

Untersuchung der Gitterdynamik in Manganaten und Systemen mit Ladungsdichtewellen mittels inelastischer Neutronen- und Röntgenstreuung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik am
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Michael Maschek
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 2015

Referent: Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. Georg Weiß
Korreferent: Dr. Frank Weber

DOI 10.5445/IR/1000048834

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Methoden	7
2.1	Inelastische Neutronenstreuung (INS)	7
2.1.1	Neutronen als Sonden in Streuexperimenten	7
2.1.2	Thermisches Drei-Achsen-Spektrometer	8
2.2	Inelastische Röntgenstreuung (IXS)	15
2.3	IXS-Messungen mit Diamant-Druckzelle	17
2.4	Dichtefunktionaltheorie	18
3	Gitterdynamische Untersuchung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	21
3.1	Einleitung	21
3.1.1	Struktur und Phasendiagramm	22
3.1.2	Der kolossale Magnetwiderstand	25
3.1.3	Erklärungsansätze für den CMR-Effekt - Doppelaustausch und Jahn-Teller Effekt	26
3.1.4	Korrelierte Polaronen und Ladungsordnung in Manganaten	29
3.1.5	Der Sonderfall $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	31
3.1.6	Frühere Messungen der Phononen in Manganaten	31
3.2	Phononen-Renormierung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0.2, 0.3$	35
3.2.1	Resultate für $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (INS)	36
3.2.2	Resultate für $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (IXS)	46
3.2.3	Ergänzende Resultate für $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (INS)	53
3.3	Diskussion	61
3.4	Zusammenfassung	66
4	Gitterdynamische Untersuchung in den Seltenerd-Tritelluriden	69
4.1	Einleitung	69
4.1.1	Struktur und Phasendiagramm	70
4.1.2	Ladungsdichtewellen - Fermi-Flächen-Nesting, Elektron-Phonon- Kopplung und die Soft-Phononen-Mode	71
4.1.3	Frühere Messungen der Phononen in LDW-Systemen	74
4.2	Untersuchung der Phononen in den Seltenerd-Tritelluriden	77
4.2.1	Resultate für TbTe_3 (IXS)	77
4.2.2	Resultate für DyTe_3 (IXS)	85
4.3	Diskussion	88
4.4	Zusammenfassung	92

5	Gitterdynamische Untersuchung in TiSe₂ unter Druck	93
5.1	Einleitung	93
5.1.1	Struktur und Phasendiagramm	94
5.1.2	Frühere Messungen der Phononen in TiSe ₂	96
5.2	Untersuchung der Phononen-Dispersion in TiSe ₂ unter hydrostatischem Druck	100
5.2.1	IXS-Messungen in TiSe ₂ unter Druck	100
5.2.2	Resultate für TiSe ₂ (IXS)	102
5.3	Diskussion	110
5.4	Zusammenfassung	117
6	Zusammenfassung	119
	Literaturverzeichnis	121

1 Einleitung

Exotische Phänomene wie den “kolossalen Magnetwiderstand” in den Mangan-Oxid-Verbindungen oder die “Hochtemperatur-Supraleitung” beobachtet man in Materialien mit komplexen Phasendiagrammen und einer Vielzahl von konkurrierenden Grundzuständen. Die Konkurrenz der gitterdynamischen, magnetischen und Ladungsfreiheitsgrade bestimmt, welche Phase dominiert und welche unterdrückt wird. Es ist daher extrem wichtig ein mikroskopisches Verständnis der verschiedenen Freiheitsgrade und ihrer möglichen Kopplungen zu entwickeln, um die angesprochenen Phänomene zu erklären. Durch Druck oder Dotierung kann man das Wechselspiel zwischen verschiedenen Phasen empfindlich beeinflussen und dadurch einen kontrollierten Übergang zwischen den verschiedenen Grundzuständen erzeugen.

In dieser Arbeit führten wir inelastische Neutronen- und Röntgenstreuexperimente durch, letztere auch unter Druck. Der Schwerpunkt unserer Untersuchungen lag auf temperaturabhängigen Studien der gitterdynamischen Eigenschaften, der Phononen, in zwei Vertretern der Manganatverbindung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $x = 0.2$ und $x = 0.3$, den Seltenerd-Tritelluriden TbTe_3 und DyTe_3 sowie dem Übergangsmetall-Diselenid TiSe_2 . Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei auf die Rolle der energie- und wellenvektorabhängigen Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) bei den verschiedenen Ladungsordnungs- aber auch magnetischen Phasenübergängen. Die technischen Details der Messungen und deren Besonderheiten werden in Kapitel 2 besprochen.

Kapitel 3 befasst sich mit der Untersuchung der Phononen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $x = 0.2, 0.3$. Manganate wurden bereits intensiv in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts erforscht [1, 2]. Ein erneutes wissenschaftliches Interesse an den Manganaten ist in den 90er Jahren geweckt worden, als man in bestimmten Verbindungen beim Anlegen eines Magnetfeldes einen Abfall des elektrischen Widerstands von bis zu zwei Größenordnungen bei der Curie-Temperatur beobachtete [3, 4]. Dieser Effekt wurde später als “kolossaler Magnetwiderstand” (CMR für colossal magnetoresistance) bezeichnet. Das “Doppelaustausch-Modell” [5–8] erklärt, warum der magnetische (ferro- zu paramagnetisch) und der Metall-Isolator-Phasenübergang bei derselben Temperatur stattfinden. Doch quantitativ konnte der Doppelaustausch den beobachteten Magnetwiderstand nicht erklären. Es war nötig dieses Modell um eine zusätzliche Lokalisierung der Elektronen durch das Zusammenspiel aus Jahn-Teller-Effekt und Polaronenbildung zu erweitern. In den Manganaten bewirken diese Polaronen eine korrelierte statische Gitterverzerrung, die in Diffraktionsexperimenten nachgewiesen werden konnte [2]. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ist die Ausnahme. Da es nur einen vergleichsweise kleinen CMR-Effekt zeigt, galt $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bisher als “kanonisches Doppelaustausch-System”. In unseren Experimenten fanden wir klare Hin-

1 Einleitung

weise für die Existenz von korrelierten Polaronen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Die Polaronen bilden sich bereits weit unterhalb der Curie-Temperatur und bleiben im gesamten Temperaturbereich dynamisch. Auch in anderen CMR-Manganaten wurden polaronische Fluktuationen in der ferromagnetischen Phase beobachtet [9]. Wir kommen zu dem Ergebnis, dass der Zustand eines polaronischen Metalls ein allgemeines Merkmal in allen ferromagnetischen Manganaten ist.

In Kapitel 4 diskutieren wir die Untersuchung der gitterdynamischen Eigenschaften der Seltenerd-Tritelluride TbTe_3 und DyTe_3 . Der Grundzustand dieser Materialien ist eine Ladungsdichtewelle (LDW), d.h. es gibt eine periodische Modulation der Ladungsdichte. Im klassischen Bild von Peierls [10, 11] wird die Periodizität der LDW durch eine Divergenz in der elektronischen Suszeptibilität $\chi_{\mathbf{q}}$ bei $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ verursacht. Die Antwort des Gitters auf die LDW in Form einer statischen Verzerrung mit gleicher Periodizität wird hier als sekundärer Effekt angenommen. Jedoch haben experimentelle und theoretische Studien gezeigt, dass sich eine LDW ausbilden kann, auch wenn $\chi_{\mathbf{q}}$ keine starke Wellenvektorabhängigkeit aufweist [12–16]. Die Periodizität der LDW wird dann hauptsächlich durch die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements bestimmt. Die Seltenerd-Tritelluride galten bisher als typische Peierls-Materialien, in welchen die Periodizität der LDW hauptsächlich von den elektronischen Eigenschaften bestimmt wird. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der LDW hat.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse unserer Untersuchung der Gitterdynamik im LDW-System TiSe_2 unter hydrostatischem Druck dargestellt. Unter Druck verringert sich die Übergangstemperatur der LDW in TiSe_2 und man findet in einem bestimmten Druckbereich eine supraleitende Phase. Mittels inelastischer Röntgenstreuung in einer Diamant-Druckzelle bei tiefen Temperaturen haben wir das Verhalten der sogenannten “Soft-Mode” (weiche Phononenmode) am LDW-Phasenübergang bei verschiedenen Drücken (bis ~ 10 GPa) untersucht. Am LDW-Phasenübergang “friert” die Soft-Mode ein und es bildet sich das statische Auslenkungsmuster der LDW. In der Soft-Mode konzentriert sich ein großer Teil der EPK, doch unsere Messungen zeigen, dass sie anscheinend nicht bei der Supraleitung beteiligt ist. Dies deutet an, dass die durch Druck induzierte Supraleitung in TiSe_2 vermutlich nicht über EPK vermittelt wird.

2 Methoden

Die Neutronen- und Röntgenstreuung (letztere mit Elektronensynchrotron als Strahlungsquelle) haben sich als äußerst effektive Methoden erwiesen, um Struktur, Gitterdynamik, sowie magnetische Eigenschaften von Materie zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden inelastische Neutronen- und Röntgenstreuexperimente durchgeführt, letzteres auch unter hydrostatischem Druck, deren Grundlagen und Besonderheiten in den folgenden Kapiteln diskutiert werden. Tieferen Einblick in die Theorie und Techniken liefert die umfangreiche Literatur [17–25]. Es gibt weltweit verhältnismäßig viele Forschungseinrichtungen mit zahlreichen Geräten um inelastische Neutronen-Streuexperimente durchzuführen (CEA Saclay, FRM II München, ILL Grenoble, NIST Gaithersburg, ...). Für inelastische Neutronenexperimente werden große Proben (Masse \sim Gramm) benötigt, wegen des kleinen Streuquerschnitts von Neutronen mit Materie. Für die Manganate waren Proben mit Massen von mehreren Gramm verfügbar.

Für die Seltenerd-Tritelluride und Übergangsmetall-Dichalkogenide waren jedoch nur kleine Proben (Masse \sim Milligramm) verfügbar, welche sich nur für inelastische Röntgenstreuexperimente eigneten. Weltweit gibt es für inelastische Röntgenstreuungsmessungen nur vier Geräte in den Synchrotronanlagen der dritten Generation (APS, ESRF, SPring-8), welche inelastische Röntgenstreuung mit meV Auflösung erlauben. Die kleine Probengröße verbunden mit einem stark fokussierten Strahl erlaubt bei Röntgenstreuexperimenten die Nutzung von Diamant-Druckzellen [26], mit welchen wir in dieser Arbeit Untersuchungen bis etwa 10 GPa durchgeführt haben. Typische Druckzellen für Neutronenstreuexperimente erreichen Drücke bis etwa 2.5 GPa [27]. Im Folgenden werden die einzelnen Methoden näher vorgestellt.

2.1 Inelastische Neutronenstreuung (INS)

2.1.1 Neutronen als Sonden in Streuexperimenten

Das Neutron eignet sich hervorragend zur Untersuchung von Festkörpern, was sich aus dessen physikalischen Eigenschaften ergibt (siehe Tabelle 2.1 aus [17, 18]). Die de Broglie-Wellenlänge thermischer Neutronen liegt im Bereich der interatomaren Abstände, deswegen können Interferenzeffekte beobachtet werden, welche Einblick in die Struktur des untersuchten Systems geben. Aufgrund der Ladungsneutralität des Neutrons wechselwirken Neutronen vergleichsweise schwach mit Materie und können daher tief in die Probe eindringen und deren Volumeneigenschaften sondieren. Neutronen besitzen ein magnetisches Moment, das bedeutet es kann mit magnetischen Momenten der Elektronen wechselwirken und so Informationen über

2 Methoden

Masse	$m_N = 1.675^{-27} \text{ kg}$
Ladung	0
Spin	$\frac{1}{2}$
Magnetisches Dipolmoment	$\mu_n = -1.913\mu_n$
Standardwerte für thermische Neutronen:	
Temperatur	$T = 293 \text{ K}$
Energie	$E = 25.3 \text{ meV}$
Geschwindigkeit	$v = 2.2 \text{ km s}^{-1}$
Wellenlänge	$\lambda = 1.789 \text{ \AA}$
Wellenvektor	3.49^{10} m^{-1}

Tabelle 2.1: Eigenschaften Neutron [17]

die Anordnung und Dynamik der magnetischen Momente der Elektronen liefern. Die Energien thermischer Neutronen liegen in der selben Größenordnung wie viele Anregungen im Festkörper. Wenn also das Neutron inelastisch durch die Erzeugung oder Vernichtung einer Anregung gestreut wird, dann macht die Energieänderung des Neutrons einen großen Teil der Anfangsenergie aus. Die Messung der Neutronenenergie gibt daher genauen Aufschluss über die Energien der Anregungen im Festkörper. Als Quelle der Neutronen dienen in den meisten Fällen Forschungsreaktoren, in welchen die Neutronen in Spaltungsreaktionen erzeugt werden. Abhängig von der Temperatur und der Art des Moderatormaterials ergibt sich ein optimaler Fluss der Neutronen für verschiedene Energiebereiche [Tabelle 2.2].

Quelle	Energie (meV)	Temperatur (K)	Bsp. Moderator
kalt	0.1 – 10	1 – 120	flüssiges Deuterium
thermisch	5 – 100	60 – 1000	Schweres Wasser
heiß	100 – 500	1000 – 6000	Graphitblock ($T \sim 2000 \text{ K}$)

Tabelle 2.2: Typische Energiebereiche und Temperaturen für optimalen Neutronenfluss aus verschiedenen Quellen im Reaktor [18]

2.1.2 Thermisches Drei-Achsen-Spektrometer

Das Drei-Achsen-Spektrometer ist ein sehr variables Gerät, um sowohl inelastische als auch elastische Messungen durchzuführen. Es erlaubt sehr präzise, die zum totalen Wirkungsquerschnitt proportionale Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ an beinahe jedem Punkt im Energie- und Impulsraum zu messen. Das Konzept wurde bereits 1958 von Bertram N. Brockhouse in Kanada an dem Reaktor bei Chalk River entwickelt [28], wofür er 1994 mit Clifford G. Shull den Nobelpreis für Physik erhielt [29, 30]. Die drei Achsen (Abbildung 2.1) entsprechen den Rotationsachsen des Monochro-

2.1 Inelastische Neutronenstreuung (INS)

mators (Achse 1), der Probe (Achse 2) und des Analysators (Achse 3). Der ‘‘weiße’’ Neutronenstrahl wird am Monochromator-Kristall gebeugt und die Auswahl des Streuwinkels 2θ selektiert ein schmales Wellenlängen-Band.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(2\theta) \quad (2.1)$$

λ ist die Wellenlänge des Neutrons, n eine natürliche Zahl (Beugungsordnung), d_{hkl} ist der Abstand zwischen den Kristallebenen, welche durch die entsprechenden Miller-Indizes h, k, l gekennzeichnet werden und 2θ ist der Streuwinkel zwischen einfallenden und ausfallenden Neutronen. Das Neutron kann bei inelastischen Streuprozessen Energie an die Probe abgeben oder es nimmt Energie auf. Die Endenergie der Neutronen wird letztendlich mit dem Analysator-Kristall durch Bragg-Streuung bestimmt. Um den gewünschten Energietransfer $\hbar\omega(\mathbf{q})$ und Impulstransfer $\hbar\mathbf{Q}$ einzustellen, lassen sich die drei Rotationswinkel während des Experimentes unabhängig voneinander variieren. Der am Monochromator selektierte Wellenvektor ist \mathbf{k}_i (i für initial), der vom Analysator selektierte Wellenvektor wird mit \mathbf{k}_f (f für final) bezeichnet. In Abbildung 2.2 (a) ist diese Streugeometrie im Streudreieck illustriert. Damit das Streudreieck geschlossen werden kann, müssen folgende Streubedingungen mit Impuls- und Energieerhaltung erfüllt sein:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \boldsymbol{\tau}_{hkl} \pm \mathbf{q} \quad (\text{Impulserhaltung}) \quad (2.2)$$

$$E_f - E_i = \frac{\hbar}{2m_N}(k_f^2 - k_i^2) = \hbar\omega(\mathbf{q}) \quad (\text{Energieerhaltung}) \quad (2.3)$$

$\boldsymbol{\tau}_{hkl}$ bezeichnet den reziproken Gittervektor, welcher durch $d_{hkl} = 2\pi/|\boldsymbol{\tau}_{hkl}|$ definiert ist und \mathbf{q} ist der auf die erste Brillouin-Zone reduzierte Impulsübertrag. Die selbe Anregung kann prinzipiell in jeder Brillouin-Zone, also in der Nähe jedes $\boldsymbol{\tau}_{hkl}$ gemessen werden, die Stärke der von der Anregung erzeugten Intensität unterscheidet sich jedoch in der Regel. In den oben dargestellten Gleichung wird die Kopplung zwischen Energie und Impulstransfer deutlich, was sich beim Gerät in Form von gekoppelten Drehungen der Winkelmotoren ausdrückt. Der selbe (\mathbf{Q}, ω) Punkt kann dabei durch unendlich viele Kombinationen der Winkelfreiheitsgrade erreicht werden. In der Praxis sind jedoch verschiedene Konfigurationen nicht äquivalent, da sie zu Unterschieden in der Intensität und Auflösungsfunktion führen. Für die optimale Ausnutzung des Spektrometers ist es daher essentiell, vor der Messung eine geeignete Kombination von \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f auszuwählen und die möglichen Winkelbereiche aufgrund der Geometrie des ausgewählten Geräts zu kennen.

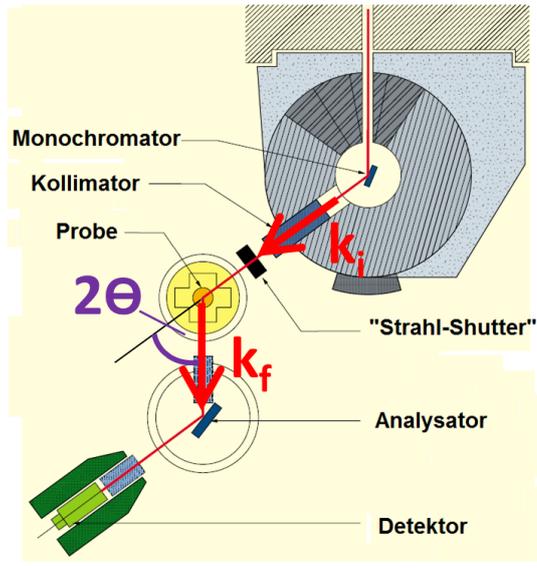


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau (links) und Fotografie (rechts) des Drei-Achsen-Spektrometers 1T, ORPHEE Reaktor, LLB, Saclay, Frankreich

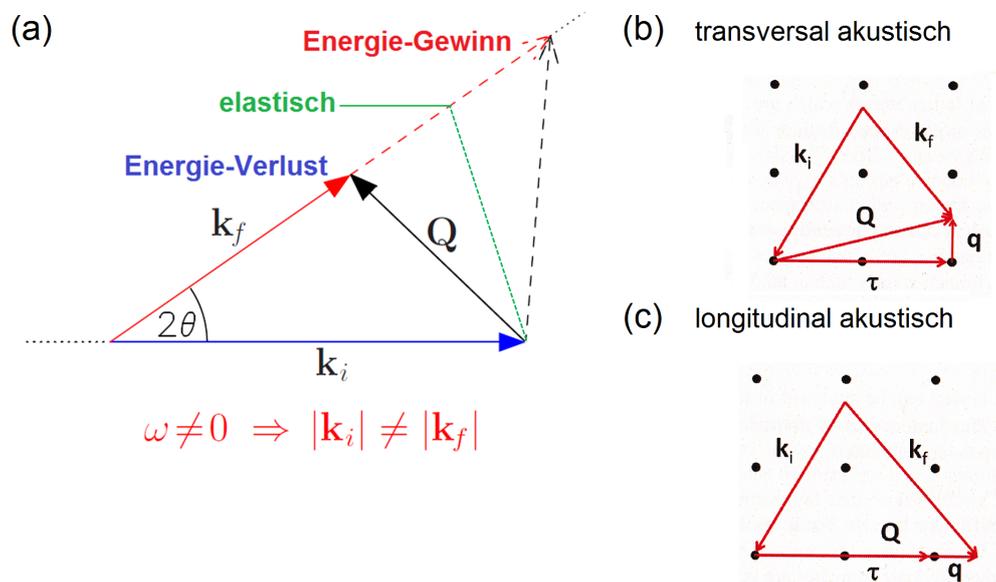


Abbildung 2.2: Streudreieck

Auflösungsfunktion

Die schwache Wechselwirkung von Neutronen mit Materie und der allgemein meist niedrige Fluss von Neutronen aus dem Reaktor, machen es notwendig eine gewisse Divergenz und Mosaik-Verbreiterung des Strahls bei Monochromator und Analytator zuzulassen, auch wenn prinzipiell hochwertigere Kristalle hergestellt werden könnten. Der Energie- und Impulstransfer der Neutronen ist also in einem kleinen Bereich um die Mittelwerte von (\mathbf{Q}, ω_0) verteilt. Das gemessene Signal wird durch eine Faltung der Auflösungsfunktion $R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0)$ des Spektrometers mit der Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ beschrieben. Die Auflösungsfunktion ist ein vierdimensionales Ellipsoid, wobei drei Dimensionen dem Impulsraum und eine der Energie entsprechen. Die Form der gemessenen Spektren hängt davon ab, in welcher Art das Auflösungs-Ellipsoid bei Änderungen von \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f durch die Struktur wandert. Grundsätzlich können Messungen auf zwei Arten durchgeführt werden. Entweder man fixiert die Energie bei einem bestimmten Wert und rastert die gewünschten Q-Werte ab, oder man legt den Q-Wert fest und variiert die Energie (“Energie-Scan”). Die Breite der Streuverteilung hängt von der relativen Ausrichtung des Auflösungs-Ellipsoids zur Dispersionsfläche der Anregung ab. Liegt die lange Achse der Ellipsoids parallel zur Oberfläche der Dispersion, dann spricht man vom “fokussierenden Bereich” und man erhält ein scharfes Signal z.B bei einem Energie-Scan mit festem Wellenvektor \mathbf{q} (siehe links in Abbildung 2.3). Im “defokussierenden Bereich” (rechts in Abbildung 2.3) hingegen würde das Auflösungs-Ellipsoid für große Bereiche in Q oder der Energie ein Signal auffangen und demnach für eine weitaus schlechtere Auflösung sorgen. Die Berechnung der Auflösungsfunktion in Kapitel 3 wurde mit dem MATLAB-Programm “rescal” [31] durchgeführt um Rückschlüsse auf die intrinsischen Eigenschaften wie die Linienbreite der Phononen zu gewinnen. Diese enthält Informationen über die Lebenszeit eines Phonons, wodurch anharmonische Effekte und die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt werden können.

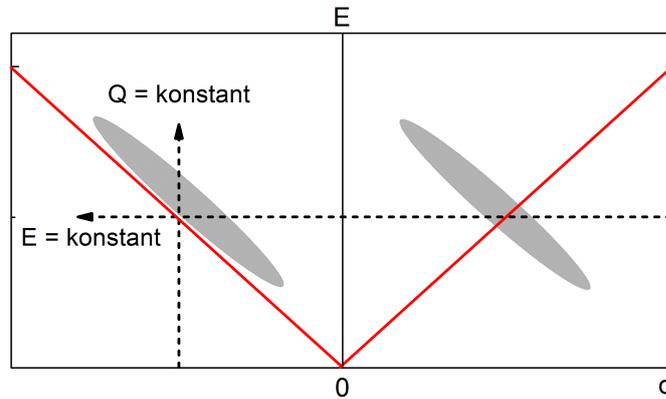


Abbildung 2.3: Auflösungs-Ellipsoid (grau) eines Drei- Achsen- Spektrometers. Lineare Dispersion (z.B. für akustisches Phonon) ist in rot gekennzeichnet.

Kontamination des Streubildes durch Artefakte

In realen Messungen müssen sogenannte ‘‘Artefakte’’ im Streubild berücksichtigt werden. Diese Artefakte können durch elastische oder inelastische Streuung an der Probenumgebung (Strahlungs-Abschirmungen, Aluminium-Streuung z.B. an Kryostat und Probenhalter) oder durch Bragg-Streuung höherer Ordnung als scharfe Signale im Spektrum auftauchen und mit Streuung an der Probe verwechselt werden. Deshalb ist es wichtig solche Artefakte zu identifizieren, um nur die physikalisch relevanten Informationen aus den Spektren zu extrahieren. Nach der Bragg-Gleichung $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ ($n = \mathbb{N}$) wird über das Verhältnis $\lambda/2d_{hkl}$ der Streuwinkel des Monochromators und damit eine bestimmte Reflektion (hkl) bestimmt. Demnach ist auch die Reflexion (nh, nk, nl) erlaubt, welche Neutronen mit der Wellenlänge λ/n streut. Aufgrund von Neutronen höherer Ordnung ($n \geq 2$) können zusätzliche Maxima bei der Diffraktion oder im inelastischen Spektrum auftauchen. Dennoch können solche Artefakte vorallem im inelastischen Spektrum störend sein. Für thermische Neutronen (5 – 100 meV) verwendet man pyrolitisches Graphit (PG), um die höheren Ordnungen im Neutronenstrahl herauszufiltern [18]. Abbildung 2.4 zeigt die energieabhängige Transmission eines 5 cm dicken PG-Filters für $\lambda(E)$, $\lambda/2$ ($4E$), $\lambda/3$ ($9E$), der zwischen Probe und Analysator platziert ist und dessen c-Achse parallel zum Wellenvektor der Neutronen liegt. Die Transmission für Neutronen erster Ordnung ist besonders hoch bei 14.7 meV, 30.5 meV und 41.0 meV. Gleichzeitig werden Neutronen höherer Ordnungen bei diesen Energien stark absorbiert. Für Messungen ist es daher günstig, die Energie des Analysator-Kristalls auf eine dieser Energien zu fixieren und den Filter zwischen Probe und Analysator anzubringen.

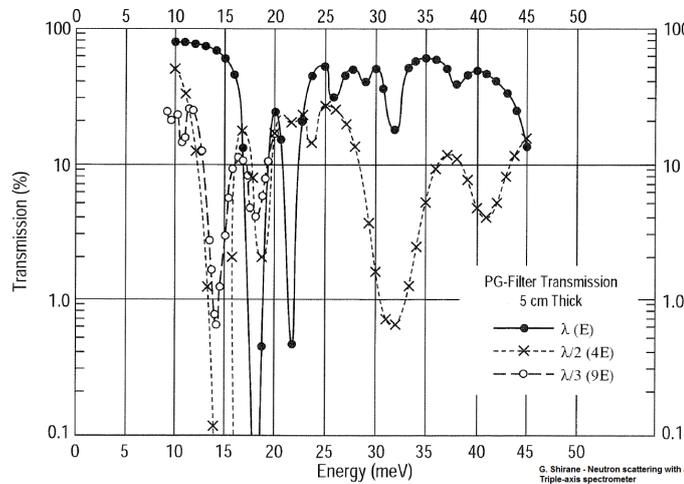


Abbildung 2.4: Transmission eines 5 cm dicken pyrolitischem Graphit-Filters als Funktion der Energie für: E (Wellenlänge λ), $4E$ ($\lambda/2$), $9E$ ($\lambda/3$) (Abbildung aus [18])

Phononmessungen mit thermischen Neutronen auf einem Drei-Achsen-Spektrometer

Der totale Wirkungsquerschnitt bei Streuexperimenten setzt sich aus der Summe eines kohärenten und inkohärenten Anteils zusammen. Der kohärente Anteil gibt Auskunft über die kooperativen Effekte zwischen den Atomen, wie elastische Bragg-Streuung oder inelastische Streuung durch Phononen. Der inkohärente Anteil beschreibt die individuellen unkorrelierten Bewegungen der einzelnen Atome (Diffusion), welche zum Untergrund in den Messungen beitragen. Eine detaillierte Herleitung des Streuquerschnitts, der Ein-Phonon-Streuung, sowie magnetischer Streuung ist [17, 18, 22] zu entnehmen. Wenn man die inkohärenten Beiträge subtrahiert, erhält man für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt für nukleare Streuung:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = N \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.4)$$

N entspricht der Anzahl der Kerne. Der dynamische Strukturfaktor (Streifunktion) $S(\mathbf{Q}, \omega)$ beschreibt die Eigenschaften der Probe. $S(\mathbf{Q}, \omega)$ unterliegt unter anderem dem Prinzip des ‘detaillierten Gleichgewichts’ (detailed balance):

$$S(-\mathbf{Q}, -\omega) = e^{-\hbar\omega/k_B T} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.5)$$

Diese Eigenschaft beschreibt die Tatsache, dass die statistische Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in der Probe für die Absorption eines Phonons um den Gewichtungsfaktor $e^{-\hbar\omega/k_B T}$ kleiner ist, als die Erzeugung eines Phonons.

Als Folge der Bedingung des detaillierten Gleichgewichts kann die komplexe dynamische Suszeptibilität definiert werden. Ihr Imaginärteil $\text{Im}\chi(\mathbf{Q}, \omega)$ ist mit $S(\mathbf{Q}, \omega)$ verknüpft. Bei r Atomen pro Einheitszelle erhält man $3r$ Zweige der Gitterschwingungen (Phononen) mit den Frequenzen $\omega_j(\mathbf{q})$, wobei der Index j die verschiedenen Moden kennzeichnet. Die kohärente Ein-Phonon-Streifunktion ergibt dann:

$$S_j(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \cdot |F_j(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \cdot \text{Im}\chi_j(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.6)$$

Phononen unterliegen der Bose-Einstein-Statistik. Die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit ist daher im zweiten Term enthalten, dem sogenannten Bose-Faktor. Die Phonon-Polarisationsvektoren $\mathbf{e}_{jd}(\mathbf{q})$ sind im dynamischen Strukturfaktor $F_j(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ vereint:

$$F_j(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \sum_{d=1}^r \frac{b_d}{\sqrt{M_d}} [\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{jd}(\mathbf{q})] \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d} \cdot e^{-W_d(\mathbf{Q})} \quad (2.7)$$

In dieser Gleichung sind M_d , r_d , b_d und $W_d(\mathbf{Q})$ jeweils Masse, Positionsvektor, experimentell bestimmbare kohärente Neutronen-Streulänge und der Debye-Waller-Faktor für Atom d ($d = 1, \dots, r$) in der Einheitszelle. Der Debye-Waller Faktor e^{-W_d} beschreibt das Abschwächen der Intensität bei steigender Temperatur, aufgrund der verstärkten thermischen Bewegung der Atome. Der dynamische Strukturfaktor Gleichung (2.7) ist Ausdruck für Auswahlregeln, welche die Beobachtbarkeit einer gegebenen Phonon-Frequenz $\omega_j(\mathbf{q})$ in der Brillouin-Zone τ_{hkl} kontrollieren. Es kann je

2 Methoden

nach gewählter Polarisation zu systematischen Auslöschungen kommen. Das Skalarprodukt $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{js}$ macht deutlich, dass nur Gitterschwingungen sichtbar sind, welche entlang des Impulsübertrags polarisiert sind. So können transversal akustische (TA) von longitudinal akustischen (LA) Moden unterschieden werden. Für TA-Moden ist $\mathbf{e} \perp \mathbf{q}$ und demnach muss eine Brillouin-Zone gewählt werden, in der \mathbf{Q} möglichst senkrecht zu \mathbf{q} ist [Abbildung 2.2 (a)]. Im longitudinalen Fall ist $\mathbf{e} \parallel \mathbf{q}$ [Abbildung 2.2 (b)].

Für den Fall, dass die Streuung eines Neutrons am Gitter ein Phonon erzeugt oder vernichtet, erhält man durch Einsetzen von $\text{Im}\chi_j(\mathbf{Q}, \omega)$ für die Streufunktion $S_j(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$S_j(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \cdot \sum_j \sum_{\tau, \mathbf{q}} |F_j(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \cdot \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \tau) \cdot \frac{1}{\omega_j} \delta(\omega \pm \omega_j) \quad (2.8)$$

Die δ -Funktionen berücksichtigen jeweils die Impuls- und Energieerhaltung für die Erzeugung und Vernichtung eines Phonons.

Bei endlichen Temperaturen führen Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und Phonon-Phonon-Wechselwirkungen zu anharmonischen Effekten. Die theoretische Beschreibung dieser Effekte erfolgt mit dem Konzept der Phonon-Selbstenergie: $\Pi_j(\mathbf{q}, T, \omega)$.

$$\Omega_j^2(\mathbf{q}, T, \omega) = \omega_{0,j}^2(\mathbf{q}) + \Pi_j(\mathbf{q}, T, \omega) = \omega_{0,j}^2(\mathbf{q}) + \Delta_j(\mathbf{q}, T, \omega) - i\omega\Gamma_j(\mathbf{q}, T, \omega) \quad (2.9)$$

Die durch anharmonische Effekte komplexe renormierte Frequenz $\Omega_j(\mathbf{q}, T, \omega)$ ist mit der harmonischen ($T \approx 0$) Phononen-Frequenz $\omega_{0,j}$ assoziiert. $\Delta_j(\mathbf{q}, T, \omega)$ und $\omega\Gamma_j(\mathbf{q}, T, \omega)$ sind der Real- und Imaginärteil der komplexen Phononen-Selbstenergie: $\Pi_j(\mathbf{q}, T, \omega)$. Die Selbstenergie ist eine Funktion der Frequenz ω , deshalb erhält man die im Streuexperiment gemessene renormierte (reale) Phononen-Frequenz $\omega_{T,j}(\mathbf{q})$ als selbst-konsistente Lösung von:

$$\omega_{T,j}^2(\mathbf{q}) = \omega_{0,j}^2 + \Delta_j[\mathbf{q}, T, \omega = \omega_{T,j}(\mathbf{q})] \quad (2.10)$$

Bei endlicher Elektron-Phonon-Kopplung führt die Renormierung effektiv zu einer Absenkung der Frequenz. Im Allgemeinen ist die dynamische Suszeptibilität mit dem anharmonischen Phonon über folgende Relation verbunden:

$$\chi_j(\mathbf{Q}, \omega) = [\Omega_j^2(\mathbf{q}, T, \omega) - \omega^2]^{-1} \quad (2.11)$$

Wenn man die ω -Abhängigkeit von Δ_j und Γ_j ignorieren kann (berücksichtigte ω -Abhängigkeit, siehe [22]), erhält man durch Einsetzen von $\Omega_j(\mathbf{q}, T, \omega)$ in Gleichung (2.11) und Einsetzen von $\chi_j(\mathbf{Q})$ in Gleichung (2.6) für die Ein-Phononen-Streufunktion $S_j(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$S_j(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \cdot \sum_j \sum_{\tau, \mathbf{q}} |F_j(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \cdot \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \tau) \cdot \frac{\Gamma_{T,j}}{(\omega_{T,j}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma_{T,j})^2} \quad (2.12)$$

Diese Gleichung ist äquivalent zu der Antwort-Funktion eines gedämpften harmonischen Oszillators (DHO für damped harmonic oscillator). Diese häufig angewendete Näherung anharmonischer Effekte wurde in dieser Arbeit angewendet mit $\omega_{T,j}$ aus Gleichung (2.10) und $\Gamma_{T,j} \equiv \Gamma_j(\mathbf{q}, T, \omega = \omega_{T,j})$. In der Daten-Analyse wurde die DHO-Funktion mit der Auflösung (siehe Kap. Auflösungsfunktion) der Geräte gefaltet, um die intrinsische Linienbreite der Phononen zu extrahieren. Die Parameter $\omega_{T,j}$ und $\Gamma_{T,j}$ wurden dabei dem Fit-Prozess an die experimentellen Daten entnommen.

Für ausreichende Streuähtzrate sind also bei Messungen folgende Punkte entscheidend: Die Probengröße, die Streulängen der verschiedenen Atome, sowie die Temperatur und das damit verbundene Wechselspiel zwischen thermischer Besetzung (Bose-Faktor) und mittlerer thermischer Bewegung der Atome (Debye-Waller-Faktor). Außerdem muss auf die Streugeometrie und die Polarisation des gemessenen Phonons geachtet werden, da es zu Auslöschungseffekten kommen kann.

2.2 Inelastische Röntgenstreuung (IXS)

In den 1970er Jahren hat man erkannt, dass sich die in Teilchenbeschleunigern erzeugte Synchrotron-Strahlung hervorragend für die Untersuchung von Festkörpern eignet. Der Grund sind die, im Vergleich zu herkömmlichen Labor-Röntgenquellen, hohe Intensität und Brillianz, welche es ermöglichen, auch inelastische Messungen mit hoher Energieauflösung an modernen Synchrotronstrahlquellen durchzuführen [32, 33]. Der Aufbau eines inelastischen hochauflösenden Röntgen-Spektrometers (IXS für Inelastic X-ray Scattering) entspricht prinzipiell dem Konzept eines Dreiachsen-Spektrometers [siehe Abbildung 2.5]. Deswegen sollen hier nur einige ergänzende Bemerkungen zu den wesentlichen Unterschieden zur Neutronen-Streuung gemacht werden. Röntgenstrahlung wird im Gegensatz zum Neutron an der Elektronenwolke gestreut. Die Streuwahrscheinlichkeit steigt quadratisch mit der Elektronenanzahl. Man muss daher die für Neutronen eingeführten Streulänge b_d im dynamischen Strukturfaktor [Gleichung (2.7)] durch den Atomformfaktor $f^0(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ ersetzen, bei welchem $\rho(\mathbf{r})$ der Ladungsverteilung entspricht. Dies gilt im Grenzfall $E_{\text{Röntgenstrahlung}} \gg E_{\text{Bindungsenergie}}$, für eine detaillierte Herleitung des Wirkungsquerschnitts sei auf [21, 22] verwiesen.

In dieser Arbeit wurden Messungen am IXS-Spektrometer ID-28, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Frankreich und XOR 30-ID / 3-ID, HERIX, Advanced Photon Source (APS), Argonne, USA durchgeführt. Am HERIX-Spektrometer wird in einem ersten Schritt Röntgenstrahlung vom "High-Heat-Load"-Monochromator eingefangen und monochromatisiert. Die Auflösung ist hier mit 1.6 eV für Phononen-Messungen noch um drei Größenordnungen zu schlecht, deswegen wird in einem zweiten Schritt die Auflösung durch drei Paare von Monochromatoren auf 1.5 meV gebracht. Nach der Fokussierung des Strahls auf $15 \times 35 \mu\text{m}^2$ mit Hilfe von bimorphen Spiegeln trifft der Strahl auf die Probe und wird zu den neun Analysatoren gestreut. Die neun Detektoren sind in einer annäher-

2 Methoden

den Rückstreu-Geometrie angeordnet, es können also insgesamt neun verschiedene Streuvektoren gleichzeitig gemessen werden. In der Praxis wird oft nur der zentrale Hauptdetektor/-analysator verwendet, da die Positionen der anderen Analysatoren fest mit dem Hauptdetektor verbunden sind und nicht z.B. an eine bestimmte Dispersion angepasst werden können.

Am ID-28-Spektrometer wird der Energietransfer in Monochromator und Analysator in einer anderen Weise gewährleistet. Hier wird der Energieübertrag nicht über die Drehung der Achsen gesteuert, sondern man nutzt eine präzise Temperatursteuerung, um den gewünschten Energieübertrag am Monochromator und Analysator über die Änderungen der Gitterkonstante zu regeln.

Aufgrund der hohen Einfallenergien (APS: $E_i = 23.724$ keV) und im Vergleich dazu dazu relativ kleinen Energieüberträgen von einigen meV ist die Auflösung, im Gegensatz zur Drei-Achsen Spektroskopie bei Neutronen, im Prinzip unabhängig vom Energie- und Impulstransfer. Die Energie-Auflösung kann über die Wahl der Einfallenergie bzw. der entsprechenden Reflexe am Monochromator gewählt werden. Das Verhältnis zwischen übertragenem Impuls und der Einfallenergie des Photons ist praktisch komplett durch den Streuwinkel bestimmt, d.h. es gibt keine Limitierung des Energietransfers bei gegebenem Impulsübertrag. Dies ist in starkem Kontrast zu INS, da hier eine starke Kopplung zwischen Energie- und Impulstransfer existiert. Die Auflösung kann mit einem stark inkohärent streuenden Plastikstück bestimmt

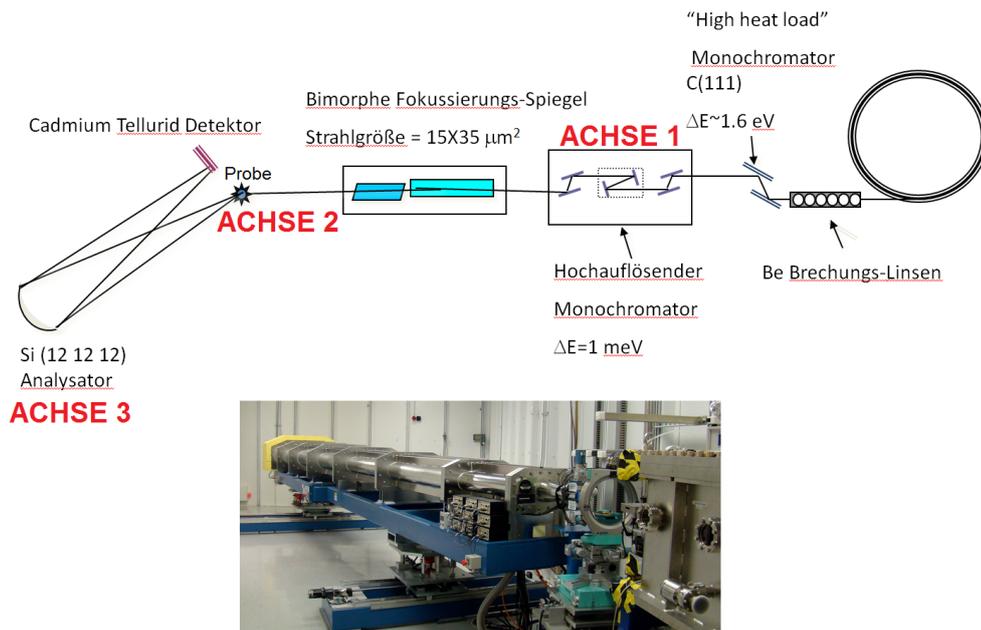


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau (oben) und Fotografie (unten) des Röntgenspektrometers XOR 30-ID (HERIX), Advanced Photon Source, ANL, Argonne, USA

werden. Die starke Fokussierung ermöglicht außerdem die Untersuchung von sehr kleinen Probenvolumen, meist reichen Proben von einigen Milligramm aus, während man für Neutronen viel größere Proben im Gramm-Bereich für ausreichende Intensität benötigt. Die extreme Fokussierung macht IXS Messungen sehr sensitiv auf Probeninhomogenitäten, über die in der Neutronenstreuung einfach gemittelt wird. Ein weiteres Problem ist, dass schon kleinste Temperaturschwankungen der Monochromator- und Analysator-Kristalle zu Verschiebungen in den Energiewerten während einer Messung führen können. Bei Neutronenexperimente ist man meist im Streuwinkel etwas stärker eingeschränkt, aber mit großen Proben und einer Strahlgröße von 1 – 2 cm sind die Intensität und die Messung der Energiewerte verglichen mit IXS-Experimenten äußerst stabil.

Die kleinen Proben für IXS-Messungen erlauben die Nutzung von Diamant-Druckzellen, um Messungen unter hohen Drücken durchzuführen. Die Möglichkeiten und Schwierigkeiten solcher Diamant- Druckzellen-Messungen in Synchrotronexperimenten sollen im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

2.3 IXS-Messungen mit Diamant-Druckzelle

Mit Diamant-Druckzellen [23–25, 34, 35] ist es mittlerweile möglich, Drücke von mehr als 600 GPa bei Raumtemperatur zu erreichen [26]. Die Zelle besteht grundsätzlich aus zwei Teilen, dem Zylinder und dem Schaft [siehe Abbildung 2.6]. Auf beiden Seiten ist ein Diamant aufgeklebt. Zwischen den Diamanten befindet sich eine Metaldichtung (“gasket”), in dessen Mitte sich ein Loch befindet, in welches man die Probe und einen Rubin-Kristall einsetzt. Zylinder und Schaft werden mit Schrauben fixiert. Mit einer Laser-Fluoreszenz-Messung am Rubin kann während des Experiments der Druck bestimmt werden. In das Volumen zwischen Diamanten und “gasket” wird schließlich ein Druck-Medium (He, Ne) eingefügt. Der Druck wird entweder durch das Nachziehen der Schrauben fixiert oder man nutzt eine

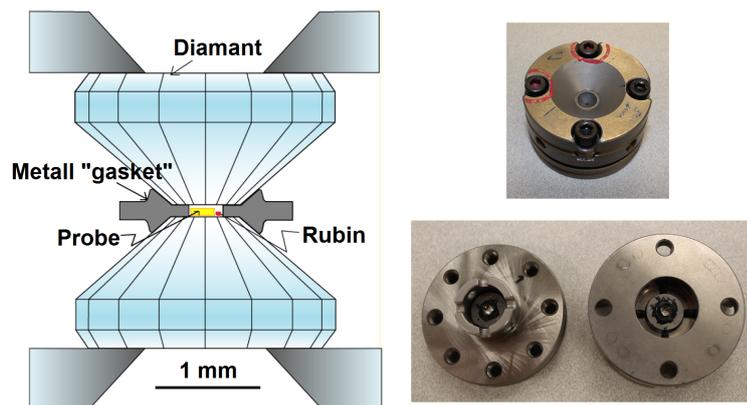


Abbildung 2.6: Illustration aus [35] (links) und Fotografie (rechts) einer Diamant- Druckzelle für IXS

Membran. Die Membran wird an der Druckzelle angebracht und kann mit He-Gas geflutet werden, wodurch sie dicker wird und stärker auf die Druckzelle drückt. Im Prinzip kann man so den Druck ohne Festziehen der Schrauben erhöhen und wieder zum Ausgangsdruck erniedrigen. Druckexperimente mit IXS sind weitaus aufwendiger als herkömmliche Experimente bei Normaldruck. Man ist durch die Dimensionen der Zelle gezwungen Proben zu verwenden, die nicht mehr als $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser haben, was die Proben-Präparation äußerst mühsam macht. Die kleinen Proben sorgen auch für eine niedrige Gesamt-Streuintensität, die weiter vermindert wird, da der Röntgenstrahl durch Absorption in den Diamanten abgeschwächt wird. Röntgenmessungen unter hohem Druck bei tiefer Temperatur stellen den Experimentator vor weitere Herausforderungen. Die Wärmeübertragung vom Kryostaten zur Probe ist durch die große Masse der Zelle und des Halters sehr träge. Da kein Thermometer direkt an der Probe angebracht werden kann, ist es durchaus schwierig die Temperatur exakt zu bestimmen. Beim Abkühlen kann sich der Druck ungewollt um 1-8 GPa erhöhen, was vermutlich durch die thermische Kontraktion der Schrauben zwischen Zylinder und Schaft verursacht wird. Außerdem kann die Kapillare zur Membran verstopfen, wenn bei tiefen Temperaturen Schmutzpartikel oder Wasser gefrieren.

2.4 Dichtefunktionaltheorie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Dichtefunktionalrechnungen wurden alle von Rolf Heid aus der Theorie-Gruppe des IFP durchgeführt. Seine Ergebnisse wurden mit den Experimenten dieser Arbeit verglichen. Da der Vergleich zwischen Experiment und Theorie ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist, werden hier kurz die Grundlagen dargestellt.

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist ein Verfahren zur numerischen Berechnung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems mit einer ortsabhängigen Elektronendichte. Die Stärke der DFT liegt darin, dass nicht die vollständige Schrödingergleichung für Vielelektronensysteme gelöst werden muss. Eine detaillierte Beschreibung der DFT findet man in der Literatur [36–38].

In der Dichtefunktionaltheorie werden die Rechnungen in der Born-Oppenheimer-Näherung durchgeführt. Dabei nutzt man aus, dass die Elektronenmasse viel kleiner als die Ionenmasse ist und die Elektronen instantan einer Veränderung der Ionenanordnung folgen, während die Ionen nur sehr träge auf Veränderungen der Elektronendichte reagieren. Man kann also die Dynamik der Elektronen von der Dynamik der Ionen entkoppeln.

Die DFT beruht auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen [38]. Diese besagen, dass der Grundzustand eines Vielelektronensystems durch die ortsabhängige Elektronendichte eindeutig festgelegt ist, woraus prinzipiell weitere Eigenschaften des Grundzustandes bestimmt werden können. Dabei wird die Gesamtenergie der Elektronen als Funktional der Dichte dargestellt:

$$E_{el}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3r \quad (2.13)$$

Dabei beschreibt V_{ext} die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Ionen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung. F ist ein universelles Funktional der Elektronendichte, welches nicht vom externen Potential V_{ext} abhängt und $n(\mathbf{r})$ ist die Elektronendichte des Grundzustandes. Dieses Gesamtenergiefunktional wird für die Grundzustands-Elektronendichte minimal und nimmt den Wert der Grundzustandsenergie an. Um die Elektronendichte mit N Elektronen zu berechnen wird der Ansatz von Kohn und Sham [39] verwendet. Das Vielteilchenproblem wird dabei in weitaus weniger aufwändige N Einteilchenprobleme zerlegt, indem ein effektives Potential mit nicht-wechselwirkenden Elektronen eingeführt wird. Dieses effektive Potential beinhaltet unter anderem das Austausch-Korrelations-Funktional $V_{XC}[n(\mathbf{r})]$, welches im Allgemeinen unbekannt ist und meistens nur näherungsweise angegeben werden kann. Eine wichtige Näherung ist die lokale Dichtenäherung (LDA für local density approximation), bei der man annimmt, dass $V_{XC}[n(\mathbf{r})]$ eine Funktion der Elektronendichte an diesem Ort \mathbf{r} ist und nicht von weiteren Orten abhängt. Es wurde die Pseudo-Potential-Methode verwendet, bei der die Gleichungen nur für die Valenzelektronen in einem effektiven Potential des Kerns inklusive seiner Rumpfelektronen gelöst werden müssen. Die Wellenfunktionen des effektiven Einteilchen-Problems werden dabei in einer gemischten Basis aus ebenen Wellen und lokalisierten Funktionen ausgewertet (Mixed basis).

Einblick in die Gitterdynamik liefert die Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT für density functional perturbation theory). Hier wird eine lineare Antwort des Elektronen-Systems auf eine von atomaren Auslenkungen induzierte Störung angenommen [40, 41]. Die Antwort auf Störungen von verschiedenen Wellenlängen sind dabei entkoppelt. Damit können Phononen-Spektren ohne aufwändige Superzellen-Rechnungen bei beliebigen Wellenvektoren berechnet werden. Im Rahmen der DFPT kann auch Elektron-Phonon-Kopplung bzw. die damit assoziierte Phononen-Linienbreite berechnet werden. Für Metalle kann die DFPT direkt angewendet werden, wenn man eine verschwindende (elektronische) Temperatur annimmt, bei der die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Energie-Niveaus scharf ist. Um endliche Temperatur-Effekte an der Fermi-Fläche zu simulieren, wird die Zustandsdichte mit einer Verschmierungsfunktion gefaltet.

3 Gitterdynamische Untersuchung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

3.1 Einleitung

Mangan-Verbindungen mit Perowskit-Struktur sind in der Regel isolierende Anti-Ferromagneten. In diesen Materialien beobachtet man einen ungewöhnlich hohen Magnetwiderstand [3, 4], der später als “kolossaler Magnetwiderstand” (CMR für colossal magnetoresistance) bezeichnet wurde. Der CMR-Effekt äußert sich in einem Abfall des Widerstandes um bis zu zwei Größenordnungen in der Nähe der Curie-Temperatur T_C , wenn ein magnetisches Feld anlegt wird. Aufgrund der niedrigen Curie-Temperaturen sind Anwendungen in Form von Leseköpfen für Magnetspeicher-Techniken [42] bis heute problematisch.

Nur in einem bestimmten Dotierungsbereich ergibt sich ein ferromagnetischer und metallischer Grundzustand, in welchem der CMR-Effekt in der Nähe der Curie-Temperatur auftritt. Die Manganate mit CMR-Effekt bieten eine sehr gute Möglichkeit um das Zusammenspiel zwischen Spin, Ladung und orbitaler Ordnung zu untersuchen. Dies ist insbesondere auf das gleichzeitige Auftreten eines Metall-Isolator-Phasenübergangs und des Phasenübergangs von einem Ferromagneten zu einem Paramagneten bei der Curie-Temperatur zurückzuführen. Eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins begünstigt dabei einen metallischen Zustand. Dieses Verhalten konnte qualitativ mit dem sogenannten “Doppelaustausch-Mechanismus” [5–8] beschrieben werden. Allerdings wiesen Berechnungen von Millis [43] Mitte der 1990er Jahre darauf hin, dass der Doppelaustausch allein nicht stark genug ist, um in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ die Veränderungen im Magnetwiderstand über den Phasenübergang quantitativ zu erklären. Um diese Diskrepanz zu beseitigen schlugen Millis et al. [43–45] die Ausbildung von “Polaronen” vor. Die Bezeichnung Polaron wird für ein fermionisches Quasiteilchen verwendet, welches sich aufgrund einer lokalen Polarisation des Kristallgitters durch Elektronen bildet. Wenn sich Elektronen durch einen Kristall bewegen, erzeugen sie aufgrund ihrer Ladung eine Polarisation des Gitters. Die Atomrümpfe werden dabei angezogen, benachbarte Elektronen werden etwas zurückgedrängt. Es entsteht eine “Polarisations-Wolke”, welche sich mit dem Elektron zusammen bewegt. Diese bewirkt eine Erhöhung der effektiven Masse des Elektrons und erzeugt eine lokale Gitterverzerrung, was für einen erhöhten elektrischen Widerstand sorgt. Im Allgemeinen werden Polaronen als unkorreliert betrachtet. Die Manganate weisen hohe Polaronen-Konzentrationen auf, was zu Wechselwirkungen zwischen den Polaronen führt, deshalb wurde das zuvor beschriebene Polaron-Konzept erweitert. Im Ca-dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, welches einen weitaus

stärker ausgeprägten CMR-Effekt aufweist (bis zu einem Faktor 20) als Sr-dotierte Proben, führen starke Korrelationen zur Ausbildung von sogenannten polaronischen Gittern oberhalb von T_C . Das polaronische Gitter weist dabei eine spezielle Form von Ladungs- und Orbitalordnung auf, die sogenannte CE-Ordnung [1]. Diese macht sich in Form von zusätzlichen Überstruktur-Reflexen im Streuspektrum bemerkbar [46].

