



KfK 4926
Dezember 1991

**Elektronen-
Energieverlustspektroskopie
an p-dotierten
Hochtemperatursupraleitern
und deren undotierten
Muttersubstanzen**

H. Romberg
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4926

**ELEKTRONEN-ENERGIEVERLUSTSPEKTROSKOPIE AN
p-DOTIERTEN HOCHTEMPERATURSUPRALEITERN
UND DEREN UNDOTIERTEN MUTTERSUBSTANZEN***

H. Romberg

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der Universität (TH)

Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Trotz großer Anstrengungen, theoretische Modelle für Hochtemperatursupraleiter (HTSL) zu entwickeln, sind wir noch weit davon entfernt, auch nur die normalleitenden Eigenschaften zu verstehen. In dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur, vor allem an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) untersucht. Rumpfanregungen von O1s-Elektronen geben Auskunft über Zahl und Orientierung unbesetzter O2p-Zustände in der Nähe der Fermienergie. In den undotierten Muttersubstanzen der HTSL wurde eine Beimischung von $\geq 10\%$ unbesetzter O 2p-Zustände zum Leitungsband (Cu 3d¹⁰ Band oder oberes Hubbardband) beobachtet. Diese O2p-Zustände sind parallel zu den CuO₂-Ebenen polarisiert (La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4). In La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ sind die unbesetzten Cu 3d-Zustände vorwiegend in der CuO₂-Ebene polarisiert, mit einem Anteil von etwa 10% bis 20% von vermutlich Cu 3d_{3z²-r²} Zuständen. Ein entsprechendes Verhalten in den Ebenen und Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Beobachtung von unbesetzten Zuständen, die senkrecht zu den CuO₂-Ebenen polarisiert sind, fordert eine Berücksichtigung dieser Zustände in theoretischen Modellen. Im Unterschied zu einigen XAS-Messungen wurde keine Energiedifferenz zwischen den unbesetzten Cu 3d_{x²-y²} und Cu 3d_{3z²-r²} Zuständen beobachtet. Damit sind theoretische Modelle widerlegt, die T_c-Werte mit diesem Energieunterschied verbinden. Experimentell nachgewiesen wurde eine Beimischung unbesetzter Cu 3d_{3z²-r²} Zustände, aber es gab keinen Hinweis auf ein getrenntes Cu 3d_{3z²-r²} Band, welches das Fermi-niveau bei Dotierung kreuzen soll.

Durch die p-Dotierung ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$) werden weitere O2p Lochzustände erzeugt. In $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ wurde eine breite Verteilung dieser Zustände innerhalb der ehemaligen Ladungstransferbandlücke schon bei niedriger Dotierung ($x \approx 0.025$ oder $y \approx 0.015$) festgestellt. Es wurde ein kontinuierlicher Übergang vom Ladungstransferisolator La_2CuO_4 , dessen elektronische Struktur von Korrelationseffekten dominiert wird, zum hochdotierten System (z.B. $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$) beobachtet, in dem ein metallisches Verhalten vorherrscht. Eine Abnahme von spektralem Gewicht und eine Verbreiterung der O2p-Beimischung zum oberen Hubbardband kann als Hinweis auf eine abnehmende Bedeutung von Korrelationseffekten mit zunehmendem metallischem Verhalten aufgefaßt werden. Der Einfluß von Korrelationseffekten in supraleitenden Proben, aber weniger in den überdotierten Proben (z.B. $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$), legt die Koexistenz von Korrelationen und metallischem Verhalten als für die Hochtemperatursupraleitung notwendig nahe. Ein phänomenologisches Modell einer gefüllten Bandlücke beschreibt sowohl die EELS- wie auch optische Daten. Die EELS-Ergebnisse schließen einen schmalen Bandlückenzustand aus.

Niederenergetische EELS-Messungen lieferten die Dielektrische Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ von 0.5 bis 50 eV. Das dynamische Verhalten der Ladungsträger, d.h. die Dispersion von kollektiven Anregungen, wurde mit impulsabhängigen EELS-Messungen untersucht. Die so gewonnene Fermigeschwindigkeit stimmt grob mit Vorhersagen von LDA-Bandstrukturrechnungen überein.

Elektron Energy-Loss Spectroscopy on p-type Doped High- T_c Superconductors and Undoped Parent Compounds

Abstract

In spite of a large effort to develop theoretical models for high- T_c superconductors (HTSC), we are still far from an understanding of even the normal-conducting properties. In this work the electronic structure of HTSC, mainly $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, was investigated by electron energy-loss spectroscopy (EELS). Core-level spectroscopy on the O 1s level yields information on the quantity and character of unoccupied O 2p-states near the Fermi level. In the undoped parent compounds of the HTSC, an admixture of $\geq 10\%$ unoccupied O 2p-states to the conduction band (Cu $3d^{10}$ band or upper Hubbard band) is observed. These O 2p-states are polarized parallel to the CuO_2 -plane (La_2CuO_4 and Nd_2CuO_4). In La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, the unoccupied Cu 3d-states are mainly polarized in the CuO_2 plane with an admixture of about 10% to 20% of probably Cu $3d_{3z^2-r^2}$ states. A similar behaviour in the planes and chains in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is in accordance with the experimental data. The observation of unoccupied states polarized orthogonal to the CuO_2 plane demands consideration of these states in theoretical models. No difference in energetic positions of unoccupied Cu $3d_{x^2-y^2}$ and Cu $3d_{3z^2-r^2}$ states was observed in disagreement with some x-ray absorption data. Thus, theoretical models which correlate T_c -values with this energy difference, are disproved. There is evidence for some admixture of unoccupied Cu $3d_{3z^2-r^2}$ states but no sign of a separate Cu $3d_{3z^2-r^2}$ band which was proposed to cross the Fermi level upon doping.

Upon p-type doping ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$), additional O 2p hole states are created. In $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ a broad distribution of these hole states within the former charge-transfer gap is observed even for low dopant concentration ($x \approx 0.025$ or $y \approx 0.015$). A continuous cross-over is observed from the charge-transfer insulator La_2CuO_4 , the electronic structure of which is dominated by correlation effects, to the highly doped compounds (e.g. $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$), in which a metallic behavior dominates. A decrease of spectral weight and broadening of the O 2p admixture to the upper Hubbard band may be taken as a hint to decreasing importance of correlation with increasing metallic behavior. However, the observation of correlation effects in the superconducting compounds, but only to a lesser extent in the overdoped compounds (e.g. $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$), suggests the coexistence of correlation and metallic behavior to be necessary for high- T_c superconductivity. A phenomenological model of a filled gap is in accordance both with the EELS results and with optical measurements. The EELS data disprove a **sharp** mid-gap state.

Low energy EELS data have provided the dielectric function between 0.5 and 50 eV. The dynamics of the charge carriers, i.e. the dispersion of collective oscillations, has been studied by momentum-dependent EELS measurements. The so derived Fermi velocity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) is in rough agreement with LDA band structure calculations.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung mit Überblick über die "wichtigsten" Eigenschaften von Hochtemperatursupraleitern und nicht-supraleitenden Referenzsubstanzen	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Hochtemperatursupraleitung	2
1.3 Systeme	3
1.4 Einige Kristallstrukturen	7
1.5 Elektrische Eigenschaften	12
1.6 Sind Bandstrukturrechnungen anwendbar?	16
1.7 Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder Korrelationen am Beispiel der CuO_2 -Ebenen	20
1.8 Modelle für die Zustandsdichte	26
2. Theoretische Betrachtungen	34
2.1 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)	34
2.2 Plasmonen	37
2.3 Akustische Plasmonen	40
2.4 Mikroskopische Modelle für die Dielektrische Funktion	44
2.5 Die Verlustfunktion an anisotropen Proben	45
2.6 Interbandübergänge und Rumpfanregungen	49
2.7 Excitonische Rumpfanregungen	51
2.8 Rumpfspektroskopie an Einkristallen	52
2.9 Mehrfachstreuung	56
3. Experimentelles	59
3.1 Probenpräparation von Bulkproben	59
3.2 Herstellung dünner Schichten	60
3.3 Zum Spektrometer	65
3.4 Meßablauf	69
3.5 Veränderungen der Probe durch Bestrahlung	73

4.	O1s Rumpfanregungen im System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$:	
	Die elektronische Struktur beim Isolator-Metall-Übergang	76
4.1	Eigene Ergebnisse	76
4.2	Diskussion	81
4.3	Vergleich mit anderen Messungen	90
4.4	Vergleich mit O 1s-Absorptionskanten an $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$	94
4.5	Vergleich mit Ergebnissen aus optischen Messungen	96
5.	O1s Rumpfanregungen an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$-Einkristallen:	
	Die unbesetzten O2p-Zustände sind in der	
	CuO_2-Ebene polarisiert	100
5.1	Eigene Messungen und Diskussion	100
5.2	Vergleich mit XAS- und BIS-Ergebnissen	103
6.	O1s Rumpfanregungen von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$:	
	Unbesetzte O2p_{x,y}-Zustände (CuO_2-Ebene) und	
	O2p_z-Zustände am apex-O	105
6.1	Messungen und Diskussion	105
6.2	Vergleich mit XAS-Ergebnissen	108
7.	O1s Absorptionskanten im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	
	für $y=0 \dots 1$	109
7.1	Eigene Messungen	109
7.2	Diskussion	110
7.3	Vergleich mit XAS-Ergebnissen	114
8.	Cu2p-Rumpfanregungen	118
8.1	Eigene Ergebnisse	118
8.2	Diskussion	120
8.3	Vergleich mit XAS-Messungen	129
8.4	Vergleich mit Vorhersagen theoretischer Modelle	133

9.	Die Dielektrische Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ von 50 meV bis 50 eV	135
9.1	Ergebnisse	135
9.2	Niederenergetischer Teil - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	144
9.3	Niederenergetischer Teil - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	148
9.4	Hochenergetischer Teil - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	149
9.5	Hochenergetischer Teil - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	151
9.6	Niederenergetische Rumpfanregungen	151
10.	Zusammenfassung	154
Anhang A:		
	Auswertung von Rumpfanregungen an Einkristallen	156
Anhang B:		
	Die elektronische Struktur eines CuO_4-Clusters und größerer Cluster	167
Anhang C:		
	Bedienungsanleitung und Programmlisting eines Programms zur Korrektur von Einkristallspektren	180
	Literaturverzeichnis	200

1 Einführung mit Überblick über die "wichtigsten" Eigenschaften von Hochtemperatursupraleitern und nicht-supraleitenden Referenzsubstanzen

1.1 Einleitung

Die Hochtemperatursupraleitung (HTSL) ist eine der faszinierendsten Entdeckungen der letzten Jahre. Die Versuche zur Erklärung dieses Phänomens beflügeln viele Bereiche der Physik. So wurden viele theoretische Ansätze weiterentwickelt. Diese Ansätze lassen sich nach der für die Quasiteilchen gültigen Statistik klassifizieren. Fermionische Modelle gehen von Quasiteilchen aus, die eine Fermiflüssigkeit bilden. Die zur Supraleitung führende Wechselwirkung der Quasiteilchen könnte durch Phononen (BCS-Theorie) oder Exzitonen (z.B. Cu d-d-Anregungen) hervorgerufen werden. Bosonische Modelle nehmen im normalleitenden Zustand Quasiteilchen an, die der Bosestatistik gehorchen (z.B. Polaronen oder Bipolaronen). Andere Modelle trennen Spin- und Ladungsfreiheitsgrade und verwenden zwei Sorten von Quasiteilchen (Spinonen und Holonen, z.B. RVB-Modell), für die jeweils die Fermi-, bzw. Bosestatistik gültig ist. Schließlich sind im zweidimensionalen Raum auch Quasiteilchen, die weder der Fermi-, noch der Bosestatistik gehorchen, möglich (Anyons). Einer Vertauschung von zwei Anyons könnte ein beliebiger Phasenfaktor in der Wellenfunktion, z.B. i , entsprechen. Trotz der Fortschritte in den theoretischen Beschreibungen sind wir von einem Verständnis dieser Systeme noch weit entfernt.

In den supraleitenden Kupraten zeigt sich das Wechselspiel von starker Hybridisierung von Atomorbitalen einerseits, was zu breiten Bändern und metallischer Leitfähigkeit führen kann, und der Coulombwechselwirkung der Elektronen andererseits, die zu Korrelationen im Vielteilchensystem und zu einem isolierenden Verhalten führen kann. Als Funktion der Dotierung kommen sowohl isolierende wie auch metallisch leitende Kuprate vor. Es ist daher von besonderem Interesse, die elektronische Struktur dieser Systeme als Funktion der Dotierung zu studieren.

Mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) läßt sich die unbesetzte partielle Zustandsdichte messen. Durch einen frei wählbaren Impulsübertrag auf die Probe kann auch die Symmetrie der unbesetzten Zustände bestimmt werden. EELS-Messungen haben als eine der ersten die undotierte Substanz La_2CuO_4 als Ladungstransferisolator nachgewiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ergebnisse am System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ in Abhängigkeit von der Dotierung ($x = 0 \dots 0.3$) gewonnen. Auch die Systeme $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und nicht-supraleitende Referenzsubstanzen wurden untersucht. Ferner wurde auch die niederenergetische Verlustfunktion ($E < 50$ eV) gemessen, die direkt mit optischen Messungen verglichen werden kann. EELS hat hier den Vorteil, den Impulsübertrag auf die Probe in weiten Grenzen variieren zu können. Damit lassen sich Aussagen über das kollektive Verhalten der freien Ladungsträger gewinnen.

1.2 Hochtemperatursupraleitung

Mit der Entdeckung des Phänomens Supraleitung 1911 durch Kammerlingh Onnes und Mitarbeiter am Metall Quecksilber /1/ begann die Suche nach Substanzen mit immer höheren supraleitenden Übergangstemperaturen T_c . Dabei wurden in erster Linie metallische Verbindungen und Legierungen untersucht, und der Rekord lag bis Mitte 1986 für Nb_3Ge bei 23 K. Es waren damals auch schon oxidische Supraleiter bekannt, hier seien nur $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.33$, $T_c^{\text{max}} \approx 14$ K) /2/ und $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$, $T_c^{\text{max}} \approx 13$ K) /3/ genannt. Auch war das System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ schon 1984 von Raveau und Mitarbeitern synthetisiert und charakterisiert worden /4/.

1986 stießen Bednorz und Müller auf Supraleitung im System La-Ba-Cu-O mit der damals sensationell hohen Übergangstemperatur von $T_c \approx 30$ K /5/. Kurze Zeit später wurden die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit Übergangstemperaturen bis zu 35 K /6 - 8/, und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit Übergangstemperaturen bis zu 92 K bekannt /9/. Es dauerte ein weiteres Jahr, bis mit den Systemen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) mit $T_c \leq 110$ K und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) mit $T_c \leq 125$ K zwei neue Klassen von Hochtemperatursupraleitern (HTSL) entdeckt wurden.

Als Gemeinsamkeit besitzen alle Hochtemperatursupraleiter (mit Ausnahme des Systems $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$, dessen Zuordnung zu dieser Klasse umstritten ist /10/), CuO_2 -Ebenen. Diese sind Teil einer oktaedrischen O-Umgebung des Cu in einer gedachten perovskitischen Einheitszelle. Diese CuO_2 -Ebenen haben bei hohen Temperaturen eine tetragonale Symmetrie, während in den meisten supraleitenden Verbindungen eine (zumindest lokale) orthorhombische Verzerrung bei tiefen Temperaturen vorhanden ist. Die Schichtstruktur (und, in einem kleineren Maße, auch der Bruch der tetragonalen Symmetrie) führt zu einer beträchtlichen Anisotropie vieler Eigenschaften. So ist z.B. die mechanische Spaltbarkeit der

Verbindung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ zwischen den BiO-Schichten vergleichbar mit der von Graphit. Der elektrische Widerstand ist senkrecht zu den Ebenen um mehrere Größenordnungen größer als in der Ebene, und das Verhalten im Magnetfeld, auch im supraleitenden Zustand, ist hoch anisotrop. Dies äußert sich z.B. in der Londonschen Eindringtiefe und der Kohärenzlänge.

Die Darstellung der Hochtemperatursupraleiter erfolgt vor Allem als Keramik oder durch Aufbringen eines dünnen Films auf ein Substrat. Die Zucht von Einkristallen ist sehr schwierig, aber notwendig für grundlagenphysikalischen Experimente, wie sie in dieser Arbeit an La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Einkristallen durchgeführt wurden. Für die Untersuchung von Dotierungseffekten, wie in diesem Fall des Systems $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, standen keine guten dotierten Einkristalle zur Verfügung. Daher wurden diese Untersuchungen an keramischen Proben durchgeführt.

Technische Anwendungen der Hochtemperatursupraleiter sollen hier nicht behandelt werden. Bis heute stellt das Flußkriechen, welches zu dissipativen Effekten und damit zu einem endlichen elektrischen Widerstand führt, neben der Sprödigkeit des Materials ein Haupthindernis auf dem Weg zur technischen Nutzung dar.

1.3 Systeme

Die Systeme, die Hochtemperatursupraleitung zeigen, besitzen immer Referenzsubstanzen, die sich in Stöchiometrie und Kristallstruktur nur wenig von den HTSL unterscheiden und halbleitend oder isolierend sind. So ist in der Mischungsreihe $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ die undotierte Verbindung La_2CuO_4 isolierend, für $x > 0.06$ metallisch und für $0.07 < x < 0.30$ supraleitend (Abb. 1.3.1).

Im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ erfolgt die Dotierung durch einen variablen O-Gehalt. T_c zeigt dabei als Funktion der O-Konzentration mindestens zwei Plateaus (Abb. 1.3.2). Die Variation des O-Gehaltes bewirkt übrigens auch im System $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Abb. 1.3.3) und $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ($T_c \sim 40\text{K}$ bei $y \sim 0.013/11$), auch die Neeltemperatur variiert stark (Abb. 1.3.4) eine Änderung der Dotierung. Erstaunlich scheint, daß im System $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, das sehr ähnlich dem System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ist, ein scharfer Einbruch bei $x \approx 0.125$ zu sehen ist (Abb. 1.3.5). Das n-dotierte System $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ zeigt einen viel schmaleren Konzentrationsbereich, in dem die supraleitende Phase existiert (Abb. 1.3.5).

Als Funktion der Dotierung ändern sich auch die Gitterkonstanten. Man kann nun T_c gegen die Länge der Cu-O Bindung in der CuO_2 -Ebene auftragen (Abb.

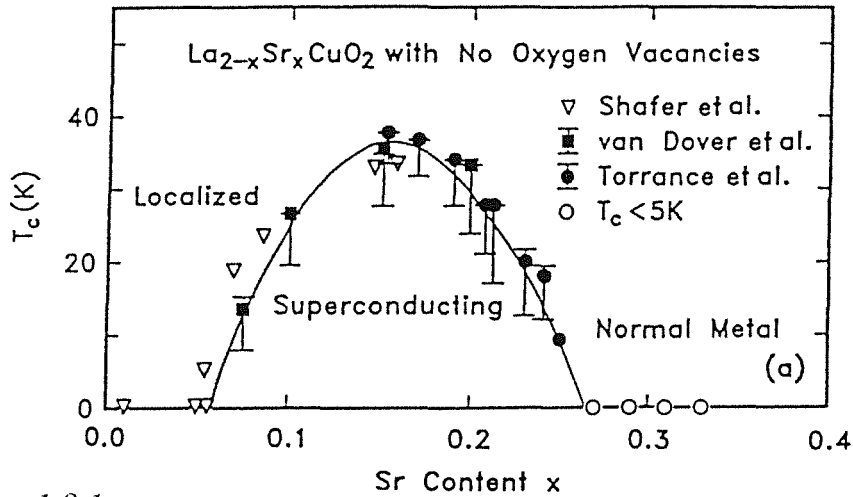


Abbildung 1.3.1:

Der supraleitende Übergangstemperatur (T_c) als Funktion der Dotierungskonzentration x in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ /12/.

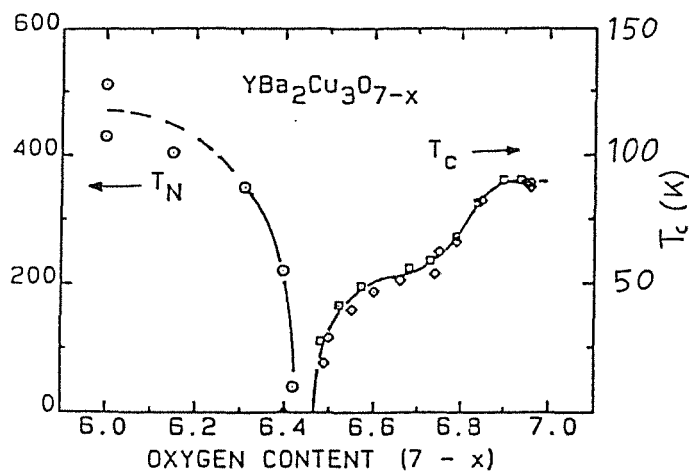


Abbildung 1.3.2:

T_N und T_c als Funktion von x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /13/.

1.3.6). Entsprechende Abhängigkeiten lassen sich für viele Hochtemperatursupraleiter angeben. Die für T_c optimale Bindungslänge hat in jedem System einen anderen Wert.

Betrachtet man in La_2CuO_4 die chemischen Wertigkeiten (La^{3+} , Cu^{2+} , O^{2-}), so ergibt sich für Cu eine $3d^9$ -Konfiguration, d.h. es gibt pro Einheitszelle ein Loch (Defekt-Elektron). Die Tatsache, daß diese Verbindung kein Metall sondern ein Isolator ist, läßt sich, wie wir unten sehen werden, im Rahmen des Hubbardmodells gut verstehen. Ersetzt man nun das dreiwertige La durch

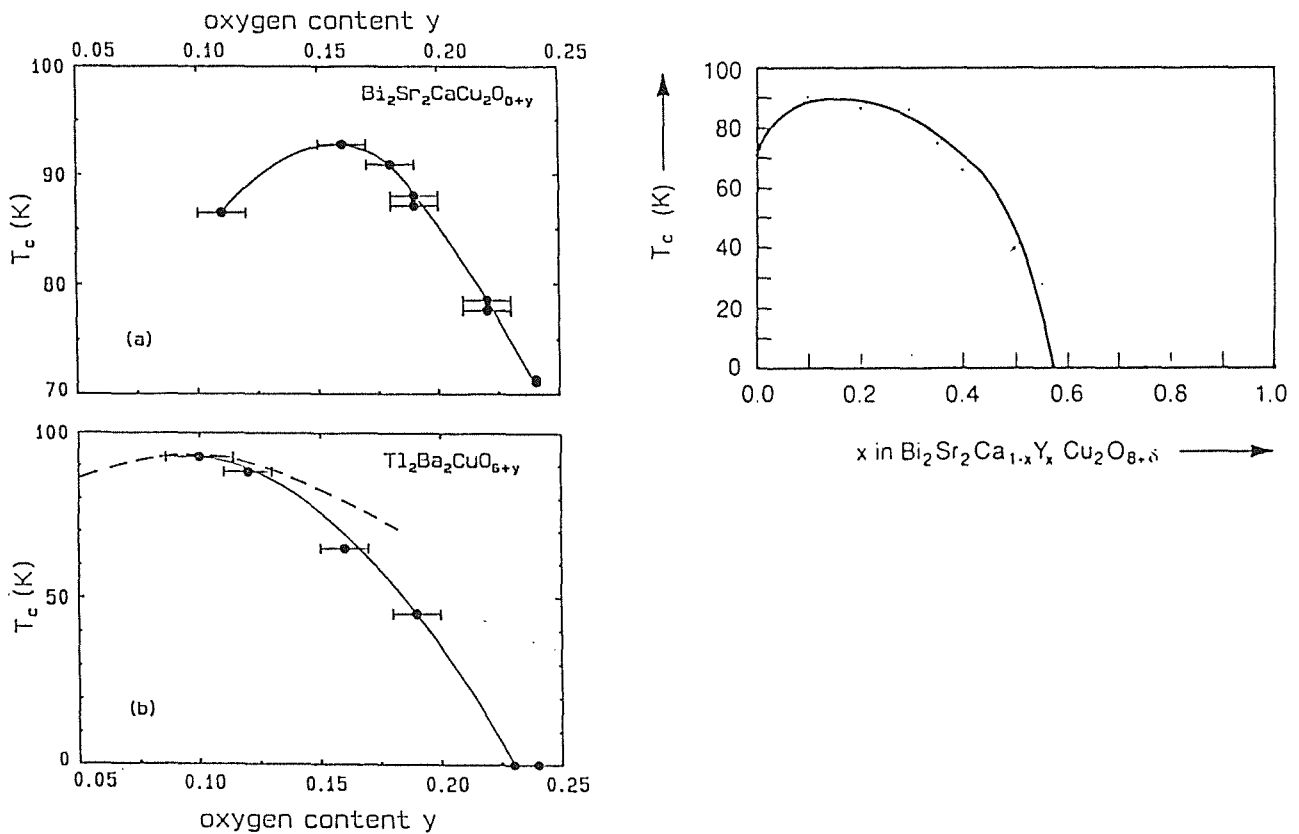


Abbildung 1.3.3:

T_c als Funktion des O-Gehalts an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+y}$ /14/ und bei einer Ersetzung von Ca durch Y in $\text{Bi}_2\text{SrCa}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ /15/.

zweiwertiges Sr, so muß sich die formale Wertigkeit des Cu ändern, wenn man an der Wertigkeit -2 für O festhält (wie dies z.B. Chemiker meist tun). In $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ wäre die Wertigkeit des Cu damit $+2.15$. In Ionenkristallen läßt sich die Wertigkeit leicht definieren und stimmt mit der Ladung der Ionen überein. Bei stark kovalent gebundenen Systemen führt der Begriff Wertigkeit zu häufigen Mißverständnissen, insbesondere zwischen Chemikern und Physikern. Besser definiert ist die Besetzung von Atomorbitalen und die dadurch definierte Ladung von Atomen. In den HTSL wurde experimentell kein dreiwertiges Cu gefunden, insbesondere keine $\text{Cu}3d^8$ -Konfiguration /16-20/, obwohl auch heute noch darüber keine endgültige Übereinstimmung besteht. Hält man die $\text{Cu}3d$ -Besetzung fest, so ändert sich bei Dotierung ($\text{La}_2\text{CuO}_4 \rightarrow \text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) die O2p-Besetzung der beiden O-Atome in der CuO_2 -Ebene von 6 zu 5.925, was 0.15 Löchern in der $2p^6$ -Konfiguration der O-Atome der CuO_2 -Ebenen entspricht. Die Untersuchung dieser unbesetzten O2p-Zustände wird ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit sein.

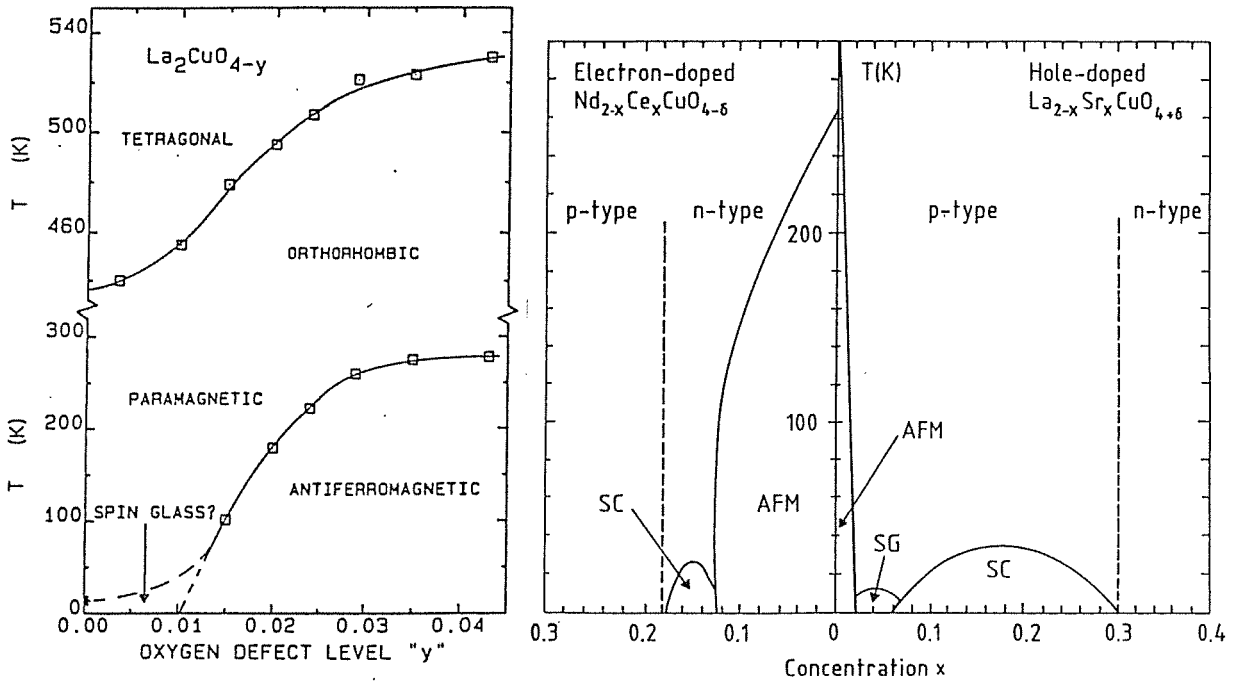


Abbildung 1.3.4:

Die Néeltemperatur T_N als Funktion von x (und y für $x=0$) in den Systemen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ /13, 21/.

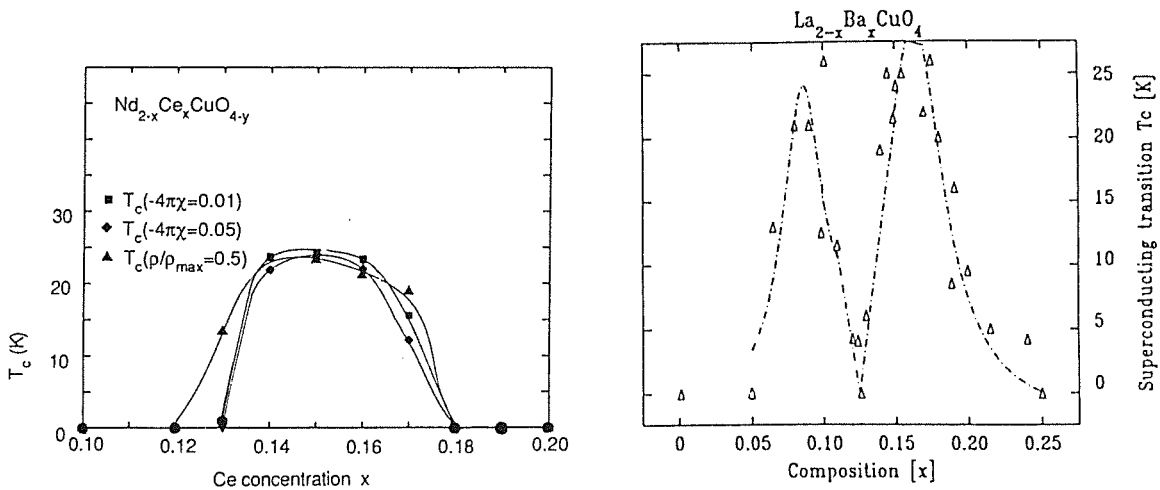


Abbildung 1.3.5 (a):

T_c als Funktion von x in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ /22/.

Abbildung 1.3.5 (b):

T_c als Funktion von x in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ /23/.

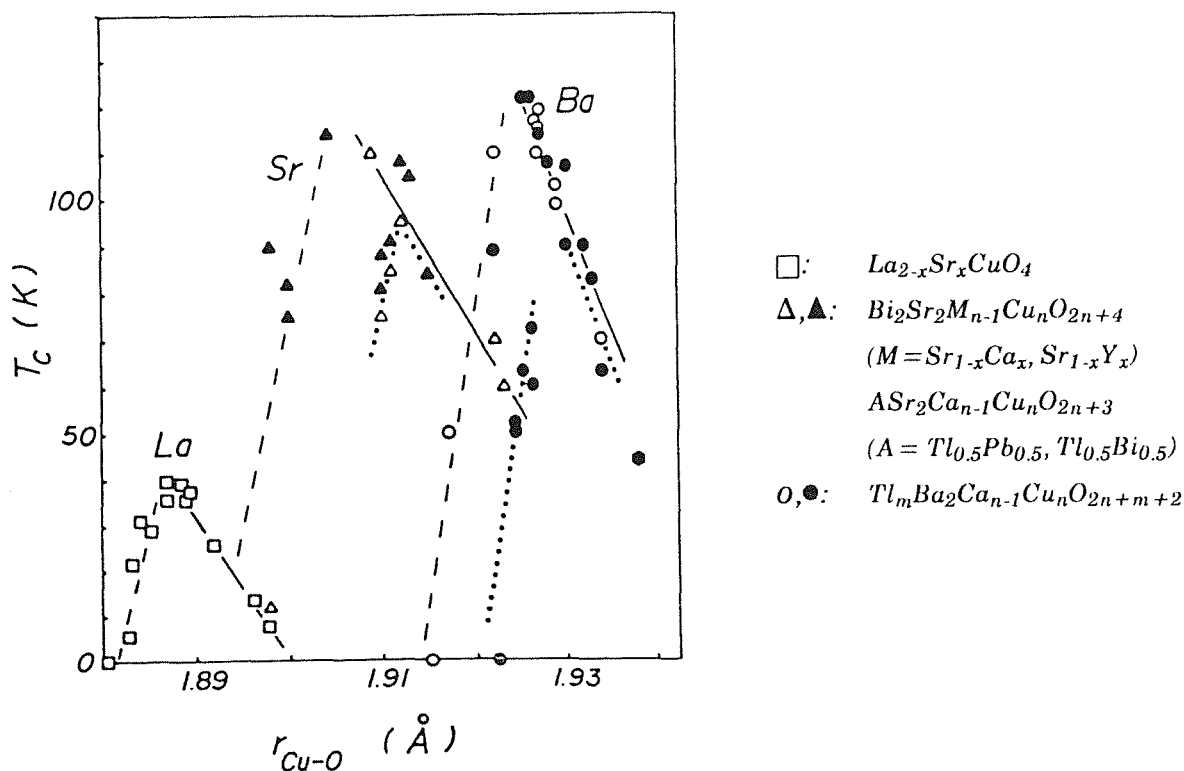


Abbildung 1.3.6:

T_c als Funktion der Cu-O Bindungslänge in der CuO_2 -Ebene in dem System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und weiteren Systemen [24].

1.4 Einige Kristallstrukturen

Hier seien noch kurz einige Kristallstrukturen gezeigt. Dies dient auch zur Definition der Nomenklatur verschiedener, nicht-äquivalenter Plätze gleichartiger Atome. In Bild 1.4.1 ist die Perovskitstruktur gezeigt. Die Kristallstrukturen der Kuprate lassen sich als Defektperovskite herleiten. Die T-Struktur (La_2CuO_4 , Abb. 1.4.2) zeichnet sich durch CuO_6 -Oktaeder aus, deren Basen die CuO_2 -Ebene bilden und deren zwei Spitzen (die Pyramiden-O oder apex-O) Teile der LaO-Schichten darstellen. Im Gegensatz dazu ist in der T*-Struktur (LaGdCuO_4 , $\text{La}_{1.15}\text{Gd}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) einer dieser Pyramiden-O zwischen die Gd-Schichten verschoben, es bleibt eine pyramidale CuO_5 -Struktur übrig. Diese Verschiebung findet in der T'-Struktur (Nd_2CuO_4) mit beiden Pyramiden-O statt, so daß eine ebene CuO_2 -Schicht entsteht. Zwischen zwei CuO_2 -Schichten befinden sich zwei Nd- und zwischen diesen wiederum eine O-Schicht.

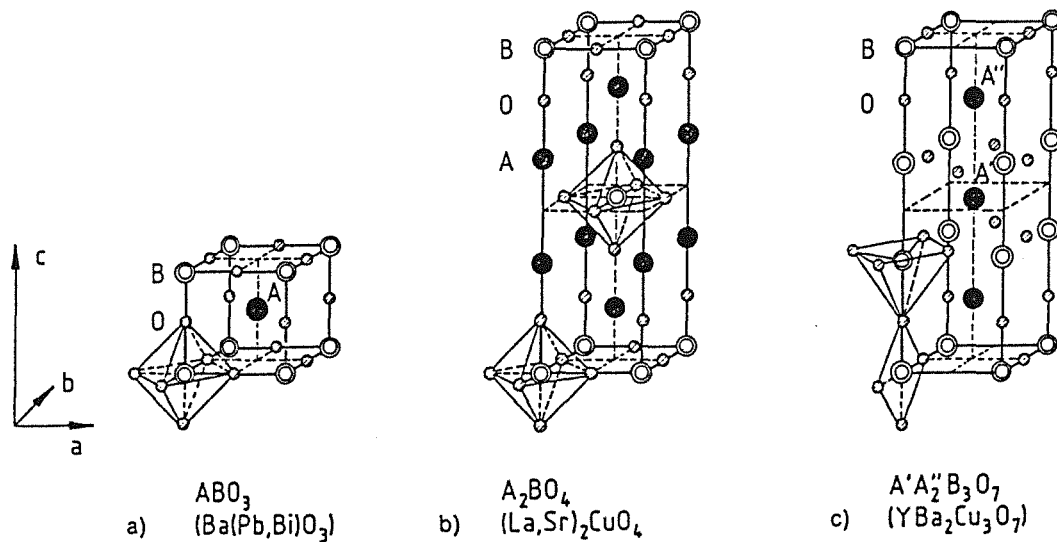


Abbildung 1.4.1:

Kristallstrukturen des Perovskittyps (wie im Ba(Pb,Bi)O₃), des K₂NiF₄-Typs (wie in (La,Sr)₂CuO₄) und von YBa₂Cu₃O₇ (A'A''₂B₃O₇-Typ).

Das System (Ca,Sr)CuO₂ zeigt wieder diese CuO₂-Schichten, die nun nur durch eine Ca(Sr)-Lage getrennt sind. Die Kristallstruktur vom La₂SrCu₂O₆, die aus CuO₅-Pyramiden besteht, kann man sich aus der T-Struktur durch eine Verdoppelung der CuO₂-Ebene und dem Einsetzen einer Sr-Schicht zwischen diesen beiden Ebenen (analog zum (Ca,Sr)CuO₂) entstanden denken. Eine komplizierte Kristallstruktur zeigt YBa₂Cu₃O₇ und YBa₂Cu₃O₆ (Abb. 1.4.3). Auch hier werden die zwei CuO₂-Ebenen in Form von CuO₅-Pyramiden gebildet, deren Basen durch eine Kationenschicht (Y) getrennt sind. Die Pyramidenbasen werden von den Cu(2), O(2) und O(3)-Plätzen gebildet, die Pyramidenspitze ist der O(4)-Platz. Die Pyramidenspitzen sind durch den Cu(1)-Platz verbunden, so daß sich in YBa₂Cu₃O₆ eine O-Cu-O Hantel ausbildet.

In YBa₂Cu₃O₇ wird im Vergleich zu YBa₂Cu₃O₆ ein weiteres O-Atom (O(1)) eingebaut. Dieses bildet mit dem Cu(1) eine -O(1)-Cu(1)-O(1)-Kette parallel zur b-Achse. Diese Kette sollte man sich aber besser, unter Einbeziehung der Pyramiden-O (O(4)) als eine Kette eckenverknüpfter CuO₄-Rauten vorstellen. Dies ist in Teilbild 1.4.3(c) deutlich zu sehen.

Abb. 1.4.4 zeigt die Kristallstrukturen der Systeme Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{4+4n} und Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{4+4n}, die eine variable Anzahl (n=1,2,3,4) aufeinanderfolgender CuO₂-Ebenen besitzen, die nur durch Ca-Schichten getrennt sind. Auf die jeweils äußersten CuO₂-Ebenen folgt eine BaO bzw. SrO Schicht, so daß in den (n=2)-Verbindungen (z. B. in Tl₂Ba₂Ca₁Cu₂O₈) aus den

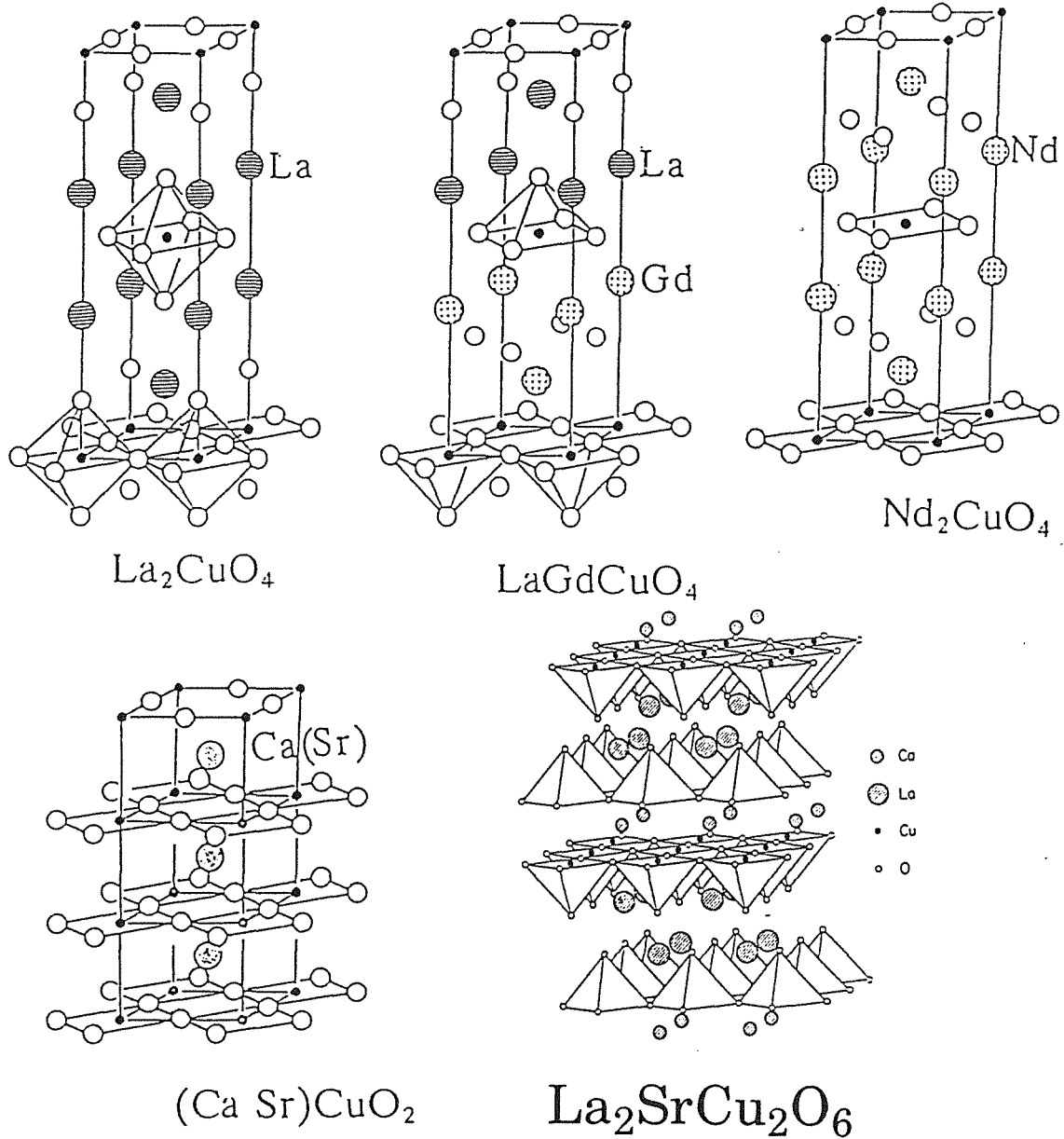


Abbildung 1.4.2:

Kristallstrukturen des T -, T' - und T^* -Typs (z.B. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und LaGdCuO_4), und $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$ /25/, sowie von $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ /26/.

CuO_2 -Schichten (Cu und O(1)-Plätze) und den O(2)-Plätzen der BaO-Schichten CuO_5 -Pyramiden entstehen. Diese Blöcke (z. B. BaO- CuO_2 -Ca- CuO_2 -BaO) sind durch zwei TlO bzw. BiO-Schichten voneinander getrennt (O(3)-Plätze).

