] F. R. Elder et al. „Radiation from Electrons in a Synchrotron“. *Phys. Rev.* **71** (1947), 829–830.
- [30] N. Huber et al. „HUBER Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Sommerstrasse 4, D-83253 Rimsting, Germany“. 2009. URL: <http://www.xhuber.de>.
- [31] R. Feyerherm et al. „Magnetic-field induced effects on the electric polarization in  $\text{RMnO}_3$  (R=Dy,Gd)“. *Phys. Rev. B* **79** (2009), 134426.
- [32] J. Fink et al. „Charge ordering in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied by resonant soft x-ray diffraction“. *Phys. Rev. B* **79** (2009), 100502.
- [33] Y-J. Kim et al. „X-ray scattering study of charge density waves in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **77** (2008), 064520.
- [34] M. Hücker et al. „Spontaneous Symmetry Breaking by Charge Stripes in the High Pressure Phase of Superconducting  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010), 057004.

- [35] J. M. Tranquada et al. „Evidence for unusual superconducting correlations coexisting with stripe order in  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **78** (2008), 174529.
- [36] T. Valla et al. „The Ground State of the Pseudogap in Cuprate Superconductors“. *Science* **314** (2006), 1914–1916.
- [37] J. M. Chen et al. „Bonding anisotropy in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  probed by polarization dependent x-ray absorption spectroscopy“. *Applied Physics Letters* **94**, 044105 (2009), 044105.
- [38] K. H. Wu et al. „Polarization-dependent x-ray absorption spectroscopy of hexagonal and orthorhombic  $\text{TbMnO}_3$  thin films“. *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010), 012227.
- [39] K. J. Thomas et al. „Soft X-Ray Resonant Diffraction Study of Magnetic and Orbital Correlations in a Manganite Near Half Doping“. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 237204.
- [40] Dzyaloshinskii. „On the magneto-electrical effects in antiferromagnets“. *Sov. Phys. JETP* (1959).
- [41] H. Schmid. „Multi-ferroic magnetoelectrics“. *Ferroelectrics* **162** (1994), 317–338.
- [42] D. N. Astrov. „The magnetoelectric effect in antiferromagnetics“. *Sov. Phys. JETP* **11** (1960), 108–709.
- [43] V. J. Folen et al. „Anisotropy of the magnetoelectric effect in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961), 607–608.
- [44] J. Wang et al. „Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures“. *Science* **299** (2003), 1719–1722.
- [45] S. Valencia et al. „Interface-induced room-temperature multiferroicity in  $\text{BaTiO}_3$ “. *Nat Mater* **10.10** (2011), 753–758.
- [46] Bas B. Van Aken et al. „Observation of ferrotoroidic domains“. *Nature* **449** (2007), 702–705.
- [47] Bas B. Van Aken et al. „The origin of ferroelectricity in magnetoelectric  $\text{YMnO}_3$ “. *Nat Mater* **3** (2004), 164–170.
- [48] Sang-Wook Cheong et al. „Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity“. *Nat Mater* **6** (2007), 13–20.
- [49] O. Prokhnenko et al. „Enhanced Ferroelectric Polarization by Induced Dy Spin Order in Multiferroic  $\text{DyMnO}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 057206.
- [50] D. M. Giaquinta et al. „ChemInform Abstract: Structural Predictions in the  $\text{ABO}_3$  Phase Diagram“. *ChemInform* **25** (1994), no–no.
- [51] T. Kimura et al. „Distorted perovskite with  $e_g^1$  configuration as a frustrated spin system“. *Phys. Rev. B* **68** (2003), 060403.
- [52] D. Khomskii. „Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity“. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306** (2006), 1–8.
- [53] Nicola A. Hill. „Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?“ *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 6694–6709.