Wir führten inelastische Neutronen- und Röntgenstreuexperimente durch, um die Rolle der Elektron-Gitter-Wechselwirkung zu studieren, sowie tieferen Einblick in die Natur der Phasenübergänge in den Manganaten zu erhalten. In dieser Arbeit wurden $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $x = 0.2$ und 0.3 untersucht, welche zwar ebenfalls den CMR-Effekt zeigen, aber keine statische Verzerrung ausbilden. Es war deshalb schwierig den hohen spezifischen Widerstand in der paramagnetischen Phase zu erklären. In unseren Messungen haben wir in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ausgeprägte Phononen-Anomalien, sowie quasielastische Streuung gefunden. Anstatt eines statischen Gitters, bilden sich in diesem Fall stark korrelierte dynamische Polaronen, welche eine wichtige Rolle in Bezug auf den CMR-Effekt zu spielen scheinen.

3.1.1 Struktur und Phasendiagramm

Dotierung x	Struktur	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Publikation
0.3	kubisch ($T > T_S$)	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3.87	3.87	3.87	[47]
	rhomboedrisch	$\text{R}\bar{3}\text{ch}$	5.55	5.55	13.97	[48]
0.2	kubisch ($T > T_S$)	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	3.86	3.86	3.86	[49]
	rhomboedrisch	$\text{R}\bar{3}\text{ch}$	5.53	5.53	13.5	[50]

Tabelle 3.1: Gitterparameter von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für Dotierung $x = 0.3$ und $x = 0.2$

Die kubischen Perowskit-Manganate haben die allgemeine Formel $\text{SE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$, bei welcher SE die dreiwertigen Seltenerd-Elemente wie La, Ce, Tb, Dy etc. bezeichnet und AE die zweiwertigen Erd-Alkali-Metalle wie Sr, Ca und Ba. Die Basisstruktur der Manganate ist ein kubischer Perowskit mit fünf Atomen in der Einheitszelle. Das zentrale Mn-Ion wird von einem Oktaeder aus sechs Sauerstoffionen umgeben. An den Ecken sitzen die Seltenerd- und Erdalkali-Ionen. Hier wurden die Verbindungen mit $\text{SE} = \text{La}$ und $\text{AE} = \text{Sr}$, mit Sr-Dotierungen von 30% und 20% untersucht. Die Perowskit-Manganate haben einen strukturellen Hochtemperatur-Phasenübergang bei etwa $T_S \sim 750$ K [51]. Oberhalb von T_S sind die Perowskit-Manganate kubisch. Beim Abkühlen stellt sich eine komplizierte Tieftemperatur-Struktur ein. Der Grund dafür ist, dass das kubische Perowskit nicht stabil ist, weil die Ionenradien der Ionen zu groß für die kubische Einheitszelle sind. Die Oktaeder fangen an zu rotieren, verzerren die kubische Struktur und es entsteht je nach Perowskit, je nach Ionen eine rhomboedrische oder orthorhombische Tieftemperatur-Phase.

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ verzerrt sich bei tiefen Temperaturen zu einer rhomboedrischen Struktur, bei welcher sich die Oktaeder entlang der $(111)_{\text{kubisch}}$ Richtung verdrehen. Die kubischen Hochsymmetrie-Richtungen spalten sich in inäquivalente rhomboedrische Achsen auf. Die kubische $(110)_{\text{kubisch}}$ Richtung spaltet sich in die zwei inäquivalenten rhomboedrischen Richtungen $(1\bar{1}0)_{\text{rhombo}}$ und $(112)_{\text{rhombo}}$ auf. Dabei verdoppelt sich die Anzahl der Atome in der Einheitszelle. Die Kristalle weisen in den meisten Fällen eine natürliche Verwilligung auf, was zu einer weiteren Verdoppelung der Einheitszelle führt. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ wird mit fallender Temperatur zunächst auch rhomboedrisch, bei Temperaturen von $T \approx 120$ K gibt es allerdings einen weiteren strukturellen Phasenübergang zu einer noch stärker verzerrten orthorhombischen Struktur [51]. Diese Verzerrungen machen die Manganate zu einer extrem komplizierten und in inelastischen Streuexperimenten schwierig interpretierbaren Materialklasse.

Die Manganate sind in dem Sinne ein ungewöhnlicher Fall, weil beim Aufheizen eine Überstruktur auftritt. In den meisten Fällen bildet sich bei Abkühlung eine Überstruktur. In den CMR-Manganaten beobachtet man Überstruktur-Reflexe in der Hochtemperaturphase. Diese erscheinen plötzlich oberhalb der Curie-Temperatur und werden bei weiterem Aufheizen durch thermische Bewegung der Atome abgeschwächt. In Tabelle 3.1 sind die strukturellen Parameter für die Struktur bei tiefen wie auch hohen Temperaturen für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $x = 0.2$ und 0.3 , dargestellt.

Das Phasendiagramm [52, 53] ist als Funktion der Sr-Dotierung in Abbildung 3.2 dargestellt. Wenn man den trivalenten La-Platz mit divalentem Sr substituiert ändert sich die Valenz des Mangan-Ions in erster Näherung von $3+$ ($x = 0$) nach $4+$ ($x = 1$). Das Verhältnis der Mn^{3+} - zu Mn^{4+} -Ionen ist ausschlaggebend für die Physik in den Manganaten und sorgt für eine Vielzahl verschiedener magnetischer Grundzustände. Das zusätzliche Elektron beim Mn^{3+} -Ion führt zu einer Ver-

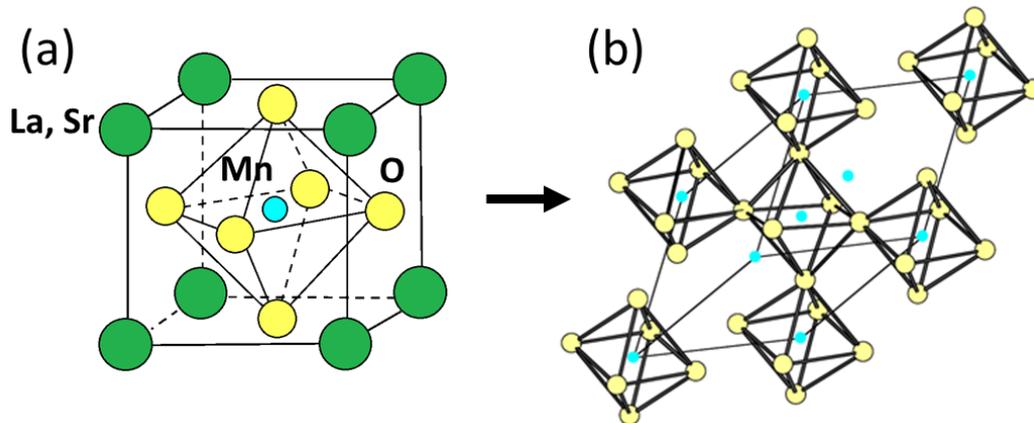


Abbildung 3.1: (a) Basisstruktur der Manganate ist ein kubischer Perowskit. Diese Struktur wird im Experiment oberhalb einer typischen Temperatur ($T_S = 750$ K für $x = 0$) beobachtet [51]. (b) Rhomboedrische Struktur von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ für $T < T_S$ [51].

3 Gitterdynamische Untersuchung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

zerrung des Sauerstoff-Oktaeders, der das Mn^{3+} umgibt (Jahn-Teller Effekt). Das undotierte LaMnO_3 ist ein Isolator, der sich aus verzerrten $\text{Mn}^{3+}\text{O}_{6/2}^{2-}$ -Oktaedern zusammensetzt. Es hat einen antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T = 120$ K [51]. Bei $x = 0.5$ findet man die gleiche Anzahl an verzerrten $\text{Mn}^{3+}\text{O}_{6/2}^{2-}$ -Oktaedern und unverzerrten $\text{Mn}^{4+}\text{O}_{6/2}^{2-}$ -Oktaedern. Die Korrelationen der Oktaeder führen bei $x = 0$ und $x = 0.5$ zu einer langreichweitigen Ordnung. Bei Sr-Dotierungen zwischen $x = 0.2$ und $x = 0.5$ ist das kubische Manganat bei tiefen Temperaturen ein metallischer Ferromagnet mit einem frustrierten Gitter (kurzreichweitige Ordnung). Bei hohen Temperaturen bricht der Ferromagnetismus zusammen und eine paramagnetische Phase entsteht. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ zeigt für $T > T_C$ ein isolierendes Verhalten, während $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ beim Durchschreiten von $T_C = 350$ K weiterhin seinen metallischen Charakter behält. Allerdings wird mit zunehmender Temperatur ein Abflachen der Widerstands-Kurve nahe T_C beobachtet. [Abbildung 3.3 (b)].

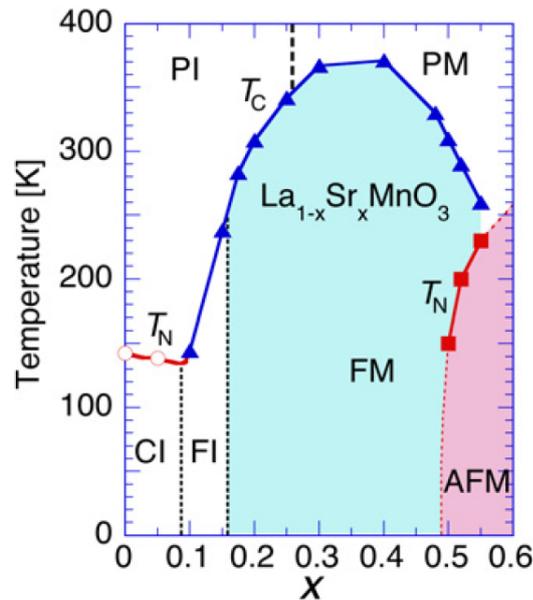


Abbildung 3.2: Phasendiagramm [52, 53] von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ als Funktion der Sr-Dotierung x . Offene Kreise und rote Quadrate geben die Néel (T_N) Temperatur an, blaue Dreiecke entsprechen den Curie (T_C) Temperaturen. Die Abkürzungen bedeuten paramagnetischer Isolator (PI), paramagnetisches Metall (PM), Isolator mit gekanteter Spinstruktur (CI), ferromagnetischer Isolator (FI), ferromagnetisches Metall (FM) und antiferromagnetisches Metall (AFM).

3.1.2 Der kolossale Magnetwiderstand

Das herausragendste Merkmal der Manganate ist der ungewöhnlich große Magnetwiderstand. Helmholtz [3] und Jin [4] entdeckten den sogenannten “kolossalen Magnetwiderstand” in den 1990er Jahren, als sie Untersuchungen an der Phasengrenze zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Phase in den Manganaten durchführten. Ein Paradebeispiel für den CMR-Effekt in Volumenmaterialien ist $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, dargestellt in Abbildung 3.3 (a) [54]. Der spezifische Widerstand zeigt metallisches Verhalten für Temperaturen $T < T_C$. Wenn man sich der Curie-Temperatur nähert und die Magnetisierung gegen Null geht, beobachtet man einen starken Anstieg des spezifischen Widerstandes, welcher sein Maximum bei T_C erreicht. Mit weiter steigender Temperatur nimmt der Widerstand wieder ab, das System zeigt isolierendes Verhalten. Simultan beobachtet man einen Übergang von ferromagnetischer Ordnung zu einem Paramagneten [Abbildung 3.3 (a) oben] [54]. Beim Anlegen eines Magnetfeldes kommt es zu einer Verschmierung des Maximums und das Verhalten des Widerstandes ändert sich dramatisch in der Nähe von T_C [siehe auch Tabelle 3.2]. Der Widerstand in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ reduziert sich bei entsprechendem Magnetfeld bei T_C etwa um einen Faktor 6, in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ sogar um einen Faktor 20. Andere Manganate, wie das Doppelschicht-Manganat $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ zeigen einen weitaus stärkeren CMR-Effekt, bei dem der Widerstand bei entsprechendem Magnetfeld bei T_C um fast zwei Größenordnungen reduziert werden kann. Der Magnetwiderstand-Effekt ist relativ schwach in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0.2 - 0.25$. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ zeigt einen Abfall des Widerstandes um einen Faktor 4 bei $B = 15$ T. Für Dotierungen $x \geq 0.3$ ist der CMR-Effekt noch schwächer

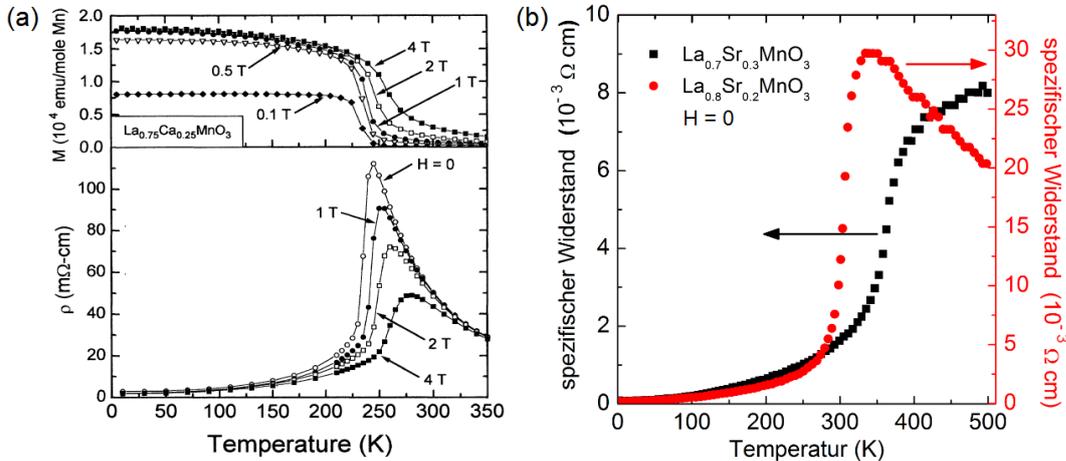


Abbildung 3.3: (a) Magnetisierung M und spezifischer Widerstand ρ als Funktion der Temperatur in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ für verschiedene Magnetfelder. (Abb. entnommen aus [54]) (b) Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (linke Skala) und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (rechte Skala). (Daten entnommen aus [52] und neu dargestellt.)

3 Gitterdynamische Untersuchung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

ausgeprägt und es zeigt sich kein Metall-Isolator-Phasenübergang mehr, sondern das Material bleibt für $T > T_C$ metallisch [siehe Abbildung 3.3 (b)].

CMR-Material	T_C (K)	$\rho(B=0)$ (m Ω cm)	$\rho(B \neq 0)$ (m Ω cm)	$\frac{\rho(B=0)}{\rho(B \neq 0)}$	Publikation
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	350	7		<4	[52]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	305	30	7.5 ($B = 15\text{T}$)	4	[52]
$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	245	106	17 ($B = 4\text{T}$)	6	[54]
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$	255	40	2 ($B = 7\text{T}$)	20	[51]
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	118	150	1 ($B = 6\text{T}$)	150	[55–57]

Tabelle 3.2: Übergangstemperaturen und Widerstands-Werte bei T_C im Nullfeld und bei angelegtem Magnetfeld für einige CMR-Materialien

3.1.3 Erklärungsansätze für den CMR-Effekt - Doppelaustausch und Jahn-Teller Effekt

In den Manganaten macht sich eine spezielle Form der Elektron-Gitter-Wechselwirkung bemerkbar, beruhend auf dem Jahn-Teller Effekt [58]. Die elektronische Struktur des Mn-Ions spielt dabei eine wesentliche Rolle. Das isolierte Mn^{3+} -Ion hat fünf entartete 3d-Energieniveaus. Das Kristallfeld verursacht eine Aufspaltung dieser Orbitale in drei t_{2g} -Orbitale und zwei e_g -Orbitale [Abbildung 3.4]. Die drei t_{2g} -Orbitale fügen sich bei Oktaeder-Symmetrie in die Zwischenräume der O_{2p} -Orbitale ein und liegen energetisch tiefer als die e_g -Orbitale. Die e_g -Orbitale zeigen direkt auf die O_{2p} -Orbitale und werden durch ihre räumliche Ausrichtung und der daraus folgenden höheren Coulomb-Abstoßung zu höheren Energien verschoben. Die drei Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen werden nach der ersten Hund'schen Regel ferromagnetisch zu einem Spin von $S = 3/2$ ausgerichtet. Das vierte Elektron besetzt eines der beiden e_g -Orbitale, das aufgrund der starken Hund'schen Kopplung parallel zum Spin der t_{2g} -Elektronen ausgerichtet wird. Das Jahn-Teller-Theorem [58] besagt, dass solch ein energetisch entarteter Zustand des e_g -Elektrons instabil ist. Die Energie eines der beiden e_g -Orbitale kann durch eine Verzerrung des umgebenden Gitters erniedrigt werden. [angedeutet durch grüne Pfeile in Abbildung 3.4]. In der $x - y$ -Ebene kommt es hier zu einer Kontraktion des MnO_6 -Oktaeders, während sich die MnO-Bänder entlang der z -Komponente strecken. Dabei wird aufgrund der räumlichen Ausrichtung der Orbitale eine Besetzung des $3z^2 - r^2$ -Orbitals bevorzugt. Die Abstoßung zwischen Elektronen in einem bestimmten Mn e_g -Orbital und den Elektronen benachbarter O^{2-} -Ionen verursachen eine lokale Gitterverzerrung. Der elektrische Widerstand steigt an, wenn sich das Elektron in die Verzerrung "eingräbt". Das Elektron und die lokale Gitterverzerrung bilden ein Quasiteilchen, das Polaron [59]. Dieser Mechanismus ist aber nur möglich, wenn die Mobilität der Elektronen gering ist, da sich das Elektron nur dann lange an einem bestimmten Mn-Platz aufhält, um

die Verzerrung auszubilden. Das undotierte LaMnO_3 enthält nur Mangan im Mn^{3+} -Zustand und ordnet mittels der Superaustausch-Wechselwirkung antiferromagnetisch (A-Typ). Sämtliche MnO_6 -Oktaeder sind verzerrt und die Elektronen stark lokalisiert. Aufgrund der hohen Polaron-Dichte entsteht durch einen kollektiven Jahn-Teller Effekt, bei dem sich die Polaronen gegenseitig beeinflussen, ein isolierender Grundzustand mit einer langreichweitigen orbitalen Ordnung. Wenn durch Dotierung ein Anteil x der dreiwertigen La^{3+} durch zweiwertige Sr^{2+} ersetzt werden, dann entstehen Mn^{4+} -Ionen mit drei d -Elektronen, welche aufgrund des fehlenden vierten Elektrons im e_g -Orbital keine Jahn-Teller-Verzerrung ausbilden. In erster Näherung verbleibt beim Dotieren also ein Anteil $1-x$ von Jahn-Teller aktiven Mn^{3+} -Ionen und ein Anteil x wird zu $\text{Mn}^{4+}\text{O}_{6/2}^{2-}$ -Oktaedern, welche keine Verzerrung ausbilden. Die Verzerrung der $\text{Mn}^{3+}\text{O}_{6/2}^{2-}$ -Oktaeder kostet Energie, da sie zu einer elastischen Deformation der benachbarten $\text{Mn}^{4+}\text{O}_{6/2}^{2-}$ -Oktaeder führt. Mit zunehmender Dotierung x wird der Energiegewinn durch die Jahn-Teller-Verzerrungen immer kleiner, bis bei

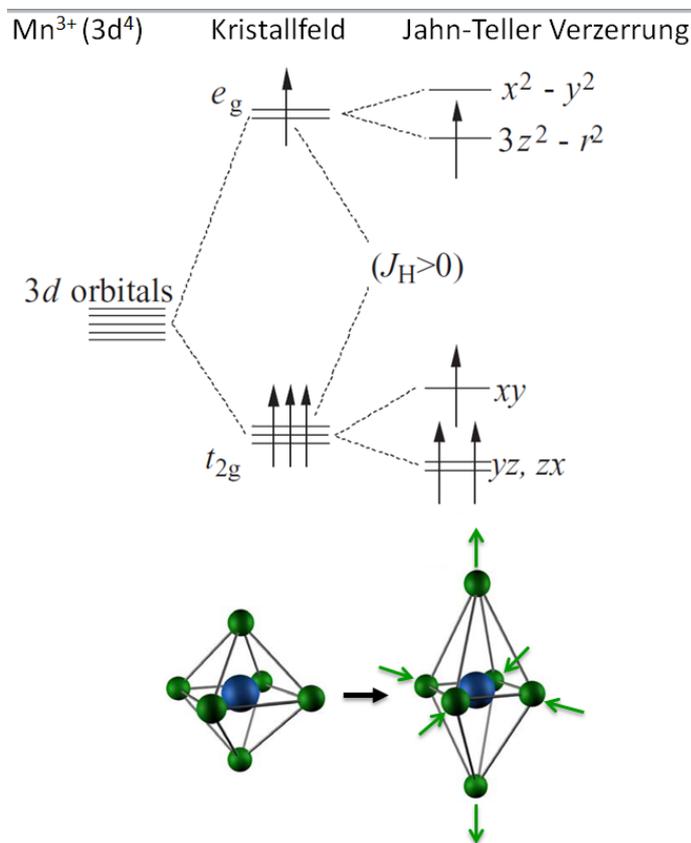


Abbildung 3.4: Jahn-Teller Effekt im oktaedrischen Kristallfeld (siehe Text), Abb. aus [51]

einer bestimmten Dotierung die Jahn-Teller-Verzerrung energetisch ungünstig wird. Es entsteht hier ein ferromagnetischer Grundzustand, bei welchem die e_g -Elektronen der Mn-Ionen ein Leitungsband ausbilden und sich der elektrische Widerstand erheblich reduziert. Bei höheren Temperaturen bricht der Ferromagnetismus zusammen und die Jahn-Teller-Verzerrung wird begünstigt. Das System wird zu einem paramagnetischen Isolator (oder Halbmetall). Die Beweglichkeit der Elektronen hängt also maßgeblich von der Balance zwischen Lokalisierung (Jahn-Teller-Effekt) und Delokalisierung (Doppelaustausch) ab. Dies ist von großer Bedeutung für das Verständnis des Metall-Isolator-Phasenübergangs. Der Doppelaustausch-Mechanismus bezieht hier den Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit ein.

Bereits ab den 1950er Jahren schlug Zener [5, 6] mit Anderson, Hasegawa [7] und DeGennes [8] das Doppelaustausch-Modell vor, welches in der Lage war, die Tatsache zu erklären, dass beim ferromagnetisch-paramagnetischen Phasenübergang gleichzeitig ein Metall-Isolator-Phasenübergang auftritt. Das Elektron kann effektiv durch einen Doppelaustausch zwischen den gemischt-valenten Mn-Ionen über ein dazwischenliegendes Sauerstoffion "hüpfen" [siehe Abbildung 3.5]. Die "Hüpf-Wahrscheinlichkeit" wird dabei über das Transfer-Integral $t = t_0 \cdot \cos(\theta/2)$ beschrieben. Sie hängt demnach vom relativen Winkel θ der benachbarten (klassischen) Spins ab und wird für eine ferromagnetische Ausrichtung der Rumpf-Spins ($\theta = 0$) maximal. Der Ferromagnetismus begünstigt also eine hohe Hüpftrate der Elektronen. Sobald dieser zusammenbricht und es zur Ausbildung der Polaronen kommt, erhöht sich der elektrische Widerstand bis hin zu isolierendem oder halbmetallischem Verhalten und es resultiert der große Magnetwiderstand. Kleinste Änderungen in der Mobilität der Elektronen können den Ausschlag geben, ob sich ein delokalisierte Zustand aufgrund des Doppelaustauschs einstellt oder ob das Elektron lokalisiert wird und sich aufgrund der Verzerrung ins Gitter eingräbt. In diesem Bild ist die Stärke der Elekt-

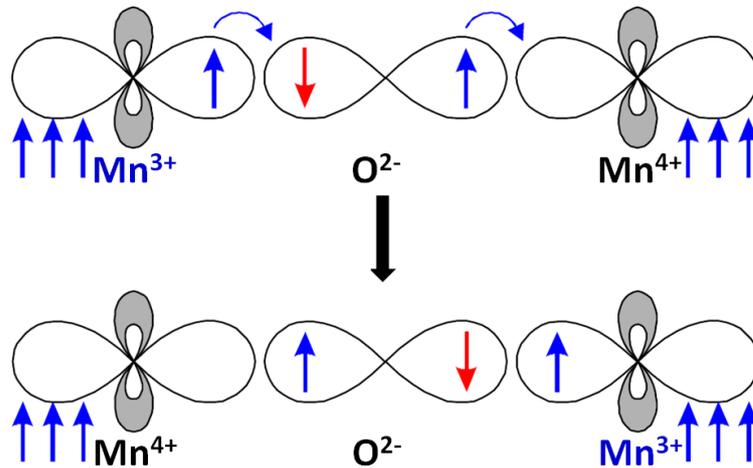


Abbildung 3.5: Ferromagnetischer Doppelaustausch-Mechanismus (siehe Text)

ron-Gitter-Wechselwirkung λ , welche für die Verzerrungen verantwortlich ist, direkt mit der Übergangstemperatur T_C verknüpft und bestimmt, wie stark sich der Widerstand oberhalb von T_C erhöht (siehe [43]). Wenn λ groß ist, würde das ein kleines T_C bedeuten. Die Gitterverzerrung würde sich daher schon bei tiefen Temperaturen durchsetzen. Eine schwache Elektron-Gitter-Wechselwirkung wäre gleichbedeutend mit einer hohen Übergangstemperatur und der Doppelaustausch würde sich über einen großen Temperatur-Bereich durchsetzen. In dieses Bild würde sich ebenfalls einfügen, dass die Elektron-Gitter-Wechselwirkung direkt mit der Stärke der mittleren Auslenkungen der Sauerstoff-Ionen bezüglich des Mangan-Ions korreliert ist. Messungen des Debye-Waller Faktors haben jedoch ergeben [60], dass die Zunahme der relativen mittleren Auslenkungen der Sauerstoff-Ionen bezüglich des zentralen Mangan-Ions oberhalb von T_C in allen ferromagnetischen Manganaten ähnlich stark ausgeprägt sind, obwohl sie deutlich unterschiedliche CMR-Effekte zeigen. Dieses widersprüchliche Bild deutet an, dass die Wechselwirkungen in den ferromagnetischen Manganaten weitaus komplexer sind als bisher angenommen und daher eine Überarbeitung der vorher beschriebenen Modelle nötig ist, um den CMR-Effekt zu beschreiben.

3.1.4 Korrelierte Polaronen und Ladungsordnung in Manganaten

Das Polaronen-Bild wurde ursprünglich für niedrige Ladungsträgerdichten entwickelt, bei denen das Polaron als isoliertes Phänomen betrachtet werden kann. In den Manganaten ist die Ladungsträgerdichte hoch und es treten Korrelationen zwischen den Gitterverzerrungen auf. Ein extremes Beispiel ist die orbitale Ordnung in LaMnO_3 [61]. In zwei Fällen kommt es zu einer langreichweitigen statischen Orbitalordnung. Im undotierten Fall für LaMnO_3 gibt es nur Jahn-Teller-aktive Mn^{3+} -Ionen, und es entsteht ein statisches polaronisches Gitter. Mitte der 1950er Jahre sagte Goodenough [1] eine Ladungsordnung als Grundzustand in Manganaten mit einer Dotierung von 50% voraus (z.B. in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$). Das Gitter besteht in solchen Materialien in erster Näherung zur Hälfte aus verzerrten Oktaedern von Jahn-Teller-aktiven Mn^{3+} -Ionen, zur anderen Hälfte aus unverzerrten Oktaedern mit Mn^{4+} -Ionen. Dabei ordnen sich die Mn^{3+} -Ionen und Mn^{4+} -Ionen immer abwechselnd an. Dies wurde von Wollan et al. [2] in einem Neutronen-Diffraktionsexperiment für $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.58$) beobachtet. Die Autoren kennzeichneten dabei die verschiedenen magnetischen Strukturen mit A, B, C, D, E, ... und bezeichneten die Ladungsordnung bei $x \sim 0.5$ als "CE-Ordnung" mit dem Ordnungswellenvektor \mathbf{q}_{CE} . Die schachbrettartige Anordnung der Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen in einer CE-Ordnung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Dabei zeigen die Pfeile bei den O^{2-} -Ionen die Richtung der Verschiebungen an, bezüglich der unverzerrten Struktur. Da sich die Verzerrungsmuster alle vier Sauerstoff-Ebenen entlang der [110]-Richtung wiederholen, werden die Überstruktur-Reflexe dieser Ordnung bei $\mathbf{q}_{CE} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ beobachtet. Für Dotierungen zwischen $\sim 0.15 \leq x \leq 0.5$ beobachtet man z.B. in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ den CMR-Effekt, allerdings bildet sich keine langreichweitige Ordnung mehr, sondern es entsteht ein frustriertes Gitter mit einer kurzreichweitigen Ordnung, bei

welcher sich nur lokal eine Ordnung wie in Abbildung 3.6 einstellt. Man erwartet trotzdem einen Ordnungswellenvektor, der nah an $\mathbf{q}_{CE} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ liegt. Die CMR-Manganate haben einen ferromagnetischen Grundzustand, welcher die Jahn-Teller-Verzerrungen unterdrückt. Hier setzt sich also der Doppelaustausch durch und "gewinnt" den Wettbewerb. Oberhalb von T_C stellt sich isolierendes Verhalten mit einer Ladungs- und Orbitalordnung ein und die Jahn-Teller-Verzerrungen setzen sich durch und gewinnen das Wechselspiel.

Die Elektron-Gitter-Wechselwirkung spielt hier eine entscheidende Rolle. Sie wird durch die Art des Auslenkungsmusters bestimmt, welches einerseits von der Symmetrie der Auslenkung und andererseits von der konkreten Auslenkung der Atome bezüglich ihrer Gleichgewichtsposition abhängt. Bewegungen mit Auslenkungen der

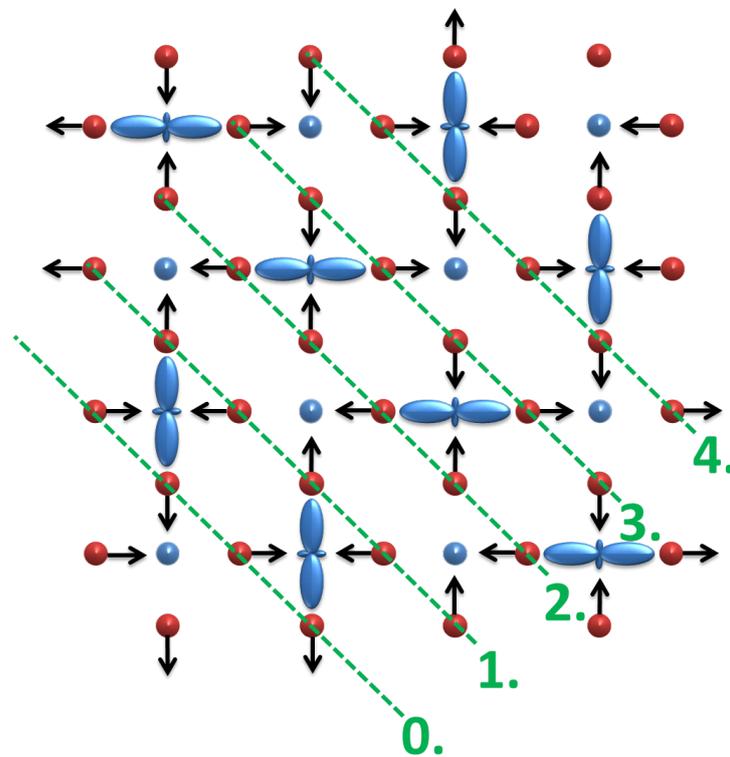


Abbildung 3.6: langreichweitige CE-Ordnung in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit 50% Dotierung. Die Jahn-Teller aktiven Mn^{3+} -Ionen sind durch die blauen e_g -Orbitale gekennzeichnet, blaue Kreise entsprechen den Mn^{4+} -Ionen und Sauerstoff-Ionen sind rot gekennzeichnet. Pfeile geben die Auslenkung der Sauerstoff-Atome bezüglich der Position im unverzerrten Zustand an. Die grünen gestrichelten Linien markieren die Sauerstoff-Ebenen, welche sich entlang der $[110]$ -Richtung periodisch nach vier Ebenen wiederholen (Ebene 0 $\hat{=}$ Ebene 4). Der Ordnungswellenvektor ist deshalb $\mathbf{q}_{CE} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$.

Sauerstoff-Atome bezüglich des zentralen Mn-Atoms sind die sogenannten Streck-schwingungen (hier: “Atem-Mode”), in welchen sich Signaturen von Elektron-Gitter-Wechselwirkung bemerkbar machen können [9].

3.1.5 Der Sonderfall $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Die $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Serie ist aus einer Reihe von Gründen ein besonderer Fall in den Manganaten. In diesem Material wurde im Gegensatz zu den Ca-dotierten Kristallen kein klarer Nachweis für die Ausbildung von Polaronen gefunden. Das in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bleibt zudem metallisch, sowohl in der ferromagnetischen als auch paramagnetischen Phase [Abbildung 3.3 (b)] und hat mit $T_C = 350$ K eine der höchsten Curie-Temperaturen aller Manganate. Der CMR-Effekt ist entsprechend viel schwächer als in den anderen CMR-Manganaten. Deshalb wurde $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ lange als “kanonisches Doppelaustausch System” betrachtet, welches nur über eine schwach ausgeprägte Elektron-Gitter-Wechselwirkung verfügt und keine Ladungsordnung oberhalb des Phasenübergangs ausbildet. 1995 machten Berechnungen von Millis [43] allerdings darauf aufmerksam, dass der Doppelaustausch-Mechanismus allein nicht in der Lage ist, den hohen beobachteten Widerstand in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) zu erklären, wenn man den Phasenübergang durchschreitet. Um den fehlenden Beitrag zum Widerstand zu erklären schlugen Millis et al. die Ausbildung von “dynamischen Polaronen” vor [44, 45], welche die Ladungsträger in der paramagnetischen Phase verstärkt lokalisieren. Es bildet sich also keine statische Verzerrung aus, sondern es verbleibt eine fluktuierende Ordnung. Eine dynamische Elektron-Gitter-Wechselwirkung verknüpft hier die Auslenkungen der Atome aus ihrer Gleichgewichts-Position mit den sich direkt daraus ergebenden Änderungen der elektronischen Struktur.

In dieser Arbeit zeigen wir, dass in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ transversale akustische Phononen am Ordnungswellenvektor \mathbf{q}_{CE} eine starke Renormierung der Energien und einen Anstieg der Linienbreite aufweisen und sich dynamische Polaronen oberhalb von T_C bilden. Die Elektron-Gitter-Wechselwirkung ist demnach stärker als bisher angenommen, obwohl die Polaronen bei allen Temperaturen dynamisch bleiben.

3.1.6 Frühere Messungen der Phononen in Manganaten

Ende der 90er Jahre führten Reichardt und Braden eine umfangreiche Studie der Phononen [62, 63] in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ mittels inelastischer Neutronenstreuung durch. Dabei wurden unter anderem die hochenergetischen Phononen-Zweige mit dem Charakter von Streck-schwingungen untersucht. Sämtliche Messungen fanden unterhalb von T_C bei $T = 15$ K statt. Die Streck-schwingungen mit Σ_3 -Symmetrie spiegeln das Auslenkungsmuster der typischen Jahn-Teller-Verzerrung wider [siehe Abbildung 3.7]. Die Mn-O-Bindung ist die härteste Bindung im System und hat demnach die höchsten Energien. Die 113-Manganate haben eine rhomboedrisch- oder orthorhombisch verzerrte Struktur bei tiefen Temperaturen. Dies ist

eine Komplikation für Messungen der Phononen, da man bis zu 60 Phononen-Zweige (inklusive Verzwilligung der Einkristalle) hat, statt der 15 Zweige in einem kubischen Perowskit. Vergleicht man gitterdynamische Rechnungen für die unverzerrte kubische mit denen für die rhomboedrische Struktur, sieht man, dass die meisten experimentellen Beobachtungen im kubischen Modell erklärt werden können [62]. Die zusätzlichen Zweige in der verzerrten Struktur haben relativ kleine Strukturformfaktoren und können daher in erster Näherung ignoriert werden. Wenn ein Zweig der unverzerrten Struktur einem Zweig der verzerrten Struktur sehr nahe kommt, kann man die Zweige aus der verzerrten Struktur aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigen [63]. Die Interpretation des Streubildes wird schwierig. Reichardt und Braden [62] waren nicht in der Lage, dem Phononen-Zweig mit Charakter der Streckschwingungen (Σ_3 -Symmetrie) in der gesamten Brillouin-Zone zu folgen [siehe Abbildung 3.8 (a,b)]. Grund dafür waren starke Überlagerungs-Effekte mit einem anderen Phononen-Zweig. Ein weiterer Umstand, der die Messung sehr schwierig macht, ist die Tatsache, dass man bei diesen hohen Energien aufgrund des Faktors $1/\text{Energie}$ im Wirkungsquerschnitts für eine aussagekräftige Statistik sehr lange messen muss. Man hat jedoch in diesen Jahn-Teller-Moden bereits anomales Verhalten in Form einer Renormierung der Energien bei kleinen Wellenvektoren beobachtet, was die Autoren auf eine mögliche Tendenz von Ladungsordnung zurückführten. Phononen-Moden gleicher Symmetrie können koppeln. Wenn die Elektron-Gitter-Wechselwirkung in einem begrenzten Q -Bereich stark ist, kann sich deshalb der Charakter der Jahn-Teller-Streckschwingung auf tiefer liegende Zweige übertragen [siehe Abbildung 3.9]. Der akustische Zweig kann an der Stelle mit starker Elektron-Gitter-Wechselwirkung teilweise den Charakter der Streckschwingung annehmen und erfährt dann ebenfalls eine Renormierung. Diese Modenkopplung kann über einen großen Energiebereich erfolgen, was ebenfalls in den Seltenerd-Tritelluriden beobachtet wurde (Kapitel 4). Da Reichardt und Braden [62] bereits an-

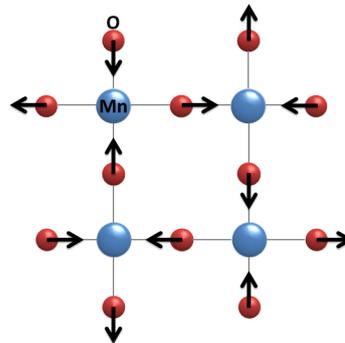


Abbildung 3.7: Planare Jahn-Teller Mode (Σ_3 -Symmetrie) in der MnO_2 -Ebene mit einem Auslenkungsmuster, welches die CE-Ordnung widerspiegelt.

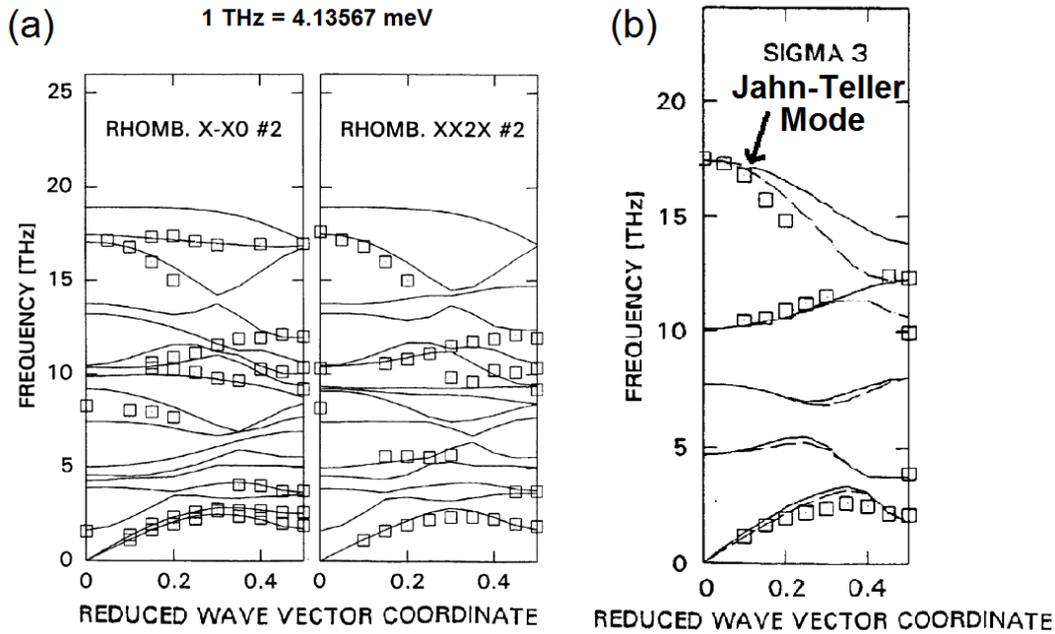


Abbildung 3.8: Berechnete (Striche) und mittels inelastischer Neutronenstreuung gemessene Dispersion (Quadrate) bei $T = 15$ K für $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [62] in der (a) rhomboedrischen Interpretation mit Rechnungen im verzerrten rhomboedrischen Zustand entlang der $(x, -x, 0)$ und $(x, x, 2x)$ Richtungen und (b) der kubischen Interpretation mit Rechnungen für den kubischen unverzerrten Fall entlang der transversalen $(x, x, 0)$ -Richtung.

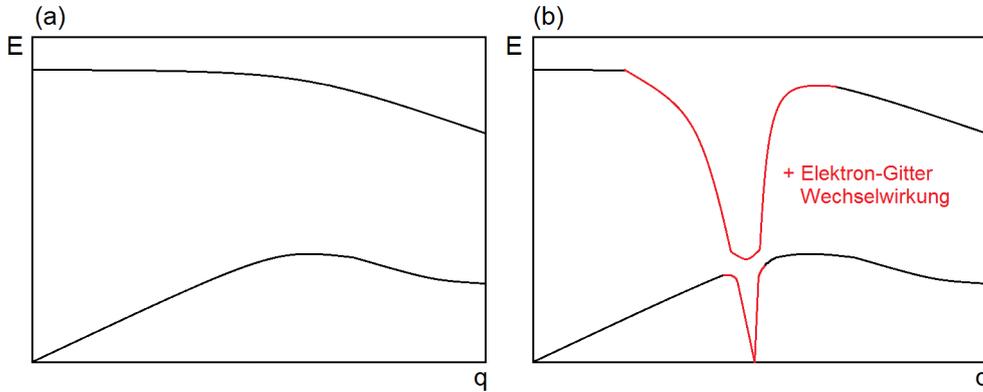


Abbildung 3.9: (a) Schema für eine ungestörte Dispersion mit einem akustischen (unten) und optischen (oben) Phononen-Zweig (b) Schema einer Dispersion für den Fall, dass starke Elektron-Gitter-Wechselwirkung wirkt. Die Elektron-Gitter-Wechselwirkung verursacht im optischen Zweig eine Renormierung der Energien in einem begrenzten q -Bereich (rot). Der Charakter der optischen Mode wird dabei auf den akustischen Zweig übertragen. Man bezeichnet dies als Austausch der Eigenvektoren.

3 Gitterdynamische Untersuchung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

omales Verhalten in den hohenenergetischen Jahn-Teller-Streckschwingungen (Σ_3) beobachtet haben [siehe Abbildung 3.8], war unsere Vermutung, dass sich Signaturen von Elektron-Gitter-Wechselwirkung ebenfalls im akustischen Zweig der selben Symmetrie bemerkbar machen können. Daher legten wir den Schwerpunkt unserer Untersuchung auf Messungen des akustischen Zweiges mit Σ_3 -Symmetrie. Der Vorteil ist, dass der akustische Zweig, im Gegensatz zu den energetisch hoch liegenden Jahn-Teller-Moden, klarer von anderen Phononen-Zweigen getrennt ist sowie einen größeren Strukturfaktor aufweist und damit relativ einfach zu messen ist.

3.2 Phononen-Renormierung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0.2, 0.3$

Die Berechnungen von Millis et al. [43] haben gezeigt, dass der Doppelaustausch-Mechanismus allein nicht den hohen beobachteten Widerstand in den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Verbindungen erklären kann, wenn man T_C durchschreitet. Um den fehlenden Beitrag zu erklären, wurde die Ausbildung von dynamischen Polaronen in diesen Systemen vorgeschlagen. Der Nachweis dieser Polaronen bzw. einer fluktuierenden CE-Ordnung hat sich in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ als schwierig erwiesen. Die Dispersion der hochenergetischen Phononen mit dem Charakter der Streckschwingungen, welche das Auslenkungsmuster der typischen Jahn-Teller-Verzerrung widerspiegeln, konnte nicht eindeutig bestimmt werden, was auf starke Überlagerungs-Effekte mit anderen Phononen zurückzuführen ist [62, 63]. Da Phononen-Moden gleicher Symmetrie koppeln können, war unser Ansatz, nach Effekten im akustischen Zweig mit der selben Symmetrie zu suchen. Im akustischen Zweig konnte man aufgrund niedrigerer Energien weitaus höhere Zählraten erwarten als bei den hochenergetischen Streckschwingungen, was die Messung vereinfachte. Da schon in anderen Manganaten Hinweise auf eine fluktuierende Ladungsordnung weit unterhalb von T_C gefunden wurden [9], untersuchten wir die Phononen-Zweige über den Phasenübergang hinaus. Dabei wurden sowohl die Dispersion als auch die Linienbreite der Phononen studiert:

- In der Dispersion wurde nach Phononen-Anomalien gesucht, welche sich in einer durch Elektron-Gitter-Wechselwirkung getriebenen Renormierung der Energien (Weichwerden) in einem begrenzten Bereich im reziproken Raum ausdrückt und nicht durch anharmonische Effekte oder Defektstreuung erklärt werden kann.
- Die wellenvektorabhängige Linienbreite Γ_{Phon} der Phononen, gibt Aufschluss über die Lebenszeit eines Phonons. Die Lebenszeit eines Phonons wird durch Elektron-Gitter-Wechselwirkung, anharmonische Effekte wie Phonon-Phonon-Streuung und Defektstreuung reduziert. Die letzten beiden Punkte wirken auf alle Phononen im Kristall und führen zu einer allgemeinen Verbreiterung der Linienform mit steigender Temperatur. Phononen weisen einen zusätzlichen Beitrag in der Linienbreite auf, wenn sie starker Elektron-Gitter-Wechselwirkung unterliegen.

$$\Gamma_{Phon} \sim \frac{1}{\text{Lebenszeit}} \sim \text{Elektron-Gitter-Wechselwirkung} \quad (3.1)$$

Es werden zunächst die Ergebnisse für $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ aus den inelastischen Neutronenstreuexperimenten (INS) vorgestellt, dann folgen die Resultate der inelastischen Röntgenstreuung (IXS). Ergänzende INS-Messungen in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ folgen im Anschluss.

3.2.1 Resultate für $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (INS)

Die Messungen in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ wurden am Drei-Achsen-Spektrometer 1T am ORPHEÉ Reaktor, LLB in Saclay (Frankreich) mit doppelt fokussierenden PG002 Monochromator und Analysator Kristallen durchgeführt. Die Endenergie wurde dabei auf $E = 14.7$ meV festgesetzt. Die Probe hat eine Masse von 4 g. Die Phasenübergangstemperatur T_C wurde durch Messungen der Debye-Waller-(DW) Faktoren in Pulver-Diffraktionsexperimenten bestimmt [64]. Es ergab sich eine Curie-Temperatur von $T_C = 350$ K. In Abbildung 3.11 ist schematisch die Mess-Geometrie dargestellt. Die weißen Quadrate markieren verschiedene Zonenzentren des reziproken Raumes, die grauen Kreise geben die Position der Überstrukturreflexe der CE-Ladungs und Orbitalordnung an, wie man sie in Manganaten mit vergleichbarer Dotierung gemessen hat (z.B. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [46]). Die Ergebnisse der Phononen werden in der kubischen Notation ausgewertet (siehe Kap. 3.1.6). Die Wellenvektoren sind in reziproken Gittereinheiten (r.l.u.) mit den Komponenten $(Q_h, Q_k, Q_l) = (h \cdot 2\pi/a, k \cdot 2\pi/b, l \cdot 2\pi/c)$ und den Gitterkonstanten $a = b = c = 3.87$ Å angegeben. Der Hauptteil der Messungen wurde entlang der Hochsymmetrierichtung in einer rein transversalen Geometrie mit $\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{q} = 0$ durchgeführt (rote Punkte in Abbildung 3.11), bei welcher $\boldsymbol{\tau} = (2, 2, 0)$ der reziproke Gittervektor ist und senkrecht zum reduzierten Gittervektor $\mathbf{q} = (-h, h, 0)$ steht. Der Strukturfaktor des Σ_3 transversal akustischen Phonons ist in der Brillouin-Zone nahe $(2, 2, 0)$ sehr groß. Es gilt $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q} = (2 - h, 2 + h, 0)$. Weitere Messungen wurden in der senkrecht dazu

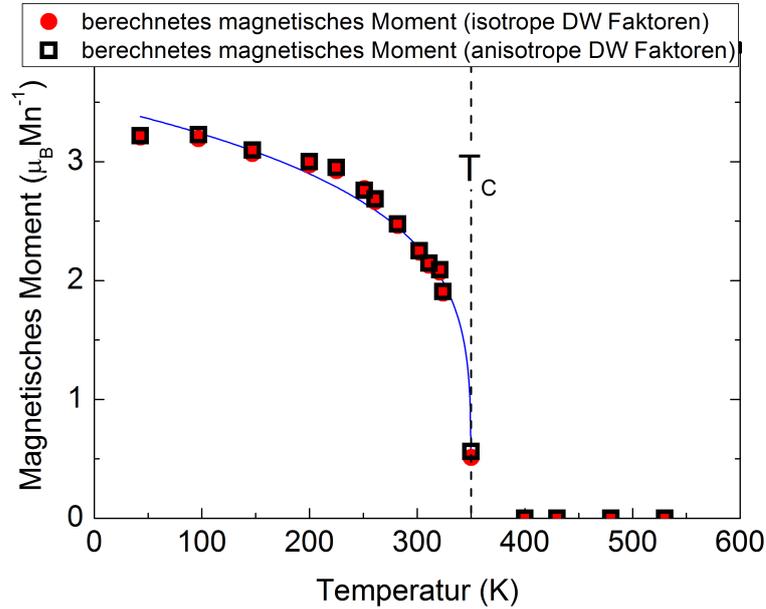


Abbildung 3.10: Magnetisches Moment pro Mn-Ion in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet aus Debye-Waller Faktoren, welche aus Pulver-Diffraktionsmessungen entnommen wurden (von [64]).