Die CuO_2 -Ebenen sind meist kein absolut ebenes Gebilde. So findet im System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ eine Symmetriebrechung von einer tetragonalen in eine orthorhombische Struktur statt, die mit einer leichten Verkippung der CuO_6 -Oktaeder von bis zu 5° verbunden ist. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ bzw. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ist das Cu in der CuO_2 -Ebene relativ zu der durch die O-Atome bestimmten Ebene etwa 0.02 \AA zur Spitze der Pyramide ("apex-O") hin verschoben, was einer Verkippung der CuO -Bindung um etwa 1° aus der Ebene entspricht. Auch in den Systemen

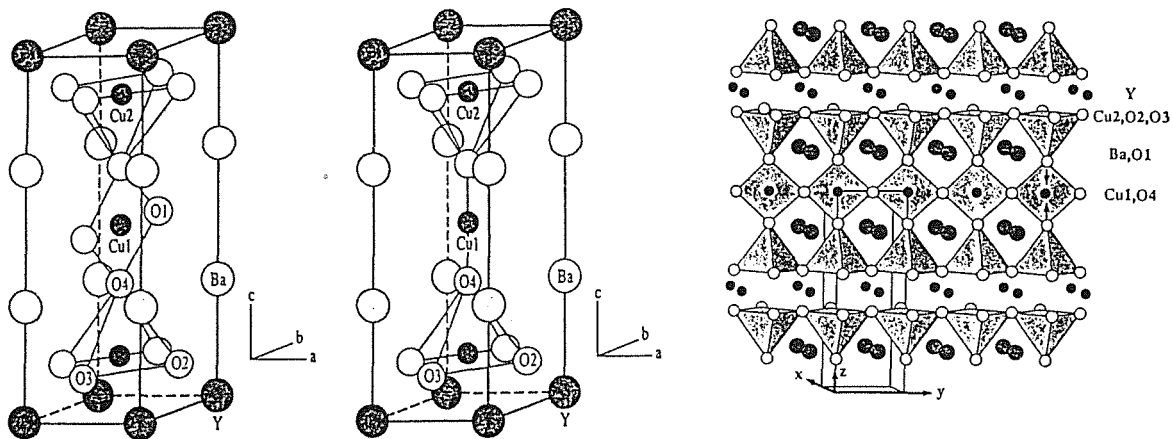


Abbildung 1.4.3:

Kristallstrukturen von $YBa_2Cu_3O_7$ und $YBa_2Cu_3O_6$ /27/.

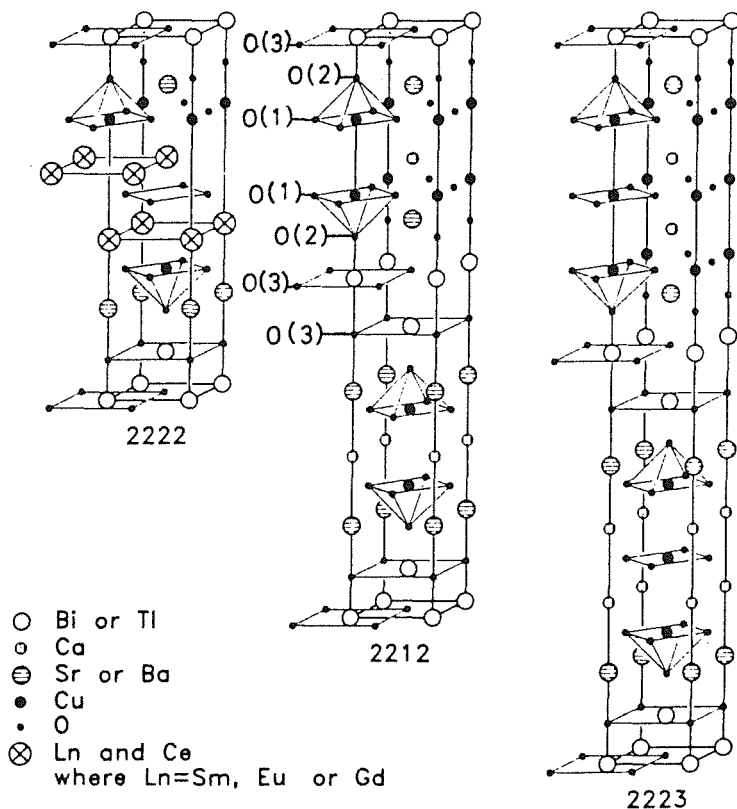


Abbildung 1.4.4:

Kristallstrukturen
 der Systeme

$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$,

$n = 1, 2, 3$, und

$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$,

$n = 1, 2, 3$ /28/.

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ und $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ sind geringe Verkippungen vorhanden, die in der Auswertung von Einkristallspektren berücksichtigt werden müssen, hier aber nicht weiter betrachtet werden sollen. Die CuO-Bindungslänge in der Ebene wie auch diejenige zum O an der Pyramiden- bzw. Oktaeder-Spitze ist in Tabelle 1.4.1 zusammengestellt.

Substanz	CuO-Abstand in der CuO ₂ -Ebene		CuO-Abstand zum apex-O	Anzahl der apex-O
	(Å)			
La ₂ CuO ₄	1.904,	1.904	2.424	2
La ₂ CuO ₄	1.907,	1.907	2.465	2
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	1.890,	1.890	2.412	2
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	1.934,	1.934	2.730	2
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	1.933,	1.933	2.714	2
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	1.900,	1.900	2.588	2
Nd _{1.4} Ce _{0.2} Sr _{0.4} CuO ₄	1.936,	1.936	2.361	1
La ₂ SrCu ₂ O ₆	1.938,	1.938	2.261	1
La ₂ CaCu ₂ O ₆	1.914,	1.914	2.361	1
La _{1.9} Sr _{1.1} Cu ₂ O _{5.95}	1.946,	1.946	2.302	1
La _{1.9} Ca _{1.1} Cu ₂ O _{5.95}	1.914,	1.914	2.362	1
Nd _{1.4} Ce _{0.2} Sr _{0.4} CuO ₄	1.936,	1.936	2.221	1
Y ₂ BaCuO ₅	1.97,	2.01	2.20	1
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	1.929,	1.961	2.298	1
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ Ebene	1.931,	1.958	2.297	1
Kette	1.858,	1.942	-	0
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.95} (T = 5K)	1.927,	1.961	2.301	1
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.91}	1.927,	1.960	2.294	1
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.62}	1.948,	1.948	2.384	1
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.58} (T = 5K)	1.930,	1.954	2.364	1
YBa ₂ Cu ₃ O ₆ (T = 5K)	1.940,	1.940	2.471	1
YBa ₂ Cu ₃ O ₆	1.941,	1.941	2.470	1
YBa ₂ Cu ₃ O ₆	1.944,	1.944	2.450	1
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	1.936,	1.950	2.288	1
TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇	1.929,	1.929	2.76	1
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	1.929,	1.929	2.622	1
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	1.928,	1.928	2.700	1
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	1.918,	1.918	2.029	1
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	1.925,	1.925	2.483	1
	1.927,	1.927	--	0
Sm ₂ CuO ₄	1.956,	1.956	--	0
Gd ₂ CuO ₄	1.946,	1.946	--	0
Pr ₂ CuO ₄	1.983,	1.983	--	0
Nd ₂ CuO ₄	1.973,	1.973	--	0
Nd ₂ CuO ₄	1.971,	1.971	--	0
Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄	1.973,	1.973	--	0
Ca _{0.86} Sr _{0.14} CuO ₂	1.931,	1.931	--	0

Tabelle 1.4.1:

Die CuO-Bindungslänge in der CuO₂-Ebene und zwischen Cu in der CuO₂-Ebene und apex-O. Die Anzahl der apex-O (d.h. eine Ebenen-, Pyramiden-, oder Bipyramiden-Struktur) ist ebenfalls angegeben [29, 30].

1.5 Elektrische Eigenschaften

Der elektrische Widerstand von undotierten oder nur schwach ($x < 0.06$) dotierten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Proben zeigt halbleitendes oder isolierendes Verhalten (Abb. 1.5.1). Aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes läßt sich am ehesten auf eine Leitfähigkeit durch Hüpfprozesse, bei denen je nach Temperatur verschiedene Sprungweiten dominieren, schließen (variable-range-hopping). Die Leitfähigkeit ist also wohl nicht durch thermisch aktivierte Anregungen über die Bandlücke, sondern eher durch die Beweglichkeiten der Zustände nahe und in der Bandlücke bestimmt. Die Untersuchung dieser unbesetzten Zustände in der Bandlücke bei schwach-dotiertem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ist ein Teil dieser Arbeit.

Optische Messungen (Reflektivität und Absorption) /31/ zeigen eine Bandlücke von etwa 1.3 ... 1.7 eV, der allerdings meist niederenergetische Anregungen vorgelagert sind. Auch EELS-Messungen mit geringem Energieverlust zeigen diese Bandlücke. Die undotierten Kuprate sind antiferromagnetisch, und dies bleibt auch bei kleiner Dotierung unverändert (mit einem Absinken der Néel-Temperatur, siehe Abb. 1.3.4). Aus Neutronenstreuung und NMR-Untersuchungen ergibt sich eine Koexistenz von metallischer Leitfähigkeit und antiferromagnetischen Fluktuationen. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht unumstritten /32/.

Bei höherer Dotierung stellt sich ein metallisches Verhalten ein. Die Leitfähigkeit ist, verglichen mit Metallen wie Cu oder Au, recht gering. Sie wächst mit zunehmender Dotierung sogar noch in dem Konzentrationsbereich, in dem keine Supraleitung mehr beobachtet wird (Abb. 1.5.2). In den meisten supraleitenden Kupraten wird die Temperaturabhängigkeit des normalleitenden spezifischen Widerstandes durch einen zur Temperatur proportionalen Beitrag gut beschrieben (Abb. 1.5.3). Dagegen herrscht in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ /33/ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ eine quadratische Abhängigkeit vor ($\rho \propto A + BT^2$). Die Supraleitung ist also nicht zwingend mit der Abhängigkeit $\rho \propto A + BT$ verbunden.

Eine Messung des Halleffekts gibt erste Hinweise auf das Vorzeichen der Ladungsträger. Nimmt man an, daß nur ein Band freier Elektronen bzw. Löcher zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt, so erhält man mit der Formel

$$R_H = \frac{1}{q \cdot n} \quad (1.5.1)$$

die Ladungsträgerkonzentration n und mit der Ladung $q = \pm e$ das Vorzeichen der Ladungsträger. Tragen jedoch zwei Bänder mit den Beweglichkeiten b_i ($i=1,2$)

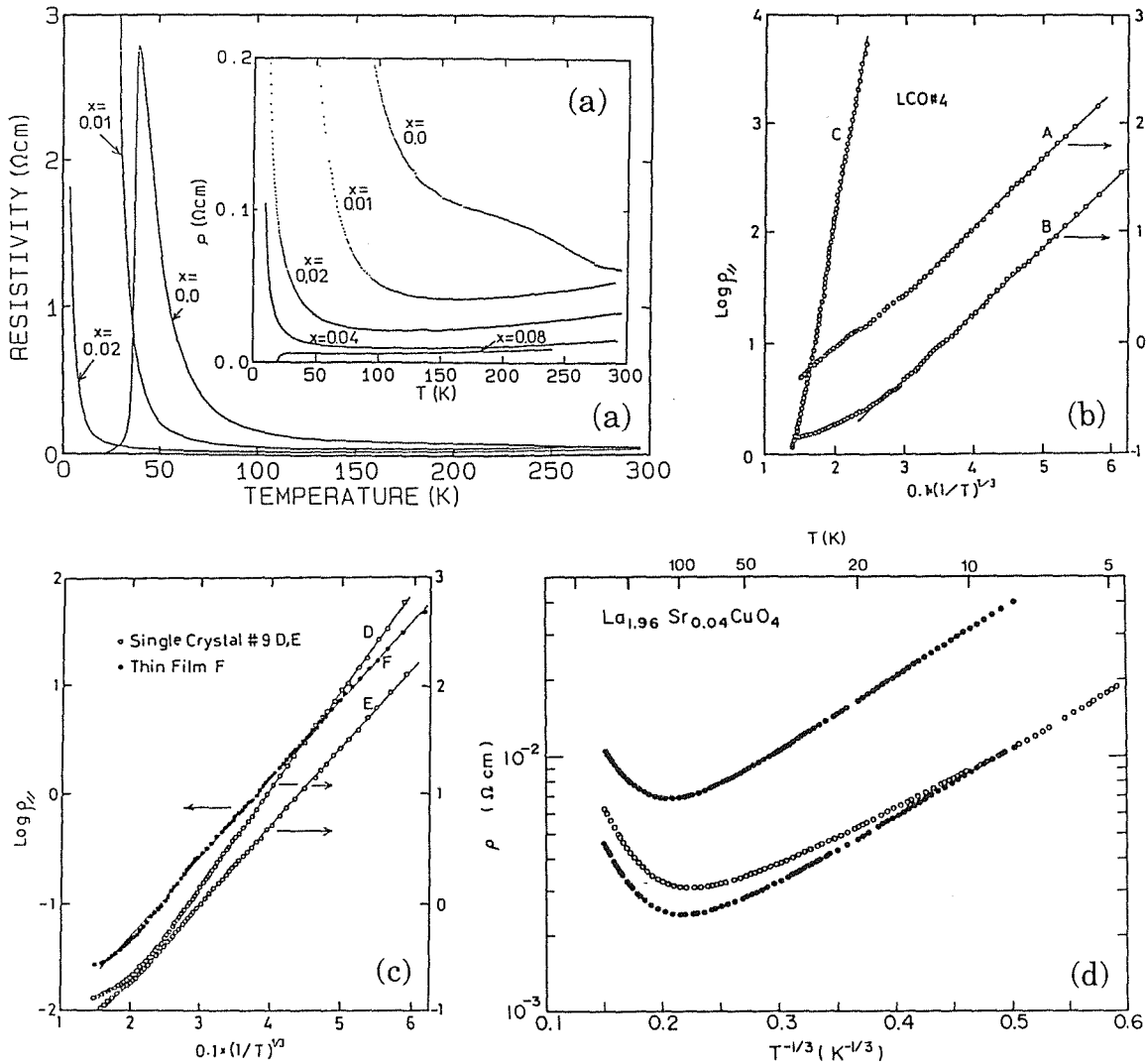


Abbildung 1.5.1:

(a): Der spezifische Widerstand von schwach dotiertem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ als Funktion der Temperatur für $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$ und 0.08 [34, 35].

(b) und (c): Der spezifische Widerstand parallel zu den CuO_2 -Ebenen von einkristallinem La_2CuO_4 (A-E) und einem einkristallinen La_2CuO_4 -Film (F) gegen $T^{-1/3}$ aufgetragen. Eine Gerade in dieser Auftragung entspricht einem zweidimensionalen variable-range-hopping: $\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/3}]$ [36].

(d): Auch die in Abb. 1.5.3 gezeigt $x = 0.04$ -Probe könnte ein variable-range-hopping Verhalten zeigen (offene Kreise). Gefüllte Kreise: weitere $x = 0.04$ -Proben [37].

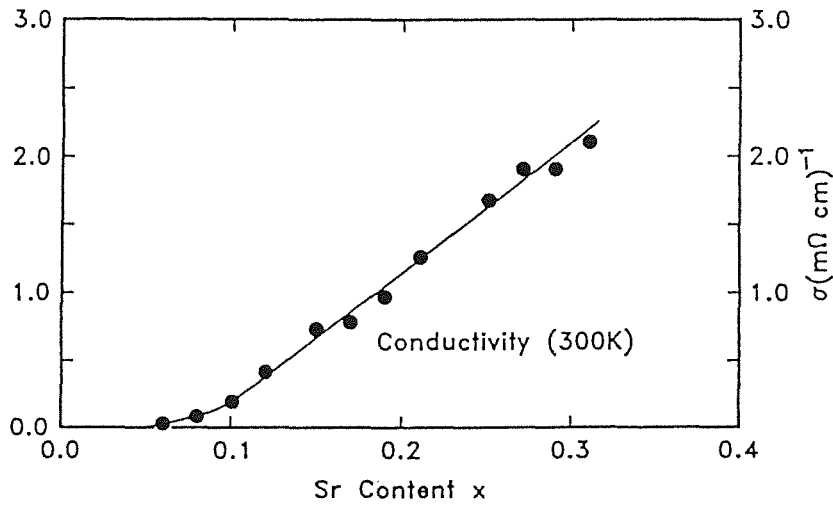


Abbildung 1.5.2:

Die Leitfähigkeit bei $T=300$ K von $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ als Funktion der Dotierung [12].

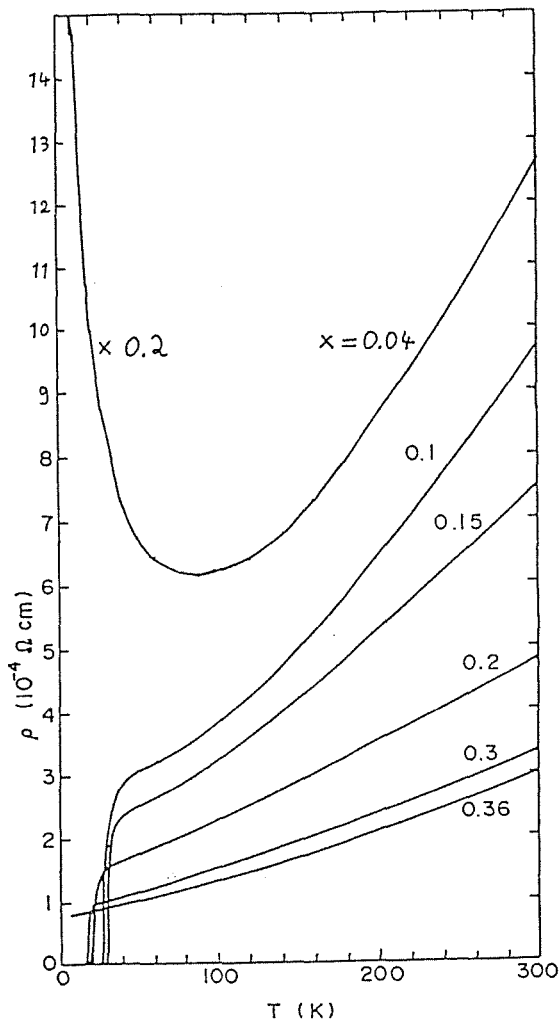


Abbildung 1.5.3:

Der spezifische Widerstand von $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ für $x=0.04$, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3 und 0.36 als Funktion der Temperatur. Man beachte den im Vergleich zu Abb. 1.5.1 um den Faktor 7000 verringerten Ordinatenmaßstab [37].

den Ladungsträgerdichten n_i und den Ladungen $q_1 = +e$, $q_2 = -e$ zur Leitfähigkeit bei, dann ist der Hallkoeffizient durch die Formel

$$R_H = \frac{n_1 b_1^2 - n_2 b_2^2}{e(n_1 b_1 + n_2 b_2)^2} \quad (1.5.2)$$

gegeben, die eine eindeutige Auflösung nicht zuläßt. Auch dieses Ergebnis geht von freien Ladungsträgern aus.

Abb. 1.5.4 zeigt den Hallkoeffizienten bei $T = 80$ und 300 K an den Systemen $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Man sieht jeweils einen Wechsel des Vorzeichens und deutliche Abweichungen vom $1/x$ -Verhalten, das man in einem Ein-Band-Bild erwarten würde. Interessant ist das symmetrische Verhalten bei n-bzw. p-Dotierung. Das Temperaturverhalten des Hallkoeffizienten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Abb. 1.5.5) ist ebenfalls noch unverstanden. Es zeigt sich beim p-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ein negatives und beim n-dotierten $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ein positives Vorzeichen des Hallwiderstandes knapp oberhalb T_c /38/. Eine simple Auswertung des Halleffekts nach Gleichung (1.5.1) in Hinblick auf die Ladungsträgerkonzentration ist somit, obwohl sie häufig Verwendung findet, unglaublich.

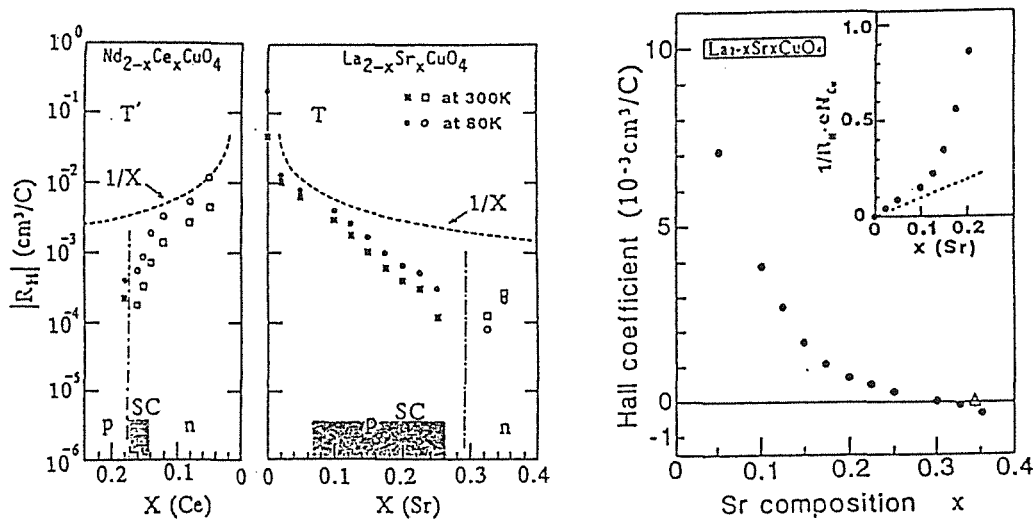
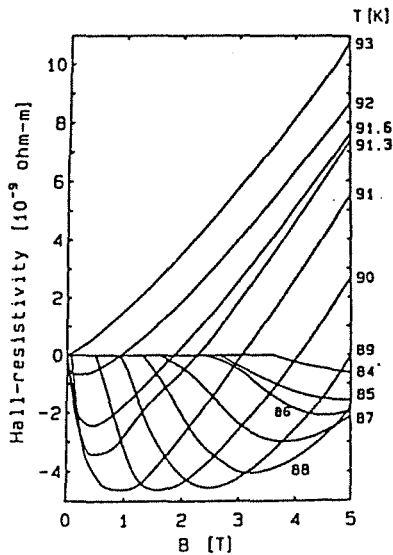


Abbildung 1.5.4:

Der Absolutbetrag des Hallkoeffizienten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Mitte) und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (links) als Funktion der jeweiligen Dotierung bei $T=300$ und 80 K /22/. Der Hallkoeffizient für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ist bei $T=80$ K auch ganz rechts in einem linearen Maßstab dargestellt /22/.



*Abbildung 1.5.5:
Die Magnetfeld- und
Temperaturabhängigkeit des
Hallkoeffizienten von
 $YBa_2Cu_3O_{7/38}$.*

1.6 Sind Bandstrukturrechnungen anwendbar ?

In diesem Abschnitt wird die elektronische Struktur der Kuprate in einem Einteilchenbild (Bandbild) beschrieben. Als Modellsubstanz wurde La_2CuO_4 gewählt. Die für die elektronischen Eigenschaften wesentlichen Orbitale sind am Cu die $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{3z^2-r^2}$, und am O die $O2p_x$, $O2p_y$ Orbitale, die mit den $Cu3d_{x^2-y^2}$ Orbitalen ein antibindendes σ^* -Band bei E_F bilden. Eine Skizze der erwarteten Kristallfeldaufspaltungen ist in Abb. 1.6.1 zu sehen. Mit den oben erwähnten Besetzungen der Orbitale erwartet man ein (bei p-Dotierung knapp) halb-gefülltes, antibindendes CuO_2 -Band an der Fermikante, welches, wegen der starken Hybridisierung und der geringen Energiedifferenz zwischen den ursprünglichen Cu- und O- Zuständen, etwa zur Hälfte Cu- und O-Anteile haben sollte.

Berechnungen der elektronischen Bandstruktur werden meist in der Lokalen-Dichte-Näherung (LDA) durchgeführt. Dabei wird die nichtlokale Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen durch eine lokale Näherung ersetzt. Korrelationseffekte werden nur als eine Funktion der mittleren Ladungsdichten berücksichtigt. Außer dieser mean-field-Näherung (Hartree-Fock) werden die Elektronen als unabhängige Teilchen angenommen. Es wird selbstkonsistent eine Elektronendichte so bestimmt, daß sie im elektrostatischen Feld ihrer eigenen Ladungsverteilung und der positiven Hintergrundladung der Ionenrümpfe unter Berücksichtigung der gemittelten Austauschwechselwirkung den energetisch tiefsten, stabilen Zustand darstellt. Einige Ergebnisse für La_2CuO_4 sind in den Abb. 1.6.2 und 1.6.3 dargestellt. Unterhalb der Fermikante befindet sich ein Gewirr vieler Bänder, unter anderen bindende oder nicht-bindende Cu-O-Bänder.

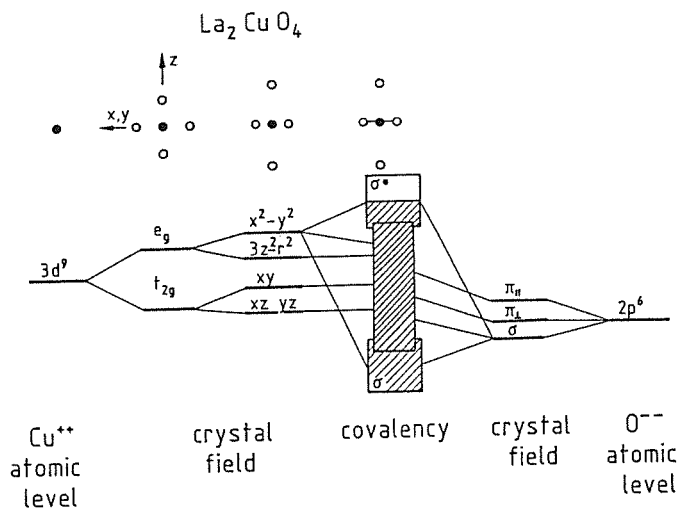


Abbildung 1.6.1:
 Kristallfeldaufspaltung der Cu3d- und O2p-Zustände und der Einfluß der Hybridisierung (schematisch, nach /39, 40/). Fast alle Zustände sind besetzt, nur in einem antibindenden σ^* -Band, welches am Cu von $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen und am O von $O2p_{\sigma}$ -Orbitalen herrührt, ist halbgefüllt.

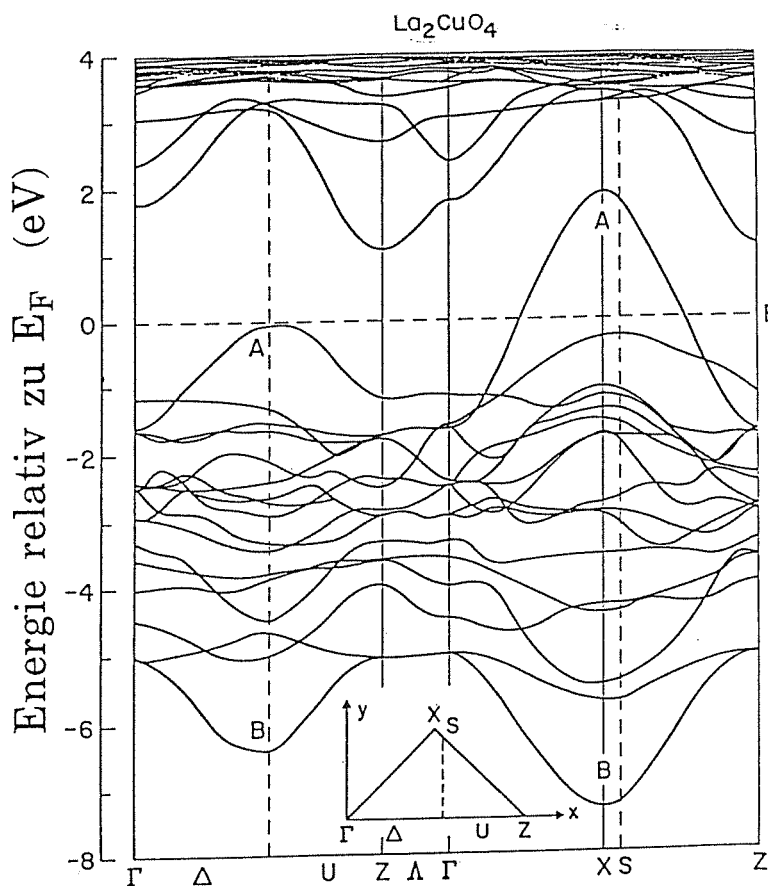


Abbildung 1.6.2:
 Die Bandstruktur von La_2CuO_4 nach LDA-Rechnungen /41/.

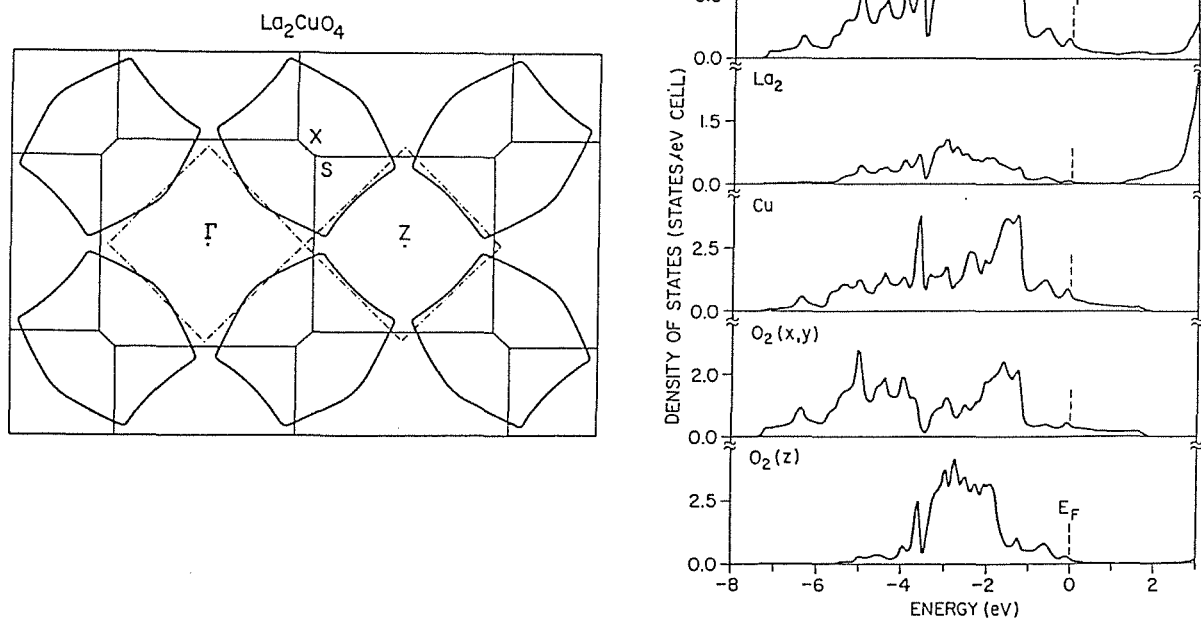


Abbildung 1.6.3:

Die Fermifläche sowie die lokale Zustandsdichte von La_2CuO_4 nach LDA-Rechnungen /41/.

Ein (bzw. in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ drei) antibindendes $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}\text{-O}2p_{x,y} \sigma^*$ -Band kreuzt die Fermienergie. Die Fermifläche sowie die lokalen Zustandsdichten sind in Abb. 1.6.3 dargestellt.

Diese Rechnungen sagen heute noch, im Gegensatz zur Realität, undotiertes La_2CuO_4 als Metall vorher. Dies kann sich möglicherweise, u.a. durch die unten erwähnte sic-Korrektur, ändern. Es scheint allerdings fraglich, ob in diesem Fall auch die Größe der Bandlücke und das magnetische Moment richtig aus den Rechnungen hervorgehen. Für andere Fragestellungen wie z.B. Phononenenergien kann die LDA trotzdem zu gebrauchen sein. In den dotierten, supraleitenden Kupraten scheint sie auch die elektronische Struktur nicht allzu schlecht wiederzugeben: Die mittels winkelaufgelöster Photoemission (ARUPS) an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ gemessene Fermifläche weicht von der Vorhersage von LDA Bandstrukturrechnungen nur wenig ab /42 - 45/. Eine andere Interpretation ähnlicher Messergebnisse von Takahashi et al. /45/, die die Existenz eines zusätzlichen Bandes an der Fermikante beinhaltet, zeigt die begrenzte Aussagekraft der bisher an Kupraten gewonnenen ARUPS-Ergebnisse auf. Außerdem ist das von der Fermifläche eingeschlossene Volumen im reziproken Raum auf Grund von Phasenraumargumenten (Luttinger Theorem) durch die Besetzung des die Fermikante kreuzenden Bandes gegeben. Erst die genaue Übereinstimmung der Form der Fermifläche ist daher als eine Bestätigung der

LDA-Bandstrukturrechnungen in der Nähe der Fermienergie anzusehen. Als eine Bestätigung zu werten ist m.E. auch die richtig berechnete Ladungsverteilung auf die CuO_2 - und BiO -Ebenen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ /42 - 44/ und auf die CuO_2 -Ebenen und TlO/BaO -Schichten in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (siehe Kapitel 6).

Das Versagen der normalen Bandstrukturrechnungen in den undotierten oder schwach dotierten Kupraten wie z.B. La_2CuO_4 stellt die Anwendbarkeit auch bei höherer Dotierung in Frage. In der Tat erscheint die Supraleitung gerade in dem Dotierungsbereich zwischen dem undotierten, isolierenden Bereich, in dem lokale Modelle angebracht scheinen (siehe Abschnitt 1.7), und demjenigen mit guter metallischer Leitfähigkeit, in dem die LDA gültig sein könnte ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x > 0.30$). Zur Zeit arbeiten viele Theoretiker an einer Lösung dieses durch die gleichzeitige Betrachtung von lokalisierten und itineranten Bildern komplizierten Problems.

Es wurden u.a. folgende Korrekturen zur LDA versucht: Der SIC-Ansatz kompensiert die Wechselwirkung einer Ladungsdichte mit dem von ihr selbst erzeugten Feld (Self-Interaction-Correction). Diese Korrektur ist erst bei lokalisierten Wellenfunktionen, die als Basis mitverwendet werden, wichtig. Diese Korrektur hat z.B. mit dem Hubbardmodell überhaupt nichts zu tun, sondern korrigiert nur einen Fehler der üblichen LDA. Auch mit dieser Korrektur werden z.B. Fluktuationen in LDA nicht richtig behandelt. Eine Anwendung dieser Korrektur auf die Bandstrukturrechnung von NiO ergab vernünftige Werte für die Bandlücke /46, 47/. Auch für La_2CuO_4 erhielten Gunnarsson et al. eine Bandlücke von etwa 1 eV /47/. Bei einem anderen Ansatz wird der Erwartungswert der Besetzungszahl der $\text{Cu}3d$ -Orbitale "mit Gewalt" niedrig gehalten (mittels Projektionsoperatoren werden $\text{Cu}3d^8$ -Konfigurationen eliminiert und die Wellenfunktion nachher wieder neu normiert). Dies ergibt für La_2CuO_4 eine Energielücke (Abb. 1.6.4) /48/. Ein weiterer Ansatz führt mittels einer Verdopplung der Einheitszelle einen "künstlichen" Antiferromagnetismus ein, der zu einer kleinen Bandlücke führt (Abb. 1.6.4). Es sind noch genauere Untersuchungen über die Stabilität dieses Zustandes und des magnetischen Moments nötig /49/. Zuletzt können auch nichtlokale Effekte explizit in Form nichtlokaler mean-field Potentiale eingeführt werden.

Eine Einbeziehung von Korrelationen über die (lokale) mean-field-Näherung hinaus kann möglicherweise viel zum Verständnis der Kuprate beitragen.

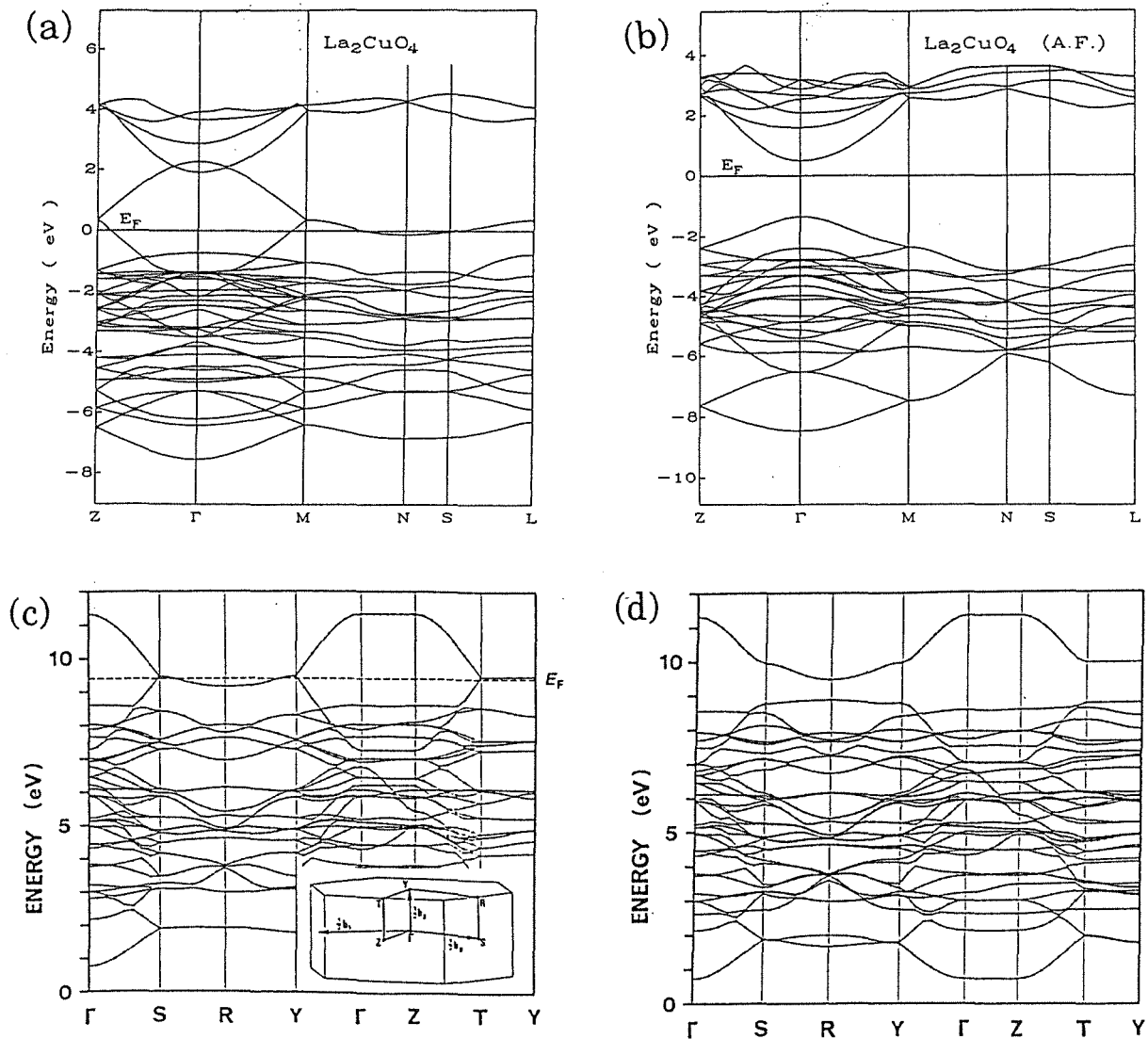


Abbildung 1.6.4:

(a) LDA-Bandstruktur von La_2CuO_4 , und (b) nach einer Elimination von $\text{Cu}3d^8$ -Konfigurationen /48/. (c) Paramagnetische und (d) antiferromagnetische Bandstruktur von La_2CuO_4 /49/.

1.7 Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder Korrelationen am Beispiel der CuO_2 -Ebenen

Ein lokales Bild ist einem itineranten Bild (z.B. LDA-Bandstruktur) sicherlich dann vorzuziehen, wenn die Wechselwirkung zweier Elektronen am gleichen Atom wesentlich stärker ist als diejenige zweier Elektronen an verschiedenen

Atomen. Wir wollen hier also den Fall starker Korrelationen (im Vergleich etwa zur Bandbreite) betrachten. Das Wirken dieser Korrelationen läßt sich gerade nicht durch eine lokale Elektronendichte oder im Ein-Teilchen-Bild beschreiben. So ist z.B. in NiO eine (verglichen zur Ni3d-Bandbreite) starke intra-atomare Coulombabstoßung der Ni3d-Elektronen dafür verantwortlich, daß NiO ein (guter) Isolator und nicht, wie von der Bandtheorie vorhergesagt, ein Metall ist /50/. Von Mott und Hubbard /51-53/ wurde ein einfaches Modell vorgeschlagen, das einen solchen Effekt veranschaulichen kann. Es sei hier am Beispiel einer CuO₂-Ebene dargestellt.

Betrachtet werde ein planares Band aus den Cu3d_{x²-y²}-Orbitalen. Die O2p-Orbitale bleiben vorerst unberücksichtigt. Die Erzeuger bzw. Vernichter von Cu3d_{x²-y²}-Löchern am Cu-Platz i mit Spin σ seien d_{i,σ}⁺ bzw. d_{i,σ} und n_{i,σ} = d_{i,σ}⁺ d_{i,σ} die jeweilige Loch-Teilchenzahl. Die Energie sei ε_d, und ein Hüpfmatrixelement t beschreibt Hüpfprozesse zwischen nächsten (Cu) Nachbarn (durch eine Renormierung der Modellparameter kann der Tatsache, daß ein Hüpfen von Cu zu Cu in Wirklichkeit wohl nur über ein O-Atom möglich ist, näherungsweise Rechnung getragen werden). Die Coulombwechselwirkung zweier Cu3d_{x²-y²}-Elektronen am selben Aufatom wird durch U beschrieben (diejenige mit allen anderen Elektronen desselben Cu-Atoms sei in ε_d enthalten). U/t ist der wesentliche Parameter des Modells. Der Hamiltonian ist im einfachsten Fall gegeben durch (ε_d=0)

$$(1.7.1) \quad H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (d_{i,\sigma}^+ d_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}$$

Dieses Hubbardmodell ist nicht allgemein gelöst. Neben dem trivialen Fall (U=0), in dem sich das gewohnte Band der Breite 4t ergibt, ist noch der Fall U ≫ t anschaulich. Es entstehen zwei "Bänder", das untere und das obere Hubbardband. Natürlich kann jedes dieser Bänder nicht mehr mit zwei Elektronen pro Gitterplatz gefüllt werden. Im halbgefüllten Fall (Cu3d⁹) ist gerade das untere Hubbardband ganz gefüllt (mit einem Elektron pro Gitterplatz) und das obere Hubbardband ganz leer, dazwischen ist eine Energielücke in der Größenordnung von U. Somit ist aus dem Metall (für U=0) ein Isolator (U > t) geworden, ein Mott-Hubbard-Isolator. Eine zugehörige Pseudoteilchen-Bandstruktur ist in Abbildung 1.7.1 zu sehen /54/. Erhöht man bei festem U das Hüpfmatrixelement t, so ergibt sich der Mott-Hubbard Isolator-Metall-Übergang.

Man sollte sich vor einer Überinterpretation dieses Bandbildes, vor allem in Hinblick auf nicht-halfgefüllte Bänder, hüten. So ist es z.B. nicht möglich, ausgehend von zwei Löchern pro Cu-Platz (Cu3d⁸, beide Hubbardbänder sind unbesetzt) ein Elektron ins obere Hubbardband zu setzen, denn dazu wäre ein zweites Elektron nötig. Dagegen sind Übergänge vom unteren ins obere

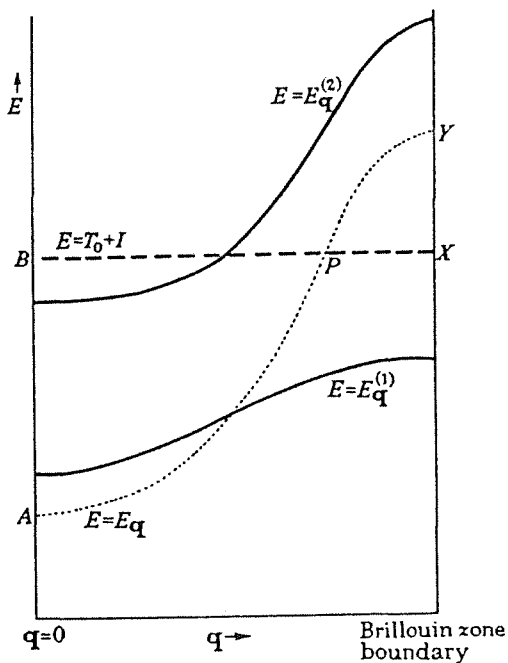


Abbildung 1.7.1:
 Eine Pseudo-Bandstruktur für $U=0$ (gepunktet) und $U>t$ (durchgezogene Linie) nach /54/.