- [54] M. Mostovoy. „Ferroelectricity in Spiral Magnets“. *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006), 067601.
- [55] H. Katsura et al. „Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets“. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 057205.
- [56] I. A. Sergienko et al. „Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites“. *Phys. Rev. B* **73** (2006), 094434.
- [57] M. Bode et al. „Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry“. *Nature* **447** (2007), 190–193.
- [58] S. Seki et al. „Spin-Driven Ferroelectricity in Triangular Lattice Antiferromagnets  $\text{ACrO}_2$  (A=Cu, Ag, Li, or Na)“. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 067204.
- [59] H. Murakawa et al. „Rotation of an Electric Polarization Vector by Rotating Magnetic Field in Cycloidal Magnet  $\text{Eu}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{MnO}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 197207.
- [60] T. Kimura et al. „Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC“. *Nat Mater* **7** (2008), 291–294.
- [61] D. Meier et al. „Observation and Coupling of Domains in a Spin-Spiral Multiferroic“. *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 107202.
- [62] A. Logginov et al. „Magnetoelectric control of domain walls in a ferrite garnet film“. *JETP Letters* **86** (2 2007), 115–118.
- [63] Y. N. Huang et al. „Domain freezing in potassium dihydrogen phosphate, triglycine sulfate, and  $\text{CuAlZnNi}$ “. *Phys. Rev. B* **55** (1997), 16159–16167.
- [64] Y-H. Shin et al. „Nucleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion“. *Nature* **449** (2007), 881–884.
- [65] F. Kagawa et al. „Dynamics of Multiferroic Domain Wall in Spin-Cycloidal Ferroelectric  $\text{DyMnO}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 057604.
- [66] G. Catalan et al. „Fractal Dimension and Size Scaling of Domains in Thin Films of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008), 027602.
- [67] J. Rodríguez-Carvajal et al. „Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric  $\text{LaMnO}_3$ “. *Phys. Rev. B* **57** (1998), R3189–R3192.
- [68] E. O. Wollan et al. „Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ “. *Phys. Rev.* **100** (1955), 545–563.
- [69] T. Kimura et al. „Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic  $\text{RMnO}_3$  (R=Gd, Tb, and Dy)“. *Phys. Rev. B* **71** (2005), 224425.
- [70] M. Kenzelmann et al. „Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in  $\text{TbMnO}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 087206.
- [71] T. Kimura. „Spiral Magnets as Magnetoelectrics“. *Annual Review of Materials Research* **37** (2007), 387–413.
- [72] J. Voigt et al. „Strong coupling between the spin polarization of Mn and Tb in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  determined by x-ray resonance exchange scattering“. *Phys. Rev. B* **76** (2007), 104431.

- [73] D. Mannix et al. „X-ray scattering study of the order parameters in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> “. *Phys. Rev. B* **76** (2007), 184420.
- [74] R. Feyerherm et al. „Commensurate Dy magnetic ordering associated with incommensurate lattice distortion in multiferroic DyMnO<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. B* **73** (2006), 180401.
- [75] N. Aliouane et al. „Magnetic order and ferroelectricity in RMnO<sub>3</sub> multiferroic manganites: coupling between R- and Mn-spins“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008), 434215.
- [76] T. Arima et al. „Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric GdMnO<sub>3</sub> and TbMnO<sub>3</sub> compounds“. *Phys. Rev. B* **72** (2005), 100102.
- [77] J. Hemberger et al. „Complex interplay of 3d and 4f magnetism in La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. B* **70** (2004), 024414.
- [78] Doon Gibbs et al. „Polarization and resonance studies of x-ray magnetic scattering in holmium“. *Phys. Rev. B* **43** (1991), 5663–5681.
- [79] J. B. Goedkoop et al. „Calculations of magnetic x-ray dichroism in the 3d absorption spectra of rare-earth compounds“. *Phys. Rev. B* **37** (1988), 2086–2093.
- [80] B. T. Thole et al. „3d x-ray-absorption lines and the 3d<sup>9</sup>4f<sup>n+1</sup> multiplets of the lanthanides“. *Phys. Rev. B* **32** (1985), 5107–5118.
- [81] H. Ott et al. „Magnetic x-ray scattering at the M<sub>5</sub> absorption edge of Ho“. *Phys. Rev. B* **74** (2006), 094412.
- [82] H. Ott. „Magnetic Structures and Phase Transitions in Thin and Ultrathin Films of Heavy Lanthanide Metals Investigated by Resonant Magnetic X-Ray Scattering“. Diss. Free University Berlin, 2004.
- [83] M. W. Haverkort et al. „Atomic multiplet calculation of 3d<sub>5/2</sub> -> 4f resonant x-ray diffraction from Ho metal“ (2008).
- [84] T. R. Forrest et al. „Ordering of localized electronic states in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> : a soft x-ray resonant scattering study“. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008), 422205.
- [85] F. Fabrizi et al. „Circularly Polarized X Rays as a Probe of Noncollinear Magnetic Order in Multiferroic TbMnO<sub>3</sub>“. *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 237205.
- [86] K. Noda et al. „Magnetic field and external-pressure effect on ferroelectricity in manganites: Comparison between GdMnO<sub>3</sub> and TbMnO<sub>3</sub>“. *Journal of Applied Physics* **97** (2005), 10C103.
- [87] J. Baier. „Magnetoelastische Kopplung in multiferroischen GdMnO<sub>3</sub> und metamagnetischem Ca<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>4</sub>“. Diss. Universität zu Köln, 2006.
- [88] J. Baier et al. „Hysteresis effects in the phase diagram of multiferroic GdMnO<sub>3</sub> “. *Phys. Rev. B* **73** (2006), 100402.
- [89] J. G. Bednorz et al. „Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system“. *Zeitschrift fuer Physik B Condensed Matter* (1986), 189–193.
- [90] A. P. Malozemoff et al. „High-Temperature Cuprate Superconductors Get to Work“. *Physics Today* **58** (2005), 41–47.