3.2 Phononen-Renormierung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ für $x = 0.2, 0.3$

liegenden Richtung $\mathbf{Q} = (1.5 + h, 2 + h, 0)$ (blaue offene Kreise in Abbildung 3.11) durchgeführt. Wir führten Energie-Scans mit konstantem Q -Übertrag durch. Jeder rote und blaue Punkt in Abbildung 3.11 repräsentiert einen dieser Messpunkte. Der transversale akustische (TA) Phononen-Zweig dominiert die gemessenen Spektren bei $T = 100$ K entlang der $[110]$ -Richtung bei kleinen Wellenvektoren bis $h = 0.3$ [Abbildung 3.12(a)] und kann daher leicht verfolgt werden. In der Nähe von $h = 0.35$ beobachten wir ein sogenanntes "Anti-crossing" bzw. einen Austausch der Eigenvektoren des akustischen Zweiges mit einem transversalen optischen (TO) Zweig (vgl. [62]). Die Intensitätsverteilung in Abbildung 3.12 (a) zeigt, dass dabei der TA-Charakter hauptsächlich in den energetisch höher liegenden nominell ersten optischen Zweig bei ~ 16 meV übertragen wird. Die Dispersion entlang der grünen Punkte in Abbildung 3.12 (d) bezeichnen wir im Folgenden als den TA-Phononzweig. In der Nähe der Zonengrenze bei $h = 0.45 - 0.5$ beobachten wir zwei gut separierte Phononen bei 8.5 meV und 16.25 meV. Der Vergleich der experimentellen Daten mit Schalenmodellrechnungen [62] ist in Abbildung 3.12 für die rhomboedrische (b-c) und kubische (d) Struktur dargestellt. Die rhomboedrischen Modellrechnungen beschreiben in erster Näherung gut die beobachtete akustische Dispersion [Abbildung 3.12 (b-c)]. Für energetisch höher liegende optische Zweige wird die Beschreibung schlechter. Der akustische Charakter [grüne Punkte in Abbildung 3.12 (d)] wird ebenfalls gut durch die kubischen Modellrechnungen beschrieben. Aufgrund der vereinfachten Interpretation des Streubildes, verwendeten wir daher

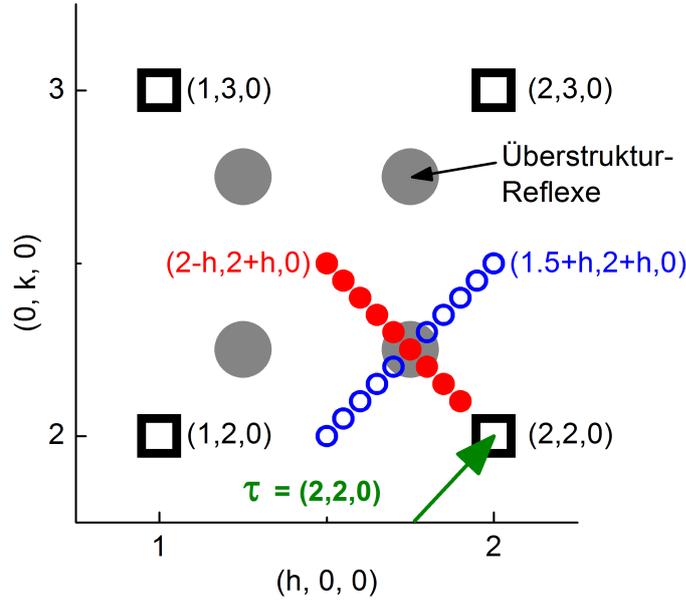


Abbildung 3.11: Messgeometrie der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Hochsymmetrierichtung $\mathbf{Q} = (2 - h, 2 + h, 0)$ in transversaler Geometrie (rot) und der senkrecht dazu liegenden Richtung (blau) $\mathbf{Q} = (1.5 + h, 2 + h, 0)$. (siehe Text)

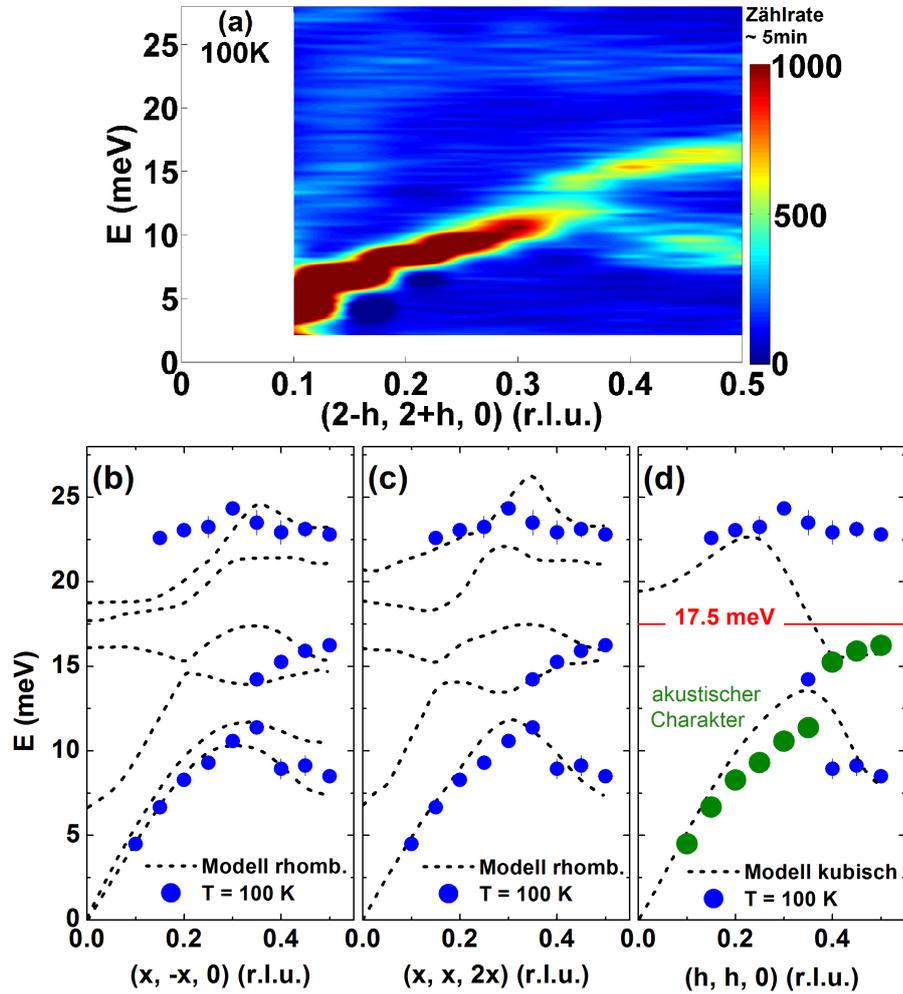


Abbildung 3.12: (a) Farbkodierte Grafik der Rohdaten von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ aus dem Neutronenstreu-Experiment bei $T = 100$ K. (b)-(d) zeigt den Vergleich der Phononen-Energien (blaue Punkte) bei $T = 100$ K mit Schalenmodellrechnungen von Reichardt und Braden (gestichelte schwarze Linien) [62] für die rhomboedrische (b)-(c) und die kubische (d) Struktur. Dabei sind in einem verzwilligten Kristall beide gezeigten Richtungen, $(1\bar{1}0)_{\text{rhombo}}$ und $(112)_{\text{rhombo}}$ äquivalent zur kubischen (110)-Richtung und können nicht unterschieden werden. Daten des Phonons mit TA-Charakter in (d) sind durch grüne Punkte hervorgehoben. Im Folgenden werden nur die Phononen für $E \leq 17.5$ meV (rote Linie) diskutiert.

3.2 Phononen-Renormierung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0.2, 0.3$

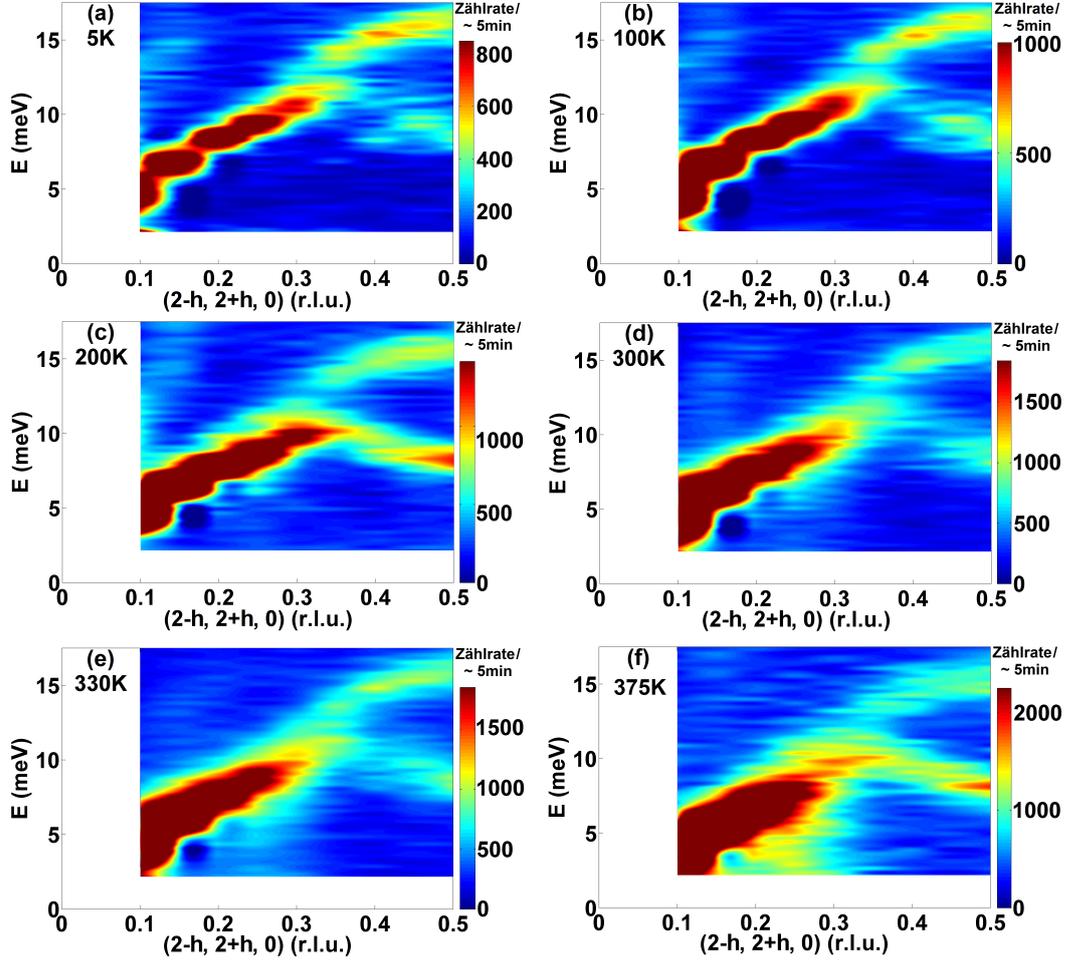


Abbildung 3.13: Farbkodierte Grafiken der Rohdaten von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ aus dem Neutronenstreu-Experiment für $5 \text{ K} \leq T \leq 375 \text{ K}$ entlang der [110] Hochsymmetrierichtung für $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$. Die Energie-Scans wurden mit Energieschritten von $\Delta E = 0.25 \text{ meV}$ und konstantem Q-Übertrag für $0.1 \leq h \leq 0.5$ und $\Delta h = 0.05 \text{ r.l.u.}$ durchgeführt. Die Zählrate (Farbskala) wurde anhand des Bose-Faktors eines Phonons bei $E = 9 \text{ meV}$ skaliert (siehe Text).

3 Gitterdynamische Untersuchung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

die kubische Notation. Da der Schwerpunkt unserer Messungen auf dem TA Zweig liegt, reicht eine Betrachtung der Dispersion in einem Energiebereich von 0 – 17.5 meV.

Die farbkodierten Rohdaten der Dispersion aus den INS Messungen für den Temperaturbereich 5 – 375 K sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Farbskala der Zählrate mit dem Bose-Faktor skaliert. Dazu wurde ein Phonon bei 9 meV und $T = 100$ K als Referenz verwendet. Die maximale gezeigte Zählrate bei fünf Minuten Zählzeit wurde hier auf einen Wert von 1000 festgelegt [siehe Abbildung 3.13 (b)]. Für alle weiteren Temperaturen wurde dieser Referenzwert der Zählrate durch Skalierung mit dem Bose-Faktor angepasst. Die Dellen in der Dispersion sind Artefakte des Plot-Programms, welche durch die endlichen Schrittweiten der Daten verursacht werden. Für Temperaturen $T \leq 300$ K sieht man keine wesentlichen Veränderungen in den Messungen. Ab 330 K [Abbildung 3.13 (e-f)] entwickelt sich jedoch um $\mathbf{q} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ bzw. $h = 0.25$ ein ausgeprägter niederenergetischer Ausläufer im akustischen Phonon, der besonders hohe Zählraten erreicht, wenn man über den Phasenübergang ($T_C = 350$ K) auf $T = 375$ K aufheizt. Im Vergleich dazu zeigen Phononen am Zonenrand, $h = 0.5$, kein ähnlichen Änderungen.

Ergebnisse der Messungen bei $\mathbf{Q} = (1.5 + h, 2 + h, 0)$ und $T = 155$ K bzw. $T = 375$ K sind in Abbildung 3.14 gezeigt. Diese zeigen eine U-förmige Dispersion des akustischen Zweiges mit einem Minimum beim Hochsymmetriepunkt $h = 0.25$. Man sieht, dass auch in dieser Richtung der bei hohen Temperaturen erscheinende niederenergetische Ausläufer im TA-Phonon bei $h = 0.25$ am stärksten ist.

Für eine detailliertere Analyse wurde das TA-Phonon [grüne Punkte in Abbildung 3.12 (d)] mit Funktionen eines gedämpften harmonischen Oszillators (DHO für damped harmonic oscillator) gefittet [siehe Abbildung 3.15]. Der DHO wurde dabei mit der experimentellen Auflösung (Gauss-Funktion) gefaltet [siehe Abbildung 3.17 (b)], um die intrinsische Linienbreite Γ_{Phon} des Phonons zu erhalten.

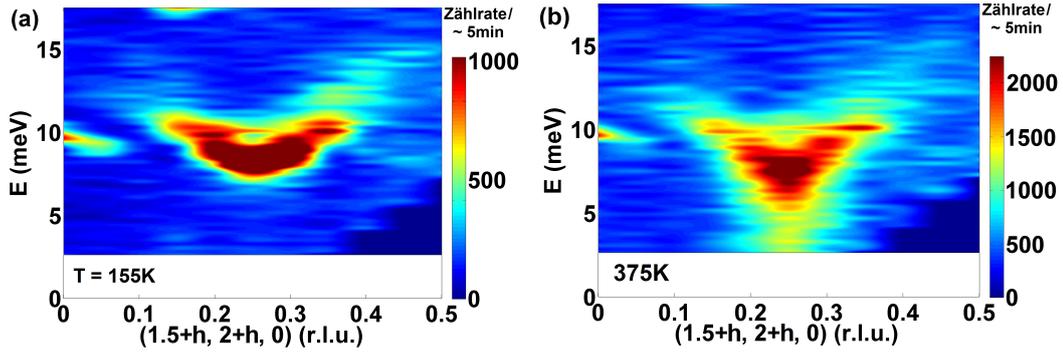


Abbildung 3.14: Farbodierte Grafiken der Rohdaten von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ für 155 K und 375 K entlang $\mathbf{Q} = (1.5 + h, 2 + h, 0)$ mit $\Delta E = 0.25$ meV und $\Delta h = 0.05$ r.l.u.

3.2 Phononen-Renormierung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0.2, 0.3$

Vor der Diskussion der Ergebnisse wird im Folgenden die Fehlerabschätzung näher erläutert. Die Wahl des Untergrundes beeinflusst die Fit-Werte der Energien sowie in weitaus stärkerem Maß der Linienbreiten der Phononen und der quasielastischen Streuung. Der Untergrund wurde am Zonenrand bei $Q = (1.5, 2.5, 0)$ für jede Temperatur bestimmt, indem Werte im nieder- und hochenergetischem Spektrum aus-

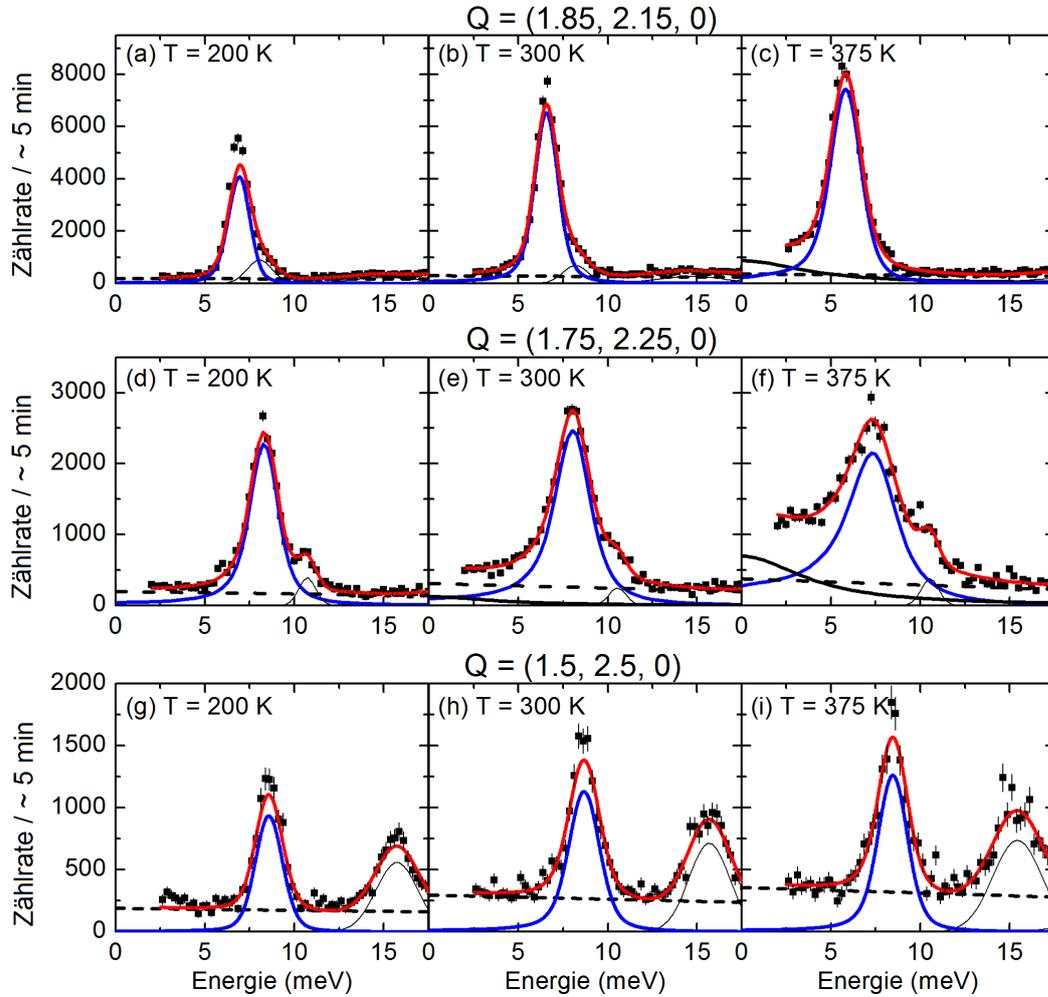


Abbildung 3.15: Energie-Scans aus den INS-Daten von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bei $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$ für $h = 0.15, 0.25, 0.5$ für die Temperaturen $200 \text{ K} \leq T \leq 375 \text{ K}$. Die rote Kurve ist der Gesamt-Fit, der sich zusammensetzt aus einem gedämpften harmonischen Oszillator (blau), einer Lorentz-Funktion für die quasielastische Streuung (schwarz), dem experimentellen Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) und einer Gauss-Funktion für ein Artefakt ($h = 0.15, 0.25$) bzw. ein optisches Phonon ($h = 0.5$) (dünne schwarze Linie). Das Artefakt folgt nicht dem Bose-Faktor und kann auf Streuung an der Probenumgebung zurückgeführt werden.

gewählt wurden. Der resultierende lineare Untergrund wurde dann im Fit-Prozess der einzelnen Energie-Scans fixiert. Die gemittelten Fehler des Untergrundes für den y-Achsenabschnitt und die Steigung betragen $\sim 2.5\%$ und $\sim 6.5\%$. Um den zusätzlichen Fehler der Fit-Werte der Phononen durch den fehlerbehafteten Untergrund abzuschätzen, wurde eine Analyse mit einem “zu niedrig” und “zu hoch” angenommenem Untergrund durchgeführt. Es ergeben sich daraus zusätzliche Fehler durch den Untergrund auf die Phonon-Energie und Phonon-Linienbreite von $\sim 0.5\%$ und $\sim 10\%$, welche in den Fehlerbalken der Fit-Werte der Energie- und Linienbreiten [Abbildung 3.16, Abbildung 3.17, Abbildung 3.29] berücksichtigt wurde.

Nun kommen wir zurück zur Besprechung der Messungen in Abbildung 3.15. Bei $Q = (1.75, 2.25, 0)$ ist das Spektrum für $x = 0.3$ hauptsächlich vom akustischen Phonon (blaue Linie in Abbildung 3.15) dominiert und klar separierbar von den anderen Phononen. In den Messungen machte sich ein Signal (dünne schwarze Linie) unter dem akustischen Phonon bemerkbar, dessen Intensität nicht dem Bose-Faktor folgt und deshalb als Artefakt (Gauss-Funktion) identifiziert wurde. Dieses Artefakt hat aber keinen Einfluss auf die Interpretation unserer Ergebnisse. Bei 200 K [linke Reihe in Abbildung 3.15] ist die Linienbreite aller Phononen nahe an der experimentellen Auflösung. Der experimentelle Untergrund wird auf beiden Seiten der beobachteten Moden erreicht. Die Phononen am Zonenrand bei $Q = (1.5, 0.5, 0)$ zeigen kein ungewöhnliches Verhalten mit steigender Temperatur [Abbildungen 3.15 (g-i)]. Die Intensitäten der Phononen erhöhen sich gemäß dem Bose-Faktor für steigende Temperaturen. Man beobachtet eine leichte Verminderung der Energie der Phononen. Etwas verringerte Phononen-Energien bei hohen Temperaturen sind wegen der thermischen Ausdehnung und den weicheren Bindungen zu erwarten.

Im Gegensatz dazu zeigen die Phononen bei $h = 0.25$ [Abbildung 3.15 (d-f)], aber auch bei $h = 0.15$ [Abbildung 3.15 (a-c)] eine anomale Temperaturabhängigkeit, welche bei $h = 0.25$ am deutlichsten ausgeprägt ist. Schon bei $T = 300$ K erreicht das Streubild im niederenergetischen Teil nicht mehr den Untergrund und zeigt eine Verbreiterung der Linienform des Phonons, die nicht mehr allein durch die begrenzte Auflösung erklärt werden kann. Bei $T = 375$ K ist dieser Effekt noch verstärkt. Der Zuwachs der gemessenen Zählrate von 300 K nach 375 K kann nicht durch den Bose-Faktor für ein Phonon bei 9 meV erklärt werden. Wenn man eine Variation der Intensität der Phononen nur auf Grund des temperaturabhängigen Bose-Faktors zulässt, kann dies lediglich die Hälfte der beobachteten Zählrate zwischen 2 – 3 meV beschreiben [Abbildung 3.15 (f)]. Eine gute Beschreibung der experimentellen Daten erreicht man durch die Einführung einer um Null zentrierten Lorentz-Funktion, die auf die Präsenz von quasielastischer Streuung hindeutet. Bei $h = 0.15$ zeigt sich qualitativ ähnliches Verhalten, wenn man über den Phasenübergang bei $T_C = 350$ K geht. Die quasielastische Komponente ist aber weniger stark ausgeprägt. Es war nicht möglich, mit dem Neutronen-Drei-Achsen Spektrometer zu kleineren Energietransfers als 2 meV zu gehen, um die Lorentz-Funktion vollständig zu bestimmen. Es wurde aus diesem Grund die Linienbreite auf $\Gamma_{\text{Lorentz}}(HWHM) = 4.15$ meV fixiert und nur die Amplitude während des Fit-Prozesses frei variiert. Für eine genauere Bestimmung der quasielastischen Komponente wurden deshalb hochauflösende

Röntgenstreuexperimente (IXS) am Spektrometer ID28, ESRF (Frankreich) durchgeführt, welches in der Lage war den Energiebereich von -20 meV bis $+20$ meV abzudecken, allerdings mit einer schlechteren Energieauflösung verglichen mit den Neutronenstreuexperimenten. Die IXS-Daten zeigen eindeutig die Präsenz von quasielastischer Streuung, was im Detail nach den Neutronen-Ergebnissen in Kapitel 3.2.2 besprochen wird.

Hier diskutieren wir zuerst die Abhängigkeiten der Energie des TA-Phonons vom Wellenvektor entlang der $[110]$ Richtung und von der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen ($T \leq 200$ K) beobachtet man innerhalb des Fehlerbalkens ein gleichmäßiges Absinken der Energien des TA-Phonons in der gesamten Brillouin-Zone. Dies ist in Abbildung 3.16 (a) dargestellt als Differenz der gemessenen Energien bei den jeweiligen Temperaturen und der Messung bei $T = 5$ K. Die Reduzierung der Energien bei $h = 0.25$, aber auch bei $h = 0.15$ beginnt ab etwa $T = 200$ K, wird bei $T_C = 350$ K maximal und flacht dann bei höheren Temperaturen wieder ab [vgl. Abbildung 3.16 (b)]. Für höhere Temperaturen ($T > 200$ K) zeigt sich eine deutliche und ungleichmäßige Reduzierung der Phononen-Energien, mit dem Maximum in der Nähe von $h = 0.25$. Das Weichwerden der Phononen-Energien ist dabei nicht auf $h = 0.25$ beschränkt, sondern ist ebenfalls bei den benachbarten Q -Punkten sichtbar. Beim Referenz-Phonon am Zonenrand bei $h = 0.5$ beobachtet man kein anomales Verhalten. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer leichten Reduzierung der Energien, aufgrund des generell weicher werdenden Gitters [Abbildung 3.16 (b)].

In unseren Messungen bei $Q = (1.5 + h, 2 + h, 0)$ zeigt sich ebenfalls eine starke Renormierung der Energien um den Hochsymmetriepunkt bei $h = 0.25$, wenn man den Phasenübergang durchschreitet [Abbildung 3.16 (c)].

Die absoluten Linienbreiten Γ_{phon} sind bis $T = 100$ K innerhalb des Fehlerbalkens gleichmäßig stark in der gesamten Brillouin-Zone ausgeprägt und klein gegenüber der Auflösung [Abbildung 3.17 (a)]. Bei höheren Temperaturen ($T > 200$ K) beobachtet man ein verstärktes Anwachsen der Linienbreite bei Wellenvektoren $h = 0.15 - 0.3$. Der größte Anstieg der Linienbreite wird zwischen $T = 200$ K und $T = 350$ K für $h = 0.25$ beobachtet [vgl. graue Schattierung in Abbildung 3.17 (c)]. Für höhere Temperaturen flacht die Temperaturentwicklung der Linienbreite wieder ab. In abgeschwächter Form wird dies ebenfalls für $h = 0.15$ beobachtet. Am Zonenrand bei $h = 0.5$ wird verglichen dazu nur ein leichter Zuwachs registriert. Erwähnt sei, dass die größten Renormierungs-Effekte sowohl in den Energien, als auch in den Linienbreiten im selben Temperaturbereich stattfinden [graue Schattierung in Abbildung 3.16 (b) und Abbildung 3.17 (c)].

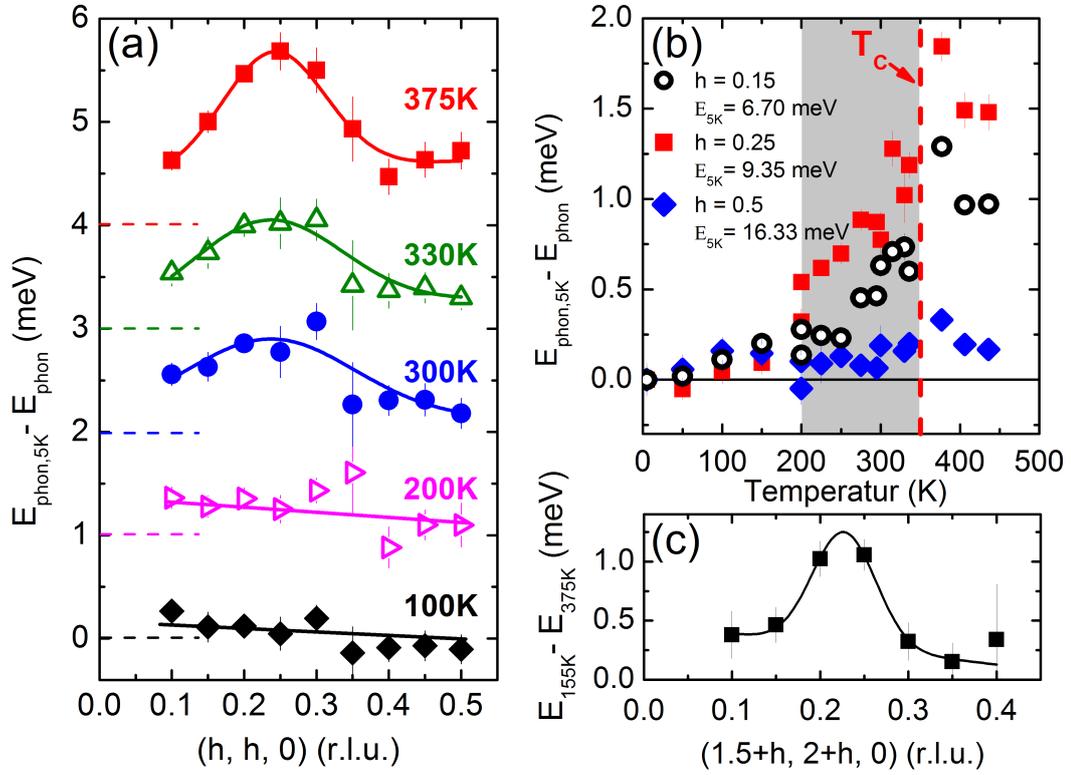


Abbildung 3.16: (a) Wellenvektorabhängige Energiewerte der TA-Mode ($0.1 \leq h \leq 0.35$) und ersten TO-Mode ($0.4 \leq h \leq 0.5$) [vgl. grüne Punkte in Abbildung 3.12] in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ entlang der Hochsymmetrierichtung $(h, h, 0)$, welche von den entsprechenden Ergebnissen bei $T = 5$ K subtrahiert wurden. Durchgezogene Linien dienen der Blickführung. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Energiewerte der verschiedenen Temperaturen um den Wert verschoben, der durch die gestrichelten Linien angegeben ist (farbkodiert). (b) Detaillierte Temperaturabhängigkeit der in (a) dargestellten Ergebnisse für $h = 0.15, 0.25$ und 0.5 . Die graue Schattierung markiert den Bereich, in welchem das stärkste Absinken der Energien beobachtet wird. (c) Reduzierung der Energien von $T = 155$ K zu $T = 375$ K entlang $Q = (1.5 + h, 2. + h, 0)$.

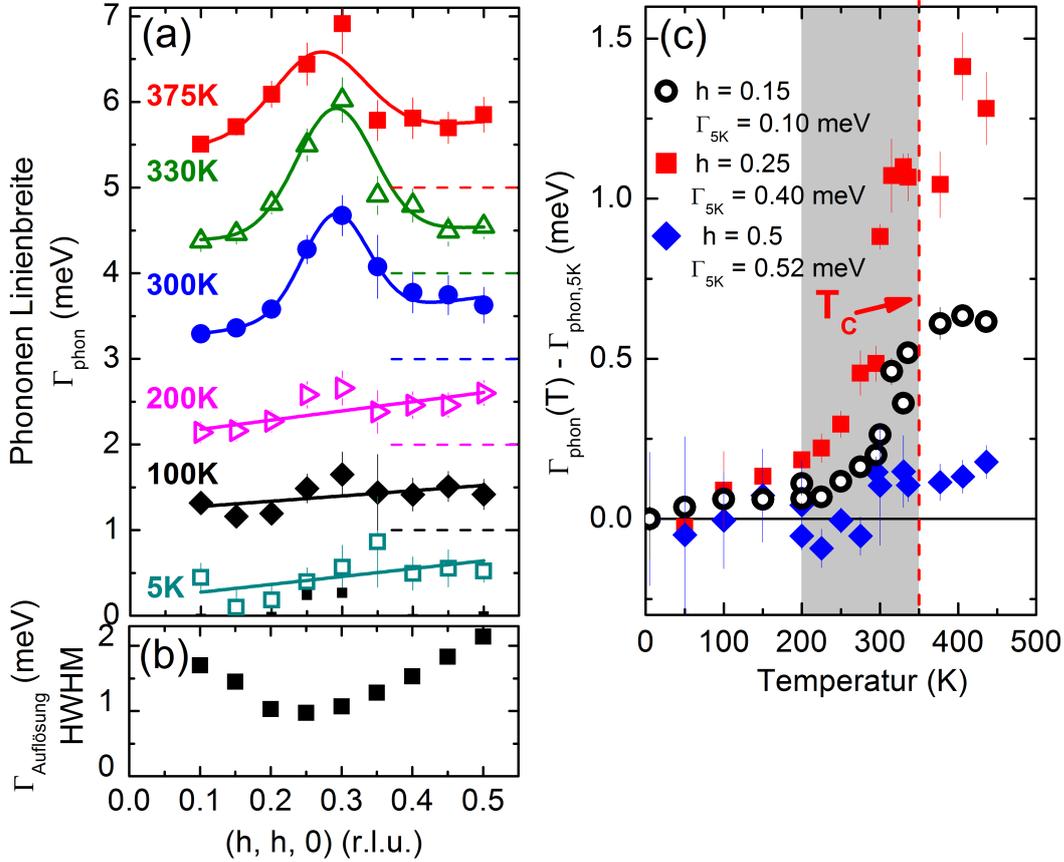


Abbildung 3.17: (a) Wellenvektorabhängige Linienbreiten der TA-Mode ($0.1 \leq h \leq 0.35$) und ersten TO-Mode ($0.4 \leq h \leq 0.5$) in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ entlang der Hochsymmetrierichtung $(h, h, 0)$. Durchgezogene Linien dienen der Blickführung. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Linienbreiten der verschiedenen Temperaturen um den Wert verschoben, der durch die gestrichelten Linien angegeben ist (farbkodiert). (b) Die mit dem MATLAB-Programm “rescal” berechnete wellenvektorabhängige Auflösung $\Gamma_{\text{Auflösung}}$ für das TA-Phonon. (c) Detaillierte Temperaturabhängigkeit der in (a) dargestellten Ergebnisse für $h = 0.15, 0.25$ und 0.5 (normiert auf Werte bei $T = 5$ K). Die graue Schattierung markiert den Bereich, in welchem das stärkste Anwachsen der Linienbreite beobachtet wird.

3.2.2 Resultate für $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (IXS)

Für eine präzisere Bestimmung der in den INS-Daten beobachteten quasielastischen Streuung wurde am Röntgen-Spektrometer ID28, ESRF (Grenoble, Frankreich) eine temperaturabhängige Studie des TA-Phonons mit Σ_3 -Symmetrie entlang der Hochsymmetrierichtung bei $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$ und $0.1 \leq h \leq 0.5$ für negative und positive Energieüberträge $-25 \text{ meV} \leq E \leq +25 \text{ meV}$ durchgeführt. Die Auflösung betrug im gesamten reziproken Raum 2.5 meV und wir verwendeten den Si(999) Reflex mit einer festgesetzten Endenergie von $E = 17.8 \text{ keV}$. Für die IXS Messungen wurde ein Stück von der ursprünglichen Probe aus den INS-Messungen abgeschnitten, nachdem diese beendet waren. Bei der Auswertung der Daten wurden die vom Phonon erzeugten integrierten Intensitäten entsprechend dem Bose-Faktor skaliert und die Intensität der elastischen Linie fixiert. Messungen mit Röntgenstrahlen sind aufgrund des kleinen Strahl-Querschnitts ($35 \mu\text{m}^2$) verglichen mit der Größe der Probe weitaus instabiler als Neutronenstrommessungen. Durch Änderungen der Position des Röntgenstrahls relativ zur Probe kann während des Experiments die Zählrate variieren, abhängig davon, ob der gesamte oder nur ein Teil des Röntgen-

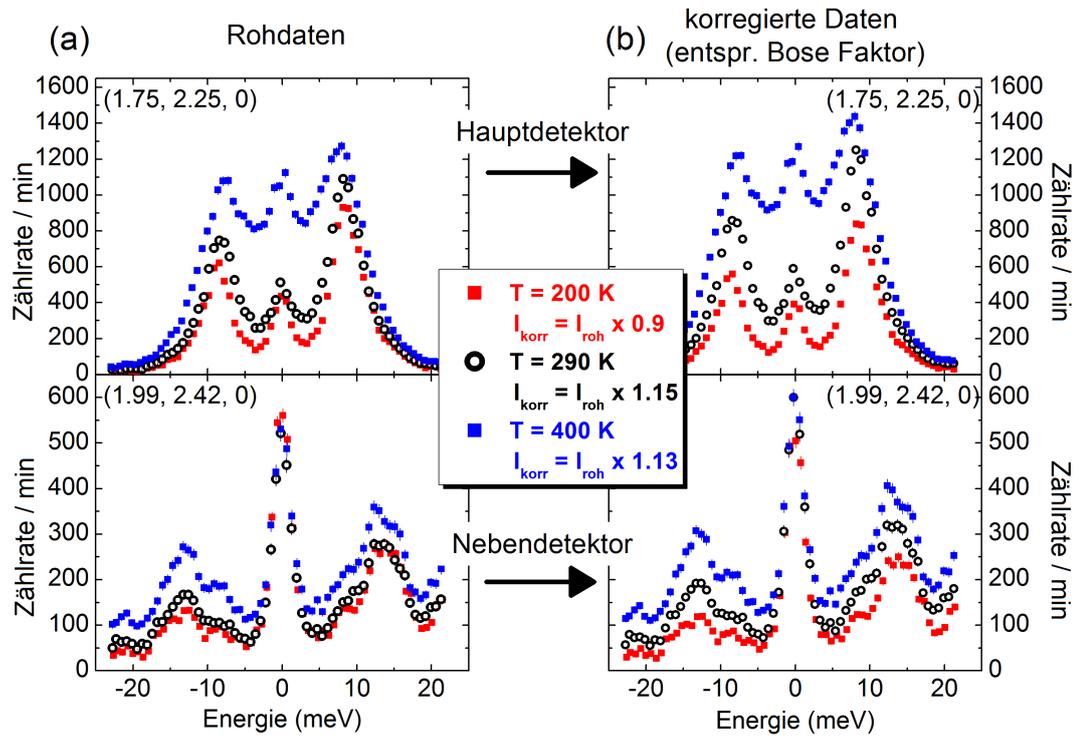


Abbildung 3.18: IXS Energie-Scans in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ für (a) Rohdaten und die (b) dem Bose-Faktor entsprechend korrigierten Daten vom Hauptdetektor bei $Q = (1.75, 2.25, 0)$ und vom Nebendetektor bei $Q = (1.99, 2.42, 0)$ im Temperaturbereich $200 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ (siehe Text).

strahls die Probe trifft. Von der Neutronenstreuung wissen wir, dass das Auftreten der quasielastischen Streuung und der renormierten Phononen auf einen kleinen Wellenvektorbereich um $\mathbf{q} = (0.25, 0.25, 0)$ begrenzt ist. Phononen am Zonenrand verhalten sich konventionell. Im Besonderen bleiben sie praktisch auflösungsbegrenzt und folgen der Bose-Statistik in ihrer Intensität. Am Röntgen-Spektrometer ID28 in Grenoble laufen insgesamt acht Analysator/Detektor-Paare parallel, die verschiedene Wellenvektoren abdecken. Um die schwankenden Zählraten zu korrigieren, haben wir für Messungen im Hauptdetektor bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ ein Phonon bei $\mathbf{Q} = (1.99, 2.42, 0)$ in einem Nebendetektor benutzt [Abbildung 3.18 (a)]: Basierend auf der Zählrate gemessen bei $T = 100$ K haben wir die erwarteten Werte bei höheren Temperaturen mit den gemessenen verglichen und die Energie-Scans entsprechend skaliert. Beispielhaft wird das in Abbildung 3.18 für verschiedene Temperaturen bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ gezeigt. Die Skalierungsfaktoren im Bereich $0.9 - 1.15$ sind typisch für alle Messungen.

Die oben beschriebene Datenbehandlung wurde anhand des Zonenrand-Phonons bei $\mathbf{Q} = (1.5, 2.5, 0)$ überprüft, wo wir ebenfalls die Daten eines Nebendetektors für die Skalierung verwendet haben. Eine Anpassung von DHO-Funktionen, die nur eine Zunahme der Zählrate der Phononen gemäß dem Bose-Faktor beschreiben, liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten [Abbildungen 3.19 (e-h)]. Dabei zeigt sich auch, dass die elastische Linie (inkohärente Streuung) unabhängig von der Temperatur ist. Als Resultat dieser Analyse wurden von uns folgende Randbedingungen bei der Auswertung der restlichen Datenauswertung vorgegeben: (1) Die Zählrate der Phononen darf sich nur dem Bose-Faktor entsprechend verändern. (2) Die Zählrate der elastischen Linie wird konstant auf dem bei $T = 100$ K bestimmten Wert gehalten. In dieser Weise wurden die Daten bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ analysiert [Abbildungen 3.19 (a-d)]. Dabei war es notwendig, ab $T = 250$ K eine zusätzliche quasielastische Komponente in Form einer Lorentz-Funktion einzufügen, da die Zählrate der Bose-fixierten Phononen allein nicht ausreichte um die Gesamtintensität zu beschreiben. Im Gegensatz zu den INS-Daten war es uns hier möglich, sowohl die Amplitude als auch die Linienbreite der Lorentz-Funktion als freie Parameter im Fit-Prozess zu belassen. Wenn man die Temperatur von $T = 290$ K [Abbildung 3.19 (b)] auf $T = 350$ K [Abbildung 3.19 (c)] erhöht, kommt es zu einem dramatischen Anstieg in der Gesamtintensität. Die vom Phonon erzeugte Intensität bei $E \sim 9$ meV erhöht sich aber aufgrund des Bose-Faktors nur um 17%, was nicht ausreicht, um den beobachteten Anstieg der Gesamtzählrate von 75% zu beschreiben.

Diese IXS-Ergebnisse bestätigen, allerdings mit schlechterer Auflösung, unsere Beobachtungen vom INS-Experiment für die Eigenschaften der Phononen. Sowohl die Dispersion (Abbildung 3.20) als auch die Linienbreiten (Abbildung 3.21) der INS- und IXS-Daten zeigen eine gute Übereinstimmung. Bei tiefen Temperaturen zeigen die absoluten Linienbreiten bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ jedoch quantitative Unterschiede (man beachte die Skalen mit unterschiedlichem Nullpunkt). Dies ist auf die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Auflösung und Inhomogenitäten der verschiedenen Proben zurückzuführen.

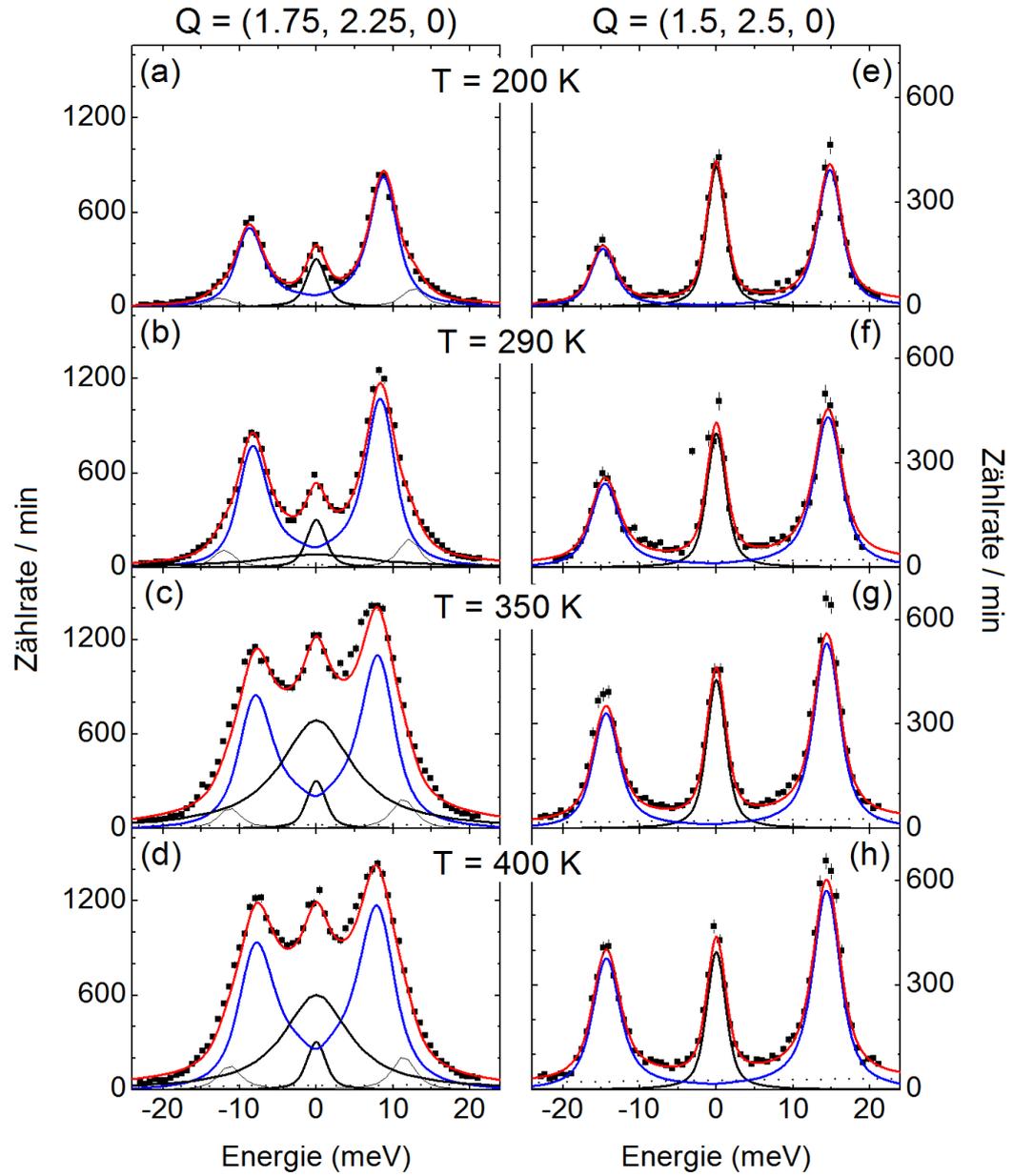


Abbildung 3.19: Energie-Scans aus den IXS Daten von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bei $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$ für $h = 0.25, 0.5$ für die Temperaturen $200 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$. Die rote Kurve zeigt den Gesamt-Fit, der aus einem gedämpften harmonischen Oszillator (blau), einer Lorentz-Funktion für die quasielastische Streuung (schwarz), dem experimentellen Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) und einer Gauss-Funktion für ein Artefakt (dünne schwarze Linie) besteht. Die elastische Linie wurde für alle Temperaturen konstant gehalten und der Bose-Faktor für die temperaturabhängige Entwicklung der Intensität angenommen (siehe Text).

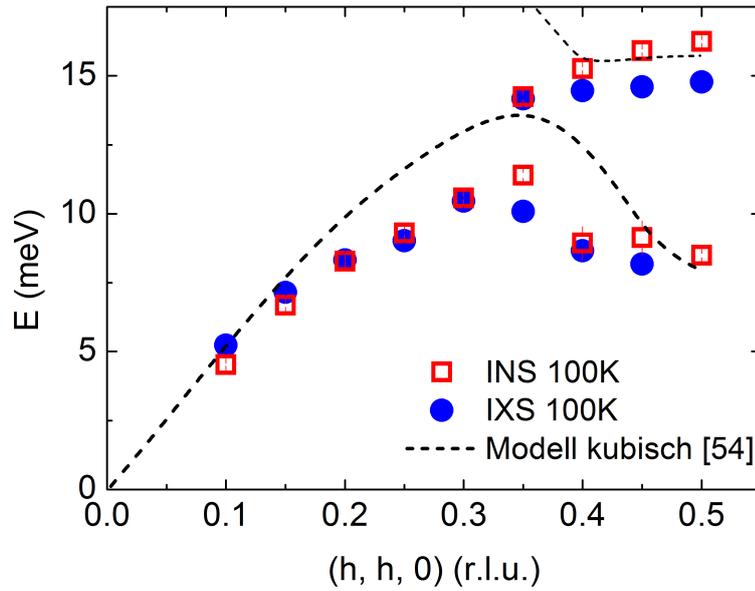


Abbildung 3.20: Vergleich der Tieftemperatur-Dispersion bei $T = 100$ K in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ entlang $(h, h, 0)$ gemessen mit inelastischer Neutronen- (INS) bzw. Röntgenstreuung (IXS).

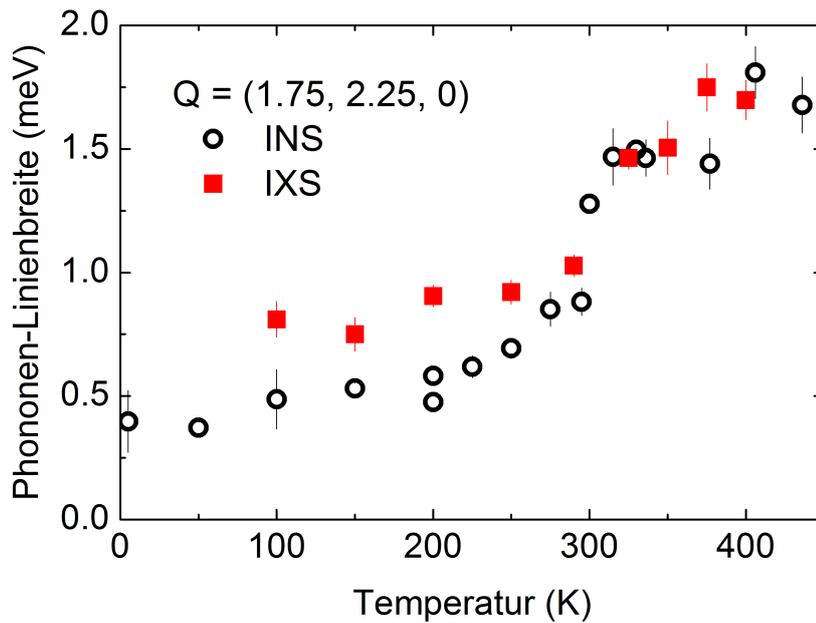


Abbildung 3.21: Vergleich der temperaturabhängigen Phononen-Linienbreite in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bei $Q = (1.75, 2.25, 0)$ aus INS- und IXS-Messungen. Den Unterschied von etwa 0.25 meV bei tiefen Temperaturen führen wir auf Unsicherheiten der Bestimmung der Auflösung und Proben-Inhomogenitäten zurück.

Die Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Streuung bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ ist für die IXS- und INS-Daten in Abbildung 3.22 dargestellt. Sie zeigt für $T \geq 250$ K endliche Werte und macht einen deutlichen Sprung (Faktor 4-5) am Phasenübergang, $T_C = 350$ K (rote gestrichelte Linie). Die Energiebreite der quasielastischen Streuung variiert nicht außerhalb der Fehlergrenzen der Fits und ergibt mit $\Gamma_{QE} = (4.15 \pm 0.6)$ meV (halbe Halbwertsbreite, HWHM) eine typische Lebensdauer der korrespondierenden Fluktuationen von $t = (1 \pm 0.15)$ ps. Im selben Temperaturbereich wurden bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ die stärksten Renormierungs-Effekte in den Energien [Abbildung 3.16 (b)] und Linienbreiten des TA-Phonons [Abbildung 3.17 (c)] beobachtet. Abbildung 3.23 zeigt die wellenvektorabhängige Zählrate der quasielastischen Streuung für Temperaturen im Bereich $250 \text{ K} \leq T \leq 375 \text{ K}$. Man beobachtet, dass der starke Anstieg der quasielastischen Zählrate bei Wellenvektoren zwischen $h = 0.15$ und 0.3 auftritt. Am Zonenrand, $h = 0.5$ braucht man dagegen keine zusätzliche quasielastische Linie, um die Energie-Scans zu erklären [siehe auch Abbildung 3.19 (e-h)].

Zusammenfassend finden wir zwei Haupteffekte in unseren Messungen mit INS und IXS in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: (1) Ausgeprägte Renormierungs-Effekte beim Aufheizen in transversal akustischen Phononen in Form einer Reduktion der Energien und einem Anstieg der Linienbreite, welche bei $T_C = 350$ K maximal werden. (2) Quasiela-

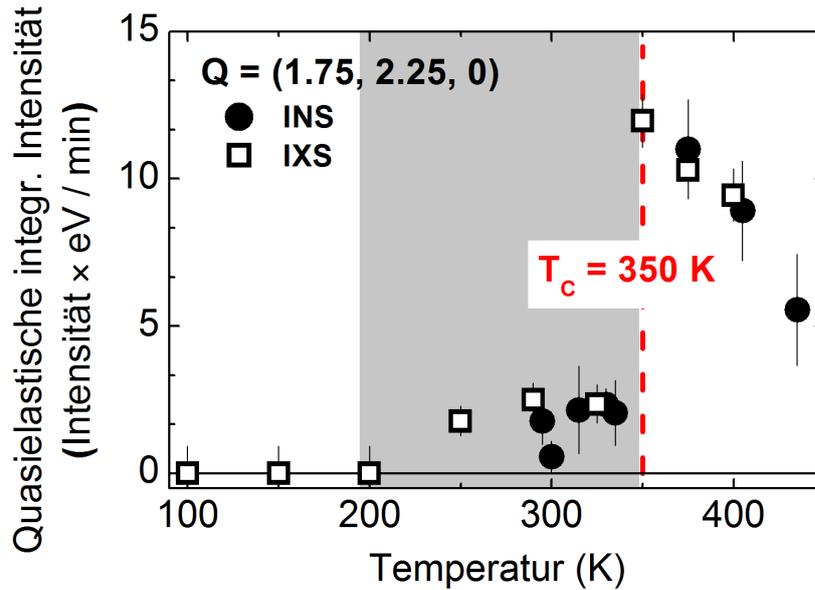


Abbildung 3.22: Integrierte Intensität des quasielastischen Beitrags bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ in Abhängigkeit der Temperatur der INS- und IXS-Messungen in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Die INS-Daten wurden hier so skaliert, dass sie zu den Fit-Werten der präziseren IXS-Ergebnisse passen. Die graue Schattierung markiert den Bereich, in welchem die quasielastische Streuung mit der Temperatur zunimmt.

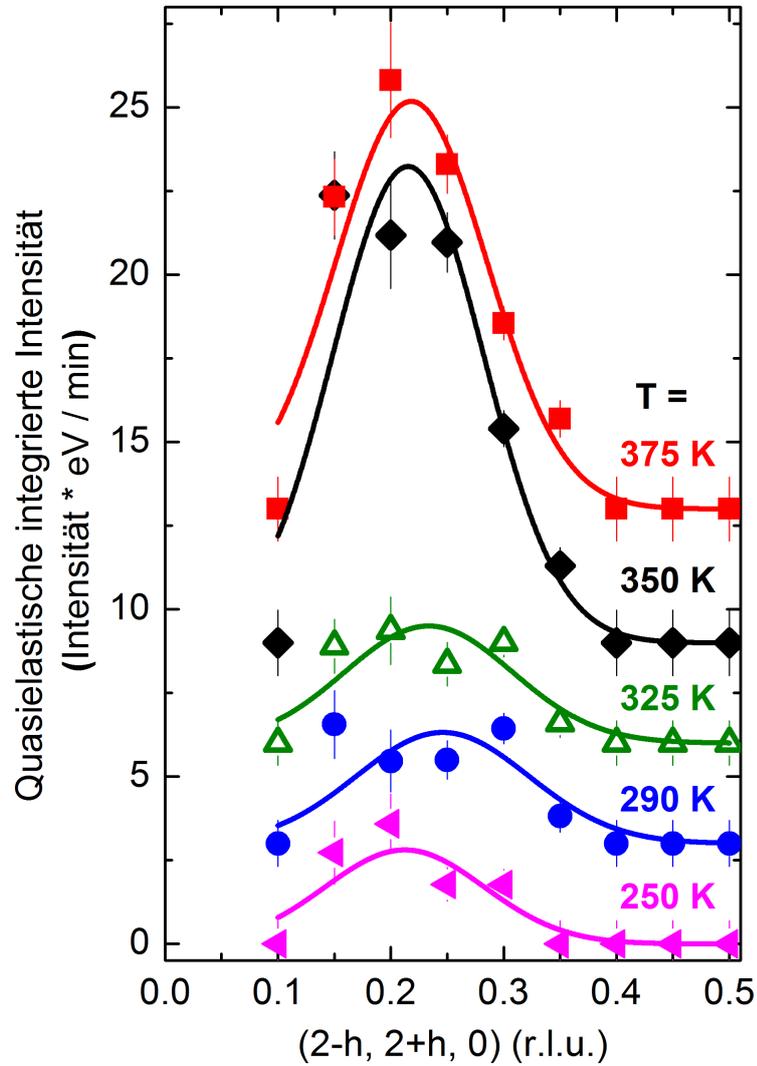


Abbildung 3.23: Wellenvektorabhängigkeit der Zählrate der quasielastischen Streuung in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ für $250 \text{ K} \leq T \leq 375 \text{ K}$. Die Daten wurden für eine bessere Übersicht versetzt dargestellt. Den Nullpunkt bilden dabei die die Werte bei $h = 0.5$.

