

# Infrarot-Ellipsometrie bei ANKA

C. Bernhard, A. Boris, B. Keimer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung; Y. L. Mathis, ISS

Die Methode der Ellipsometrie wurde bereits im Jahre 1887 von Paul Drude entwickelt und erfolgreich angewandt zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Metallen und Isolatoren [1]. Das Prinzip der Ellipsometrie ist in Abb. 1 skizziert und beruht auf einer Bestimmung der Änderung des Polarisationszustandes. Das einfallende Licht ist linear polarisiert, während das reflektierte Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert ist. Aus der gemessenen Elliptizität lässt sich sehr präzise und direkt die komplexe optische Antwortfunktion (die dielektrische Funktion  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2$ ) einer Probe ableiten. Es sind also weder eine Kramers-Kronig-Transformation noch Referenzmessungen zur Bestimmung der absoluten Intensität des reflektierten Lichtes erforderlich, welche bei konventionellen Reflektions- und Transmissionsmessungen die Hauptfehlerquellen darstellen.

Heute ist die Ellipsometrie eine weit verbreitete Methode mit viel-

fältigen Anwendungen auch im industriellen Bereich, wo sie insbesondere zur effizienten und zerstörungsfreien Charakterisierung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von dünnen Schichten eingesetzt wird. Der genutzte Spektralbereich erstreckt sich jedoch nur vom nahen Infrarot (NIR) über das Sichtbare bis hin zum Ultraviolett, d.h. von etwa 0,5-8 eV. Die mangelnde Brillanz (Photonenfluss pro Raumwinkel, Bandbreite und Quellfläche) der konventionellen Lichtquellen bei niedrigeren Photonenergien hat den Einsatz der Ellipsometrie im mittleren und fernen Infrarot (MIR und FIR) weitgehend verhindert. Erst der Einsatz von Synchrotronstrahlquellen, welche eine bis zu tausendfach höhere Brillanz aufweisen, hat in den letzten Jahren zu entscheidenden Fortschritten in der Infrarot-Ellipsometrie geführt [2]. Unserer Gruppe am MPI-FKF begann 1995 mit dem Bau eines Infrarot-Ellipsometers an der National Synchrotron Light

Source (NSLS) in Brookhaven, USA. Seit 2001 konnten wir diese Aktivitäten am Infrarotstrahlrohr bei ANKA fortsetzen und perfektionieren, um äußerst präzise Messungen der dielektrischen Funktion selbst an vergleichsweise kleinen Einkristallen verschiedenster Materialien durchzuführen.

Den Schwerpunkt unserer Untersuchungen bilden die optischen Eigenschaften der Kuprat-Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL), welche im Jahre 1986 von Bednorz und Müller entdeckt wurden (Nobelpreis 1987). Unser Interesse gilt aber auch verwandten Oxiden, bei denen starke Korrelationseffekte der Ladungsträger sowie konkurrierende starke Wechselwirkungen zu ungewöhnlichen elektromagnetischen Eigenschaften führen. Im Folgenden geben wir einen Überblick über die wissenschaftlichen Highlights.

Die Supraleitung ist ein makroskopisches Quantenphänomen, bei welchem die beweglichen Elek-