- [91] M. V. Sadovskii. „High-temperature superconductivity in iron-based layered iron compounds“. *Physics-Uspekhi* **51** (2008), 1201.
- [92] J. Bardeen et al. „Theory of Superconductivity“. *Phys. Rev.* **108** (1957), 1175–1204.
- [93] J. Kortus et al. „Superconductivity of Metallic Boron in  $\text{MgB}_2$ “. *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 4656–4659.
- [94] Y. Kamihara et al. „Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05\text{--}0.12$ ) with  $T_c = 26\text{ K}$ “. *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008), 3296–3297.
- [95] J. Paglione et al. „High-temperature superconductivity in iron-based materials“. *Nat Phys* **6** (2010), 645–658.
- [96] P. Bourges et al. „Spin dynamics in the metallic state of the high- $T_c$  superconducting system  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ “. *Physica B: Condensed Matter* **215** (1995), 30–40.
- [97] N. Kumar et al. „Stripes and Superconductivity in Cuprates—Is there a Connection?“ *Chem. Eur. J. of Chem. Phys.* **4** (2003), 439–444.
- [98] M. Vojta. „Lattice symmetry breaking in cuprate superconductors: stripes, nematics, and superconductivity“. *Advances in Physics* **58** (2009), 699–820.
- [99] P. Abbamonte et al. „Spatially modulated ‘Mottness’ in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ “. *Nat Phys* **1** (2005), 155–158.
- [100] H.-H. Klauss et al. „From Antiferromagnetic Order to Static Magnetic Stripes: The Phase Diagram of  $(\text{La},\text{Eu})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 4590–4593.
- [101] T. Adachi et al. „Crystal growth, transport properties, and crystal structure of the single-crystal  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.11$ )“. *Phys. Rev. B* **64** (2001), 144524.
- [102] J. Zaanen et al. „Charged magnetic domain lines and the magnetism of high- $T_c$  oxides“. *Phys. Rev. B* **40** (1989), 7391–7394.
- [103] J. Fink et al. „Phase diagram of charge order in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  from resonant soft x-ray diffraction“. *Phys. Rev. B* **83** (2011), 092503.
- [104] R. J. Gooding et al. „Theory of electron-hole asymmetry in doped  $\text{CuO}_2$  planes“. *Phys. Rev. B* **50** (1994), 12866–12875.
- [105] A. Singh et al. „Stability of the doped antiferromagnetic state of the  $t-t'$  Hubbard model“. *Phys. Rev. B* **65** (2002), 134414.
- [106] J. W. Loram et al. „Electronic specific heat of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  from 1.8 to 300 K“. *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 1740–1743.
- [107] N. Mannella et al. „Nodal quasiparticle in pseudogapped colossal magnetoresistive manganites“. *Nature* **438** (2005), 474–478.
- [108] J. E. Hoffman. „High-temperature superconductivity: To pair or not to pair?“ *Nat Phys* **6** (2010), 404–405.
- [109] F. C. Zhang et al. „A renormalised Hamiltonian approach to a resonant valence bond wavefunction“. *Superconductor Science and Technology* **1** (1988), 36.