3 Gitterdynamische Untersuchung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

stische Streuung, welche fluktuierende kurzreichweitige Ladungsordnung andeutet, erscheint oberhalb von $T = 200$ K. Sie erhöht sich stark bei $T_C = 350$ K und nimmt mit zunehmender Temperatur allmählich ab. Beide Effekte beginnen bei oder kurz oberhalb von $T = 200$ K und zeigen als zweite charakteristische Temperatur die Curie-Temperatur $T_C = 350$ K. Auch die Wellenvektorabhängigkeit entlang der $(h, h, 0)$ Richtung ist nahezu identisch und legt eine gemeinsame Ursache dieser Beobachtungen nahe. Wie wir später in Kap. 3.3 diskutieren werden, ist eine besondere Form von Ladungsordnung vom sogenannten CE-Typ die Ursache dieser Phänomene.

3.2.3 Ergänzende Resultate für $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (INS)

Es wurden zusätzlich INS-Messungen in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ am Drei-Achsen Spektrometer 1T durchgeführt, um zu prüfen, ob die beobachteten Renormierungseffekte auf das TA-Phonon und die quasielastische Streuung bei 30%-iger Dotierung auch in Proben anderer Dotierung zu beobachten ist. In dem von uns hauptsächlich untersuchten Temperaturbereich hat $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ebenfalls eine rhomboedrische Struktur. Allerdings beobachtet man einen weiteren strukturellen Phasenübergang bei $T \approx 120$ K, bei welchem das Material eine orthorhombische Struktur annimmt. Bei einer Dotierung von 20% beobachtet man im Gegensatz zu einer Dotierung von 30% einen Metall-Isolator-Phasenübergang [51] [siehe Abbildung 3.3 (b)]. Wir bestimmten die Phasenübergangstemperatur durch Messung der Streuzählrate am Bragg-Reflex bei $\mathbf{Q} = (1, 1, 0)$, welcher eine starke ferromagnetische Komponente aufweist. Der magnetische Beitrag verschwindet in der paramagnetischen Phase und wir bestimmten eine Curie-Temperatur von $T_C = 305$ K [siehe Abbildung 3.24]. Wir führten Messungen in der transversalen Geometrie bei $\mathbf{Q} = (2 - h, 2 + h, 0)$ durch und erhielten im Wesentlichen für die 20%-ige Dotierung ähnliche Resultate wie in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Wir beobachten im TA-Phonon bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ eine starke Renormierung der Energien und ein starkes Anwachsen der Linienbreite, wenn man sich dem magnetischen Phasenübergang nähert. Außerdem wird ebenfalls um $h = 0.25$ ab $T = 200$ K quasielastische Streuung beobachtet, die kurz oberhalb von T_C ein Maximum ausbildet und dann wieder abnimmt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Ergebnisse zu den Daten bei 30% folgt eine auf das Wesentliche beschränkte

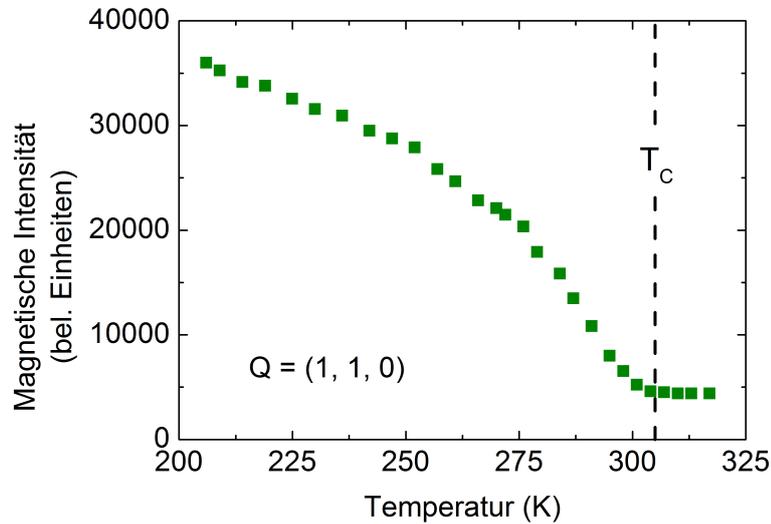


Abbildung 3.24: Messung der Streuzählrate in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ am Bragg-Reflex bei $\mathbf{Q} = (1, 1, 0)$, der eine starke ferromagnetische Komponente hat. Es ergibt sich eine Curie-Temperatur von $T_C = 305$ K.

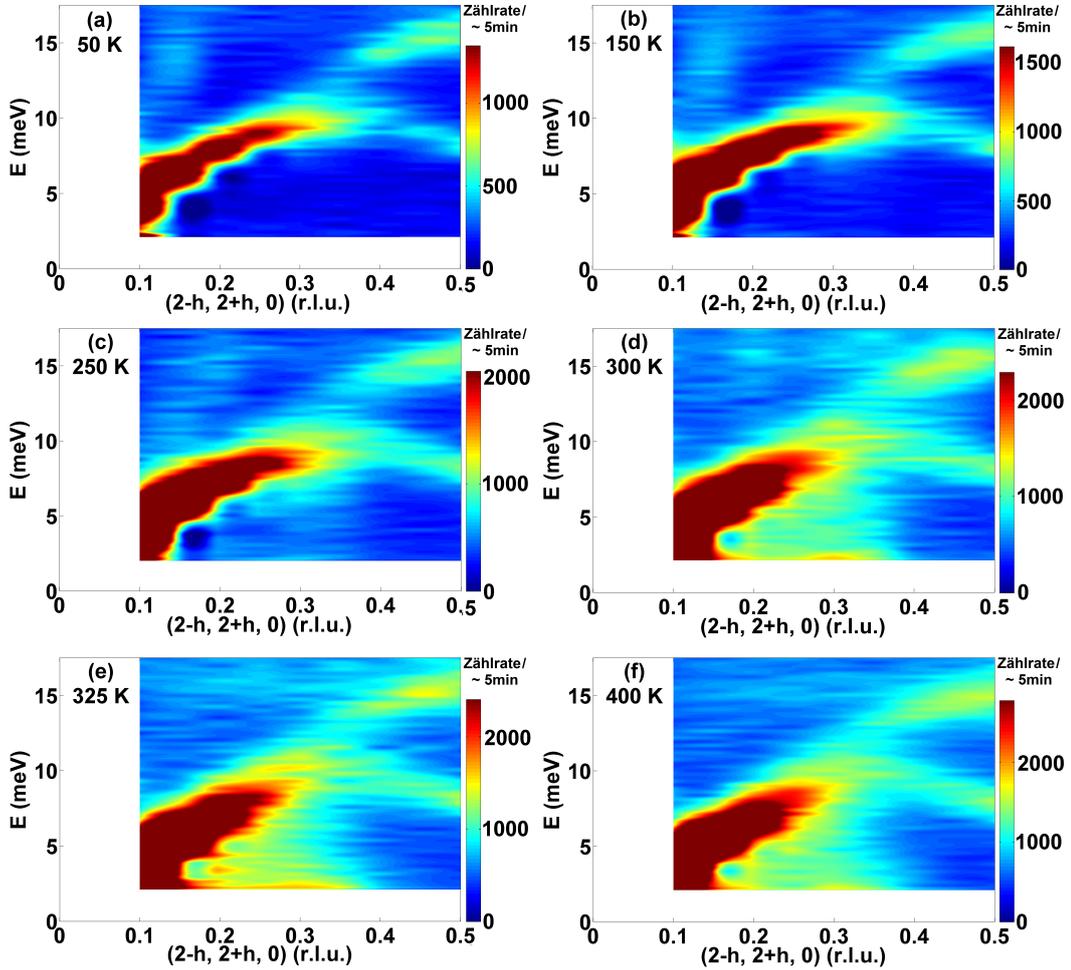


Abbildung 3.25: Farbkodierte Grafiken der Dispersion aus Rohdaten von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ aus dem Neutronenstreu-Experiment für $50 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ entlang der Hochsymmetrierichtung für $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$. Die Energiemessungen wurden mit Energieschritten von $\Delta E = 0.25 \text{ meV}$ und konstantem Q -Übertrag für $0.1 \leq h \leq 0.5$ und $\Delta h = 0.05 \text{ r.l.u.}$ durchgeführt. Die Zählrate (Farbskala) wurde anhand des Bose-Faktors eines Phonons bei $E = 9 \text{ meV}$ festgelegt.

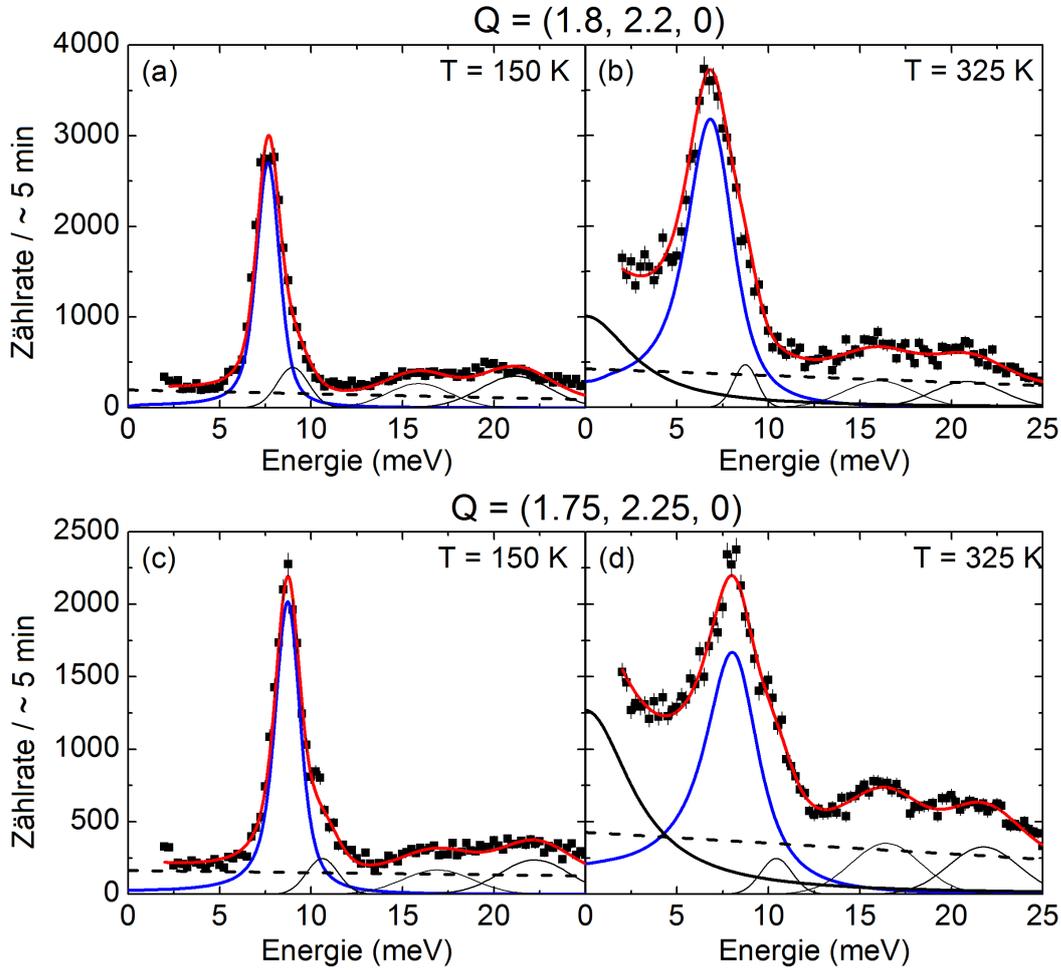


Abbildung 3.26: Energie-Scans aus den INS Daten von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ bei $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$ für $h = 0.2, 0.25$ für die Temperaturen 150 K und 325 K. Die rote Kurve ist die Gesamt-Fitfunktion, die aus einem gedämpften harmonischen Oszillator (blau), einer Lorentz-Funktion für die quasielastische Streuung (schwarze Linie), dem geschätzten experimentellen Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) und Gauss-Funktionen für ein Artefakt (dünne schwarze Linie bei $\sim 9 - 12 \text{ meV}$) und optischen Phononen besteht.

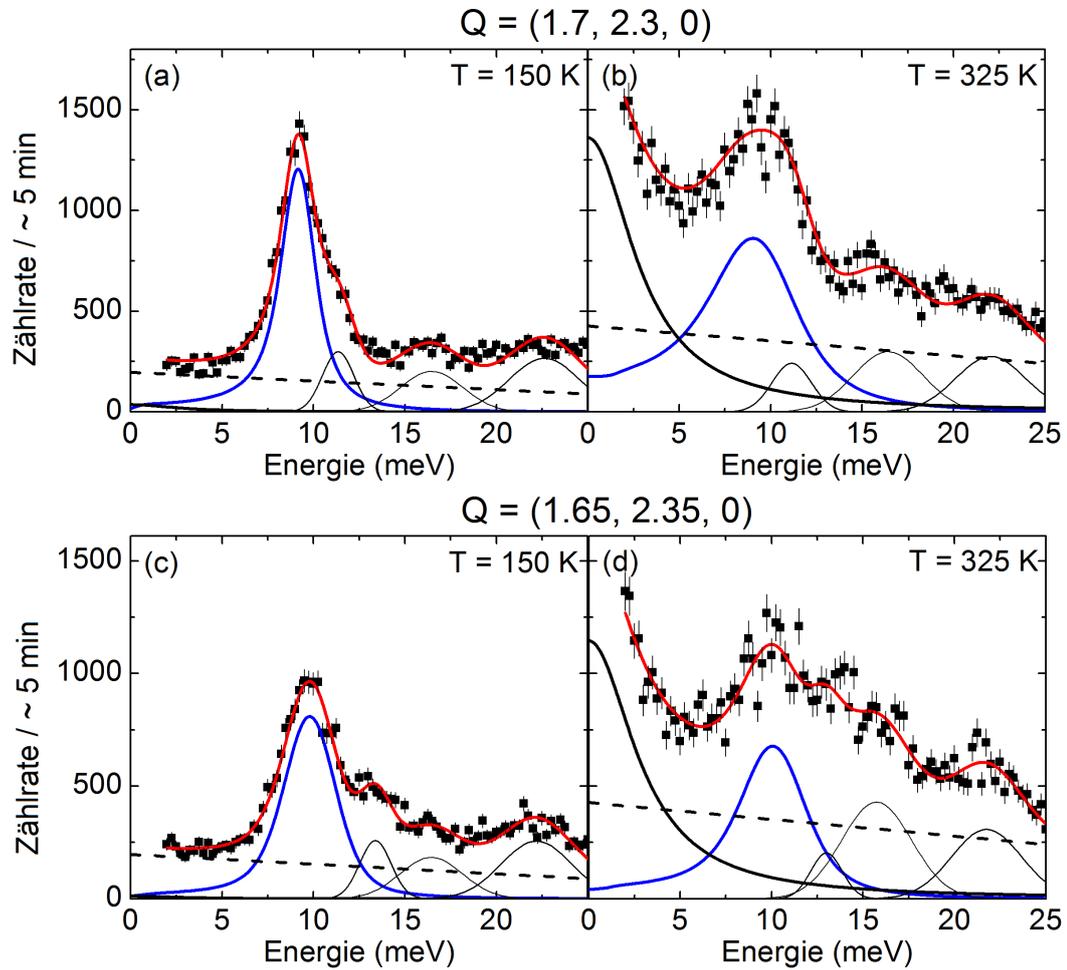


Abbildung 3.27: Energie-Scans aus den INS Daten von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ bei $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$ für $h = 0.3, 0.35$ für die Temperaturen 150 K und 325 K. Die rote Kurve ist die Gesamt-Fitfunktion, die aus einem gedämpften harmonischen Oszillator (blau), einer Lorentz-Funktion für die quasielastische Streuung (schwarze Linie), dem geschätzten experimentellen Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) und einer Gauss-Funktion für ein Artefakt (dünne schwarze Linie bei $\sim 10 - 13 \text{ meV}$) und optischen Phononen besteht.

3.2 Phononen-Renormierung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ für $x = 0.2, 0.3$

Beschreibung der Ergebnisse. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf die vorherigen Kapitel verwiesen.

Die experimentellen Rohdaten entlang der Hochsymmetrierichtung bei $Q = (2 - h, 2 + h, 0)$ für die Temperaturen $50 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ sind als farbkodierte Konturgrafiken in Abbildung 3.25 dargestellt. Wenn man sich dem Phasenübergang nähert zeigt sich in den Farbgrafiken für $T \geq 250 \text{ K}$, in ähnlicher Weise wie bei einer Dotierung von 30%, eine stark zunehmende Zählrate im niederenergetischen Ausläufer des akustischen Phonons in der Nähe von $h = 0.25$.

Dies wird deutlich, wenn man die Energie-Scans in Abbildung 3.26 für $h = 0.2$ und $h = 0.25$ betrachtet. Bei $T = 150 \text{ K}$ erreichen die Energie-Scans in beiden Fällen den Untergrund, sowohl auf der hoch- als auch der niederenergetischen Seite der Streumaxima. Wenn man auf $T = 325 \text{ K} > T_C$ aufheizt zeigt sich im TA-Phonon bei $Q = (1.75, 2.25, 0)$ [Abbildung 3.26 (d)], aber auch bei $Q = (1.8, 2.2, 0)$ [Abbildung 3.26 (b)] eine deutliche Verbreiterung der Linienform. Außerdem macht sich wieder eine starke quasielastische Komponente im niederenergetischen Intensitäts-Spektrum dieser Q-Punkte bemerkbar, für welche die Linienbreite der Lorentz-Funktion auf $\Gamma_{Lorentz}(HWHM) = 3 \text{ meV}$ festgesetzt wurde.

Am Zonenrand bei $Q = (1.5, 2.5, 0)$ zeigen sich keine ungewöhnlichen Temperatureffekte. Für die Q-Punkte in Abbildung 3.26, $h = 0.2$ und 0.25 hebt sich das akustische Phonon deutlich von den optischen Phononen ab und es ist möglich die Energien und Linienbreiten im gesamten Temperaturbereich zu bestimmen. Der Untergrund wurde analog zur Analyse für die 30%-dotierte Probe aus Daten bei $h = 0.5$ abgeschätzt. Hier ergab sich durch die Unsicherheit bei der Bestimmung des Untergrundes ein etwas größerer zusätzlicher Beitrag zum statistischen Fehler als bei $x = 0.3$ für die Phonon-Energie und Phonon-Linienbreite von $\sim 0.8\%$ und $\sim 13\%$. Der Grund dafür ist, dass nicht wie bei $x = 0.3$ bis $E = 28 \text{ meV}$ gemessen wurde, sondern nur bis $E = 25 \text{ meV}$. Bei $E = 25 \text{ meV}$ und $h = 0.5$ beginnt bei $x = 0.2$ gerade der Bereich des Untergrundes, doch dies fiel erst bei der detaillierten Datenanalyse nach dem Experiment auf.

Die Analyse der Daten für $Q = (1.7, 2.3, 0)$ und vor allem $Q = (1.65, 2.35, 0)$ gestaltete sich weitaus schwieriger als bei $x = 0.3$ [siehe Abbildung 3.27]. In diesem Bereich kommt es zum Austausch der Eigenvektoren (Anti-crossing) zwischen dem akustischen und optischen Zweig. Man beobachtet eine starke Überlagerung verschiedener Phononen-Moden, deshalb war eine Trennung des TA-Phonons von den optischen Moden schwierig. Gegenüber Messungen an entsprechenden Wellenvektoren in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ haben die optischen Phononen im Vergleich zur TA-Mode höhere Zählraten, was an der geänderten Kristallstruktur liegen kann. Das Spektrum lässt nicht mehr klar erkennen, wie viele und welche Energien die verschiedenen Phononen haben. Durch Vergleich mit Rechnungen und benachbarten Q-Punkten war es trotzdem möglich, den Fit-Prozess durchzuführen. Doch dies war nur mit gewissen Annahmen möglich. Die Linienbreite der optischen Phononen musste fixiert werden und die Anzahl der Phononen wurde der Rechnung und den Nachbarpunkten entnommen. Aufgrund der vielen Annahmen wurde auf eine Angabe der Linienbreiten für das TA-Phonon für diese Punkte verzichtet.

In Abbildung 3.28 ist die gemessene Dispersion bei $T = 50$ K mit den kubischen Modellrechnungen von [62] dargestellt. Für die Analyse der Phononen-Energien und Linienbreiten werden wieder das TA-Phonon von $0.1 \leq h \leq 0.35$ und der erste nominelle TO Phononzweig von $0.4 \leq h \leq 0.5$ betrachtet.

In Abbildung 3.29 sind die Phonon-Energien in Abhängigkeit (a) des Wellenvektors und (b) der Temperatur dargestellt. Bei $T \leq 150$ K zeigen die Energien des TA-Phonons in der gesamten Brillouin-Zone ein gleichmäßiges Absinken der Energien. $T = 50$ K wurde als Referenztemperatur für den Vergleich mit den Temperaturen $T \geq 150$ K verwendet. Man beobachtet ein starkes Absinken der Energien in der Nähe von $h \approx 0.22$, wenn man über den magnetischen Phasenübergang geht, was sich in der Höhe des Maximums in Abbildung 3.29 (a) ausdrückt. Es zeigen sich starke Renormierungs-Effekte der Energien sowohl bei $h = 0.25$, als auch bei $h = 0.15$ [Abbildung 3.29 (b)]. Im Vergleich mit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ scheint sich die maximale Stärke des Effekts in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ auf die Energie etwas in Richtung Zonenzentrum zu verschieben. Wie vorher erwähnt ist es schwierig, die Energien für $h \approx 0.35$ aus dem Spektrum zu extrahieren, da es hier eine starke Überlagerung verschiedener Phononen-Zweige gibt. Deshalb sind diese Werte stark fehlerbehaftet.

Aufgrund des komplizierten Streubildes mit mehreren etwa gleich starken Phononen an den in Abbildung 3.27 dargestellten Q -Punkten kann keine vollständige Darstellung der Q -Abhängigkeiten der absoluten Linienbreiten wie in Abbildung 3.17 gegeben werden. Anstatt dessen wird in Abbildung 3.29 (c) die Temperaturabhängigkeit für $h = 0.15, 0.2, 0.25$ und das Zonenrand-Phonon bei $h = 0.5$ dargestellt. Beim

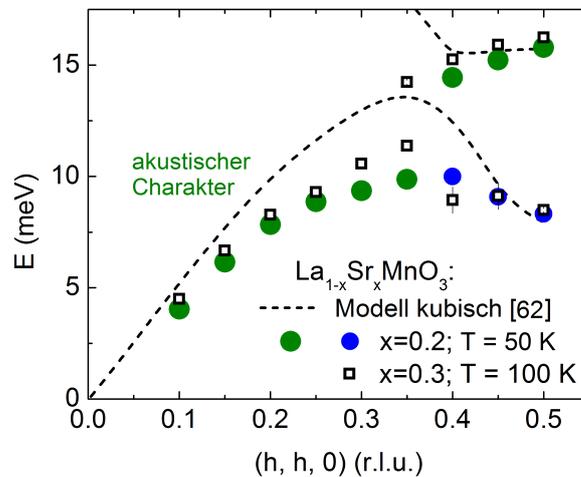


Abbildung 3.28: Vergleich der Energie Fit-Werte (grüne, blaue Punkte) für die Dispersion in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ bei $T = 50$ K mit Schalenmodellrechnungen (gestichelte schwarze Linien) aus [62] für die die kubische Struktur. Die grünen Punkte stellen die Phonon-Dispersion mit den höchsten Zählraten dar. Zum Vergleich ist die Dispersion von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bei $T = 100$ K dargestellt.

3.2 Phononen-Renormierung in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ für $x = 0.2, 0.3$

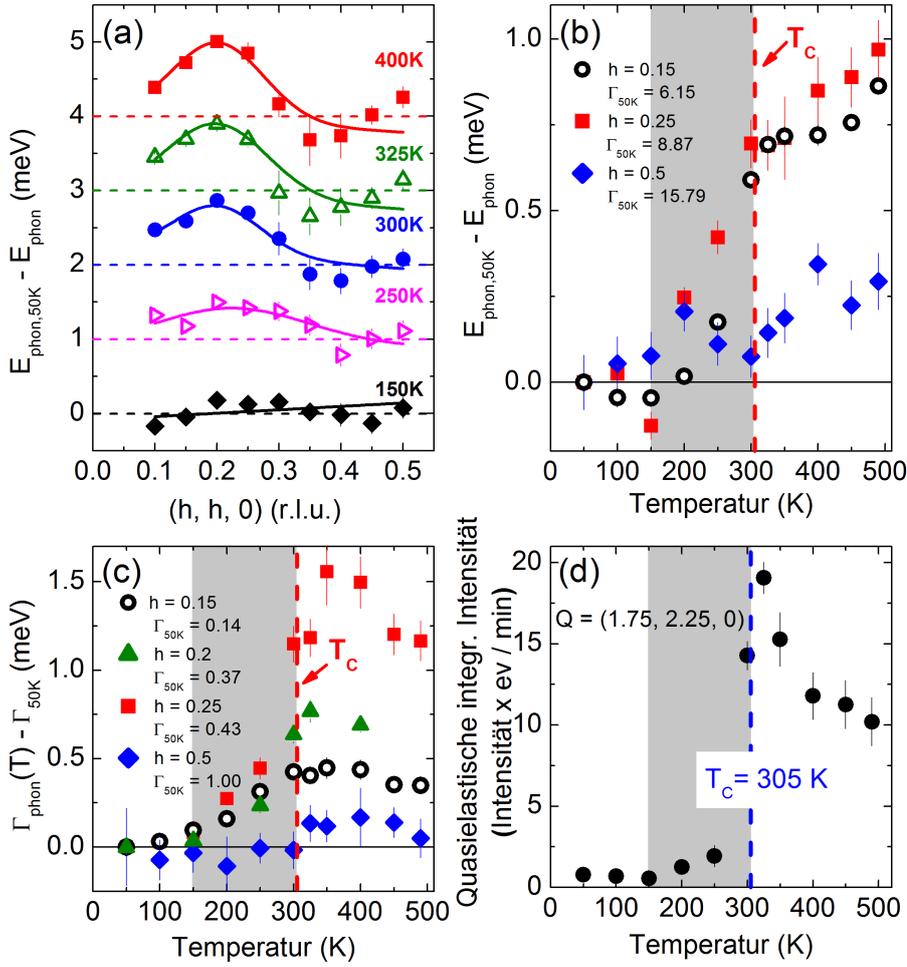


Abbildung 3.29: (a) Wellenvektorabhängige Energiewerte der TA-Mode ($0.1 \leq h \leq 0.35$) und ersten TO Mode ($0.4 \leq h \leq 0.5$) [vgl. grüne Punkte in Abbildung 3.28] in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ entlang der Hochsymmetrierichtung $(h, h, 0)$, welche von den entsprechenden Ergebnissen bei $T = 50$ K subtrahiert wurden. Durchgezogene Linien dienen der Blickführung. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Energiewerte der verschiedenen Temperaturen um den Wert verschoben, der durch die gestrichelten Linien angegeben ist. (farbkodiert) (b) Detaillierte Temperaturabhängigkeit der in (a) dargestellten Ergebnisse für $h = 0.15, 0.25$ und $h = 0.5$. Die graue Schattierung markiert den Bereich, in welchem das stärkste Absinken der Energien beobachtet wird. (c) Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten für $h = 0.15, 0.2, 0.25$ und $h = 0.5$ (normiert auf Werte bei $T = 50$ K). Die graue Schattierung markiert den Bereich, in welchem das größte Anstieg der Linienbreiten beobachtet wird. (d) Integrierte Intensität des quasielastischen Beitrags bei $Q = (1.75, 2.25, 0)$ in Abhängigkeit der Temperatur der INS Messungen in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$. Die graue Schattierung markiert den Bereich, in welchem die quasielastische Streuung mit der Temperatur zunimmt.

3 Gitterdynamische Untersuchung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Durchqueren des Phasenübergangs bei T_C beobachtet man ein starkes Anwachsen der Linienbreite, für $h = 0.15$ und $h = 0.2$. Der größte Zuwachs der Linienbreite wird bei $h = 0.25$ beobachtet. Für $h = 0.2$ und $h = 0.15$ schwächt sich dieser Effekt etwas ab, ist aber noch deutlich größer als für das Zonenrand-Phonon bei $h = 0.5$, in dem keine anomalen Effekte erwartet wurden. Die stärkste Reduzierung der Phononen-Energien zwischen $T = 150$ K und $T = 300$ K erfolgt im selben Temperaturbereich wie das stärkste Anwachsen der Phononen-Linienbreiten.

In Abbildung 3.29 (d) ist die resultierende temperaturabhängige quasielastische Streuung bei $Q = (1.75, 2.25, 0)$ dargestellt. Sie zeigt ab $T = 150$ K einen starken Zuwachs der integrierten Intensität (graue Schattierung), erreicht bei $T = 330$ K ihr Maximum und wird für höhere Temperaturen wieder schwächer. Wir weisen nochmals darauf hin, dass nur die Amplitude frei variiert wurde, während die Energiebreite auf 3 meV (HWHM) gesetzt wurde.

Zusammenfassend haben die Messungen in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ die Ergebnisse für die 30%-dotierte Probe sehr gut bestätigt. Die beobachtete Renormierung der Phononen ist also kein isoliertes Phänomen, sondern wohl ein Charakteristikum für ferromagnetische Verbindungen der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Familie. In Kombination mit dem Auftreten von intensiver quasielastischer Streuung lässt sich nicht mehr das Bild von einem kanonischen Doppelaustausch-Material mit kleiner Elektron-Gitter-Wechselwirkung aufrechterhalten. Im Gegenteil zeigen die Freiheitsgrade des Gitters eine sehr ausgeprägte Antwort auf den magnetischen Phasenübergang, wobei die Vorläufer-Effekte schon weit unterhalb der Curie-Temperatur nachweisbar sind.

3.3 Diskussion

Man findet experimentell eine klare Korrelation zwischen der Stärke des CMR-Effekts und der Curie-Temperatur T_C [vgl. Tabelle 3.2]. Der Sprung im Widerstand wird demnach größer, je tiefer die Werte von T_C sind. Das von Millis et al. [43, 44] vorgeschlagene Modell verknüpft den absoluten Wert von T_C direkt mit den relativen Ausprägungen der konkurrierenden Wechselwirkungen: Ein niedriges T_C deutet auf starke Elektron-Gitter-Wechselwirkung (λ) hin, welche Jahn-Teller-Verzerrungen begünstigt, während ein hohes T_C auf einen starken Doppelaustausch mit schwacher Elektron-Gitter-Wechselwirkung hinweist. Dies ist in Abbildung 3.30 gezeigt. In diesem Bild ist die ferromagnetische Übergangstemperatur T_C in Abhängigkeit der Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung λ dargestellt (durchgezogene Linie). Die verschiedenen Bereiche sind gekennzeichnet als ferromagnetisches Metall (FM), paramagnetisches Metall (PM), ferromagnetischer Isolator (FI) und paramagnetischer Isolator (PI), entsprechend den Werten der Magnetisierung und $\partial\rho/\partial T$. Weitere Polaron-Modellrechnungen unterstützen die oben dargestellte Korrelation zwischen T_C und λ [59, 65]. Das Bild rechts oben in Abbildung 3.30 zeigt die berechneten mittleren Auslenkungsquadrate der Atome r^2 in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene λ . Es werden unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten von r^2 oberhalb und unterhalb von T_C vorausgesagt. Mit zunehmendem λ werden in diesem Modell zudem erhöhte Werte der mittleren Auslenkungsquadrate der Atome

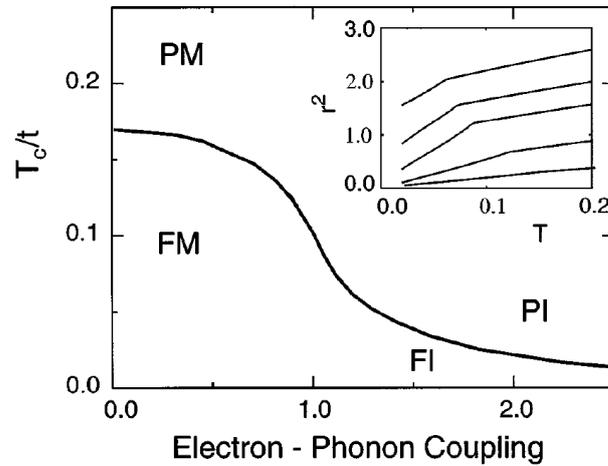


Abbildung 3.30: Ferromagnetische Übergangstemperatur (durchgezogene Linie) als Funktion der Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung λ . Verschiedenen Bereiche sind gekennzeichnet als ferromagnetisches Metall (FM), paramagnetisches Metall (PM), ferromagnetischer Isolator (FI) und paramagnetischer Isolator (PI), entsprechend den Werten der Magnetisierung und $\partial\rho/\partial T$. Das Bild rechts oben zeigt die berechneten mittleren Auslenkungsquadrate der Atome r^2 in Abhängigkeit der Temperatur für $\lambda = 0.71$ (unterste Kurve), 0.9, 1.05, 1.12, 1.2. (Abb. entnommen und reproduziert aus [44])

erwartet.

Die ferromagnetischen Manganate wie z.B. Ca-dotiertes $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [46] oder das Doppelschicht-Manganat $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [9, 57] weisen einen Metall-Isolator-Phasenübergang bei T_C auf. In der paramagnetischen Hochtemperaturphase ($T > T_C$) beobachtet man in diesen Materialien die Ausbildung einer statischen kurzreichweitigen Ladungs- und Orbitalordnung des CE-Typs. Diese an ein Schachbrettmuster erinnernde CE-Ordnung ist eng mit der Ausbildung von statischen Polaronen bzw. starker Elektron-Gitter-Wechselwirkung, beruhend auf dem Jahn-Teller Effekt, verbunden. Die Ladungsträger werden oberhalb von T_C durch die Gitterverzerrungen stark lokalisiert, was zu einem deutlich erhöhten Widerstand führt. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ist das Manganat mit dem höchsten beobachteten T_C und zeigt zu den vorher genannten Materialien einen vergleichsweise schwach ausgeprägten CMR-Effekt [52] [siehe. Tabelle 3.2]. Zudem bleibt $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ in der paramagnetischen Phase metallisch und zeigt oberhalb von T_C mit zunehmender Temperatur nur ein leichtes Abflachen der Widerstandskurve. Der schwache CMR-Effekt, das hohe T_C und die Metallizität führten zu der Annahme, dass $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ gut durch die Physik des Doppelaustauschs erklärt werden kann und sich keine Jahn-Teller Polaronen in diesem Material ausbilden bzw. Elektron-Gitter-Wechselwirkung nur schwach ausgeprägt ist. Aber Berechnungen von Millis et al. [43, 44] haben gezeigt, dass der Doppelaustausch allein nicht in der Lage ist, den CMR-Effekt in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ quantitativ zu beschreiben.

Um die Rolle der Elektron-Gitter-Wechselwirkung bezüglich der Phasenübergangstemperaturen zu studieren bzw. um das zuvor besprochene Modell von Millis [43, 44] zu überprüfen, führten Weber et al. [60] eine Studie mittels Neutronenstreuung in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ durch. Die Autoren konnten durch Analyse der Debye-Waller-Faktoren die mittleren Auslenkungsquadrate U^2 der Sauerstoff-Atome bezüglich ihrer Gleichgewichtsposition, unter- und oberhalb des Phasenübergangs bestimmen. Diese werden als Maß für die Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung gewertet. Den anomalen Beitrag bei T_C erhielten sie dabei, indem sie die Werte aus Modellrechnungen U_{model}^2 (von [62]) von den experimentellen Werten U_{exp}^2 subtrahierten. Die Modellrechnungen beschreiben dabei den metallischen Charakter ohne polaronische Verzerrungen und entstammen der Arbeit von Reichardt und Braden [62], welche eine umfangreiche Studie der Phononen bei Tieftemperatur ($T = 15$ K) durchführten (siehe Kap. 3.1.6, S. 31). Abbildung 3.31 zeigt Ergebnisse von Weber et al. [60] für $U^2 = U_{exp}^2 - U_{model}^2$ verschiedener Manganate in Abhängigkeit von T/T_C . Man beobachtet in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ einen Sprung in $U_{exp}^2 - U_{model}^2$ bei $T_S = 350$ K. T_S markiert hier den Phasenübergang, welcher mit der Curie-Temperatur $T_C = 350$ K zusammenfällt. Der Sprung in $U_{exp}^2 - U_{model}^2$ ist in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (rot) ähnlich stark ausgeprägt wie in anderen Manganaten, obwohl diese weitaus stärkere CMR-Effekte aufweisen (um bis zu zwei Größenordnungen in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [55–57]). Die Elektron-Gitter-Wechselwirkung ist demnach vergleichbar stark in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, wie in den anderen gezeigten ferromagnetischen Manganaten. Dieses Ergebnis deutet an, dass die Stärke des CMR-Effekts nicht durch die Größe der Gitterverzerrung bestimmt wird. Die Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung scheint demnach weder

T_C , noch die Stärke des Sprungs im Widerstands bei T_C zu bestimmen. Dies ließ die Autoren vermuten, dass Korrelationen bzw. die Dynamik der Gitterverzerrungen eine wichtige Rolle beim CMR-Effekt spielen könnten.

Wir beobachten in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0.2, 0.3$ eine Renormierung der TA-Phononen und das Auftreten von intensiver quasielastischer Streuung. Beide Phänomene weisen eine sehr ähnliche Temperaturentwicklung und Wellenvektorabhängigkeit auf, was auf eine enge Verbindung schließen lässt. Die stärksten Effekte werden dabei in der Nähe des CE-Ordnungswellenvektors $\mathbf{q}_{CE} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ beobachtet. Wir identifizieren die CE-Ladungs- und Orbitalordnung als gemeinsamen Ursprung dieser Phänomene, welche in Manganaten mit einer Dotierung von 50 % als langreichweitige Ordnung oberhalb von T_C nachgewiesen wurde [66–68] und in CMR-Manganaten in der paramagnetischen Phase als kurzreichweitige Ordnung bestehen bleibt [9, 46, 57]. Unsere Messungen zeigen, dass Gitterverzerrungen vom CE-Typ ebenfalls in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für $x = 0.2, 0.3$ präsent sind. Diese Polaronen bilden sich bereits weit unterhalb von T_C aus, bleiben aber im Gegensatz zu den vorher erwähnten Manganaten über den gesamten Temperaturbereich dynamisch mit einer charakteristischen Lebenszeit von $t = (1 \pm 0.15)$ ps und einer Korrelationslänge von $\xi = (34 \pm 4)$ Å in der paramagnetischen Phase. $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [9] weist ähnliche Werte für die Korrelationslänge auf. In $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [46] werden deutlich kleinere Werte beobachtet ($\xi \approx 18$ Å).

Die Ausbildung dynamischer Polaronen könnte demnach sowohl in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

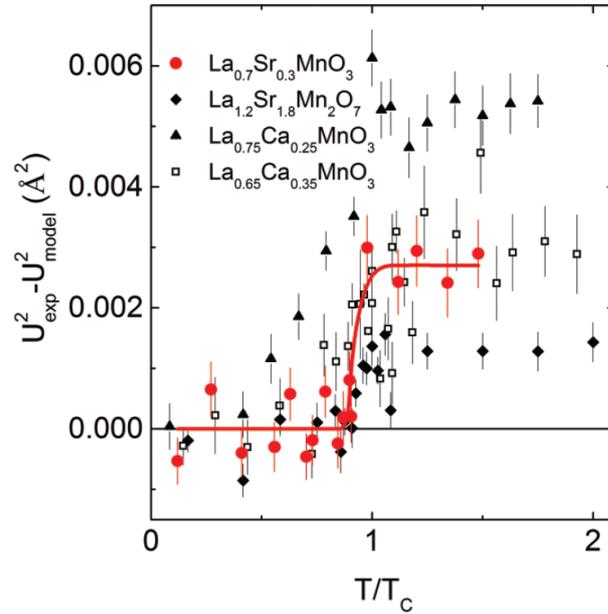


Abbildung 3.31: Vergleich von $U_{exp}^2 - U_{model}^2$ (siehe Text) verschiedener Manganate in Abhängigkeit von T/T_C . Die Linie dient der Blickführung (Abb. entnommen aus [60])

3 Gitterdynamische Untersuchung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

als auch in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ als zusätzlicher Mechanismus für die Lokalisierung der Elektronen oberhalb von T_C dienen um den Magnetwiderstand quantitativ zu beschreiben. Die Elektron-Gitter-Wechselwirkung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) ist viel stärker ausgeprägt als bisher angenommen. Das vorher diskutierte Bild, bei dem der Absolutwert von T_C direkt mit der Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung in Verbindung gebracht wird, ist scheinbar unvollständig und muss durch die Einbeziehung dynamischer Polaronen ergänzt werden.

Die Ausbildung solcher dynamischer Polaronen wurde bereits 2008 von Chen et al. [69] in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ berichtet. Unsere Ergebnisse zeigen allerdings, dass die damalige Interpretation von Chen et al. auf fehlerhaften Annahmen beruht. Die von Chen et al. berichtete Polaron-Streuung kann hauptsächlich auf die Zählrate des TA-Phonons zurückgeführt werden. Dies wird im Folgenden erläutert. Die Autoren haben unter anderem in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ entlang $\mathbf{Q} = (1.5 + h, 2 + h, 0)$ [vgl. Abbildung 3.14] bei einem konstanten Energietransfer von $E = 6$ meV unter- und oberhalb von T_C gemessen [siehe Abbildung 3.32 (a)]. Für $T \leq 200$ K wird keine besondere Wellenvektorabhängigkeit in der Zählrate beobachtet. Bei $T = 240$ K zeigt sich eine deutliche und ungleichmäßige Erhöhung der Zählrate, mit einem Maximum in der Nähe von $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$. Die Autoren interpretieren dies als die

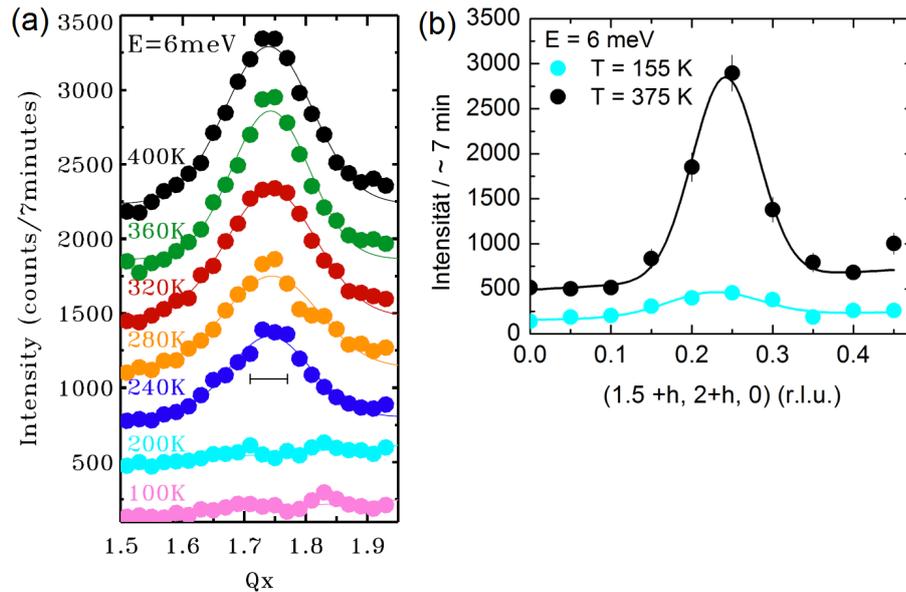


Abbildung 3.32: Temperaturabhängigkeit der inelastischen Streu-Zählrate bei einem Energie-Transfer von $E = 6$ meV für $\mathbf{Q} = (1.5 + q, 2 + q, 0)$. Zählraten der aufeinander folgenden Temperaturen wurden für bessere Übersichtlichkeit jeweils zur vorherigen um einen Zählraten-Wert von 280 verschoben. (Abb. entnommen aus [69]) (b) Wellenvektorabhängigkeit der Gesamt-Intensität entlang $\mathbf{Q} = (1.5 + h, 2 + h, 0)$ für $T = 155$ K und $T = 375$ K bei $E = 6$ meV, gemessen in dieser Arbeit.

Ausbildung von kurzreichweitigen dynamischen Polaronen des CE-Typs für $T \geq 240$ K. In unseren Messungen beobachten wir bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ und $E = 6$ meV hauptsächlich die Zählrate des niederenergetischen Ausläufers vom TA-Phonon [siehe Abbildungen 3.15 (d-f), Abbildung 3.19 (a-d)]. Es wird hier auch quasielastische Streuung beobachtet, allerdings ist ihr Beitrag zur Gesamt-Intensität gering, verglichen zum TA-Phonon. Mit zunehmender Temperatur zeigt die Gesamt-Intensität bei $E = 6$ meV und $T = 300$ K [Abbildung 3.15 (e)] bzw. $T = 375$ K [Abbildungen 3.15 (f)] einen starken Anstieg der Zählrate bei $E = 6$ meV, was aber hauptsächlich auf die zunehmenden Linienbreiten und der Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Energien des TA-Phonons zurückzuführen ist [siehe auch Abbildung 3.19 (a-d)]. Abbildung 3.32 (b) zeigt zum Vergleich die in dieser Arbeit gemessene Wellenvektorabhängigkeit der Gesamt-Intensität entlang $\mathbf{Q} = (1.5+h, 2+h, 0)$ für $T = 155$ K und $T = 375$ K bei $E = 6$ meV. Die Wellenvektorabhängigkeiten der Zählrate oberhalb und unterhalb von $T_C = 350$ K zeigen dabei ähnliches Verhalten in der Arbeit von Chen et al. und unserer Untersuchung (gleiche Farben deuten vergleichbare Temperaturen an) [Abbildungen 3.32 (a-b)]. Chen et al. [69] haben offenbar die Präsenz des TA-Phonons übersehen. Die in Abbildung 3.32 (a) dargestellten Daten von Chen et al. [69] zeigen demnach nicht allein die Zählrate dynamischer Polaronen, sondern die Gesamt-Intensität setzt sich hauptsächlich aus Beiträgen des TA-Phonons als auch vergleichsweise schwachen Beiträgen der polaronischen Streuung zusammen.

Unsere Untersuchung der Gitterdynamik in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) zeigt klare Hinweise für die Präsenz dynamischer Polaronen. Dies ergibt sich aus der Analyse der mit dem Bose-Faktor skalierten integrierten Phononen-Intensitäten. Die Gesamt-Intensität bei $\mathbf{Q} = (1.75, 2.25, 0)$ und benachbarten Wellenvektoren kann durch Hinzunahme einer quasielastischen Komponente bzw. polaronischer Streuung sehr gut beschreiben werden (siehe Kap. 3.2.2, S. 46). Es ergibt sich daher aus unseren Ergebnissen folgendes Phasendiagramm für das ferromagnetische Manganat $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$): Der Grundzustand entspricht dem eines ferromagnetischen Metalls im Doppelaustausch-Bild. Für $200 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ ($x = 0.3$) und $150 \text{ K} \leq T \leq 305 \text{ K}$ ($x = 0.2$) entwickeln sich die Charakteristiken eines polaronischen Metalls, welche in der paramagnetischen Phase oberhalb von T_C ihre maximale Ausprägung erlangen.

Die Charakteristiken eines polaronischen Metalls wurden ebenfalls in anderen ferromagnetischen Manganaten entdeckt. Weber et al. [9] untersuchten mittels INS das tetragonale CMR Doppelschicht-Manganat $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Dabei war es ihnen möglich die hochenergetischen Streckschwingungen bzw. die transversal optische (TO) Jahn-Teller-Mode direkt zu studieren, was in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) aufgrund der stark verzerrten rhomboedrischen Struktur nicht möglich war [62]. Oberhalb von T_C bzw. in der isolierenden Phase manifestiert sich im Doppelschicht-Manganat eine kurzreichweitige statische Ladungs- und Orbitalordnung des CE-Typs, welche zu Überstruktur-Reflexen in der Nähe von $\mathbf{q}_{CE} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ im Streuspektrum führt [9]. Kühlt man ab, zeigt das Material einen Metall-Isolator-Phasenübergang, und diese Überstruktur-Reflexe werden nicht mehr beobachtet. Die Untersuchung von [9] ergab, dass polaronische Fluktuationen noch weit unterhalb von T_C präsent sind und

eine Renormierung in bestimmten Phononen verursachen. Die Autoren beobachten bei $T = 10$ K in der TO-Jahn-Teller-Mode starke Renormierungs-Effekte in Form einer Reduktion der Phononen-Energien und einer Erhöhung der Linienbreite in der Nähe von \mathbf{q}_{CE} bzw. in der Nähe der Wellenvektoren, wo die Überstruktur-Reflexe in der isolierenden Phase erschienen sind. Diese Ergebnisse erinnern an unsere Beobachtungen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$). Allerdings machen sich die polaronischen Fluktuationen in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ tief in der metallischen Phase bei $T = 10$ K bemerkbar, während sich der polaronische Charakter in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) erst bei weitaus höheren Temperaturen entwickelt ($T \approx 150 - 200$ K).

Die Ausbildung eines polaronischen Grundzustandes in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ in der ferromagnetischen Phase wird dabei auch von elektronischer Seite durch Ergebnisse aus Rasterelektronenmikroskopie und winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie unterstützt (ARPES für angle-resolved photoemission spectroscopy) [70].

Die Untersuchungen von Weber et al. [9] im Doppelschicht-Manganat, sowie unsere Untersuchungen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) zeigen, dass sich in beiden Materialien eine polaronische Natur manifestiert. Obwohl sich die Stärke der CMR-Effekte in diesen Materialien um mehr als eine Größenordnung unterscheidet, ist die Bildung von Polaronen in beiden Systemen essentiell für die Physik des Phasenübergangs. Wir kommen zu dem Schluss, dass die Bildung von Polaronen in der metallischen Tieftemperaturphase ein allgemeines Merkmal der CMR-Manganate ist. Der Grundzustand von $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ist der eines polaronischen Metalls [9]. Im Gegensatz dazu entwickelt sich der polaronische Charakter in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) erst langsam mit steigender Temperatur, was direkt in der stärker werdenden Renormierung der TA-Phononen-Mode und der zunehmenden quasielastischen Streuung beobachtbar ist.

Die integrierte Intensität der CE-Polaron-Streuung in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [9] und in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ unterscheiden sich etwa um einen Faktor 10. Die Stärke der CMR-Effekte in beiden Materialien unterscheiden sich aber um einen weitaus größeren Faktor als 10 [Tabelle 3.2]. Ein Vergleich der integrierten Intensität der polaronischen Streuung in den verschiedenen Manganaten könnte weiteren Einblick in die Physik des CMR-Effekts geben und wäre Ansatz für zukünftige Untersuchungen. Die Stärke des CMR-Effekts hängt offenbar nicht von der eigentlichen Größe der durch die Polaronen verursachten Verzerrung ab, sondern inwiefern diese Polaronen miteinander korreliert sind und welche Lebenszeit sie besitzen.

3.4 Zusammenfassung

Die $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Familie weist schwache CMR-Effekte, hohe Curie-Temperaturen, sowie metallisches Verhalten im gesamten Temperaturbereich auf. Dies führte zur Annahme, dass Elektron-Gitter-Wechselwirkung schwach ausgeprägt ist und die Physik in diesen Systemen gut durch das Doppelaustausch-Modell beschrieben werden kann [5–8]. Die Rechnungen von Millis [43] haben gezeigt, dass der beobachtete Widerstand in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nicht allein durch den Doppelaustausch erklärt wer-

den kann. Um den fehlenden Beitrag im Widerstand zu erklären, wurde daher die Ausbildung von dynamischen Polaronen vorgeschlagen [43–45]. Ein eindeutiger experimenteller Nachweis stand aber noch aus.

Wir führten eine Untersuchung der Gitterdynamik in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $x = 0.2$ und 0.3 mittels INS und IXS durch. Wir beobachten in beiden Materialien starke Renormierungs-Effekte beim Aufheizen in transversal akustischen Phononen in Form einer Reduktion der Energien und einem Anstieg der Linienbreiten. Es macht sich auch intensive quasielastische Streuung bemerkbar, welche eine fluktuierende kurzreichweitige Ladungsordnung andeutet. Beide Effekte beginnen im selben Temperaturbereich, zeigen die stärkste Ausprägung bei T_C und werden mit weiter steigender Temperatur wieder schwächer. Auch die Wellenvektorabhängigkeit ist nahezu identisch. Die stärksten Effekte finden wir in der Nähe des CE-Ordnungswellenvektors $\mathbf{q}_{CE} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$. Dies lässt auf einen gemeinsamen Ursprung dieser Beobachtungen schließen. Wir identifizieren fluktuierende Gitterverzerrungen des CE-Typs als Ursache dieser Phänomene. Diese Polaronen bilden sich bereits weit unterhalb von T_C aus und bleiben über den gesamten Temperaturbereich dynamisch. Das Bild kanonischer Doppelaustausch-Systeme lässt sich für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) demnach nicht aufrechterhalten und muss durch Einbeziehung dynamischer Polaronen ergänzt werden. Die Stärke des CMR-Effekts wird zudem nicht durch die Größe der polaronischen Verzerrung bestimmt. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Stärke des Magnetwiderstandes in den Manganaten hauptsächlich durch die Korrelation und Dynamik der Polaronen bestimmt wird.