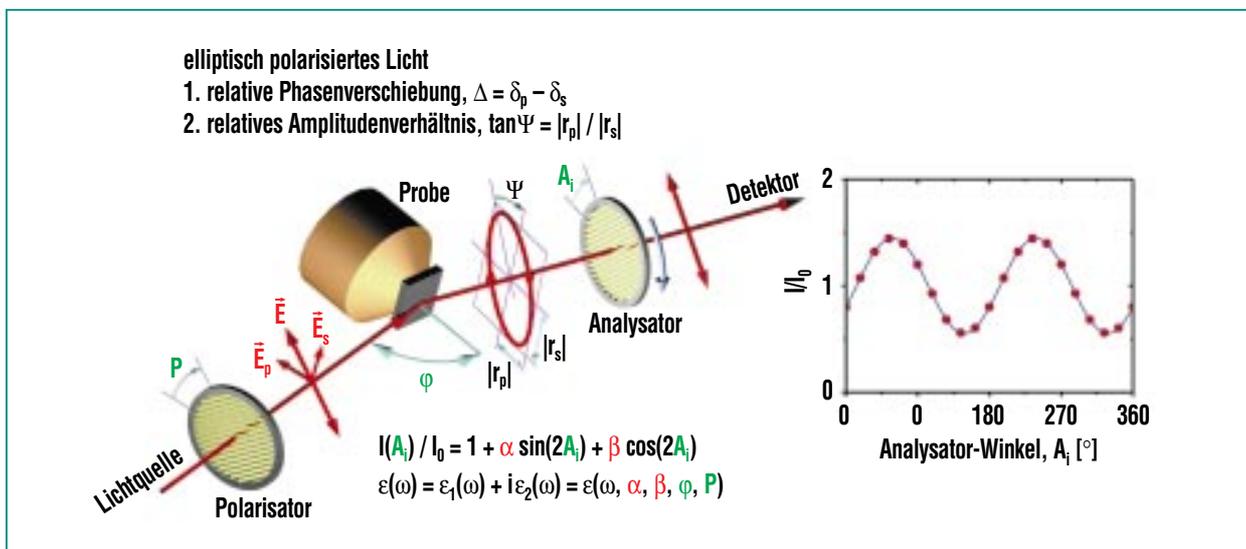


Abb. 1: Skizze des Versuchsaufbaus bei ellipsometrischen Messungen. Im ferninfraroten Spektralbereich wird als Lichtquelle Synchrotronstrahlung verwendet.

tronen eines Metalls unterhalb einer kritischen Temperatur sogenannte Cooper-Paare bilden und in einem gemeinsamen Grundzustand „kondensieren“. Die Paarbildung ist erforderlich, da nur Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) den gleichen Zustand einnehmen können, während dies für Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) wie Elektronen verboten ist (Pauli-Prinzip). Dieser Paarbildung wirkt jedoch die elektrostatische Abstoßung der Elektronen entgegen.

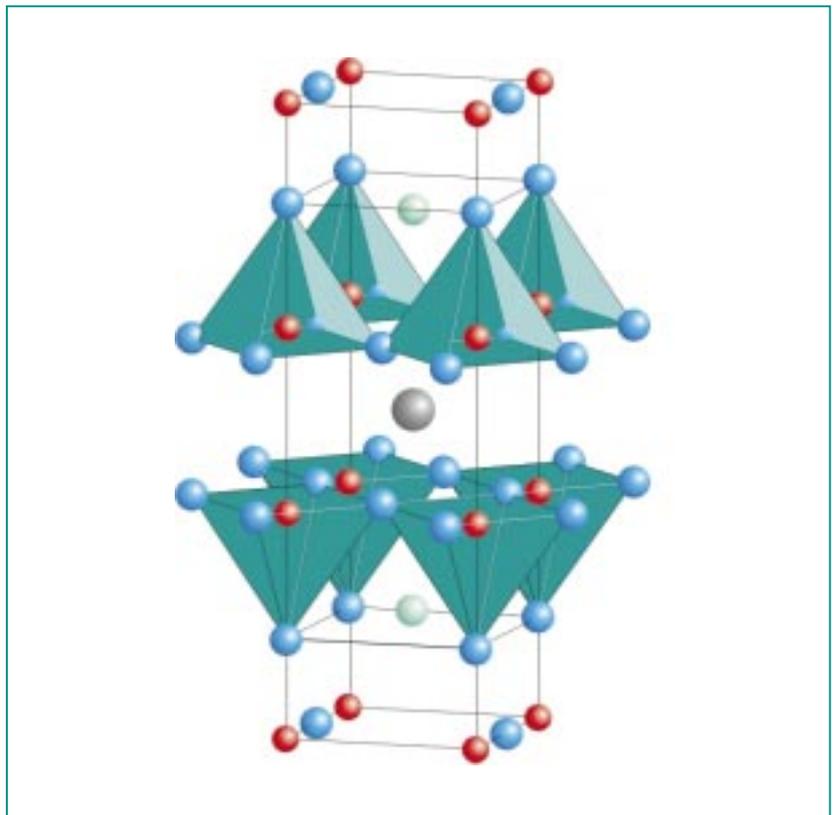
Für konventionelle Supraleiter basiert der Paarbildungsmechanismus auf der Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen (Phononen) der positiv geladenen Atomkerne, welche durch die sogenannte BCS-(Bardeen-Cooper-Schrieffer)-Theorie beschrieben wird. Im Falle der Hochtemperatursupraleiter ist jedoch zweifelhaft, ob die Elektron-Phonon-Wechselwirkung stark genug ist, um deren extrem hohe Sprungtemperatur zu erklären. Im Rahmen des konventionellen BCS-Modells werden deshalb alternative Wechselwirkungen diskutiert, wie z.B. mit den Spinanregungen der Elektronen. Daneben gibt es aber auch eine Reihe unkonventioneller Modelle, die sich grundlegend von den BCS-artigen unterscheiden. Einer einflussreichen Klasse von Modellen liegt die Idee zugrunde, dass der Paarbildungsmechanismus nicht in einer anziehenden Wechselwirkung der Elektronen zu suchen ist, sondern vielmehr in einer abstoßenden Wechselwirkung, welcher nur die ungepaarten Ladungsträger, nicht aber die Cooper-Paare unterliegen. Das Vermeiden einer abstoßenden