- [110] S. Sachdev. „Colloquium: Order and quantum phase transitions in the cuprate superconductors“. *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003), 913–932.
- [111] P. A. Lee et al. „Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity“. *Rev. Mod. Phys.* **78** (2006), 17–85.
- [112] P. A. Lee. „From high temperature superconductivity to quantum spin liquid: progress in strong correlation physics“. *Reports on Progress in Physics* **71** (2008).
- [113] R. J. Birgeneau et al. „Static and dynamic spin fluctuations in superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **39** (1989), 2868–2871.
- [114] S-W. Cheong et al. „Incommensurate magnetic fluctuations in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 1791–1794.
- [115] J. M. Tranquada et al. „Neutron-scattering study of stripe-phase order of holes and spins in  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **54** (1996), 7489–7499.
- [116] O. Zachar et al. „Landau theory of stripe phases in cuprates and nickelates“. *Phys. Rev. B* **57** (1998), 1422–1426.
- [117] O. Cyr-Choiniere et al. „Enhancement of the Nernst effect by stripe order in a high-Tc superconductor“. *Nature* **458** (2009), 743–745.
- [118] K. Yamada et al. „Doping dependence of the spatially modulated dynamical spin correlations and the superconducting-transition temperature in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **57** (1998), 6165–6172.
- [119] M. Fujita et al. „Competition between Charge- and Spin-Density-Wave Order and Superconductivity in  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 167008.
- [120] M. Hücker. „Electronic interlayer coupling in the low-temperature tetragonal phase of  $\text{La}_{1.79}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **79** (2009), 104523.
- [121] C. T. Chen et al. „Electronic states in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  probed by soft-x-ray absorption“. *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), 104–107.
- [122] H. Romberg et al. „Electronic structure of the system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ “. *Phys. Rev. B* **42** (1990), 8768–8771.
- [123] H. Eskes et al. „Anomalous transfer of spectral weight in doped strongly correlated systems“. *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 1035–1038.
- [124] J. Orenstein et al. „Correlation between superconductivity and optical excitations“. *Phys. Rev. B* **36** (1987), 8892–8894.
- [125] J. M. Tranquada et al. „Coexistence of, and Competition between, Superconductivity and Charge-Stripe Order in  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 338–341.
- [126] M. Hücker et al. „Stripe order in superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ( $0.095 < x < 0.155$ )“. *Phys. Rev. B* **83**.10 (2011), 104506.
- [127] V. E. Dmitrienko. „Forbidden reflections due to anisotropic X-ray susceptibility of crystals“. *Acta Crystallographica Section A* **39** (1983), 29–35.
- [128] J. D. Axe et al. „Structural phase transformations and superconductivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989), 2751–2754.