4 Gitterdynamische Untersuchung in den Seltenerd-Tritelluriden

4.1 Einleitung

Die grundlegenden Konzepte für das Phänomen der Ladungsdichtewelle wurden bereits in den 50er Jahren von Peierls [10, 11] vorgestellt. Er demonstrierte, dass ein eindimensionales Metall strukturell instabil wird, wenn eine endliche Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) präsent ist. Der Phasenübergang in den Grundzustand ist durch das Ausbilden einer oszillierenden Ladungsdichte, der sogenannten ‘‘Ladungsdichtewelle’’ (LDW) charakterisiert, welche von einer Gitterverzerrung gleicher Periodizität begleitet wird. Die LDW induziert einen strukturellen Phasenübergang zweiter Ordnung, bei dem ein Phonon, die sogenannte ‘Soft-Mode’, bei der LDW-Phasenübergangstemperatur T_{LDW} zu einer statischen Gitterverzerrung einfriert. Das Auslenkungsmuster der Soft-Mode ist dabei eng mit der verzerrten Struktur im LDW-Zustand korreliert. Der Wellenvektor der LDW-Ordnung bzw. die Periodizität der LDW eines solchen eindimensionalen Systems ist gegeben durch den sogenannten Nesting-Wellenvektor der Fermi-Fläche $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$. Man spricht von Fermi-Flächen-Nesting, wenn große Teile der Fermi-Fläche durch einen einzelnen Wellenvektor verbunden werden können. In einer Dimension besteht die Fermi-Fläche aus zwei Punkten bei $k = \pm k_F$, die durch einen Wellenvektor verbunden werden. Deshalb spricht man von perfektem Nesting. Theoretische Betrachtungen von Chan und Heine [12] legten aber dar, dass die Möglichkeit zur Ausbildung von LDW selbst dann besteht, wenn kein Nesting präsent ist. Dies ist der Fall im prototypischen LDW-Material 2H-NbSe₂ [13–15], in welchem die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements die Periodizität der Ladungsdichtewelle bestimmt.

Die Seltenerd-Tritelluride sind Musterbeispiele für Systeme mit einem LDW-Grundzustand. Messungen mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES für angle-resolved photoemission spectroscopy) [71], sowie theoretische Untersuchungen [72] in verschiedenen Seltenerd-Tritelluriden führten zur Annahme, dass Nesting die Eigenschaften der LDW bestimmt.

Neuere theoretische [15] und experimentelle Studien [73, 74] zeigen aber, dass der gemessene LDW-Ordnungswellenvektor nicht allein durch die elektronische Struktur erklärt werden kann. Hier wurde der Einfluss einer anisotropen EPK vermutet.

In unserer Arbeit untersuchten wir mittels inelastischer Röntgenstreuung (IXS) die gitterdynamischen Eigenschaften der Soft-Mode bei Temperaturen oberhalb und am Phasenübergang. Unsere Messungen erlauben eine detaillierte Untersuchung der EPK und insbesondere deren Wellenvektorabhängigkeit. Eine Analyse basierend auf

Dichtefunktionalrechnungen verbinden unsere Messungen mit den Eigenschaften der elektronischen Bandstruktur.

4.1.1 Struktur und Phasendiagramm

Die Seltenerd(SE)-Tritelluride kristallisieren in der Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63) und sind quasi zwei-dimensionale Schicht-Systeme mit einem orthorhombischen Gitter oberhalb der LDW-Übergangstemperatur. Die Gitterparameter der a und c -Achse weisen dabei Abweichungen im Promille-Bereich auf ($TbTe_3$: $a = 4.312 \text{ \AA}$, $b = 25.5 \text{ \AA}$, $c = 4.314 \text{ \AA}$ [75]; $DyTe_3$: $a = 4.302 \text{ \AA}$, $b = 25.45 \text{ \AA}$, $c = 4.304 \text{ \AA}$ [75]). Die Kristallstruktur besteht aus alternierenden Doppelschichten von flachen Tellur-Ebenen und gezackten Tellur-Seltenerd Ebenen [Abbildung 4.1 (a)]. Die Verbindung $CeTe_3$ weist keinen LDW-Phasenübergang auf, da die Schmelze beim Abkühlen in die kristalline Phase bereits in der verzerrten Struktur der LDW erstarrt. Wenn man der Seltenerd-Reihe zu höheren $4f$ -Elektronenzahlen folgt, beobachtet man ab $GdTe_3$ bei abnehmender Temperatur einen Übergang aus der orthorhombischen Phase in eine LDW-Phase [Abbildung 4.1 (b)]. Die LDW weist dabei eine Modulation entlang der c -Achse auf und verursacht einen Überstruktur-Reflex bei $\mathbf{q}_{LDW,1} \approx (0, 0, 0.3)$. Mit zunehmender Seltenerd-Masse verschiebt sich der LDW-Phasenübergang zu tieferen Temperaturen. In den Verbindungen mit den schwereren Seltenern-Erden wie Dy, Ho,

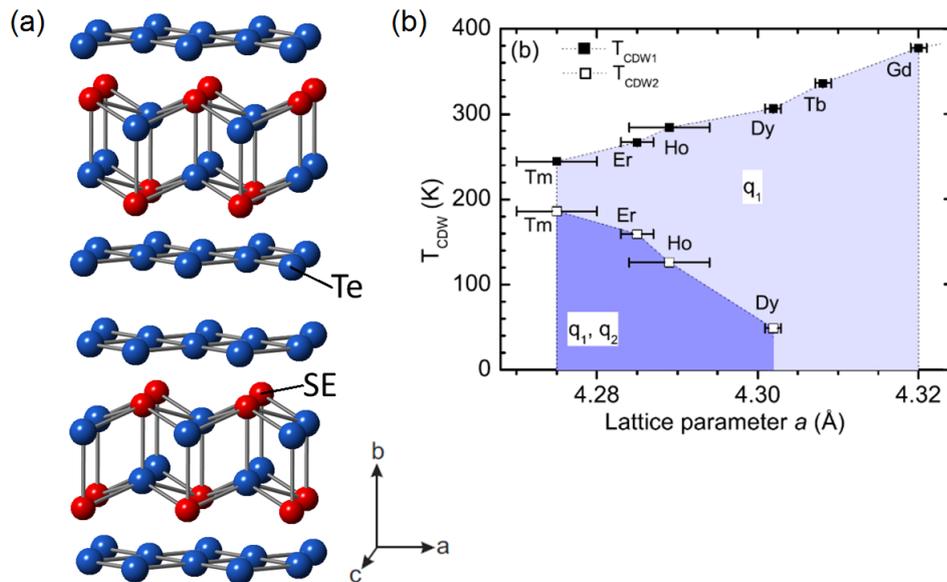


Abbildung 4.1: (a) Orthorhombische Kristallstruktur der Seltenerd-Tritelluride. (b) Ladungsdichtewellen-Übergangstemperaturen T_{CDW1} und T_{CDW2} für verschiedene Seltenerd-Verbindungen in Abhängigkeit des Gitterparameters a (Daten aus [73]). Der hellblaue Bereich weist eine LDW mit Ordnungswellenvektor (q_1) auf, im dunkelblauen Bereich beobachtet man zwei LDW (q_1 und q_2).

Er und Tm beobachtet man unterhalb des ersten LDW-Phasenübergangs einen weiteren Phasenübergang, bei dem sich eine zweite koexistierende LDW mit orthogonalem Ordnungswellenvektor $\mathbf{q}_{LDW,2} \approx (0,3,0,0)$ bemerkbar macht. Mit zunehmender $4f$ -Elektronenzahl verschiebt sich dabei der zweite LDW-Phasenübergang zu höheren Temperaturen. TbTe_3 hat einen LDW-Phasenübergang bei $T_{LDW,1} = 330$ K [73]. Kürzlich wurde ein weiterer Phasenübergang bei $T_{LDW,2} = 41$ K nachgewiesen [76]. Die LDW-Phasenübergangstemperaturen von DyTe_3 betragen $T_{LDW,1} = 315$ K und $T_{LDW,2} = 50$ K [73].

4.1.2 Ladungsdichtewellen - Fermi-Flächen-Nesting, Elektron-Phonon-Kopplung und die Soft-Phononen-Mode

Im Bild des Peierls-Übergangs [10, 11] betrachtet man ein eindimensionales Metall bei $T = 0$, bei dem die benachbarten Atome mit Gitterkonstante a gleich weit voneinander entfernt sind [siehe Abbildung 4.2 (a)]. Die Dichte der Ladungsträger ist konstant und die Zustände der Elektronen sind bis zum Fermi-Niveau E_F aufgefüllt. Unter Einfluss von EPK ist ein solches System instabil. Ein Energiegewinn kann durch Ausbildung einer oszillierenden Ladungsdichte (LDW) und der Bildung einer Energielücke Δ bei E_F erreicht werden [Abbildung 4.2 (b)]. Simultan tritt dabei eine Gitterverzerrung gleicher Periodizität ($\lambda_0 = \frac{\pi}{k_F}$) auf. Bei der Öffnung der Energielücke senken sich die besetzten Energie-Niveaus der Elektronen ab und es entsteht ein isolierender Grundzustand. Der entsprechende Ordnungswellenvektor hängt direkt mit der elektronischen Bandstruktur zusammen. In einer Dimension besteht die Fermi-Fläche aus zwei Punkten bei $\pm k_F$. Alle elektronischen Zustände werden durch $\mathbf{q}_{LDW} = 2\mathbf{k}_F$ miteinander verbunden [siehe Abbildung 4.2 (b)]. Das perfekte Nesting in einem eindimensionalen Metall führt zu einer Divergenz in der elektronischen Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ und definiert den Ladungsdichtewellen-Ord-

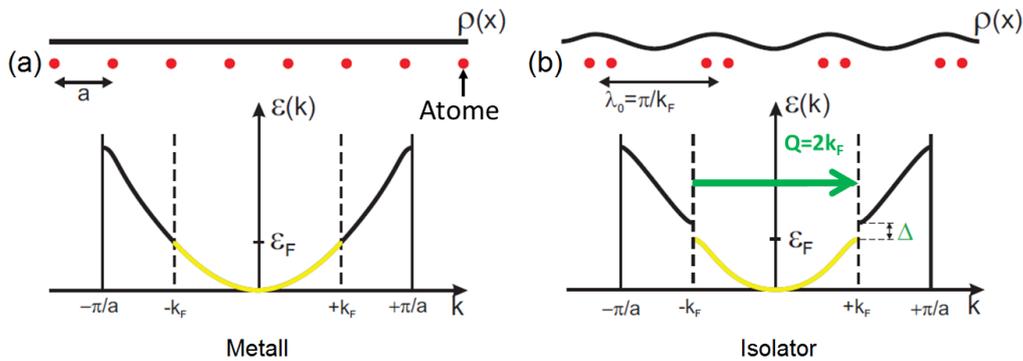


Abbildung 4.2: Peierls-Übergang in einem eindimensionalen Metall mit halb gefülltem Band: elektronische Dispersion für (a) unverzerrtes Metall und (b) Peierls-Isolator [77]

nungswellenvektor \mathbf{q}_{LDW} .

Die LDW induziert einen strukturellen Phasenübergang zweiter Ordnung. Solch ein Phasenübergang wird von einem sogenannten “Soft”-Phonon bzw. einer “Soft”-Mode begleitet [77]. Das atomare Auslenkungsmuster der Soft-Mode ist eng mit der Verzerrung in der LDW-Phase verwandt. Die Soft-Mode hat eine endliche Energie für $T > T_{LDW}$. Kühlt man auf T_{LDW} ab wird ein Absinken der Energie auf $E = 0$ beobachtet. Die Soft-Mode friert ein und es bildet sich das statische Auslenkungsmuster der LDW mit dem charakteristischen Ordnungswellenvektor \mathbf{q}_{LDW} . Mit weiter abnehmender Temperatur ($T < T_{LDW}$) stabilisiert sich die verzerrte Struktur und die Energie der Soft-Mode wird wieder härter. Neben der Energie ist auch die Energiebreite der Soft-Mode eine sehr interessante Größe, da sie sowohl von den Eigenschaften der elektronischen Bandstruktur als auch dem EPK-Matrixelement beeinflusst wird. Obwohl die Möglichkeit einer LDW ohne das Auftreten eines Nestings bereits Ende der 1970er Jahre intensiv diskutiert wurde [78], konnte man solch ein Verhalten erst in den letzten Jahren für NbSe_2 nachweisen [13–15]. Die theoretische Möglichkeit eines solchen Verhaltens wurde 1973 durch Chan und Heine [12] demonstriert, die ein Stabilitäts-Kriterium [Gleichung (4.1)] für die Ausbildung einer LDW ableiteten:

$$\frac{4\eta_q^2}{\hbar\omega_{q,0}} \geq \frac{1}{\chi_q} + 2U_q - V_q \quad (4.1)$$

Auf der linken Seite der Ungleichung steht das wellenvektorabhängige EPK-Matrixelement η_q (Streuwahrscheinlichkeit zwischen Phonon und einem Elektron), welches mit einer Phononen-Mode bei einer unrenormierten Frequenz $\omega_{q,0}$ assoziiert wird. Auf der rechten Seite steht die wellenvektorabhängige elektronische Suszeptibilität χ_q , welche die dielektrische Antwortfunktion der Leitungselektronen ist, sowie die Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung.

Das Kriterium von Chan und Heine verdeutlicht, dass der Phasenübergang zu einer Ladungsdichtewelle entweder durch die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements oder die Wellenvektorabhängigkeit der elektronische Suszeptibilität, oder das Zusammenspiel beider Größen bestimmt werden kann.

In eindimensionalen (1D) Systemen treibt die logarithmische Divergenz der elektronischen Suszeptibilität (Fermi-Flächen Nesting) mit fallender Temperatur den LDW-Phasenübergang, es tritt eine Soft-Mode auf und der Wellenvektor der Singu-

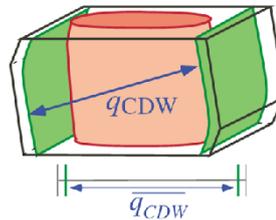


Abbildung 4.3: Berechnete Fermi Fläche für quasi 1D ZrTe_3 . Der LDW-Ordnungsvektor \mathbf{q}_{CDW} verbindet große Teile der Fermi-Fläche. [79]

larität wird zum Wellenvektor der LDW-Überstruktur. Berechnungen von Johannes und Mazin [15] weisen jedoch darauf hin, dass die logarithmische Divergenz der nicht-wechselwirkenden elektronischen Suszeptibilität sehr fragil gegenüber Temperatur- und Lebenszeiteffekten, sowie geometrischen Abweichungen der Fermi-Fläche von perfekten Nesting-Bedingungen ist [siehe Abbildung 4.4]. In quasi-eindimensionalen Systemen treten Veränderungen (Wölbungen) der Fermi-Fläche naturgemäß auf, was auf die Wechselwirkung zwischen den 1D-Ketten zurückzuführen ist [79] [vgl. Abbildung 4.3]. Abbildung 4.4 zeigt Effekte verschiedener Abweichungen vom perfekten Peierls-Bild auf die Divergenz des Realteils der elektronischen Suszeptibilität $\chi'(\mathbf{q})$. Im idealen 1D-Fall bei $T = 0$ ergibt sich für $\chi'(\mathbf{q}_{LDW})/\chi'(0)$ ein unendlicher Wert. Für typische Fermi-Energien und $T = 10$ K [15], reduziert sich die Divergenz auf ein Maximum mit einer Erhöhung um einen Faktor von etwa vier, oberhalb der Basis-Linie der Suszeptibilität bei $\mathbf{q} \sim 0$. Effekte wie Temperatur, Streuung und nicht-ideale Nesting-Bedingungen, wie man sie in realen Materialien erwartet, reduzieren die Divergenz auf ein Linienprofil mit endlichem Maximalwert. In realistischen Situationen ist daher ein ausreichend starkes EPK-Matrixelement η_q [siehe Gleichung (4.1)] für einen LDW-Phasenübergang notwendig [77, 80].

In einem zweidimensionalen Metall ist die Fermi-Fläche im Allgemeinen nicht mehr plan. Der Absolutwert sowie die Position des Maximums der Suszeptibilität hängen dabei stark von den Nesting-Eigenschaften bzw. der Größe der parallelen Segmente und der Krümmung der Fermi-Fläche ab [81]. LDW-Schichtsysteme sind dafür bekannt, ein schwaches Maximum (verglichen mit quasi-1D Systemen) in einem ausgedehnten Wellenvektor-Bereich um das experimentell beobachtete \mathbf{q}_{LDW} auszubilden [15, 80, 82]. Aufgrund von nicht-perfektem Nesting kann außerdem die Wellenvektor-

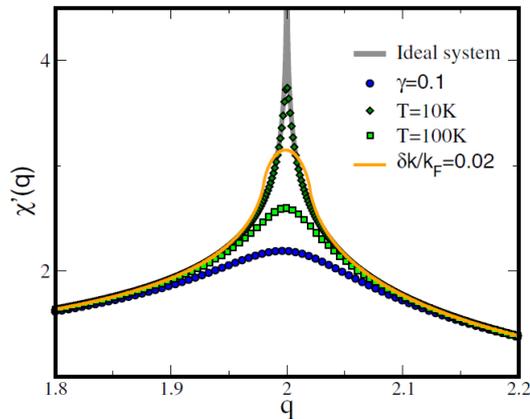


Abbildung 4.4: Berechnungen des Realteils der elektronischen Suszeptibilität $\chi'(\mathbf{q})$ [15] unter idealen 1D Bedingungen mit perfektem Nesting bei $T = 0$ (graue Linie) verglichen mit verschiedenen nicht-idealen Bedingungen: Betrachtung einer endlichen Lebenszeit (blau, γ entspricht Relaxationsrate), Annahme von Temperatureffekten (grün) und Berechnung für geometrische Abweichungen der Fermi-Fläche von perfekten Nesting-Bedingungen (gelb).

abhängigkeit des EPK-Matrixelements nicht mehr vernachlässigt werden [Gleichung (4.1)], was in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung ist.

4.1.3 Frühere Messungen der Phononen in LDW-Systemen

Obwohl die Ausbildung von LDW bereits seit den 1970er Jahren untersucht wird, findet man in der Literatur nur eine begrenzte Anzahl an detaillierten temperaturabhängigen Studien über das Verhalten der Soft-Mode. Die Herstellung geeigneter großer Proben für Neutronenstreu-Experimente war schwierig. $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.8}$ (KCP) [83], $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ (blaue Bronze) [84] und ZrTe_3 [79, 85] sind Beispiele für quasi 1D-Systeme, in welchen die Ausbildung einer LDW beobachtet wurde. Es vollzieht sich beim Wechsel von der Normalphase in den LDW-Zustand ein struktureller Phasenübergang zweiter Ordnung. Bei $T = T_{LDW}$ reduziert sich dabei die Energie der Soft-Mode auf $E = 0$ und das Phonon friert in die statische Verzerrung ein. In Abbildung 4.5 sind die Dispersionen der Soft-Mode am LDW-Phasenübergang für KCP [83] und ZrTe_3 [79, 85] dargestellt. Die EPK führt in beiden Materialien zu einer Renormierung (Absenkung) der Energien in einer scharf begrenzten “Kohn-Anomalie” [86]. Dieses Bild assoziiert den Phasenübergang der LDW mit der Nesting-Geometrie der elektronischen Struktur. Die Dispersion in KCP zeigt dabei eine ausgeprägte 1D-Anomalie bei $2\mathbf{k}_F$, die sich im gesamten reziproken Raum entlang der $(\xi, \xi, 2k_F)$ Linie ausbreitet [siehe Abbildung 4.5 (a)].

Im quasi 2D-Schichtsystem 2H-NbSe_2 beobachtet man in IXS-Messungen ebenfalls

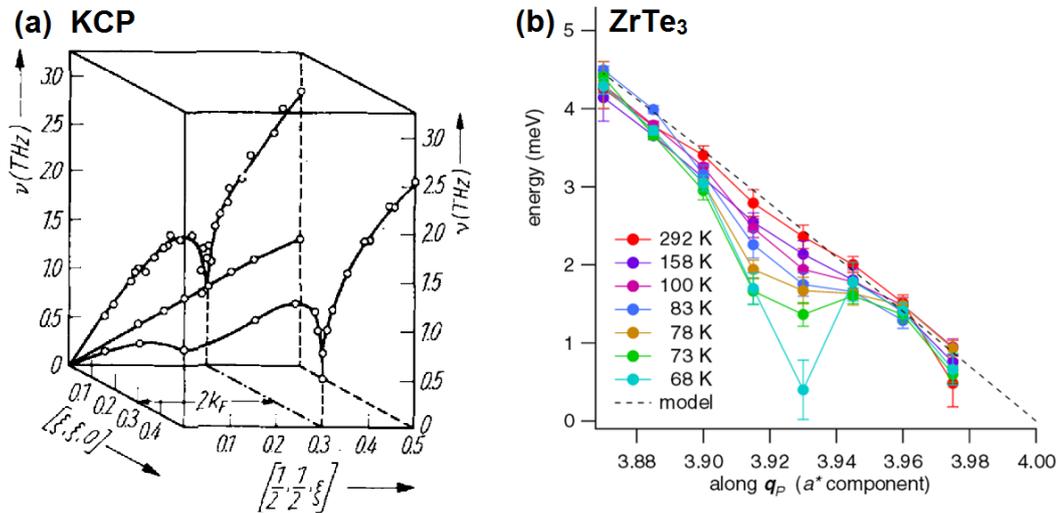


Abbildung 4.5: (a) INS Messungen der Dispersionsfläche von KCP mit [001] Polarisation in der (h, h, l) -Ebene, welche die 1D $2k_F$ -Anomalie bei Raumtemperatur zeigt. (aus [83]) (b) IXS-Messungen der Phononen-Dispersion von $(40\bar{1})$ in der Richtung von $\mathbf{q}_p = (0.07, 0, 0.333)$ bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs bei $T_p = T_{LDW} = 63$ K. (aus [85])

die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle [13]. Allerdings unterscheidet sich die Form der Kohn-Anomalie zu den quasi 1D-Systemen. Die Renormierung der Energien der Soft-Mode findet bei $T_{LDW} = 33$ K über einen großen Wellenvektorbereich statt [siehe Abbildung 4.6 (a)]. Die Kohn-Anomalie ist im Vergleich zu den 1D-Systemen verbreitert und nicht mehr scharf bei $\mathbf{q}_{LDW} = (0.325, 0, 0)$ lokalisiert. Man beobachtet zudem im \mathbf{q} -Bereich der Anomalie eine starke Zunahme der Linienbreite Γ [kleines Bild in Abbildung 4.6 (b) mit den zu (a) entsprechenden Farben]. Das Phonon friert in die periodische Gitterverzerrung ein, wenn das Dämpfungsverhältnis Γ/ω_0 (mit unrenormierter Frequenz ω_0) den kritischen Wert von $\Gamma/\omega_0 = 1$ erreicht. Die Soft-Mode erfährt demnach eine kritische Dämpfung im Bereich der Kohn-Anomalie [Abbildung 4.6 (b)] und die Energie reduziert sich bis auf $E = 0$ [Abbildung 4.6 (a)]. Nesting bzw. ein scharfes Linienprofil in der elektronischen Suszeptibilität χ kann

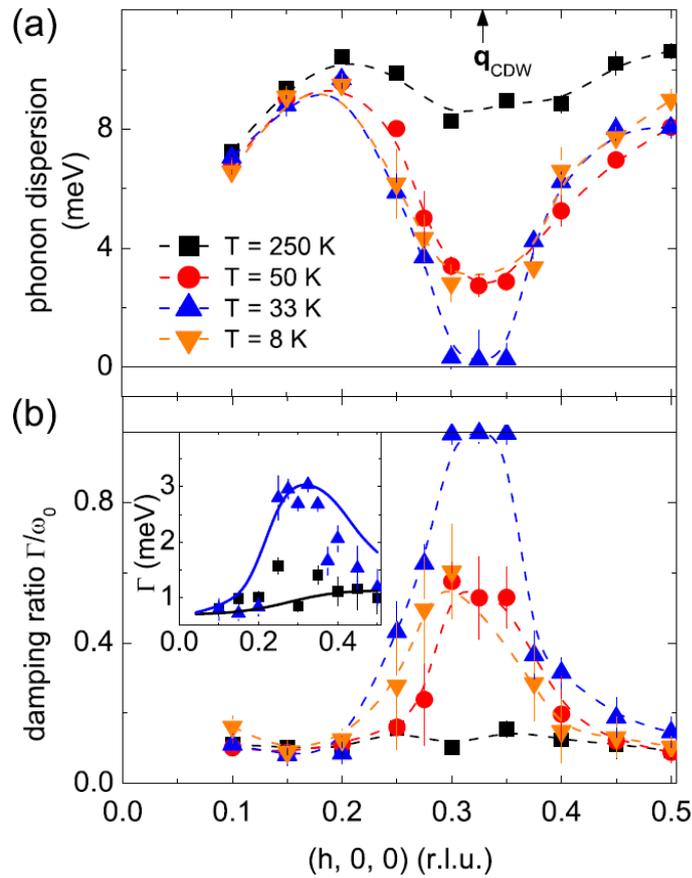


Abbildung 4.6: Phononen-Messungen mittels IXS an $2H\text{-NbSe}_2$, entnommen aus [13]. (a) Phononen-Dispersion und (b) Wellenvektorabhängigkeit des Dämpfungsverhältnisses Γ/ω_0 entlang $(h, 0, 0)$ für $T_{LDW} = 33$ K (blau) und Temperaturen ober- und unterhalb des LDW-Phasenübergangs. Im Einsatz von (b) ist die Wellenvektorabhängigkeit der Linienbreite dargestellt.

4 Gitterdynamische Untersuchung in den Seltenerd-Tritelluriden

allein nicht die Ursache für die breite Phononen-Anomalie sein. Die Autoren weisen durch Vergleich mit DFPT-Rechnungen nach, dass der Einfluss von χ auf den LDW-Phasenübergang gering ist und anstatt dessen primär die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements den LDW-Ordnungsvektor bestimmt und den Phasenübergang treibt.

4.2 Untersuchung der Phononen in den Seltenerd-Tritelluriden

Die Seltenerd-Tritelluride wurden als typische Fermi-Flächen-Nesting-Materialien angesehen [71, 72]. Die Berechnungen von Johannes und Mazin [15] haben jedoch gezeigt, dass die Erwartung eines komplett durch Nesting getriebenen LDW-Phasenübergangs in realen Materialien unrealistisch zu sein scheint. Eine Untersuchung der Phononen mittels Raman-Spektroskopie in ErTe_3 von Eiter et al. [74] scheinen dieses Bild zu unterstützen. Der berechnete Wellenvektor [15] mit der stärksten Tendenz zu Nesting stimmt nicht mit dem experimentell beobachteten LDW-Ordnungsvektor überein. Die Autoren haben den Einfluss einer anisotropen EPK vermutet.

Unser Plan war eine temperaturabhängige experimentelle Studie der Soft-Mode in den zu ErTe_3 verwandten Materialien TbTe_3 und DyTe_3 in der Nähe und direkt am LDW-Phasenübergang. Wir untersuchten dabei in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFPT) die Wellenvektorabhängigkeit der Energie und Linienbreite der Soft-Mode, um die Rolle des EPK-Matrixelements in Bezug auf den LDW-Phasenübergang zu bestimmen.

Die TbTe_3 - und DyTe_3 -Einkristalle mit den Dimensionen $\sim 1.5 \times 0.9 \times 0.12 \text{ mm}^3$ und $\sim 1.5 \times 1.2 \times 0.09 \text{ mm}^3$ wurden von P. Giraldo-Gallo (Geballe Laboratory for Advanced Physics and Department of Applied Physics, Stanford University) hergestellt [siehe Abbildung 4.7]. Die vertikale längere Kante entspricht in beiden Proben der Kristallachse entlang der [100]-Richtung, die horizontale Kante ist parallel zur [001]-Richtung.

4.2.1 Resultate für TbTe_3 (IXS)

Das IXS-Experiment wurde am inelastischen hochauflösenden Röntgen-Spektrometer XOR 30-ID (HERIX), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory durchgeführt. Wir führten Energie-Scans mit konstantem Impulsübertrag durch. Die Auswertung der Phononen mit gedämpften harmonischen Oszillator-Funktionen

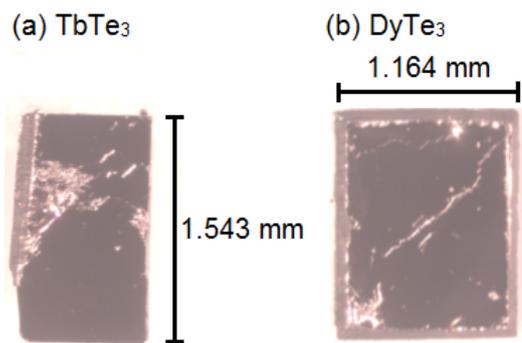


Abbildung 4.7: Bilder der (a) TbTe_3 (Dicke = 0.12 mm) und (b) DyTe_3 Proben (Dicke = 0.09 mm) aufgenommen unter einem Lichtmikroskop.

(siehe Kap. 3.2.1, S. 40), sowie die Fehlerbetrachtung (siehe Kap. 3.2.1, S. 41) wurde analog zum Kapitel 3 durchgeführt.

Abbildung 4.8 zeigt Rohdaten der IXS in TbTe_3 weit oberhalb des LDW-Phasenübergangs bei $T = 450$ K und bei der Übergangstemperatur $T = T_{LDW} = 330$ K. Entlang der $[001]$ -Richtung machen sich zwei Phononen-Zweige bei $\mathbf{Q} = (3, 1, l)$, $0.1 \leq l \leq 0.5$ mit hoher Zählrate bemerkbar. DFPT Berechnungen haben für diese Wellenvektoren maximale Phononen-Intensitäten vorausgesagt. Ein optischer Zweig startet bei 15 meV und endet mit zunehmendem l bei 13 meV. Zwischen $h = 0.25 - 0.35$ beobachten wir unter 10 meV eine hohe Streuintensität, welches in einem Minimum der Dispersion bei $l = 0.3$ maximal ist [Abbildung 4.8 (a)]. Diese Phononen-Mode ist die sogenannte “Soft-Mode” (genaue Definition erfolgt bei Beschreibung der Dispersion), welche bei $T = T_{LDW} = 330$ K eine starke Renormierung erfährt und auf $E = (1.2 \pm 1.0)$ meV abgesenkt wird [Abbildung 4.8 (b)]. Die Extrapolation der Dispersion für $h < 0.3$ und $h \geq 0.3$ ergibt ein Minimum der Dispersion bei $h = 0.295$, was sehr gut mit dem publizierten Ordnungs-Wellenvektor für TbTe_3 , $\mathbf{q}_{LDW} = (0, 0, 0.29)$ [87] (Diffraktions-Messungen) übereinstimmt. Im Gegensatz dazu beobachtet man keine anomalen Veränderungen des optischen Zweiges in diesem Temperaturbereich.

In Abbildung 4.9 sind die Energie-Scans bei $\mathbf{Q} = (3, 1, 0.3)$ für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Phononen wurden mit gedämpften harmonischen Oszillator-Funktionen angepasst und ausgewertet (blaue und schwarze Linien). Dabei wurde die intrinsische Linienbreite Γ des Phonons extrahiert, indem die Fit-Funktion mit der experimentellen Energie-Auflösung von 1.5 meV gefaltet wurde. Es ergeben sich Phononen-Energien von $\hbar\omega_q = \sqrt{\hbar^2\tilde{\omega}_q^2 - \Gamma^2}$ (unrenormierte Frequenz $\tilde{\omega}_q$). Innerhalb

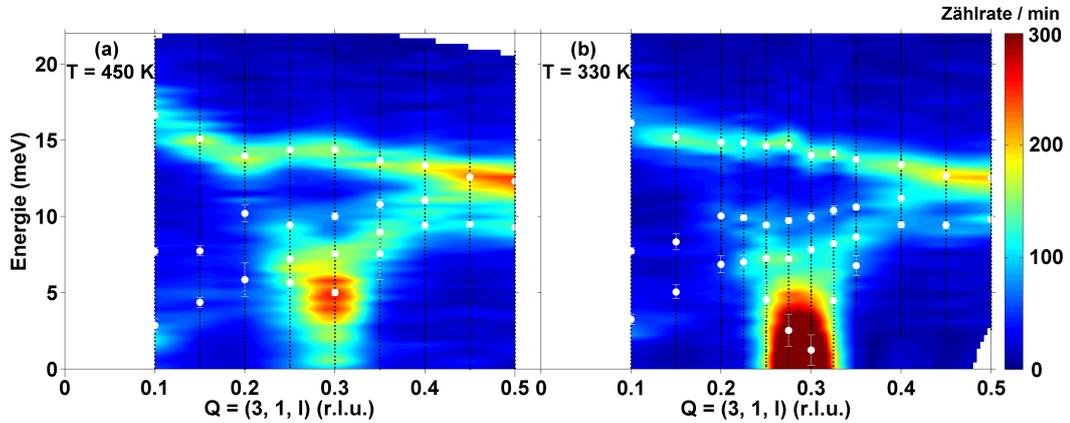


Abbildung 4.8: Gemessene Intensitätsverteilung (Farb-Code) der transversalen Phononen entlang der $[001]$ -Richtung bei (a) $T = 450$ K und (b) $T = T_{LDW} = 330$ K. Die schwarzen vertikalen gepunkteten Linien entsprechen den Energie-Scans bei $\mathbf{Q} = (3, 1, l)$ mit $0.1 \leq l \leq 0.5$. Die weißen Punkte entsprechen den aus dem Fit-Prozess entnommenen Phononen-Energien

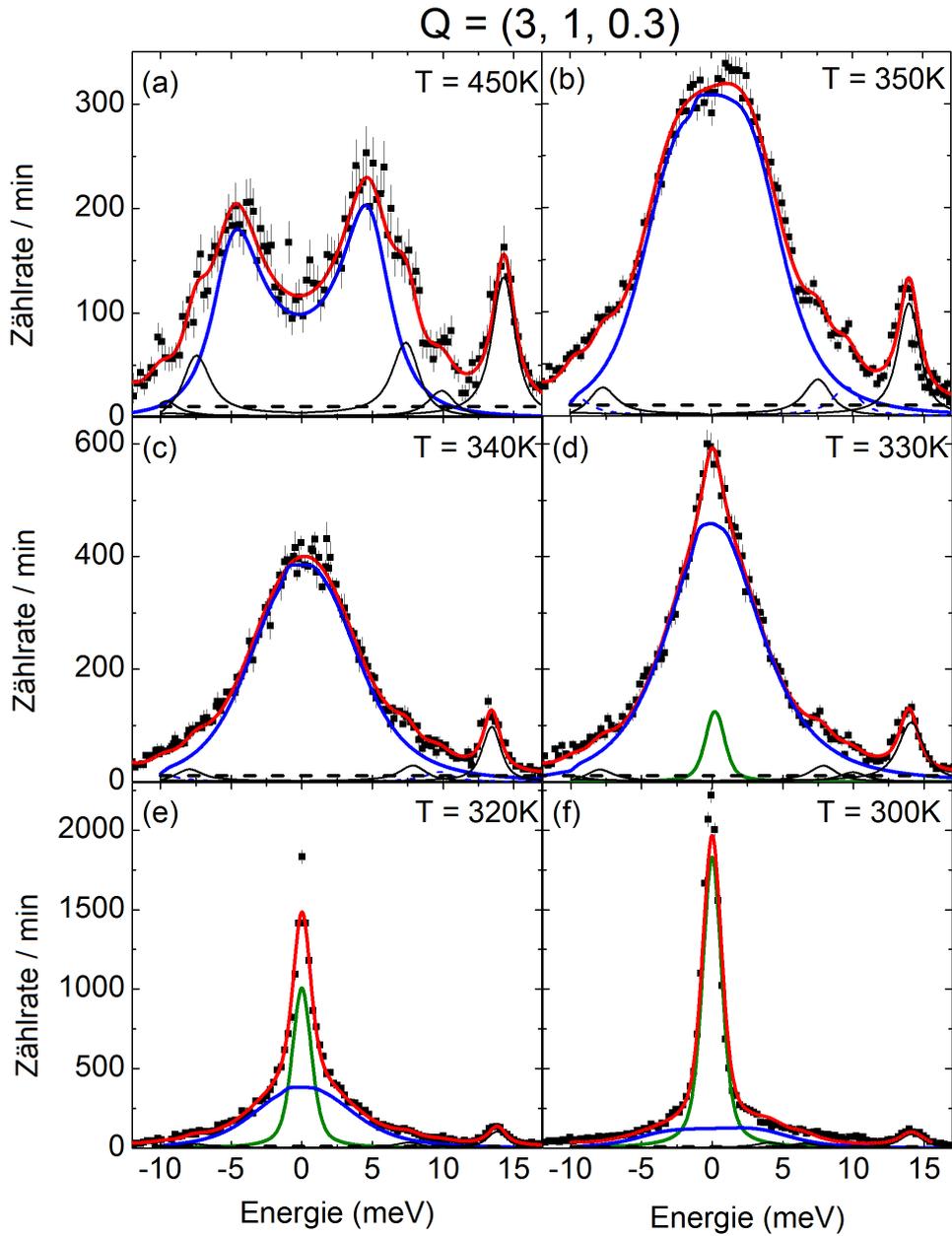


Abbildung 4.9: Energie-Scans von TbTe_3 bei $Q = (3, 1, 0.3)$ und $300 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$. Durchgezogene rote Linien entsprechen dem totalen Fit-Ergebnis, welches sich aus gedämpften harmonischen Oszillatoren für die Soft-Mode (inelastisch, blau), optischen Moden (inelastisch, schwarz), sowie einer Pseudo-Voigt Funktion (elastisch, grün) und dem Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) zusammensetzt. Die Linienform der Soft-Mode nähert sich bei stark zunehmender Dämpfung einer Lorentz-Funktion an (siehe $T \geq 350 \text{ K}$).

des Fehlerbalkens der Auflösung befindet man sich also beim LDW-Ordnungsvektor $\mathbf{q}_{LDW,1}$ [73, 87]. Bei hohen Temperaturen [Abbildungen 4.9 (a-d)] beobachtet man zwei Phononen-Moden mit geringer Zählrate zwischen 7.5 und 10 meV. Bei $T_{LDW} = 330$ K sind diese Moden kaum sichtbar da sie von der hohen Intensität der Soft-Mode (blaue Linie) überdeckt werden. Da wir keine besonderen Eigenschaften bei diesen Moden beobachten konnten beschränken wir die Diskussion auf die Eigenschaften der Soft-Mode und der optischen Mode bei höheren Energien, die als Referenz für ein vom Phasenübergang nicht beeinflusstes Verhalten dienen kann. Die Phononen-Mode mit der niedrigsten Energie ist die Soft-Mode. Bei $T = 450$ K beobachtet man klare Maxima im Streubild der Energien von $E = \pm(5.01 \pm 0.22)$ meV, die der Vernichtung bzw. Erzeugung eines Phonons entsprechen. Die Soft-Mode erfährt eine starke Reduktion der Energie von $E = (5.01 \pm 0.22)$ meV auf $E = (1.2 \pm 1.0)$ meV, wenn man von 450 K [Abbildung 4.9 (a)] auf $T_{LDW} = 330$ K [Abbildung 4.9 (d)] abkühlt. Dabei beobachtet man für $T \leq 350$ K nur noch ein Maximum bei $E = 0$, da die Soft-Mode zu deutlich kleineren Energien verschoben ist und gleichzeitig die Linienbreite stark zunimmt. Die Zählrate der Soft-Mode nimmt mit fallender Temperatur zu und ab $T = 330$ K erscheint der LDW-Überstruktureflex (grün). Für tiefere Temperaturen wird das elastische Signal zunehmend stärker und dominiert das Spektrum für $T \leq 320$ K [Abbildungen 4.9 (e-f)].

Die gemessene Dispersion bei $T_{LDW} = 330$ K ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Wir sehen mehrere Zweige: bei einer Energie von 16 meV nahe dem Zonenzentrum bis 12.5 meV an der Zonengrenze zeigt ein optischer Zweig, der auch in den Rohdaten [Abbildung 4.8] klar sichtbar ist, eine leicht abfallende Dispersion, wenn man sich dem Zonenrand nähert. Zweige, die bei 3 meV bzw. 8 meV bei $l = 0.1$ lokalisiert sind, zeigen eine leichte Zunahme der Energien bis zur Zonengrenze. Eine stark anomale Wellenvektorabhängigkeit sehen wir in einem zusätzlichen Zweig, aber nur für $l \geq 0.25$ mit einem Minimum $E = (1.2 \pm 1.0)$ meV bei $l = 0.3$. Dies ist die Dispersion der schon in Zusammenhang mit Abbildung 4.9 besprochenen Soft-Mode (rot). Im Weiteren werden wir uns auf den Vergleich mit den Eigenschaften der hochenergetischen optischen Mode beschäftigen (blau). Im Vergleich zu den in Kap. 4.1.3 besprochenen quasi-1D Materialien zeigt TbTe_3 eine deutlich breitere Phononen-Anomalie bei der Phasenübergangstemperatur. In Abbildung 4.11 ist die Temperaturabhängigkeit von Energie und Linienbreite der Soft- und optischen Mode dargestellt. Die stärkste Reduktion der Energien [Abbildung 4.11 (a)], sowie die stärkste Verbreiterung der Linienform der Soft-Mode (rot) findet bei $T_{LDW} = 330$ K statt. Die Energien und Linienbreiten der optischen Mode (blau) zeigen keine besondere Temperaturabhängigkeit, wenn man sich der Phasenübergangstemperatur nähert. Die Fehlerbalken enthalten in gleicher Weise wie bei den Manganaten (siehe Kap. 3.2.1, S. 41) einen zusätzlichen Beitrag zum statistischen Fehlerbalken durch die Fehler-Abschätzung des Untergrundes.

Für eine detailliertere Analyse wurden Rechnungen für die Gitterdynamik mittels störungstheoretischer Dichtefunktional-Theorie (DFPT für density functional perturbation theory) von Rolf Heid (Karlsruhe Institut der Technologie, Institut für Festkörperphysik) durchgeführt [36, 41, 88]. Um typische Probleme der DFPT bei der Be-

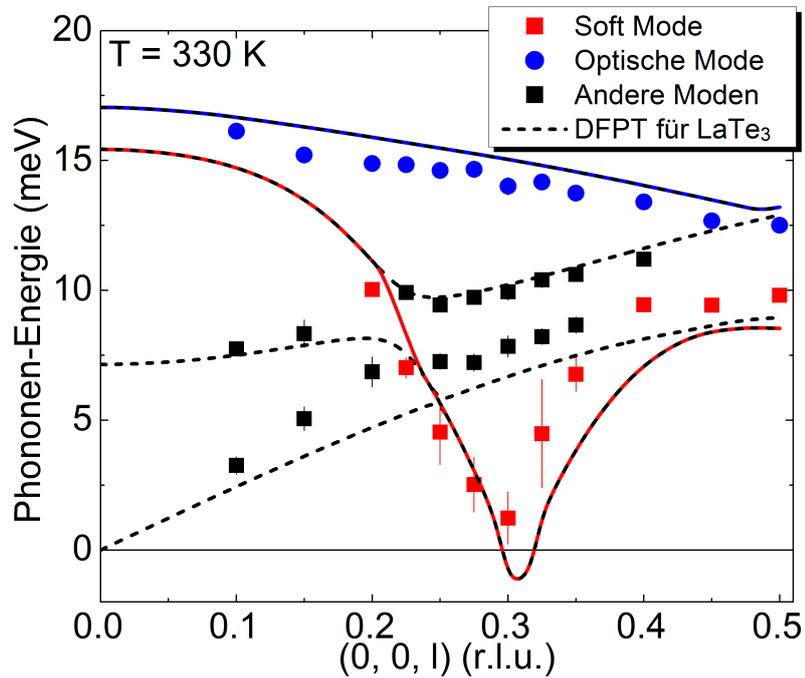


Abbildung 4.10: Vergleich zwischen berechneten (gestrichelte Linien) und beobachteten ($T = 330$ K) Energien der transversalen Phononen-Moden entlang der $[001]$ -Richtung in TbTe_3 . Der Verlauf der Soft-Mode ist durch die rote durchgezogene Linie hervorgehoben (siehe Text). Die optische Mode mit hoher Zählrate ist blau gekennzeichnet.

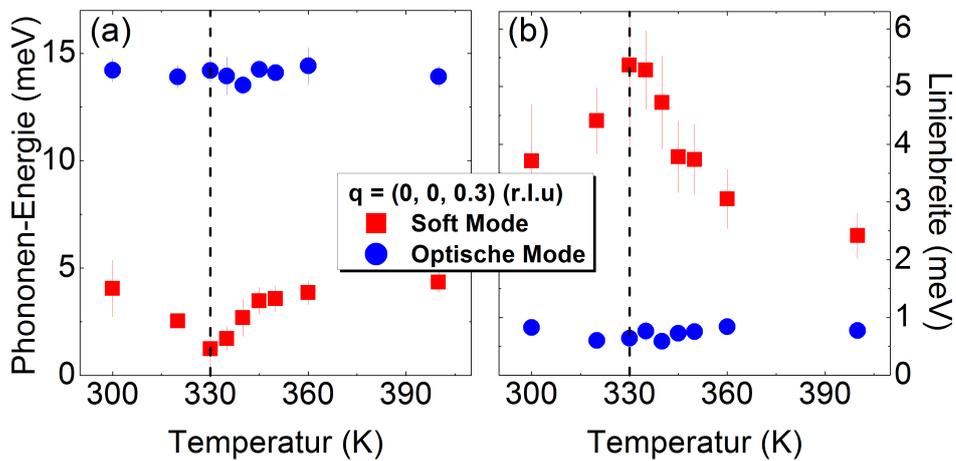


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der Phononen-Energie und Linibreite für die Soft- (rot) und optische (blau) Mode bei $\mathbf{q} = (0, 0, 0.3)$. Die vertikale gestrichelte Linie markiert $T_{LDW} = 330$ K.

schreibung von f -Elektron-Zuständen zu vermeiden wurden Rechnungen für LaTe_3 durchgeführt. In den Rechnungen wurde die orthorhombische Hochtemperatur-Struktur ($T > T_{LDW}$) verwendet und dabei die La-Masse durch die Tb-Masse ersetzt. Verschiedene Arbeiten [15, 71, 72, 89] zeigen, dass die $4f$ -Elektronen keinen entscheidenden Einfluss auf die Physik der LDW in den Seltenerd-Tritelluriden haben, da deren elektronische Zustände gegenüber der Fermi-Energie verschoben sind.

Die berechnete Dispersion in Abbildung 4.10 ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Daten bei T_{LDW} . Die DFPT-Rechnungen sagen die Position der strukturellen Instabilität für $\mathbf{q} \approx \mathbf{q}_{LDW}$ voraus. Bei $l = 0.3$ werden die berechneten Energien imaginär (vereinfacht als negative Energien dargestellt), was ein Anzeichen für eine strukturelle Instabilität ist. Das bestätigt die Annahme, dass die $4f$ -Zustände in TbTe_3 für die LDW-Formierung nicht relevant sind, was in guter Übereinstimmung mit bisherigen Darstellungen ist [15, 71, 72, 89]. Die berechneten Zählraten der Phononen-Moden für $\mathbf{Q} = (3, 1, l)$, $0.1 \leq l \leq 0.5$ stimmen gut mit den IXS-Daten überein. Der Phononen-Strukturfaktor für bestimmte Wellenvektoren hängt sehr sensibel von einer korrekten Beschreibung des zugehörigen atomaren Auslenkungsmusters ab. Wegen der offensichtlich guten Beschreibung der Soft-Mode durch die DFPT, können wir dieselbe benutzen, um dem Charakter der Soft-Mode entlang der [001]-Richtung zu identifizieren. Aus den DFPT-Rechnungen erhalten wir die Linienbreiten der Phononen. Erhöhte Linienbreiten deuten den Soft-Moden-Charakter an. Es ergibt sich folgende Dispersion für die Soft-Mode: Am Zonenzentrum startet die Dispersion der Soft-Mode bei etwa 15 meV, ist aber in unseren Messungen bei $\mathbf{Q} = (3, 1, l)$ auf Grund eines verschwindenden Strukturfaktors für $l \leq 0.15$ nicht messbar. Man beobachtet mit zunehmendem l eine Reduktion der Energien der Soft-Mode. Bei $\mathbf{q}_{SM} = (0, 0, 0.307)$ wird die Energie minimal. Wenn man weiter zum Zonenrand geht, nehmen die Energien der Soft-Mode wieder zu. Man beobachtet einen Austausch der Eigenvektoren (Anti-crossing) zwischen der Soft-Mode und einer optischen sowie einer akustischen Mode gleicher Symmetrie ober- und unterhalb von $E \approx 7.5$ meV. Diese beschriebene Linie ist rot markiert in Abbildung 4.10. Wir werden im Weiteren diesen Verlauf des Charakters der Soft-Mode als die zugehörige Dispersion bezeichnen. Die berechnete Dispersion des optischen Phonons bei hohen Energien (blau) ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

In der von Chan und Heine vorgestellten Theorie [12] sind die Phononen-Eigenschaften direkt mit den elektronischen Eigenschaften über den Realteil $\chi'(\mathbf{q})$ und Imaginärteil $\chi''(\mathbf{q})$ der elektronischen Suszeptibilität verknüpft (siehe Kap. 4.1.2, S. 71). $\chi'(\mathbf{q})$ ist für die Phasenverschiebung verantwortlich und wird daher hauptsächlich in der Renormierung der Phononen-Energie reflektiert. $\chi''(\mathbf{q})$ beschreibt Absorptionsvorgänge und ist in erster Näherung proportional zum elektronischen Beitrag zur Phononen-Linienbreite, welche die durch EPK reduzierte Lebenszeit widerspiegelt. $\chi'(\mathbf{q})$ und $\chi''(\mathbf{q})$ sind über die Kramers-Kronig-Relation [90] miteinander verknüpft. In den DFPT-Berechnungen wird $\chi'(\mathbf{q})$ im statischen Grenzfall ($E \sim 0$) und $\chi''(\mathbf{q})$ an der Stelle der Phononen-Energie betrachtet. Da die DFPT-Rechnungen nicht die volle Energieabhängigkeit enthalten, können wir die Kramers-Kronig-Relation

nicht überprüfen. Aus den DFPT-Berechnungen können wir den elektronischen Beitrag zur Phononen-Linienbreite und den Phasenraum für Streuprozesse für einen gegebenen Phononen-Wellenvektor (eJDOS für electronic joint density of states) extrahieren. Die eJDOS ist proportional zu $\chi''(\mathbf{q})$. Man kann demnach mit Hilfe der eJDOS die Tendenz zu Fermi-Flächen-Nesting abschätzen. Abbildung 4.12 (a) zeigt die DFPT-Berechnungen der eJDOS (schwarz) sowie die reproduzierten Daten von $\chi'(\mathbf{q})$ (rot) und $\chi''(\mathbf{q})$ (blau) aus der Publikation von Johannes und Mazin [15]. Die Positionen der Maxima von $\chi'(\mathbf{q})$ und $\chi''(\mathbf{q})$ liegen beide etwa bei $l = 0.24$. Die Maxima von eJDOS aus unserer Arbeit und $\chi''(\mathbf{q})$ aus [15] liegen praktisch bei der gleichen Wellenvektor-Position und bestätigen eine gute Übereinstimmung der beiden Berechnungen. Die Stärke der Phononen-Renormierung ist nach Gleichung (4.1) proportional zum Produkt $\eta_q^2 \cdot \chi(\mathbf{q})$. Die Position des Minimums der berechneten Soft-Mode [\mathbf{q}_{SM} in Abbildung 4.12 (a)] und die Maxima von $\chi'(\mathbf{q})$ und $\chi''(\mathbf{q})$ sind

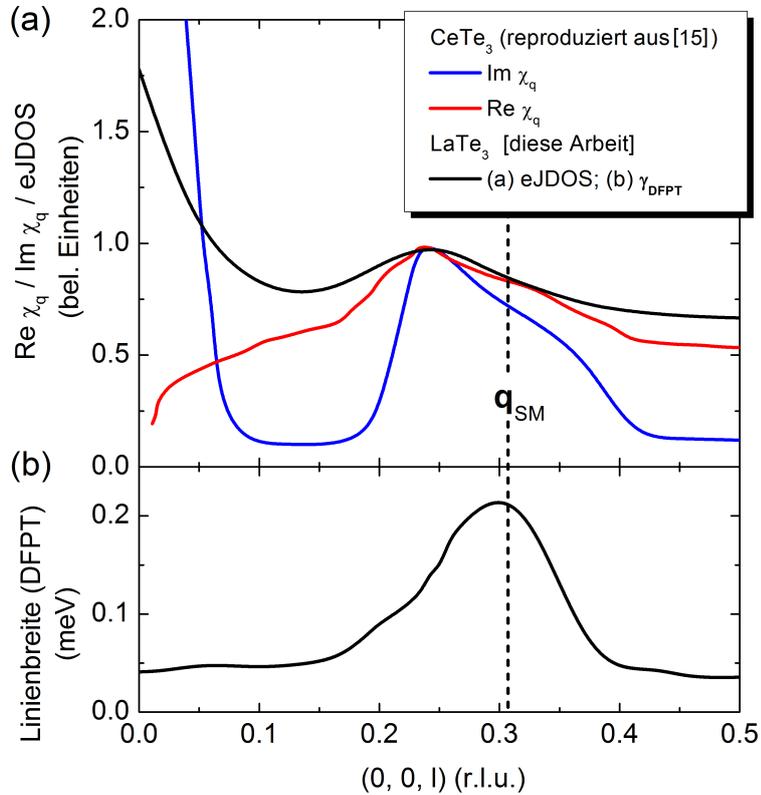


Abbildung 4.12: (a) Vergleich des berechneten Real- und Imaginärteils der nicht-wechselwirkenden elektronischen Suszeptibilität χ_q für CeTe_3 , entnommen aus [15], und der elektronischen Zustandsdichte (eJDOS) der DFPT-Rechnung aus dieser Arbeit. Die vertikale Linie markiert die aus den DFPT-Rechnungen extrahierte Position des Minimums der Soft-Mode. (b) Wellenvektorabhängige Linienbreite aus DFPT-Berechnungen

offensichtlich nicht an der gleichen Stelle. Deshalb muss die beobachtete Abweichung aufgrund eines stark wellenvektorabhängigen EPK-Matrixelements $\eta_{\mathbf{q}}$ entstehen. In Abbildung 4.12 (b) sind die DFPT-Berechnungen des elektronischen Beitrages zur Phononen-Linienbreite γ_{DFPT} dargestellt. Die Wellenvektorabhängigkeit von γ_{DFPT} spiegelt sehr gut die Position des Minimums der Soft-Mode bei \mathbf{q}_{SM} wider. Offensichtlich sind aber die Wellenvektorpositionen der Maxima von γ_{DFPT} und eJDOS deutlich versetzt [vgl. schwarze Linien in Abbildungen 4.12 (a-b)]. Die Linienbreite γ_{DFPT} wird mit folgender Formel berechnet (aus [91]):

$$\gamma_{DFPT} = \gamma_{\mathbf{q}\lambda} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\lambda} \sum_{k\nu\nu'} |\eta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu',k\nu}^{\mathbf{q}\lambda}|^2 \cdot \delta(E_{k\nu} - E_F) \cdot \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} - E_F) \quad (4.2)$$

In dieser Gleichung entspricht $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ der Phononen-Frequenz mit Wellenvektorabhängigkeit \mathbf{q} und dem Zweigindex λ . ν und ν' entsprechen elektronischen Bandindizes, vor bzw. nach dem Streuprozess. $\eta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu',k\nu}^{\mathbf{q}\lambda} = \eta_{\mathbf{q}}$ ist das EPK-Matrixelement. Wenn man unter Vernachlässigung des EPK-Matrixelements über die Delta-Funktionen summiert erhält man den Phasenraum für Streuprozesse für einen bestimmten Phononen-Wellenvektor \mathbf{q} (eJDOS). Dabei werden näherungsweise elastische Prozesse zwischen Phonon und Elektron an der Fermi-Energie betrachtet ($E_{Phonon} \ll E_{Elektron}$). γ_{DFPT} ist demnach proportional zur eJDOS, gewichtet mit

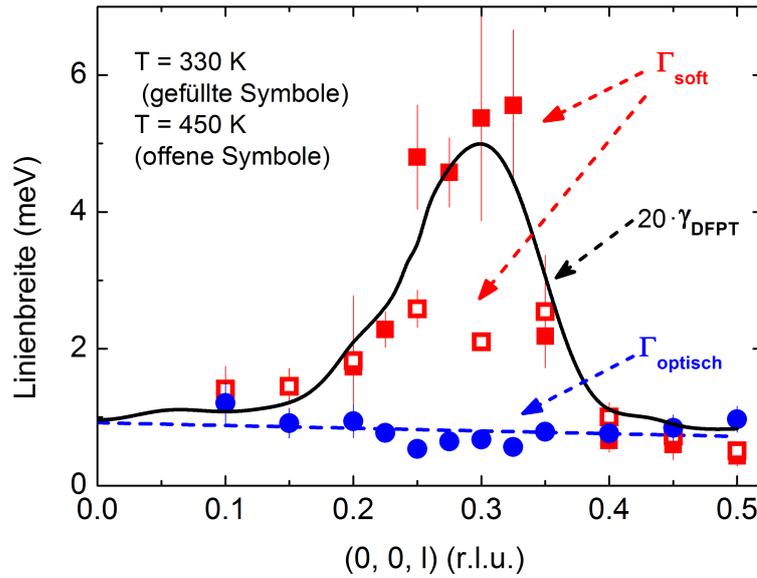


Abbildung 4.13: Wellenvektorabhängige Linienbreiten der Soft-Mode Γ_{soft} (rote Quadrate) und optischen Mode $\Gamma_{optisch}$ (blaue Kreise) bei $T_{LDW} = 330$ K. Die offenen Quadrate sind die Werte der optischen Mode bei $T = 450$ K. Die schwarze Linie repräsentiert DFPT-Rechnungen der Linienbreite der Soft-Mode. Zum Vergleich wurde die berechnete Linienbreite um die blaue gestrichelte Linie verschoben (linearer Fit der Linienbreiten des optischen Phonons) und mit einem Faktor von 20 skaliert (siehe Text).