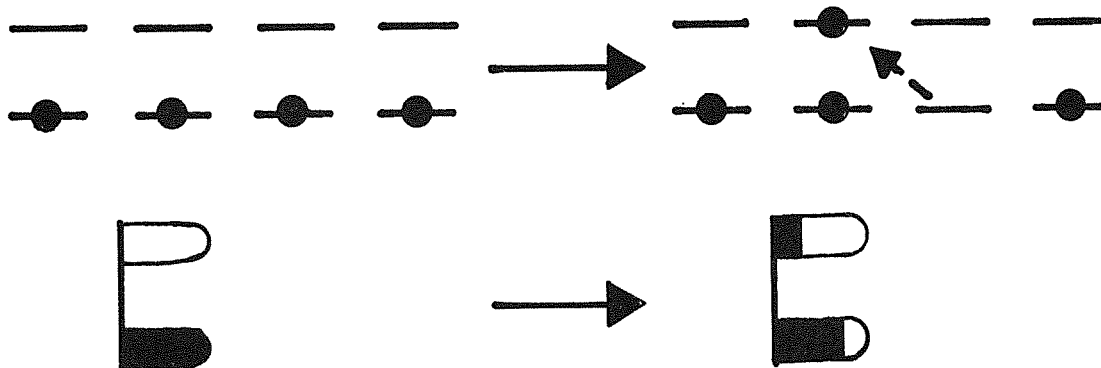


Abbildung 1.7.2:
 Eine Anregung über die Mott-Hubbard-Bandlücke (vom unteren, besetzten zum oberen, unbesetzten Hubbardband) beinhaltet die Verschiebung eines Elektrons zu einem anderen Atom.

Hubbardband möglich. Dabei geht die Konfiguration $(\text{Cu}3d^9 + \text{Cu}3d^9)$ in $(\text{Cu}3d^8 + \text{Cu}3d^{10})$ über, d.h. ursprünglich waren zwei Cu-Plätze einfach besetzt, nachher ist einer gar nicht, der andere doppelt besetzt (Abbildung 1.7.2).

Die Situation wird durch die Hinzunahme eines Ligandenbandes komplizierter, aber auch realistischer. Der Hamiltonian sei für die CuO_2 -Ebene (nur das in-plane σ^* -Band wird betrachtet und die Operatoren seien in einer der Symmetrie angepaßten Weise dargestellt) durch

$$\begin{aligned}
(1.7.2) \quad H = & \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d_{i,\sigma}^+ d_{i,\sigma} + \varepsilon_p \sum_{\ell,\sigma} p_{\ell,\sigma}^+ p_{\ell,\sigma} + t \sum_{i,\ell,\sigma} (d_{i,\sigma}^+ p_{\ell,\sigma} + h.c.) \\
& + t' \sum_{\langle \ell,m \rangle} (p_{\ell,\sigma}^+ p_{m,\sigma} + h.c.) + U_{dd} \sum_i n_{d,i,\sigma} n_{d,i,-\sigma} + U_{pp} \sum_{\ell} n_{p,\ell,\sigma} n_{p,\ell,-\sigma} \\
& + U_{pd} \sum_{\langle i,\ell \rangle} n_{d,i,\sigma} n_{p,\ell,-\sigma}
\end{aligned}$$

gegeben. Dabei sind $d_{i,\sigma}^+$ bzw. $p_{i,\sigma}^+$ Erzeuger für d- bzw. p-Löcher und $n_{d,i,\sigma} = d_{i,\sigma}^+ d_{i,\sigma}$ und $n_{p,\ell,\sigma} = p_{\ell,\sigma}^+ p_{\ell,\sigma}$ die Loch-Besetzungszahloperatoren zum Spin σ . ε_p bzw. ε_d ist die Energie eines O2p- bzw. Cu3d-Lochs, t das Hüpfmatrixelement zwischen $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ und $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitalen, t' dasjenige zwischen benachbarten $\text{O}2p_x, \text{O}2p_y$ -Orbitalen, U_{dd} , U_{pp} , und U_{pd} die Coulomb-Korrelationsenergien zwischen zwei $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$, $\text{O}2p$, bzw. benachbarten $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ und $\text{O}2p_{x,y}$ Elektronen. Vernachlässigt man t' , U_{pp} und U_{pd} , so bleibt das von Zaanen, Sawatzky und Allen (ZSA) zur Beschreibung der Übergangsmetalloxide aufgestellte Modell übrig. Die Übergangsmetalloxide besitzen teilweise gefüllte 3d-Schalen, und es kommen sowohl Metalle (CrO_2 , TiO) als auch Isolatoren bzw. Halbleiter (MnO , NiO , CoO , FeO , Fe_2O_3) sowie Oxide mit einem Metall-Isolator-Übergang vor (VO , VO_2 , V_2O_3 , Ti_2O_3). Nach der oben geschilderten Mott-Hubbard Theorie sind starke d-d Coulombwechselwirkungen für die Entstehung einer Bandlücke in NiO verantwortlich. Im Grundzustand sollte danach $\text{Ni}3d^8$ vorliegen, die niedrigste Anregung ($2 \text{Ni}3d^8 \rightarrow \text{Ni}3d^7 + \text{Ni}3d^9$) kostet die Energie U . Die Bindung mit den Liganden, d.h. den O-Atomen, wird rein ionisch betrachtet, d.h. eine Besetzung $\text{O}2p^6$ festgeschrieben (keine Kovalenz). In diesem Bild müßte der erste ionisierte Zustand, d.h. der Endzustand in einem Photoemissionsexperiment, ein $\text{Ni}3d^7\text{-O}2p^6$ -Zustand sein. Experimentell wurde jedoch ein $3d^8\text{-O}2p^5$ Zustand beobachtet /55,56/. ZSA /57/ (ähnliche Ergebnisse erhielten auch Fujimori /55/ und Hüfner /58/) entwickelten das ZSA-Phasendiagramm (Abbildung 1.7.5), das abhängig von einer Bandbreite T , der d-d Korrelationsenergie U und der Ladungstransfer-Energie $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ die Bereiche metallischen oder halbleitenden Charakters angibt.

Es sind jetzt nicht nur Übergänge $(3d^n + 3d^n + 2p^m) \rightarrow (3d^{n-1} 3d^{n+1} 2p^m)$, sondern auch $(3d^n + 2p^m) \rightarrow (3d^{n+1} + 2p^{m-1})$ möglich (Abbildung 1.7.3). Letztere beinhalten eine Ladungsverlagerung zu einem Ligandenband und werden als Ladungstransfer-Anregungen bezeichnet.

Die totale Energie ist in Abbildung 1.7.4 schematisch dargestellt. Im gezeichneten Fall $\Delta < U$ und $\Delta > W + w$, wobei W und w die Bandbreiten im Liganden-, bzw. 3d-Band darstellen, ist die niedrigste Anregung eine Ladungs-

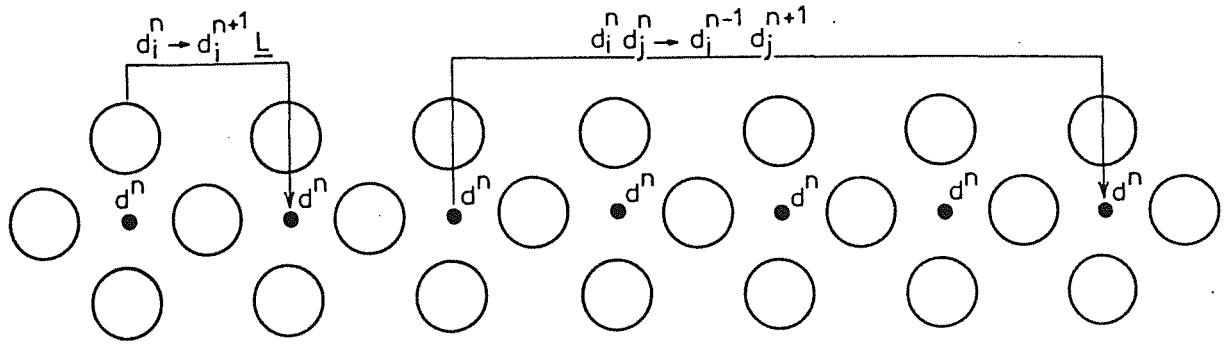


Abbildung 1.7.3:

Eine Ladungstransfer-Anregung beinhaltet eine Ladungsverschiebung von einem Liganden (O-Atom) zu einem Cu-Atom (links), während eine Anregung über die Hubbard-Bandlücke Ladung zwischen Cu-Atomen umverteilt.

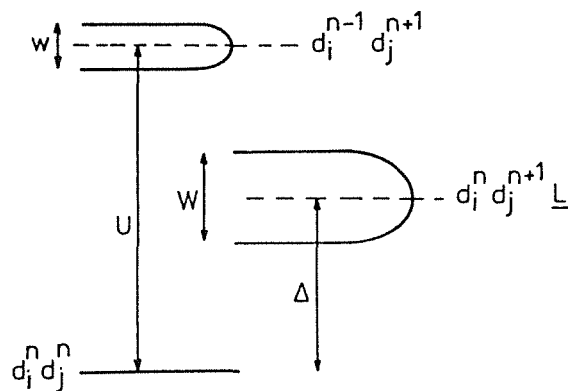


Abbildung 1.7.4.:

Die totale Energie in einem schematischen Diagramm. Ausgehend vom Grundzustand ($d_i^n d_j^n$) sind zwei Anregungsarten ($d_i^{n-1} d_j^{n+1}$) bzw. ($d_i^n d_j^{n+1} \underline{L}$) gezeigt, deren Breite der Breite w eines Cu3d-Hubbard-Bandes bzw. zusätzlich der Breite W des Ligandenbandes (O2p) entspricht.

transfer-Anregung. Wie aus Abbildung 1.7.5 ersichtlich, ist der Charakter des ersten angeregten Zustandes von der jeweils kleineren Größe von U und Δ bestimmt. Man spricht von Mott-Hubbard- bzw. Ladungstransfer-Isolatoren. Ist jedoch die Bandbreite T ($\approx W + w$) größer als die Energiedifferenz der Bandschwerpunkte (d.h. $T > U < \Delta$ bzw. $T > \Delta < U$), so ergibt sich ein metallisches bzw. halbmetallisches Verhalten. Im ersten Fall rührt die Leitfähigkeit nur von 3d-Elektronen bzw. Löchern her, während im zweiten Fall sowohl 3d Elektronen als auch Liganden-Löcher beteiligt sind.

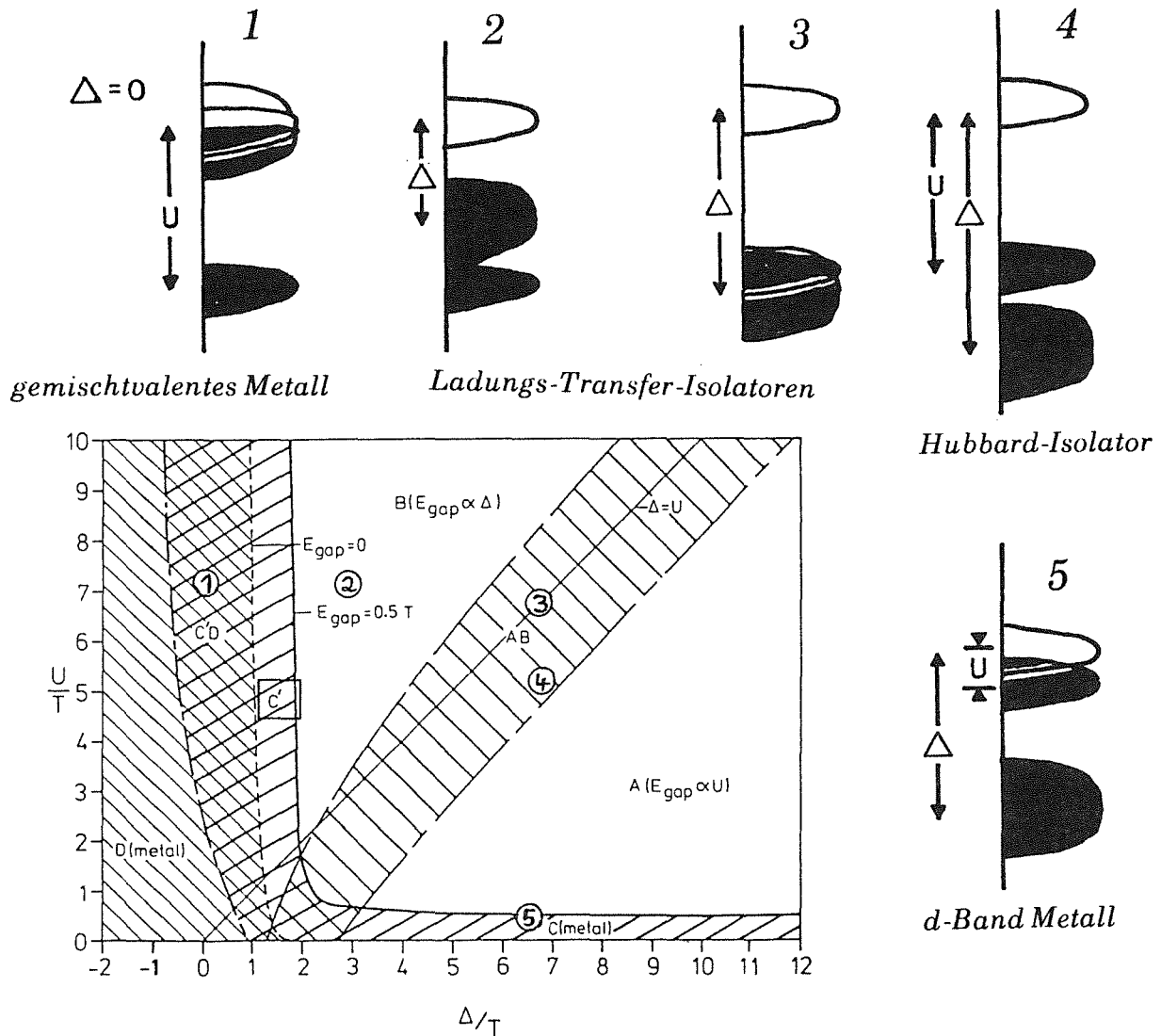


Abbildung 1.7.5:

Das ZSA-Phasendiagramm [57] und schematische Bandbilder der jeweils durch ein O gekennzeichneten Punkte. Der den Kupraten etwa entsprechende Punkt ist durch □ gekennzeichnet. Die Zustandsdichte der im Phasendiagramm markierten Punkte 1 bis 5 ist schematisch gezeigt.

In der CuO_2 -Ebene sind die wesentlichen Parameter etwa wie folgt anzunehmen [59-62]: $U_{dd} \approx 8 \text{ eV}$, $U_{pd} = 0 \dots 2 \text{ eV}$, $U_{pp} \approx 4 \text{ eV}$, $t_{pd} \approx 1.3-1.5 \text{ eV}$, $t_{pp} \approx 0.5 \text{ eV}$, $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p = 1 \dots 3 \text{ eV}$. Damit befinden wir uns im ZSA Phasendiagramm etwa im mit □ gekennzeichneten Bereich von Ladungstransfer-Isolatoren (Abbildung 1.7.5).

Wir sehen, daß dieses Modell im Falle halber Bandfüllung, also im undotierten Fall (z.B. La_2CuO_4), sowohl den isolierenden Charakter wie auch den im wesentlichen O2p-Charakter des ersten ionisierten Zustandes, wie er in Photoemissionsmessungen beobachtet wird, richtig beschreibt. Auch der Antiferromagnetismus ist gut erklärbar. Ein noch ungelöstes Problem ist das Verhalten bei Dotierung, d.h. bei Abweichung von der halben Bandfüllung. Die

einfachste Annahme eines Modells starrer Bänder, wie sie u.a. im nächsten Abschnitt besprochen wird, ist sicherlich nicht richtig. Die "Bänder" im stark korrelierten Fall sind ja gerade "Quasi-Bänder", d.h. sie hängen selbst stark von ihrer Besetzung ab. Ferner ist ein Isolator-Metall-Übergang bei endlicher Dotierung (etwa bei $x=0.06$ in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) nicht so ohne weiteres zu verstehen. Nach einigen theoretischen Überlegungen sollte schon ein einziges Loch in einer ganzen CuO_2 -Ebene frei beweglich sein.

1.8 Modelle für die Zustandsdichte

Wir wollen hier, jetzt wieder in einem Bandbild, einige diskutierte Modelle für die elektronische Zustandsdichte von undotierten und p- oder n-dotierten Kupraten gegenüberstellen (Abbildung 1.8.1). In der Mitte ist, für den undotierten Fall, die Ladungstransfer-Bandlücke zu sehen.

In Photoemissionsmessungen wurde häufig ein Anwachsen der (besetzten) Zustandsdichte in der Ladungstransfer-Bandlücke beobachtet /19, 63-65/. Je nach Normierung des Energienullpunkts, d.h. Positionierung der Fermienergie in den undotierten Proben, wird keine oder eine nur sehr geringe Verschiebung der Fermikante bei Dotierung beobachtet (Abb. 1.8.2) /66, 67/. Allen et al. verschieben dabei die Energieachse so, daß der Schwerpunkt der Cu-O-Bänder in den metallischen und halbleitenden Proben übereinstimmt. Diese Prozedur macht die Ergebnisse etwas fragwürdig, da durchaus eine leichte Verschiebung aller Cu-O Bänder bei Dotierung vorkommen könnte. Diese Photoemissionsergebnisse, wie auch das Auftauchen von optischen Anregungen bei Energien, die kleiner sind als die Ladungs-Transfer Bandlücke, legen die Entstehung neuer Zustände in der Bandlücke bei Dotierung nahe, widersprechen folglich einem Modell starrer Bänder (1). Diese Zustände in der (ehemaligen) Bandlücke könnten in einem phänomenologischen Modell durch die Annahme der Gültigkeit von LDA-Bandstrukturechnungen in metallischen, nicht aber in halbleitenden Proben beschrieben werden (2). In diesem Bild ist sowohl die Ursache für dieses Verhalten, als auch die kontinuierliche Entwicklung der Zustände in der Bandlücke, wie sie in dieser Arbeit gezeigt wird, unklar.

Viele experimentelle Ergebnisse lassen sich durch die Einführung energetisch **schmaler** Zustände in der Bandlücke erklären, die häufig mid-gap states oder impurity-Bänder genannt werden. Häufig wird in Analogie zu stark dotierten Halbleitern die Entstehung dieses Bandes bei Dotierung durch lokalisierte Defektzustände in der Nähe der Dotierungsatome erklärt, die ein schmales Band ausbilden. Die Bandbreite wird z.B. als 0.1 eV angenommen /68/. Nimmt man ferner an, daß diese Zustände unabhängig von der Art der Dotierung (auch p- oder

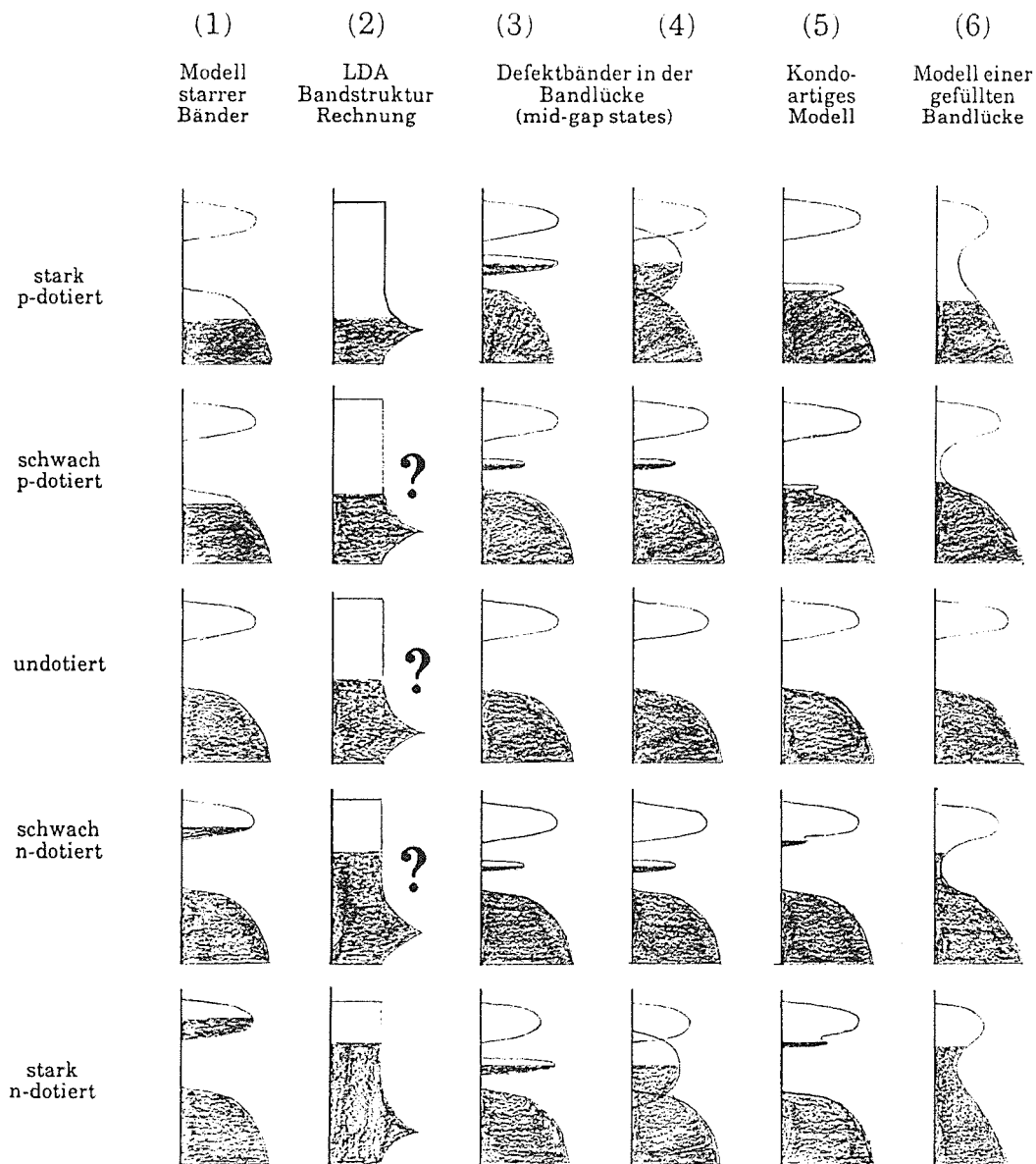


Abbildung 1.8.1:

Schematische Zeichnung der erwarteten Zustandsdichte von undotierten, stark- oder schwach n- oder p-dotierten Kupraten, nach dem LDA-Modell, dem Modell starrer Bänder, dem "impurity-Band"-, und dem Modell einer gefüllten Bandlücke. In den meisten Modellen ist das obere, unbesetzte Hubbardband zu erkennen (siehe Abb. 1.7.5, Teilbild 2, Seite 25).

n-Dotierung !) immer etwa in der Mitte der Ladungstransfer-Bandlücke liegen, so kann man die (umstrittene und durch die vorliegende Arbeit widerlegte) Beobachtung, daß die Fermienergie bei p- oder n-Dotierung an derselben Energie bleibt, "verstehen". Im Abbildung 1.8.1 ist dieser Vorschlag in Spalte (3) und (4) eingezeichnet, wobei in Spalte (4) eine Verbreiterung des zusätzlichen Bandes in

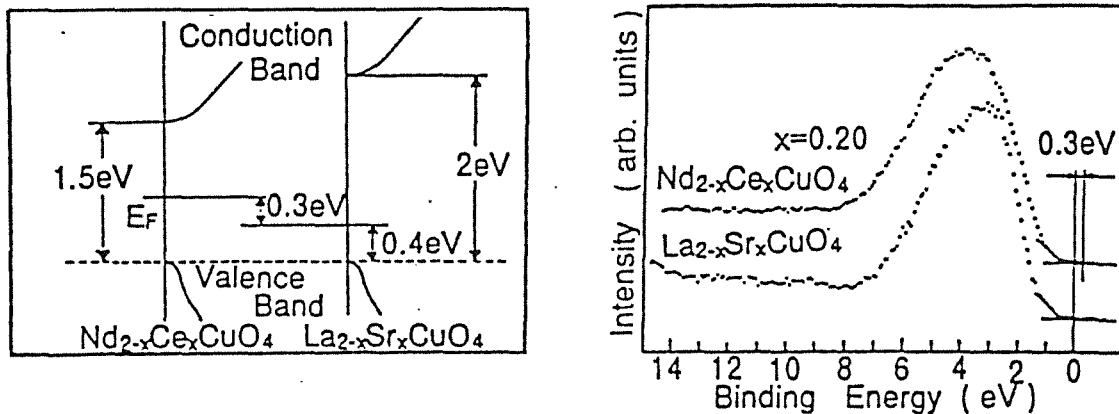


Abbildung 1.8.2:

Schematische Zeichnung der Fermienergien bei p- und n-Dotierung nach Fujimori /67/. Rechts sind die Photoemissionsmessungen gezeigt, deren Interpretation zu dieser Lage der Fermienergie führte.

der Mitte der Bandlücke bei hoher Dotierung angenommen wurde. Die Lage der Fermienergie in Spalte (4) wurde in Anlehnung an Spalte (6) gewählt.

Schmale Bänder an der Fermikante sind vom Kondoeffekt bekannt. Daher wurde auch für die Kuprate ein etwas ähnliches Modell vorgeschlagen /69, 70/. In einem Ladungstransfer-Modell der CuO_2 -Ebene mit starker $\text{O}2\text{p}-\text{Cu}3\text{d}_{x^2-y^2}$ Hybridisierung ist bei einer Bewegung eines Elektrons von einem O-Platz zu einem Cu-Platz und zurück zu einem O-Platz ($\text{O}2\text{p}^6\text{Cu}3\text{d}^9 \rightarrow \text{O}2\text{p}^5\text{Cu}3\text{d}^{10} \rightarrow \text{Cu}3\text{d}^9\text{O}2\text{p}^6$) der Ladungs-Transfer mit einer Spinfluktuation (am Cu) gekoppelt. Dies führt zu einer effektiven Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den p- und d-Elektronen, und die p-Elektronen werden durch eine Wolke von Spinfluktuationen renormalisiert. Durch diese Wechselwirkung wird die Bildung eines Singlets zwischen p-Elektronen und Cu-Spin bevorzugt. Es bildet sich ein neues, schmales Band in der ehemaligen Bandlücke. Abbildung 1.8.3 zeigt dieses Band, das größtenteils aus O2p-Zuständen besteht (die dicke Linie gibt den Cu3d-Anteil an). Zu beachten ist die Verschiebung des oberen Hubbardbandes bei p-Dotierung zu höheren Energien hin.

Ein Kondo-artiger Mechanismus für die Zustände in der Bandlücke für n-Dotierung wird ebenfalls diskutiert /69/. Gegen einen Kondo-artigen Mechanismus spricht aber die Beobachtung der Zustände in der Bandlücke für metallisches $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und halbleitendes $\text{Bi}_4\text{Sr}_3(\text{Ca}_{0.58}\text{Y}_{0.42})_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+y}$ /71/. Fujimori schlägt seinerseits "split-off states" vor, die vermutlich von lokalen $\text{Cu}3\text{d}-\text{O}2\text{p}$ Singlets gebildet werden, die schon im Isolator vorhanden sein

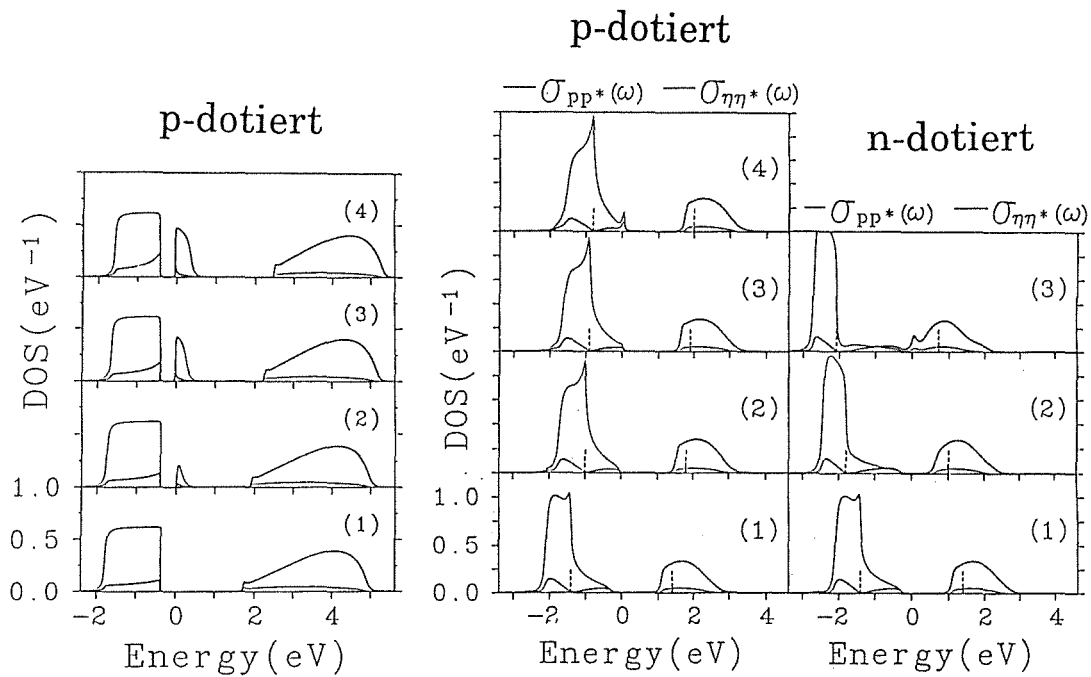


Abbildung 1.8.3:

Vorgeschlagene Zustandsdichte in einem Kondo-artigen Modell für n-Dotierung (rechts) und zwei verschiedene Modelle für p-Dotierung (links) /70/. Es sind jeweils zunehmende Dotierungsstärken durchnummeriert. Dünne Linien zeigen O2p, dicke Linien Cu3d-Charakter an.

könnten. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ könnten diese Zustände von den O-Atomen gebildet werden, die nicht Teil der CuO_2 -Ebenen sind (Pyramiden- bzw. Oktaederspitzen) und erst bei Dotierung ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) entstehen. Für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ werden split-off Zustände bei Sr-Dotierung durch den Einfluß der positiven Ladung der Sr-Atome auf das O2p-Band vermutet (Abbildung 1.8.4) /62/. Bei höherer Dotierung könnten sie auch wieder in der CuO_2 -Ebene beheimatet sein /72/.

Ein ähnlicher Vorschlag ist die Entstehung von impurity-states durch das Vorhandensein von unbesetzten O2p-Orbitalen und deren Wechselwirkung mit den Cu3d-Orbitalen /63/. Das ursprünglich sehr schmale Band könnte durch den Überlapp der impurity-states bei höherer Dotierung zu einem etwa 0.5 eV breiten Band führen, wie es in winkelaufgelöster Photoemission (ARUPS) von Takahashi beobachtet wurde /73,74/.

Die Annahme schmaler Bänder (zumindest bei geringer Dotierung) ist zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse nicht notwendig. Ein Argument für

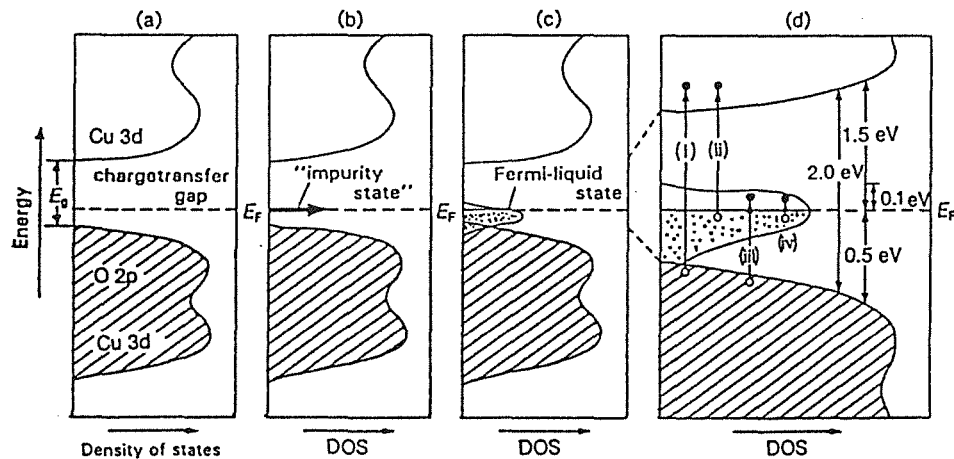


Abbildung 1.8.4:

Schematische Zustandsdichte in einem impurity-Modell /68/ (siehe Spalte 3 und 4 in Abb. 1.8.1, Seite 27).

ein schmales Band war eine frühe Auswertung von Reflektionsspektren an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ von Tajima et al. /37/, die eine von der Dotierung unabhängige Plasmafrequenz ergab. Heute vertritt Frau Tajima eine etwa quadratisch mit der Dotierung ansteigende Plasmafrequenz (Abbildung 1.8.5). (Wie in Kapitel 9 kurz beschrieben wird, ist eine Zuordnung der spektralen Intensität zu freien und gebundenen Ladungsträgern nicht eindeutig.) Desweiteren wurde die breite Infrarot-Anregung, die z.B. mit vielen optischen Spektroskopien zwischen 0.05 und etwa 0.5 eV beobachtet wurde, als Argument für Zustände in der Bandlücke angeführt. Dies ist wohl auch richtig, nur brauchen diese Zustände nicht einem schmalen Band anzugehören. Eine verschmierte Bandlücke (Abbildung 1.8.1, Spalte 6) könnte die Infrarot-Anregung genausogut erklären. Desweiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in den nicht-metallischen Verbindungen als Hinweis auf eine impurity-Leitfähigkeit aufgefaßt. Eine solche Leitfähigkeit, an der im wesentlichen lokalisierte Zustände beteiligt sind, kommt durch Hüpfprozesse zwischen verschiedenen impurity-Zuständen zustande. Wenn dieses Hüpfen thermisch aktiviert stattfindet, dann kann die mittlere Hüpfstrecke als Funktion der Temperatur variieren, d.h. bei tiefen Temperaturen ist es günstiger, räumlich weiter weg zu hüpfen und dadurch einen impurity-Zustand zu finden, der energetisch näher liegt. Dieses variable-range-Hüpfen führt (in zwei Dimensionen) zu einer charakteristischen Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma \propto \exp(T^{-1/3})$. Die gemessene Temperaturabhängigkeit ist, wegen der starken Anisotropie, schwer auszuwerten, sieht diesem Verhalten aber mitunter recht ähnlich (Abbildung 1.5.1(b)). Die Interpretation als variable-range-Hüpfen verlangt jedoch nur

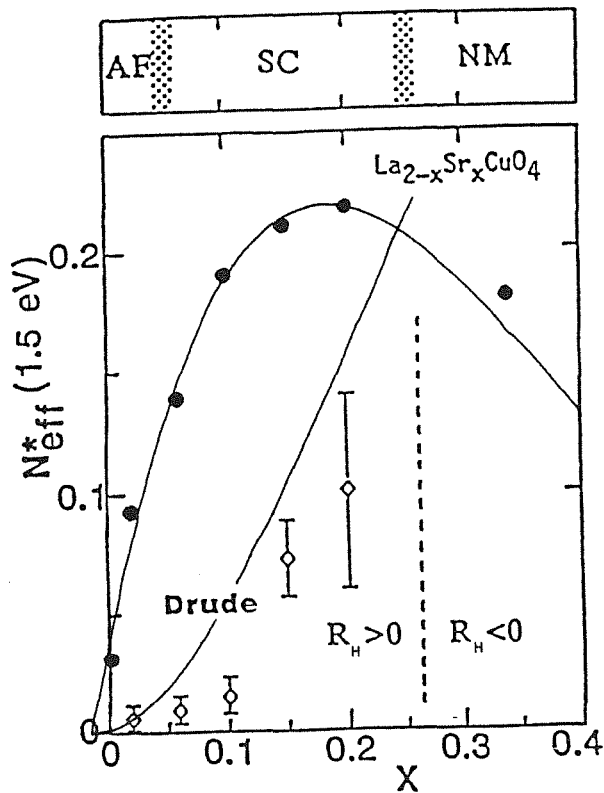


Abbildung 1.8.5:
Die Oszillatorstärke in mid-infrared-Peaks und im Drudeanteil als Funktion der Dotierung in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ /69/. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus dem im Text diskutierten Inselmodell mit nur einem freien Parameter, der Inselgröße von 10 CuO_2 -Komplexen.

lokalisierte Zustände, aber kein schmales Band. So ist seit langem bekannt, daß z.B. in amorphem Silizium lokalisierte Zustände in den Ausläufern von Valenz- und Leitungsband vorkommen: es gibt auch Mobilitätskanten, die itinerante von lokalisierten Zuständen trennen /75/. Ein solches Bild wird in Spalte (6) (Abbildung 1.8.1) gezeigt. Es wird hier phänomänologisch angenommen, daß die im Isolator (z.B. undotiertes La_2CuO_4) scharfen Bandkanten bei Dotierung mehr und mehr aufweichen und somit zu einer recht kontinuierlichen Zustandsdichte in der ehemaligen Bandlücke führen. Bei geringer Dotierung könnte die elektrische Leitfähigkeit ein variable-range-Hüpfen zeigen, es wären dann nur Ladungsträger jenseits einer Mobilitätskante vorhanden. Bei erhöhter Dotierung ergäbe sich ein Isolator-Metall-Übergang. Bei n-Dotierung könnte ein symmetrisches Verhalten vorliegen, und die Fermikanten könnten bei p-Dotierung näher an dem Valenzband, bei n-Dotierung näher am Leitungsband liegen (wie dies in dieser Arbeit noch experimentell gezeigt werden wird). Die Infrarot-Absorption kann damit erklärt werden, insbesondere der Zuwachs an Oszillatorstärke bei Dotierung (siehe Abbildung 1.8.5). Bei hoher Dotierung

scheinen die bisherigen experimentellen Ergebnisse anzudeuten, daß die elektronische Struktur zumindest nahe der Fermikante einem LDA-Bild ähnelt. Die Coulombwechselwirkung zweier Cu3d-Elektronen wird durch die Dotierung nicht verändert, es ist möglicherweise aber eine Abschirmung durch die zunehmende Zahl freier Ladungsträger denkbar, die eine Annäherung an das LDA-Bild im Prinzip erklären könnte. Man könnte sich auch vorstellen, daß mit zunehmender Dotierung die Ladungsträger mehr und mehr den Korrelations-effekten bzw. den Cu3d-Orbitalen ausweichen können.

Eine andere Vorstellung wäre, daß durch die Dotierung Inseln entstehen, die sich entweder um ein Dotierungsatom (z.B. Sr in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) oder um ein unbesetztes O2p-Orbital bilden /76/. Wenn wir annehmen, daß diese Inseln etwa 10-15 Cu-Plätze umfassen, dann würde die zur Perkolation nötige Dotierungskonzentration mit derjenigen des Isolator-Metall-Übergangs bei $x = 0.06$ in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ übereinstimmen. Nähme man weiter an, daß isolierte Inseln zur Infrarot-Absorption beitragen, sich überlappende Inseln jedoch ein Drude-Verhalten zeigten, so könnte man die an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ gemessene Abhängigkeit der Oszillatorstärke von der Infrarot-Absorption und Drudeanteil (Abbildung 1.8.5) mit nur einem Parameter, nämlich der obigen Größe der Inseln, recht gut erklären. Die mit einer Inselgröße von 10 Cu-Atomen errechneten Kurven sind in Abbildung 1.8.5 eingezeichnet. Die Inseln sind übrigens ähnlich groß wie von Stephan et al. /76/ vorgeschlagen. In diesen Inseln wird man zur Erklärung der Infrarot-Absorption eine im Vergleich zum Isolator geänderte Zustandsdichte annehmen. Wegen der Größe der Inseln wird man nicht, wie im impurity-Modell, einen schmalen Zustand in der Mitte der Bandlücke erwarten, sondern eher eine breite Verteilung von Zuständen in der ehemaligen Bandlücke. Damit ergäbe sich ein Verhalten ähnlich dem in Spalte (6) von Abbildung 1.8.1. In den n-dotierten Systemen könnte man die (Ce-)Dotierungsatome als Ursache der Inselbildung annehmen. Für die Zustandsdichte erwartete man dann ein ähnliches Bild wie in den p-dotierten Systemen, nur mit einer höheren Lage der Fermienergie. Letztere würde, je nach der Höhe der Zustandsdichte in der Mitte der ehemaligen Bandlücke, entweder immer in der Nähe der Bandlückenmitte (bei hoher Zustandsdichte), oder aber bei p- bzw. n- Dotierung jeweils nahe dem Valenz- bzw. Leitungsband liegen und sich bei Änderung der Dotierungsstärke nur wenig verschieben. Bei sehr hoher Dotierung (etwa $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$) ist in diesem Bild die Bandlücke bereits geschlossen, das LDA-Einteilchenbild könnte relativ gut gelten und eine weitere Dotierung zu einer Verschiebung der Fermikante wie in einem Modell starrer Bänder führen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle alle sehr spekulativen Charakter besitzen. Außerdem sollten hier nochmals lokale Bilder, wie sie in Abschnitt 1.7 (Hubbard-Modell)

vorge stellt wurden, ausdrücklich in Betracht gezogen werden. Eine Synthese aller Modelle wäre vielleicht im Rahmen einer Clusterrechnung möglich. Dabei werden einige CuO_2 -Einheiten zu einem Cluster zusammengefaßt, und die elektronische Struktur, auch als Funktion der Randbedingungen, berechnet. Dies kann z.B. durch exakte Diagonalisierung unter expliziter Berücksichtigung von Korrelationen erfolgen. Die Zahl der Parameter ist in solchen Modellen allerdings meist sehr groß. Auch sind bis heute wegen der erforderlichen großen Rechenzeiten nur sehr kleine Cluster exakt berechnet worden (etwa Cu_2O_6). Durch eine Vereinfachung des Modells, etwa der Zusammenfassung einer CuO_2 -Einheit zu einem "Atom", sind schon recht große Cluster (ca. 20 CuO_2 -Komplexe) berechnet worden. Könnte man eines Tages eine große Zahl von Cu- und O Atomen in eine Clusterrechnung einbeziehen, so würde man neben der exakten Berücksichtigung von Korrelationseffekten ein bandartiges Verhalten durch Hüpfprozesse innerhalb des Clusters erhalten. Ein anderer, oben schon beschriebener Ansatz ist die explizite Einbeziehung von on-site Korrelationen in Bandstrukturrechnungen.

Wäre das Problem der adäquaten Beschreibung der elektronischen Struktur und der normalleitenden Eigenschaften der Kuprate als Funktion der Dotierung gelöst, dann wären erst die Grundlagen zur Beschreibung der Supraleitung in diesen Systemen gegeben. Zu jenem ersten Schritt soll diese Arbeit beitragen.

2 Theoretische Betrachtungen

2.1 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)

Die elektronische Struktur von Festkörpern wird bei EELS durch die Streuung von Elektronen am Festkörper untersucht /77/. Man kennt die Wechselwirkung der Probeteilchen mit den einzelnen Bausteinen des zu untersuchenden Systems (z.B. mit freien Elektronen) und zieht aus dem Streuexperiment Rückschlüsse auf das Zusammenwirken dieser Teilchen im Festkörper (in unserem Fall durch den dynamischen Strukturfaktor). Dies ist besonders einfach, wenn man das streuende Probeteilchen von den Teilchen im Festkörper unterscheiden kann. Dies ist z.B. bei Streuung von Positronen oder Myonen der Fall, aber auch die hochenergetischen Elektronen, mit denen das Transmissions-EELS arbeitet, lassen sich durch ihre hohe Energie in guter Näherung von den Elektronen des Festkörpers unterscheiden. Bei einer Nichtunterscheidbarkeit würden quantenmechanische Austauschterme wichtig, die zwar zusätzliche Information bieten, die Auswertung jedoch erschweren. Dies ist z.B. bei EELS in Reflektion, die mit niederenergetischen Elektronen arbeitet, der Fall.