- [129] H. Kimura et al. „Relationship between charge stripe order and structural phase transitions in  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **70** (2004), 134512.
- [130] J. Chang et al. „Nernst and Seebeck Coefficients of the Cuprate Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ : A Study of Fermi Surface Reconstruction“. *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010), 057005.
- [131] A. Hackl et al. „Stripe order and quasiparticle Nernst effect in cuprate superconductors“. *New Journal of Physics* **12** (2010), 105011.
- [132] C. Hess et al. „Nernst effect of stripe ordering LESCO“. *The European Physical Journal - Special Topics* **188** (2010), 103–112.
- [133] Marcin Raczkowski et al. „Melting of stripe phases and its signature in the single-particle spectral function“. *Phys. Rev. B* **82** (2010), 233101.
- [134] J. M. Tranquada et al. „Incommensurate stripe order in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  with  $x=0.225$ “. *Phys. Rev. B* **54** (1996), 12318–12323.
- [135] C. N. A. van Duin et al. „Charge- Versus Spin-Driven Stripe Order: Role of Transversal Spin Fluctuations“. *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 1513–1516.
- [136] A. R. Moodenbaugh et al. „Superconducting properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **38** (1988), 4596–4600.
- [137] N. Ichikawa et al. „Local Magnetic Order vs Superconductivity in a Layered Cuprate“. *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 1738–1741.
- [138] J. E. Ostenson et al. „Flux expulsion and reversible magnetization in the stripe phase superconductor  $\text{La}_{1.45}\text{Nd}_{0.40}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ “. *Phys. Rev. B* **56** (1997), 2820–2823.
- [139] Th. Straub et al. „Charge-Density-Wave Mechanism in  $2H-NbSe_2$ : Photoemission Results“. *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 4504–4507.
- [140] E. Fawcett. „Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium“. *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988), 209–283.
- [141] D. G. Hawthorn et al. „Resonant elastic soft x-ray scattering in oxygen-ordered  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ “. *Phys. Rev. B* **84** (7 2011), 075125.
- [142] S. B. Wilkins et al. „A Comparison of Stripe Modulations in  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ “. *ArXiv e-prints* (2011). eprint: 1108.2444.
- [143] J. Chang et al. „Nernst effect in the cuprate superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ : Broken rotational and translational symmetries“. *Phys. Rev. B* **84** (1 2011), 014507.

## Publikationen

- J. Fink, E. Schierle, E. Weschke, J. Geck, D. Hawthorn, V. Soltwisch, H. Wadati, H-H. Wu, H. A. Dürr, N. Wizent, B. Büchner and G. A. Sawatzky “Charge ordering in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied by resonant soft x-ray diffraction“. Phys. Rev. B Vol. 79, pp. 100502, 2009.
- E. Schierle, V. Soltwisch, D. Schmitz, R. Feyerherm, A. Maljuk, F. Yokaichiya, D. N. Argyriou and E. Weschke “Cycloidal Order of 4f Moments as a Probe of Chiral Domains in  $\text{DyMnO}_3$ “. Phys. Rev. Lett. Vol. 105, pp. 167207, 2010.
- K. Holldack, N. Pontius, E. Schierle, T. Kachel, V. Soltwisch, R. Mitzner, T. Quast, G. Springholz and E. Weschke “Ultrafast dynamics of antiferromagnetic order studied by femtosecond resonant soft x-ray diffraction“. Appl. Phys. Lett. Vol. 97, pp. 062502, 2010.
- J. Fink, V. Soltwisch, J. Geck, E. Schierle, E. Weschke and B. Büchner “Phase diagram of charge order in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  from resonant soft x-ray diffraction“. Phys. Rev. B Vol 83, pp. 092503, 2011.
- S. B. Wilkins, M. P. M. Dean, J. Fink, M. Hücker, J. Geck, V. Soltwisch, E. Schierle, E. Weschke, G. Gu, S. Uchida, N. Ichikawa, J. M. Tranquada and J. P. Hill “Comparison of stripe modulations in  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ “. Phys. Rev. B Vol. 84, pp. 195101, 2011



# Anhang

## Resonante Röntgenstreuung an einer zykliden Spin-Spirale

Wir betrachten zuerst die Streugeometrie wo die Zykloidenenebene in der Streuebene liegt. Das magnetische Moment  $\mathbf{m}_j$  über alle an der Zykloide beteiligten Spins lässt sich schreiben als

$$\mathbf{m}_j^\pm = \mathbf{u}_1 \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \pm \mathbf{u}_2 \sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (8.1)$$

mit  $\mathbf{r}_j$  als Abstandsvektor zwischen benachbarten Momenten und  $\boldsymbol{\tau}$  als reziproker Richtungsvektor des magnetischen Reflexes in resonanter Streuung.  $\mathbf{u}_i$  sind Einheitsvektoren der entsprechenden Raumrichtung. Da die Rotationsebene der magnetischen Momente in der Streuebene liegen sollen ergibt sich der Streuvektor

$$\mathbf{k} = -\mathbf{u}_1 \cos(\theta) + \mathbf{u}_2 \sin(\theta), \quad (8.2)$$

mit identischen Einheitsvektoren  $\mathbf{u}_i$ . Somit können nun die einzelnen Streukanäle berechnet werden. Für  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}_j^\pm$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{m}_j^\pm &= -\cos(\theta) \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \pm \sin(\theta) \sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \\ &= \frac{1}{2} \left( -\cos(\theta)(e^{i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j} + e^{-i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j}) \pm \frac{1}{i} \sin(\theta)(e^{i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j} - e^{-i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j}) \right) \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{m}_j^\pm &= -\mathbf{k}' \cdot \mathbf{m}_j^\pm \end{aligned}$$