η_q . Da die Wellenvektorabhängigkeiten von γ_{DFPT} [Abbildung 4.12 (b)] und eJDOS [Abbildung 4.12 (a)] nicht übereinstimmen, muss das EPK-Matrixelement η_q einen entscheidenden Einfluss haben.

Die experimentellen Linienbreiten für die Soft Mode Γ_{soft} und optische Mode $\Gamma_{optisch}$ sind in Abbildung 4.13 dargestellt. In der Soft-Mode (rot) beobachtet man einen starken Anstieg der Linienbreite für $0.25 \leq l \leq 0.35$, wenn man von $T = 450$ K (offene Quadrate) auf $T_{LDW} = 330$ K abkühlt. Im selben Wellenvektorbereich werden ebenfalls die stärksten Renormierungseffekte auf die Energien beobachtet [vgl. Abbildung 4.10]. Die schwarze Linie entspricht der mit DFPT berechneten Linienbreite γ_{DFPT} , welche mit einem Skalierungsfaktor an die experimentellen Werten angepasst wurde. Die Wellenvektorabhängigkeit der Linienbreite zeigt für die Soft-Mode eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Quantitativ unterschätzen die DFPT-Rechnungen jedoch die experimentellen Linienbreiten Γ um einen Faktor von 20. Dieser Umstand wird ausführlich in der Diskussion besprochen.

4.2.2 Resultate für DyTe₃ (IXS)

Die Messungen in TbTe₃ haben eine weitere Untersuchung von DyTe₃ motiviert, in dem qualitativ die gleichen Renormierungs-Effekte auf die Phononen erwartet und auch gefunden wurden. Die Dispersion und die Wellenvektorabhängigkeiten der Linienbreiten in DyTe₃ liefern sehr ähnliche Ergebnisse, wie sie in TbTe₃ beobachtet werden. Die Messungen von DyTe₃ dienen deshalb als Ergänzung zu den Resultaten in TbTe₃. Die Experimente wurden mit den inelastischen hochauflösenden Röntgenspektrometern XOR 30-ID / 3-ID (HERIX), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory durchgeführt. Wir legten den Schwerpunkt unserer Messungen in DyTe₃ auf den LDW-Phasenübergang bei $T_{LDW,1} = 315$ K ($T_{LDW,2} = 50$ K) [73]. Die Messung erfolgte mit Energie-Scans und die Phononen wurden mit gedämpften harmonische Oszillator-Funktionen gefittet. Die DFPT-Rechnungen für LaTe₃ sind die selben wie in Kap. 4.2.1 (La-Masse durch Dy-Masse ersetzt).

In Abbildungen 4.14 (a-d) sind die Energie-Scans bei $\mathbf{Q} = (1, 1, 0.3)$ für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Hauptintensität verteilt sich bei DyTe₃ wie in TbTe₃ auf die Soft-Mode und die optische Mode bei $E \approx 15$ meV. Zwischen 7.5 und 10 meV macht sich eine Phononen-Mode mit schwachem Strukturfaktor bemerkbar. Die Soft-Mode zeigt eine Reduzierung der Energie von $E = (4.78 \pm 0.51)$ meV auf $E = (2.0 \pm 1.4)$ meV, wenn man von $T = 400$ K auf $T = 315$ K abkühlt. Bei $T = 315$ K = T_{LDW} wird zum ersten Mal der LDW-Überstruktureflex beobachtet [grüne Linie Abbildung 4.14 (c)], welcher mit abnehmender Temperatur weiter an Intensität gewinnt [Abbildung 4.14 (d)].

In Abbildung 4.14 (e) ist die gemessene Dispersion für DyTe₃ bei $T_{LDW,1} = 315$ K dargestellt, welche stark an die Dispersion in TbTe₃ am LDW-Phasenübergang erinnert [Abbildung 4.10]. Ein optischer Zweig startet bei 16 meV nahe dem Zonenzentrum und zeigt eine leichte Abnahme der Energie auf 12.5 meV bis zur Zonen- grenze. Bei $l = 0.1$ werden zwei Zweige bei 3 meV und 7.5 meV beobachtet, welche bis $l = 0.25$ eine leichte Zunahme der Energie erfahren. Für $l \geq 0.3$ ist bis zum

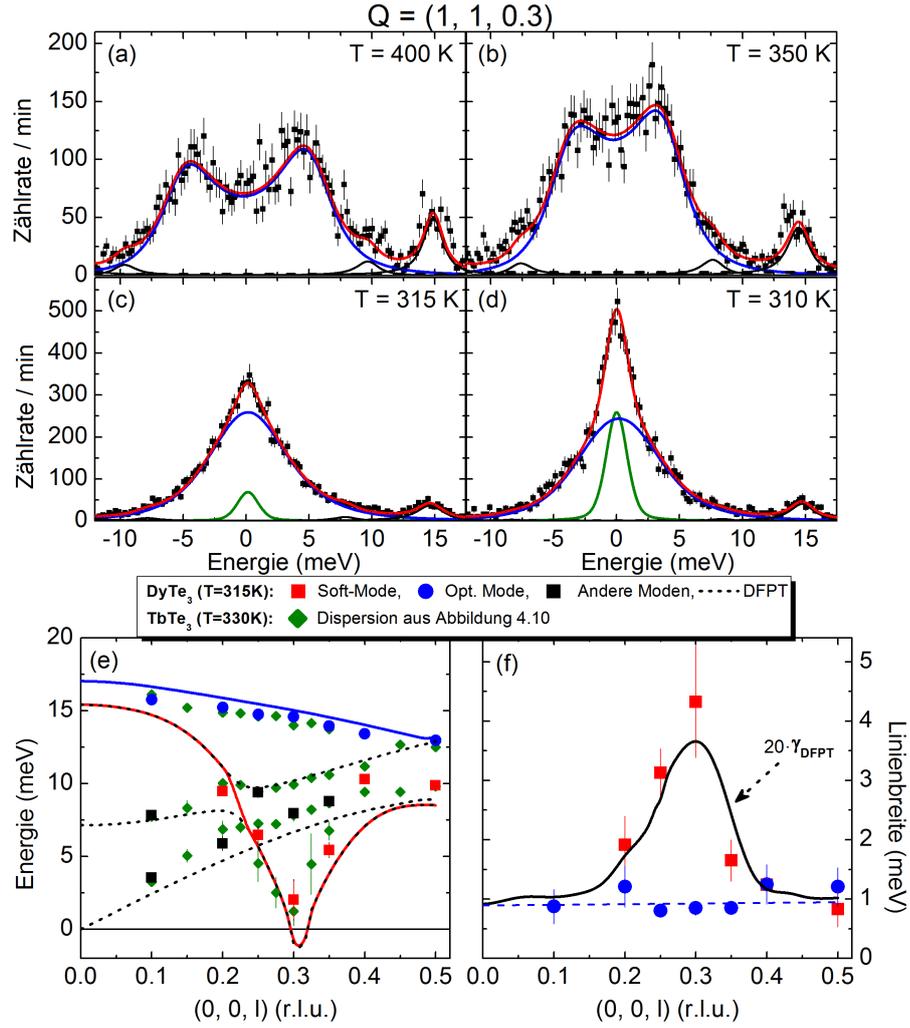


Abbildung 4.14: (a-d) Energie-Scans von DyTe₃ bei $Q = (1, 1, 0.3)$ im Temperaturbereich $310 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$. Durchgezogene rote Linien entsprechen dem totalen Fit-Ergebnis, welches sich aus gedämpften harmonischen Oszillatoren für die Soft-Mode (inelastisch, blau) und optischen Moden (inelastisch, schwarz), sowie einer Pseudo-Voigt Funktion (elastisch, grün) und dem Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) zusammensetzt. (e) Vergleich zwischen berechneten (gestrichelte Linien) und beobachteten ($T = 315 \text{ K}$) Energien der transversalen Phononen-Mode entlang der [001]-Richtung. Die Soft-Mode, welche renormierte Energien zeigt, ist in rot dargestellt, die optische Mode mit hoher Zählrate ist blau gekennzeichnet. Die Dispersion von TbTe₃ bei $T = 330 \text{ K}$ ist grün dargestellt. (f) Wellenvektorabhängige Linienbreiten der Soft-Mode (rote Quadrate) und optischen Mode (blaue Kreise) bei $T_{LDW,1} = 315 \text{ K}$. Die schwarze Linie repräsentiert DFPT-Rechnungen der Linienbreite der Soft-Mode. Zum Vergleich wurde die berechnete Linienbreite um die blaue Linie verschoben (linearer Fit des optischen Phononenzweiges) und skaliert (Faktor 20).

4.2 Untersuchung der Phononen in den Seltenerd-Tritelluriden

Zonenrand auf Grund der schwachen Strukturaktoren in beiden Zweigen nur deren überlagerte Intensität erkennbar. Der zusätzliche Zweig ($h \geq 0.3$) mit einer anomalen Wellenvektorabhängigkeit mit dem Minimum $E = (2.0 \pm 1.4)$ meV bei $h = 0.3$ wird als die Soft-Mode (rot) identifiziert.

Die DFPT-Berechnungen der Dispersion sind mit den experimentellen Daten bei $T_{LDW,1} = 315$ K in guter Übereinstimmung. Der berechnete Ordnungswellenvektor stimmt gut mit unseren Beobachtungen überein, welche die stärkste Reduzierung auf $E = (2.0 \pm 1.4)$ meV bei $l = 0.3$ zeigt. Die experimentellen Daten des optischen Phonons bei hohen Energien (blau) sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der berechneten Dispersion.

Analog zur Auswertung der Phononen-Linienbreite in TbTe_3 , finden wir auch in DyTe_3 eine qualitativ gute Übereinstimmung mit der DFPT-Rechnung [siehe Abbildung 4.14 (f)]. Die optische Mode zeigt innerhalb des Fehlerbalkens in der gesamten Brillouin-Zone keine ungewöhnlichen Änderungen in der Linienbreite. Die DFPT-Rechnungen unterschätzen auch hier die beobachteten Werte der Linienbreite etwa um einen Faktor von 20 (siehe Diskussion).

4.3 Diskussion

Brouet et al. [71] führten eine detaillierte Untersuchung mittels ARPES-Messungen und Berechnungen der elektronischen Bandstruktur in verschiedenen Seltenerd-Tritelluriden, inklusive TbTe_3 und DyTe_3 , durch. Mit ARPES kann die Energie-Impulsbeziehung der Elektronen im Festkörper gemessen werden, daher ist es möglich die Bandstruktur, sowie die Fermi-Fläche zu bestimmen. Die Autoren beobachteten beim Übergang in einen inkommensurablen LDW-Zustand die Öffnung einer großen Energielücke (~ 0.4 eV), welche in der Region der Fermi-Fläche mit den optimalen Nesting-Bedingungen in Erscheinung tritt. Ihre Analyse ergab für die Familie der Seltenerd-Tritelluride das Bild von klassischen Peierls-LDW Systemen, bei welchen Fermi-Flächen-Nesting zur Ausbildung einer inkommensurablen LDW führt, obwohl es sich um quasi-2D Materialien handelt.

Die theoretische Untersuchung der Fermi-Fläche in Kombination mit Positron-Absorptions-Messungen in LuTe_3 und GdTe_3 von Laverock et al. [72] ergab ebenfalls, dass die Struktur der Fermi-Fläche große parallele Bereiche aufweist und sie daher optimale Bedingungen für Nesting bietet.

Die Analyse von Johannes und Mazin [15] hat allerdings gezeigt, dass in realen Materialien perfekte Nesting-Bedingungen (mit entsprechender Divergenz in elektronischer Suszeptibilität) sehr leicht durch Effekte wie Temperatur, Streuung und Veränderungen in der Geometrie der Fermi-Fläche zerstört werden können und damit das Peierls-Bild in den meisten Fällen unrealistisch zu sein scheint (siehe Kap. 4.1.2, S. 72 und Abbildung 4.4). Die Autoren führten Berechnungen der elektronischen Suszeptibilität für CeTe_3 durch. Die Ergebnisse für den Imaginärteil $\chi''(\mathbf{q})$ und Realteil $\chi'(\mathbf{q})$ sind in Abbildungen 4.15 (a-b) dargestellt [Daten für Abbildung

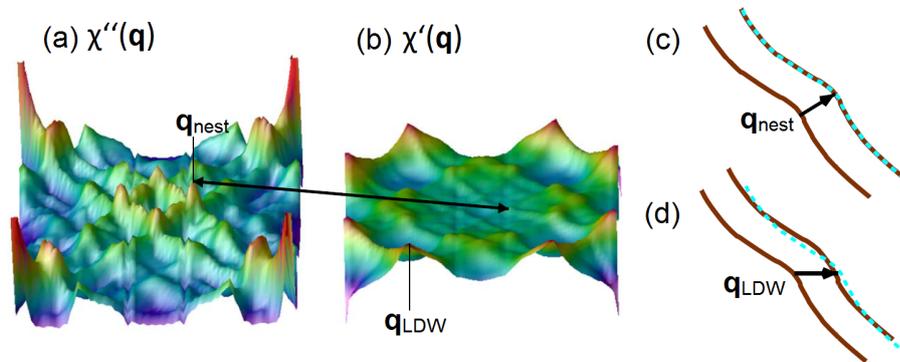


Abbildung 4.15: (a) Imaginärteil $\chi''(\mathbf{q})$ und (b) Realteil $\chi'(\mathbf{q})$ der elektronischen Suszeptibilität als Funktion von q_x , q_y mit $q_z = 0$. Der Pfeil verbindet das stärkste Signal im Imaginärteil, lokalisiert bei q_{nest} , mit der entsprechenden Position im Realteil. (c) Quasi-1D Fermi-Bänder mit Verschiebung entlang q_{nest} (gestrichelte Linie entspricht verschobenem Fermi-Band) produziert perfektes Nesting (d) Verschiebung entlang des beobachteten LDW-Wellenvektors in q_{LDW} -Richtung produziert kein perfektes Nesting. (Abb. aus [15])

4.12 (a) wurden von diesen Berechnungen extrahiert]. Für $\chi''(\mathbf{q})$ [Abbildung 4.15 (a)] wird eine starke Tendenz zu Nesting bei \mathbf{q}_{nest} beobachtet. Im Bild von Peierls müsste sich das vom Nesting abgeleitete Maximum im Imaginärteil $\chi''(\mathbf{q})$ beim selben Wellenvektor in den Realteil $\chi'(\mathbf{q})$ übertragen (Kramers-Kronig-Relation [90]), da $\chi'(\mathbf{q})$ die Stabilität des elektronischen Subsystems definiert [15] und nur dann eine Divergenz in der kompletten Suszeptibilität produziert werden könnte. Doch die Wellenvektorposition mit dem stärksten Nesting in $\chi''(\mathbf{q})$ ist weit entfernt von \mathbf{q}_{LDW} . Man beobachtet kein entsprechendes Maximum in $\chi'(\mathbf{q})$ (siehe Pfeil). In den Berechnungen von Johannes und Mazin ergibt sich ein LDW-Ordnungswellenvektor bei $\mathbf{q}_{LDW} = (0, 0, 0.24)$. In der Nähe von $\mathbf{q}_{LDW} = (0, 0, 0.24)$ findet man in $\chi''(\mathbf{q})$ Maxima, welche allerdings schwächer als bei \mathbf{q}_{nest} sind und daher eine kleinere Tendenz zu Nesting aufweisen. Die Autoren vermuten, dass Beiträge, die von Zuständen fernab der Fermi-Energie kommen, diese schwachen Maxima verstärken, was letztendlich zur starken Erhöhung in $\chi'(\mathbf{q})$ bei \mathbf{q}_{LDW} führt. Für eine klarere Darstellung sind in Abbildungen 4.15 (c-d) quasi-1D Bänder dargestellt, die von der Fermi-Fläche extrahiert wurden. Abbildung 4.15 (c) zeigt Fermi-Flächen-Nesting zwischen zwei quasi 1D Bändern entlang \mathbf{q}_{nest} , was scharfe Nesting-Maxima in $\chi''(\mathbf{q})$ produziert, die aber weit entfernt von \mathbf{q}_{LDW} erscheinen. Der LDW-Wellenvektor \mathbf{q}_{LDW} zeigt eine große Abweichung zu \mathbf{q}_{nest} [Abbildung 4.15 (d)] und produziert dabei kein perfektes Nesting. Nesting allein kann deshalb nicht die Periodizität der LDW erklären. Hinzu kommt, dass der von Johannes und Mazin berechnete LDW-Ordnungswellenvektor anscheinend die Periodizität der LDW nicht korrekt beschreibt. Man hat in CeTe_3 den Ordnungswellenvektor bei $\mathbf{q}_{LDW} = (0, 0, 0.28)$ [92] experimentell beobachtet. Im Nachhinein zeigt dies, dass die von [15] berechneten elektronischen Eigenschaften allein den Ordnungswellenvektor der LDW nicht ausreichend beschreiben können, was auf den möglichen Einfluss der Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements hinweist.

Die Untersuchung von ErTe_3 mittels Raman-Spektroskopie von Eiter et al. [74] ließ weitere Zweifel aufkommen, ob Nesting allein den LDW-Ordnungswellenvektor bestimmt. Die Lichtstreuung in Raman-Experimenten verstärkt sich an der Wellen-

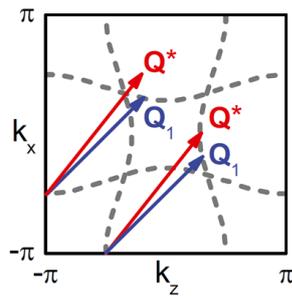


Abbildung 4.16: Berechnete Fermi-Fläche mit eingezeichnetem experimentell bestimmten LDW-Ordnungswellenvektor \mathbf{Q}_1 [73] und dem berechnetem Wellenvektor mit der stärksten Tendenz zu Nesting \mathbf{Q}^* [15]. (Abb. aus [74])

vektor-Position, an welcher es zu einem Energiegewinn durch die Öffnung der LDW-Energielücke kommt. In Abbildung 4.16 ist die berechnete Fermi-Fläche mit dem experimentell beobachteten LDW-Ordnungswellenvektor (\mathbf{Q}_1) [73] und dem berechneten Wellenvektor mit der stärksten Tendenz zu Nesting (\mathbf{Q}_*) dargestellt [15]. Der von Eiter et al. [74] abgeleitete LDW-Ordnungswellenvektor aus den Raman-Spektroskopie-Messungen ist in guter Übereinstimmung mit \mathbf{Q}_1 . Die beiden Wellenvektoren sind offenbar nicht an der gleichen Position, was Nesting als Ursache für die Ausbildung der LDW unwahrscheinlich macht. Eiter et al. geben an, dass für bestimmte Typen von Phononen das EPK-Matrixelement proportional zum Elektron-Photon-Matrixelement von Raman-Spektroskopie-Messungen ist. Sie beobachten in ErTe_3 eine starke Anisotropie in der Intensität der Lichtstreuung verschiedener Polarisations-Kombinationen (Raman-Vertex) und kommen deshalb zu dem Ergebnis, dass eine anisotrope EPK möglicherweise wichtig für die Ausbildung der LDW ist.

Wir führten mittels IXS und DFPT eine mikroskopische Untersuchung der Gitterdynamik in TbTe_3 und DyTe_3 durch. Unsere Analyse der Gitter-Eigenschaften ergänzt dabei die Messungen der elektronischen Seite mittels ARPES. Wir beobachten in der Soft-Mode beider Materialien die stärksten Effekte auf die Energie und Linienbreite beim LDW-Phasenübergang. Die Kohn-Anomalien sind in beiden Materialien [Abbildung 4.10, Abbildung 4.14 (e)] über einen großen Wellenvektorbereich ausdehnt. In typischen Nesting-Materialien (z.B. ZrTe_3 , KCP) hat sich im Gegensatz dazu die Renormierung der Energien in einer scharf begrenzten Anomalie geäußert [vgl. Abbildung 4.5]. Außerdem macht sich eine starke Zunahme der Linienbreite der Soft-Mode bei T_{LDW} bemerkbar, welche sich ebenfalls über einen großen Wellenvektorbereich erstreckt ($0.2 \leq l \leq 0.35$) [Abbildung 4.12, Abbildung 4.14 (f)]. Dies zeigt uns direkt, dass scharfes Nesting als Ursache für den LDW-Phasenübergang unwahrscheinlich ist.

Unsere Haupt-Argumentation basiert auf der offensichtlichen Diskrepanz zwischen der Position des Maximums der elektronischen Suszeptibilität χ auf der einen Seite und der Wellenvektor-Position des Minimums der Soft-Mode \mathbf{q}_{SM} , sowie den größten Linienbreiten bei \mathbf{q}_{LDW} auf der anderen Seite. Durch alleinige Analyse der DFPT-Rechnungen wird diese Abweichung bereits deutlich [siehe Abbildung 4.12]. Das Maximum in der Linienbreite bzw. der stärkste Beitrag der EPK, konzentriert sich bei \mathbf{q}_{LDW} . Dies kann sich nicht allein durch das schwache Maximum in der eJ-DOS ergeben, welches zu \mathbf{q}_{LDW} leicht verschoben ist. Nur durch die Gewichtung mit dem EPK-Matrixelement lässt sich dieses Verhalten erklären. Demnach scheint die Kombination eines schwachen Nestings mit einem starken wellenvektorabhängigen EPK-Matrixelement die Periodizität der LDW mit $\mathbf{q}_{LDW} = (0, 0, 0.295)$ in TbTe_3 und DyTe_3 zu bestimmen. Es ist allerdings bisher unklar, welcher Mechanismus die Temperaturabhängigkeit des EPK-Matrixelements treibt, was in weiterführenden Studien untersucht werden sollte.

Die DFPT-Rechnungen unterschätzen die gemessenen Linienbreiten etwa um einen Faktor 20. Allerdings wurde in vielen Studien beobachtet, dass die DFPT die experimentellen Linienbreiten der Soft-Mode von LDW-Systemen wie TiSe_2 [16] und

NbSe₂ [93, 94] unterschätzt. Dies wurde ebenfalls im konventionellen Supraleiter YNi₂B₂C [95] beobachtet. Doch in diesen Materialien waren die Vorhersagen der DFPT nur um einen Faktor von etwa zwei unter den experimentellen Werten. Dies wurde durch anharmonische Beiträge erklärt, welche nicht in der DFPT-Rechnung integriert sind. Die experimentellen Linienbreiten-Werte von TbTe₃ sind jedoch vergleichbar groß wie die Linienbreiten in TiSe₂ [16] und NbSe₂ [93]. Der kleine berechnete Wert von γ_{DFPT} könnte durch die Vernachlässigung der $4f$ -Zustände in unseren DFPT-Rechnungen verursacht werden. Die DFPT-Rechnungen wurden für LaTe₃ durchgeführt, welches im Gegensatz zu TbTe₃ und DyTe₃ keine f -Elektronen besitzt (siehe Kap. 4.2.1, S. 80). Die große Abweichung zwischen der experimentellen und theoretischen Linienbreite ist aber noch nicht vollständig geklärt und muss in Zukunft weiter untersucht werden.

In zwei Vertretern (TbTe₃, DyTe₃) der Seltenerd-Tritelluride können wir zeigen, dass die Kombination eines schwachen Nestings mit einem stark wellenvektorabhängigen EPK-Matrixelement die Periodizität der LDW definiert. Die von DFPT berechneten Strukturfaktoren und die Dispersion sind in guter Übereinstimmung mit unseren experimentellen Ergebnissen. Die beobachtete Renormierung der Energie der Soft-Mode wird dabei gut durch die Position des Minimums in der berechneten Dispersion beschrieben. Die Wellenvektorabhängigkeit der experimentellen und berechneten Linienbreiten der Soft-Mode sind ebenfalls in guter Übereinstimmung. Bis auf die große Diskrepanz zwischen den Absolutwerten der Linienbreiten von DFPT-Rechnung und Experiment, kann das Verhalten in beiden Materialien, trotz Vernachlässigung der f -Elektron-Zustände, insgesamt gut beschrieben werden. Die f -Elektronen der Seltenen-Erden spielen demnach nur eine untergeordnete Rolle bei der Ausbildung der LDW in den Seltenerd-Tritelluriden, was bereits in vorherigen Arbeiten [15, 71, 72, 89] beobachtet wurde. Demzufolge könnte ein stark wellenvektorabhängiges EPK-Matrixelement für die gesamte Familie der Seltenerd-Tritelluride relevant sein.

In den quasi 1D-Systemen K₂Pt(CN)₄Br_{0.8} (KCP) [83], K_{0.3}MoO₃ (blaue Bronze) [84] und ZrTe₃ [79, 85] scheinen überwiegend die elektronischen Eigenschaften den LDW-Phasenübergang zu treiben (siehe Kap. 4.1.3, S. 74). Diese Systeme kommen mit einer starken Tendenz zu Nesting und einer scharfen Kohn-Anomalie dem von Peierls beschriebenen Verhalten sehr nahe [vgl. Abbildung 4.5] und die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelement spielt daher eine untergeordnete Rolle. NbSe₂ [13] ist das andere Extrem mit genau umgekehrter Bedeutung von Nesting und EPK [vgl. Abbildung 4.6]. Die eJDOS weist im Prinzip keine bedeutende Wellenvektorabhängigkeit auf und die Periodizität der LDW wird hauptsächlich durch die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements bestimmt. Die Seltenerd-Tritelluride ordnen sich dazwischen ein. Sowohl die Struktur der Fermi-Fläche, als auch die anisotrope EPK sind in diesen Materialien wichtig um die Ausbildung der LDW zu beschreiben. Es ist in diesen Materialien scheinbar nicht möglich entweder die elektronischen Zerfallskanäle oder die EPK komplett zu vernachlässigen. Für die Ausbildung eines LDW-Zustands scheint daher im Allgemeinen die Kombination beider Größen von Bedeutung zu sein.

4.4 Zusammenfassung

Die Seltenerd-Tritelluride galten als typische Peierls-Systeme, in denen Fermiflächen-Nesting die Eigenschaften der Ladungsdichtewelle bestimmt [71, 72]. In neueren Studien [15, 73, 74] wurde gezeigt, dass der LDW-Ordnungswellenvektor und der Wellenvektor mit der stärksten Tendenz zu Nesting voneinander abweichen und daher die elektronische Struktur allein den LDW-Phasenübergang nicht erklären kann. Deshalb wurde eine anisotrope EPK vermutet, was aber nur indirekt gezeigt wurde [74].

Wir untersuchten die Gitterdynamik in den Seltenerd-Tritelluriden TbTe_3 und DyTe_3 mittels IXS und DFPT-Rechnungen um das Verhalten der mit der LDW assoziierten Soft-Mode in der Nähe des Phasenübergangs zu studieren. Wir beobachteten eine starke Reduktion der Energie und eine erhöhte Linienbreite der Soft-Mode über einen großen Wellenvektor-Bereich beim LDW-Phasenübergang. Die experimentellen Ergebnisse werden gut durch gitterdynamische DFPT-Berechnungen beschrieben und offenbaren, dass das Standard-Szenario nach Peierls, bei dem Fermi-Flächen-Nesting für den LDW-Phasenübergang verantwortlich gemacht wird, nicht anwendbar ist. Unsere detaillierte Analyse zeigt, dass hauptsächlich die Wellenvektorabhängigkeit des EPK-Matrixelements in TbTe_3 und DyTe_3 den LDW-Ordnungswellenvektor \mathbf{q}_{LDW} definiert, die Struktur der Fermi-Fläche allerdings nicht vernachlässigt werden kann.

5 Gitterdynamische Untersuchung in TiSe_2 unter Druck

5.1 Einleitung

TiSe_2 gehört zu den ersten Materialien, in denen die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle (LDW) entdeckt wurde [96]. Selbst nach Jahrzehnten intensiver Forschung, bleibt der Ursprung des LDW-Phasenübergangs umstritten. Sowohl Szenarien mit starker Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) [97, 98], als auch die Ausbildung von Exzitonen [99, 100] erhalten experimentelle und theoretische Unterstützung. Wezel et al. [101, 102] schlugen auf Basis von ARPES-Messungen [100] (ARPES für angle-resolved photoemission spectroscopy) ein Modell vor, welches sowohl die Ausbildung von Exzitonen als auch EPK betrachtet und zu einem Szenario kombiniert. Hochauflösende IXS-Messungen der Soft-Mode und DFPT-Rechnungen von Weber et al. demonstrierten [16], dass der LDW-Phasenübergang auch im konventionellen Bild der EPK und ohne Exziton-Ausbildung beschrieben werden kann. Die Resultate zeigen, dass die Wellenvektorabhängigkeit der elektronischen Suszeptibilität in Kombination mit einem starken EPK-Matrixelement eine LDW stabilisieren können. DFPT kann keine Übergangstemperaturen berechnen, deshalb war die Beteiligung weiterer Mechanismen am LDW-Phasenübergang nicht auszuschließen. In zeitaufgelösten ARPES Messungen [103] wurde darauf hingewiesen, dass elektronische Effekte bei der LDW-Ausbildung wichtig zu sein scheinen. Die Analyse von [16] zeigt jedoch, dass der Einfluss der EPK bisher stark unterschätzt wurde. Da die Struktur der Fermi-Fläche nur eine schwache Tendenz zu Nesting bietet, wurde das Szenario eines hauptsächlich durch scharfes Nesting getriebenen LDW-Phasenübergangs verworfen [104]. Das Auftreten einer supraleitenden Phase bei Cu-Interkalation [105] oder unter hydrostatischem Druck [106] hat erneut das Interesse geweckt, die Natur des LDW-Phasenübergangs intensiv zu studieren.

Hochdruck-Experimente erlauben es in kontrollierter und oft reversibler Weise das Volumen von Proben zu verändern, was die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des untersuchten Materials empfindlich beeinflussen kann. Mittlerweile können Drücke von mehr als 600 GPa bei Raumtemperatur erreicht werden [26].

Wir führten in TiSe_2 eine der ersten Studien der mit dem LDW-Phasenübergang assoziierten Soft-Mode mittels inelastischer Röntgenstreuung (IXS) unter hydrostatischem Druck ($P \leq 10$ GPa) durch. Dazu wurden in unserer Gruppe Messungen mit einer Diamant-Druckzelle bei tiefen Temperaturen ($5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) durchgeführt. Ab-initio-Rechnungen der gitterdynamischen Eigenschaften in TiSe_2 zeigen, dass der Hauptteil der EPK von der Soft-Mode getragen wird und daher im reziproken Raum

vor allem am L-Punkt gebündelt wird. Dabei wurde vermutet, dass vor allem unter Druck eine enge Beziehung zwischen den LDW-Fluktuationen und der Supraleitung besteht, bzw. die in den LDW-Phasenübergang involvierte Soft-Mode ebenfalls bei der Supraleitung eine Rolle spielt. Doch in unseren Messungen finden wir, dass die Soft-Mode der LDW keine anomalen Eigenschaften (wie z.B. starke Änderungen der Phononenenergie bzw. -linienbreite) im Temperaturbereich der Supraleitung zeigt. Die Soft-Mode, welche den Großteil der EPK trägt, ist anscheinend nicht an der Supraleitung beteiligt und es ist unwahrscheinlich, dass die EPK in anderen Zweigen stark genug ist, um konventionell Supraleitung zu vermitteln. Dies könnte ein erster experimenteller Hinweis darauf sein, dass die Supraleitung unter Druck in TiSe_2 möglicherweise über einen unkonventionellen Kopplungsmechanismus vermittelt wird, diskutiert wurde zum Beispiel ein exzitonischer Supraleiter.

5.1.1 Struktur und Phasendiagramm

TiSe_2 ist ein quasi zweidimensionales trigonales Schichtsystem und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) [siehe Abbildung 5.1]. Die Ti-Ebenen liegen jeweils zwischen zwei Se-Ebenen und diese Se-Ti-Se Dreifachlagen sind entlang der c -Achse nur über schwache van-der-Waals-Bindungen gekoppelt. TiSe_2 wird entweder als Halbleiter [104] oder als Halbmetall [67] klassifiziert, wofür es für beide Ansichten experimentelle und theoretische Befunde gibt. Der Konsens ist, dass eine kleine Bandlücke (~ 150 meV oder weniger) das Leitungsband vom Valenzband trennt. Die Gitterparameter der trigonalen Einheitszelle betragen $a = 3.54$ Å und $c = 6.008$ Å [107].

Die LDW verursacht bei Normaldruck unter $T_{LDW} \approx 200$ K eine kommensurable $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur [16] mit einem entsprechenden Ordnungswellenvektor bei $\mathbf{q}_{LDW} = (0.5, 0.5, 0.5)$. Der LDW-Phasenübergang verschiebt sich durch Druck [106]

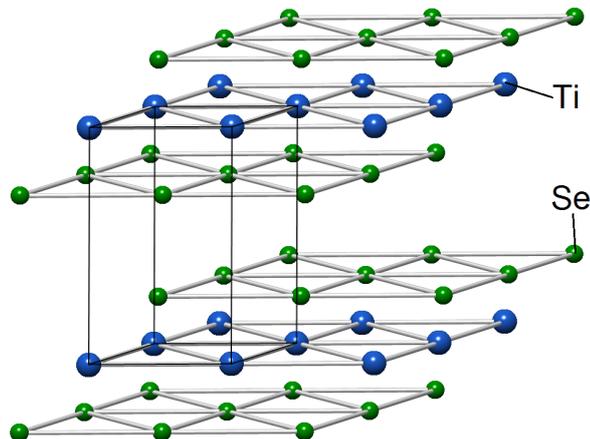


Abbildung 5.1: Trigonale Kristallstruktur von TiSe_2 mit den Gitterkonstanten $a = 3.54$ Å und $c = 6.008$ Å ($P\bar{3}m1$) [107]. (Einheitszelle in schwarz)

oder Cu-Interkalation [105] zu tieferen Temperaturen. In beiden Fällen stabilisiert sich eine supraleitende Phase.

Morosan et al. [105] führten Widerstands- und Magnetisierungsmessungen an Cu-interkalierten Cu_xTiSe_2 -Proben durch. Die Messungen ergaben, dass Supraleitung für $x > 0.04$ auftritt, ein maximales T_C von 4.15 K bei $x = 0.08$ erreicht wird und für höhere Konzentrationen T_C wieder abnimmt. Es gibt einen kleinen Grenzbereich zwischen $0.04 \leq x \leq 0.06$, in dem anscheinend die LDW mit der Supraleitung koexistiert [105]. Die Phasenübergangslinie der LDW endet dabei nach Morosan et al. [105] in der supraleitenden Phase [Abbildung 5.2 (b)].

Die Widerstandsmessungen von Kusmartseva et al. [106] an reinem TiSe_2 ergaben, dass die supraleitende Phase bei einem kritischen Druck von 2 GPa auftritt, bei 3 GPa ein maximales T_C von 1.8 K erreicht und bei 4 GPa endet (gemessen bis 8.5 GPa). Dem LDW-Phasenübergang konnten sie allerdings nur bis $T_{LDW} \approx 100$ K folgen [siehe rote Punkte in Abbildung 5.2 (a)], da mit zunehmendem Druck die Signaturen im elektrischen Widerstand zu stark verschmierten. Deshalb war unklar, ob der LDW-Phasenübergang wie beim Cu-interkalierten TiSe_2 in der supraleitenden Phase endet bzw. bei welchem Druck dieser auf $T = 0$ unterdrückt werden kann. Typischerweise ging man von einem Phasendiagramm analog zum interkalierten Cu_xTiSe_2 aus. Kurz nach unseren ersten IXS-Messungen unter Druck (Februar 2014) publizierten Joe et al. [108] eine erweiterte Version des druckabhängigen Pha-

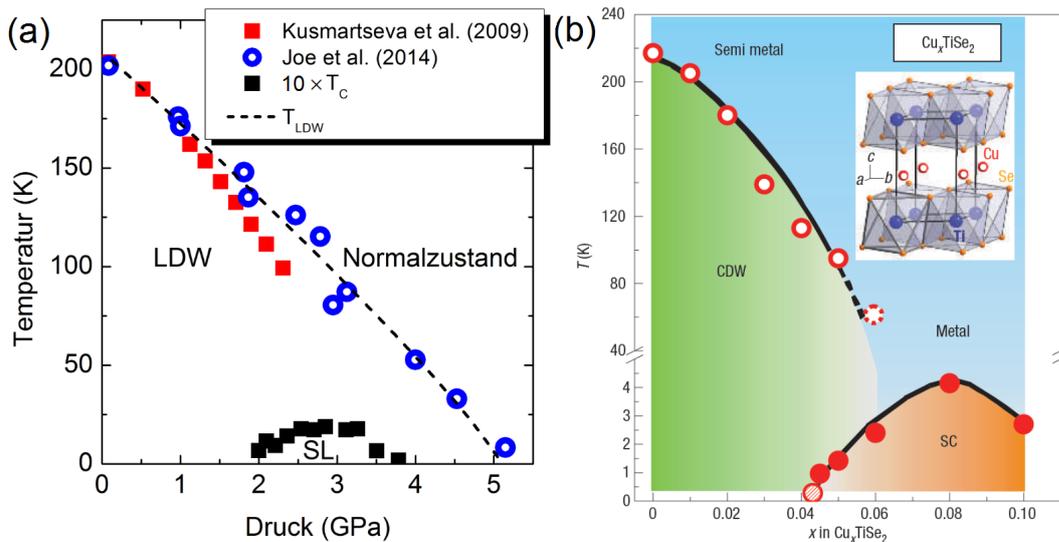


Abbildung 5.2: (a) Druck-Temperatur-Phasendiagramm von TiSe_2 . Die Daten des LDW-Phasenübergangs wurden aus den Messungen von Kusmartseva et al. [106] und Joe et al. [108] entnommen. Die Übergangstemperaturen der Supraleitung (SL) wurden mit einem Faktor von 10 multipliziert und entstammen ebenfalls aus [106]. (b) Cu-Interkalation-Temperatur Phasendiagramm von Cu_xTiSe_2 erstellt von Morosan et al. [105]. Die Kristallstruktur von Cu_xTiSe_2 ist im kleinen Bild rechts oben dargestellt.

sendiagramms. Joe et al. führten Röntgen-Diffraktionsmessungen durch und konnten dem LDW-Phasenübergang bis $T = 8.3$ K bei $P = (5.1 \pm 0.2)$ GPa folgen [blaue Kreise in Abbildung 5.2 (a)]. Das bedeutet, dass der LDW-Phasenübergang unter Druck nicht im supraleitenden Dom endet, wie man es im Cu-interkalierten TiSe_2 beobachtet hat. Die durch Druck hervorgerufene supraleitende Phase endet bei 4 GPa, während die LDW bis $P = (5.1 \pm 0.2)$ GPa präsent ist.

5.1.2 Frühere Messungen der Phononen in TiSe_2

Die Existenz der LDW in TiSe_2 wurde bereits Mitte der 70er Jahre in Neutronen-Diffraktions-Experimenten nachgewiesen [109]. Der LDW Überstruktur-Reflex tritt am L-Punkt unterhalb von $T \approx 200$ K in Erscheinung. Die Züchtung ausreichend großer Kristalle für Experimente mit inelastischer Neutronenstreuung (INS) hat sich im Falle von TiSe_2 als schwierig erwiesen [110]. Deshalb ist die Liste von Publikationen mit Phononen-Messungen (INS) in TiSe_2 kurz. Erst mit der Etablierung von Synchrotron (dritter Generation) IXS Experimenten um die Jahrtausendwende war es möglich, intensivere Studien [16, 111] der Phononen-Eigenschaften durchzuführen, da bei diesen Methoden weitaus kleinere Proben für gute Statistik ausreichen. Wakabayashi et al. [112] führten Ende der 70er Jahre die erste INS-Studie der Phononen in TiSe_2 durch, die auf Basis eines einfachen gitterdynamischen Kraft-Konstanten Modells diskutiert wurden. Die Ergebnisse für die Dispersion bei Raumtemperatur der transversalen Phononen entlang $\mathbf{Q} = (\xi, -2, 0.5)$, $0 \leq \xi \leq 0.5$ sind in Abbildung 5.3 (a) dargestellt. Im gezeigten Energiebereich werden hauptsächlich zwei Phononen-Moden beobachtet (schwarze und offene Kreise). Im oberen Zweig beobachtet man eine Dispersion, welche bei $\xi = 0.3$ ein Minimum aufweist. In der Nähe des Zonenrandes zeigen Rechnungen mit einem Kraft-Konstanten Modell (Linien) Andeutungen einer Kohn-Anomalie im untersten Phononen-Zweig. Die Autoren legten den Schwerpunkt ihrer Messungen auf das transversal akustische (TA) Phonon am L-Punkt bzw. $\mathbf{Q} = (0.5, -2, 0.5)$ [siehe Abbildung 5.3 (b)]. Deutlich unterhalb ($T = 100$ K) und oberhalb (Raumtemperatur) des Phasenübergangs ist das TA-Phonon zwischen $0.7 - 2$ THz ($2.9 - 8.3$ meV) erkennbar. Bei $T = 180$ K, also kurz unterhalb von T_{LDW} konnte allerdings kein wohldefiniertes Linienprofil des TA-Phonons beobachtet werden. Im Rückblick ist vor allem die große Linienbreite des Phonons in der Nähe von T_{LDW} [16] in Verbindung mit der großen elastischen Intensität des Überstruktur-Reflexes dafür verantwortlich. In den anderen untersuchten Phononen-Zweigen wurde keine derartige Temperaturabhängigkeit beobachtet. Deshalb wurde vermutet, dass es sich um das Phonon mit dem Charakter der Soft-Mode handelt, das bereits Dämpfungseffekte in der Nähe von T_{LDW} bei $T = 180$ K aufweist und deshalb mit dem LDW-Phasenübergang assoziiert werden könnte [4.1.2, S. 72]. Durch die alleinige Veränderung der longitudinalen Kraftkonstante zwischen Ti und Se Atomen in den Modellrechnungen konnte am L-Punkt eine Instabilität in Form einer Reduktion der Energien auf $E = 0$ erzeugt werden, [gestrichelte Linie Abbildung 5.3 (a)], wobei die Energien beim M-Punkt endlich blieben (nicht gezeigt, siehe [112]). Dies ließ die Vermutung aufkommen, dass hauptsächlich eine Instabilität

der Ti-Se-Bandlänge für den LDW-Phasenübergang verantwortlich sein könnte. Allerdings konnten die INS Experimente von Wakabayashi et al. noch nicht endgültig bestätigen, dass das Phonon am L-Punkt tatsächlich den Charakter einer Soft-Mode zeigt und damit in enger Verbindung mit dem LDW-Phasenübergang steht. Mehr als 20 Jahre später konnten Holt et al. [111] bei Röntgenstreu-Experimenten mittels thermisch diffuser Streuung (TDS) mit überzeugenden Daten zeigen, dass die Phononen-Mode am L-Punkt eine starke Reduktion der Energie erfährt (Phonon wird “weich”), wenn man sich dem LDW-Phasenübergang nähert. Das Phonon am L-Punkt wurde als Soft-Mode identifiziert, allerdings konnte die Phononen-Energie nicht direkt gemessen werden, da bei diffuser Streuung über das gesamte Phononen-Spektrum integriert wird (Energieauflösung \sim eV [22]). Die TDS zeigt bei $T = 290$ K eine schwache Wellenvektorabhängigkeit [siehe Abbildung 5.4 (a)]. Mit abnehmender Temperatur versteift sich das Gitter und man erwartet eine verringerte TDS, weil die Phononen härter werden (Wirkungsquerschnitt $\propto 1/\hbar\omega$). In Abbildung 5.4 (a) beobachtet man jedoch den gegenläufigen Trend. Mit abnehmender Temperatur wird ein Zuwachs an TDS beobachtet, was auf weicher werdende Phononen am L-Punkt hindeutet. Unterhalb von $T = 190$ K $\approx T_{LDW}$ erscheint am L-Punkt ein zusätzliches auflösungsbegrenztes Signal, welches als LDW-Überstruktur-Reflex identifiziert wird

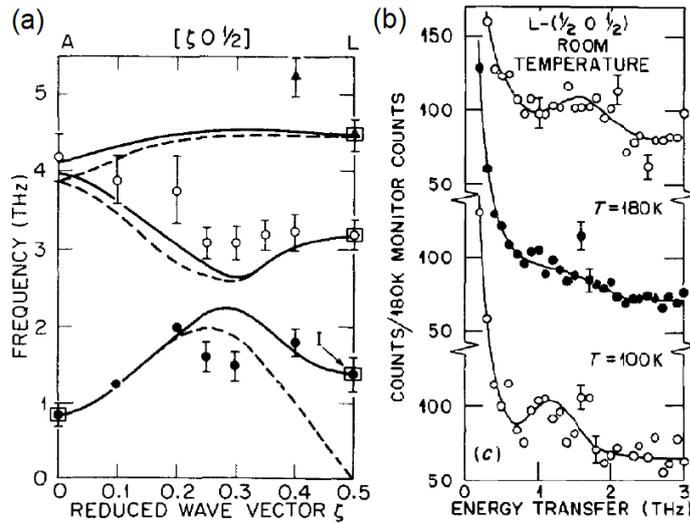


Abbildung 5.3: (a) Transversale Phononen entlang $\mathbf{q} = (\xi, 0, 0.5)$, $0 \leq \xi \leq 0.5$ bei Raumtemperatur. Durchgezogene Linien zeigen Kraftmodell Berechnungen, bei welchen die Parameter so gewählt wurden, dass sie die experimentellen Daten reproduzieren. Bei den gestrichelten Linien wurde die Kraft-Konstante, welche mit der longitudinalen Kraft zwischen Ti und Se Atomen assoziiert wird, geändert, sodass die Energie am L-Punkt auf Null geht. (b) Neutronen-Intensität in Abhängigkeit der Energie am L-Punkt $\mathbf{Q} = (0.5, -2, 0.5)$ [mit I in (a) markiert] bei $T = 100$ K, $T = 180$ K und Raumtemperatur. Durchgezogene Linien dienen der Blickführung. (1 THz = 4.13567 meV) (Abb. aus [112])

[siehe Bild rechts oben in Abbildung 5.4 (a)]. Die TDS erreicht gleichzeitig bei T_{LDW} ein Maximum und nimmt mit weiter steigender Temperatur wieder ab (siehe Fig. 2 in [111]), was ein härter werdendes Phononen-Spektrum am L-Punkt andeutet. Um ein komplettes Weichwerden zu zeigen, haben Holt et al. das Modell von Wakabayashi et al. [112] benutzt. Das Modell wurde anhand der TDS-Daten überprüft und sowohl die Intensität als auch die Linienform konnte hervorragend reproduziert werden [siehe schwarze Linien in Abbildung 5.4 (a)]. In den Modellrechnungen für tiefere Temperaturen wurde nur die longitudinale Ti-Se-Kraftkonstante variiert (wie in Berechnungen von Wakabayashi [112]), welches zu einem starken Weichwerden des TA-Phonons führte, während die optischen Moden keine besondere Temperaturabhängigkeit zeigten. Die TA-Mode konnte als Soft-Mode identifiziert werden. Man beobachtet eine Renormierung der Energie auf $E = 0$ bei T_{LDW} [siehe Abbildung 5.4 (b)], was in sehr guter Übereinstimmung mit dem ersten Erscheinen des Überstruktur-Reflexes der LDW zusammenfällt. Mit diesen Ergebnissen konnten Holt et al. erstmals dokumentieren, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit eine enge Verbindung zwischen dem Verhalten der Soft-Mode am L-Punkt und dem LDW-Phasenübergang besteht.