Wechselwirkung führt hier zu einem Gewinn an kinetischer Energie und liefert damit den Anreiz zur Paarbildung.

Die Relevanz dieser Theorien lässt sich mittels optischer Untersuchungen überprüfen. Die vorhergesagten Veränderungen der optischen Spektren sind aber extrem klein. Es bedarf deshalb besonders präziser ellipsometrischer Messungen. Eindeutige Rückschlüsse auf eine anomale Änderung der kinetischen Energie der Ladungsträger sind aber nur möglich, wenn die optischen Spektren über einen sehr weiten Energiebereich vom fernen Infrarot bis ins

Sichtbare vorliegen. Insbesondere bei niedrigen Energien im Bereich des mittleren und fernen Infrarot waren die präzisen ellipsometrischen Messungen nur mit Hilfe des Infrarot-Ellipsometers an der ANKA Synchrotron-Strahlquelle durchführbar.

Einer eingehenden Diskussion der experimentellen Daten sei zunächst vorangestellt, dass die elektronischen Eigenschaften der Kuprat-HTSL sehr stark anisotrop sind. Wie in Abb. 2 am Beispiel der Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  skizziert, bilden diese Materialien eine Schichtstruktur, in der metallische  $\text{CuO}_2$ -Ebenen durch andere Metalloxidschichten getrennt sind, die elektrisch nahezu isolierende Eigen-