EELS in Transmission streut Elektronen mit bekannter Energie (z.B. $E_0 = 170000$ eV) und bekanntem Impuls (z.B. $k_0 = 228.1 \text{ \AA}^{-1}$) an einem Festkörper, der etwa 500-2000 \AA dick ist. Dabei geben die durch die Probe fliegenden Elektronen einen Teil ihrer Energie und ihres Impulses an die Probe ab. Der Energieverlust ist mit dem Vorwärtsimpulsübertrag q_{\parallel} verknüpft. Es kann aber ein zusätzlicher Impulsübertrag q_{\perp} senkrecht zur Flugrichtung der Elektronen übertragen werden (Abb. 2.1.1). Die Anzahl transmittierter Elektronen wird als Funktion ihrer Energie und ihres Impulses nach der Streuung gemessen. Dies läßt sich als Wirkungsquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ pro Raumwinkelelement $d\Omega$ und Energieverlust-Intervall $\hbar d\omega$ angeben. Zur Beschreibung reicht die klassische Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem vorbeifliegenden Elektron und den Ladungen der Elektronen und Atomrümpfe im Festkörper aus. Austauscheffekte des vorbeifliegenden Elektrons mit den Elektronen im Festkörper können vernachlässigt werden. Die hohe kinetische Energie des vorbeifliegenden Elektrons macht es unterscheidbar von den gebundenen Ladungen des Festkörpers, so daß ein Separationsansatz für die Gesamtwellenfunktion in einen Elektronen- und Festkörperanteil möglich ist. Die Separation durch einen Ebene-Welle-Ansatz für das ein- bzw. ausfliegende Elektron und die störungstheoretische Beschreibung, die im Falle kleiner Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper gerechtfertigt ist, wird als Bornsche Näherung bezeichnet. Der Streuquerschnitt kann als Produkt der Streuwahrscheinlichkeit an einer

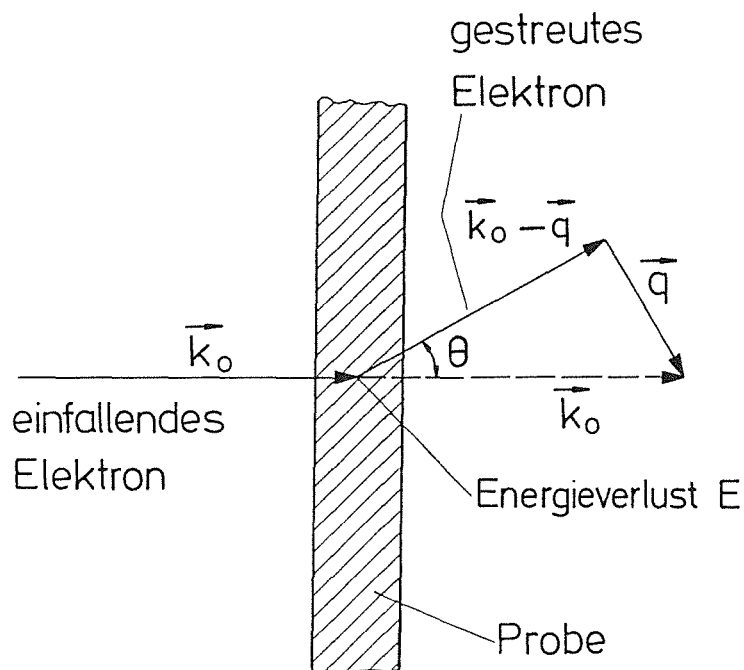


Abbildung 2.1.1:

Die hochenergetischen Elektronen fliegen durch die Probe, geben dabei Energie ab und werden seitlich abgelenkt (einige Bogenminuten). Dabei geben sie einen Impuls $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\perp}$ an die Probe ab.

freien Ladung (des Rutherford-Streuquerschnitts) und der eigentlich interessierenden Größe $S(\mathbf{q}, \omega)$, dem dynamischen Strukturfaktor des Festkörpers, beschrieben werden /78, 79/:

$$(2.1.1) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Ruth} \cdot S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4}{a_0^2 q^4} S(\mathbf{q}, \omega) \quad \text{mit } E = \hbar\omega \quad \text{und } a_0 = \text{Bohrscher Radius.}$$

Der dynamische Strukturfaktor läßt sich als Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion ausdrücken:

$$(2.1.2) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar N} \int e^{-i\omega t} \langle n_{\mathbf{q}}(t) n_{-\mathbf{q}}(0) \rangle dt$$

wobei der Faktor $1/N$ wegen der Definition des Streuquerschnitts pro Elektron erscheint, und $\langle \dots \rangle$ einen quantenstatistischen Mittelwert andeutet. Mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem /80/ erhält man /81/

$$(2.1.3) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2} \frac{1}{q^2} \text{Im} \left[- \frac{1}{\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega)} \right] = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2} \frac{4\pi}{q^4} \text{Im} \left[\chi(\mathbf{q}, \omega) \right]$$

wobei

$$\frac{1}{\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}, \omega)$$

der inverse makroskopische Dielektrizitätstensor und $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ die durch

$$(2.1.4) \quad \langle \rho_{ind}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \chi(\mathbf{q}, \omega) \cdot \phi_{ext}(\mathbf{q}, \omega)$$

definierte Ladungsdichte-Antwort des Festkörpers auf eine kleine Störung durch ein externes elektrostatisches Potential ϕ_{ext} ist. Die in EELS gemessene Größe ist also proportional zu $\text{Im}[1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]$, aus welchem sich durch Messungen in einem genügend großen Energiebereich mittels der Kramers-Kronig-Beziehung

$$(2.1.5) \quad \text{Re} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega' - \omega} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega')} \right] d\omega'$$

$\text{Re}[1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]$ und damit die folgenden Größen ergeben:

$$(2.1.6) \quad \epsilon_1 = \frac{\text{Re}[1/\epsilon]}{(\text{Re}[1/\epsilon])^2 + (\text{Im}[1/\epsilon])^2}$$

$$(2.1.7) \quad \epsilon_2 = \frac{\text{Im}[-1/\epsilon]}{(\text{Re}[1/\epsilon])^2 + (\text{Im}[1/\epsilon])^2}$$

$$(2.1.8) \quad \sigma = \frac{\omega}{4\pi} \cdot \epsilon_2 \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_2$$

$$(2.1.9) \quad N = \sqrt{\epsilon} = n + i \kappa$$

$$(2.1.10) \quad n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}) \right]}$$

$$(2.1.11) \quad \kappa = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1)}$$

$$(2.1.12) \quad \mu = \frac{2\omega}{c} \kappa$$

$$(2.1.13) \quad R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

In der optischen Spektroskopie sind (wegen der verschwindenden Ruhemasse des Photons) nur sehr kleine Impulsüberträge möglich, die im Vergleich etwa zum Fermivektor k_F oder reziproken Gittervektoren zu vernachlässigen sind. Es ist einer der großen Vorzüge von EELS, den Impulsübertrag in weiten Grenzen (einige \AA^{-1}) frei wählen zu können, wodurch z.B. die Untersuchung der Dispersion

von elektronischen Strukturen, etwa eines Plasmons oder Interbandüberganges, erst möglich wird. Wählt man dagegen den Impulsübertrag sehr klein ($q \ll q_F$), so läßt sich das gemessene $\text{Im}[-1/\epsilon(q \approx 0, \omega)]$ mit optischen Daten wie z.B. Reflektivität oder Absorption mittels der Kramers-Kronig-Analyse (KKA) vergleichen. Es lassen sich grob drei Arten von Strukturen in EELS-Daten unterscheiden, die im folgenden näher behandelt werden sollen:

1. kollektive Anregungen von freien Ladungsträgern (Plasmonen)
2. Interbandübergänge (Interband-Plasmonen)
3. Rumpfanregungen (ähnlich zu Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS))

2.2 Plasmonen

Bekanntlich reflektieren Metalle elektromagnetische Wellen, deren Frequenz geringer ist als die Plasmafrequenz ω_p . Die Dielektrizitätskonstante (DK) $\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega)$ ist in diesem Bereich negativ mit einem Nulldurchgang bei der Plasmakante $E_p = \hbar\omega_p$. Dieser Nulldurchgang von ϵ_1 führt wegen

$$(2.2.1) \quad \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon} \right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \approx \frac{1}{\epsilon_2} \quad \text{für} \quad \epsilon_1 \ll \epsilon_2$$

zu einem Maximum in dem EELS-Spektrum, welches Plasmon genannt wird. Die Plasmafrequenz läßt sich leicht anschaulich herleiten /z.B. 82/, man erhält

$$(2.2.2) \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m}}$$

Dabei gibt m die effektive Masse eines Festkörperelektrons an. Ein etwaiger Imaginärteil von ϵ_∞ (z.B. durch Interband-Übergänge hervorgerufen) führt zu einem Imaginärteil von ω_p und damit zu einer Dämpfung des Plasmons (man spricht von einem Zerfall in Interbandübergänge). Im Falle endlicher Wellenlängen ($\lambda < \infty$, d.h. $q = 2\pi/\lambda > 0$) kommt zusätzlich die Kompressibilität der Festkörperelektronen ins Spiel. Beschreibt man diese Kompression in einem hydrodynamischen Modell des Elektronengases /z.B. 82, 83/, so ergibt sich durch eine im Vergleich zu $q=0$ zusätzliche rücktreibende Kraft eine Erhöhung der Plasmafrequenz:

$$(2.2.3) \quad \omega_p^2(q) = \omega_p^2(q=0) + A v_F^2 q^2$$

Der numerische Faktor A hängt über die Zahl der Freiheitsgrade von der Dimensionalität des Systems ab (s.u.), und $v_F = (\partial E / \partial K)|_{k_F}$ ist die Fermigeschwindigkeit. Zur Veranschaulichung dieser Abhängigkeit folgende

Überlegung: Bei konstantem E-Feld, d.h. konstanter Schwingungsamplitude oder konstanter Gesamtladung eines Ladungsbauches, nimmt sowohl die Zahl der Ladungsbauche als auch deren Kompression mit q zu. Ein v_F beschreibt die Zunahme an Energie beim Auffüllen der freien-Elektronen-Parabel $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$, und das zweite $v_F = \hbar k_F / m$ rührt aus dem in der Schwingungsgleichung auftauchenden Term $1/m$ her. Diese Dispersion ist je nach Dimensionalität des Systems verschieden:

1. Die dreidimensionale Betrachtung, die üblicherweise behandelt wird, geht von einem isotropen, homogenen Festkörper aus. In diesem Fall ergibt sich bis auf Terme $O(q^4)$

$$(2.2.4) \quad \begin{aligned} \omega_p^2(q) &= \omega_p^2(q=0) + \frac{3}{5} v_F^2 q^2 && \text{oder} \\ \omega_p(q) &= \omega_p(q=0) + \frac{3}{10} \frac{v_F^2}{\omega_p(q=0)} q^2 \end{aligned}$$

2. In einem dreidimensionalen Festkörper, in dem die Ladungsträger nur in zwei Dimensionen beweglich sind (z.B. in Halbleiter-Heterostrukturen oder in den CuO_2 -Schichten der HTSL) ergibt sich

$$(2.2.5) \quad \begin{aligned} \omega_p^2(q) &= \omega_p^2(q=0) + \frac{3}{4} v_F^2 q^2 && \text{oder} \\ \omega_p(q) &= \omega_p(q=0) + \frac{3}{8} \frac{v_F^2}{\omega_p(q=0)} q^2 \end{aligned}$$

3. Bei einer nur eindimensionalen Beweglichkeit der Ladungsträger (z.B. leitende Polymere) gilt

$$(2.2.6) \quad \begin{aligned} \omega_p^2(q) &= \omega_p^2(q=0) + v_F^2 q^2 && \text{oder} \\ \omega_p(q) &= \omega_p(q=0) + \frac{1}{2} \frac{v_F^2}{\omega_p(q=0)} q^2 \end{aligned}$$

Diese Ausdrücke sollen nun etwas genauer hergeleitet werden. Nach Jackson /88/ läßt sich die longitudinale Schwingung eines Plasmas in einer hydrodynamischen Näherung beschreiben. Die Elektronenflüssigkeit wird durch eine Dichte $n(x,t)$ und eine mittlere Geschwindigkeit $v(x,t)$ beschrieben. Mit dem Druck des Elektronengases $p(x,t)$ und unter Vernachlässigung des Magnetfeldes (wir sind nicht an transversalen Wellen interessiert!) gilt

$$(2.2.7) \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(n \cdot v) = 0$$

$$(2.2.8) \quad \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{e}{m} \mathbf{E} - \frac{1}{m n} \nabla P$$

Mit der Gleichgewichtsladungsdichte n_0 , der Abweichung davon $\tilde{n}(\mathbf{x},t) = n(\mathbf{x},t) - n_0$, der elektrischen Ladung $e \cdot \tilde{n}(\mathbf{x},t)$ und der Stromdichte $\mathbf{j} = e \cdot n \cdot \mathbf{v}$ sind die Maxwell'schen Gleichungen (unter Vernachlässigung von Magnetfeldern) mit einer Hintergrunds-DK ϵ_∞

$$(2.2.9) \quad \nabla(\epsilon_\infty \mathbf{E}) = 4\pi e(n - n_0)$$

$$(2.2.10) \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0$$

$$(2.2.11) \quad -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi e n}{c} \mathbf{v}$$

und unter der Annahme einer kleiner Störung des Gleichgewichts ergibt sich

$$(2.2.12) \quad \frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} + n_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$(2.2.13) \quad \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} - \frac{e}{m} \mathbf{E} + \frac{1}{m n_0} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_0 \nabla \tilde{n} = 0$$

$$(2.2.14) \quad \nabla \cdot \mathbf{E} - \frac{4\pi}{\epsilon_\infty} e \tilde{n} = 0$$

und damit die Schwingungsgleichung

$$(2.2.15) \quad \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial t^2} + \left(\frac{4\pi e^2 n_0}{\epsilon_\infty m} \right) \tilde{n} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_0 \nabla^2 \tilde{n} = 0 \quad ,$$

die mit dem Ansatz $\tilde{n}(\mathbf{x},t) = A \sin(\mathbf{q}\mathbf{x} - \omega t)$ zu

$$(2.2.16) \quad -\omega^2 \tilde{n} + \left(\frac{4\pi e^2 n_0}{\epsilon_\infty m} \right) \tilde{n} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_0 q^2 \tilde{n} = 0$$

führt. Mit dem von Schallwellen bekannten Poissonschen Gesetz

$$(2.2.17) \quad p = p_0 \left(\frac{n}{n_0} \right)^\gamma \quad \text{und dem Ansatz} \quad p_0 = n_0 m \langle v_{\parallel q}^2 \rangle$$

wobei $\langle v_{\parallel q}^2 \rangle / 2m$ die mittlere kinetische Energie aufgrund der Bewegung in der betrachteten Richtung ist, ergibt sich

$$(2.2.18) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{\epsilon_\infty m} + \gamma \langle v_{\parallel q}^2 \rangle q^2 \quad .$$

$\gamma = (m+2)/m$ ist durch die Zahl m der Translationsfreiheitsgrade bestimmt, die in diesem Fall unabhängig von der Dimensionalität $m=1$ ist (alle Bewegungen

spielen sich nur parallel zu q ab), also $\gamma=3$. Die mittlere kinetische Energie pro Elektron $\langle v^2 \rangle$ ist durch die Fermigeschwindigkeit gegeben, und zwar in 1, 2 und 3 Dimensionen durch $1/3 v_F^2$, $1/2 v_F^2$ und $3/5 v_F^2$. Mit einem weiteren Faktor 1, 1/2 und 1/3, um auf die mittleren Geschwindigkeitsquadrate in einer Richtung $\langle v_{\parallel q}^2 \rangle$ zu kommen, ergeben sich die obigen Dispersionsrelationen. Man kann auch den Druck mittels $p=(dE/dV)_N$ berechnen, wobei man sieht, daß nur Eigenschaften in der Nähe der Fermikante eingehen.

2.3 Akustische Plasmonen

Akustische Plasmonen zeichnen sich durch $\omega_p(q=0)=0$ aus, in Analogie zu klassischen Schallwellen (akustischen Phononen). Akustische Plasmonen wurden als ein möglicher Kopplungsmechanismus der Elektronen zum Cooperpaar vorgeschlagen /84 - 86/. Es gibt zwei Arten von akustischen Phononen: die sogenannten Demons wurden 1956 von D. Pines vorgeschlagen /87/. Sind in einem Festkörper zwei verschiedene Gruppen von Ladungsträgern (an der Fermikante) vorhanden, wie z.B. in Halbmetallen oder in dotierten, kompensierten Halbleitern, so führt dies wegen der Wechselwirkung zwischen diesen beiden Plasmen zu zwei Plasmonenzweigen. Dies ist analog zur Betrachtung von Gitterschwingungen, die in akustische und optische Zweige eingeteilt werden. Dem optischen Zweig entspricht eine Bewegung aller Elektronen in Phase, d.h. einer Addition der rücktreibenden Kräfte. Die Plasmafrequenz ist dann

$$(2.3.1) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n_1 e^2}{\epsilon_\infty m_1} + \frac{4\pi n_2 e^2}{\epsilon_\infty m_2}$$

mit der Dichte n_i und Masse m_i der jeweiligen Ladungsträger. Im Drude-Modell entspricht dies zwei Gruppen von freien Elektronen, die sich in ihrer effektiven Masse unterscheiden können. Daher der Name Demon = Distinct Electron Motion /87/. Es ist jedoch auch eine Bewegung außer Phase möglich, so daß die eine Ladungsträgersorte die andere zumindest teilweise abschirmt. Dies führt zu einer Absenkung der Plasmafrequenz und für $q=0$ zu $\omega_p(q=0)=0$.

Die zweite Art von akustischen Plasmonen wird durch eine Anisotropie des Festkörpers ermöglicht. Eine Schichtstruktur, in der die freien Elektronen sich nur innerhalb einer Schicht bewegen können (z.B. den CuO_2 -Ebenen in den HTSL), erlaubt im Prinzip elektronische Anregungen jeder einzelnen Schicht. Bei einer genügenden Kopplung dieser Schichten und genügend vielen, gleichen Schichten kann die Phasendifferenz der Plasmaschwingungen in den einzelnen Ebenen durch einen Wellenvektor senkrecht zu den Ebenen (q_\perp) beschrieben werden.

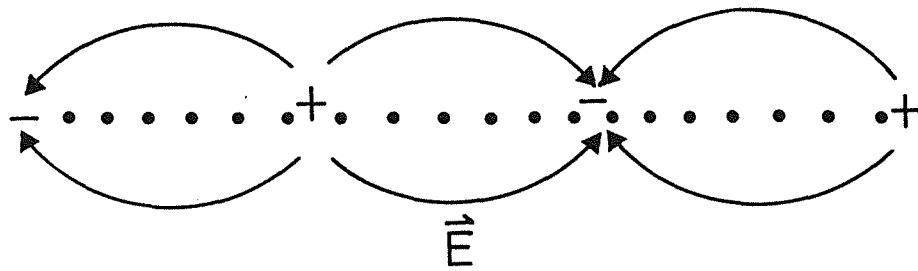


Abbildung 2.3.1:

Ein Plasmon in einer einzigen Schicht ähnelt zwei Linienladungen.

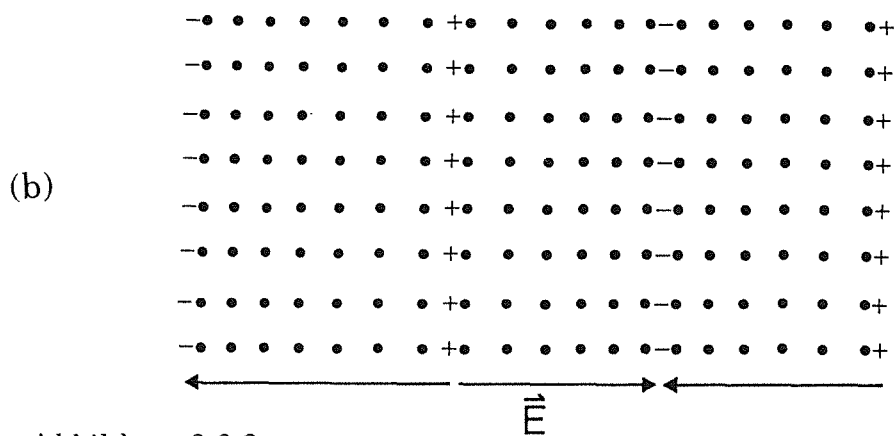
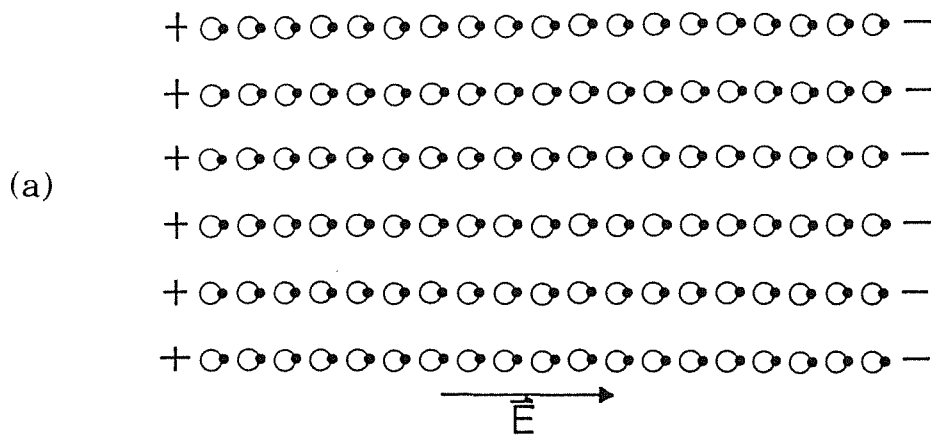


Abbildung 2.3.2:

Viele Ebenen verhalten sich für q parallel zur Ebene wie ein dreidimensionaler homogener Festkörper: (a) für $q=0$ und (b) für endliches $q_{||}$, $q_{\perp} = 0$.

Zuerst wollen wir die Dispersion eines Plasmons in einer einzigen Schicht mit einer Dicke d näher betrachten (z.B. ein Oberflächen- oder Grenzschichtplasmon). Das elektrische Feld ist nun nicht mehr homogen, sondern ähnelt eher dem Feld zwischen zwei Linienladungen Λ (Bild 2.3.1). Die rücktreibende Kraft ist hier

$$(2.3.2) \quad \mathbf{F} = (-e) \cdot \mathbf{E} = (-e) \cdot \frac{4\Lambda}{\epsilon_\omega \lambda} \rightarrow 0 \quad \text{für } \lambda \rightarrow \infty$$

so daß im Grenzfall unendlich langer Wellenlänge λ keine rücktreibende Kraft wirkt und damit $\omega_p(q=0)=0$ gilt. Eine Dispersion senkrecht zur Beweglichkeitsebene kann es natürlich nicht geben, aber für q parallel zur Ebene addiert sich ein Term proportional zu q (aus der Coulomb-Kraft (2.3.1) mit $2\pi/\lambda=q$) und der bereits bekannte Term aufgrund der Kompressibilität des Elektronengases zu /88/

$$(2.3.3) \quad \omega_p^2(q) = \frac{2\pi n d e^2}{\epsilon_\omega m} q_{\parallel} + \frac{3}{4} v_F^2 q_{\parallel}^2$$

$$\omega_p(q) = \sqrt{\frac{2\pi n d e^2}{\epsilon_\omega m} q_{\parallel}} \quad \text{für kleine } q_{\parallel}$$

In Halbleiter-Heterostrukturen, aber auch in HTSL, hat man es nun mit einer größeren Zahl solcher Ebenen zu tun, die miteinander verschieden stark gekoppelt sind. Eine Beweglichkeit senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen kann, wie im anisotropen spezifischen Widerstand zu sehen ist, in erster Näherung vernachlässigt werden. Anschaulich ergibt sich im Falle $q_{\perp}=0$ (kein Impulsübertrag senkrecht zu den Ebenen) und für kleines q_{\parallel} (parallel zu den Ebenen, $q_{\parallel} \ll 2\pi/d$, wobei d der Ebenenabstand ist) wie aus Bild 2.3.2 ersichtlich derselbe elektrische Feldverlauf und dieselbe Ladungsträgerdichte, auf das Volumen bezogen, wie im dreidimensional isotropen Fall, so daß hier eine Dispersion

$$(2.3.4) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\omega m} + \frac{3}{4} v_F^2 q_{\parallel}^2, \quad q_{\parallel}(a,b), d.h. q_c=0$$

gilt. Wählt man weiterhin $q_{\parallel} \ll 2\pi/d$, aber nun $q_{\perp} \gg q_{\parallel}$, so gibt es nahezu keine rückstellenden Kräfte entlang der Ebene (in Abb. 2.3.3 ist dies für $q_{\perp} = \pi/d$ gezeigt). Die Dispersion (in q_{\parallel}) ist analog zu einer einzelnen Ebene durch

$$(2.3.5) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\omega m} q_{\perp} d + \frac{3}{4} v_F^2 q_{\parallel}^2$$

gegeben. Für beliebige Werte von q_{\parallel} und q_{\perp} erhält man /89/

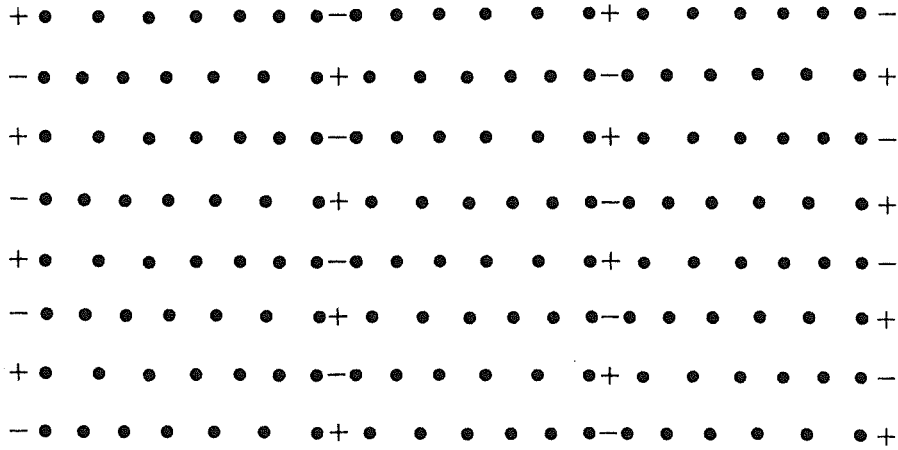


Abbildung 2.3.3:

Für $q_{\perp} = \pi/d$ ergibt sich für $q_{\parallel} \rightarrow 0$ keine rückstellende Kraft.

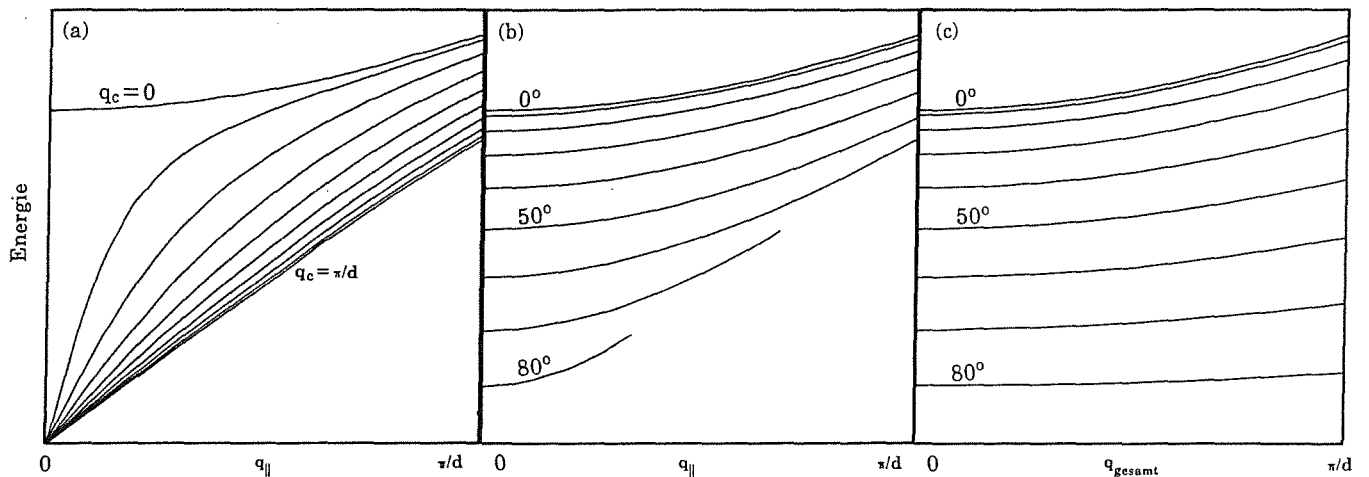


Abbildung 2.3.4:

(a) Die Plasmafrequenz einer Schichtstruktur nach Gleichung (2.3.6) als Funktion des Impulsübertrags q_{\parallel} parallel zu den Ebenen. Der Impulsübertrag senkrecht zu den Ebenen (q_{\perp}) ist der Scharparameter. (b) Dasselbe, jedoch ist der Scharparameter hier der Winkel des Impulsübertrags relativ zur leitfähigen Ebene. Es sind Kurven bis $|\mathbf{q}| = \pi/d$ gezeigt. (c) Dasselbe, jedoch als Funktion des Gesamtimpulsübertrags. Der Winkel des Impulsübertrags relativ zur leitfähigen Ebene ist der Scharparameter.

$$(2.3.6) \quad \omega_p^2 = \frac{2\pi n e^2}{\epsilon_\infty m} \frac{q_{\parallel} d \sinh(q_{\parallel} d)}{\cosh(q_{\parallel} d) - \cos(q_{\perp} d)} + \frac{3}{4} v_F^2 q_{\parallel}^2$$

woraus sich das oben diskutierte Bild als Spezialfall ergibt. Trägt man die Plasmafrequenz gegen q_{\parallel} auf, so ergibt sich eine Kurvenschar mit dem Scharparameter q_{\perp} (Abb. 2.3.4). Eine direkte Überprüfung dieser Dispersion in HTSL, insbesondere der Einfluß des endlichen Ebenenabstandes d , ist zumindest mit unserer Energieauflösung kaum möglich. Auch in einem Kontinuumsmodell für homogenen Festkörpern mit stark anisotroper effektiver Masse gelten zumindest für kleine Impulsüberträge ähnliche Abhängigkeiten der Plasmonenenergie von der Richtung des Impulsübertrags (Abschnitt 2.5).

2.4 Mikroskopische Modelle für die Dielektrische Funktion

Die Elektronen in einem Festkörper werden im Drude-Lorentz-Modell in freie und gebundene Elektronen eingeteilt. Man denkt sich die gebundenen Elektronen etwa durch Federn an die Atomrümpfe gebunden. Ferner nimmt man eine zur Geschwindigkeit der Elektronen proportionale Reibung an, so daß sich die Bewegungsgleichung in einem äußeren elektrischen Feld \mathbf{E} ergibt:

$$(2.4.1) \quad m \frac{d^2 \mathbf{u}(x,t)}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{d\mathbf{u}(x,t)}{dt} + m \omega_0^2 \mathbf{u}(x,t) = -e \mathbf{E}(x,t)$$

Sucht man nach Lösungen der Form $\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}(0) \exp(-i\omega t)$, so ergibt (2.4.1)

$$(2.4.2) \quad -\omega^2 m \mathbf{u} - i\omega \frac{m}{\tau} \mathbf{u} + m \omega_0^2 \mathbf{u} = -e \mathbf{E}$$

die Polarisierung des Festkörpers zu

$$(2.4.3) \quad \mathbf{P} = n \cdot \mathbf{p} = n(-e\mathbf{u}) = \frac{ne^2}{m[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau]} \mathbf{E}$$

und damit die Dielektrische Funktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

$$(2.4.4) \quad \epsilon(\omega) = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + 4\pi \frac{P}{E}$$

$$(2.4.5) \quad \epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau}$$

$$(2.4.6) \quad \epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi n e^2}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$

$$(2.4.7) \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi n e^2}{m} \cdot \frac{\omega/\tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$

Die freien Elektronen lassen sich durch eine verschwindende Federkonstante beschreiben, also $\omega_0 = 0$ (Drude-Modell). Summiert man einen Drudeanteil mit einer Konzentration n_0 freier Elektronen und J Lorentzanteile mit einer jeweiligen Konzentration n_j gebundener Elektronen, so ergibt sich

$$(2.4.8) \quad \epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi n_0 e^2}{m \omega^2} + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi n_j e^2}{m_j} \cdot \frac{1}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j}$$

Nimmt man z.B. $\omega_{0j} \gg \omega$ für alle $j=1, \dots, J$ an, so kann man den Beitrag der gebundenen Elektronen zu einer Hintergrund-DK

$$(2.4.9) \quad \sum_{j=1}^J \frac{4\pi n_j e^2}{m_j} \cdot \frac{1}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j} \quad \text{oder mit } \omega_{0j} \gg \omega:$$

$$\epsilon_\infty = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi n_j e^2}{m_j} \cdot \frac{1}{\omega_{0j}^2}$$

zusammenfassen, so daß sich z.B. für die Plasmafrequenz (gegeben durch $\epsilon_1(\omega_p) = 0$) der schon oben genannte Wert (2.2.5) ergibt:

$$(2.4.10) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{\epsilon_\infty m}$$

Eine Diskussion von EELS-Spektren mit Plasmon- und Interbandübergängen in diesem Modell ist z.B. in /90/ zu finden. Dort findet man auch weitergehende Modelle, die über die Näherung nur über ihre mittlere Ladungsdichten wechselwirkender Elektronen hinausgehen. Lokalfeldkorrekturen berücksichtigten Austausch- und Korrelationseffekte /91, 92/.

2.5 Die Verlustfunktion an anisotropen Proben

Ist die elektrische Suszeptibilität des Festkörpers nicht isotrop, so führt man tensorielle Größen ein. Im Folgenden wird nur der Fall einer Anisotropie der elektrischen Eigenschaften in der **a**- und **b**-Richtung (CuO₂-Ebene) verglichen mit der in **c**-Richtung betrachtet. Es gilt dann analog zu (2.2.2)

$$(2.5.1) \quad \epsilon(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega)$$

und damit analog zu (2.1.3)

$$(2.5.2) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2} \operatorname{Im} \left[- \frac{1}{\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{q}} \right]$$

Vernachlässigt man eine explizite Abhängigkeit des DK-Tensors $\boldsymbol{\varepsilon}$ von \mathbf{q} und transformiert man auf Hauptachsen parallel zu den \mathbf{a}, \mathbf{b} und \mathbf{c} -Richtungen,

$$(2.5.3) \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{cc} \end{bmatrix}, \quad \varepsilon_{aa} = \varepsilon_{bb}$$

so wird (2.5.2) bei einem Winkel ϕ zwischen \mathbf{q} und der \mathbf{a}, \mathbf{b} -Ebene zu

$$(2.5.4) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2 q^2} \operatorname{Im} \left[- \frac{1}{\cos^2(\phi) \varepsilon_{aa} + \sin^2(\phi) \varepsilon_{cc}} \right]$$

Was erwartet man nun z.B. für eine Schichtstruktur, die sich in der \mathbf{c} -Richtung von der (\mathbf{a}, \mathbf{b}) -Ebene nur durch eine höhere effektive Masse auszeichnet? Der inverse Massentensor sei durch

$$(2.5.5) \quad (\mathbf{1}/\mathbf{m}) = \begin{bmatrix} 1/m_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_{cc} \end{bmatrix}, \quad 1/m_{aa} = 1/m_{bb}$$

gegeben, so daß für die Plasmafrequenzen in \mathbf{a}, \mathbf{b} - und \mathbf{c} -Richtung und, im Drude-Modell, der $\boldsymbol{\varepsilon}$ -Tensor

$$(2.5.6) \quad \omega_p^2(\mathbf{q}) = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{m}} \right)_q = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty} \frac{\mathbf{q} \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{m}} \right) \mathbf{q}}{q^2}$$

$$(2.5.7) \quad \boldsymbol{\varepsilon}_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{4\pi n e^2}{\omega^2 - 1/\tau^2} \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{m}} \right)$$

folgt. Aus (2.5.7) folgt für das Plasmon in der Verlustfunktion (mit $\tau = 0$)

$$(2.5.8) \quad \omega_p^2(\mathbf{q}) = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m_{aa}} \cos^2(\phi) + \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m_{cc}} \sin^2(\phi)$$

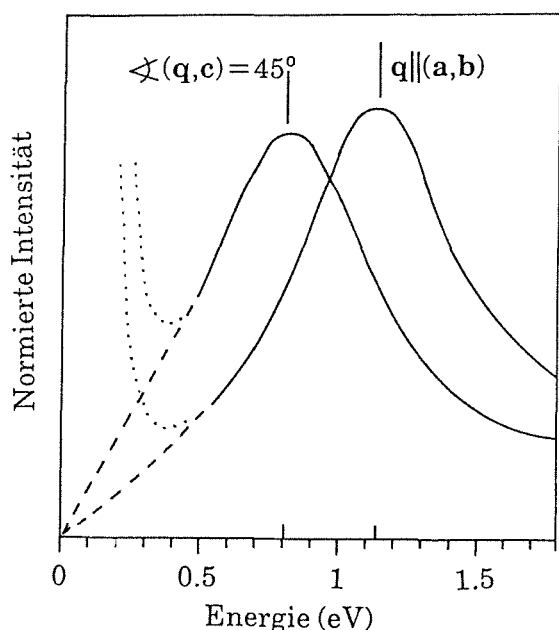
was sich auch als

$$(2.5.9) \quad \omega_p^2(q_{\parallel}, q_{\perp}) = \omega_p^2(\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})) \frac{q_{\parallel}^2}{q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2} + \omega_p^2(\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}) \frac{q_{\perp}^2}{q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2}$$

schreiben läßt. Gleichung (2.5.9) ist die Näherung von (2.3.5) für kleine q_{ab} und q_c im Spezialfall $1/m_{cc}=0$. Ferner wurde in diesem Abschnitt jede Dispersion vernachlässigt. Nimmt man für die Dispersion eine zusätzliche rücktreibende Kraft $\propto q_{\parallel}$ an, so ergibt sich zumindest für nicht zu große q ($q \cdot d < 1$) dasselbe Dispersionsverhalten, das in Abschnitt 2.3, Abb. 2.3.4 für eine Schichtstruktur gezeigt wurde. Experimentell kann man daher mit Impulsüberträgen, die verglichen mit reziproken Gittervektoren klein sind, nicht zwischen den in Abschnitt 2.3 und 2.5 vorgestellten Modellen unterscheiden. Messungen bei größeren Impulsüberträgen, die eine Entscheidung bringen könnten, wären mit EELS durchaus möglich, aber die Ergebnisse würden stark durch Mehrfachstreuungsprozesse beeinflusst.

In den HTSL gilt in guter Näherung $1/m_{cc} = 0$. Damit ist $\omega_p(\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}) = 0$ und aus (2.5.9) folgt $\omega_p(\mathbf{q}) = \omega_p(\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})) \cdot \cos(\Phi)$. Dieses Verhalten wurde auch an einem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Einkristall bestätigt (Abb. 2.5.1). Für $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ wurde ein Plasmon bei 1.13 eV und bei einer Drehung der Probe um 45° zum Strahl bei 0.81 eV beobachtet. Das Verhältnis der Plasmonenenergien von 0.72 entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit dem erwarteten Wert von $\cos(45^\circ) = \sqrt{0.5}$.

Hat man, wie im Falle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, in der a - und b -Richtung anisotrope Proben, die jedoch verzwilligt sind, so ist z.B. mit optischen Messungen (d.h. durch Messung von $q_{\parallel} q_{\perp}$) keine Unterscheidung der Eigenschaften



*Abbildung 2.5.1:
Das Plasmon von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ für $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ bei
1.13 eV und bei 0.81 eV bei ei-
ner Drehung des Impulsüber-
trags um 45° aus der (\mathbf{a}, \mathbf{b}) -
Ebene.*

in beiden Richtungen möglich, das Meßsignal ist (in der (a,b)-Ebene) isotrop. Nicht so die Verlustfunktion, sie ist entlang den a- bzw. b-Achsen

$$(2.5.10) \quad \frac{1}{2} \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon_{aa}} \right] + \frac{1}{2} \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon_{bb}} \right] \quad \text{für } \mathbf{q} \parallel (\mathbf{a} \text{ bzw. } \mathbf{b})$$

während sie z.B. in der Diagonale eine etwas andere Kombination von ε_{aa} und ε_{bb} enthält,

$$(2.5.11) \quad \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\frac{1}{2} \varepsilon_{aa} + \frac{1}{2} \varepsilon_{bb}} \right] \quad \text{für } \mathbf{q} \parallel (110)$$

woraus man im Prinzip die Eigenschaften einer unverzwilligten Proben ausrechnen können sollte. Dabei setzt man natürlich den Grad der Verzwilligung als bekannt an (hier gleiche Häufigkeit der Zwillinge), der aber durch Messungen entlang a(b) und b(a) erhalten werden kann. Der tiefere Grund für diese Unterschiede liegt darin, daß in der optischen Spektroskopie jedes Photon kohärent über die verzwilligten Bereiche mittelt, während in EELS aufgrund des großen Impulsübertrags die Verlustfunktion der einzelnen Bereiche gemittelt wird.

Auch die Hintergrund-DK kann richtungsabhängig sein. Im obigen Modell schreiben wir

$$(2.5.12) \quad \varepsilon_{\text{II}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\infty aa} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\infty bb} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\infty cc} \end{bmatrix}, \quad \varepsilon_{\infty aa} = \varepsilon_{\infty bb}$$

und damit, analog zu (2.5.6) und (2.5.8)

$$(2.5.13) \quad \omega_p^2(q) = 4\pi n e^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \frac{1}{m} \right)_q = 4\pi n e^2 \frac{\mathbf{q} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \frac{1}{m} \right) \mathbf{q}}{q^2}$$

$$(2.5.14) \quad \omega_p^2(q) = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_{\infty aa} m_{aa}} \cos^2(\phi) + \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_{\infty cc} m_{cc}} \sin^2(\phi)$$

Auf eine Anisotropie in der (a,b)-Ebene soll hier nicht eingegangen werden. Es sollten nicht die hier verwendeten einfachen, sondern realistischere Modelle z.B. für die Gestalt der Fermioberfläche zur Beschreibung der Plasmonendispersionen verwendet werden /93/.

2.6 Interbandübergänge und Rumpfanregungen

Beschreibt man die Elektronen eines Festkörpers durch eine Vielzahl von Energiebändern, dann läßt sich die DK durch Übergänge zwischen den besetzten und unbesetzten Teilen dieser Bänder ausdrücken /94/:

$$(2.6.1) \quad \epsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \sum_{\sigma\sigma'} \frac{f(\sigma) - f(\sigma')}{\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'} + i\delta} \left| \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle \right|^2$$

$$|\sigma\rangle = |\ell, K\rangle \quad |\sigma'\rangle = |\ell', K+q\rangle$$

Dabei ist V das Volumen und $|\sigma\rangle$ und $|\sigma'\rangle$ Blochzustände mit den Bandindizes ℓ und ℓ' , und f die Fermifunktion. Für den Imaginärteil ϵ_2 ergibt sich

$$(2.6.2) \quad \epsilon_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = \frac{4(\pi e)^2}{q^2 V} \sum_{\sigma\sigma'} \left| f(\sigma) - f(\sigma') \right| \delta(\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'}) \left| \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle \right|^2$$

Nimmt man das Matrixelement

$$(2.6.3) \quad M = \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle$$

in Bezug auf Energie und Bandindex als konstant an, so läßt sich ϵ_2 durch die kombinierte Zustandsdichte ausdrücken:

$$(2.6.4) \quad \sum_{\sigma\sigma'} \left| f(\sigma) - f(\sigma') \right| \delta(\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'})$$

$$(2.6.5) \quad \epsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 V} |M|^2 \sum_{\sigma\sigma'} \left| f(\sigma) - f(\sigma') \right| \delta(\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'})$$

Das Matrixelement läßt sich für kleine q entwickeln:

$$(2.6.6) \quad M = \langle \sigma' | 1 - i\mathbf{q}\mathbf{r} + \frac{1}{2} (\mathbf{q}\mathbf{r})^2 + O((\mathbf{q}\mathbf{r})^3) | \sigma \rangle$$

Der q-unabhängige Term trägt nicht zur Streuung bei, da die Zustände, über die summiert wird, als orthogonal zueinander angenommen werden können, und nur die triviale Streuung denselben End- wie Anfangszustand besitzt. In erster Näherung ist das Matrixelement wie in der Optik $-i\langle \sigma' | \mathbf{q}\mathbf{r} | \sigma \rangle$, und es gelten daher auch dieselben Dipol-Auswahlregeln. Die höheren Terme werden in EELS üblicherweise vernachlässigt, da bei Interbandübergängen ($E < 100$ eV) typischerweise $q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet wird und typische Ausdehnungen der Wellenfunktionen $r < 0.5 \text{ \AA}$ betragen. Bei Rumpfanregungen werden zwar höhere Impulsüberträge bis zu etwa 1 \AA^{-1} verwendet, aber der Radius der Rumpfwellenfunktion ist auch wesentlich kleiner ($\leq 0.1 \text{ \AA}$), so daß sich der Anteil der

Quadrupolstreuung relativ zur Dipolstreuung zu weniger als 10% ergibt. Prinzipiell könnte man bei hohen Impulsüberträgen gezielt nach Quadrupol- und höheren Streuungen suchen, aber praktisch wird dies einerseits durch die Verlängerung der Meßzeit um den Faktor q^2 und andererseits durch Probleme bei der Auswertung durch eine Verstärkung der Mehrfachstreuung (siehe Abschnitt 2.9) erschwert.