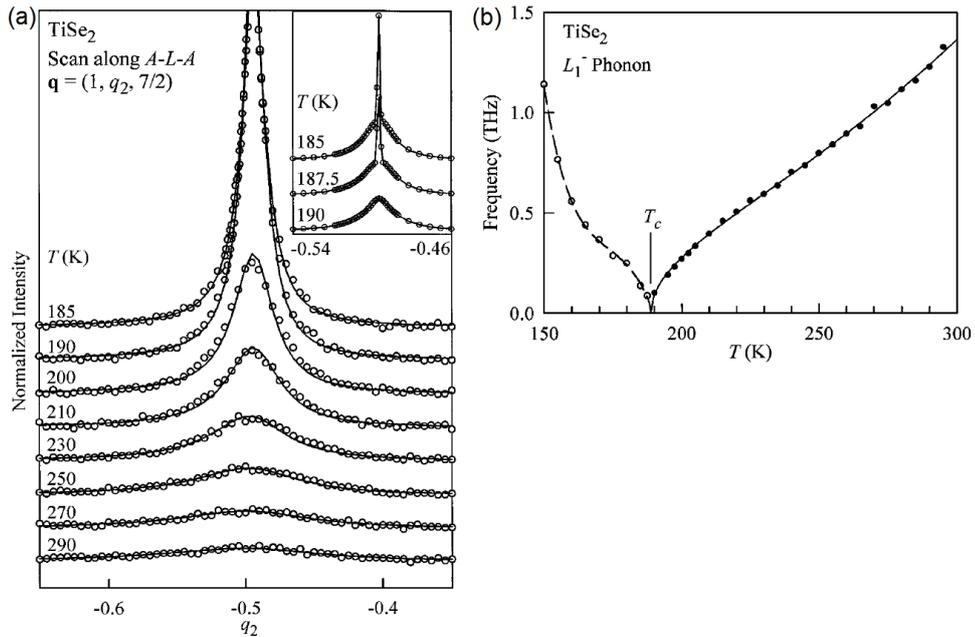


Abbildung 5.4: (a) Lineare Scans entlang der A-L-A Linie im reziproken Raum bei verschiedenen Temperaturen aus den thermisch diffusen Röntgenmessungen von [111] mit $A = (0, 0, 0.5)$ und $L = (0, -0.5, 0.5)$. $q_2 = -0.5$ entspricht dem L-Punkt. Das kleine Bild rechts oben zeigt Scans mit feinerer q -Auflösung. (b) Experimentell abgeleitete Energien der L_1^- Phononen-Mode mit $T_C = T_{LDW}$. (Abb. aus [111])

Die direkte Bestimmung der Phononen-Energien gelang im Jahr 2011, als Weber et al. [16] im reinen TiSe_2 eine Analyse unter Normaldruck mit IXS-Messungen und DFPT-Rechnungen durchführten. Sie untersuchten im Besonderen die Dispersion mit dem Charakter der Soft-Mode entlang der Verbindung vom A- zum L-Punkt im reziproken Raum [siehe blaue Linie in Abbildung 5.5 (a)]. DFPT Rechnungen ergeben, dass der Charakter der Soft-Mode vom transversal optischen Zweig am A-Punkt bei 17 meV für $h \geq 0.33$ auf den akustischen Zweig übertragen wird. Bei $T = 190$ K dispergiert die Soft-Mode von 17 meV am A-Punkt auf unter 2 meV kurz vor dem L-Punkt, an welchem wegen des LDW-Überstrukturefflexes direkt nicht gemessen werden konnte [Abbildung 5.5 (a)]. Für $h \geq 0.4$ zeigt die Soft-Mode eine quasi-lineare Dispersion, welche nach Extrapolation der Daten bei $h = 0.5$ auf $E = 0$ geht. Aus dem Vergleich mit Messungen bei $T = 30$ K folgt, dass die Renormierung der Energien über einen großen Bereich in \mathbf{q} stattfindet, was im Gegensatz zu Materialien steht, in denen Nesting als die Ursache der LDW-Ausbildung gilt [vgl. Abbildung 4.5]. Die Autoren von [16] konnten zeigen, dass auch die Wellenvektorabhängigkeit der Linienbreite der Soft-Mode gut durch DFPT Rechnungen beschrieben werden

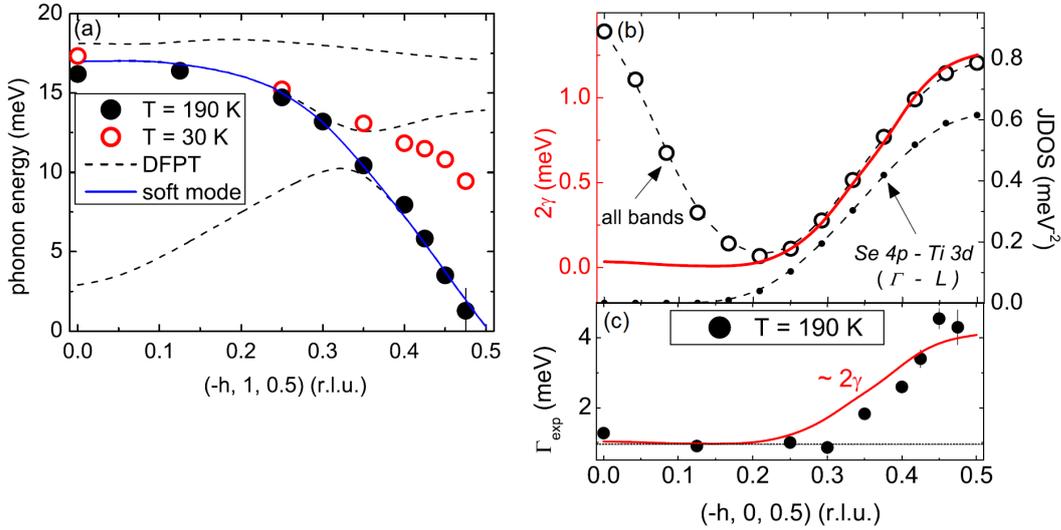


Abbildung 5.5: (a) IXS Messungen der Soft-Mode (blaue Linie) in TiSe_2 entnommen aus [16]. Dargestellt ist die Phononen-Dispersion bei $T = 190$ K $\approx T_{LDW}$ und $T = 30$ K entlang $\mathbf{Q} = (-h, 1, 0.5)$ für $0 \leq h \leq 0.475$. Die Dispersion der Soft-Mode ist blau gekennzeichnet und gestrichelte Linien entsprechen DFPT Rechnungen (b) DFPT Rechnungen entlang $\mathbf{Q} = (-h, 1, 0.5)$ für: (1) den elektronischen Beitrag zur Linienbreite 2γ [Gleichung (4.2)] des Soft-Phonons (FWHM, rote Linie, linke Skala); (2) die totale Zustandsdichte (JDOS, offene Kreise, rechte Skala); (3) Interband Streuung zwischen Se 4p und Ti 3d Bändern (gefüllte schwarze Kreise). (c) Vergleich der experimentellen Linienbreiten Γ (Punkte) und der berechneten Linienbreite 2γ (skaliert mit Faktor 2.5 und versetzt um die schwarze durchgezogene Linie).

[Abbildung 5.5 (c)]. Im Gegensatz zu Ergebnissen in NbSe_2 [13–15] oder den in Kapitel 4 vorgestellten Messungen und Rechnungen für die Seltenerd-Tritelluride, ist in TiSe_2 vor allem die Wellenvektorabhängigkeit der eJDOS (eJDOS für electronic joint density of states; siehe Gleichung (4.2) bzw. 4.2.1, S. 82) für den beobachteten Anstieg in der Phononen-Linienbreite am L-Punkt verantwortlich [Abbildung 5.5 (b)]. Jedoch ist der Anstieg der eJDOS am L-Punkt mit einem Faktor 6 gegenüber dem Wert bei $h = 0.25$ nicht besonders stark. Es kann also nicht von einem starken Nesting-Verhalten gesprochen werden.

5.2 Untersuchung der Phononen-Dispersion in TiSe_2 unter hydrostatischem Druck

In den zuvor beschriebenen Untersuchungen [16] konnte in TiSe_2 das Soft-Moden Verhalten im transversalen Phonon-Zweig bei $T_{LDW} \approx 200$ K beobachtet werden, dessen Charakter vom optischen Zweig beginnend am A-Punkt auf den akustischen Zweig übertragen wird und die Energien in einer quasi-linearen Dispersion auf Null gehen wenn man sich dem L-Punkt nähert [Abbildung 5.5 (a)]. Die Motivation unserer IXS-Messungen unter hydrostatischem Druck lag darin, das Verhalten der mit der LDW assoziierten Soft-Mode am LDW-Phasenübergang und in der supraleitenden Phase zu studieren und das Phasendiagramm von Kusmartseva et al. [106] zu vervollständigen. Anfangs war unklar, ob der LDW-Phasenübergang im supraleitenden Dom endet (wie bei Cu-Interkalation) und Supraleitung mit den kritischen Fluktuationen des (fast) unterdrückten LDW-Phasenübergangs zusammenhängt. Während unserer Messungen erschien das mit IXS-Diffraktions-Experimenten vervollständigte Phasendiagramm von Joe et al. [108] und offenbarte, dass die LDW auf $T = 0$ unterdrückt werden kann, aber erst bei $P = (5.1 \pm 0.2)$. Damit liegt der Druckbereich der gemessenen Supraleitung, 2 GPa - 4 GPa [106], vollständig im Bereich der LDW. Es gibt bisher allerdings keine Messungen, die eine Koexistenz von LDW und Supraleitung direkt nachweisen. Ab-initio Rechnungen zeigen [16, 113], dass sich der Großteil der EPK von TiSe_2 in der Soft-Mode konzentriert, deshalb gingen wir der Frage nach, inwiefern die EPK der Soft-Mode bei der Supraleitung eine Rolle spielen könnte.

5.2.1 IXS-Messungen in TiSe_2 unter Druck

Die IXS-Messungen unter Druck wurden am inelastischen hochauflösenden Röntgen-Spektrometer XOR 30-ID (HERIX), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory durchgeführt. In der Messung wurden Energie-Scans mit konstantem Q -Übertrag durchgeführt und die Auswertung der Phononen erfolgte durch Fits mit gedämpften harmonischen Oszillator-Funktionen (siehe Kap. 3.2.1, S. 40). Die Fehlerbetrachtung für die Phononen-Fits wurde analog zu den vorherigen Kapiteln durchgeführt (siehe Kap. 3.2.1, S. 41). Der Fehlerbalken für den Druck wurde mittels wiederholten Rubin-Fluoreszenz-Messungen abgeschätzt ($\sim 1 - 5$ %).

5.2 Untersuchung der Phononen-Dispersion in TiSe_2 unter hydrostatischem Druck

Hinzu kommen systematische Kalibrierungsfehler der Auslese-Software, die auf 10 % abgeschätzt werden [114]. Für die ersten IXS-Messungen unter Druck (Februar 2014) wurde eine symmetrische Schaft-Zylinder Diamant-Druckzelle verwendet wie sie in Abbildung 2.6 dargestellt ist. In den letzten Messungen (Oktober 2014) wurde die Diamant-Druckzelle Diacell Bragg-LT(G) & Bragg-LT(G)Plus von Almax easyLabs verwendet, die prinzipiell den selben Aufbau hat. Die TiSe_2 -Einkristalle wurden von G. Karapetrov (Drexel University, Philadelphia) hergestellt. Das Ziel war, Messungen der Dispersion direkt bei der LDW-Phasenübergangstemperatur bei mindestens drei verschiedenen Drücken durchzuführen. Dabei sollte das Verhalten der Soft-Mode für Drücke unterhalb ($P \approx 1.5$) GPa, direkt über ($P \approx 3$) GPa und oberhalb ($P \approx 4.5$) GPa der supraleitenden Phase untersucht werden. Während den Experimenten traten viele Komplikationen auf, die im Folgenden Abschnitt vor den Messergebnissen beschrieben werden.

Für die Messungen mit Diamant-Druckzellen werden weitaus kleinere Proben benötigt als in den herkömmlichen Messungen. Für ein erfolgreiches Druck-Experiment müssen die Proben sehr spezifische Dimensionen besitzen (Durchmesser $\sim 100 \mu\text{m}$), damit sie in die Druckzelle passen. Gleichzeitig sollte die Probe dick genug sein, um ausreichende Streuzählraten zu gewährleisten. Die Proben-Präparation erwies sich beim ersten Druckexperiment als schwierig. Es stand anfangs nur eine weitaus größere Probe mit einigen Millimetern Durchmesser zur Verfügung. Deshalb mussten die Proben während des ersten Experiments (Februar 2014) mit einem gepulsten Laser geschnitten werden [siehe Zylinderförmige Probe in Abbildung 5.6 (a)]. Für das letzte Experiment (Oktober 2014) wurden neue Proben mit der gewünschten Größe gezüchtet, deren Kristallqualität zudem weitaus besser war als die der vorherigen. In Abbildung 5.6 (b) sieht man eine dieser Proben in der Diamant-Druckzelle, in der sogar die trigonale Symmetrie erkennbar ist. Die Qualität der Probe kann-

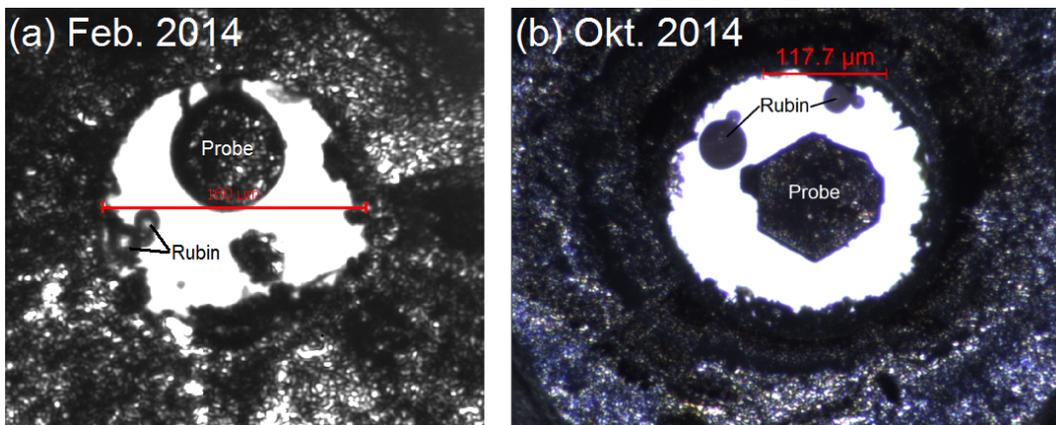


Abbildung 5.6: Bilder der TiSe_2 Proben in der Diamant-Druckzelle ($P \approx 1$ GPa), aufgenommen unter einem Mikroskop. (a) Zylindrische Probe vom Februar 2014 (geschnitten mit gepulstem Laser) (b) Sechseckige Probe vom Oktober 2014

te letztendlich nur durch eine Messung der Bragg-Reflexe überprüft werden. Das war teilweise sehr aufwändig, da sowohl der Einbau der Probe in die Druckzelle als auch die Orientierung der Kristallachsen zum Röntgen-Strahl viel Zeit benötigen. Die korrekte Ausrichtung der Kristallachsen ist im IXS-Experiment unter Druck weiter erschwert, da man durch die Geometrie der Druckzelle stark im Streuwinkel eingeschränkt ist und deshalb im Vergleich zu Messungen ohne Druckzelle weniger Bragg-Reflexe angesteuert werden können. Eine geeignete Probe zu finden, hat in manchen Fällen Tage gedauert, was viel von der eigentlichen Messzeit (1-2 Wochen) in Anspruch genommen hat.

Die präzise Ansteuerung des Druck-Temperatur-Punktes direkt beim LDW-Phasenübergang hat sich als weitere Schwierigkeit erwiesen. Nach Befüllung der Druckzelle mit dem Druckmedium (Neon) beträgt der Anfangsdruck bei Raumtemperatur etwa 1 GPa. Beim Abkühlen hat sich der Druck in vereinzelt Fällen erniedrigt. In der Regel ist der Druck aber stark angestiegen und hat sich beim Abkühlen in den Temperaturbereich $70 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ manchmal um bis zu 8 GPa erhöht. Vermutlich wurde die Druckerhöhung bei tiefen Temperaturen durch die thermische Kontraktion der Schrauben zwischen Zylinder und Schaft verursacht. Es ist nicht möglich, den ursprünglichen Druck zu erniedrigen, deshalb wurde in den meisten Fällen bei dem Druck gemessen, der bei Tieftemperatur erreicht wurde. Aufgrund der trägen Wärmeübertragung zwischen Kryostat und Probe war die exakte Bestimmung der Temperatur ebenfalls problematisch. Das Thermometer sitzt nicht direkt an der Probe, deshalb war es schwierig abzuschätzen, wann die gewünschte Temperatur erreicht wurde. Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten konnten im ersten Experiment (Februar 2014) nur Messungen bei einem Druckpunkt ($P = 3.7$) GPa durchgeführt werden. Im zweiten Experiment (Oktober 2014) konnten wir die Startschwierigkeiten überwinden und die gesammelten Erfahrungen nutzen und es war uns möglich eine detaillierte Analyse der Soft-Mode bei verschiedenen Drücken durchzuführen. Im Folgenden Abschnitt werden zuerst die Messergebnisse vom Februar 2014, dann die Ergebnisse vom Oktober 2014 präsentiert.

5.2.2 Resultate für TiSe_2 (IXS)

Wir haben den Schwerpunkt der Messung auf den Bereich $0.35 \leq h \leq 0.5$ gelegt, da hier in der Soft-Mode bei Normaldruck die größten Temperatureffekte auf die Energien beobachtet wurden [vgl. Abbildung 5.5 (a)]. In Abbildung 5.7 (a-d) sind Energie-Scans vom Februar 2014 beim Wellenvektor der LDW bei $\mathbf{Q} = (1.5, 1.5, 0.5)$ (L-Punkt) für $T = 70 - 90 \text{ K}$ und $P = 3.7 \text{ GPa}$ dargestellt. Bei $P = 3.7 \text{ GPa}$ hat das supraleitende T_C sein Maximum bereits überschritten. Im gezeigten Energie-Bereich beobachten wir die Soft-Mode (blau) und eine optische Mode zwischen $15 - 20 \text{ meV}$ (schwarz), welche keine besondere Temperaturabhängigkeit der Energie zeigt. Die elastische Linie ($E = 0$) ist in grün und die Gesamt Fit-Funktion in rot dargestellt. Die Energie der Soft-Mode (blau) verringert sich von $E = (7.24 \pm 1.1) \text{ meV}$ auf $E = (5.57 \pm 0.85) \text{ meV}$, wenn man die Temperatur von $T = 70 \text{ K}$ auf $T = 85 \text{ K}$ er-

hört [Abbildung 5.7 (a-c)]. Dabei verschmelzen die Intensitäts-Profile der Phononen Absorption (negative Energien) und Erzeugung (positive Energien) zunehmend und die Linienform wird immer symmetrischer um $E = 0$. Bei $T = 90$ K [Abbildung 5.7 (d)] hat sich die Energie der Soft-Mode auf $E = (0.69 \pm 2.04)$ meV reduziert und das Phonon ist innerhalb des Fehlerbalkens kritisch gedämpft, d.h man befindet sich am LDW-Phasenübergang [vgl. Abbildung 5.7 (e)]. Im gesamten gezeigten Temperaturbereich [Abbildung 5.7 (a-d)] macht sich starke elastische Streuung bemerkbar, welche Schwankungen aufgrund von Probeninhomogenitäten unterlag. Eine Identifizierung des Phasenübergangs war nur über das Verhalten der Soft-Mode feststellbar. Eine klare Separation der elastischen Intensitäten, die vom LDW-Überstruktur-Reflex und von Beiträgen der Diamant-Druckzelle selbst kommen, war nicht möglich. Der von uns identifizierte LDW-Phasenübergang [grünes Kreuz] liegt etwas höher, verglichen mit dem von Joe et al. [108] abgeleiteten Phasendiagramm [blaue Punkte in Abbildung 5.7 (e)]. Die Qualität unserer Probe vom Februar war nicht optimal, da sie mit einem Laser geschnitten wurde und am Rand geschmolzene Bereiche aufwies, was ein Grund für die Abweichung sein könnte. Bemerkenswert sei, dass sich in dieser Messung nur ein einzelner Rubin zur Laser-Fluoreszenz-Messung in der Druckzelle befand und daher eine Bestätigung des Druckes anhand eines weiteren Rubins nicht möglich war. Zudem war es schwierig die tatsächliche Temperatur abzuschätzen, da das Thermometer nur außerhalb der Druckzelle befestigt werden konnte und die thermische Kopplung zwischen Heizdraht und Probe schwach war. Die Messungen wurden in Transmission durchgeführt, deshalb ist die Dicke der Probe für die gemessene Zählrate entscheidend. Während bei Normaldruck die Dicke optimal gewählt werden kann (ca. 1 – 2 Absorptionslängen, etwa 100 – 150 μm), sind die Proben im Druckexperiment viel dünner (20 – 40 μm). Das macht sich in der Streu-Zählrate bemerkbar und führt dazu, dass man für aussagekräftige Statistik beim Druckexperiment weitaus mehr Zeit pro Messpunkt investieren muss. Hinzu kommt, dass die Intensität des Röntgenstrahls durch Absorption in den Diamanten abgeschwächt wird. Für die Soft-Mode beobachtet man 1 – 2 Streu-Ereignisse pro Minute. In der Messung ohne Druckzelle war die Zählrate pro Minute für die Soft-Mode etwa um einen Faktor ~ 100 größer (vgl. [16]).

Die Dispersion (Februar 2014) wurde in einer transversalen Geometrie entlang $\mathbf{Q} = (1 + h, 2 - h, 0.5)$ für $0.3 \leq h \leq 0.5$ bei $P = 3.7$ GPa und $T = 90$ K gemessen. Alle DFPT-Rechnungen wurden von Rolf Heid und Roland Hott (beide: Karlsruher Institut der Technologie, Institut für Festkörperphysik) durchgeführt. Hier wurden nur die Ergebnisse für die Analyse der experimentellen Ergebnisse verwendet. Die Fit-Werte der Energien sind mit DFPT-Berechnungen aus [16] (gestrichelte schwarze Linien) in Abbildung 5.8 dargestellt. Die DFPT-Rechnungen sagen eine LDW-Instabilität, d.h. eine Reduktion der Phononen-Energien auf $E = 0$ für die Soft-Mode bei $\mathbf{Q} = (1.5, 1.5, 0.5)$ bzw. $h = 0.5$ voraus. Die dargestellten DFPT-Rechnungen beinhalten keine Druckabhängigkeit, dennoch können sie zum Vergleich mit den experimentellen Daten unter Druck herangezogen werden. Unter Druck verkleinert sich die Einheitszelle, was zu erhöhten Phononen-Energien führt. Deshalb wurden die berechneten DFPT-Werte der Dispersion skaliert (Faktor 1.13). Der Skalierungs-

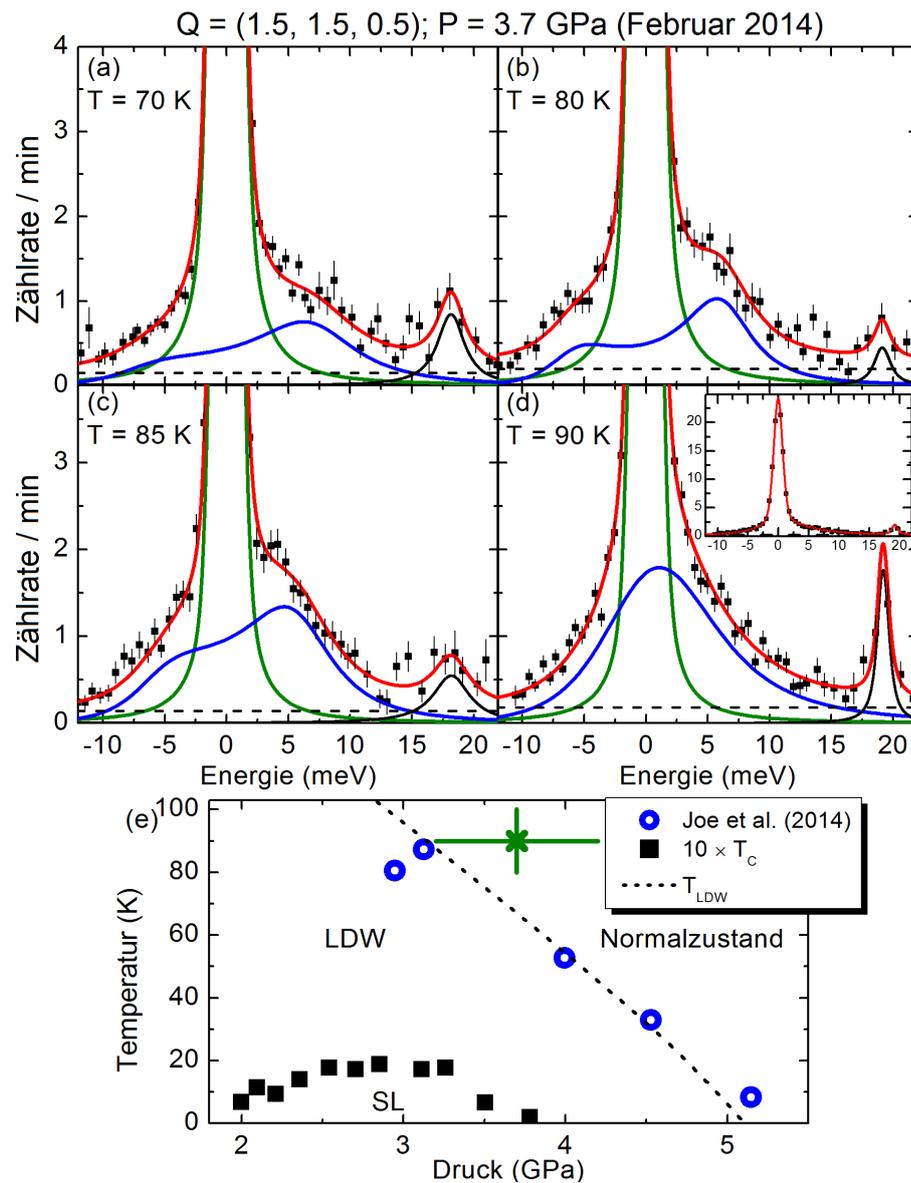


Abbildung 5.7: (a-d) Energie-Scans von TiSe_2 bei $Q = (1.5, 1.5, 0.5)$ im Temperaturbereich $70 \text{ K} \leq T \leq 90 \text{ K}$ bei $P = 3.7$ GPa. Durchgezogene rote Linien entsprechen dem totalen Fit-Ergebnis, welches sich aus gedämpften harmonischen Oszillatoren für die Soft-Mode (inelastisch, blau) und optischen Moden (inelastisch, schwarz), sowie einer Pseudo-Voigt-Funktion (elastisch, grün) und dem Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) zusammensetzt. (e) Druck-Temperatur-Phasendiagramm [Ausschnitt von Abbildung 5.2(a)]: Das grüne Kreuz markiert den von uns identifizierten LDW-Phasenübergang bei $T = 90$ K, $P = 3.7$ GPa [siehe (d)]. Fehlertoleranz ist durch den horizontalen und vertikalen grünen Balken angedeutet.

5.2 Untersuchung der Phononen-Dispersion in TiSe_2 unter hydrostatischem Druck

faktor wurde durch Anpassung der DFPT-Rechnung an den höchsten gemessenen Phononenzweig ($E \approx 20$ meV) bei $T = 90$ K und $P = 3.7$ GPa ermittelt. Im gezeigten Energie-Bereich beobachten wir drei Phononen-Moden. Die beiden optischen Moden zeigen für $0.3 \leq h \leq 0.5$ eine annähernd flache Dispersion. Die mittlere Phononen-Mode weist eine geringe Zählrate auf. Für $h > 0.425$ ist diese Mode kaum sichtbar, da sie von der hohen Intensität der Soft-Mode überdeckt wird. Die Energie der Soft-Mode (unterster Zweig) geht für $0.4 \leq h \leq 0.5$ in fast linearem Verhalten von $E = (8.86 \pm 0.54)$ auf $E = (0.69 \pm 2.04)$ meV zurück. Bei $h = 0.45$ beobachtet man eine anomal hohe Energie der Soft-Mode. Nach sorgfältiger Überprüfung der Daten kann der Energie-Wert kaum angezweifelt werden. Da für jeden Punkt mehrere Energie-Scans aufsummiert werden, ist es bei Druck-Experimenten möglich, dass nicht immer exakt der selbe Temperatur-Druck-Punkt gemessen wurde. In keiner anderen Messung direkt am LDW-Phasenübergang konnte dieser anomale Energiewert bei $h = 0.45$ bestätigt werden, wie im Folgenden die Ergebnisse vom Oktober 2014 zeigen. Eine Überprüfung durch eine zweite Messung mit den selben Ausgangsparametern ist allerdings nicht mehr möglich, da sich die Probe nach den Druck-Messungen verformt hat, und nicht garantiert werden könnte, dass man den selben Druck erreicht. Die Temperaturabhängigkeit der Energie der Soft-Mode für $h = 0.5$ ist im Inset von Abbildung 5.8 dargestellt. Innerhalb der LDW-Phase bei $T = 70$ K hat die Soft-Mode eine Energie von $E = (7.24 \pm 1.1)$. Mit steigender Temperatur verringert sich die Energie der Soft-Mode am Zonenrand. Bei $T = 90$

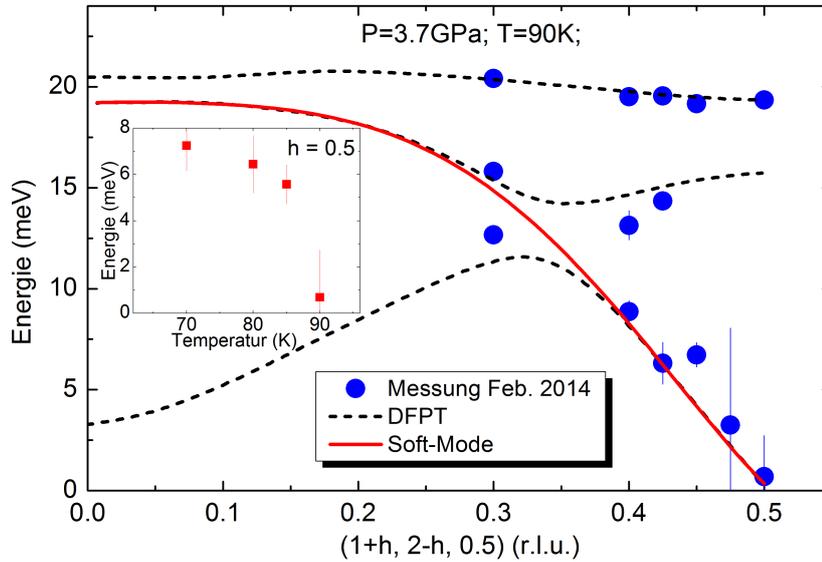


Abbildung 5.8: Experimentelle Daten der Dispersion (Punkte) für $\mathbf{q} = (1 + h, 2 - h, 0.5)$, $0.3 \leq h \leq 0.5$ vom Februar 2014 bei $P = 3.7$ GPa für 90 K. Die schwarzen gestrichelten Linien entsprechen DFPT Rechnungen aus [16]. Die Dispersion der Soft-Mode ist rot gekennzeichnet. Inset zeigt Temperaturabhängigkeit der Energie der Soft-Mode für $h = 0.5$.

K hat sich die Energie auf $E = 0.69 \pm 2.04$ meV reduziert.

Im Oktober 2014 wurden die Messungen entlang $\mathbf{Q} = (-1 - h, 3, 0.5)$ im Wellenvektor-Bereich $0.25 \leq h \leq 0.5$ durchgeführt. Es handelt sich wie im Februar 2014 [vgl. Abbildung 5.8] um eine rein transversale Geometrie mit äquivalenten Struktur Faktoren am L-Punkt. In Abbildungen 5.9 (a-b) sind Energie-Scans am L-Punkt bei $P = 6.3$ GPa und $T = 5$ K bzw. $P = 9.6$ GPa und $T = 10$ K [siehe Phasendiagramm in Abbildung 5.11] dargestellt. Man beobachtet ein elastisches Signal (grün), die Soft-Mode (blau), sowie zwei optische Moden (schwarz). Das elastische Signal hat nichts mit einer LDW-Überstruktur zu tun, sondern setzt sich hauptsächlich aus Beiträgen zusammen, welche durch Streuung an der Diamant-Druckzelle bzw. der Probenumgebung verursacht werden. Bei beiden Druck-Temperaturpunkten befindet man sich außerhalb der LDW-Phase und die Soft-Moden haben eine endliche Energie. Die Phononen-Intensitäten im Oktober 2014 waren etwa um einen Faktor 10 höher als im Februar 2014 [vgl. Abbildung 5.7 (a-d)]. Dies ist auf die bessere Probenqualität sowie technische Entwicklungen am Gerät zurückzuführen.

Die Messungen der Dispersion entlang $\mathbf{Q} = (-1 - h, 3, 0.5)$ wurden bei vier verschiedenen Drücken durchgeführt [Abbildung 5.10 (a-e)]. Zur Orientierung ist das Druck-Temperatur-Phasendiagramm in Abbildung 5.11 dargestellt. Die DFPT-Berechnungen der Dispersion entsprechen den in Abbildung 5.8 gezeigten, d.h. sie wurden an einen Druck von $P = 3.7$ GPa angepasst, was als Referenz dient. Es ergibt sich für die optischen Moden eine gute Übereinstimmung für $P = 2.55$ GPa [Abbildung 5.10 (c)] und $P = 2.5$ GPa [Abbildung 5.10 (d)]. Bei höheren Drücken von $P = 9.6$ GPa und $P = 6.3$ GPa [Abbildungen 5.10 (a-b)] werden die Energien der optischen

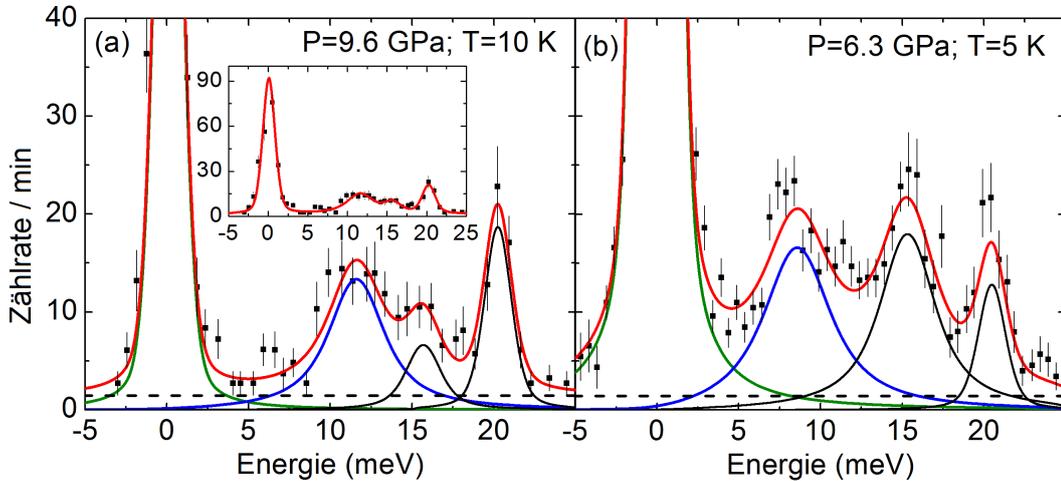


Abbildung 5.9: (a-b) Energie-Scans von TiSe_2 bei $\mathbf{Q} = (-1.5, 3, 0.5)$ für $P = 6.3$ GPa, $T = 5$ K und $P = 9.6$ GPa, $T = 10$ K. Totales Fit-Ergebnis (rot) setzt sich aus gedämpften harmonischen Oszillatoren für die Soft-Mode (blau) und optischen Moden (schwarz), einer Pseudo-Voigt Funktion (grün) und dem Untergrund (gestrichelte schwarze Linie) zusammen.

5.2 Untersuchung der Phononen-Dispersion in TiSe_2 unter hydrostatischem Druck

Zweige von der DFPT etwas unterschätzt, was auf die verkleinerte Einheitszelle und die dementsprechend höheren Energien zurückzuführen ist. Bei $P = 1.75$ GPa werden die Energien der optischen Moden von den Rechnungen etwas überschätzt, was ebenfalls der Erwartung entspricht [Abbildung 5.10 (e)].

Wir beobachten bei allen Drücken zwei optische Moden mit annähernd flacher Dispersion und die Soft-Mode (unterster Zweig). Im Folgenden beschränken wir uns auf die Diskussion der letzteren. In Abbildungen 5.10 (a-b) sind Messungen dargestellt, die im von Joe et al. [108] vorgestellten Phasendiagramm außerhalb des Bereichs eines LDW-Grundzustands liegen. Beim höchsten gemessenen Druck von $P = 9.6$ GPa und $T = 10$ K [Abbildung 5.10 (a)] ist die Dispersion der Soft-Mode annähernd flach. Bei $P = 6.3$ GPa und $T = 5$ K [Abbildung 5.10 (b)] beobachtet man, dass die Dispersion der Soft-Mode für $h > 0.4$ steiler wird und die Energien

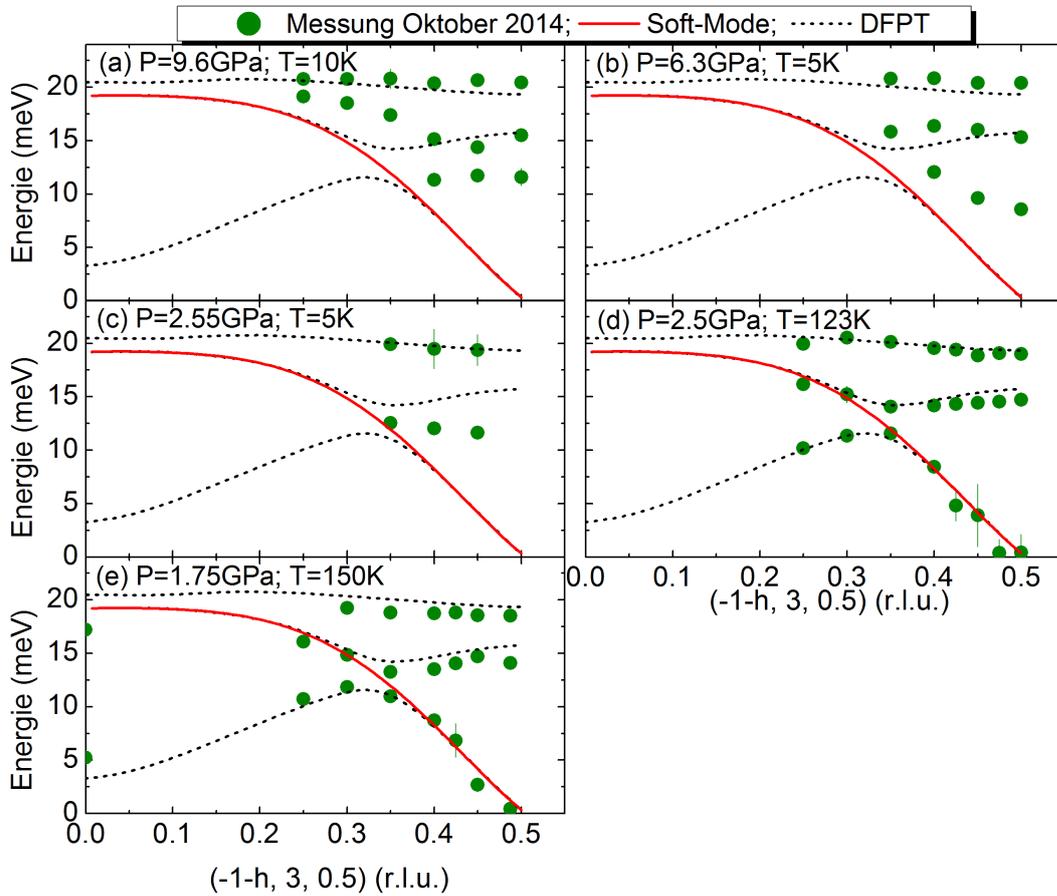


Abbildung 5.10: (a-e) Experimentelle Daten der Dispersion (Punkte) vom Oktober 2014 für $\mathbf{Q} = (-1 - h, 3, 0.5)$ bei verschiedenen Drücken für $5 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$. Die schwarzen gestrichelten Linien entsprechen skalierten DFPT Rechnungen aus [16]. Die Soft-Mode ist in rot gekennzeichnet.

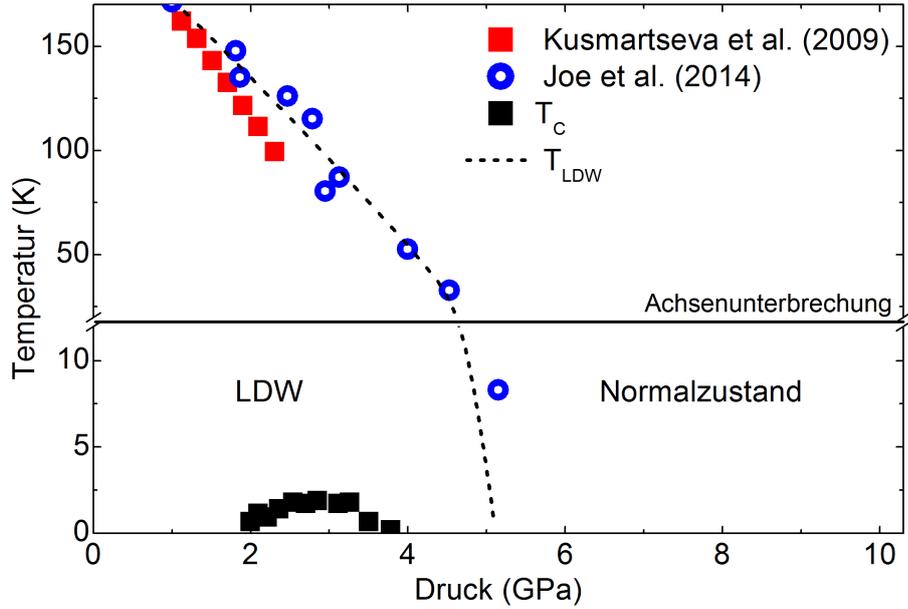


Abbildung 5.11: Ausschnitt des Phasendiagramms von Abbildung 5.2 (a). Die Fehlerabschätzung der Drücke beträgt $\pm 15\%$. Die horizontale schwarze Linie markiert eine Achsenunterbrechung bei $T = 12$ K.

im Vergleich zu Abbildung 5.10 (a) kleiner werden. Man beobachtet demnach Andeutungen einer Kohn-Anomalie. Die Energien der Soft-Mode bleiben endlich [Abbildungen 5.10 (a-b)], deshalb befindet man sich nicht am LDW-Phasenübergang, was in guter Übereinstimmung mit den Daten von Joe et al. ist [108]. Bei $P = 2.5$ GPa, $T = 123$ K [Abbildung 5.10 (d)] und $P = 1.75$ GPa, $T = 150$ [Abbildung 5.10 (e)] befindet man sich nach dem Phasendiagramm von Joe et al. [108] [Abbildung 5.11] in unmittelbarer Nähe des LDW Phasenübergangs. Dies ist in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen. Die Energie der Soft-Mode verringert sich bei (d-e) in einer quasi-linearen Dispersion innerhalb des Fehlerbalkens auf $E = 0$, wenn man den Zonenrand bei $h = 0.5$ erreicht. Die Dispersionen der Soft-Moden unter Druck [Abbildungen 5.10 (d-e)], sowie die Dispersion bei Normaldruck zeigen dabei sehr ähnliches Verhalten [siehe [16] und Abbildung 5.5 (a)] am LDW-Phasenübergang. Obwohl die physikalischen Rahmenbedingungen, bzw. Druck und Temperatur, in allen drei Fällen sehr unterschiedlich sind, scheint sich das kaum auf das Verhalten der Soft-Mode am LDW-Phasenübergang auszuwirken. Der ebenfalls an der LDW-Phasengrenze gemessene anomale Energiewert der Soft-Mode bei $h = 0.45$ in Abbildung 5.8 konnte nicht bestätigt werden. Abbildung 5.10 (c) zeigt die Dispersion innerhalb der LDW-Phase direkt oberhalb des supraleitenden Domes [$T_C(2.55\text{GPa}) = 1.7$ K] bei $P = 2.55$ GPa und $T = 5$ K. Die Soft-Mode und der nominell erste optische Zweig liegen hier dicht beieinander. Die Intensitätsprofile beider Zweige können aufgrund einer starken Überlagerung nicht

5.2 Untersuchung der Phononen-Dispersion in TiSe_2 unter hydrostatischem Druck

voneinander getrennt werde, daher entspricht die gefittete Phononen-Energie der Kombination aus Soft-Mode und optischer Mode. Für den vereinfachten Sprachgebrauch wird im Folgenden trotzdem die Bezeichnung “Soft-Mode” für diesen Zweig verwendet. Die Dispersion des untersten Zweiges verhält sich sehr ähnlich zur Soft-Mode unter Normaldruck in der LDW-Phase bei $T = 30$ K [siehe Abbildung 5.5 (a), [16]]. In beiden Fällen bleibt die Dispersion annähernd flach und es werden keine starken Renormierungs-Effekte der Energien wie in der unmittelbaren Nähe der LDW-Phasengrenze [Abbildung 5.10 (d-e)] beobachtet.

Man kann die in Abbildungen 5.10 (a-e) dargestellten Ergebnisse in Bezug auf ihre “Nähe” zum LDW-Phasenübergang anordnen: $P = 9.6$ GPa, $T = 10$ K (a) zeigt ein relativ stabiles Gitter mit nur leichten Anzeichen einer Soft-Mode. Bei $P = 6.3$, $T = 5$ K (b) GPa werden bereits leichte Renormierungs-Effekte auf die Energien beobachtet. Bei $P = 2.5$ GPa, $T = 123$ K (d) und $P = 1.75$ GPa, $T = 150$ K (e) beobachtet man eine starke Reduktion der Energien in einer breiten Kohn-Anomalie. Es wird typisches Verhalten einer Soft-Mode beobachtet und man befindet sich daher in unmittelbarer Nähe des LDW-Phasenübergangs. Die Messungen bei $P = 2.55$, $T = 5$ (c) entsprechen am ehesten denen bei $P = 9.6$ GPa, $T = 10$ K (a), d.h. sie zeigen ein stabilisiertes Gitter und kaum Renormierungs-Effekte. Diese Einteilung wird auch im Verhalten der Linienbreite der Soft-Mode wiedergefunden, die in Abbildung 5.12 zusammengefasst wird.

Die wellenvektorabhängigen Linienbreiten der Soft-Mode [Abbildung 5.12] sind entsprechend den Dispersionen aus Abbildung 5.10 (a-e) dargestellt. Im Normalzustand außerhalb der LDW-Phase ($P = 9.6$ GPa, $T = 10$ K, $P = 6.3$, $T = 5$ K; schwarze Symbole) beobachtet man einen tendenziell leichten Anstieg der Linienbreite, wenn man sich dem Zonenrand nähert. Direkt an der LDW-Phasengrenze ($P = 2.5$ GPa, $T = 123$ K, $P = 1.75$ GPa, $T = 150$ K; rote Symbole), bei der man die größten Renormierungseffekte in den Energien beobachtet hat, steigt die Linienbreite für $h > 0.35$ stark an und erreicht für $h \geq 0.4$ einen Maximalwert von $\Gamma \approx 7$ meV. Direkt oberhalb der supraleitenden Phase ($P = 2.55$, $T = 5$; blaue Dreiecke) finden wir ähnliche Ergebnisse wie bei den Messungen unter hohem Druck, $P \geq 6.3$ GPa. Die schwarze gestrichelte Linie entspricht der mit DFPT berechneten Linienbreite (skaliert mit Faktor 3.6) aus [16] [siehe rote Linie Abbildung 5.5 (c)]. Die von DFPT berechneten Linienbreiten am LDW-Phasenübergang (gestrichelte Linie) sind für $0.3 \leq h \leq 0.35$ leicht überschätzt, was ebenfalls unter Normaldruck beobachtet wurde [Abbildung 5.5 (c)]. Bei Normaldruck beobachtet man bei $h = 0.35$ bereits eine klare Verbreiterung, während unter Druck starker Anstieg in der Linienbreite erst bei $h = 0.4$ beobachtet wird. Wenn man die Argumentation von [16] anwendet (siehe Kap. 5.1.2, S. 99), könnte dies eine leicht veränderte und geschärfte eJDOS andeuten.

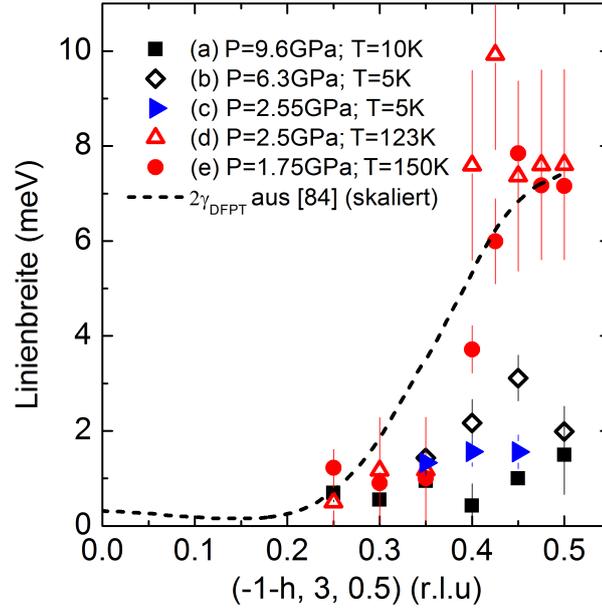


Abbildung 5.12: Experimentelle Daten der wellenvektorabhängigen Linienbreiten der Soft-Mode für $\mathbf{q} = (-1-h, 3, 0.5)$, ($0.25 \leq h \leq 0.5$). Die dargestellten Linienbreiten (a-d) sind entsprechend den Energiewerten aus Abbildung 5.10 (a-d) zuzuordnen, wobei die Linienbreiten für $h \leq 0.35$ aus dem mittleren Zweig, für $h > 0.35$ aus dem untersten Phononen-Zweig entnommen wurden. Die gestrichelte Linie entspricht der berechneten Linienbreite 2γ (skaliert) aus [16].

5.3 Diskussion

Seit mehr als drei Jahrzehnten wird in TiSe_2 der Mechanismus debattiert, der zur Ausbildung der LDW führt. Man findet experimentelle und theoretische Unterstützung sowohl für Szenarien mit EPK [16, 97, 98] als auch für Szenarien, welche die Ausbildung von Exzitonen in Betracht ziehen [99, 100].

Die Untersuchung mittels IXS und DFPT Rechnungen in TiSe_2 bei Normaldruck von Weber et al. [16] ergab, dass hauptsächlich die Wellenvektorabhängigkeit der eJDOS für die Zunahme der Linienbreite der Soft-Mode [Abbildung 5.5 (b)] am L-Punkt verantwortlich ist [siehe Gleichung (4.2) bzw. 4.2.1, S. 82]. Allerdings kann von keinem typischen Nesting-Verhalten gesprochen werden, da die Zunahme der eJDOS am L-Punkt gegenüber dem Wert bei $h = 0.25$ nicht besonders stark ist. Der LDW-Phasenübergang in TiSe_2 kann demnach im Bild einer erhöhten elektronischen Suszeptibilität bei \mathbf{q}_{LDW} beschrieben werden, welche durch ein großes EPK-Matrixelement unterstützt wird. Für die Stabilisierung der LDW scheint daher die EPK in TiSe_2 eine wichtige Größe zu sein. Allerdings können die Übergangstemperaturen von DFPT nicht berechnet werden, deshalb konnte eine Beteiligung weiterer Mechanismen beim LDW-Phasenübergang nicht ausgeschlossen werden.

TiSe₂ hat eine vergleichsweise hohe LDW-Übergangstemperatur von $T_{LDW} \approx 200$ [16]. In NbSe₂ findet der Phasenübergang bei $T_{LDW} = 33$ K statt, und es wird von weitaus stärkerer EPK als in TiSe₂ berichtet [13]. Deshalb stellt sich die Frage, ob EPK allein die hohe Übergangstemperatur in TiSe₂ erklären kann.

Mit zeitaufgelösten ARPES-Messungen der elektronischen Bandstruktur konnten Rohwer et al. [103] in TiSe₂ untersuchen, wie schnell sich die langreichweitige LDW-Ordnung auflösen lässt. Die Autoren verwendeten extrem ultraviolette Licht-Pulse, um die Antwort der LDW-Phase auf Anregungen mit Laser-Pulsen (Infrarot-Bereich) zu beobachten. Dabei beobachteten sie einen Übergang von einem schlecht leitenden LDW-Zustand in eine metallische Phase in ~ 20 Femtosekunden ($2 \cdot 10^{-14}$ s). Die LDW zeigte demnach eine extrem kurze Reaktionszeit, welche viel schneller als bei Phononen mit Energien im meV-Bereich ist, was einer Zeitskala von Picosekunden (10^{-12} s) entspricht. Das wies darauf hin, dass elektronische Effekte bei der Ausbildung der LDW in TiSe₂ ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Eine weitere verbreitete Hypothese, die sich auf ARPES-Daten stützt [100], ist die Ausbildung von Exzitonen in TiSe₂. Die Exziton-Ausbildung wird durch den Mangel an Ladungsträgern und der entsprechenden schwachen Coulomb-Abschirmung im System ermöglicht. Wenn die Elektron-Loch-Kopplung zwischen dem Valenz- und Leitungsband stark ist, können sich Exzitonen ausbilden, deren Periodizität durch den Wellenvektor gegeben ist, der sie verbindet. Das Nesting zwischen den Elektron- und Lochzuständen ist schwach, deshalb ist unklar, wie Elektron-Loch-Kopplung allein das Auftreten einer kommensurablen, anstatt einer inkommensurablen LDW erklären könnte.

Von Monney et al. [115, 116] kommt der Vorschlag, dass das Szenario eines exzitonischen Isolators auf ein Exzitonisches-Kondensat-Szenario erweitert werden könnte, bei welchem die LDW-Ausbildung nicht durch die Bildung von gebundenen Elektron-Loch-Paaren getrieben wird, sondern durch ihre Kondensation in einen phasen-kohärenten Grundzustand verursacht wird. Es ist allerdings schwierig darüber definitive Aussagen zu machen, da in den Analysen der ARPES Messungen die Bandlücke ein frei gefitteter Parameter war.

Sowohl Szenarien basierend auf EPK, als auch Modelle mit Exziton-Ausbildung sind scheinbar nicht vollständig und können für sich nur einen gewissen Teil der Physik in TiSe₂ erklären.