Der Streukanal  $M_{\pi'/\pi}$  liefert keinen Beitrag da

$$\begin{aligned} (\mathbf{k}' \times \mathbf{k}) \cdot \mathbf{m}_j &= -2\mathbf{u}_3 \sin(\theta) \cos(\theta) \cdot \mathbf{m}_j \\ &= -\mathbf{u}_3 \sin(2\theta) \cdot (\mathbf{u}_1 \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) + \mathbf{u}_2 \sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j)) \\ &= 0. \end{aligned}$$

Das Betragsquadrat des Strukturfaktors von  $M_{\pi'/\sigma}$  und  $M_{\sigma'/\pi}$  liefert uns nun die Intensität für einen magnetischen Reflex in resonanter Streuung mit vertikaler und horizontaler Polarisation.

$$\begin{aligned} |M_{\sigma'/\pi}|^2 &\propto \left| \frac{1}{2} \sum_j \left( -\cos(\theta)(e^{i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j} + e^{-i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j}) \pm \frac{1}{i} \sin(\theta)(e^{i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j} - e^{-i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j}) \right) [F_{11} - F_{1-1}] \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \\ &\propto \left| \frac{1}{2} \left( -\cos(\theta) \sum_j (e^{i\mathbf{r}_j(\mathbf{q}+\boldsymbol{\tau})} + e^{i\mathbf{r}_j(\mathbf{q}-\boldsymbol{\tau})}) \pm \frac{1}{i} \sin(\theta) \sum_j (e^{i\mathbf{r}_j(\mathbf{q}+\boldsymbol{\tau})} - e^{i\mathbf{r}_j(\mathbf{q}-\boldsymbol{\tau})}) \right) [F_{11} - F_{1-1}] \right|^2 \end{aligned}$$

Wenn die durch die Messgeometrie definierte Position von  $\mathbf{q}$  identisch ist mit dem magnetischen Richtungsvektor  $\boldsymbol{\tau}$ , also  $\mathbf{q} = \pm\boldsymbol{\tau}$  entspricht, ergibt sich für beide Streukanäle,

unter Vernachlässigung der Vorfaktoren

$$\begin{aligned} |M_{\sigma'\pi}|^2 &= |M_{\pi'\sigma}|^2 \propto \left| \frac{1}{2}(-\cos(\theta) \pm \frac{1}{i}\sin(\theta))[F_{11} - F_{1-1}] \right|^2 \\ &\propto \left| -\frac{1}{2}e^{\pm i\theta} [F_{11} - F_{1-1}] \right|^2 \\ &\propto \frac{1}{4} [F_{11} - F_{1-1}]^2. \end{aligned}$$

Beide Streukanäle sind damit identisch und unabhängig von Streuwinkel  $\theta$ . Damit folgen für die Intensitäten eines magnetischen Reflexes  $\tau$  in vertikaler ( $\sigma$ ), horizontaler ( $\pi$ ) und zirkularer ( $\sigma_{\pm}$ ) Polarisation der Photonen unter Vernachlässigung der Vorfaktoren

$$\begin{aligned} I_{\sigma}^{RSXS} &= 0 + |M_{\pi'\sigma}|^2 \propto [F_{11} - F_{1-1}]^2 \\ I_{\pi}^{RSXS} &= |M_{\sigma'\pi}|^2 + 0 \propto [F_{11} - F_{1-1}]^2 \\ I_{\chi}^{RSXS} &= \frac{1}{2}(|M_{\pi'\sigma}|^2 + |M_{\sigma'\pi}|^2) \propto [F_{11} - F_{1-1}]^2 \end{aligned} \quad (8.3)$$

Wie man auch erkennen kann, hat der Drehsinn der Zykloide  $\mathbf{m}^{\pm}$  keinen Einfluss auf die Intensitäten.