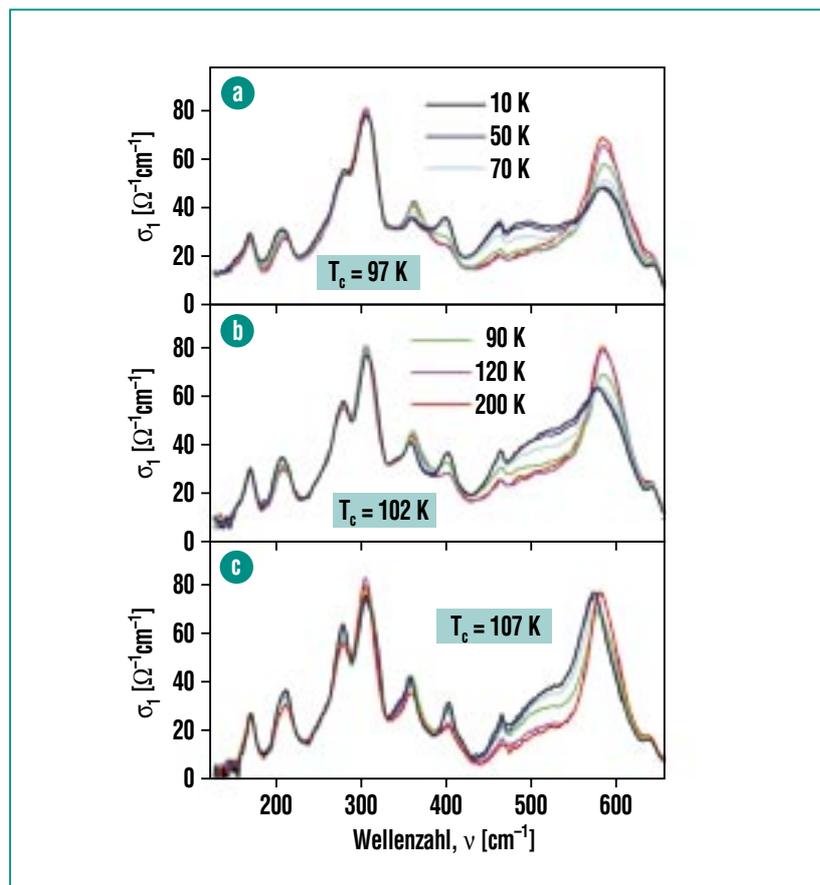


**Abb. 2: Kristallstruktur des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (rot = Kupfer, blau = Sauerstoff, grau = Yttrium, grün = Barium).**

schaften aufweisen. Die HTSL verhalten sich folglich entlang der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wie Metalle, während die optische Antwort senkrecht dazu der eines Isolators ähnlich ist.

Bezüglich der Ladungsträgerdynamik parallel und senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen haben unsere ellipsometrischen Messungen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen geführt. Aus der optischen Antwort entlang der metallischen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ergeben sich keine Hinweise auf einen durch die Supraleitung induzierten Gewinn an kinetischer Energie, welcher im Sinne eines unkonventionellen Paarbildungsmechanismus interpretiert werden könnte [3]. Ganz anders verhält es sich für die Richtung senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, wo sich sehr deutliche Hinweise auf einen Zuwachs an kinetischer Energie ergeben [4]. Die relevanten Veränderungen sind in Abb. 3 am Beispiel der optischen Spektren der Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  dargestellt. Neben einigen Maxima in der optischen Leitfähigkeit, welche infrarot-aktiven Phononen zugeordnet werden können, bildet sich in den Spektren unterhalb der kritischen Sprungtemperatur  $T_c$  ein zusätzliches Maximum aus (siehe Pfeil). Eine detaillierte Datenanalyse ergibt, dass diese anomale Mode den entscheidenden Beitrag zum Gewinn an kinetischer Energie liefert [5].

Unsere Ergebnisse legen es nahe, dass der Schlüssel zum Verständnis der Kuprat-HTSL in der ungewöhnlichen elektronischen Kopplung zwischen den  $\text{CuO}_2$ -Schichten zu finden sein könnte. Entsprechend groß ist das Inter-



**Abb. 3: Leitfähigkeit senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Schichten des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  für unterschiedliche Sprungtemperaturen  $T_c$  [4].**

esse an den optischen Eigenschaften der HTSL senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. In diesem Zusammenhang sind auch die infrarot-aktiven Phononenmoden und deren zugehörige Eigenvektoren (diese beschreiben, welche Ionen wie stark und in welche Richtung ausgelenkt werden) von großem Interesse. So haben wir eingehende Untersuchungen der infrarot-aktiven Phononmoden an mehreren Verbindungen der HTSL durchgeführt und diese mit theoretischen Berechnungen verglichen [6]. Auch das ungewöhnliche Verhalten der elektronischen Antwort im Normalzustand wurde von uns einge-

hend untersucht. Abb. 4a zeigt die optischen Spektren eines  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ -Einkristalls mit  $T_c = 65\text{K}$ . Man erkennt recht deutlich eine partielle Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit unterhalb der Frequenz  $\omega^{\text{PG}}$ , die durch einen Pfeil markiert ist. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für die Bildung einer Energielücke, die in konventionellen Supraleitern im supraleitenden Zustand auftritt. Die Spektren in Abb. 4a belegen aber, dass sich diese Energielücke bereits weit oberhalb von  $T_c = 65\text{K}$  ausbildet. Der Ursprung dieser partiellen Energielücke im Normalzustand (der sogenannten Pseudo-