Als Rumpfanregungen werden solche Interbandübergänge bezeichnet, die aus einer Anregung eines Rumpfelektrons bestehen. Diese Rumpfelektronen sind stark am Atomkern lokalisiert, fest gebunden (typischerweise 20 eV - 10000 eV) und werden im Festkörper gut durch scharfe Energieniveaus beschrieben. Die Zustandsdichte ist in guter Näherung eine Deltafunktion in der Energie mit dem Maximum bei der Bindungsenergie des betreffenden Rumpfniveaus. Daher sind die Rumpfspektren nicht nur zur kombinierten, sondern auch zur unbesetzten Zustandsdichte proportional. Das Matrixelement hat weiterhin Dipolcharakter, so daß von s-Rumpfniveaus aus unbesetzte p-Orbitale und von p-Rumpfniveaus unbesetzte s- und d-Zustandsdichte gemessen wird. Außerdem wird wegen der sehr kleinen räumlichen Ausdehnung der Rumpfstände die lokale unbesetzte Zustandsdichte gemessen, d.h. von O 1s Rumpfniveaus aus in leere O 2p-Orbitale angeregt.

Die endliche Lebensdauer des Rumpflochs führt zu einer lorentzartigen Energieverbreiterung der Rumpfspektren. Das Rumpfloch kann durch Auger- oder Fluoreszenzprozesse aufgefüllt werden. Bei leichten Elementen oder hohen Bahndrehimpulsen des Rumpflochs überwiegt der Augerprozeß. So werden z.B. O1s und Cu2p Rumpflöcher zu etwa 99% durch Auger-, und nur zu etwa 1% durch Fluoreszenzprozesse aufgefüllt /95 - 97/. Der Zerfall des Rumpflochs hängt, vor allem bei leichten Elementen, stark von der elektronischen Struktur des Aufatoms und seiner Umgebung ab. Die Lebensdauer von Rumpflöchern zeigt Unterschiede von über 50% zwischen freien und in einen Festkörper eingebauten Atomen /96, 97/. Berechnete Werte der O1s-Rumpflochlebensdauer ergeben eine natürliche Linienbreite von etwa 0.15 eV /95, 96/. Dagegen ergaben Messungen an CO₂ eine natürliche Linienbreite von 0.07 eV /98/, und in Ln(OH)₃ (Ln=La, Nd, Sm, Gd) wurde eine starke Verbreiterung durch Phononenanregungen beobachtet /99/. Für die Lebensdauererbreiterung von O1s Rumpflöchern in den HTSL wird ein Wert von 0.3 eV angenommen /100/. Auch in dieser Arbeit an den HTSL gemessene O1s Absorptionskanten lassen sich gut durch eine Faltung einer Fermikante mit einer Lebensdauererbreiterung von knapp 0.3 eV beschreiben (siehe Abb. 4.7 und 6.2).

Die Lebensdauer von Cu2p-Löchern führt zu einer natürlichen Linienbreite des Cu2p-Rumpfniveaus von etwa 0.6 bis 0.7 eV /95, 101/. Die schmalste, in dieser Arbeit beobachtete Cu2p-Absorptionsstruktur (in Nd₂CuO₄, siehe Tabelle 8.1) ist

mit einer gemessenen Halbwertsbreite von etwa 0.9 eV gut mit einer natürlichen Breite des Cu2p-Rumpflochs von 0.7 bis 0.8 eV verträglich.

Die starke Abhängigkeit der Prozesse, die das Rumpfloch auffüllen, von der elektronischen Struktur des Aufatoms und seiner Umgebung lassen vermuten, daß inäquivalente O-Atome in den HTSL (z.B. die O-Atome in den CuO₂- bzw. LaO-Schichten) unterschiedliche Lebensdauern und Fluoreszenzausbeuten besitzen. In EELS-Messungen macht sich dies nur durch eine unterschiedliche natürliche Linienbreite der inäquivalenten O1s-Rumpfniveaus bemerkbar. Bei entsprechenden XAS-Messungen im Fluoreszenzmodus geht das Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten inäquivalenter O-Atome als unbekannter Faktor in die Messung ein. Es wird die mit den Fluoreszenzausbeuten gewichtete unbesetzte O2p-Zustandsdichte gemessen und nicht, wie in EELS, direkt die unbesetzte O2p-Zustandsdichte. Die in dieser Arbeit beobachteten Unterschiede von EELS-Ergebnissen und XAS-Messungen im Fluoreszenzmodus (siehe Kapitel 4, 5 und 7) lassen sich durch die Annahme einer um 20% bis 40% erhöhten Fluoreszenzausbeute der O-Atome in den CuO₂-Schichten verglichen mit den dazu inäquivalenten O-Atomen beschreiben.

Zu der energetischen Breite der beobachteten EELS-Spektren trägt natürlich auch die endliche Energieauflösung des Spektrometers von 0.1 bis 0.6 eV bei, die gezielt verändert und leicht experimentell bestimmt werden kann. Ferner ist eine Temperaturverbreiterung der Spektren von etwa 0.03 eV zu berücksichtigen. Schließlich sollte man sich die unbesetzte Zustandsdichte (ähnlich wie die besetzte) nicht als δ -Funktion vorstellen, und auch hier eine Lebensdauererbreiterung annehmen.

2.7 Exzitonische Rumpfanregungen

Im vorigen Abschnitt wurden Rumpfanregungen vereinfacht im Ein-Teilchen-Modell betrachtet. Dabei wurden Vielteilcheneffekte vernachlässigt. Unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten ist der Endzustand nicht mehr durch die Kombination eines unbesetzten Rumpf- und besetzten Valenz-Einteilchenzustandes ($|\ell, K\rangle \cdot |\ell', K+q\rangle$) gegeben, sondern der Endzustand ist ein Eigenzustand des Vielteilchenhamiltonians, der die Coulombwechselwirkung des Rumpflochs mit den angeregten Elektronen berücksichtigt (analog zu den in Abschnitt 1.7 diskutierten Korrelationseffekten). Die spektrale Form von Rumpfspektren kann, im Vergleich zu Vorhersagen im Einteilchenbild, erhebliche Unterschiede zeigen [102]. Typische Energien für die unabgeschirmte Coulombwechselwirkung betragen für O 1s \rightarrow O 2p-Anregungen etwa 5 eV bis 10 eV. Diese Werte können durch Abschirmprozesse sowohl am Atom selbst wie auch

durch Elektronen von Nachbaratomen drastisch reduziert werden. Es muß auch berücksichtigt werden, daß sich die Einteilchen-Eigenfunktionen der nicht direkt am Übergang beteiligten Elektronen durch die Anwesenheit des Rumpflochs ändern. Findet keine Abschirmung des Rumpflochs durch die Umgebung statt, so spricht man von atomaren Übergängen, die Spektren werden nur vom betreffenden Atom und nicht vom Rest des Festkörpers beeinflusst. Dies ist z.B. bei Ba $4d \rightarrow 4f$ Rumpfanregungen (Abbildung 9.8) der Fall. Im anderen Grenzfall einer sehr guten Abschirmung des Rumpflochs etwa durch frei bewegliche Leitungselektronen geben die Rumpfspektren direkt die unbesetzte Zustandsdichte wieder (siehe oben). Dies ist, zumindest in metallischen Proben, in hinreichendem Maße für O $1s \rightarrow O 2p$ Anregungen der Fall, wie man z.B. am Vergleich von XAS-Spektren mit BIS-Spektren, bei denen kein Rumpfloch vorhanden ist, sehen kann (Abb. 5.3 und 7.5). Auch C $1s$ und N $1s$ Rumpfspektren zeigen gute Übereinstimmung mit berechneten Zustandsdichten für Übergangsmetall-Karbide und -Nitride.

Im Zwischenbereich hängt die spektrale Form eines Rumpfspektrums stark von der Abschirmung durch die Umgebung ab /102/. Mit zunehmenden Rumpfloch-Effekten bzw. abnehmender Abschirmung wird mehr und mehr spektrales Gewicht zur Absorptionsschwelle hin verschoben, und schließlich entsteht eine von den Kontinuumszuständen getrennte exzitonische Linie. Die in Kapitel 8 diskutierten Cu $2p$ -Rumpfspektren fallen in diese Kategorie. Dabei wird auch z.B. eine Abhängigkeit der spektralen Form von Lochzuständen an Liganden diskutiert werden.

2.8 Rumpfspektroskopie an Einkristallen

Die bei Rumpfanregungen wichtigen Matrixelemente haben die Form

$$(2.8.1) \quad \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \sim \left| \langle f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | i \rangle \right|^2 \quad (\text{siehe (2.6.3)})$$

Im Ausgangszustand $|i\rangle$ hat das Rumpfelektron eine geringe mittlere Entfernung vom Aufatomkern. Daher können wir uns in (2.8.1) auf kleine r beschränken. Für kleine $|\mathbf{q}\mathbf{r}|$ gilt

$$(2.8.2) \quad \langle f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | i \rangle = \langle f | 1 | i \rangle + \langle f | i\mathbf{q}\mathbf{r} | i \rangle + \langle f | -\frac{1}{2} (\mathbf{q}\mathbf{r})^2 | i \rangle + O((\mathbf{q}\mathbf{r})^3)$$

Der von qr unabhängige Term trägt wegen der Orthogonalität von $|i\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$ nicht bei. Der Anteil an Quadrupolstreuung im Vergleich zur Dipolstreuung ist etwa $|\mathbf{q}\mathbf{r}|$, mit $r = 0.1 \text{ \AA}$ (Bahnradius eines O $1s$ -Elektrons) und

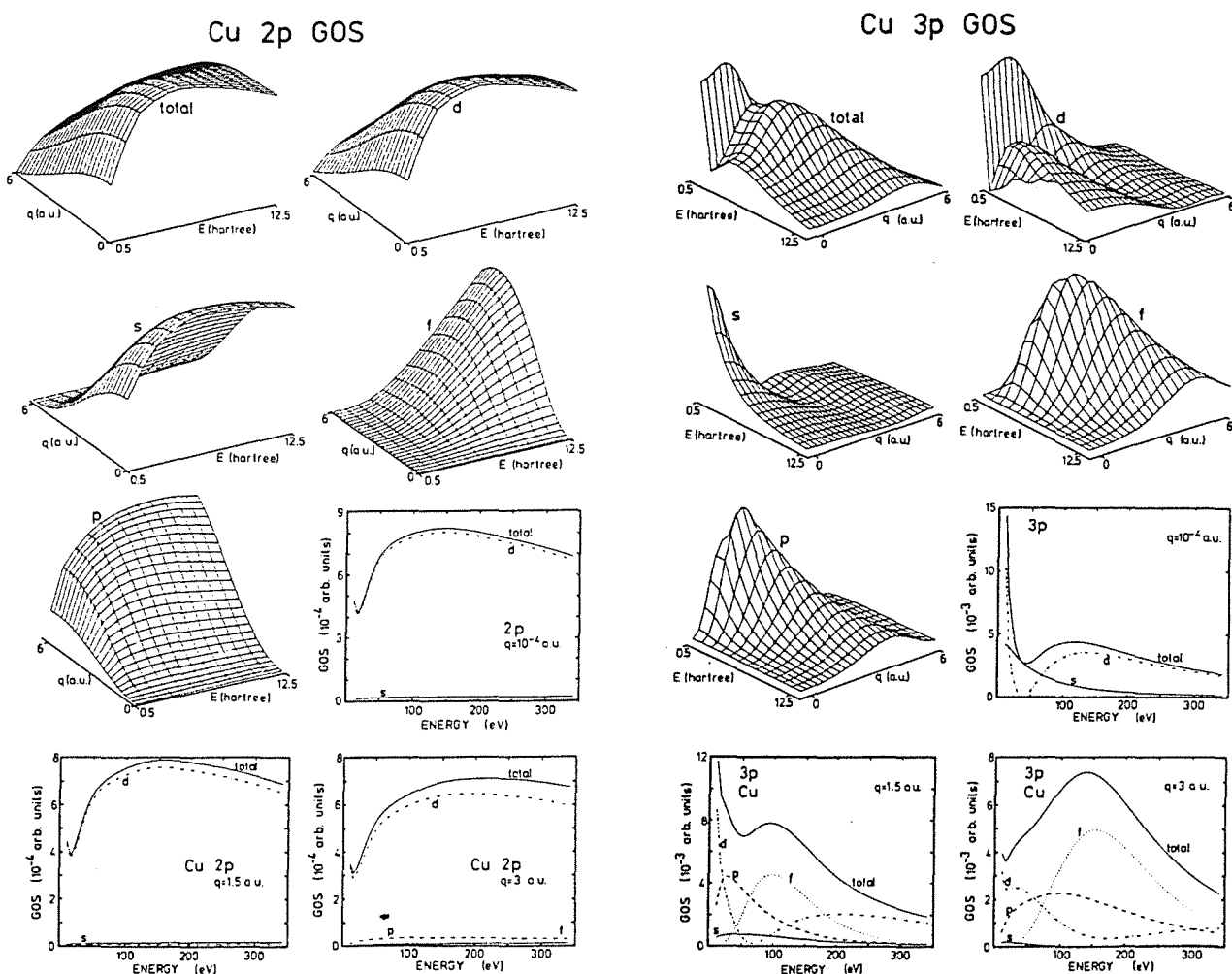


Abbildung 2.8.1:

Die Übergangswahrscheinlichkeiten aus (a) Cu2p-Orbitalen und (b) Cu3p-Orbitalen in verschiedene Endzustände /103/.

$q \leq 0.6 \text{ \AA}$ (in dieser Arbeit bei O1s Absorptionskanten verwendeter q -Wert) ist dieser Anteil $\leq 6\%$ und damit vernachlässigbar. Auch für Cu 2p Rumpfspektren ist die Dipolnäherung gültig, denn der mittlere Radius eines Cu 2p-Elektrons ist nur 0.09 \AA . In Abb. 2.8.1 ist die Wahrscheinlichkeit von s, p, d oder f-artigen Endzuständen bei Anregungen aus dem Cu 2p Niveau gezeigt. Diese Ergebnisse einer exakten Berechnung der Matrixelemente zeigen auch, daß eine Anregung in s-artige Zustände weniger als 2% der Übergänge ausmacht. Dies ist bei Cu 3p-Rumpfanregungen ganz anders. Hier ist nicht nur der mittlere Radius mit etwa 1 \AA wesentlich größer, sondern in Abb. 2.8.1(b) erkennt man auch, daß s, p, und d-artige Endzustände alle beitragen.

Die Gültigkeit von Dipolauswahlregeln bei O 1s und Cu 2p Rumpfanregungen ermöglicht es, auch die Orientierung der unbesetzten Orbitale zu messen. Durch die Richtung des Impulsübertrags q läßt sich die Symmetrie unbesetzter Endzustände nachweisen. Hierbei entspricht im Matrixelement $\langle f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle$ der Impulsübertrag q in EELS-Messungen dem Polarisationsvektor des elektrischen Feldes in optischen oder XAS-Experimenten. Mit einer einkristallinen Probe und einer nahezu frei bestimmbarer Richtung des Impulsübertrags läßt sich in EELS die Symmetrie unbesetzter Zustände spezifisch für verschiedene Atomsorten nachweisen.

Hier soll am Beispiel der O 1s Absorptionskante an einer CuO₂-Ebene gezeigt werden, wie mit Hilfe von Messungen mit verschiedenen Probenorientierungen relativ zum Strahl und/oder verschiedenen Impulsüberträgen auf die Probe die Symmetrie der unbesetzten Endzustände, im Falle der O 1s Absorptionskanten also vor allem der unbesetzten O 2p-Orbitale, gemessen werden kann. Mißt man an einer orientierten Probe, etwa an einem Einkristall oder einem texturierten Film, und stellt man den Impulsübertrag an die Probe etwa senkrecht zu den CuO₂-Ebenen ein, so beobachtet man nur unbesetzte O p_z-Orbitale. Entsprechend lassen sich nach einer Drehung der Probe oder durch die Wahl eines anderen Impulsübertrages nur unbesetzte O p_x bzw. O p_y-Orbitale nachweisen. Es wurden dazu verschiedene Geometrien verwendet. Die Probe ist üblicherweise eine (a,b)-orientierte dünne Platte, die in c-Richtung nur etwa 1000 Å dick ist. In Geometrie A (Abb. 2.8.2) läuft dann der Strahl parallel zur c-Achse durch die Probe, und durch den Energieverlust erfolgt auch ein Impulsübertrag an die Probe parallel zur c-Achse. In dieser Geometrie werden unbesetzte O 2p_z-Zustände gemessen. Zieht man die endliche Impulsauflösung des Spektrometers in Betracht, so hat in der Geometrie A ein q_⊥=0-Spektrum etwa 90% c-Anteil. Für hohe q_⊥ (z.B. q_⊥ = 1 Å⁻¹) erhält man auch etwa 90% a- bzw. b-Anteil. Ein Nachteil dieser Geometrie liegt darin, daß die Intensitäten für q_⊥=0 und q_⊥ = 1 Å⁻¹ sehr verschieden und nicht genau genug bekannt sind und so ein absoluter Vergleich der Rumpfanregungen in den a-, b- und c-Richtungen kaum möglich ist. Er wird durch eine anisotrope Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers weiter erschwert, so daß auch a- und b-polarisierte Spektren nicht ohne weiteres quantitativ verglichen werden können.

Die Geometrie B vermeidet weitgehend das obige Normierungsproblem. Es wird ein für a- bzw. c-polarisierte Messungen symmetrischer Strahlengang verwendet (Abb. 2.8.2(b)). Dazu wird die Probe um 45° zum Strahl gedreht. Vernachlässigt man die Impulsauflösung, so kann man durch Einstellen von q_⊥=q_∥ bzw. q_⊥=-q_∥ vollkommen a- bzw. c-Achsen polarisierte Spektren erhalten. Die absoluten Intensitäten lassen sich nun quantitativ vergleichen, und sogar die Anisotropie des Spektrometers wirkt sich kaum mehr aus. Wie die Tabellen A.4

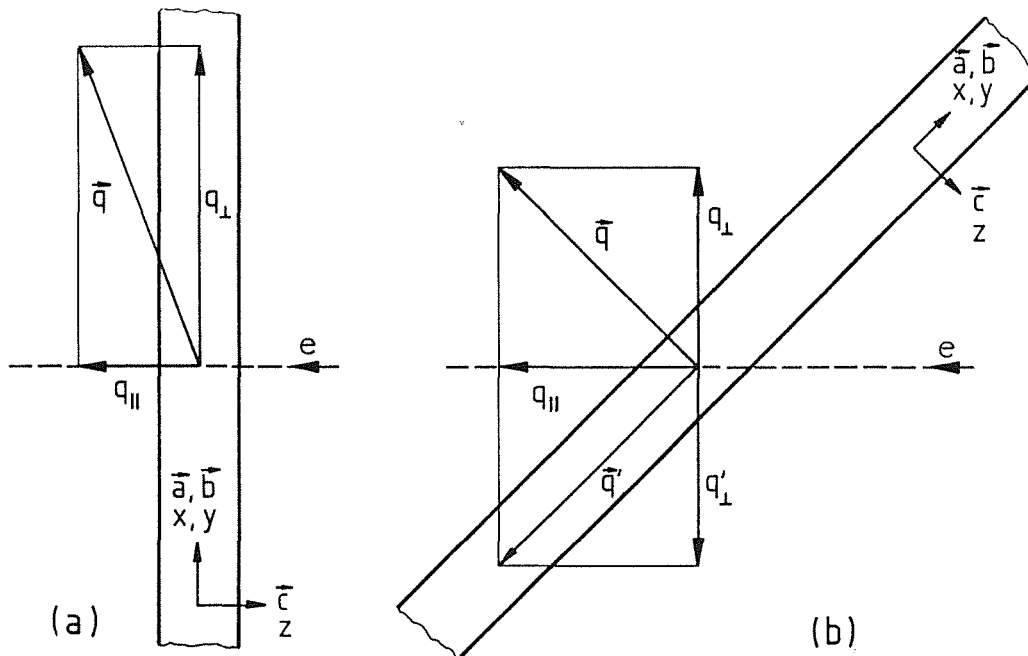


Abbildung 2.8.2:

- (a) Die Probe hat die c -Richtung senkrecht zur Filmebene und parallel zum Elektronenstrahl. Bei einer Wahl von $q_{\perp} = 0$ erhält man ein c -Achsenpolarisiertes Spektrum, während man bei $q_{\perp} \gg q_{\parallel} \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ je nach Ausrichtung von q_{\perp} in der Filmebene ein größtenteils a - bzw. b -Achsenpolarisiertes Spektrum erhalten kann (Geometrie A).
- (b) Die Probe hat die c -Richtung senkrecht zur Filmebene und 45° zum Elektronenstrahl. Für $q_{\perp} = q_{\parallel}$ bzw. $q_{\perp} = -q_{\parallel}$ erhält man ein a - bzw. c -Achsenpolarisiertes Spektrum (Geometrie B).

und A.5 im Anhang A zeigen, ist unter Berücksichtigung der Impulsauflösung ein etwas größerer Impulsübertrag q_{\perp} optimal. Dies rührt von der erhöhten Streuwahrscheinlichkeit für kleine Impulsüberträge her. Wegen Abschattungseffekten des Probenhalters ist eine Drehung der Probe um 45° nicht immer möglich, es sind dann stärkere Korrekturen nötig und auch die Symmetrie ist nicht mehr so gut erfüllt.

Im Anhang A wird ausführlich auf die experimentellen Bedingungen solcher Messungen eingegangen. Auch experimentell bedingte Fehlerquellen werden diskutiert und ein Verfahren zu ihrer Korrektur vorgestellt.

Die Dipolmatrixelemente, die zu den Übergängen von besetzten zu unbesetzten Zuständen gehören, lassen sich leicht ausrechnen (Tabelle 2.8.1). Sie sind auch mittels des Wigner-Eckert-Theorems durch die $3j$ -Symbole gegeben.

	Polarisation	O 2p _x	O 2p _y	O 2p _z
O 1s	q x	1	0	0
O 1s	q y	0	1	0
O 1s	q z	0	0	1

	Polarisation	Cu 3d _{x²-y²}	Cu 3d _{3z²-r²}
Cu 2p _x	q x	1/2	1/6
	q y	-	-
	q z	-	-
Cu 2p _y	q x	-	-
	q y	1/2	1/6
	q z	-	-
Cu 2p _z	q x	-	-
	q y	-	-
	q z	-	2/3

Tabelle 2.8.1:

Übergangsmatrixelemente für Übergänge aus O 1s- und O 2p-Rumpforbitalen.

2.9 Mehrfachstreuung

Durch einen Streuprozess beim Durchgang durch die Probe wird ein hochenergetisches Elektron nur wenig aus seiner Bahn abgelenkt und verliert auch nur unwesentlich Energie. Daher kann ein Elektron mehrere Streuprozesse an jeweils verschiedenen Atomen bzw. Atomgruppen erleiden, die als statistisch unabhängige Ereignisse betrachtet werden können. Die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens mehrerer Anregungen an demselben Probenort (z.B. Rumpfanregung verbunden mit einer Plasmonenanregung) soll hier nicht betrachtet werden. Ebenfalls nicht betrachtet werden Interferenzeffekte der Mehrfachstreuungen an den Nachbaratomen des Auf-Atoms, an welchem ein Rumpfelektron angeregt wurde. Diese Interferenzeffekte führen zu einer Modulation der Spektren noch weit oberhalb der Absorptionskante. Die Auswertung solcher EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) Spektren kann Aufschluß über die lokale Umgebung, z.B. Bindungslängen, um ein Auf-Atom herum geben.

Die hier nur betrachteten unabhängigen Ereignisse können elastische oder quasielastische Streuung ($E \approx 0$), Anregung von Plasmonen ($E \approx 1 \dots 30$ eV) oder Rumpfanregungen ($E > 50$ eV) sein. Die Probendicke wurde so gewählt (1000-2000 Å), daß Doppelstreuung nur als Korrektur (etwa 10%) zu behandeln und höhere Mehrfachstreuung vernachlässigbar war. Diese Probendicke wurde durch Messungen der niederenergetischen Verlustfunktion kontrolliert. Bei inhomogen dicken Proben kann man durch Justierung des Spektrometers einen geeigneten Probenbereich auswählen. Dies geschieht bei der Eichung des Impulsnullpunkts automatisch vor jeder Messung (siehe Abschnitt 3.4) durch die Maximierung der Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Plasmons. Eine Korrektur der durch Mehrfachstreuung verfälschten Spektren wurde nur bei niederenergetischen Verlustspektren vorgenommen. Hier bewirkt die Doppelstreuung hauptsächlich eine breite Zunahme der gemessenen Verlustfunktion im Bereich 30...50 eV, worauf die in Kapitel 9 diskutierte Summenregel am empfindlichsten reagiert. Diese Korrektur wurde nach Daniels /104/ durchgeführt, wobei Dreifachstreuung und höhere Prozesse unberücksichtigt blieben. Eine bessere Korrektur wäre z.B. nach Schattschneider et al. /105/ möglich, jedoch bei unseren Probendicken noch nicht erforderlich.

Mehrfachstreuung mit einer inelastischen und einer elastischen Komponente, also z.B. einer Rumpfanregung mit $E = 530$ eV, $q_{\parallel} = 0.4$ Å⁻¹ und $q_{\perp} \approx 0 \pm 0.2$ Å⁻¹, und einer elastischen Streuung mit $E = 0$, $q_{\parallel} = 0$ und z.B. $q_{\perp} = 1.6$ Å⁻¹, welches einer Braggstreuung in (100) oder (010)-Richtung an CuO₂-Ebenen entspricht, führt zu einer deutlich sichtbaren Verfälschung der Rumpfspektren an Einkristallen: bei einem Impulsübertrag von z.B. $q_{\perp} = 1.6$ Å⁻¹ und geeigneter Kristallorientierung wird ein Rumpfspektrum entsprechend $q_{\perp} \approx 0$ Å⁻¹ gemessen. Daher wurden keine Rumpfspektren mit solch hohen Impulsüberträgen ausgewertet. Es gibt noch weitere, niedrigere Braggreflexe, im wesentlichen den (002)-Reflex entlang der c-Achse bei etwa $q_{\perp} = 0.6$ Å⁻¹, die die Rumpfspektren verfälschen könnten. Dieser Reflex ist jedoch nicht nur schwächer, sondern tritt fast immer parallel zum Strahlverlauf auf (siehe Abb. 2.8.2). Er kann nicht als elastische Streuung angeregt werden, da dies einem Energieverlust bzw. Gewinn von etwa 800 eV entsprechen würde. Lediglich bei ac-Schnitten, d.h. einkristallinen HTSL-Filmen, die die c-Achse in der Probenebene besitzen, ist auf eine solche Mehrfachstreuung schon bei $q_{\perp} \approx 0.6$ Å⁻¹ zu achten.

Auch bei Messungen der Plasmonendispersion tritt Mehrfachstreuung mit einer elastischen oder quasielastischen Komponente auf. Eine direkte Streuung wird mit höheren Impulsüberträgen q_{\perp} immer unwahrscheinlicher. Daher nehmen mit wachsendem q_{\perp} Mehrfachstreuungsprozesse mit einer inelastischen Streuung (entsprechend einem Spektrum mit $q_{\perp} \approx 0$) und mit (quasi)elastischen Prozessen, die für das nachgewiesene q_{\perp} sorgen, zu. Dies ist z.B. in der Abbildung

9.11 zu sehen. Eine angemessene Korrektur dieser Mehrfachstreuung erfordert erheblichen Aufwand. Es müßte nicht nur das elastische Spektrum für alle q_{\perp} gemessen werden, sondern auch die inelastischen Spektren. Ferner ist die Probendicke meist sehr inhomogen und es gibt viele Löcher, durch die der direkte Strahl hindurchtritt. Dies macht die Abschätzung einer effektiven Probendicke sehr schwierig. Daher könnten auch mehrtägige Messungen (von der Auswertung ganz zu schweigen) an solchen Proben kaum bessere Ergebnisse liefern. Wenn Mehrfachstreuungsprozesse aber, wie in Abb. 9.11, nur in einem kleinen Energiebereich (4.1 bis 4.4 eV) wesentlich beitragen, ist eine vereinfachte Korrektur ausreichend.

Schließlich soll noch die Mehrfachstreuung mit mehreren inelastischen Prozessen behandelt werden. Für niederenergetische Verlustspektren wird, wie oben erwähnt, auf Doppelstreuungsprozesse korrigiert. Auch Rumpfspektren können durch zusätzliche Anregung eines Plasmons verfälscht werden. Dies wirkt sich bei den hier verwendeten Probendicken nur wenig und hauptsächlich erst etwa 10-30 eV oberhalb der Absorptionskante aus. Eine Korrektur wäre daher z.B. für NEXAFS (= near-edge XAS fine-structure) nötig, konnte aber in dieser Arbeit vernachlässigt werden. Zuletzt ist noch der bei Rumpfspektren vorhandene, energieabhängige Untergrund u.a. durch Mehrfachstreuung entstanden. Es handelt sich um z.T. mehrfache Plasmonenanregungen, auch tieferliegende Rumpfanregungen tragen bei. Diese Prozesse erzeugen einen, in einem Energiebereich von ca. 20 eV (520-540 eV) in hinreichender Näherung linear von der Energie abhängigen Untergrund, dessen Intensität und Energieabhängigkeit von Probe zu Probe variiert und auch vom eingestellten Impulsübertrag abhängt. Dieser Untergrund ist in allen in dieser Arbeit gezeigten O 1s-Rumpfspektren an den Bereich vor der Absorptionskante (z.B. 520-526.4 eV) angefügt und abgezogen.

3. Experimentelles

3.1 Probenpräparation von Bulkproben

Im System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ wurden polykristalline Proben untersucht, die in Zusammenarbeit mit der Materialpräparationsgruppe des INFP (D. Ewert und P. Adelman) hergestellt wurden. Die Ausgangssubstanzen waren La_2O_3 , SrO und CuO , die in den jeweiligen Verhältnissen in Pulverform gemischt wurden und sowohl von Hand als auch mittels einer Kugelmühle vermischt und homogenisiert wurden. Dieses Pulver wurde in Pelletform gepreßt (d.h. in Zylinderform mit ca. 1 cm Durchmesser und 1 - 3 mm Höhe) und in einem Rohrofen bei 1 atm O_2 gesintert. Der Rohrofen wurde typischerweise von Zimmertemperatur mit 20 K/min auf 950 °C hochgeheizt, dort 12 Stunden konstant gehalten, anschließend auf 1050 °C geheizt und 6 Stunden konstant gehalten. Dann folgte eine Abkühlung auf eine Temperatur von 950 °C, die 50 Stunden gehalten wurde. Danach kühlte der Ofen aus und die Proben wurden aus dem kalten Ofen entnommen. Die Proben wurden mittels Röntgenstreuung auf Fremdphasen untersucht und das T_c mittels einer Messung der magnetischen Suszeptibilität (Abschirmsignal) gemessen. Dabei zeigte sich eine zunehmende Mehrphasigkeit für $x > 0.2$, die sich auch in einer Streuung der an verschiedenen Brocken gemessenen T_c -Werte zeigte. Die hochdotierten Proben sowie weitere Verbindungen wurden nach in der Literatur veröffentlichten Rezepten hergestellt, so La_2CuO_4 /106/, $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4-y}$ /107/, $(\text{La}_{1.15}\text{Gd}_{0.70})\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ /108/, $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ und $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$. Die Einkristalle, an denen in dieser Arbeit gemessen wurde, kamen aus der Universität Karlsruhe (G. Müller-Vogt, La_2CuO_4), aus Japan (Y. Hidaka, La_2CuO_4 , $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$), aus China (Y.F. Yan, Z.X. Zhao, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ /109/), aus Regensburg (D. Hahn, K.F. Renk, H.H. Otto et al., $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ /110/), aus Tokyo (S. Uchida, Nd_2CuO_4), aus Zürich (Kaldis, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$), aus Stuttgart (B. Gegenheimer = B. Nick, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /111/) sowie vom Institut für Technische Physik, KfK (Th. Wolf, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /112/). Ferner wurden im INFP/KfK gesputterte einkristalline Filme untersucht (X.X. Xi, J. Geerk, et al., $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /113/).

3.2 Herstellung dünner Schichten

Für EELS in Transmission benötigt man etwa 1000 Å dicke, freitragende Proben mit einer Fläche von mindestens 0.001 mm² bis 1 mm². Es wurden drei Verfahren verwendet, um solche Proben herzustellen:

1) Mit einem Ultramikrotom lassen sich, wie es z.B. in der Biologie üblich ist, Dünnschnitte mit einer Dicke von einigen 100 Å bis zu einigen µm herstellen. Da im Gegensatz z.B. zu organischen Substanzen die HTSL extrem hart sind, muß ein Diamantmesser verwendet werden, und auch dieses wird sehr schnell stumpf. Abbildung 3.2.1 zeigt schematisch den Schneidevorgang. Die Schneide des Diamantmessers wird von einer Flüssigkeit benetzt und die zu schneidende Probe langsam (etwa 1 mm/s) von oben nach unten am Messer vorbeigeführt. Das Messer trennt die obersten etwa 1000 Å der Probe ab, die nach einem Knick von etwa 45 Grad, sofern sie zusammenhängend bleiben, auf der Flüssigkeitsoberfläche zu liegen kommen. Es liegt auf der Hand, daß die verwendete Flüssigkeit, insbesondere die Oberflächenspannung, sowohl die Benetzung der Schneide als auch das Schwimmvermögen der Probe bestimmt. Ferner darf die Flüssigkeit natürlich keine chemische Reaktion mit dem geschnittenen Film eingehen. Es wurde durchweg Wasser als Flüssigkeit

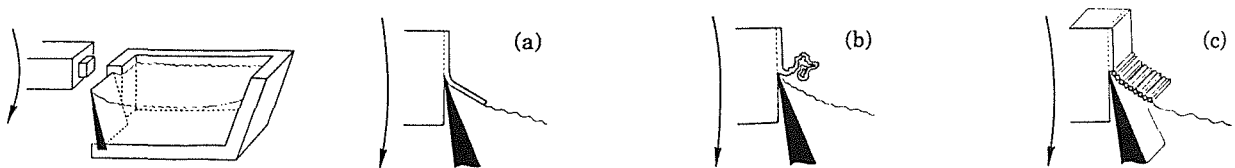


Abbildung 3.2.1 :

(a) Ein Querschnitt durch ein Ultramikrotom: links ist die Probe auf dem Arm des Mikrotoms befestigt und wird langsam von oben nach unten bewegt. Sie wird dann etwas zurückgezogen, hochgeführt und eine genau definierte Strecke mehr wieder vorgeschoben. Die Probe trifft auf die Schneide des Diamantmessers, welche einen dünnen Film abtrennt. Dieser schwimmt nun auf der Flüssigkeit, mit der der Trog gefüllt ist, auf, und kann gefischt werden. (b) zeigt eine Folge z.B. zu niedrigen Flüssigkeitsstandes oder ungenügender Benetzung der Schneide: der dünne Film faltet sich zu einem Knäuel zusammen. (c) Etwas übertrieben ist hier ein Ziehharmonika-ähnliches Gebilde aus "Stäbchen" gezeigt, welches bei Schnitten von Einkristallen zu einem Mosaikspread von etwa 20 Grad Breite führte.

verwendet, das zum Teil durch Zugabe sehr geringer Mengen NH_3 etwas alkalisch gemacht wurde. Außerdem wurde in schwierigen Fällen die Probe vor dem Schneidevorgang mit Heptan benetzt, um den Zusammenhalt der geschnittenen Folie zu verbessern. Trotzdem ergeben sich aus den meisten Schnitten, wie auch in Abbildung 3.2.1(b) gezeigt, keine zusammenhängenden dünnen Filme. Ferner zeigt sich häufig bei Schnitten an Einkristallen eine "Stäbchen-Struktur" (Abbildung 3.2.1 (c)), d.h. der Film besteht etwa aus vielen länglichen Stäbchen mit Dimensionen von größenordnungsmäßig $1000 \text{ \AA} \cdot 1 \text{ \mu m} \cdot 100 \text{ \mu m}$, die um eine Achse parallel zur Schneide des Diamantmessers zueinander verkippt sind. Natürlich ist dieses Bild noch zu einfach, es treten, wie man an der im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) aufgenommenem Abbildung 3.2.2 sieht, kompliziertere Fetzen auf. Die länglichen Strukturen sieht man sowohl im realen (Abbildungen 3.2.2 und 3.2.4), als auch im reziproken Raum (Abbildung 3.2.3 im TEM sowie im EELS gewonnene Elektronenbeugungsergebnisse). Es zeigen sich scharfe Reflexe in der Richtung parallel zur Schneide des Messers, aber eine Verschmierung in der dazu senkrechten Ebene. Diese Verteilung der Kristallite (Mosaik-spread) in den "einkristallinen" EELS-Proben muß bei richtungsabhängigen Messungen

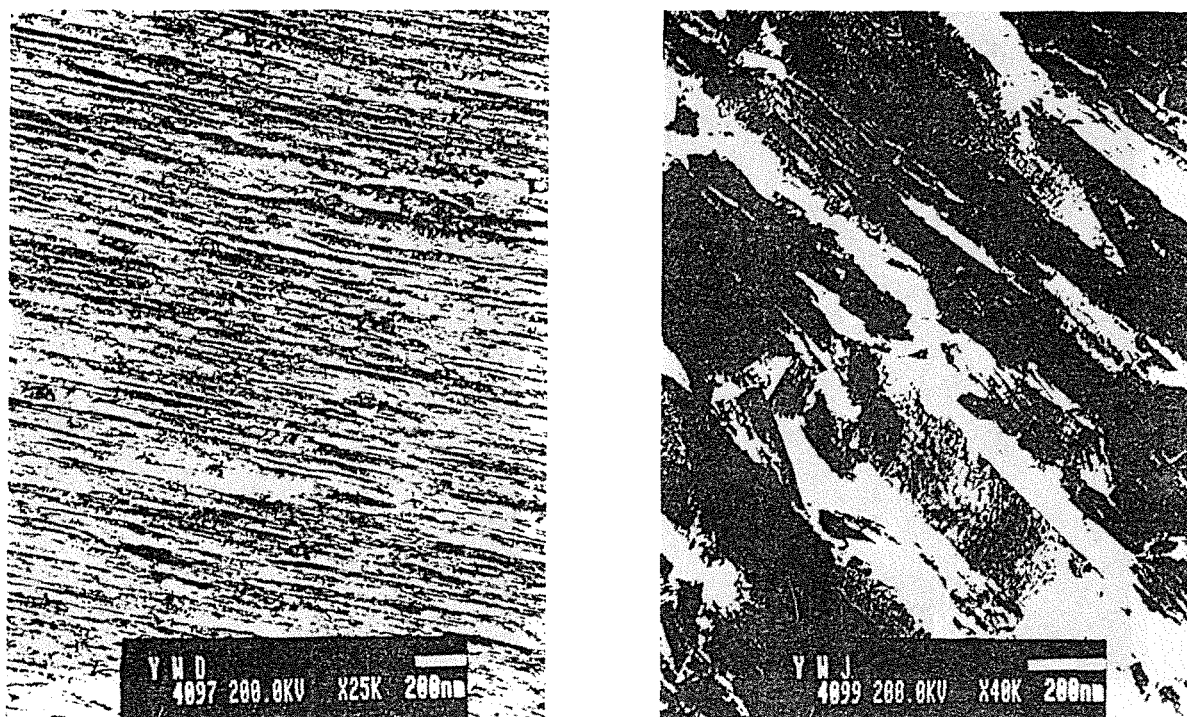


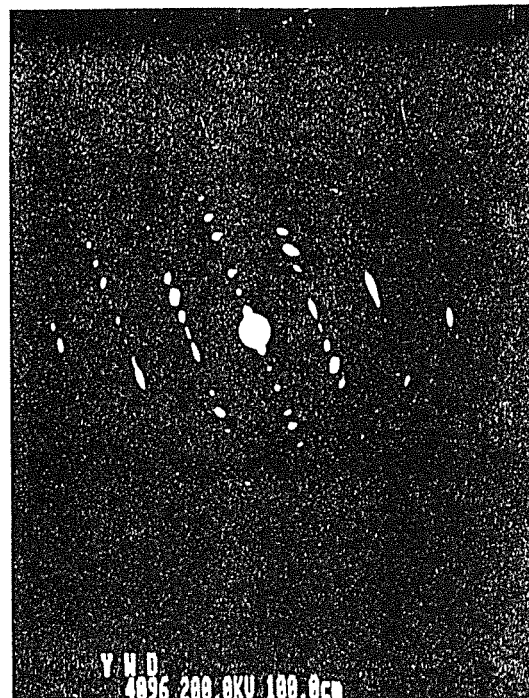
Abbildung 3.2.2:

TEM-Aufnahmen einer mit dem Ultramikrotom geschnittenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht. Es sind Löcher sichtbar, und auch das lose Zusammenhängen der einzelnen "Flocken", aus denen die Probe besteht. Diese länglichen "Flocken" entsprechen den oben gezeigten "Stäbchen"/[114].

korrigiert werden. Schließlich werden die Proben von der Flüssigkeitsoberfläche auf Standardelektronenmikroskopienetzchen gefischt, auf denen sie trocknen (und dabei meist rissig werden und größtenteils herunterfallen). Abbildung 3.2.4 zeigt eine sehr gute Probe (einkristallines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Die Netzchen werden nun in die EELS-Probenhalter montiert (Abbildung 3.2.4). Einkristalle der HTSL haben meist die (a,b)-Ebene als große Kristallfläche und sind in c-Richtung wesentlich dünner. Daher wird üblicherweise von einer großen (a,b)-Fläche geschnitten, so daß eine Ebenen-Richtung (parallel zur Schneide) gut erhalten bleibt, jedoch die c-Richtung etwas mit der anderen Ebenen-Richtung gemischt wird. Schneidet man jedoch eine (a,c)-Fläche entlang der a-Achse, d.h. mit der Schneide parallel zur c-Achse, so wird nur die a- mit der b-Achse gemischt, die sowieso recht ähnliche Spektren ergeben (bei $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen, nicht bei unverzwilligtem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$). Ein weiterer Vorteil dieser Geometrie ist, daß die c-Achse anhand des (002)-Reflexes unzweifelhaft orientiert werden kann, während andernfalls (100) und (101), bzw. (110) und (103)-Reflexe mit der Impulsauflösung des EELS-Spektrometers kaum zu trennen sind.



(a)



(b)

Abbildung 3.2.3:

Beugungsaufnahmen im TEM zeigen bei Betrachtung kleiner Bereiche ein annähernd einkristallines Bild (a), an anderen Stellen aber in einer Richtung scharfe Reflexe, die in der dazu senkrechte Richtung verwaschen sind [114].