Wir untersuchen nun die resonante Streuung an einer Zykloidenstruktur dessen Rotationsebene senkrecht zur Streuebene verläuft. Dafür drehen wir die Streuebene mit  $\mathbf{k} = \mathbf{u}_3 \cos(\theta) + \mathbf{u}_2 \sin(\theta)$  und bestimmen wieder die einzelnen Struktur Faktoren<sup>1</sup>.

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{m}_j^{\pm} &= \mathbf{k} \cdot (\mathbf{u}_1 \cos(\tau \cdot \mathbf{r}_j) \pm \mathbf{u}_2 \sin(\tau \cdot \mathbf{r}_j)) \\ &= \pm \sin(\theta) \sin(\tau \cdot \mathbf{r}_j) \\ &= \pm \sin(\theta) \frac{1}{2i} (e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_j} - e^{-i\tau \cdot \mathbf{r}_j}) \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{m}_j^{\pm} &= -\mathbf{k}' \cdot \mathbf{m}_j^{\pm} \\ (\mathbf{k}' \times \mathbf{k}) \cdot \mathbf{m}_j^{\pm} &= -\mathbf{u}_1 \sin(2\theta) \cdot (\mathbf{u}_1 \cos(\tau \cdot \mathbf{r}_j) \pm \mathbf{u}_2 \sin(\tau \cdot \mathbf{r}_j)) \\ &= -\sin(2\theta) \frac{1}{2} (e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_j} + e^{-i\tau \cdot \mathbf{r}_j}) \end{aligned}$$

Für  $\mathbf{q} = \pm\tau$  ergeben sich dann die folgenden Intensitäten für vertikale und horizontale Polarisation

$$\begin{aligned} I_{\sigma}^{RSXS} &\propto \sin^2(\theta) [F_{11} - F_{1-1}]^2 \\ I_{\pi}^{RSXS} &\propto \sin^2(\theta) + \sin^2(2\theta) [F_{11} - F_{1-1}]^2. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Somit wird es in dieser Geometrie auch möglich den Drehsinn der Zykloidenstruktur, durch Streuung mit rechts- und linkszirkular polarisierten Licht, zu unterscheiden. Der Imaginärteil von  $I_{\sigma_{\pm}}^{RSXS}$  hebt sich jetzt nicht mehr auf.

$$I_{\sigma_{\pm}, \mathbf{m}^+}^{RSXS} \propto \left( \sin^2(\theta) + \frac{1}{2} \sin^2(2\theta) \mp \sin(\theta) \sin(2\theta) \right) [F_{11} - F_{1-1}]^2 \quad (8.5)$$

$$I_{\sigma_{\pm}, \mathbf{m}^-}^{RSXS} \propto \left( \sin^2(\theta) + \frac{1}{2} \sin^2(2\theta) \pm \sin(\theta) \sin(2\theta) \right) [F_{11} - F_{1-1}]^2 \quad (8.6)$$

$$(8.7)$$

<sup>1</sup>Eine Drehung der Streuebene ist eine analoge Beschreibung zur Drehung der Zykloidenenebene.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt in erster Linie meinem Betreuer PD Dr. Eugen Weschke und meinem Kollegen Dr. Enrico Schierle. Ohne ihre Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Es war eine sehr lehrreiche, interessante, vielseitige und äußerst anstrengende Zeit, die, man sollte es nicht verschweigen, auch sehr viel Spaß gemacht hat.

Bedanken möchte ich mich natürlich auch bei Prof. Alan Tennant für die Möglichkeit im Institut für komplexe magnetische Materialien zu promovieren, bei meinem Zweitgutachter Prof. Wolfgang Kuch und bei Prof. Jörg Fink als treibende Kraft der HTC-Kuprate Experimente. Außerdem bei den zahlreichen Personen, die direkt oder indirekt für das Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Das sind Dr. Detlef Schmitz, Dr. Jochen Geck, Steffen Rudorff, Guido Wagener, Klaus Effland, Yevgen Goldshteyn, Dr. Fabiano Yokai-chiya, Dr. Stuart Wilkins, Dr. Karsten Holldack und alle anderen die ich vergessen habe zu erwähnen.