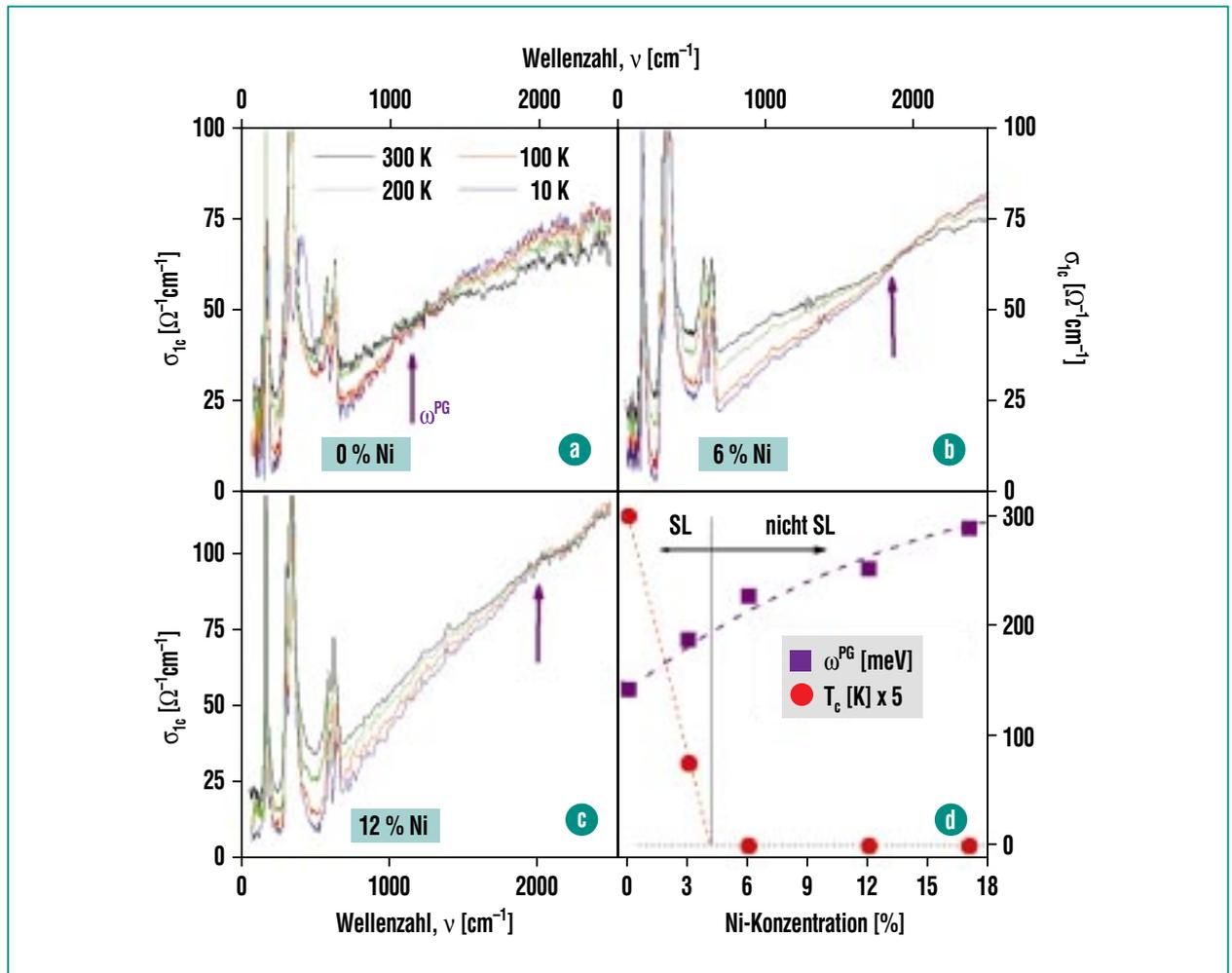


Abb. 4: a-c) Optische Leitfähigkeit senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Schichten des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  mit verschiedenen Konzentrationen von Ni-Fehlstellen. d) Supraleitende Sprungtemperatur und Frequenz der Pseudo-Energielücke als Funktion der Ni-Konzentration [7].