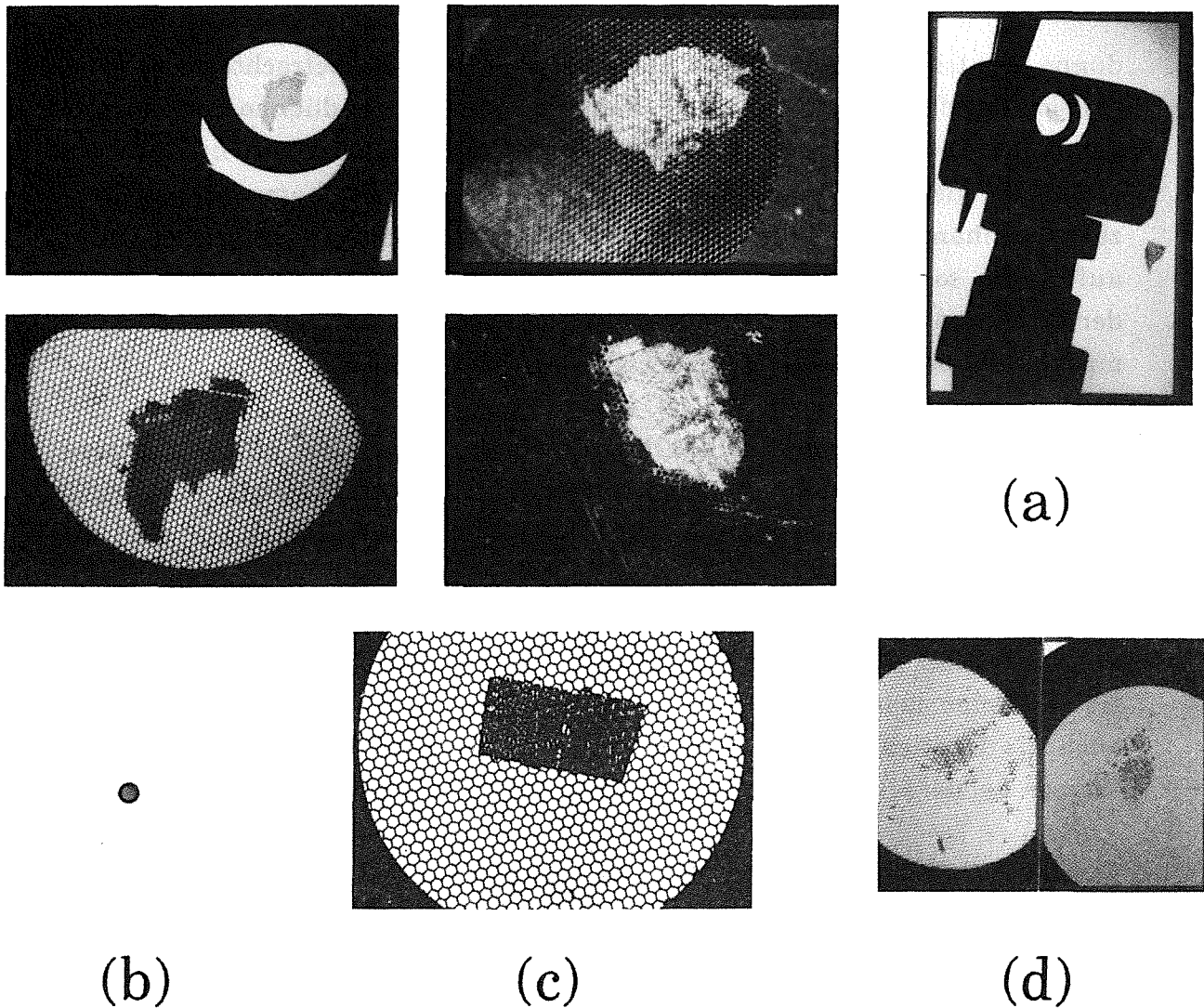


Abbildung 3.2.4:

(a) Fotos einer La_2CuO_4 -Probe im Durchlicht, Auflicht und im Probenhalter.

(b) Ein Netzchen im Originalmaßstab.

(c) Eine sehr gute $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Probe.

(d) Proben, bei denen der größte Teil eines Schnittes heruntergefallen ist, die aber gerade noch ausreichende Zählraten für Kantenspektren liefern.

2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Einkristalle besitzen eine sehr leichte Spaltbarkeit zwischen den BiO-Ebenen, die etwa der des Graphits gleichkommt. Daher lassen sich sehr elegant dünne Schichten herstellen: Ein Klebestreifen (TESA-Film) wird auf einen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Einkristall aufgedrückt und vorsichtig abgezogen. Dabei bleibt eine dünne Schicht, meist etliche Mikrometer dick, am Klebestreifen hängen. Auf diese Schicht wird ein neuer Klebestreifen aufgedrückt und abgezogen, so daß nun auf beiden Streifen eine etwas dünnere Schicht klebt. Nach einigen Wiederholungen dieses Verfahrens ergibt sich eine genügend

dünne, fast transparente Schicht. Sie sollte, im Mikroskop betrachtet, eine etwa goldene Interferenzfarbe aufweisen. Falls die Fläche dieser dünnen Schicht groß genug ist, kann man sie mit CHCl_3 vom Klebestreifen ablösen und auf ein Netzchen fischen. Man kann sogar einen etwa homogen dicken, zusammenhängenden Film auf ein Loch mit 0.1 bis 0.4 mm Durchmesser aufbringen, so daß man eine ideale EELS-Probe ohne Löcher bekommt. Diese Art der Probenpräparation ist nur mit $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ möglich, und man bekommt auch nur Proben, bei denen die Filmebene die (a,b)-Ebene ist.

3) Die Herstellung dünner HTSL-Filme auf einem Substrat z.B. mittels Sputtern ist eine etablierte Technik /113/. Diese Schichten, meist auf SrTiO_3 oder MgO , lassen sich jedoch nicht zerstörungsfrei von der Unterlage befreien, und die üblicherweise für EELS-Filme verwendeten Substrate wie etwa NaCl -Einkristalle halten die zum Sputtern nötigen Temperaturen von etwa 800°C nicht aus. CaO als Substrat ermöglichte jedoch sowohl eine gute Qualität an HTSL-Filmen (zumindestens $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, nicht so gut $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) als auch die Möglichkeit des Ablösens von dem Substrat in leicht alkalischem Wasser. Letzteres gelang mit $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ nie, mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ öfter.

In allen drei Fällen hatte der HTSL-Film innigen Kontakt mit einer Flüssigkeit. Die Unschädlichkeit dieser Prozedur läßt sich z.B. aus der Beobachtung des supraleitenden Übergangs eines abgezogenen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Filmes sowie eines geschnittenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmes in induktiven Messungen ersehen. Auch veröffentlichte Untersuchungen deuten auf eine gute Stabilität in leicht alkalischem Wasser hin /115/. Ferner ist auch die Elektronenbeugung in situ im EELS-Spektrometer ein fast immer verwendetes Verfahren zur Kontrolle der Probe. Als Ausblick soll noch die Möglichkeit des Ablösens von Sputterschichten von einem Au- oder Pt-Substrat durch Amalgam-Bildung mit Hg erwähnt werden, sowie die Idee einer kontrollierten, elektrochemischen Dünnung mittels einer computergesteuerten, beweglichen Elektrode und der Kontrolle der lokalen Dicke z.B. mittels optischer Absorption /116/. Eine kontrollierte Ätzung von Hand, d.h. ohne den Einsatz einer intelligenten Steuerung und lokalen Dickenkontrolle, habe ich einige Zeit versucht, jedoch keine Filme mit Dicken unter einigen Mikrometern erhalten. Dies liegt nicht zuletzt an der schnelleren Materialabtragung in (a,b)-Richtung im Vergleich zur c-Richtung, so daß ein winziges Loch in der zu ätzenden Fläche, welches etwa durch eine Schwachstelle des Kristalls entstehen kann, in kürzester Zeit zu einer Auflösung des gesamten Kristalls führt. Daher ist eine gezielte Ätzung, etwa durch eine Elektrodenspitze, nötig.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, besteht die Möglichkeit, bereits geschnittene Proben im Vakuum des Spektrometers zu tempern. Dies wurde ausgenutzt, um in Schnitten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ bzw. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ den O-Gehalt zu erniedrigen. Es konnten Proben mit einer Stöchiometrie nahe bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ dargestellt werden.

3.3 Zum Spektrometer

Im Transmissions-EELS-Spektrometer im KfK werden Elektronen mit einer Energie von 170 000 eV durch die Probe (ein etwa 1000 Å dünner, freistehender Film) geschossen. Diese schnellen Elektronen werden beim Durchgang durch die Probe gestreut und geben dabei Energie und Impuls an die Probe ab. Unter Verwendung von monochromatischen Elektronen läßt sich die übertragene Energie durch eine Energieanalyse der transmittierten Elektronen messen. Der Impulsübertrag auf die Probe führt zu einer wegen der hohen Einfallenergie kleinen Änderung der Flugrichtung um üblicherweise weniger als 0.1 Grad. Durch eine Änderung des Strahlengangs (4 Ablenkplattenpaare) lassen sich nun transmittierte Elektronen nachweisen, die einen bestimmten Impuls an die Probe übertragen haben. Alle angelegten Spannungen werden von einem Rechner gesteuert, und so kann durch eine Variation der für die nachzuweisenden Energie- und Impulsüberträge zuständigen Netzgeräte die Streuwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Energie- und Impulsübertrag gemessen werden. Durch eine aufwendige Elektronenoptik (z.B. Zoom-Linsen und eine variable Passenergie) lassen sich die Energie- und Impulsauflösung von 0.1 eV bis 0.6 eV bzw. 0.04 \AA^{-1} bis 0.3 \AA^{-1} variieren. Dabei beträgt der Strahlstrom am Ort der Probe etwa 15 bis 2000 nA.

Abbildung 3.3.1 zeigt eine Funktionsskizze und Abbildung 3.3.2 den Aufbau des Spektrometers. Die Probe wird mittels einer Schleuse (Sl) eingeschleust oder kann in der Probenpräparationskammer (PP) präpariert werden. In diesen Kammern befindet sich, wie im ganzen Spektrometer, ein Ultrahochvakuum (UHV) von etwa 10^{-10} torr (10^{-15} Pa). Die Proben können im UHV von der Meßposition (P) mittels einer Transferstange (Tr) in die verschiedenen Kammern geschoben werden. Ein Anlassen der Proben im UHV kann in der Ofenkammer (O) erfolgen, ohne daß die Probe dazu das UHV verlassen muß. Es können Temperaturen bis zu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. In geringerem Ausmaß ist auch eine Variation der Proben temperatur während der Messung von etwa 10 K (He-Kühlung) bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich. Die Elektronenoptik wird durch die Netzgeräte N_M und N_A und Ablenkplatten (AP) kontrolliert, die durch Lichtleiter (LL) mit dem

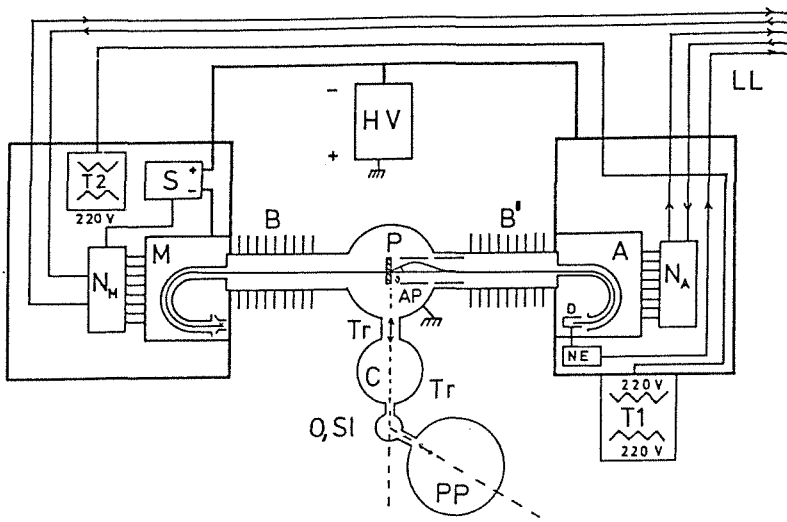


Abbildung 3.3.1:
 Funktionsskizze des
 EELS-
 Spektrometers.
 Monochromator (M)
 und Analysator (A)
 liegen auf
 Hochspannung
 (HV), während die
 Probe (P) auf
 Erdpotential liegt.

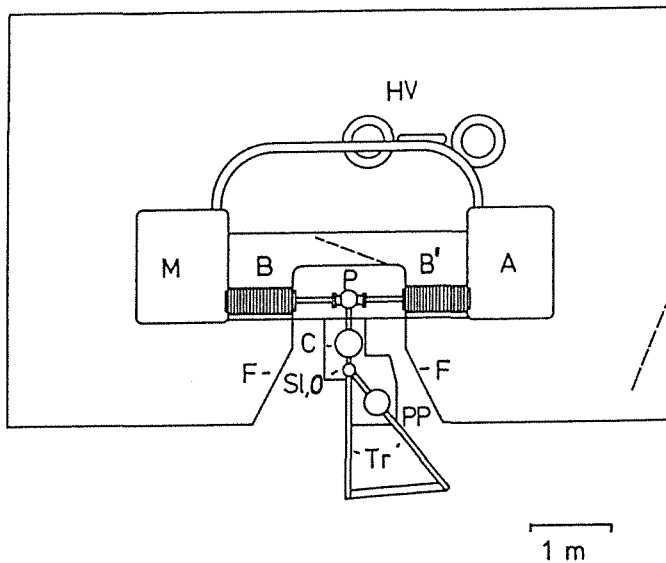


Abbildung 3.3.2:
 Aufbauplan des
 Spektrometers.

Rechner verbunden sind. Die Beschleunigung der aus der geheizten Kathode (C) ausgetretenen und im Monochromator (M) energiewahlgewählten Elektronen auf 170 000 eV erfolgt schrittweise durch die Hochspannung (HV) im Beschleuniger (B) und nahezu symmetrisch dazu die Abbremsung nach der Transmission durch die Probe im Verzögerer (B'). Dabei werden die Elektronen um die Spannung S mehr beschleunigt als abgebremst, was die an die Probe übertragene Energie ausgleicht. Der Nachweis der durch den Analysator (A) energiewahlgewählten Elektronen erfolgt im Detektor (D), der mittels einer Nachweiselektronik (NE) als Strommesser oder Elektronenzähler geschaltet werden kann. Die Versorgung der Netzgeräte, die auf hohem Potential liegen, erfolgt über Trenntransformatoren (T1 und T2). Ein Faradayscher Käfig (F) umgibt den auf

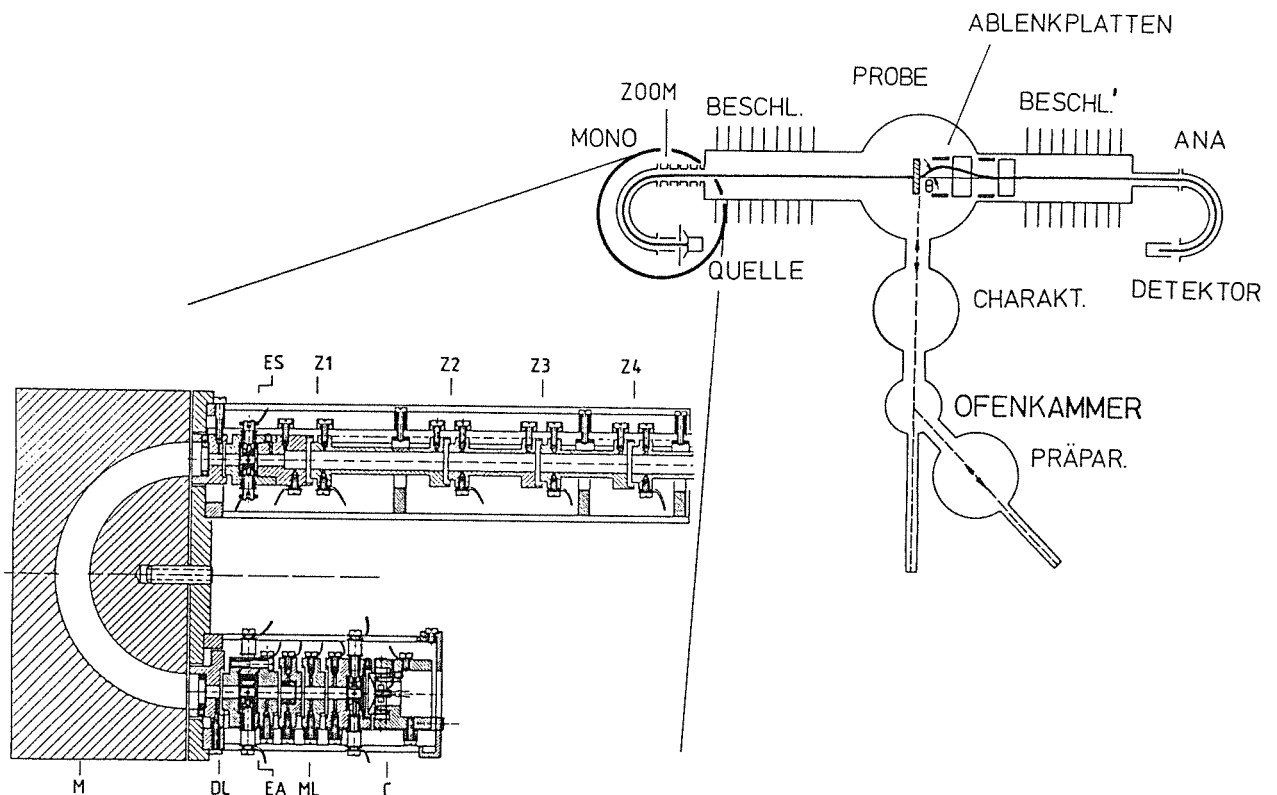


Abbildung 3.3.3 :

Monochromator mit vor- und nachgeschalteter Elektronenoptik, ohne Beschleuniger.

Hochspannung liegenden Teil des Spektrometers, auch zum Schutze des Spektroskopikers vor seinem Spektrometer.

Monochromator und Analysator sind als Halbkugelschalen aufgebaut (Abb. 3.3.3). Der von der Kathode C austretende Elektronenstrahl wird mit den Linsen ML auf eine Blende EA abgebildet. Diese Blende wirkt als virtuelle Eingangsblende der Monochromator-Halbkugel: sie wird mit einer 10:1 Übersetzung (DL) auf den Eingang der Halbkugel abgebildet. Diese virtuelle Blende hat gegenüber einer realen Blende am Eingang zur Halbkugel den Vorteil, daß die Elektronen beim Passieren der Blende wesentlich schneller sind. Dadurch werden Raumladungseffekte verringert. Solche Raumladungseffekte (Boersch-Effekt) können zu einer Verschlechterung von Impuls- und Energieauflösung und einer Verringerung des Strahlstromes führen. Die Bahn der Elektronen im Zwischenraum zwischen den Halbkugelschalen wird durch die kinetische Energie der Elektronen (die Pass-Energie, d.h. etwa der Mittelwert der an der äußeren und inneren Halbkugelschale angelegten Spannungen) und der zwischen den Halbkugelschalen angelegten Spannung bestimmt. Der Radius r der Kreisbahn, die die Elektronen zwischen den Halbkugelschalen beschreiben, ist in erster Näherung durch

Name des Strahlengangs ("File")	Strahldurchmesser am Ort der Probe	Energieauflösung	Impulsauflösung	Strom am Ort der Probe	transmittierter Strom
K30	0.1 mm	0.7 eV	0.3 Å ⁻¹	2000 nA	190 nA
E400	-	0.4 eV	0.20 Å ⁻¹	500 nA	80 nA
K10	-	0.2 eV	0.15 Å ⁻¹	120 nA	30 nA
K1	1.5 mm	0.18 eV	0.04 Å ⁻¹	120 nA	8 nA

Tabelle 3.3.1:

Die verwendeten Strahlparameter, d.h. der Strahldurchmesser am Ort der Probe, Energie- und Impulsauflösung, und der durch Monochromator und Analysator (ohne Probe) transmittierte Strom. Alle Angaben sind nur grobe Werte, sie ändern sich im Laufe der Zeit geringfügig, und auch die Strahlengänge bedürfen von Zeit zu Zeit einer Kontrolle.

$$(3.3.1) \quad r = \frac{2 E_{kin}}{e |E|}$$

gegeben. Dabei ist E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen, e deren Ladung und E die elektrische Feldstärke auf der Bahn des Elektrons, die von der zwischen Außen- und Innenhalbkugel angelegten Spannung abhängt. Bei einem von Ein- und Austrittsblenden begrenzten Strahlverlauf mit $r = R \pm dr$ ergibt sich eine Energieauflösung von

$$(3.3.2) \quad \frac{dr}{dE} = \frac{r}{E_{kin}} \quad \text{oder} \quad \frac{dE}{E_{kin}} = \frac{dr}{r} \quad \text{oder} \quad dE = E_{kin} \frac{dr}{r}$$

Die relative Energieauflösung bezogen auf die Passenergie E_{kin} ist also durch die Geometrie bestimmt. Je kleiner die kinetische Energie der Elektronen ist, um so besser ist die Energieauflösung. Raumladungseffekte verschlechtern die Energieauflösung wieder. Dieser Boersch-Effekt wirkt sich bei niedrigen Passenergien besonders stark aus. So läßt sich z.B. durch eine Verringerung des Strahlstroms die Energieauflösung von 0.18 eV auf 0.1 eV verbessern. Am Ausgangsschlitz des Monochromators ("ES" in Abbildung 3.3.3) steht nun ein Strahl monochromatischer Elektronen zur Verfügung. Durch die nachgeschaltete Elektronenoptik (Zoomlinsen Z1 bis Z4 und Beschleuniger B) wird ein Bild dieses Schlitzes am Ort der Probe (P) erzeugt. Die Vergrößerung dieser Abbildung ist durch die an die Zoomlinsen angelegten Spannungen gegeben und kann in weiten Bereichen verändert werden. Dadurch lassen sich Strahldurchmesser von ca. 0.1 mm bis ca.

2 mm am Ort der Probe einstellen. Nach dem Satz von Liouville (Konstanz des Phasenraumvolumens unter konservativen Kräften) ist die räumliche Ausdehnung des Strahls umgekehrt proportional zu seiner Ausdehnung im reziproken Raum, d.h. zur Impulsunschärfe. Je größer der Strahldurchmesser, desto parallel fliegen die Elektronen und desto besser ist die Impulsauflösung. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Strahlparameter gibt Tabelle 3.3.1. Weitere Einzelheiten sind in /95/ beschrieben.

3.4 Meßablauf

Die Netzgeräte, die die Elektronenoptik bestimmen, werden von einem DG-Rechner (Nova 4 bzw. Eclypse) eingestellt. Die Software erlaubt es, jede Spannung einzeln einzustellen, oder aber z.B. die Spannungen einer vorgegebenen Menge von Netzgeräten so zu variieren, daß die am Detektor empfangene Stromstärke maximal wird. Das eigentliche Meßprogramm variiert in einer vorzugebenden Weise die Spannungen, die einem Energieverlust, einem Impulsübertrag (q_{\perp}) oder einer Variation des Winkels des Impulsübertrags (in der Ebene senkrecht zum Elektronenstrahl) entsprechen. Dabei wird in einem "Sweep" z.B. das Energieverlust-Intervall 520 bis 540 eV Verlustenergie in 200 Intervallen, d.h. 201 Meßpunkten mit jeweils z.B. einer Sekunde Meßzeit auf- und abwärts überstrichen. Die Zählrate bei einer solchen Messung an polykristallinen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Proben mit einer Energieauflösung von 0.4 eV lag typischerweise bei etwa $U = 200$ Hz bei 520 eV und etwa 250 Hz bei 533 eV Energieverlust. Ersteres liegt noch unter der O1s-Absorptionskante und wird als Untergrund abgezogen. Dieser Untergrund ist auf niedriger liegende Kanten zurückzuführen, wobei Mehrfachstreuungen eine erhebliche Rolle spielen. Daher ist dieser Untergrund von der Probendicke abhängig und variiert von Probe zu Probe. Er wird in geeigneter Weise durch eine einfache (z.B. lineare) Funktion angepaßt und von dem gemessenen Spektrum abgezogen, so daß das verbliebene Spektrum die O1s-Absorptionskante darstellt. Im obigen Beispiel führt der Untergrund also zu einer Zählrate von etwa 200 Hz, während die O1s-Absorptionskante etwa $K = 50$ Hz (250 Hz – 200 Hz Untergrund) liefert. Will man die statistischen Fehler (F) z.B. kleiner als 1% der Kantenhöhe K halten, so ist eine Vielzahl S von Sweeps nötig:

$$(3.4.1) \quad F^2 S = U + K$$

Für $F = 0.01 K$ braucht man folglich

$$(3.4.2) \quad S = 10000 \frac{U+K}{K^2} \approx 10000 \frac{U}{K^2}$$

in unserem Beispiel mit zwei Sekunden Meßzeit pro Sweep und Verlustenergie (Hin- und Rück sweep) 400 Sweeps. Bei 201 Meßpunkten bedeutet dies etwa 45 Stunden Meßzeit. Bei solch langen Meßzeiten ist eine Kontrolle auf Strahlenschäden unerlässlich. Sie erfolgt üblicherweise durch einen Vergleich etwa der ersten mit den letzten 20 Sweeps. Auch Braggpektren oder niederenergetische Verlustspektren, insbesondere das Plasmon der freien Ladungsträger bei etwa 1 eV, kann als Kontrolle verwendet werden. Die Eichung des Verlustenergienullpunkts erfolgt beim "Laden des Meßfiles", d.h. Einstellen einer elektronenoptischen Konfiguration, durch eine Variation der für den Energieverlust zuständigen Netzgeräte. Dazu wird die Probe aus dem Strahlengang entfernt und der am Detektor eintreffende direkte Strahl maximiert. Diese Eichung geschieht vor jeder Meßreihe und kann natürlich jederzeit überprüft werden. Der Nullpunkt bleibt auch nach einer mehrtägigen Meßreihe innerhalb der Nachweisgrenze von etwa 0.02 eV konstant. Der Nullpunkt des Impulsübertrags q_{\perp} wird durch eine Variation der seitlichen Ablenkeinheiten vor und nach der Probe erreicht. Dabei wird ausgenutzt, daß die Wahrscheinlichkeit, beim Durchgang durch die Probe ein Volumenplasmon anzuregen, also einen Energieverlust von z.B. 30 eV zu erleiden, bei $q_{\perp} = 0$ maximal ist. Es wird mit der Probe im Strahlengang die Anzahl der Elektronen mit einer Verlustenergie von z.B. 30 eV maximiert. Außer der Eichung des Impulsnullpunkts wird dabei auch derjenige Bereich der Probe zur Messung ausgewählt, der die höchsten Zählraten liefert. Durch eine automatische Wiederholung dieser Eichung etwa alle 1-2 Stunden während einer Meßreihe wird so auch ein Weglaufen des Strahls von der Probe vermieden. Dieses relativ häufige Nachstellen der seitlichen Ablenkeinheiten ist ratsam, weil eingestreute Magnetfelder, wie sie z.B. von anderen Experimenten oder von vorbeifahrenden LKW verursacht werden, eine seitliche Ablenkung des Strahls bewirken können. Es ist zu bedenken, daß eine Ablenkung des Strahls um 0.05 Grad, was etwa der Impulsübertrags-Halbwertsbreite von 0.2 \AA^{-1} entspricht, schon durch ein Magnetfeld von 10 mG (10^{-6} T), welches auf eine Länge von einem Meter wirkt, erreicht werden kann. Außerdem können auch Erschütterungen oder Temperaturschwankungen zu einer Änderung des Strahlverlaufs führen. Eine Energieänderung der Elektronen wird durch diese Störungen nicht verursacht, so daß der Energienullpunkt nicht neu geeicht zu werden braucht. Ohne größere äußere Störungen (d.h. an Wochenenden) ist das Spektrometer erstaunlich stabil; so änderte sich der Strahlverlauf z.B. während einer Wochenendmessung, bei der die Software zum automatischen Nacheichen des Impulsübertragnullpunkts ausgefallen war, so wenig, daß ein Nachstellen von Hand nicht nötig war.

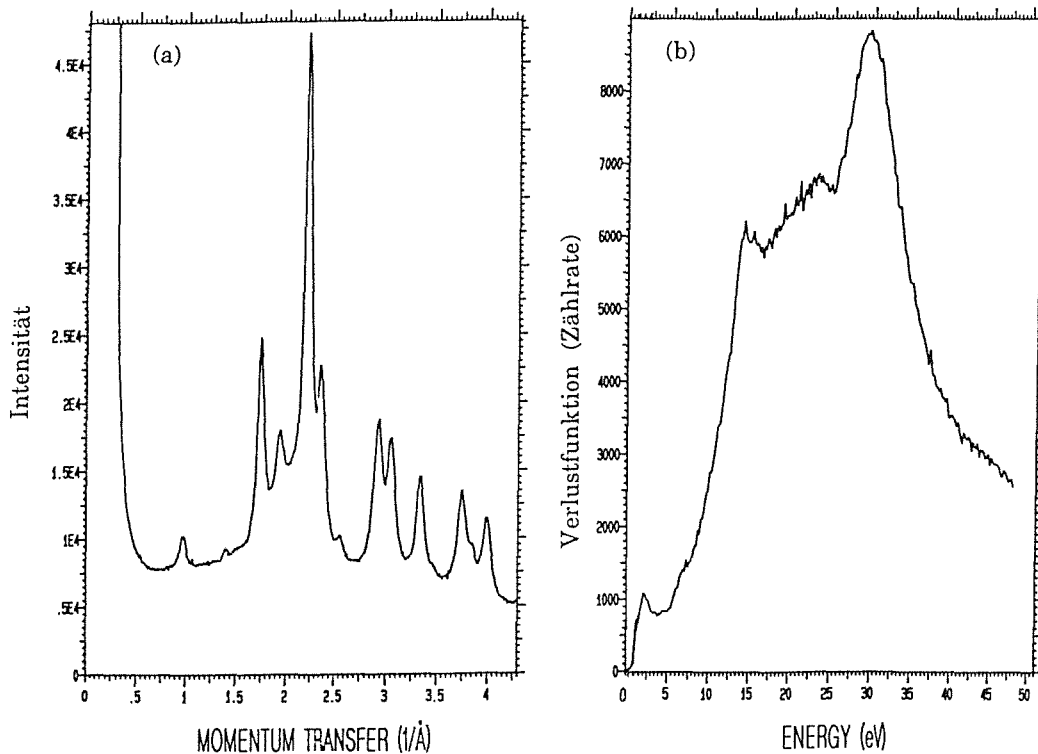


Abbildung 3.4.1:

(a) Ein typisches Braggpektrum, hier von einer polykristallinen La_2CuO_4 -Probe.
 (b) Ein typisches niederenergetisches Verlustspektrum, hier von einer polykristallinen La_2CuO_4 -Probe mit $\Delta E_{1/2} = 0.18 \text{ eV}$ und $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta q_{1/2} = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$) gemessen.

Wird eine neue Probe gemessen, so wird als erstes die Kristallstruktur mittels Elektronenbeugung kontrolliert. Da der Strahldurchmesser am Ort der Probe bei dem hochauflösenden Strahl etwa 1.5 mm beträgt, wird die ganze Probe etwa gleichmäßig gewichtet. Abbildung 3.4.1(a) zeigt ein typisches Spektrum für eine polykristalline $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Probe. Eine solche Messung dauert etwa 7 Minuten. Es schließt sich eine Untersuchung der niederenergetischen Verlustfunktion an (Abbildung 3.4.1(b)). Sind diese Messungen mit dem hochauflösenden Strahl ($\Delta E_{1/2} = 0.18 \text{ eV}$, $\Delta q_{1/2} = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$) zufriedenstellend verlaufen, so wird der für Rumpfspektren optimale Meßfile geladen ($\Delta E_{1/2} = 0.4 \text{ eV}$, $\Delta q_{1/2} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$). Dieser Strahl leuchtet meist nur einen Teil der Probe aus, so daß Absorptionskanten streng genommen nicht an demselben Stück Probe gemessen werden, das durch Elektronenbeugung charakterisiert wurde. Dies läßt sich durch eine Verkleinerung der Probe, etwa durch Abdecken mit einer Lochblende von 0.2 mm Durchmesser, vermeiden. Als Kontrolle wird mit der schlechten Energieauflösung nochmals die niederenergetische Verlustfunktion gemessen (Abbildung 3.4.2(a)), sowie im Bereich zwischen 275 eV und 300 eV Verlustenergie nach C-Verunreinigungen gesucht (Abbildung 3.4.2(b)). Aus der niederenergetischen

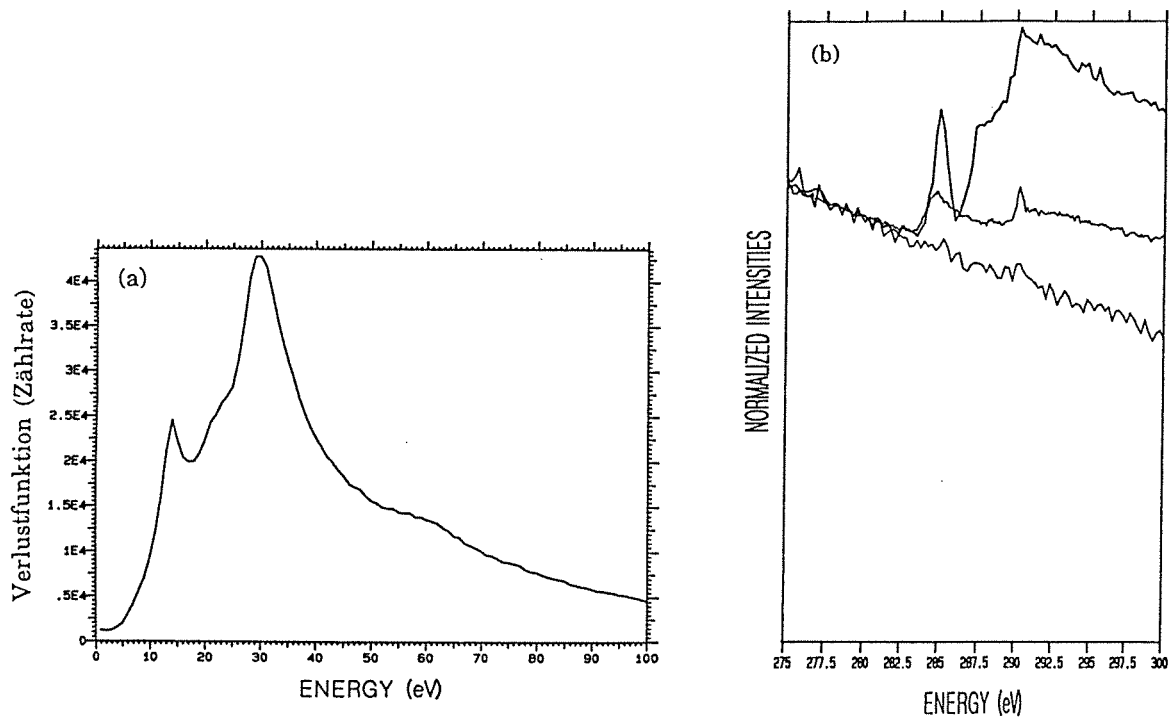


Abbildung 3.4.2:

(a) Ein typisches Verlustspektrum, hier von einer polykristallinen La_2CuO_4 -Probe mit $\Delta E_{1/2} = 0.4 \text{ eV}$ und $\Delta q_{1/2} = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Wegen der schlechten Impulsauflösung des Strahls wurde ein Impulsübertrag von 0.6 \AA^{-1} gewählt. Mehrfachstreuungsprozesse sind aus dem Verlauf zu hohen Verlustenergien hin (50-80 eV) abzuschätzen.

(b) Energieverlustspektren verschiedener La_2CuO_4 -Proben im Bereich 275 bis 300 eV Verlustenergie (C1s-Absorptionskante). Es ist eine Probe ohne und zwei mit unterschiedlich starken C-Verunreinigungen gezeigt.

Verlustfunktion läßt sich die Mehrfachstreuwahrscheinlichkeit bzw. Dicke der Probe abschätzen. Eine zu dicke Probe könnte die Absorptionskanten durch Mehrfachstreuung verfälschen.

Eine absolute Messung der Streuwahrscheinlichkeit bzw. der Funktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$ ist nicht möglich gewesen, da sowohl die Dicke als auch die Größe der Proben bei weitem nicht genau genug bekannt waren. Ein erheblicher Teil des direkten Strahls ging an der Probe bzw. an deren Bruchstücken (siehe Abbildung 3.2.2) vorbei, so daß eine Abschätzung der Streuwahrscheinlichkeit aus dem Intensitätsverhältnis gestreuter Strahl zu nicht-gestreutem Strahl hinsichtlich der Mehrfachstreuwahrscheinlichkeit nicht möglich war. Daher erfolgte eine Normierung von $\text{Im}(-1/\epsilon)$ für die niederenergetischen Verlustspektren durch eine Anpassung an optische Daten mittels der Beziehung

$$(3.4.3) \quad \operatorname{Re} \left| \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}=0, \omega=0)} \right| = \frac{1}{n^2}$$

wobei n der optisch gemessene Brechungsindex ist. Bei den Kantenspektren wurde auf eine absolute Normierung verzichtet. Es wurde jedoch vor allem für Messungen an n -dotierten Cupraten die Meßsoftware so abgeändert, daß in einem Sweep die Messung verschiedener Energiebereiche möglich ist. So wurde z.B. von M. Alexander an $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ in langwierigen Messungen die Intensität der $\text{Cu}2p$ -Absorptionslinie (bei etwa 932 eV Verlustenergie) als Funktion der Ce-Dotierung gemessen, wobei die $\text{Nd}3d$ -Linie (bei 979 eV Verlustenergie) als Referenz diente /117/. Zur Kontrolle wurden in demselben Sweep auch $\text{O}1s$ -Absorptionskanten (bei etwa 530 eV Verlustenergie) mit aufgenommen. Durch das abwechselnde Messen obiger Kanten innerhalb weniger Minuten konnten Schwankungen im Spektrometerverhalten weitestgehend reduziert werden.

3.5 Veränderungen der Probe durch Bestrahlung

Die Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen mit der Probe kann zu einer Veränderung der Probe führen. Wegen der geringen Masse der Elektronen ist eine massive Verlagerung von Atomen, wie sie etwa bei Sputterprozessen auftritt, erst bei hohen kinetischen Energien möglich. Die Schwellenenergie hierfür liegt bei etwa 120 keV. Es ist auch eine Amorphisierung der Probe denkbar. In dieser Arbeit wird viel über die Ergebnisse aus Rumpfanregungen berichtet. Die dabei zurückgelassenen Rumpflöcher werden meist durch Augerprozesse aufgefüllt, so daß letztendlich ein zweifach ionisiertes Atom zurückbleibt. Die Stabilität der Gitterstruktur in der Nähe dieses Atoms ist nun in Frage gestellt, und es sind Prozesse denkbar, die zu einer Entstehung von Leerstellen und Zwischengitteratomen führen können. Die hier untersuchten Verbindungen sind in dem im Spektrometer herrschenden Vakuum ($p = 10^{-10}$ Torr) thermodynamisch nicht stabil, sie neigen z.B. leicht zu einer Abgabe von O. Allgemein gesprochen kann die Bestrahlung mit Elektronen zu einer extremen Beschleunigung des Zerfallsprozesses der Probe im UHV führen. Die Situation ist jedoch nicht so katastrophal wie z.B. bei IPES-Messungen, bei denen nur einige wenige Å der Probe gemessen werden. Eine solche Zersetzung der Probe, d.h. ein Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts mit dem Vakuum im Spektrometer, kann auch durch eine Erwärmung der Probe beschleunigt werden. Dieses Verhalten wurde bei der Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-}$ -Proben, sowie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ aus $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ -Proben benutzt. Dabei zeigte sich, daß eine Temperatur von etwa 250 °C ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$) oder 450 °C

(YBa₂Cu₃O₇) innerhalb etwa einer Stunde zu dem gewünschten Effekt bzw. eine Temperatur von 300 °C (La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}) zu einer weitergehenden chemischen Veränderung der Probe führte. Daher soll hier kurz abgeschätzt werden, um wieviel sich eine Probe durch die Bestrahlung mit Elektronen aufheizen könnte. Damit soll nur gezeigt werden, daß die beobachteten Veränderungen in der elektronischen Struktur mancher Proben im Verlauf der Meßzeit durch eine solche lokale Temperaturerhöhung verursacht sein könnte. Dabei geht die Gestalt der Probe wesentlich ein, so daß nur eine grobe Abschätzung gegeben werden kann. Abbildung 3.5.1 zeigt einen Querschnitt durch einen Teil der Probe mit Netzchen. Dabei ist die Dicke der Probe um den Faktor 100 (!) zu dick gezeichnet. Die Wärmeleitung des Netzchens ist vergleichsweise sehr gut, und da ein Übergangswiderstand von der Probe zum Netzchen nicht bekannt ist, soll hier nur die Wärmeleitung einer dünnen, homogen geheizten Platte, die an den Rändern gekühlt wird, diskutiert werden. Die Fläche der Platte beträgt etwa 50 µm · 50 µm = 2500 µm², die Dicke 0.1 µm. Der Strahlstrom beträgt etwa 300 nA auf einer Fläche von 0.04 mm², und mit der Annahme, daß jedes transmittierte Elektron etwa 50 eV an die Probe abgibt, erhält man eine Wärmeleistung von

$$(3.5.1) \quad P = \frac{300 \text{ nA}}{0.04 \text{ mm}^2} \cdot 2500 \text{ µm}^2 \cdot 50 \text{ V} \approx 10^{-6} \text{ W}$$

Ist die Probe ein homogener Film, so daß die Wärme durchgehend zu den Rändern abfließen kann, und nimmt man eine Wärmeleitfähigkeit von 0.002 W/(mm K) /118/ an, so erhält man eine Temperaturerhöhung von etwa 3 K. Berücksichtigt man jedoch die sehr löchrige, zerfallene Struktur mancher Proben, so kann man sich eine auf 10% - 50% reduzierte, effektiv die Wärme abführende Fläche vorstellen, was zu einer Temperaturerhöhung bis zu 30 K führt. Die zu einer Schädigung der Probe nötige Größenordnung ist also nicht auszuschließen. Für die abgezogenen Bi₂Sr₂CaCu₂O₈-Filme ist eine andere Abschätzung zu verwenden, da hier von einem homogenen Film ausgegangen werden kann. Dafür war aber auch die Größe des Lochs, auf dem er lag, mit einem Durchmesser von bis zu 0.2 mm etwa um den Faktor 5 größer, so daß auch hier eine Temperaturerhöhung von bis zu 50 K nicht auszuschließen ist.

Bei allen Messungen wurde natürlich nach einer zeitlichen Änderung der elektronischen Struktur gesucht, und es wurden nur Messungen verwendet, die keine Schäden zeigten. Es zeigten sich deutliche Schäden bei manchen Proben schon nach einigen Stunden, andere konnten eine ganze Woche gemessen werden. In Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ zeigten sich die Schädigungen zuerst an einer Veränderung der Anregung des Plasmons der freien Ladungsträger, welches sich zu niedrigeren Energien verschob und abschwächte. Aber auch der niederenergetischste Teil der O1s-Anregungen zeigte frühe Änderungen. In

keinem Fall konnten Änderungen in der Elektronenbeugung beobachtet werden. Extrem zeitabhängig waren Messungen an Schnitten von La_2O_3 , welches schon beim Schneiden mit Wasser reagiert haben dürfte.

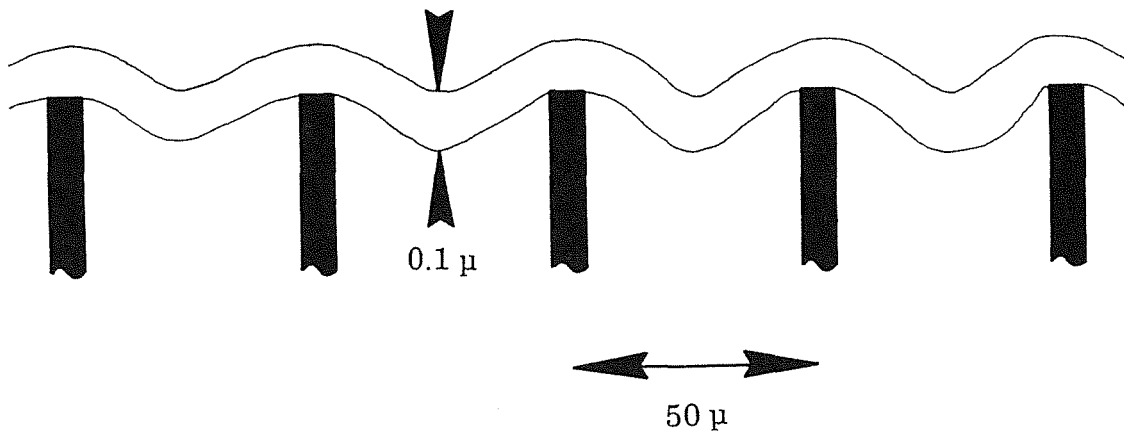


Abbildung 3.5.1:

Ein schematischer Querschnitt durch einen Teil einer Probe auf einem Netzchen. Der Maßstab senkrecht zur Filmebene ist um einen Faktor 100 (!) vergrößert.