Wezel et al. [101, 102] stellen in einer alternativen Interpretation von ARPES-Daten [100] ein hybrides Modell vor, bei welchem EKP und Exziton-Ausbildung kooperieren, um eine LDW zu bilden. Dabei ist die LDW-Ausbildung sowohl durch einen großen Ladungstransfer als auch das beobachtete kommensurable Verzerrungsmuster charakterisiert. Die Autoren konstruierten ein quasi-eindimensionales Modell, basierend auf einem "Tight-Binding"-Ansatz. Damit konnten sie zeigen, wie die Balance zwischen EPK und Exziton-Bindungsenergie zu einer Konkurrenz, Koexistenz und sogar Kooperation bei der Ausbildung einer LDW führen kann. Wenn die exzitonische Bindungsenergie und EPK klein sind, befindet sich das System im Normalzustand. Wenn sich die Bindungsenergie der Exzitonen erhöht, kann eine exzitonische Instabilität bei $T = 0$ erreicht werden, wenn alle Elektronen in Elektron-

Loch-Paaren gebunden werden und somit ein exzitonischer Isolator entsteht. Der Hybrid-Ansatz, der Exziton-Ausbildung und EPK in einer Theorie kombiniert, hat sich als effektiv erwiesen, die beobachteten Daten zu beschreiben [97–100]. Die Renormierung der Phononen wird in diesem Szenario durch EPK und die Wechselwirkung mit Exzitonen verursacht. Das kommensurable Verzerrungsmuster der LDW und der große Transfer an spektralem Gewicht der zurückgefalteten Leitungsbänder, kann durch Beteiligung von hybridisierten Phononen und Exzitonen am Phasenübergang beschrieben werden.

Calandra et al. [113] führten für TiSe_2 Berechnungen auf Basis von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen [vergleichbar mit 2.4, S. 18] durch und studierten dabei den Einfluss von Druck ($0 \leq P \leq 10$ GPa) auf das Phononen-Spektrum. Deren Analyse stützte sich auf das Phasendiagramm von Kusmartseva et al. [106] [vgl. rote Punkte in Abbildung 5.2 (a)]. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht klar, wie sich die Phasengrenze der LDW bei tiefen Temperaturen verhält, d.h. ob sie in der supraleitenden Phase endet, oder die LDW Phase erst bei höheren Drücken vollständig unterdrückt werden kann. Es wurde eine strukturelle Instabilität (imaginäre Energien) im Phononen-Spektrum am L- und M-Punkt erzeugt. In unseren Experimenten beobachten wir am L-Punkt die Ausbildung der LDW, am M-Punkt wird keine kritische Dämpfung der Soft-Mode beobachtet und die Energien bleiben endlich [117]. Bei $P = 10$ GPa ergeben die Rechnungen von Calandra et al. eine Energie für die Soft-Mode am L-Punkt von $E \approx 10$ meV [siehe [113] Fig. 2(c)], was ungefähr mit unserem Wert von $E = 11.51 \pm 0.48$ meV bei $P = 9.6$ GPa übereinstimmt. Ihren DFPT-Rechnungen zufolge verschwindet die LDW-Instabilität für $P \geq 4$ GPa, wofür aber kein elektronischer Mechanismus verantwortlich ist. Erklärt wird dies durch eine durch Druck verursachte Versteifung der Ti-Se-Kraftkonstanten, was das Auftreten einer Soft-Mode mit sich führt. Die supraleitenden Eigenschaften wurden mit der isotropen Eliashberg-Funktion bestimmt, welche die durch Phononen vermittelte Wechselwirkung beschreibt (folgende Formeln sind aus [91] entnommen):

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(0)} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \frac{\gamma_{\mathbf{q}\lambda}}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}} \cdot \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}) \quad (5.1)$$

$\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ entspricht der Phononen-Frequenz mit Wellenvektorabhängigkeit \mathbf{q} und dem Zweigindex λ , $N(0)$ ist die elektronische Zustandsdichte bei der Fermi-Energie und $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$ kennzeichnet den elektronischen Beitrag zur Phononen-Linienbreite [siehe Gleichung (4.2)]. Eine Näherung für die supraleitende Übergangstemperatur T_C ergibt sich aus der Allen-Dynes-Formel [118] mit der effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkungs-Konstante μ^* :

$$T_C = \frac{\omega_{log}}{1.2} \exp\left(\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right) \quad (5.2)$$

Die EPK geht dabei über zwei von $\alpha^2 F$ abhängige Größen ein, die gemittelte Kopplungskonstante

$$\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (5.3)$$

P (GPa)	λ	ω_{log} (meV)	T_C (K)
5	1.57	7.0	0.84
7	0.84	11.0	0.58
10	0.62	15.1	0.38

Tabelle 5.1: Berechnete supraleitende Eigenschaften für TiSe₂ entnommen aus [113] mit $\mu^* = 0.1$

und eine gemittelte effektive Frequenz, definiert als:

$$\omega_{log} = \exp\left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln(\omega)\right) \quad (5.4)$$

Ein hohes T_C wird demnach durch große Werte von λ und ω_{log} begünstigt. Für 5 GPa $\leq P \leq 10$ GPa ergeben sich die in Tabelle 5.1 dargestellten Werte für die kritischen Temperaturen und die supraleitenden Eigenschaften [113]. Die Soft-Mode dominiert bei niedrigen Energien $\omega_{q\lambda}$ und hohen Linienbreiten $\gamma_{q\lambda}$ die Eliashberg-Funktion [Gleichung (5.1)] und trägt dann den Großteil der EPK. Die Rechnungen ergeben imaginäre Energien der Soft-Mode wenn die Struktur eine Instabilität aufweist und man sich demnach am LDW-Phasenübergang befindet. In diesem Fall kann λ nicht berechnet werden [Gleichung (5.3)]. Sobald die LDW vollständig unterdrückt ist und die Soft-Mode mit steigendem Druck wieder endliche Energien annimmt, können λ und somit T_C berechnet werden. Mit steigendem Druck werden die Energien der Soft-Mode härter und der Einfluss der Soft-Mode geht zurück. Die effektive gemittelte Frequenz ω_{log} gewinnt zwar an Gewicht, aber insgesamt dominiert der Einfluss von λ und führt zu einem abnehmenden T_C . Die DFPT-Berechnungen unter Druck von Calandra et al. können im Rahmen von EPK das Auftreten von Supraleitung prinzipiell am kritischen Punkt der LDW Phasenübergangs-Linie erklären und somit die Gestalt eines supraleitenden Domes qualitativ beschreiben [siehe T_C in Tabelle 5.1]. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die mit der LDW assoziierte Soft-Mode in die Supraleitung involviert ist. Wenn EPK der treibende Mechanismus der LDW und der Supraleitung ist, ergibt sich nach Calandra et al. [113] das typische Bild eines supraleitenden Domes, welcher sich erst durchsetzen kann, wenn die LDW fast vollständig unterdrückt ist. Das Phasendiagramm unter Druck mittels Diffraktions-Experimenten von Joe et al. [108] ergab allerdings, dass die LDW-Phasengrenze nicht in den supraleitenden Dom hineinläuft, wie es von Calandra et al. [113] erwartet wurde. Die supraleitende Region endet bei 4 GPa, während die LDW-Phase bis $P = (5.1 \pm 0.2)$ GPa präsent ist. Die Argumentation von Calandra et al. [113] basierend auf EPK kann demnach die Supraleitung nicht erklären.

Joe et al. verwendeten bei ihren Diffraktions-Experimenten unter Druck eine Technik, bei der simultan der LDW-Überstruktur-Reflex und der Bragg-Reflex gemessen werden konnten. Sie geben an, dass sie auf diese Weise das Maß der Kommensurabilität der LDW messen konnten. Die Autoren behaupten, oberhalb der supraleitenden Phase bei $P = 3$ GPa eine schwach inkommensurable LDW mit einer Abweichung

vom kommensurablen Ordnungswellenvektor von 2×10^{-3} r.l.u. gefunden zu haben. Die größte Inkommensurabilität wird dabei entlang der $(0, 0, l)$ Richtung angegeben. Das inkommensurable Verhalten wird dabei auf Phasenverschiebungen der LDW-Ordnung entlang der c -Achse zurückgeführt, mit Abständen der Größenordnung von ~ 500 Einheitszellen. Dabei wird vermutet, dass sich die Supraleitung zwischen den kommensurablen Blöcken bzw. in den Domänenwänden ausbildet. Mit Magnetisierungsmessungen unter Druck bei tiefen Temperaturen könnte überprüft werden, ob es sich bei der druckinduzierten Supraleitung in TiSe_2 tatsächlich nicht um einen Volumeneffekt handelt und nur 0.2% der Probe supraleitend wird. Eine Überprüfung des Grades der Kommensurabilität war in unseren IXS-Experimenten aufgrund der unzureichenden q -Auflösung allerdings nicht möglich.

Aufgrund des Phasendiagramms von Joe et al. [108] haben wir unsere Untersuchung auf weitere Drücke ausgedehnt und führten eine Messung direkt oberhalb der supraleitenden Phase bei $P = 2.55$, $T = 5$ K innerhalb der LDW-Phase durch [siehe Abbildung 5.11]. In konventionellen Supraleitern wie z.B. $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [95, 119] und Nb_3Sn [120] beobachtet man in gewissen niederenergetischen Phononen-Zweigen (Energie vergleichbar zur supraleitenden Energielücke) starke Effekte auf die Energie und Linienform, wenn man sich der supraleitenden Übergangstemperatur T_C nähert. In $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beobachtet man in manchen TA-Zweigen kurz oberhalb von T_C endliche bzw. stark erhöhte Linienbreiten, welche die Kopplung an Zustände der Fermi-Fläche verbunden durch den Phononen-Wellenvektor zeigen (Hinweis auf starke EPK) [95, 119].

In der Nähe der supraleitenden Phase [blaue Symbole in Abbildung 5.12 (c)] beobachtet man keine anomal erhöhten Linienbreiten wie am LDW-Phasenübergang [Abbildung 5.12 (d-e)]. Typische Werte für Linienbreiten von Phononen ohne ausgeprägte EPK liegen im Bereich von $\Gamma \approx 1$ meV (vgl. optisches Phonon in Abbildung 4.13 und [13, 16]). Die Linienbreiten der Soft-Mode sind innerhalb der Fehlerbalken im gezeigten Wellenvektor-Bereich annähernd konstant bei $\Gamma \approx 1.5$ meV. Die Linienbreite setzt sich hier allerdings aus der Soft-Mode und einer optischen Mode zusammen [siehe 5.2.2, S. 108], deshalb würde man für die Soft-Mode alleine einen kleineren Wert erwarten. Anharmonische Effekte und Gitterdefekte führen ebenfalls zu einem zusätzlichen Beitrag in der Linienbreite. Es macht sich demnach keine signifikante EPK in der Soft-Mode bemerkbar, wenn man sich der supraleitenden Phase nähert, was sich ebenfalls in der flachen Dispersion in Abbildung 5.10 (c) widerspiegelt. Die relevanten elektronischen Streupfade sind anscheinend vollständig durch die LDW-Energielücke “verschlossen”.

Da man sich in der LDW-Phase befindet [108], macht dieses Ergebnis Sinn, wenn man erwartet, dass die Fermi-Fläche größtenteils von der Energielücke der LDW beansprucht wird. Anscheinend steht an der Fermi-Fläche kein Rest mehr für EPK zur Verfügung, welcher sonst zu einer zusätzlichen Renormierung bzw. Erhöhung der Linienbreite in der Soft-Mode geführt hätte. Diese Erkenntnisse werfen die Frage auf, ob die LDW-Fluktuationen in enger Beziehung zur Supraleitung stehen. Wenn die Soft-Mode und EPK in die durch Druck hervorgerufenen supraleitenden Phase involviert wären, dann würde man erwarten, dass die Soft-Mode zusätzliche

Renormierungs-Effekte in Form von reduzierten Energien und erhöhten Linienbreiten aufweist, wenn man sich dem supraleitenden Dom nähert. Doch dieses Verhalten wird nicht beobachtet, deshalb scheint es unwahrscheinlich, dass die Soft-Mode an der Supraleitung beteiligt ist. Hinzu kommt, dass unsere [16] und Calandras Rechnungen [113] darlegen, dass die EPK der anderen Phononen zu schwach ist, um eine supraleitende Phase zu erklären. Nach den Berechnungen von Calandra et al. [113] wird die Eliashberg Funktion [Gleichung (5.1)] bei $P = 5$ GPa von der Soft-Mode von niedrigen Energien dominiert, was den größten Beitrag für die Kopplungskonstante λ [Gleichung (5.3)] liefert und eine maximale supraleitende Übergangstemperatur von $T_C = 0.84$ K [Gleichung (5.2)] ergibt [siehe Tabelle 5.1]. In der Nähe des L-Punkts werden bei diesem Druck starke Renormierungs-Effekte berechnet und es ergibt sich eine gemittelte effektive Frequenz von $\omega_{log} = 7$ meV. Die Energien in unserer Messung bei $P = 2.55$ GPa, $T = 5$ K [Abbildung 5.10 (c)] betragen im Mittel 12 meV und sind daher weitaus höher als das von Calandra et al. berechnete ω_{log} mit 7 meV. Zusätzlich beobachten wir verhältnismäßig kleine Linienbreiten (die ganz oder zumindest zum größten Teil nichts mit EPK zu tun haben), die um einen Faktor fünf kleiner sind als die größten Werte am LDW-Phasenübergang [vgl. blau und rote Symbole in Abbildung 5.12]. Das würde sich stark im $\frac{\gamma q \lambda}{\omega_{q\lambda}}$ -Term [siehe Gleichung (5.1)] bemerkbar machen und unsere Ergebnisse würden daher weitaus kleinere Werte für T_C ergeben, als von Calandra et al. [113] berechnet wurde. Unsere Ergebnisse zeigen, dass EPK nicht das supraleitende T_C von fast 2 K erklären kann. Die LDW in TiSe₂ kann sowohl durch Interkalation als auch äußeren Druck unterdrückt werden. Jedoch ergeben sich wesentliche Unterschiede, die sich bereits im Phasendiagramm widerspiegeln. Bei Cu-Interkalation endet die LDW in der supraleitenden Phase und es ergibt sich ein Phasendiagramm passend zur konventionellen Supraleitung (wie von [113] beschrieben). Das legt nahe, dass sich sowohl der Mechanismus der LDW-Ausbildung als auch die Supraleitung qualitativ als Funktion der beiden Parameter unterscheiden könnten. Der Hall-Koeffizient R_H ist negativ [121] im Cu-interkalierten Material, während er positiv [106] für reines und unter Druck gesetztes TiSe₂ ist. Ein weiteres Merkmal, das auf unterschiedliche Situationen unter Druck und Cu-Interkalation hinweist, sind die unterschiedlichen maximalen Sprungtemperaturen der Supraleitung von $T_{C,Druck}^{max} = 1.8$ K und $T_{C,Cu-Int.}^{max} = 4.15$ K. Zudem reagiert die druckinduzierte supraleitende Phase empfindlicher auf das magnetische Feld als bei Cu-Interkalation. Kusmartseva et al. [106] untersuchten den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit des Magnetfeldes für $200 \leq T \leq 700$ mK und $P = 3.5$ GPa. Sie entnahmen der Messung den kritischen Magnetfeldwert, wenn beim Erniedrigen des Magnetfeldes ein Abfall des Widerstandssignals (Normalzustand) um 10 % beobachtet wurde. Bei $P = 3.5$ GPa und $T \approx T_C$ ergeben sich kritische Magnetfeldwerte von etwa 20 mT. Im Vergleich dazu werden in Cu_xTiSe₂ weitaus höhere kritische Magnetfeld-Werte der Größenordnung von 1 T beobachtet [105]. Nach einer Analyse von Morosan et al. [105] beobachtet man in Cu_xTiSe₂ das Verhalten eines konventionellen Typ-II Supraleiters, bei dem die Elektronen-Paarung (Cooper-Paare) im supraleitenden Zustand über

Phononen vermittelt wird. Diese Annahme wird unterstützt, wenn man das Verhalten der Soft-Mode betrachtet. In Abbildung 5.13 ist die mittels IXS gemessene Phononen-Dispersion von Cu_xTiSe_2 mit $x = 0.09$ für $\mathbf{q} = (-h, 0, 0.5)$, $0 \leq h \leq 0.5$ dargestellt [122]. Für eine Interkalations-Konzentration von $x = 0.09$ wird keine LDW beobachtet und man befindet sich knapp oberhalb der optimalen Interkalation ($x = 0.08$), bei der das maximale T_C beobachtet wird [vgl. Abbildung 5.2 (b)]. Die schwarzen Linien entsprechen wieder DFPT-Berechnungen (von [16]), und die Dispersionen der zwei optischen Zweige zeigen kein anomales Verhalten. Bei $T = 90$ K befindet man sich weit außerhalb des supraleitenden Domes, und die Soft-Mode zeigt für $h \geq 0.325$ bereits Renormierungs-Effekte. Wenn man auf $T = 6$ K abkühlt befindet man sich knapp oberhalb der supraleitenden Phase ($T_C = 3.7$ K) und es werden massive Renormierungs-Effekte auf die Energien beobachtet, welche zu einer kritischen Dämpfung der Soft-Mode bereits für $h \geq 0.4$ führen. Allerdings bildet sich keine langreichweitige LDW aus. Es scheint, dass sich in der Nähe der supraleitenden Phase zusätzliche EPK bemerkbar macht, welche im Vergleich zum reinen TiSe_2 [16] zu einer stark verbreiterten Kohn-Anomalie führt. Diese Ergebnisse sind ein Hinweis darauf, dass die Soft-Mode und EPK anscheinend in enger Beziehung zur Supraleitung in interkaliertem Cu_xTiSe_2 stehen.

Im Gegensatz zu den Cu-interkalierten Proben tritt die druckinduzierte supraleitende Phase in einem Bereich auf, in welchem die LDW noch stabil ist. Es werden hier in der Nähe des supraleitenden Domes keine Renormierungs-Effekte in der Soft-Mode beobachtet, was auf starke EPK schließen lässt. Die Soft-Mode ist anscheinend nicht an der Supraleitung beteiligt. Es ist unwahrscheinlich, dass die EPK in den anderen Phononen ausreicht um Supraleitung zu vermitteln. Deshalb scheint EPK nicht als der Mediator für die Bildung von Cooper-Paaren in der druckinduzierten

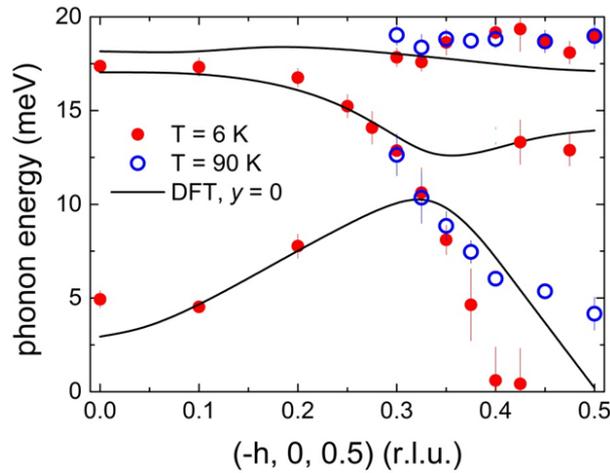


Abbildung 5.13: Phononen-Dispersion für $\mathbf{q} = (-h, 0, 0.5)$, $0 \leq h \leq 0.5$ bei $T = 6, 90$ K mittels IXS unter Normaldruck für Cu_xTiSe_2 mit $x = 0.09$ (erhalten von [122]). Die schwarzen Linien entsprechen DFPT-Rechnungen.

supraleitenden Phase von TiSe_2 in Frage zu kommen.

Anfang der 1970er, also noch vor Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung, diskutierten Allender, Bray und Bardeen [123] die Möglichkeit eines exzitonischen Mechanismus für die Supraleitung, bei welchem die effektive anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen durch die Anregung virtueller Exzitonen vermittelt wird. Insbesondere hatte Ginzburg [124] die Bedeutung von diesem Mechanismus hervorgehoben und verwies auf die Möglichkeit von relativ hohen Übergangstemperaturen. Der exzitonische Mechanismus wird in Halbleitern mit kleinen Bandlücken begünstigt. Um hohe Übergangstemperaturen zu erreichen, wird auch eine hohe Konzentration von mobilen Ladungsträgern im Supraleiter gefordert. Daher diskutierten die Autoren von [123] den exzitonischen Mechanismus anhand eines Schichtsystems, bestehend aus alternierenden dünnen ($\sim 10 \text{ \AA}$) Metall- und Halbleiterschichten. In diesem Modell tunneln die Elektronen des Metalls in die Region der Bandlücke des Halbleiters und interagieren mit den Exzitonen, was eine effektive anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen erzeugt. Die Autoren führten auch Berechnungen durch, in welchen sie das Zusammenwirken von Exzitonen und Phononen betrachtet haben. Bisher wurde allerdings noch kein experimenteller Nachweis einer solchen exzitonischen Supraleitung gefunden. TiSe_2 hat eine Schichtstruktur, weist eine kleine Bandlücke [67, 104] auf und es wurden Hinweise auf Exzitonen [100] gefunden. Auch das Zusammenwirken von Phononen und Exzitonen wird im Hybrid-Modell von Wezel et al. [101, 102] für TiSe_2 in Betracht gezogen. Daher könnte das von Allender, Bray und Bardeen diskutierte Modell einer exzitonischen Supraleitung von Relevanz sein, um die druckinduzierte supraleitende Phase in TiSe_2 zu beschreiben.

5.4 Zusammenfassung

Die Natur des LDW-Phasenübergangs in TiSe_2 wird seit mehr als 30 Jahren intensiv debattiert [16, 97–102], insbesondere seit supraleitende Phasen unter Druck bzw. interkaliertem Cu_xTiSe_2 gefunden wurden. Unsere Arbeit konnte in der Debatte die Rolle der EPK näher beleuchten. Wir führten eine Untersuchung der Gitterdynamik unter hohem hydrostatischem Druck im LDW-System TiSe_2 mittels IXS und DFPT-Rechnungen durch. Unsere Bestimmung der LDW-Phasenübergänge mittels Phononen-Messungen im Druck-Temperatur-Phasendiagramm sind in gutem Einklang mit der Gestalt des mittels Diffraktions-Messungen abgeleiteten Phasendiagramms von Joe et al. [108]. Die LDW endet unter Druck nicht im supraleitenden Dom ($2 \text{ GPa} \leq P \leq 4 \text{ GPa}$), wie man bei den Cu-interkalierten Proben beobachtet hat, sondern kann erst bei $P = (5.1 \pm 0.2) \text{ GPa}$ bis auf $T = 0$ unterdrückt werden. Am LDW-Phasenübergang ähnelt die Dispersion der Soft-Mode unter Druck stark dem Verhalten unter Normaldruck. In beiden Fällen beobachtet man eine quasi-lineare Dispersion, die im L-Punkt bei $E = 0$ endet. Es wurde vermutet, dass EPK und die Soft-Mode sowohl bei Cu-Interkalation [105] als auch unter Druck [113] stark in die Supraleitung verwickelt ist. Bei Cu_xTiSe_2 scheint es sich um einen konventionellen

Supraleiter zu handeln, bei dem die Supraleitung über EPK vermittelt wird [105]. Im Vergleich zu reinem TiSe_2 machen sich in der Soft-Mode Phononen-Anomalien in Form von stark verbreiterten Kohn-Anomalien und erhöhten Linienbreiten bemerkbar [siehe Abbildung 5.13] [122], wenn man sich in die Nähe der supraleitenden Phase begibt. Im Gegensatz dazu zeigt die Soft-Mode unter Druck keine derartigen Renormierungs-Effekte in der Nähe des supraleitenden Domes. Die Dispersion der Soft-Mode bleibt annähernd flach und in der Linienbreite werden keine anomal erhöhten Werte beobachtet. Eine Beteiligung der Soft-Mode an der Supraleitung unter Druck ist demnach unwahrscheinlich. Es ist zweifelhaft, ob die EPK in den anderen Zweigen ausreicht, um Supraleitung zu vermitteln. Vermutlich ist EPK nicht der treibende Mechanismus der Supraleitung in TiSe_2 unter Druck. Wezel et al. [101, 102] haben ein erfolgversprechendes Hybrid-Modell vorgestellt, bei welchem EPK und Exziton-Ausbildung kombiniert werden. Mit diesem Modell konnten einige Widersprüche aus den experimentellen Daten [97–100] beseitigt werden, welche meist davon ausgingen, dass entweder EPK oder Exziton-Ausbildung allein die LDW und Supraleitung treiben. Eine experimentelle Überprüfung des Hybrid-Modells steht noch aus und wäre Ansatz für zukünftige Untersuchungen. In der Theorie wurde die Möglichkeit exzitonischer Supraleitung diskutiert [123], welche bisher aber in keinem Material nachgewiesen werden konnte. Ob im Rahmen dieser Theorie die druckinduzierte Supraleitung von TiSe_2 beschrieben werden kann, bedarf weiterführender Untersuchungen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit führten wir Untersuchungen der Gitterdynamik in verschiedenen Materialien mit konkurrierenden Grundzuständen mittels inelastischer Neutronen- und Röntgenstreuung durch. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, die Rolle der Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) bezüglich verschiedener Phasenübergänge zu studieren, um ein besseres mikroskopisches Verständnis für Phänomene wie den “kolossalen Magnetwiderstand” (CMR) und eine Ladungsdichtewellen-Ordnung zu entwickeln.

Die $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Verbindungen galten bei den CMR-Manganaten als Ausnahmen, da im gesamten Temperaturbereich keine kollektiven Gitterverzerrungen bzw. Polaronen beobachtet wurden. Daher glaubte man, dass die Physik des CMR-Effekts gut durch das “Doppelaustausch-Modell” beschrieben werden kann [5–8].

In dieser Arbeit können wir die Existenz dynamischer bzw. mobiler Polaronen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) nachweisen. Unsere Messungen der transversal akustischen Phononen mit Σ_3 -Symmetrie zeigen starke Renormierungs-Effekte beim Aufheizen in Form einer Reduktion der Energien und einem Anstieg der Linienbreiten. Zudem beobachten wir quasielastische Streuung, welche eine kurzreichweitige Ladungsordnung andeuten. Beide Effekte weisen eine sehr ähnliche Temperaturentwicklung auf. Sie beginnen im selben Temperaturbereich, zeigen ihre maximale Ausprägung bei T_C und werden mit zunehmender Temperatur wieder schwächer. Die Wellenvektorabhängigkeit ist ebenfalls nahezu identisch. Die größten Effekte beobachten wir in der Nähe des Wellenvektors der CE-Ordnung $\mathbf{q}_{CE} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$. Wir identifizieren eine fluktuierende Ladungs- und Orbital Ordnung des CE-Typs bzw. die Ausbildung von dynamischen Polaronen als Ursache dieser Phänomene. Die Polaronen bilden sich weit unterhalb von T_C und bleiben im gesamten Temperaturbereich dynamisch. Polaronische Korrelationen sind demnach auch in der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Serie wichtig. Unsere Ergebnisse deuten an, dass eine hohe Mobilität der Polaronen für den relativ schwachen CMR-Effekt in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) verantwortlich ist. Die Stärke des CMR-Effekts wird demnach nicht durch die Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung, sondern durch die Dynamik der Polaronen bestimmt.

Die Selten-Erd-Tritelluride wurden als typische Peierls-Systeme betrachtet, in welchen Fermiflächen-Nesting die Periodizität der Ladungsdichtewelle (LDW) bestimmt [71, 72]. Wir führten eine Untersuchung der Gitterdynamik in den Selten-Erd-Tritelluriden TbTe_3 und DyTe_3 durch, um das Verhalten der Soft-Mode in der Nähe des Phasenübergangs zu studieren. Wir beobachteten beim LDW-Phasenübergang starke Renormierungs-Effekte auf die Soft-Mode. Diese äußern sich in Form von stark reduzierten Energien und erhöhten Linienbreiten. Die Renormierung der Soft-

Mode findet dabei über einen großen Wellenvektor-Bereich statt. Die Analyse der experimentellen Daten in Kombination mit gitterdynamischen DFPT-Berechnungen (durchgeführt von Rolf Heid, Karlsruher Institut der Technologie, Institut für Festkörperphysik) zeigt, dass das Standard-Szenario für Fermi-Flächen-Nesting nach Peierls für TbTe_3 und DyTe_3 nicht angewendet werden kann. Die Wellenvektor-abhängigkeit des EPK-Matrixelements bestimmt hauptsächlich die Periodizität der LDW, die Struktur der Fermi-Fläche spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

In TiSe_2 wird seit mehr als 30 Jahren die Natur des LDW-Phasenübergangs kontrovers diskutiert [16, 97–102]. Erneutes Interesse wurde geweckt, als supraleitende Phasen sowohl bei Cu-Interkalation, als auch bei Anwendung von hohem Druck gefunden wurden. Wir studierten insbesondere den Einfluss von hohem hydrostatischem Druck auf das Verhalten der Soft-Mode am LDW-Phasenübergang. Dabei konnten wir die Gestalt des mittels Diffraktions-Messungen abgeleiteten Druck-Temperatur-Phasendiagramms von Joe et al. [108] im Rahmen unserer Messungen bestätigen. Die LDW-Phasengrenze läuft nicht in den supraleitenden Dom hinein, sondern endet bei 4 GPa, während die LDW-Phase bis $P = (5.1 \pm 0.2)$ GPa präsent ist [108]. Die Dispersionen der Soft-Mode unter Druck als auch bei Normaldruck ähneln sich stark am LDW-Phasenübergang. In beiden Fällen reduzieren sich die Energien der Soft-Mode in einer quasi-linearen Dispersion auf $E = 0$, wenn man den L-Punkt erreicht. Die Supraleitung im Cu-dotierten Cu_xTiSe_2 verhält sich konventionell [105]. Man beobachtet in der Nähe der supraleitenden Phase starke zusätzliche Renormierungseffekte auf die Soft-Mode. Dies äußert sich in einer zu Normaldruck verbreiterten Kohn-Anomalie und stark erhöhten Linienbreiten [122]. Wir beobachten in der Nähe der druckinduzierten supraleitenden Phase keine derartigen Effekte. Die Dispersion bleibt flach und die Linienbreiten zeigen keine stark erhöhten Werte, was nur eine schwache EPK andeutet. Da die Soft-Mode einen Großteil der EPK trägt, ist es unwahrscheinlich, dass die EPK in anderen Zweigen ausreicht, um Supraleitung zu vermitteln. Daher ist EPK vermutlich nicht der treibende Mechanismus der druckinduzierten supraleitenden Phase in TiSe_2 . Es wurden Hinweise auf Exzitonen gefunden [100], welche eine wichtige Rolle bei der LDW-Ausbildung und Supraleitung spielen könnten. Wezel et al. [101, 102] haben dies weiter entwickelt und schlagen ein Hybrid-Modell vor, welches sowohl EPK als auch Exziton-Ausbildung kombiniert. Möglicherweise könnte ein exzitonischer Mechanismus der Supraleitung von Relevanz sein, um die druckinduzierte supraleitende Phase in TiSe_2 zu beschreiben. Eine intensive Untersuchung der Phononen (insbesondere der Soft-Mode) in TiSe_2 innerhalb und unmittelbar oberhalb der druckinduzierten supraleitenden Phase könnte weiteren Einblick in die Physik des supraleitenden Mechanismus geben.

Literaturverzeichnis

- [1] John B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites*, Physical Review **100**, 564 (1955).
- [2] E. O. Wollan, *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , .
- [3] R. Vonhelmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ Ferromagnetic-Films*, Physical Review Letters **71**, 2331 (1993).
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*, Science **264**, 413 (1994).
- [5] Clarence Zener, *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Physical Review **82**, 403 (1951).
- [6] Clarence Zener, *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni*, Physical Review **83**, 299 (1951).
- [7] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Considerations on Double Exchange*, Physical Review **100**, 675 (1955).
- [8] P. G. Degennes, *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*, Physical Review **118**, 141 (1960).
- [9] F. Weber, N. Aliouane, H. Zheng, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, D. Reznik, *Signature of checkerboard fluctuations in the phonon spectra of a possible polaronic metal $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$* , Nature Materials **8**, 798 (2009).
- [10] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences* (Oxford: Clarendon, Oxford, 1955), 238.
- [11] R. E. Peierls, *More Surprises in Theoretical Physics* (Princeton, NJ: Princeton University Press, Princeton, 1991).
- [12] S K Chan, V Heine, *Spin density wave and soft phonon mode from nesting Fermi surfaces*, Journal of Physics F: Metal Physics **3**, 795 (1973).

- [13] F. Weber, S. Rosenkranz, J. P. Castellán, R. Osborn, R. Hott, R. Heid, K. P. Bohnen, T. Egami, A. H. Said, D. Reznik, *Extended Phonon Collapse and the Origin of the Charge-Density Wave in 2H-NbSe₂*, Physical Review Letters **107**, 107403 (2011).
- [14] M. D. Johannes, I. I. Mazin, C. A. Howells, *Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe₂*, Physical Review B **73**, 205102 (2006).
- [15] M. D. Johannes, I. I. Mazin, *Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals*, Physical Review B **77**, 165135 (2008).
- [16] F. Weber, S. Rosenkranz, J. P. Castellán, R. Osborn, G. Karapetrov, R. Hott, R. Heid, K. P. Bohnen, A. Alatas, *Electron-Phonon Coupling and the Soft Phonon Mode in TiSe₂*, Physical Review Letters **107**, 266401 (2011).
- [17] G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Dover Publications, Dover, 1978).
- [18] G. Shirane, S.M. Shapiro, J.M. Tranquada, *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer: Basic Techniques* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- [19] Marshall, S. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [20] Bruno Dorner, *Coherent inelastic neutron scattering in lattice dynamics* (Springer, Berlin, 1971).
- [21] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics* (Wiley, Berlin, 2011).
- [22] F. Hippert, *Neutron and X-ray Spectroscopy* (Springer, Berlin, 2006).
- [23] R. Boehler, K. De Hantsetters, *New anvil designs in diamond-cells*, High Pressure Research **24**, 391 (2004).
- [24] D. J. Dunstan, I. L. Spain, *The Technology of Diamond Anvil High-Pressure Cells .1. Principles, Design and Construction*, Journal of Physics E-Scientific Instruments **22**, 913 (1989).
- [25] I. L. Spain, D. J. Dunstan, *The Technology of Diamond Anvil High-Pressure Cells .2. Operation and Use*, Journal of Physics E-Scientific Instruments **22**, 923 (1989).
- [26] Leonid Dubrovinsky, Natalia Dubrovinskaia, Vitali B. Prakapenka, Artem M. Abakumov, *Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6Mbar*, Nature Communications **3**, 1163 (2012).

- [27] N. Aso, T. Fujiwara, Y. Uwatoko, H. Miyano, H. Yoshizawa, *Development of a hybrid CuBe/NiCrAl clamp-type high pressure cell for neutron diffraction*, Journal of the Physical Society of Japan **76**, 228 (2007).
- [28] B. N. Brockhouse, A. T. Stewart, *Normal Modes of Aluminum by Neutron Spectrometry*, Reviews of Modern Physics **30**, 236 (1958).
- [29] B. N. Brockhouse, *Slow neutron spectroscopy and the Grand Atlas of the physical world*, Uspekhi Fizicheskikh Nauk **165**, 1381 (1995).
- [30] C. G. Shull, *Early development of neutron scattering*, Uspekhi Fizicheskikh Nauk **165**, 1399 (1995).
- [31] Institut Laue-Langevin, RESCAL: <http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/matlab-ill/rescal-for-matlab/>, 2015.
- [32] E. Burkel, J. Peisl, B. Dorner, *Observation of Inelastic X-Ray-Scattering from Phonons*, Europhysics Letters **3**, 957 (1987).
- [33] B. Dorner, E. Burkel, T. Illini, J. Peisl, *1st Measurement of a Phonon-Dispersion Curve by Inelastic X-Ray-Scattering*, Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter **69**, 179 (1987).
- [34] M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, Oxford, Oxford, 1996).
- [35] S. Sinogeikin, Practical Aspects of High Pressure Experiments (<https://www.gl.ciw.edu/static/events/hpcatshortcourse/06Stas.pdf>), 2010.
- [36] R. Heid, K. P. Bohnen, *Linear response in a density-functional mixed-basis approach*, Physical Review B **60**, R3709 (1999).
- [37] Rolf Heid, Klaus-Peter Bohnen, Burkhard Renker, in *Advances in Solid State Physics*, Vol. 42 of *Advances in Solid State Physics*, Hrsg.: Bernhard Kramer (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2002), Kap.: 23, 293–305.
- [38] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review B **136**, B864 (1964).
- [39] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review **140**, 1133 (1965).
- [40] X. Gonze, *Adiabatic Density-Functional Perturbation-Theory*, Physical Review A **52**, 1096 (1995).
- [41] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, Reviews of Modern Physics **73**, 515 (2001).

- [42] T. Venkatesan, M. Rajeswari, Z. W. Dong, S. B. Ogale, R. Ramesh, *Manganite-based devices: opportunities, bottlenecks and challenges*, Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences **356**, 1661 (1998).
- [43] A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman, *Double exchange alone does not explain the resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review Letters **74**, 5144 (1995).
- [44] A. J. Millis, B. I. Shraiman, R. Mueller, *Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review Letters **77**, 175 (1996).
- [45] A. J. Millis, *Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites*, Nature **392**, 147 (1998).
- [46] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, D. A. Shulyatev, *Charge ordering and polaron formation in the magnetoresistive oxide $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* , Physical Review Letters **85**, 3954 (2000).
- [47] M.A. Kouacou, A.A. Koua, D.K. Konan, K. Konan, B.K. Koffi, M. Koffi, O. Asseu, *Magnetic and Transport Properties of Half-Metallic Ferromagnetic Compounds as the $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ Epitaxial Manganite Oxide Thin Films*, Journal of Applied Physics **8**, 4624 (2008).
- [48] M. F. Mostafa, S. S. Ata-Allah, H. S. Refai, *Synthesis, structure and electric studies for $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* , Journal of Solid State Chemistry **181**, 1056 (2008).
- [49] H. Cerva, *Imaging of La/Sr Vacancy Defects in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, Journal of Solid State Chemistry **114**, 211 (1995).
- [50] Ja Dhahri, S. Zemni, K. Cherif, J. Dhahri, M. Oumezzine, M. Ghedira, H. Vincent, *The effect of deficit of strontium on structural, magnetic and electrical properties of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ manganites*, Journal of Alloys and Compounds **394**, 51 (2005).
- [51] Y. Tokura, *Critical features of colossal magnetoresistive manganites*, Reports on Progress in Physics **69**, 797 (2006).
- [52] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Insulator-Metal Transition and Giant Magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review B **51**, 14103 (1995).
- [53] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, H. Yoshizawa, *Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator LSMO*, Physical Review B **53**, R14709 (1996).

- [54] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S. W. Cheong, *Low-Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase-Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Physical Review Letters **75**, 3336 (1995).
- [55] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, A. Berger, K. E. Gray, R. Osborn, U. Welp, *Spin, charge, and lattice states in layered magnetoresistive oxides*, Journal of Physical Chemistry B **105**, 10731 (2001).
- [56] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure*, Nature **380**, 141 (1996).
- [57] X. J. Chen, C. L. Zhang, C. C. Almasan, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, *Small-polaron hopping conduction in bilayer manganite $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$* , Physical Review B **67**, 094426 (2003).
- [58] H. A. Jahn, E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **161**, 220 (1937).
- [59] D. M. Edwards, *Ferromagnetism and electron-phonon coupling in the manganites*, Advances in Physics **51**, 1259 (2002).
- [60] F. Weber, D. N. Argyriou, O. Prokhnenko, D. Reznik, *Large lattice distortions associated with the magnetic transition in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* , Physical Review B **88**, 241106(R) (2013).
- [61] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi, *Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric $LaMnO_3$* , Physical Review B **57**, R3189 (1998).
- [62] W. Reichardt, M. Braden, *Anomalous features in the bond stretching vibrations of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physica B-Condensed Matter **263**, 416 (1999).
- [63] D. Reznik, W. Reichardt, *Bond-bending and bond-stretching phonons in ferromagnetic $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* , Physical Review B **71**, 092301 (2005).
- [64] Frank Weber, Pulver-Diffraktions Messungen in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, Extraktion Debye-Waller Faktor und Berechnung von magnetischem Moment pro Mn-Ion, 2015.
- [65] A. C. M. Green, *Many-body CPA for the Holstein double-exchange model*, Physical Review B **63**, 205110 (2001).
- [66] C. H. Chen, S. W. Cheong, *Commensurate to incommensurate charge ordering and its real-space images in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* , Physical Review Letters **76**, 4042 (1996).

- [67] Q. Li, K. E. Gray, H. Zheng, H. Claus, S. Rosenkranz, S. N. Ancona, R. Osborn, J. F. Mitchell, Y. Chen, J. W. Lynn, *Reentrant orbital order and the true ground state of $LaSr_2Mn_2O_7$* , Physical Review Letters **98**, 167201 (2007).
- [68] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S. W. Cheong, *Charge, orbital, and magnetic ordering in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* , Physical Review B **55**, 3015 (1997).
- [69] Y. Chen, B. G. Ueland, J. W. Lynn, G. L. Bychkov, S. N. Barilo, Y. M. Mukovskii, *Polaron formation in the optimally doped ferromagnetic manganites $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$* , journal = Physical Review B, volume = 78, number = 21, year = 2008, .
- [70] F. Masee, S. de Jong, Y. Huang, W. K. Siu, I. Santoso, A. Mans, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, R. Follath, A. Varykhalov, L. Patthey, M. Shi, J. B. Goedkoop, M. S. Golden, *Bilayer manganites reveal polarons in the midst of a metallic breakdown*, Nature Physics **7**, 978 (2011).
- [71] V. Brouet, W. L. Yang, X. J. Zhou, Z. Hussain, R. G. Moore, R. He, D. H. Lu, Z. X. Shen, J. Laverock, S. B. Dugdale, N. Ru, I. R. Fisher, *Angle-resolved photoemission study of the evolution of band structure and charge density wave properties in RTe_3 ($R=Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, \text{ and } Dy$)*, Physical Review B **77**, 235104 (2008).
- [72] J. Laverock, S. B. Dugdale, Z. Major, M. A. Alam, N. Ru, I. R. Fisher, G. Santi, E. Bruno, *Fermi surface nesting and charge-density wave formation in rare-earth tritellurides*, Physical Review B **71**, 085114 (2005).
- [73] N. Ru, J. H. Chu, I. R. Fisher, *Magnetic properties of the charge density wave compounds RTe_3 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, \text{ and } Tm$)*, Physical Review B **78**, 012410 (2008).
- [74] H. M. Eiter, M. Lavagnini, R. Hackl, E. A. Nowadnick, A. F. Kemper, T. P. Devereaux, J. H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, L. Degiorgi, *Alternative route to charge density wave formation in multiband systems*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **110**, 64 (2013).
- [75] N. Ru, C. L. Condon, G. Y. Margulis, K. Y. Shin, J. Laverock, S. B. Dugdale, M. F. Toney, I. R. Fisher, *Effect of chemical pressure on the charge density wave transition in rare-earth tritellurides RTe_3* , Physical Review B **77**, 035114 (2008).
- [76] A. Banerjee, Y. J. Feng, D. M. Silevitch, J. Y. Wang, J. C. Lang, H. H. Kuo, I. R. Fisher, T. F. Rosenbaum, *Charge transfer and multiple density waves in the rare earth tellurides*, Physical Review B **87**, 155131 (2013).
- [77] G. Gruener, *Density Waves In Solids* (Perseus Pub., New York City, 2000).

- [78] C. M. Varma, A. L. Simons, *Strong-Coupling Theory of Charge-Density-Wave Transitions*, Physical Review Letters **51**, 138 (1983).
- [79] M. Hoesch, X. Y. Cui, K. Shimada, C. Battaglia, S. Fujimori, H. Berger, *Splitting in the Fermi surface of $ZrTe_3$: A surface charge density wave system*, Physical Review B **80**, (2009).
- [80] K. Rossnagel, *On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides*, Journal of Physics-Condensed Matter **23**, 213001 (2011).
- [81] W. R. Fehlner, P. D. Loly, *Nearly Flat Fermi Surfaces and Static Wavenumber Dependent Susceptibility of Metals*, Solid State Communications **14**, 653 (1974).
- [82] K. Motizuki, E. Ando, *Theoretical-Study of Lattice Instability and Lattice-Dynamics of $2H-TaSe_2$ and $2H-NbSe_2$.1. Electron-Lattice Interaction and Generalized Electronic Susceptibility*, Journal of the Physical Society of Japan **52**, 2849 (1983).
- [83] R. Comes, B. Renker, L. Pintschovius, R. Currat, W. Glaser, G. Scheiber, *Inelastic Neutron-Scattering Study of $2k_f$ Instability in $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30}$ (KCP)*, Physica Status Solidi B-Basic Research **71**, 171 (1975).
- [84] J. P. Pouget, B. Hennion, C. Escribephillipini, M. Sato, *Neutron-Scattering Investigations of the Kohn Anomaly and of the Phase and Amplitude Charge-Density-Wave Excitations of the Blue Bronze*, Physical Review B **43**, 8421 (1991).
- [85] Moritz Hoesch, Alexey Bosak, Dmitry Chernyshov, Helmuth Berger, Michael Krisch, *Giant Kohn Anomaly and the Phase Transition in Charge Density Wave $ZrTe_3$* , Phys. Rev. Lett. **102**, 086402 (2009).
- [86] W. Kohn, *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*, Physical Review Letters **2**, 393 (1959).
- [87] F. Pfuner, S. N. Gvasaliya, O. Zaharko, L. Keller, J. Mesot, V. Pomjakushin, J. H. Chu, I. R. Fisher, L. Degiorgi, *Incommensurate magnetic order in $TbTe_3$* , Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 036001 (2012).
- [88] B. Meyer, C. Elsaesser, M. Faehnle, FORTRAN90 Program for Mixed-Basis Pseudopotential Calculations for Crystals, 1999.
- [89] V. Brouet, W. L. Yang, X. J. Zhou, Z. Hussain, N. Ru, K. Y. Shin, I. R. Fisher, Z. X. Shen, *Fermi surface reconstruction in the CDW state of $CeTe_3$ observed by photoemission*, Physical Review Letters **93**, 126405 (2004).

- [90] Rolf Hulthen, *Kramers-Kronig relations generalized: on dispersion relations for finite frequency intervals. A spectrum-restoring filter*, Journal of the Optical Society of America **72**, 794 (1982).
- [91] B. Kramer, *Advances in Solid State Physics, Advances in Solid State Physics* (Springer, ADDRESS, 2002).
- [92] T. R. T. Han, Z. S. Tao, S. D. Mahanti, K. Chang, C. Y. Ruan, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Structural dynamics of two-dimensional charge-density waves in CeTe₃ investigated by ultrafast electron crystallography*, Physical Review B **86**, 075145 (2012).
- [93] F. Weber, S. Rosenkranz, J. P. Castellán, R. Osborn, G. Karapetrov, R. Hott, R. Heid, K. P. Bohnen, A. Alatas, *Electron-Phonon Coupling and the Soft Phonon Mode in TiSe₂*, Physical Review Letters **107**, 266401 (2011).
- [94] F. Weber, R. Hott, R. Heid, K. P. Bohnen, S. Rosenkranz, J. P. Castellán, R. Osborn, A. H. Said, B. M. Leu, D. Reznik, *Optical phonons and the soft mode in 2H-NbSe₂*, Physical Review B **87**, 245111 (2013).
- [95] F. Weber, A. Kreyssig, L. Pintschovius, R. Heid, W. Reichardt, D. Reznik, O. Stockert, K. Hradil, *Direct Observation of the Superconducting Gap in Phonon Spectra*, Physical Review Letters **101**, 237002 (2008).
- [96] K. C. Woo, F. C. Brown, W. L. Mcmillan, R. J. Miller, M. J. Schaffman, M. P. Sears, *Superlattice Formation in Titanium Diselenide*, Physical Review B **14**, 3242 (1976).
- [97] H. P. Hughes, *Structural distortion in TiSe₂ and related materials—a possible Jahn-Teller effect*, Journal of Physics C: Solid State Physics **10**, L319 (1977).
- [98] Myung Hwan Whangbo, Enric Canadell, *Analogies between the concepts of molecular chemistry and solid-state physics concerning structural instabilities. Electronic origin of the structural modulations in layered transition metal dichalcogenides*, Journal of the American Chemical Society **114**, 9587 (1992).
- [99] Alex Zunger, A. J. Freeman, *Band structure and lattice instability of TiSe₂*, Physical Review B **17**, 1839 (1978).
- [100] H. Cercellier, C. Monney, F. Clerc, C. Battaglia, L. Despont, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, L. Patthey, H. Berger, L. Forro, *Evidence for an Excitonic Insulator Phase in TiSe₂*, Physical Review Letters **99**, 146403 (2007).
- [101] Jasper van Wezel, Paul Nahai-Williamson, Siddarth S. Saxena, *Exciton-phonon-driven charge density wave in TiSe₂*, Physical Review B **81**, 165109 (2010).

- [102] J. van Wezel, P. Nahai-Williamson, S. S. Saxena, *An alternative interpretation of recent ARPES measurements on $TiSe_2$* , EPL (Europhysics Letters) **89**, 47004 (2010).
- [103] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohrt, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. W. Liu, L. Miaja-Avila, M. Kallane, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel, M. Bauer, *Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta*, Nature **471**, 490 (2011).
- [104] K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, *Charge-density-wave phase transition in $TiSe_2$ - Excitonic insulator versus band-type Jahn-Teller mechanism*, Physical Review B **65**, 235101 (2002).
- [105] E. Morosan, H. W. Zandbergen, B. S. Dennis, J. W. G. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A. P. Ramirez, N. P. Ong, R. J. Cava, *Superconductivity in Cu_xTiSe_2* , Nature Physics **2**, 544 (2006).
- [106] A. F. Kusmartseva, B. Sipos, H. Berger, L. Forro, E. Tutis, *Pressure Induced Superconductivity in Pristine $1T-TiSe_2$* , Physical Review Letters **103**, 236401 (2009).
- [107] C. Riekel, *Structure Refinement of $TiSe_2$ by Neutron-Diffraction*, Journal of Solid State Chemistry **17**, 389 (1976).
- [108] Y. I. Joe, X. M. Chen, P. Ghaemi, K. D. Finkelstein, G. A. de la Pena, Y. Gan, J. C. T. Lee, S. Yuan, J. Geck, G. J. MacDougall, T. C. Chiang, S. L. Cooper, E. Fradkin, P. Abbamonte, *Emergence of charge density wave domain walls above the superconducting dome in $1T-TiSe_2$* , Nature Physics **10**, 421 (2014).
- [109] F. J. Disalvo, D. E. Moncton, J. V. Waszczak, *Electronic Properties and Superlattice Formation in Semimetal $TiSe_2$* , Physical Review B **14**, 4321 (1976).
- [110] R. M. Lieth, *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures* (Springer; Auflage: Softcover reprint of the original 1st ed. 1977 (4. Oktober 2013), Berlin, 1977).
- [111] M. Holt, P. Zschack, H. Hong, M. Y. Chou, T. C. Chiang, *X-ray studies of phonon softening in $TiSe_2$* , Physical Review Letters **86**, 3799 (2001).
- [112] N. Wakabayashi, H. G. Smith, K. C. Woo, F. C. Brown, *Phonons and Charge-Density Waves in $1T-TiSe_2$* , Solid State Communications **28**, 923 (1978).
- [113] M. Calandra, F. Mauri, *Charge-Density Wave and Superconducting Dome in $TiSe_2$ from Electron-Phonon Interaction*, Physical Review Letters **106**, 196406 (2011).
- [114] Yang Ding, Fehlerbetrachtung bei Rubin Fluoreszenz-Messungen, 2014.

- [115] C. Monney, H. Cercellier, F. Clerc, C. Battaglia, E. F. Schwier, C. Didiot, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, H. Berger, L. Forro, L. Patthey, *Spontaneous exciton condensation in $TiSe_2$ BCS-like approach*, Physical Review B **79**, 045116 (2009).
- [116] C. Monney, H. Cercellier, C. Battaglia, E. F. Schwier, C. Didiot, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, *Temperature dependence of the excitonic insulator phase model in $TiSe_2$* , Physica B: Condensed Matter **404**, 3172 (2009).
- [117] Frank Weber, Unveroeffentlichte Messung in $TiSe_2$, 2015.
- [118] P. B. Allen, R. C. Dynes, *Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed*, Physical Review B **12**, 905 (1975).
- [119] F. Weber, L. Pintschovius, W. Reichardt, R. Heid, K. P. Bohnen, A. Kreyssig, D. Reznik, K. Hradil, *Phonons and electron-phonon coupling in YNi_2B_2C* , Physical Review B **89**, 104503 (2014).
- [120] J. D. Axe, G. Shirane, *Influence of Superconducting Energy-Gap on Phonon Linewidths in Nb_3Sn* , Physical Review Letters **30**, 214 (1973).
- [121] G. Wu, H. X. Yang, L. Zhao, X. G. Luo, T. Wu, G. Y. Wang, X. H. Chen, *Transport properties of single-crystalline $TiSe_2$* , Physical Review B **76**, 024513 (2007).
- [122] Frank Weber, IXS Messungen von Cu_xTiSe_2 , 2015.
- [123] David Allender, James Bray, John Bardeen, *Model for an Exciton Mechanism of Superconductivity*, Physical Review B **7**, 1020 (1973).
- [124] V. L. Ginzburg, *Problem of High Temperature Superconductivity*, Contemporary Physics **9**, 355 (1968).

Ich möchte mich bei allen Leuten herzlichst bedanken, die mich während meiner Zeit als Doktorand unterstützt haben und einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere möchte ich danken (alphabetisch geordnet):

Peter Adelman
Alexei Bosak
John-Paul Castellan
Yang Ding
Carmen Dörflinger
Ian Fisher
Kirstin Friebolin
Paula Giraldo-Gallo
Rolf Heid
Alexander Herbig
Roland Hott
Andreas Kapuvári
Manfred Kobbelt
Sven Krannich
Daniel Lamago
Bogdan Leu
Hilbert von Löhneysen
Edith Maass
Eva Maschek
Werner Maschek
Michael Merz
Peter Müller
Lothar Pintschovius
Dimitry Reznik
Stephan Rosenkranz
Ayman Said
Aaron Sauer
Oleg Sobolev
Anke Teichert
Sergey Tkachev
Barry Winn
Frank Weber
Georg Weiß
Diego Zocco