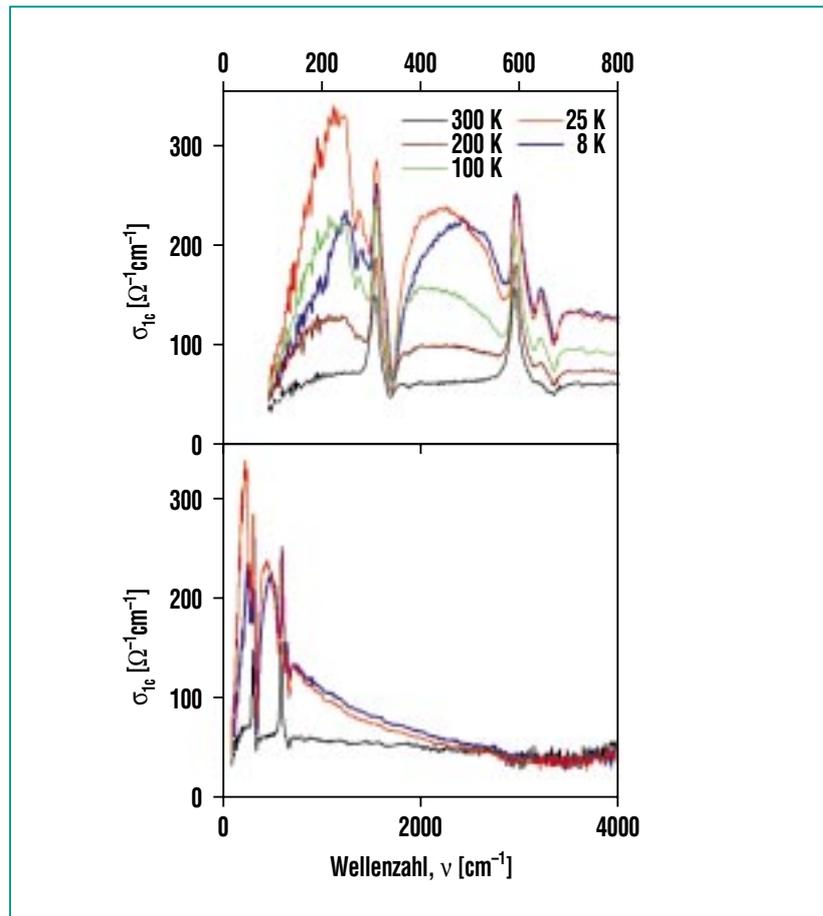
energielücke) ist bislang ungeklärt und Gegenstand kontroverser Diskussionen. Der wohl einflussreichsten Theorie zufolge bilden sich supraleitende Paare bereits bei sehr hohen Temperaturen weit oberhalb des makroskopisch gemessenen Übergangs. Über einen weiten Temperaturbereich hinweg verhindern jedoch thermisch angeregte Phasenfluktuationen einen makroskopisch kohärenten supraleitenden Zustand.

Um diese Theorie zu überprüfen, haben wir ellipsometrische Messungen an Einkristallen durchgeführt, in denen die Supraleitung durch eine sehr hohe Konzentration von Ni-Defekten vollständig unterdrückt ist [7]. Der oben beschriebenen Theorie zufolge erwartet man deshalb auch eine entsprechende Unterdrückung der Energielücke in den optischen Spektren. Im Gegensatz dazu beobachten wir mit zunehmender Ni-Konzentration ein starkes An-

wachsen der Pseudoenergielücke, deren Energieskala,  $\omega^{\text{PG}}$ , sich nahezu verdoppelt (siehe Abbildungen 4 (b)-(d)). Ein solches Verhalten ist nur schwerlich mit dem oben beschriebenen Modell in Einklang zu bringen. Es deutet eher darauf hin, dass die Pseudoenergielücke durch eine konkurrierende Wechselwirkung verursacht wird, die durch die Unterdrückung der Supraleitung noch verstärkt wird [7]. Neben den Kuprat-HTSL untersuchten wir auch verwandte Oxi-

de mit stark korrelierten Ladungsträgern, wie  $\text{SrFeO}_3$  [8] und  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [9]. In beiden Verbindungen konnten wir ein interessantes Wechselspiel zwischen Magnetismus und Ladungsträgerdynamik beobachten. In Abb. 5 wird am Beispiel von  $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$  gezeigt, dass der magnetische Ordnungsübergang bei  $T_N = 20$  K zu überraschend großen Veränderungen der optischen Leitfähigkeit führt, die sich zudem über eine große Energieskala erstrecken. Auch in diesem Fall gibt es Anzeichen dafür, dass konkurrierende Wechselwirkungen und daraus resultierende nahezu entartete Grundzustände mit sehr unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften eine wichtige Rolle spielen.