4. O1s Rumpfanregungen im System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$: Die elektronische Struktur beim Isolator-Metall-Übergang

4.1 Eigene Ergebnisse

Abbildung 4.1 zeigt die O1s Absorptionskanten von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ und $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4+y}$ im Energiebereich von 520 bis 540 eV Verlustenergie. Ein Untergrund der Form $A + B \cdot (\text{Energie})$ wurde mittels eines least-square-fits von 520 bis 526.4 eV abgezogen. Eine alternative Anpassung von 525 bis 527.5 eV zeigt nur vernachlässigbare Unterschiede. Dieser Untergrund ist hauptsächlich auf Mehrfachstreuung zurückzuführen und variiert daher von Schnitt zu Schnitt z.B. als Funktion der Probendicke. Abbildung 4.2 zeigt die O1s Absorptionskanten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ in der Nähe der Schwellenenergie (526.5 bis 531.5 eV). Alle Spektren sind im Energiebereich von 532 bis 535 eV relativ zueinander normiert. Das unterste Spektrum stammt von mehreren Schnitten von undotiertem La_2CuO_4 , die unter Ultrahochvakuumbedingungen ($p < 10^{-7}$ torr) einige Stunden lang bei 250 °C ausgeheizt wurden.

Der steile Anstieg oberhalb ≈ 531 eV, dessen weiterer Verlauf in Abbildung 4.1 zu sehen ist, stammt im wesentlichen von O2p Zuständen, die mit La 5d und 4f Zuständen hybridisiert sind. Außer diesen, nicht in der CuO_2 -Ebene lokalisierten Zuständen können auch unbesetzte Zustände der CuO_2 -Ebene eine Rolle spielen, die aber weit von der Fermikante entfernt liegen und daher hier nicht weiter betrachtet werden. Dieser Anstieg sowie das nachfolgende Spektrum ändert sich bei

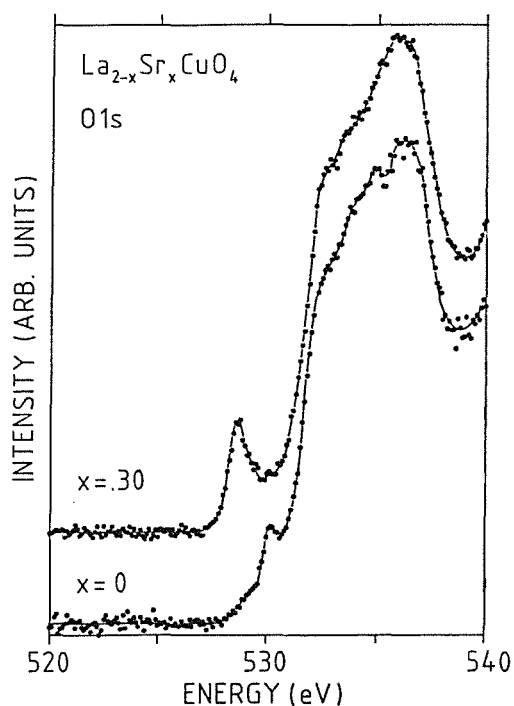


Abbildung 4.1:
O1s Absorptionskanten
von $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$
($y \approx 0.015$) und
 $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4+y}$
($y \approx -0.04$)

Dotierung nur wenig. Bei einigen angelassenen Schnitten sowie stets nach einem Anlassen bei Temperaturen oberhalb von 300 °C zeigte sich eine Verschiebung des Anstiegs zu niedrigeren Energien hin. Da Schnitte von La₂O₃, welches vermutlich durch den Schneideprozeß mit LaOH verunreinigt war, spektrale Intensität in einem ähnlichen Energiebereich zeigten, wurden diese Proben als zu stark geschädigt verworfen.

Die angelassenen La₂CuO₄ Schnitte zeigen eine Struktur vor der Hauptabsorptionsschwelle (Peak C, in Abbildung 4.2 mit C bezeichnet) bei ≈ 530.2 eV, die Schwellenenergie (Punkt halber Höhe oder Wendepunkt) liegt bei 529.7 eV. Bei nicht-behandelten La₂CuO₄ Schnitten ist etwas spektrales Gewicht bei niedrigeren Energien (ab etwa 528.2 eV) zu sehen (Abbildung 4.2, zweitunterste Kurve, Struktur V). Diese spektrale Intensität war mit einer Ausnahme an allen nichtbehandelten Schnitten von Sinterkörpern und Einkristallen zu sehen und nahm beim Anlassen kontinuierlich ab. Es sei noch bemerkt, daß eine solche Vorstruktur in den von M. Alexander /117/ untersuchten Ln_{2-x}M_xCuO₄ Verbindungen (Ln = Nd, Pr, Sm; M = Ce, Th) nicht ein einziges Mal auftrat und kein Artefakt, sondern eine intrinsische Eigenschaft der auf die oben beschriebene Weise hergestellten La₂CuO₄ Proben ist.

Beim Dotieren, d.h. dem Ersatz von La durch Sr, nimmt die Intensität in der Struktur C ab, wird breiter und zu etwas höheren Energien hin verschoben. Das spektrale Gewicht vor der Kante von Peak C nimmt zu und bildet für $x \geq 0.05$ ein gut sichtbares Maximum V nahe 528.7 eV. Die Schwellenenergie für das Maximum V liegt für $x \leq 0.11$ bei etwa 528.4 eV und verschiebt mit wachsendem x (0.15, 0.30) zu niedrigeren Energien hin (528.2 eV). Das spektrale Gewicht von Peak V und die Abnahme von spektralem Gewicht in Peak C ist in Abbildung 4.3 als Funktion der Sr-Konzentration gezeigt. Diese Intensitäten wurden durch eine Integration des spektralen Gewichts bis 529.7 eV (Peak V) und Abzug eines Beitrags von der Struktur C in diesem Energiebereich gemäß der angelassenen La₂CuO₄ Probe, bzw. durch Integration von Differenzspektren im Energiebereich von 529.7 bis 531 eV gewonnen. Eine alternative Auswertung durch Anpassen von zwei Lorentz-artigen Strukturen mittels Augenmaß und anschließender Integration ergab etwa dieselben Werte. Beide Intensitäten zeigen einen nahezu linearen Verlauf als Funktion der Dotierung. Die Abweichungen vom linearen Verlauf (die in beiden Kurven in ähnlicher Weise auftreten) lassen sich durch leichten Sauerstoffüberschuß ($y \approx 0.015$) in den schwach-dotierten, nicht-angelassenen Proben, und durch ein Sauerstoffdefizit ($y \approx -0.04$) in der hochdotierten La_{1.7}Sr_{0.3}CuO_{4+y} Probe erklären. Diese O-Stöchiometrie erwartet man bei unserer Art der Probenpräparation /119/. Die Steigung für Peak V ist etwa das 4.5- fache derjenigen von Peak C. Insbesondere reicht eine Verschiebung

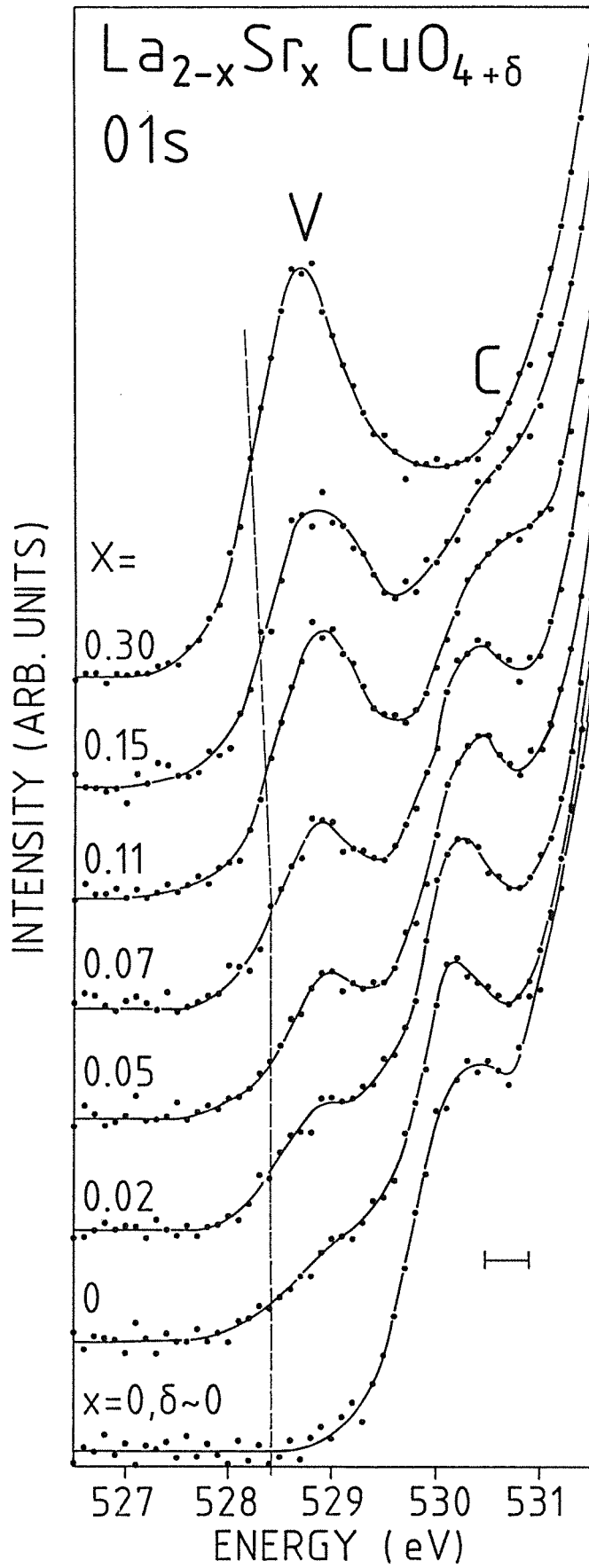


Abbildung 4.2:
O1s Absorptionskanten
von $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4+y}$
($y \approx -0.04$),
 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$,
 $\text{La}_{1.89}\text{Sr}_{0.11}\text{CuO}_4$,
 $\text{La}_{1.925}\text{Sr}_{0.075}\text{CuO}_4$,
 $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$,
 $\text{La}_{1.975}\text{Sr}_{0.025}\text{CuO}_4$,
 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ($y \approx 0.015$)
und La_2CuO_4 .

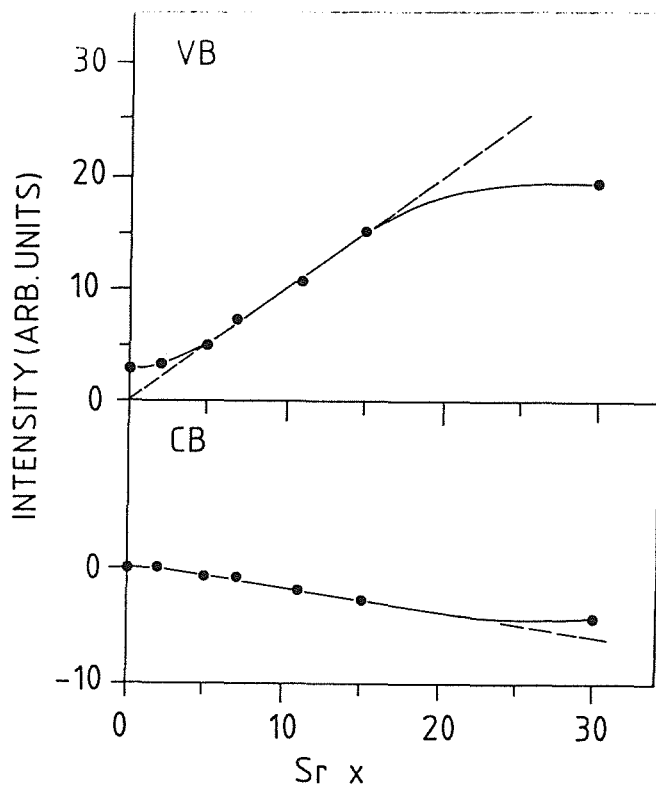


Abbildung 4.3:

Das spektrale Gewicht von Peak V und die Abnahme von spektralem Gewicht in Peak C in Abbildung 4.2 als Funktion der Sr-Konzentration (zur Bestimmung des Gewichts aus Differenzspektren siehe Text). Die willkürlichen Einheiten wurden so gewählt, daß die gestrichelte Linie für Peak V einer Einheit pro Sr-Atom entspricht.

von spektralem Gewicht von Peak C zu Peak V bei weitem nicht aus, um den Anstieg von Peak V zu erklären.

Gute orientierungsabhängige Messungen der O1s-Absorptionskante an undotierten La_2CuO_4 -Einkristallen können über die Symmetrie der unbesetzten O2p-Orbitale Auskunft geben. Die hier vorgestellten Messungen scheiterten an einem sehr großen Mosaikspread aller geschnittener Proben. Außerdem konnte aus der Elektronenbeugung ((002)-Reflex) ein nicht orientierter Probenanteil von 25% - 50% nicht ausgeschlossen werden. Daher war eine Korrektur nur grob möglich, insbesondere die Berücksichtigung von Cu2p-Absorptionskanten gab einen Hinweis auf eine maximal zulässige Korrektur. Die korrigierten Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 gezeigt, und zwar für zwei verschiedene Korrekturen, die etwa 15% (A) bzw. 0% (B) (q||c)-Anteil in der Cu2p-Absorptionslinie entsprechen (vergleiche Kapitel 8). Die entsprechend korrigierten Cu2p-Absorptionskanten sind auch in Abbildung 4.4 gezeigt. Ein (q||c)-Anteil in den Cu2p-Spektren von etwa 15% scheint ein bei HTSL (und undotierten Muttersubstanzen) üblicher Wert zu sein, wie aus Kapitel 8 hervorgeht. Daher erscheint die Korrektur (A) als realistisch. Man erkennt, daß der Peak C zum großen Teil in der (a,b)-Ebene polarisiert ist, und daß nur ein Anteil, der etwa demjenigen der Cu2p-Absorptionslinie entspricht, parallel zur c-Achse polarisiert ist. Die O2p-Löcher befinden sich folglich größtenteils in O2p_x und O2p_y-Orbitalen. Dies bestätigt die Interpretation von Peak C als O2p-Beimischung zum oberen Hubbardband, dessen unbesetzter Cu3d-Anteil in den Cu2p-Absorptionskanten in derselben

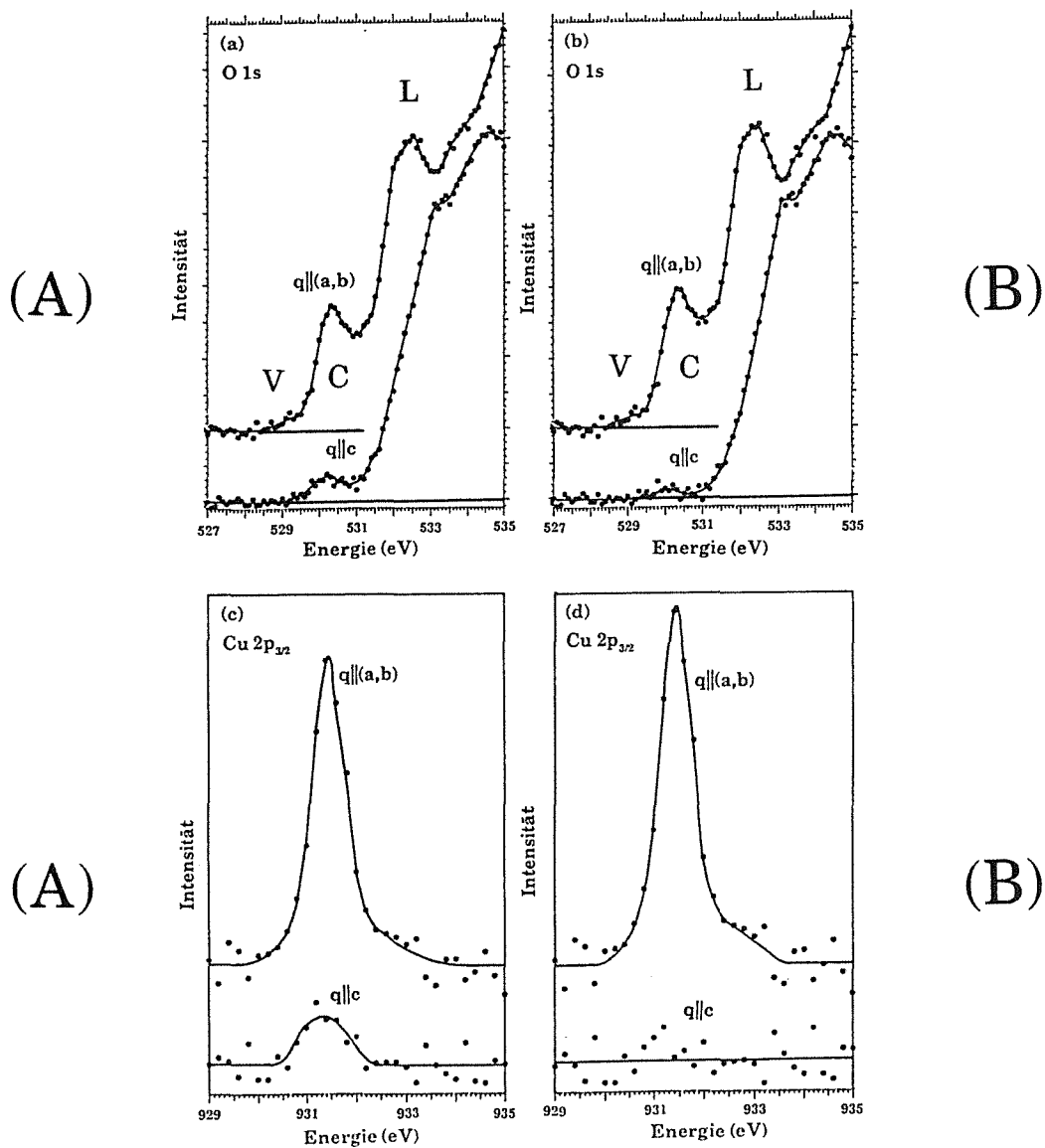


Abbildung 4.4:

O 1s- und Cu 2p-Absorptionskanten von La_2CuO_4 -Einkristallen als Funktion der Richtung des Impulübertrags. Es wurden zwei Mosaikspreadkorrekturen (A) und (B) vorgenommen. (a) und (b): Es sind O1s-Absorptionskanten gezeigt, die mit einer Energieauflösung von 0.4 eV durchgeführt wurden. Die unteren Kurven geben das $q||c$ -Spektrum und die oberen das $q||(a,b)$ -Spektrum wieder. (c) und (d) zeigen Cu2p-Absorptionskanten, die mit einer Energieauflösung von 0.6 eV gewonnen wurden. (a) und (c) wurden so korrigiert (Korrektur A), daß etwa 15% c-Anteil in den Cu 2p-Spektren erhalten wurde, (b) und (d) wurden auf 0% korrigiert (Korrektur B). Letzteres ist die maximal zulässige Korrektur, ersteres die wahrscheinlich richtige. Beide Korrekturen sind mit den Elektronenbeugungsmessungen verträglich (siehe Text).

Weise polarisiert beobachtet wird. Auch in allen (nicht angelassenen) einkristallinen La_2CuO_4 -Proben war ein kleiner Anteil von Peak V zu sehen, der ebenfalls parallel zur (a,b)-Ebene polarisiert zu sein scheint. Die Zuordnung des Spektrums bei höheren Energien, insbesondere des Peaks L bei 532.2 eV (Abb. 4.4), ist noch unklar. Das spektrale Gewicht in Peak L kann aus Abbildung 4.4 zu etwa 120% bis 260% desjenigen in Peak C abgeschätzt werden, was (mittels Abbildung 4.3) etwa 0.12 bis 0.26 unbesetzten $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitalen pro Elementarzelle entspricht. Würde man diese Struktur ebenso wie Peak C dem oberen Hubbardband zuordnen, so erhielte man eine $\text{Cu}3d$ -Besetzung im Grundzustand von etwa 9.22 bis 9.36. Chen et al. /100/ erhielten aus Clusterrechnungen eine, wenn auch wesentlich schwächere Struktur ebenfalls 2 eV oberhalb von Peak C (Abbildung 4.10(a), unterste Kurve). Allerdings könnten auch die LaO -Ebenen oder andere Zustände in der CuO_2 -Ebene, etwa mit O hybridisierte $\text{Cu}4p$ -Orbitale für die Struktur L verantwortlich sein. Zuletzt seien noch bisher ungeklärte $\text{O}1s$ -Absorptionskanten von M. Alexander an CeO_2 und PrO_2 erwähnt, die eine Doppelpeakstruktur ähnlich Peaks C und L aufweisen /120/. Eine Zuordnung dieser Struktur bei 532.2 eV in La_2CuO_4 zu Fremdphasen oder Verunreinigungen ist auszuschließen, da an exakt demselben Stück Probe im gleichen Zeitraum die Messungen mit $(q||c)$ durchgeführt wurden, die keine solche Struktur zeigten. Eine Fremdphase, die eine solche Polarisierung zeigen könnte, müßte einkristallin vorliegen und könnte z.B. aus vielen, wenige Å dicken einkristallinen Bereichen bestehen. Auch dann wäre es aber sehr schwer zu verstehen, warum diese Struktur so stark und in allen fünf mit hinreichender Statistik untersuchten Proben gleich stark vorhanden sein sollte.

4.2 Diskussion

Der Peak C wird einem Übergang in das Leitungsband zugeordnet. Wegen der oben erwähnten Auswahlregeln können nur Übergänge $\text{O}1s \rightarrow \text{O}2p$ beobachtet werden, so daß wir hier den $\text{O}2p$ -artigen Teil des Leitungsbandes sehen. Die Wellenfunktion dieses Bandes, das im Hubbardmodell dem oberen Hubbardband und in LDA dem unbesetzten Teil des in-plane σ^* -Bandes entspricht, kann (im Anfangszustand) in der Form

$$(4.1) \quad |\Psi\rangle = \cos\Theta |d^9\rangle + \sin\Theta |d^{10}\underline{L}\rangle$$

geschrieben werden (siehe Anhang B), wobei $|\cos\Theta|^2$ die Anzahl der unbesetzten $\text{Cu}3d$ -Zustände und $|\sin\Theta|^2$ die Anzahl unbesetzter $\text{O}2p$ -Zustände dieses Bandes angibt. Stellt man eine Ladungsbilanz auf, so erhält man in erster Näherung

zweiwertiges Cu und erwartet ohne Berücksichtigung von Kovalenz eine Cu3d-Besetzung von 9. Die Intensität von Peak C ist somit ein Maß für die Kovalenz der Cu-O Bindung: bei einer rein ionischen Bindung sollte man diesen Peak überhaupt nicht sehen, wohingegen man in LDA einen O2p-Anteil von etwa 50% erwartet. Aus den Messungen läßt sich leider nur eine untere Grenze für diese Beimischung von etwa 10% erhalten, da beträchtliches spektrales Gewicht dieses Bandes bei höheren Energien ($E > 531$ eV) möglicherweise fälschlich als Beiträge der LaO-Ebene interpretiert worden sind. In jedem Fall ist eine quantitative Auswertung nur indirekt möglich. Dazu wurde die Fläche unter Peak C (529.7 eV bis 531 eV) mit derjenigen unter Peak V in den dotierten Proben verglichen, wobei von einem Lochzustand in Peak V pro Sr-Atom ausgegangen wurde. Nimmt man weiterhin an, daß bei der $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4+y}$ -Probe Peak C im Vergleich zu der La_2CuO_4 -Probe nur noch mit halber Intensität vorhanden ist, so erhält man $|\sin\Theta|^2 = 0.11$. Dabei wurde angenommen, daß keine Zustände von Peak C in den Bereich des Peaks V verschoben werden. Nähme man im Gegenteil kein Verschwinden der Intensität aus Peak C, sondern eine Verschiebung zu Peak V hin an, so erhielte man $|\sin\Theta|^2 = 0.14$. Die Breite dieses Leitungselektronenbandes (Peak C) kann aus dem eben erwähnten Grund nur mit einer Untergrenze von 1 eV angegeben werden. Ein Wert von 2.5 eV, wie er von der $W \approx 4 t_{pd}^2 / \Delta$ Beziehung /121/ mit $t_{pd} \approx 1.5$ eV und $\Delta \approx 3.5$ eV erwartet wird /122/, ist durchaus möglich. In diesem Fall könnte die O2p-Beimischung $|\sin\Theta|^2$ etwa 20 - 30 % betragen. Beimischungen dieser Größe werden von Clusterrechnungen /60, 123/ erwartet. Diese einfachen Abschätzungen berücksichtigen natürlich nicht, daß die O2p-Beimischung zum Leitungsband nicht einheitlich zu sein braucht. Man könnte z.B. einen größeren O2p-Charakter in der Nähe der Fermienergie als bei höheren Energien annehmen (siehe z.B. Abbildung 1.9.3). Auch exzitonische Effekte könnten zu einer Verringerung der Breite von Peak C führen. Die Beobachtung einer konstanten Breite dieser Struktur in den n-dotierten HTSL und deren Muttersubstanzen spricht allerdings gegen diese Möglichkeit /120/.

Die O2p-Beimischung dieses Leitungselektronenbandes ist nicht nur in den O1s Absorptionsspektren von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, sondern auch in denen von CuO, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, Nd_2CuO_4 , $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$, $\text{La}_{1.15}\text{Gd}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ und $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ zu beobachten (Abbildung 4.5). Die Kantenenergie (E_{T11}) variiert dabei mit der Cu-O Bindungslänge in der CuO_2 -Ebene (vergleiche Tabelle 1.3.1). Abbildung 4.6 zeigt als Funktion der Cu-O Bindungslänge in der CuO_2 -Ebene für die isolierenden Substanzen La_2CuO_4 , $(\text{La,Gd})_2\text{CuO}_4$ und Nd_2CuO_4 die Größe der Bandlücke (E_G , obere Kurve), für La_2CuO_4 , $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$, $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ und Nd_2CuO_4 die Schwellenenergie (Threshold) für den Übergang $\text{O}1s \rightarrow$ Leitungsband (offene Symbole), und für die metallischen Substanzen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ebenfalls die

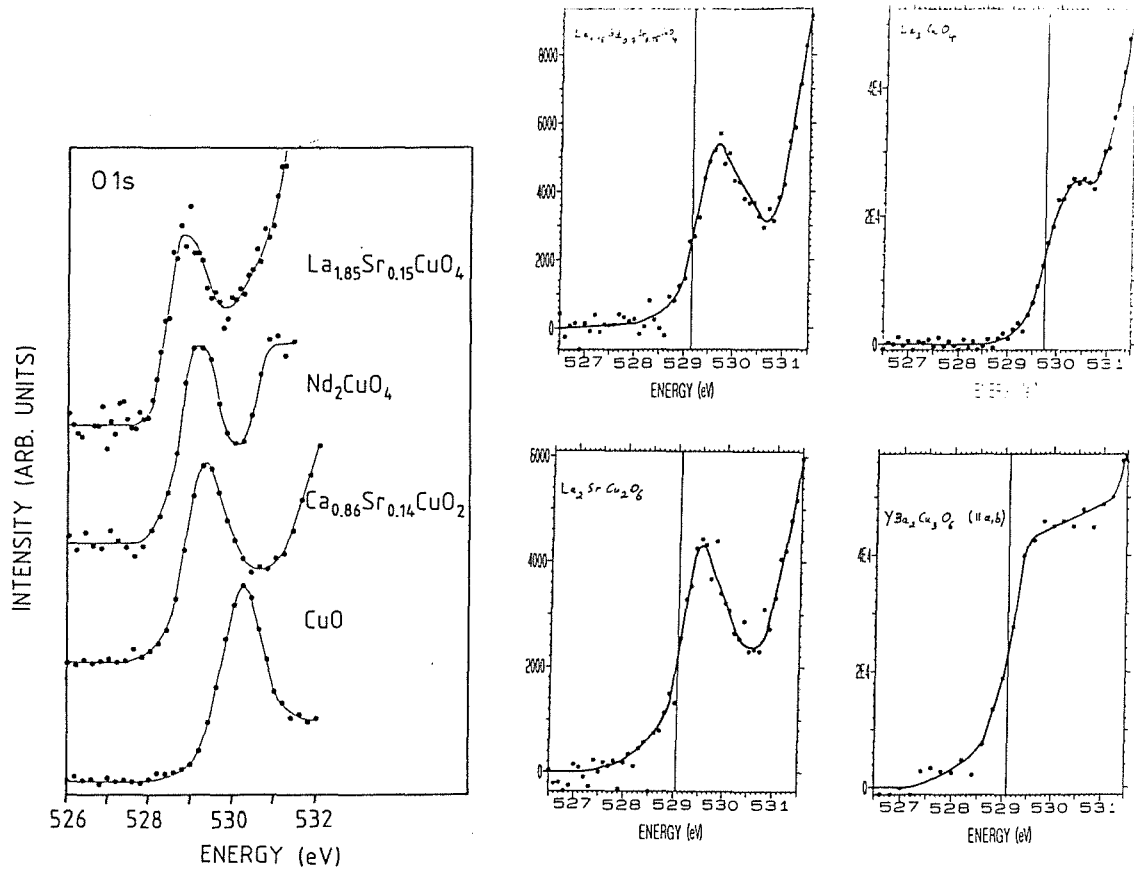


Abbildung 4.5:

O1s Absorptionskanten von La_2CuO_4 , CuO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, Nd_2CuO_4 , $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$, $\text{La}_{1.15}\text{Gd}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ und $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$.

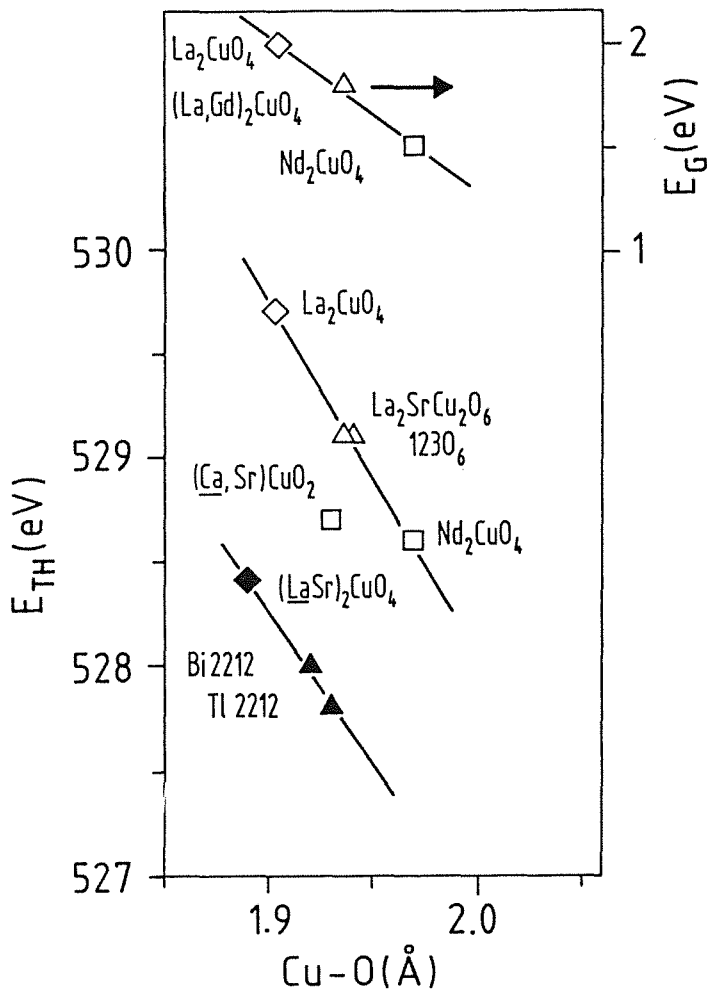


Abbildung 4.6:

Die Breite der Bandlücke (aus optischen Messungen, z.B. /25, 126/, oberste Kurve und volle Punkte), und die Schwellenenergien der O1s-Absorptionsspektren diverser isolierender (mittlere Kurve, offene Symbole) und metallischer (untere Kurve, volle Symbole) Substanzen als Funktion der (mittleren) Cu-O Abstände in der CuO_2 -Ebene (vergleiche Tabelle 1.3.1) /120/.

Schwellenenergie (volle Symbole), die hier dem Übergang vom O 1s-Niveau zur Fermienergie entspricht, wobei die Fermikante durch die p-Dotierung leicht ins Valenzband geschoben wurde. Die Energiedifferenz zwischen den Schwellenenergien im isolierenden Zustand (also die Leitungsbandunterkante) und denjenigen im metallischen Zustand (wohl nahe der Valenzbandoberkante) entspricht etwa der optisch gemessenen Bandlücke. Diese Beobachtung ist schon in Abbildung 4.2 zu erkennen, wenn man die Schwellenenergien etwa für La_2CuO_4 und $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (529.7 und 528.3 eV) mit der aus optischen Messungen bekannten Bandlücke von etwa 1.8 bis 2.0 eV vergleicht /69, 124, 125/. Die Schwellenenergien variieren dabei sowohl für die isolierenden wie auch für die metallischen Verbindungen systematisch mit der Cu-O Bindungslänge in der CuO_2 -Ebene (Ausnahme: $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$). Geht man von keiner bzw. einer nur geringfügigen energetischen Verschiebung des unbesetzten Endzustands (Leitungsband) relativ zum Fermi-niveau in den metallischen bzw. isolierenden Substanzen jeweils einer Substanzklasse aus, so erkennt man eine kontinuierliche Erhöhung der O1s-Bindungsenergie bei Verringerung des Cu-O Abstandes. Dies läßt sich mit einer stärkeren Kovalenz bei kürzeren Cu-O-Bindungslängen erklären. Die durch die stärkere Kovalenz hervorgerufene Verringerung der negativen Ladung am O-Ion (Erhöhung der O2p-Lochkonzentration) führt zu einer verringerten Abschirmung des Kernpotentials, so daß das O1s-Elektron stärker gebunden wird. Diese erhöhte O2p-Lochkonzentration sollte mit EELS mittels quantitativer Analyse von O1s-Absorptionskanten meßbar sein. Die Schnitte dieser äußerst spröden Substanzen haben jedoch eine so nicht-reproduzierbare Morphologie, daß ein quantitativer Vergleich nur durch eine Normierung mit einer Referenzkante, z.B. der La3d-Absorptionslinie nahe 834.5 eV, möglich ist. Diese Normierung hängt wegen elastischer Doppelstreuung wiederum stark von einer effektiven Probendicke ab, so daß eine Auswertung nicht möglich war.

Die Abnahme von spektralem Gewicht in Peak C bei Dotierung könnte als Hinweis auf eine abnehmende Bedeutung von Korrelationseffekten mit zunehmender Dotierung bzw. Leitfähigkeit interpretiert werden. Auch die Füllung der Bandlücke bei Dotierung und somit eine Annäherung an die Ergebnisse von LDA-Bandstrukturrechnungen, wie sie auch in ARUPS (winkelaufgelöste Photoemission) beobachtet wurden, weisen darauf hin. Aber auch viele theoretische Modelle /127 - 131/ zeigen eine Reduktion der Leitungsband-(und, z.T., auch der Valenzband-)Zustände bei Dotierung. Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß es für die Reduktion der Leitungsbandzustände (Peak C) noch weitere Erklärungsmöglichkeiten gibt: Der exzitonische Effekt könnte, entgegen den in Abschnitt 2.7 erwähnten Argumenten, im isolierenden Fall (La_2CuO_4) zu einer Veränderung der

spektralen Form durch eine Verschiebung von spektralem Gewicht zu niedrigeren Energien hin führen. Dieser exzitonische Effekt könnte mit zunehmender Dotierung (und damit metallischer Leitfähigkeit) zunehmend abgeschirmt werden, was zu einer Verbreiterung und leichter Verschiebung von Peak C zu höheren Energien hin führen könnte. Allerdings würde man dasselbe Verhalten auch beim Vergleich von isolierendem Nd_2CuO_4 und metallischem $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ erwarten, im Gegensatz zu EELS Messungen, die keinerlei Unterschiede in der spektralen Form und der energetischen Lage des Peaks C ergaben /117/.

Eine Reduzierung von spektralem Gewicht in Peak C durch einen Transfer von spektralem Gewicht vom $\text{O}1s \rightarrow$ Leitungsband zum $\text{O}1s \rightarrow$ Valenzband Übergang durch eine Hybridisierung von Leitungs- und Valenzbandzuständen in Form eines Endzustand-Effekts ist ebenfalls denkbar (Anhang B, siehe auch /132, 133/). Die Herleitung erfolgt in einem extrem lokalen Bild, einem CuO_4 -Cluster, und die Gültigkeit dieses Bildes in metallischen Proben ist nicht unumstritten. Auch sind erhebliche quantitative Änderungen als Funktion der Clustergröße zu erwarten. Im Anhang B wird die elektronische Struktur eines solchen CuO_4 -Clusters ausführlich diskutiert und besonderer Wert auf die Verschiebung von spektralem Gewicht gelegt. Ein Rückgang der Intensität in Peak C auf die Hälfte der Intensität in einer undotierten Probe sollte nach diesem Modell frühestens bei $x=0.5$ auftreten, so daß eine quantitative Beschreibung in einer so einfachen Clusterrechnung nicht zutreffend scheint. Dazu wären wesentlich größere Cluster notwendig, wobei aber die Vielzahl der unbekannt Parameter auch diesen Ansatz, der bei unendlicher Clustergröße in die Bandstruktur mündet, unvorteilhaft erscheinen läßt. Eine Clusterrechnung mit 10 CuO_2 -Einheiten wird noch vorgestellt werden. Aus den Rechnungen in Anhang B folgt auch eine Verschiebung von Peak C bei Dotierung zu höheren Energien.

Die spektrale Form der Struktur V variiert mit zunehmender Dotierung von einer ansteigenden Schräge bis zu einem Peak mit steilem Anstieg und etwas breiterem Abfall zu höheren Energien hin. Diese Form kann in erster Näherung durch eine Faltung der Energieauflösung des Spektrometers (0.4 eV) und einer Lebensdauererbreiterung des $\text{O}1s$ Niveaus von 0.25 - 0.3 eV (siehe Abschnitt 2.6) mit einer Fermikante und anschließender ansteigender bzw. abfallender Zustandsdichte erklärt werden. Eine Entfaltung wurde versucht, die Ergebnisse weisen aber erwartungsgemäß eine so starke statistische Streuung auf, daß eine Auswertung unterbleiben mußte.

Die energetische Lage der Kante ist in Abbildung 4.2 durch eine gestrichelte Linie angedeutet und variiert von 528.4 eV für $x \leq 0.11$ über 528.3 eV für $x=0.15$

zu 528.2 eV für $x=0.3$. Wie für ein Metall zu erwarten ist, liegt die Schwellenenergie nahe der O1s - Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau, die mit XPS zu $E_B = 528.5$ eV gemessen wurde /106/. Die Tatsache, daß diese Kante (und damit die Fermikante) wie oben erwähnt etwa eine Bandlückenbreite (≈ 1.7 eV) unterhalb der Schwelle von Peak C (und damit der Leitungsbandunterkante) liegt, legt nahe, daß das Fermi-niveau in den dotierten Substanzen nahe der Valenzbandoberkante liegt.

Eine Verschiebung des Fermi-niveaus ist in den O1s-Absorptionskanten erst für hohe Dotierungskonzentrationen ($x \geq 0.15$) zu sehen. Auch Peak C ist bei der $x=0.3$ Probe nicht mehr aufgelöst. Es liegt daher nahe, einen Übergang zwischen einem stark korreliertem System ($x \leq 0.15$) und einem weniger stark korrelierten System für $x \geq 0.3$ anzunehmen. Die Breite des unbesetzten Teiles des Valenzbandes in $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ ist etwa 2 eV (mögliche Reste von Peak C mit eingeschlossen). Dieser Wert liegt nahe der aus Bandstruktur-Rechnungen mit der Lokalen-Dichte-Näherung erhaltenen Breite /43/, allerdings ist die spektrale Form deutlich verschieden.

Die Beobachtung von Zustandsdichte in der Bandlücke für nicht-angelassene La_2CuO_4 -Proben wird durch eine leichte p-Dotierung dieser Proben durch Überschuß-Sauerstoff erklärt. Schätzt man diesen Überschuß aus Abbildung 4.3 ab, so erhält man die oben schon erwähnte Summenformel $\text{La}_2\text{CuO}_{4.015}$. Ein solch geringer Überschuß läßt sich weder mit röntgenographischen, noch mit neutronenstreuenden oder chemischen Untersuchungsmethoden feststellen. Er kann aber durch Anlassen im Vakuum ausgetrieben werden, was auch zu einer Erhöhung der Neeltemperatur führt /134/. In der Tat lassen sich die höchsten Neeltemperaturen nur durch ein solches Anlassen erreichen /135/. Damit erklärt sich auch das beobachtete Verschwinden dieser Bandlückenzustände beim Anlassen (Abbildung 4.2, unterste Kurve). Eine ähnliche Wirkung zeigt das Anlassen auf eine $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_{4-y}$ Probe. Das Spektrum der angelassenen Proben zeigt eine Verringerung der Bandlückenzustände. Dieses Spektrum gleicht dem von nicht-angelassenen $\text{La}_{1.975}\text{Sr}_{0.025}\text{CuO}_{4-y}$. Dieses Verhalten zeigt die Äquivalenz einer Dotierung durch die Ersetzung von La durch Sr oder das Hinzufügen von O Atomen.

Die Messungen zeigen auch im noch isolierenden Bereich ($x \leq 0.06$) deutlich die Existenz und eine breite Verteilung von unbesetzter Zustandsdichte in der Bandlücke. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Zustandsdichte an der Fermikante kontinuierlich zu, insbesondere ist mit der derzeitigen Energieauflösung keine Diskontinuität beim Isolator-Metall-Übergang zwischen $x = 0.05$ und $x = 0.075$ zu sehen. Eine Feinstruktur, etwa ein Minigap in der

Größenordnung von für den Isolator-Metall-Übergang typischen Temperaturen von ≤ 1000 K, was einer Energie von ≤ 0.1 eV entspräche, kann mit obigen Messungen (wegen der nicht zu vermeidenden Lebensdauer verbreiterung des O1s Rumpflochs mit dieser Meßmethode) nicht ausgeschlossen werden. Eine genaue Analyse optischer Messungen scheint mir dazu möglicherweise geeignet zu sein. Die Auswertung von Transportgrößen, etwa des elektrischen Widerstandes, führt häufig zum Modell des variable-range-hopping /36, 136/ (also nicht eine thermisch aktivierte Anregung über eine Bandlücke hinweg), ohne daß jedoch eine Klärung dieser Frage in Sicht zu sein scheint. Vermutlich sind die Zustände nahe der Fermikante für $x \leq 0.06$ lokalisiert, möglicherweise durch das Potential der ungeordneten Sr - Ionen. Bei höheren Dotierungskonzentrationen gewinnen diese Zustände dann ein itinerantes Verhalten.

Diese Zustände in der Bandlücke gehören nicht zu einem schmalen Band (mid-gap states oder impurity band), wie sie im Abschnitt 1.9 beschrieben wurden. Vielmehr scheinen mit zunehmender Dotierung mehr und mehr ehemals besetzte Zustände über die bei konstanter Energie bleibende Fermikante hinweg die Bandlücke aufzufüllen. Diese Beobachtung wird von Photoemissions-Messungen /63/ bestätigt.