Ein weiterer, thematisch verwandter Schwerpunkt sind Heterostrukturen und Übergitter bestehend aus dünnen Schichten von Kuprat-HTSL wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_c = 92$  K) und Ferromagneten wie  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $T^{\text{curie}} = 240$  K) oder  $\text{SrRuO}_3$  ( $T^{\text{curie}} = 165$  K) [10]. Von besonderem Interesse ist hier die konkurrierende Wechselwirkung zwischen Supraleitung und Ferromagnetismus, die bekanntermaßen zur Bildung komplexer Ordnungsparameter mit neuartigen Quanteneigenschaften führen kann. Eine solche Verknüpfung von magnetischen und elektrischen Eigenschaften ist besonders im Hinblick auf Anwendungen im Bereich der Spinelektronik (Spintronik) von großem Interesse. Im Vordergrund unserer Untersuchungen bei ANKA stehen allerdings die grundlegenden strukturellen und elektronischen Eigenschaften, welche zunächst untersucht, kontrolliert und verstanden werden müssen.



**Abb. 5: Optische Leitfähigkeit von  $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$  in verschiedenen Temperatur- und Frequenzbereichen [9].**

Die oben zitierten Beispiele belegen zum einen, wie komplex und reichhaltig die elektronischen Eigenschaften der Kuprat-HTSL und verwandter Oxide mit stark korrelierten Ladungsträgern sind. Sie zeigen aber auch, dass präzise optische Messungen der elektronischen Eigenschaften durchaus zu signifikanten Fortschritten beim Verständnis dieser Materialien beitragen können.

In naher Zukunft sind neben der Verbesserung und Perfektionierung des bestehenden Infrarot-Ellipsometers folgende Projekte geplant:

- 1) Eine Erweiterung des Spektralbereichs der ellipsometrischen Messungen hin zu sehr niedrigen Energien durch die Nutzung der seit kurzem verfügbaren kohärenten Synchrotronstrahlung. Erste vielversprechende Testmessungen wurden bereits durchgeführt.
- 2) Die Entwicklung eines Infrarot-Ellipsometers für Messungen in hohen Magnetfeldern (zunächst bis 9 Tesla). Entsprechende Vorarbeiten mit einem Laborinstrument werden derzeit am MPI-FKF geleistet.

## Literatur

- [1] P. Drude,  
*Ann. Phys.* 39, 481 (1890)
- [2] C. Bernhard, J. Humlíček, B. Keimer,  
*Thin Solid Films* 455-456, 143 (2004);  
R. Henn, C. Bernhard, A. Wittlin,  
M. Cardona, S. Uchida,  
*Thin Solid Films* 313-314, 643 (1998)
- [3] A.V. Boris, N.N. Kovaleva, T. Holden,  
O.V. Dolgov, C.T. Lin, B. Keimer,  
C. Bernhard,  
*Science* 304, 708 (2004)
- [4] A. Boris, D. Munzar, N.N. Kovaleva,  
B. Liang, C.T. Lin, A. Dubrovka,  
A.V. Pimenov, T. Holden, B. Keimer,  
Y.L. Mathis, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. Lett.* 89, 277001 (2002)
- [5] D. Munzar, T. Holden, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. B* 67, 020501 (2003)
- [6] N.N. Kovaleva, A.V. Boris, T. Holden,  
C. Ulrich, J.L. Tallon, D. Munzar,  
A.M. Stoneham, B. Liang, C.T. Lin,  
B. Keimer, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. B* 69, 054511 (2004)
- [7] A.V. Pimenov, A.V. Boris, Li Yu,  
V. Hinkov, Th. Wolf, J.L. Tallon,  
B. Keimer, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. Lett.* 94, 227003 (2005)
- [8] A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard,  
A. Boris, A. Pimenov, A. Maljuk,  
C.T. Lin, C. Ulrich, B. Keimer,  
*Phys. Rev. Lett.* 92, 037202 (2004)
- [9] C. Bernhard, A.V. Boris,  
N.N. Kovaleva, G. Khaliullin,  
A. Pimenov, D.P. Chen, C.T. Lin,  
B. Keimer,  
*Phys. Rev. Lett.* 92, 167003 (2004)
- [10] T. Holden, H.U. Habermeier,  
G. Cristiani, A. Golnik, A. Boris,  
A. Pimenov, J. Humlíček,  
O. Lebedev, G. Van Tendeloo,  
B. Keimer, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. B* 69, 064505 (2004)