Die einfachste Erklärung für die Zustände in der Bandlücke in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ wäre eine energetische Verschiebung von Valenzbandzuständen durch das Potential benachbarter Sr-Ionen. In diesem Fall würde man aber bei schwacher Dotierung ein schmales Defektband erwarten, da bei hinreichend kleiner Dotierung nur wenige energetisch verschiedene Bindungszustände der in die CuO_2 -Ebene dotierten Löcher mit den Sr-Ionen möglich sein sollten. Ein solches schmales Band wurde experimentell bisher nicht nachgewiesen. Die optischen Messungen, aus denen dies geschlossen wird /z.B. 65, 137/, können auch durch breit in der Bandlücke verteilte Zustandsdichte erklärt werden. Deshalb erscheint diese Möglichkeit wenig wahrscheinlich. Das Potential der Sr-Ionen oder eine andere Folge ihres Einbaus, etwa eine lokale Gitterverzerrung oder die durch eine statistische Verteilung der Sr-Ionen erzeugte Unordnung, könnte trotzdem zu der Lokalisierung der Zustände in der Bandlücke bei geringer Dotierung führen.

Auch aus Untersuchungen von Absorptionskanten der Kationen kann Information über den Einfluß der Dotierungsatome gewonnen werden. Es scheint mir jedoch noch kein unumstrittenes Ergebnis vorzuliegen. XAS-Messungen der La und Ba L_3 -Absorptionskanten in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ wurden als Hinweis darauf gedeutet, daß bei kleiner Dotierung die $O2p$ -Löcher an $O2p_z$ -Orbitalen am Pyramiden-O lokalisiert sind, während bei höherer Dotierung die beweglichen Löcher in dem $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}2O2p_{x,y}-\sigma^*$ -Band sein sollten. /138/. Dagegen beobachteten

Kosugi et al. /139/ mit XAS an der Cu K-Kante von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.055, 0.10, 0.15$) einen isobestischen Punkt. Eine Auswertung von Differenzspektren und der Ansatz $[\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4] = k \cdot x [\text{voll dotiert} = \text{La}_1\text{Sr}_1\text{CuO}_4] + (1 - k \cdot x) [\text{La}_2\text{CuO}_4]$ liefern eine beste Übereinstimmung mit dem Experiment mit $k = 2 - 2.5$, woraus man eine Beeinflussung von 2 - 2.5 Cu-Atomen pro dotierten Ladungsträger folgern kann, und nicht wie Kosugi et al. /139/ behaupten von 4-5 Cu-Atomen. Da ein Sr-Ion schon vier nächste Cu-Atome besitzt, hätte man bei der Bildung eines stark an die Sr-Ionen gebundenen Zustandes mindestens $k = 4$ erwartet.

Die Bildung von Zuständen in der Bandlücke wird von vielen theoretischen Ansätzen erwartet. Hier sollen nur ein Perkolationsmodell zur HTSL im Rahmen eines 3-Band Hubbardmodells /127/, Cluster-Rechnungen im Emery-Modell /128/, geladene "domain lines" /129/ und das "Anderson lattice model" in der "slave boson representation" /130, 131/ erwähnt werden. In diesen Modellen liegt die Fermikante an der Unter- bzw. Oberkante der Bandlücke im Falle von p- bzw. n-Dotierung. Weiterhin zeigen diese Modelle, wie oben erwähnt, auch eine Reduktion der Leitungsbandzustände bei Dotierung, wie sie in diesen Messungen klar gesehen wird.

Im p-dotierten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ haben wir keinen schmalen Bandlücken-Zustand beobachtet, und die Fermienergie ist schon bei sehr schwach dotierten Proben nahe der Valenzband-Oberkante gelegen. Auch Photoemissionsmessungen von Fujimori /68, 140/ zeigten keine wesentliche Verschiebung der Fermikante relativ zu den gefüllten CuO_2 -Bändern als Funktion der Stärke der Sr-Dotierung. Es ist nun interessant, den symmetrischen Fall bezüglich des Vorzeichens der Dotierung zu untersuchen. O1s Absorptionskanten am undotierten, isolierenden Nd_2CuO_4 und am n-dotierten, supraleitendem $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ /117/ deuten in diesem Fall eine Lage der Fermikante nahe der Leitungsbandunterkante auch schon in der "undotierten" Substanz an. Auch hier ist nichts von einem schmalen Bandlückenzustand zu sehen. Mittels EELS lassen sich zwar nur unbesetzte Zustände nachweisen, wenn dieses schmale Band jedoch zur Leitfähigkeit beitragen soll, so kann es nicht nur aus besetzten Zuständen bestehen (aus dem Vorzeichenwechsel des Halleffekts könnte man auf eine etwa halbe Füllung eines postulierten mid-gap Bandes schließen). Ein teilweise gefülltes mid-gap-Band können wir folglich ausschließen. Quantitativ würde man für ein solches mid-gap Band mindestens dieselbe O2p-Beimischung $|\sin\Theta|^2$ wie im Leitungsband erwarten. Bei einer angenommenen Dotierung von 0.15 Elektronen pro Elementarzelle ($\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$) und etwa halber Füllung des mid-gap Bandes erwartete man im mid-gap Band $0.15 \cdot |\sin\Theta|^2$ und im Leitungsband $(1 - 0.3) \cdot |\sin\Theta|^2$ unbesetzte Zustände pro Elementarzelle, also ein Intensitäts-

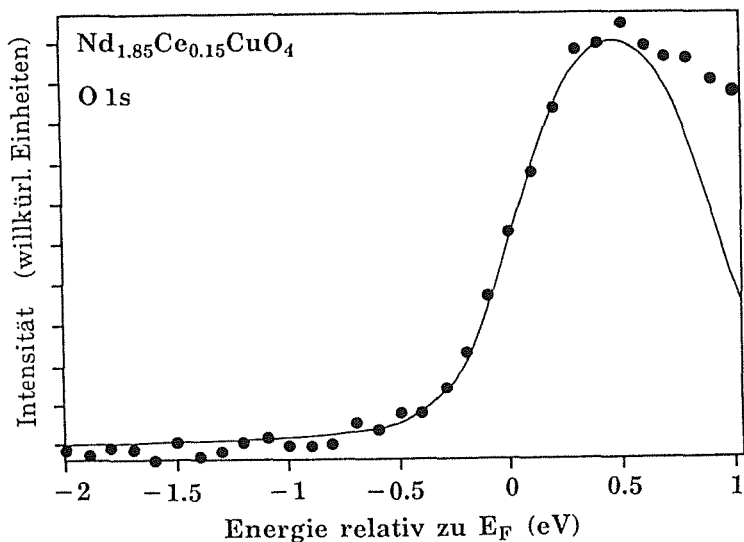


Abbildung 4.7:

O1s-Absorptionskante an $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ im Bereich des Vorpeaks /117/. Es ist keine weitere Struktur vor dem Vorpeak zu sehen, die durchgezogene Linie gibt die experimentelle Auflösung und Lebensdauer verbreiterung an /120/.

verhältnis von etwa 20%. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, liegt die experimentelle Grenze unter 2%, was stark zumindest gegen ein teilweise gefülltes mid-gap Band spricht.

Fujimori et al. führten XPS-Messungen der O1s-Bindungsenergie in Nd_2CuO_4 und $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ durch /141, 142/. In der "undotierten" (aber wahrscheinlich schon leicht n-dotierten) Probe wie auch für die n-dotierte Probe erhielten Fujimori et al. dieselbe O1s-Bindungsenergie von 528.9 eV, wie auch wir dieselbe Schwellenenergie in den O1s-Absorptionskanten (528.6 eV) finden. Dies bedeutet, daß die Fermienergie in den n-dotierten Substanzen an der Leitungsbandunterkante fixiert ist, so wie es in den p-dotierten Substanzen an der Valenzbandoberkante fixiert ist. Dieser Aussage über den Sprung der Fermikante bei Änderung der Dotierungsart wird jedoch von Allen et al. /64/ und Fujimori et al. /67/ widersprochen. Sie sahen in Photoemissionsmessungen zwar, wie wir, keine Verschiebung des Ferminiveaus mit der Dotierungskonzentration, aber auch keine zwischen p- und n-Dotierung. Sie haben zur Energieeichung jedoch den Schwerpunkt der besetzten Cu3d-Zustandsdichte verwendet, die möglicherweise um den fraglichen Betrag von 1 - 1.5 eV verschoben sein könnte. Sie setzt sich aus vielen antibindenden, nicht bindenden und bindenden Cu,O-Bändern zusammen und könnte für Verbindungen der T- und T'-Phase ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$ und $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$) verschieden sein.

4.3 Vergleich mit anderen Messungen

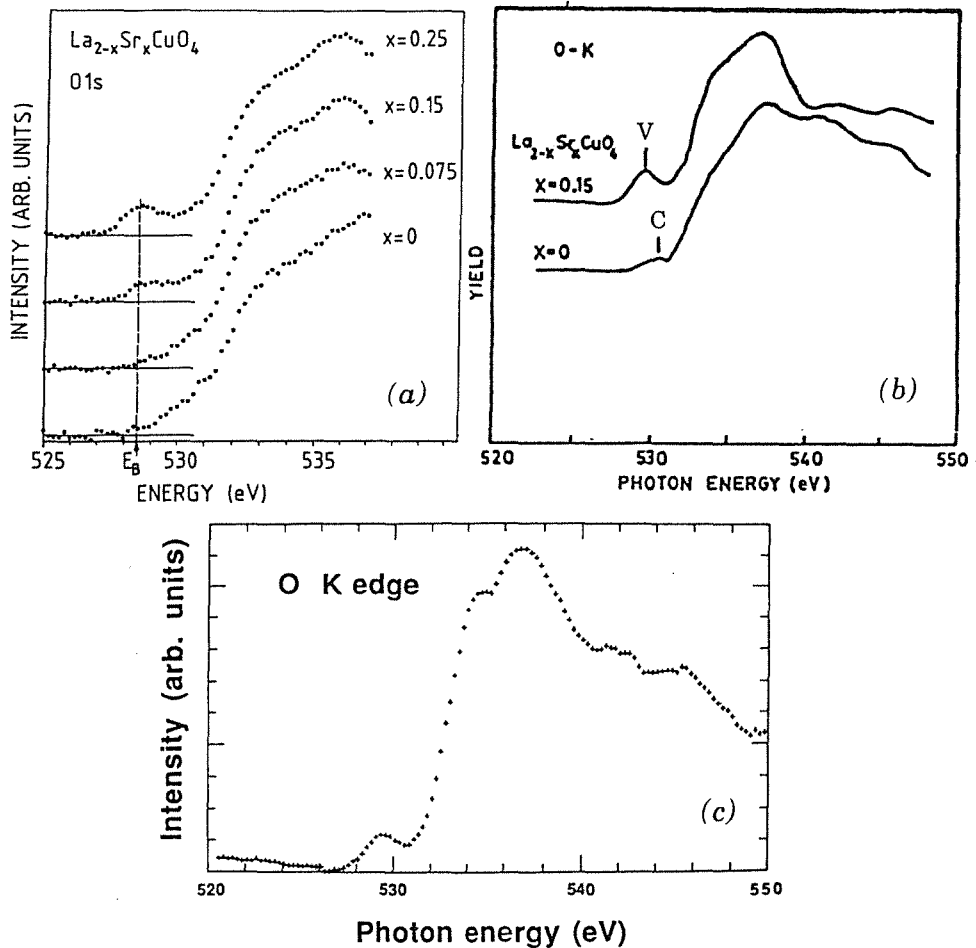
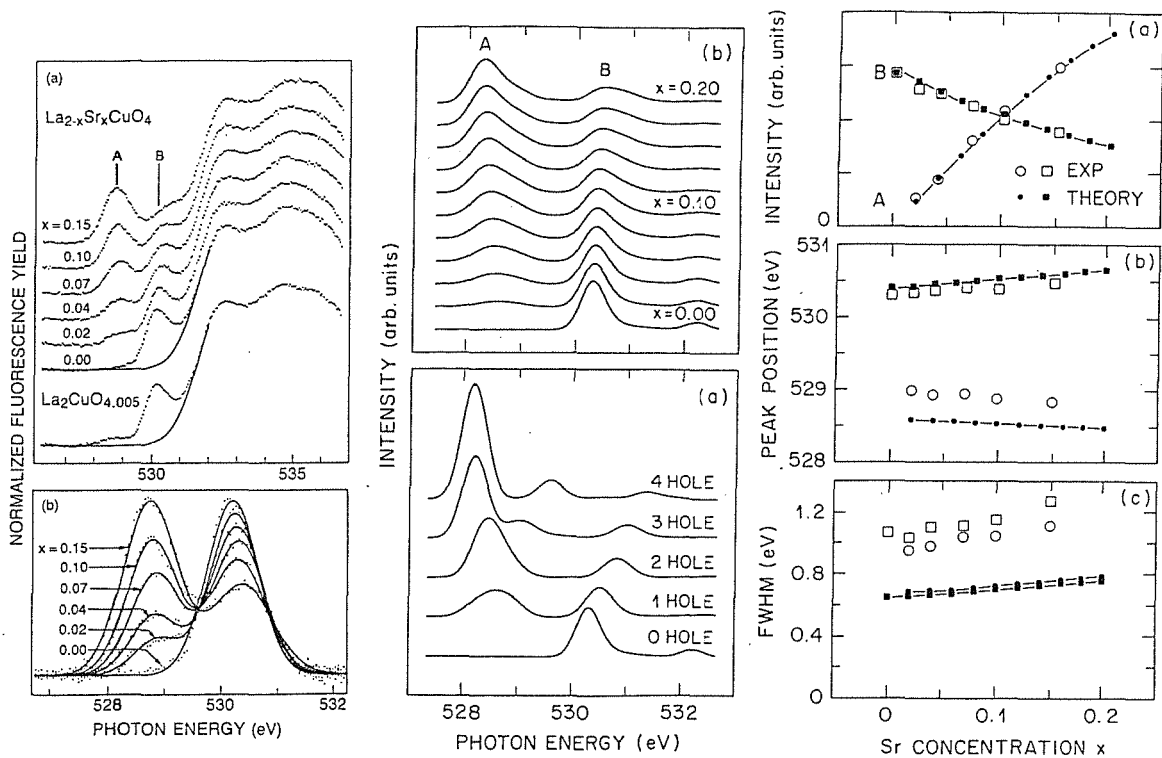


Abbildung 4.8:

O 1s-Absorptionskanten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Frühe Messungen (noch 1987!) mittels (a) EELS /106/ und XAS-Ergebnisse ((b):/143/, (c):/144/).

Frühe EELS- /106/, und XAS- /143, 144/-Messungen an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sind in Abb. 4.8 gezeigt. Ein zu Abbildung 4.2 ähnliches Verhalten ist auch in diesen ersten Arbeiten mit schlechterer Auflösung und Probenqualität schon zu erkennen.

Chen et al. /100/ haben mittels XAS ebenfalls O 1s-Absorptionskanten an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ gemessen. Ihre Energieauflösung betrug 0.25 eV. Die relativen Fehler in der energetischen Lage der Strukturen schätzen sie zu 40 meV ab. Sie haben sowohl im Fluoreszenz- als auch im Totale-Ausbeute-(total-yield)-Modus



4.9

4.10

4.11

Abbildung 4.9:

(a) O1s-Absorptionskanten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, für $x = 0, 0.02, 0.04, 0.07, 0.10$ und 0.15 . Die mittels XAS im Fluoreszenzmodus gemessenen Kurven /100/ sind im Energiebereich von 534 eV bis 560 eV normiert. Die durchgezogene Linie gibt den "Untergrund" an. (b) zeigt die Ergebnisse (Punkte) nach Abzug des "Untergrundes" und einen Fit mit zwei Gaußkurven (durchgezogene Linien) /100/.

Abbildung 4.10:

(a) Von Chen et al. /100/ berechnete O1s-Absorptionskanten für 0, 1, 2, 3 oder 4 zusätzliche Löcher in einem Cluster mit 10 Cu-Atomen. (b) Dasselbe nach einer gewichteten Mittelung der Kurven in (a) für Dotierungen von $x = 0$ bis 0.2 .

Abbildung 4.11:

Vergleich des Experiments und der Rechnungen von Chen et al. /100/ für (a) die Peakintensität, (b) energetische Lage der Peaks, und (c) die Peakbreite als Funktion der Sr-Dotierung. Es wurden die in Abbildung 4.9(b) gezeigten Fits und die Schwerpunkte der in Abbildung 4.10(b) gezeigten theoretischen Kurven verglichen.

gemessen. Dadurch hatten sie eine weniger und eine mehr oberflächensensitive Meßmethode und schlossen daraus auf die Güte der Probe. Die im Fluoreszenzmodus wirksame Probentiefe betrug etwa 2500 Å. Abbildung 4.9(a) zeigt ihre O1s-Absorptionskanten. Die Spektren sind im Energiebereich 534 eV - 560 eV normiert. Auch sie sehen zwei einzelne Peaks (V und C) bei etwa 528.8 eV und 530.3 eV. Die Messungen sind mit den EELS-Ergebnissen verträglich, insbesondere im Peakabstand, in der Peakposition und in der relativen Peakintensität. Ein wesentlicher Unterschied besteht in dem von Chen et al. als "Untergrund" abgezogenen Energiebereich oberhalb etwa 531 eV, dessen Intensität in meinen EELS-Messungen durchweg etwa 30 % höher war als bei Chen et al.. Eine Erklärung dafür könnte möglicherweise in dem Fluoreszenzprozeß bei XAS liegen. Während mit EELS die Anregung der O1s-Elektronen gemessen wird, weist XAS im Fluoreszenzmodus nur die durch Fluoreszenz wieder gefüllten O1s-Löcher nach. Der dominierende Prozeß zur Füllung eines O1s-Lochs ist jedoch ein Augerprozeß, der auch die Lebensdauer verbreitert. Die Wahrscheinlichkeit für einen Augerprozeß kann im Festkörper anders sein als im freien Atom. Die Lebensdauer kann also vom Festkörper abhängen, und damit z.B. an den O-Atomen in der CuO₂- und der (La,Sr)O-Ebene verschieden sein (und möglicherweise auch von der elektronischen Struktur, d.h. z.B. der Dotierung abhängen). Damit wäre aber auch die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls eines O1s-Lochs durch Fluoreszenz von der elektronischen Struktur in der Nähe des O-Atoms abhängig. Nimmt man keine Änderung der Fluoreszenzrate an, so erhielte man z.B. bei einer Verdopplung der Augerwahrscheinlichkeit eine Verdopplung der Lebensdauer verbreiterung, aber gleichzeitig auch eine Verringerung (z.B. Halbierung) der pro O1s-Loch abgestrahlten Fluoreszenzquanten. XAS in Fluoreszenz mißt also dominant diejenigen O1s-Rumpfanregungen, die eine lange Lebensdauer besitzen. EELS dagegen weist alle O1s-Löcher gleich nach. Nimmt man meine EELS-Messungen und Chens XAS-Messungen als fehlerfrei und die Proben als ideal an und berücksichtigt eine Zuordnung der Vorpeak-Struktur zur CuO₂-Ebene und des Spektrums bei höheren Energien zur (La, Sr)O-Ebene bzw. allen O-Atomen, so kann man aus den Intensitätsverhältnissen in La₂CuO₄ bzw. La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ von Vorpeaks V und C zum "Untergrund" bei 532 eV - 535 eV von 0.31 bzw. 0.50 (EELS) und 0.39 bzw. 0.67 (XAS) in diesem Modell auf einen Faktor von 1.26 bzw. 1.34 zwischen den Fluoreszenzraten von O1s-Löchern in der CuO₂- bzw. (LaSr)O-Ebene schließen (siehe Abschnitt 2.6). Diese Erklärung bedarf sicher noch der Überprüfung. Eine andere Möglichkeit wäre eine Verunreinigung der EELS-Proben etwa mit La₂O₃ oder ähnlichen Verbindungen, die aber in allen untersuchten Proben unabhängig von deren Dicke und Alterungsbedingungen zu etwa 30% vorkommen müßten. Dies ist sehr

unwahrscheinlich und hätte wohl auch durch Elektronenbeugung beobachtet werden müssen.

Chen et al. haben den "Untergrund" im interessierenden Energiebereich zwischen 530 eV und 532 eV durch eine Kombination aus Gaußkurve und einer Geraden gefittet und abgezogen. In Abbildung 4.9(b) ist das Ergebnis als Punkte gezeigt, sowie eine Ausgleichsrechnung mit zwei Gaußkurven an diese Punkte. Ein zweiter Teil ihrer Veröffentlichung beschreibt ein Clustermodell. Sie gehen von einem Dreiband-Hubbardmodell aus /145/ und entnehmen die Parameter früheren Veröffentlichungen /146, 147/. In den Endzuständen berücksichtigen sie eine Coulomb-Wechselwirkung des Rumpflochs mit dem Valenzloch von $U_{sp} = 6$ eV (O 1s und O 2p) und $U_{sd} = 1.2$ eV (O 1s und Cu 3d, zur Nomenklatur siehe Anhang B). Da sie mit diesem Modell nur kleine Cluster rechnen können, bilden sie dieses Modell auf ein effektives Einbandmodell ab /49, 148, 149/ und beschreiben auch die Rumpfanregung in diesem Modell /150/. Sie verwenden ein Cluster mit 10 Cu-Plätzen und periodischen Randbedingungen. Abbildung 4.10(a) zeigt die berechneten O1s-Absorptionskanten im Bereich der Peaks V und C für 0 bis 4 zusätzliche Löcher entsprechend einer Dotierung von 0 bis 40%. Die Kurven sind mit einer Gaußkurve von 0.5 eV Halbwertsbreite gefaltet worden, um die experimentelle Auflösung, Phononenverbreiterung und O1s-Lebensdauer zu beschreiben. Die energetische Lage wurde für $x=0$ an das Experiment angepaßt. Wie man quantitativ schon an den Ergebnissen von Anhang B sieht, verschiebt sich Peak C zu höheren Energien und schwächt sich ab, während Peak V neu entsteht. Chen et al. errechnen auch eine Verschiebung von Peak V zu niedrigeren Energien hin, was im Rahmen eines CuO_4 -Clustermodells (Anhang B) nur bei Berücksichtigung der Umgebung folgt. Auch Chen et al. verwenden zur Beschreibung einer endlichen Dotierung eine Mittelung über (verschieden) dotierte Cluster. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10(b) gezeigt. Jede der in Abbildung 4.10(b) gezeigten Kurven ist also eine gewichtete Mittelung der in Abbildung 4.10(a) gezeigten Kurven. In den isolierenden dotierten Proben nehmen sie an, daß die zusätzlichen Löcher durch ein impurity-Potential der Sr-Ionen von etwa 0.5 bis 0.7 eV /151/ in einem Bereich von etwa 6 Å um ein Sr-Ion gebunden werden. Durch eine statistische Verteilung der Sr-Ionen wird auch hier eine gewichtete Mittelung der in Abbildung 4.10(a) gezeigten Spektren nötig. Da diese Mittelung etwa derjenigen in den dotierten Proben entspricht, wird sie einheitlich anhand der Sr-Ionenverteilung vorgenommen.

In den Rechnungen von Chen et al. wurde der energetische Abstand von Peak C zu Peak V im Vergleich zur Ladungstransfer-Bandlücke um 0.8 eV verschoben. Dies wird auf den Einfluß der Rumpfloch-Valenzloch-Wechselwirkung zurückgeführt, welche auch für die relative Schärfe der Strukturen

verantwortlich gemacht wird. Insbesondere zu diesem Punkt, d.h. auch zu dem, wenn der abgeschirmte Wert gemeint sein sollte, großen Wert von U_{sp} von 6 eV ist Kritik zu üben. Wenn die Wechselwirkung mit dem Rumpfloch zu einer wesentlichen Veränderung der Spektren führen sollte, dann müßte es Unterschiede zwischen isolierenden und leitenden Proben geben. Weiterhin würde man dann erwarten, nicht das ganze spektrale Gewicht der beobachteten Übergänge in Form eines schmalen Peaks C, sondern auch einen Teil als breitere Struktur bei höheren Energien zu finden. In diesem Fall wäre der Untergrundabzug von Chen et al. nicht gerechtfertigt, und insbesondere die spektrale Intensität dieser Übergänge als Funktion von x sähe wesentlich anders aus.

Einen Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den Messungen, beide von Chen et al. /100/, zeigt Abbildung 4.11. Es sind die Peakintensität, Peakposition (Schwerpunktsenergie) und Breite als Funktion der Dotierung gezeigt. Vor allem in der Intensität, aber auch in der Veränderungen der energetischen Lage der beiden Peaks als Funktion der Dotierung besteht eine sehr gute Übereinstimmung. Die zu große experimentelle Breite ist möglicherweise auf eine zu klein angenommene Lebensdauererweiterung zurückzuführen, und die Abweichung im Peakabstand von 0.4 eV auf eine inkorrekte Wahl der Parameter des Modells. Außerdem zeigen die theoretischen Spektren eine beträchtliche Asymmetrie der Strukturen, die in den Messungen nicht beobachtet wurde. Zusammenfassend beschreibt die aufwendige Clusterrechnung die experimentellen Ergebnisse gut, allerdings nicht in dem Maße, daß man die elektronische Struktur der Kuprate damit als geklärt ansehen könnte.

4.4 Vergleich mit O 1s-Absorptionskanten an $Li_xNi_{1-x}O$ und $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$

Das System $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ kann mit anderen Oxiden, die ebenfalls p-dotierte Ladungstransferisolatoren sind, verglichen werden. Dabei sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die O1s-Absorptionskanten der Systeme $Li_xNi_{1-x}O$ und $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$, die mit denjenigen von $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ (Abb. 4.2) verglichen werden können. Die O1s-Rumpfanregungen von $Li_xNi_{1-x}O_{1+y}$ (Abbildung 4.12) zeigen zwar eine ähnliche Struktur wie in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, der energetische Abstand zwischen den Peaks I und C ist mit etwa 3.2 eV bis 3.5 eV aber, anders als in den Kupraten, deutlich kleiner als die Bandlücke des zugehörigen Ladungstransferisolators NiO ($x=0$ und $y=0$) von etwa 4 eV. Daraus schließen Kuiper et al. /132/ auf ein breites

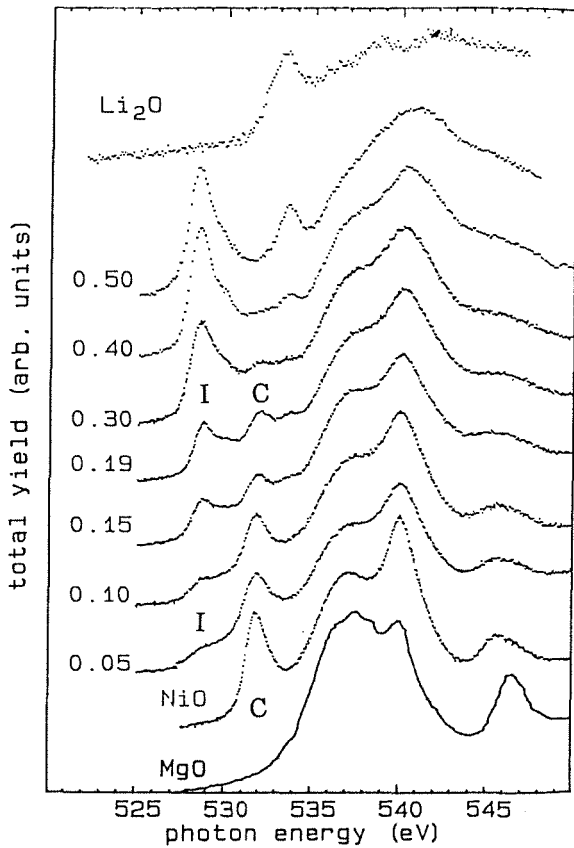


Abbildung 4.12:

Mittels XAS im total-yield-Modus gemessene $O1s$ -Rumpfanregungen von MgO , NiO , $Li_xNi_{1-x}O$ und Li_2O /132/. Die Spektren wurden im Energiebereich von 530 eV bis 544 eV normiert.

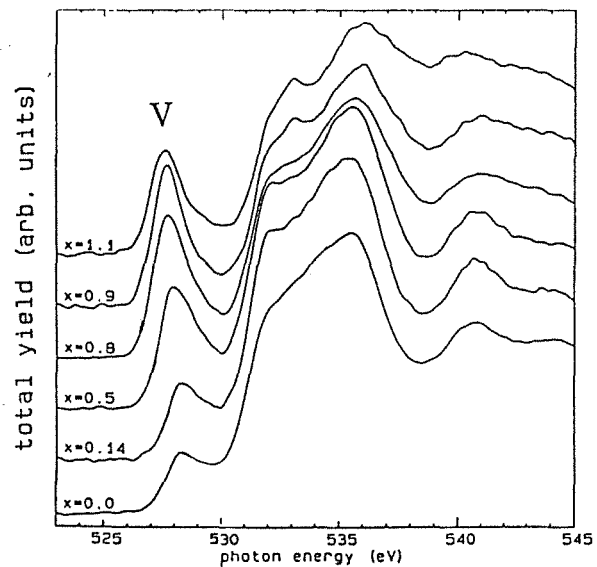


Abbildung 4.13:

Mittels XAS im total-yield-Modus gemessene $O1s$ -Rumpfanregungen von polykristallinem $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$ für $(x=0, y=0.18)$, $x=0.14$, $x=0.5$, $x=0.8$, $x=0.9$ und $x=1.1$ /152/.

Störstellenband (impurity-states) in der Bandlücke, welches keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit leistet. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß es in diesem System bei Dotierung nicht zu einem Isolator-Metall-Übergang kommt. Auch das System $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$ zeigt $O1s$ -Rumpfspektren (Abbildung 4.13), die denen von $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ ähneln /152/. Es gibt eine breite Verteilung von Zuständen, die aus dem Valenzband in die Bandlücke gezogen wurden. Der Peak V in $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$ schiebt bei metallischen Proben ($x \geq 0.8$) zu niedrigeren Energien hin, wie es auch in $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ für $x \geq 0.11$ beobachtet wurde (Abbildung 4.2). Die Symmetrie der unbesetzten Zustände in $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+y}$ ist wegen des zusätzlichen $Ni3d$ -Lochs im Vergleich zu der $Cu3d$ -Besetzung in den Kupraten schwieriger vorherzusagen, auch ist die Bandlücke in La_2NiO_4 mit mindestens 4 eV /152/ erheblich größer als in den Kupraten. Ein direkter Vergleich ist

nicht einfach. Zusammenfassend kann aber festgestellt werden, daß eine breite Füllung der Bandlücke mit möglicherweise lokalisierten Zuständen, die hauptsächlich dem Valenzband entnommen wurden und im wesentlichen O2p-Charakter besitzen, die spektroskopischen Daten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$ offenbar besser beschreibt als ein schmales impurity-Band. Die genaue Struktur dieser Zustände, z.B. ein "Mini-gap" von wenigen Zehntel eV, wie es in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ zu existieren scheint, ist mit Hochenergiespektroskopien wie Rumpfanregungen mittels XAS oder EELS nur schwer zu bestimmen oder auszuschließen.

4.5 Vergleich mit Ergebnissen aus optischen Messungen

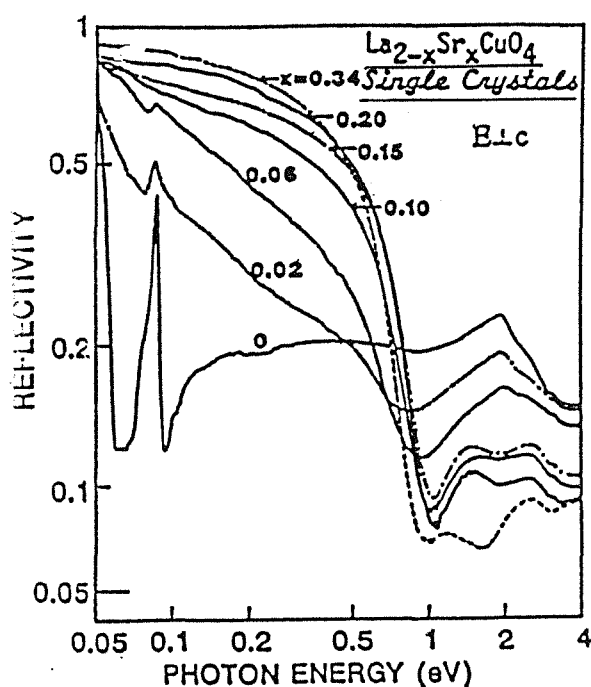


Abbildung 4.14:
Die von Tajima et al. /69/ gemessene Reflektivität von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Einkristallen mit einer Polarisation des elektrischen Feldes in der CuO_2 -Ebene. Im Gegensatz zu Abbildung 4.17 wurde für die Reflektivität ein logarithmischer Maßstab verwendet.

Zuletzt sollen noch optische Reflektivitätsmessungen am System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ zum Vergleich herangezogen werden. Die Messungen wurden von S. Tajima et al. /69/ an dotierten Einkristallen mit Polarisation parallel zur CuO_2 -Ebene durchgeführt. Die Reflektivitäten wurden einer Kramers-Kronig-Transformation unterzogen und die optische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ in einen Drude-, Infrarot (mid-gap) und Interband-Anteil aufgeteilt. Abbildung 4.14 zeigt die gemessenen Reflektivitäten, Abbildung 4.15 σ und Abbildung 4.16(a) gibt die Stärke des Drude- und Infrarot- Anteils als Funktion der Dotierung an. Es ist ein schneller Anstieg der Infrarot-Intensität zu sehen, der bei höheren Konzentrationen ein Anstieg des Drudeanteils, also der Zahl der beweglichen Ladungsträger folgt. In diesem Experiment kann nur eine Faltung der besetzten mit der unbesetzten Zustandsdichte (mit Übergangswahrscheinlichkeiten gewichtet) gemessen

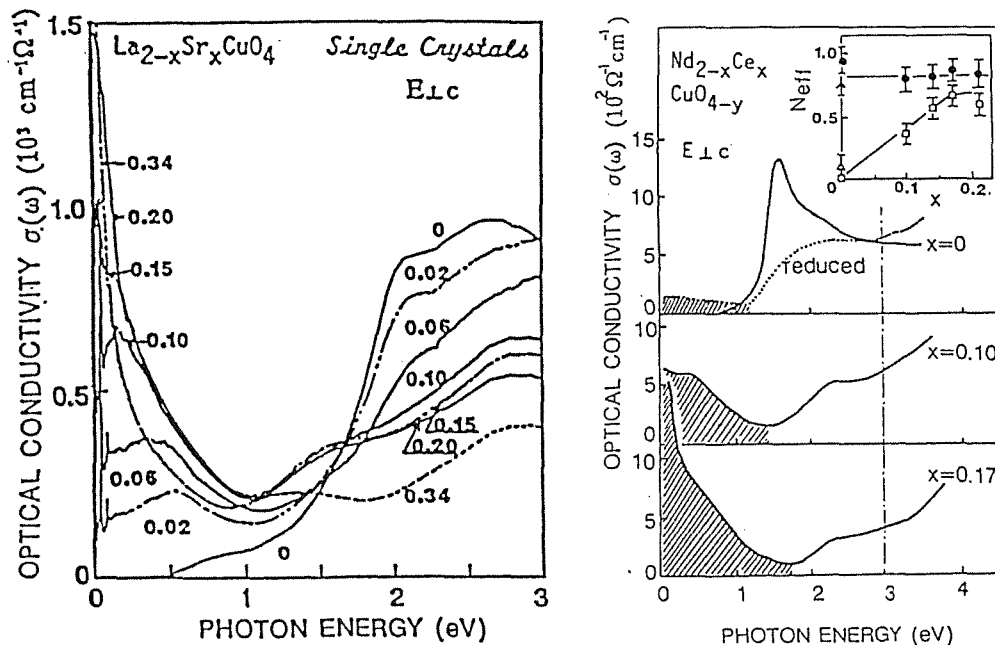


Abbildung 4.15:

(a) Die aus den Daten von Abbildung 4.14 mittels Kramers-Kronig-Analyse gewonnenen optischen Leitfähigkeiten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ /69/. Die genaue Form der optischen Leitfähigkeit für $x=0$, insbesondere die Stärke der noch in der Energielücke ($E < 1.5\text{eV}$) verbliebenen Anregungen soll von Probe zu Probe deutliche Veränderungen zeigen und wird auf unterschiedliche O-Stöchiometrie zurückgeführt /153/.
 (b) Ein ähnliches Verhalten wurde auch in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ beobachtet /22/.

werden, eine qualitative Ähnlichkeit mit meinen EELS-Ergebnissen ist jedoch vorhanden. Insbesondere nehmen in den optischen Daten Übergänge über die Bandlücke bei Dotierung stark ab, was möglicherweise mit der Abnahme von Peak C (Abbildung 4.2) zusammenhängen kann. Dieselben optischen Daten können aber, nach Ruvalds /155/, auch anders interpretiert werden. In einem Modell eines nahezu halbgefüllten CuO_2 - σ^* -Bandes, das der "nesting"-Bedingung nahekommt, und unter Annahme einer Elektron-Elektron-Streuung als dominierenden Streuprozess, sagen Ruvalds et al. eine Dämpfung des Drudebeitrags proportional zur Energie voraus (bei niedrigen Energien führt in diesem Modell eine T-Abhängigkeit dieser Dämpfung zu einem linearen Verlauf des Widerstandes als Funktion der Temperatur). Die Anpassung dieses Modells an die Reflektivitätsdaten ist, wie in Abbildung 4.17 gezeigt, sehr gut. Es scheint also die Interpretation der optischen Messungen noch unklar zu sein, wohingegen die EELS Messungen Änderungen in der unbesetzten Zustandsdichte klar wiedergeben. Auch ist eine Auswertung der optischen Daten ohne eine Separation in Drude- und Infrarot-Anteil möglich (Abbildung 4.16(b)) /37/. Nach dieser Auswertung variiert die Plasmafrequenz nur noch schwach mit x . Es ist zu beachten, daß in dieser Auswertung zum Plasmon diejenigen Ladungsträger

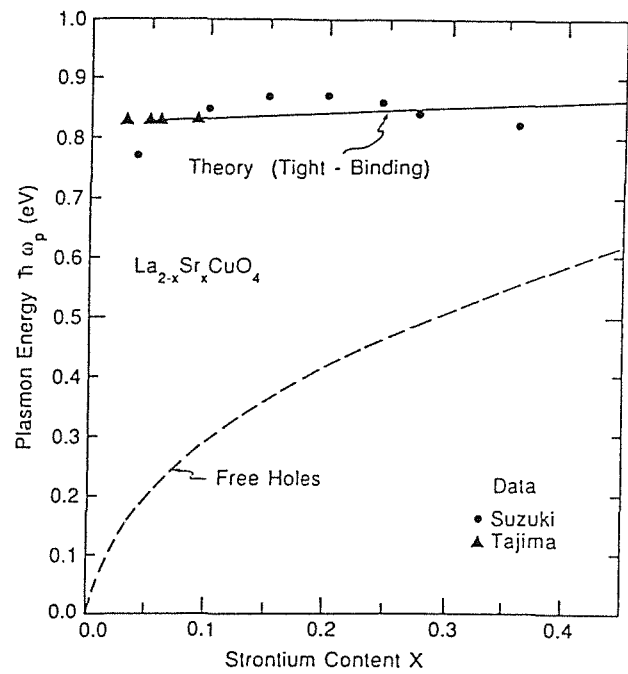
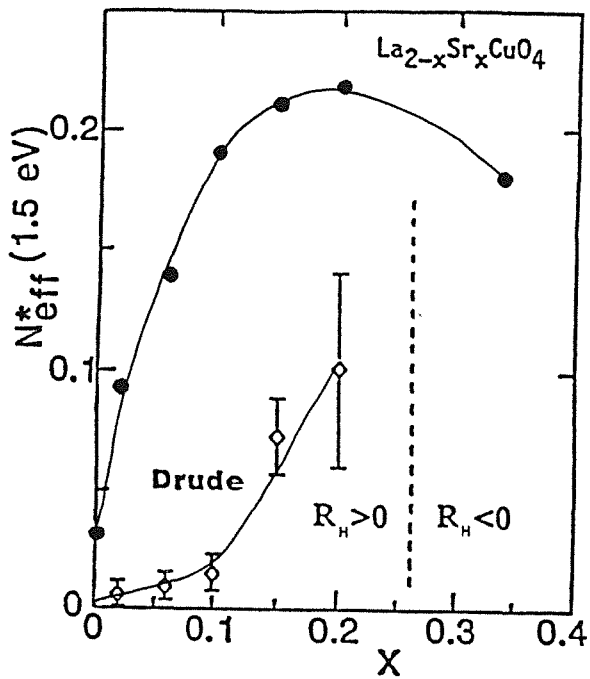


Abbildung 4.16:

(a) Eine Auftragung der bis 1.5 eV integrierten Intensitäten für den Infrarot-Anteil (volle Kreise) und den Drudeanteil (offene Rauten) als Funktion der Sr-Stöchiometrie x in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ /69/. (b) Eine andere Auswertung der Reflektionspektren ohne eine Separation in einen Infrarot-Anteil /37, 154/.

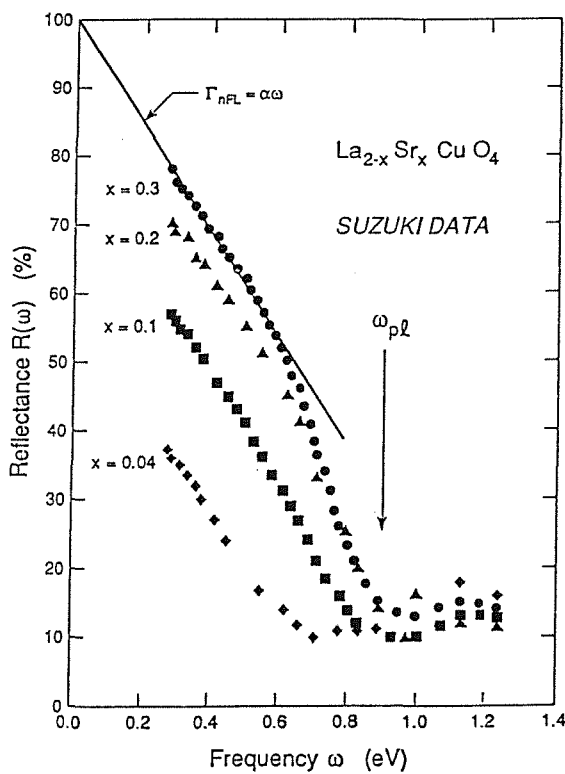


Abbildung 4.17:

Eine lineare Auftragung der gemessenen Reflektivität von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ in einer linearen Skala (vergleiche Abbildung 4.14), und ein Fit daran von Ruvalds /155/

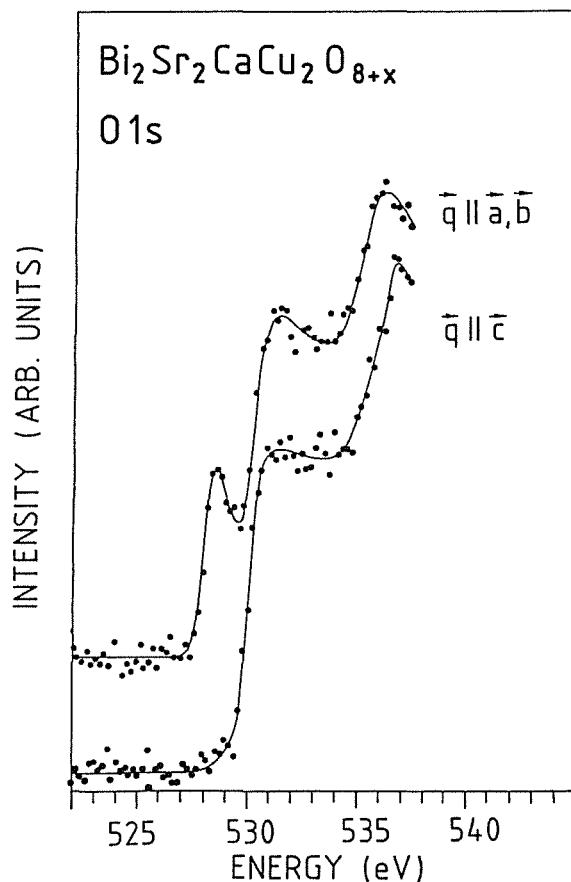
beitragen, die bezogen auf die Plasmaenergie von etwa 1 eV relativ frei beweglich sind, während in Abbildung 4.16(a) nur diejenigen Ladungsträger zur Plasmaschwingung beitragen, die bezogen auf die nun geringere Plasmaenergie von etwa 0.1 eV frei beweglich sind. Bezogen auf diese Energie werden die Infrarot-Anregungen bei etwa 0.5 eV nicht als frei bewegliche Anregungen, sondern eher als Lorentzoszillator (z.B. Interbandübergang) mitgerechnet (vergleiche auch Abschnitt 2.3). Die Relevanz einer Separation hängt also von der typischen Energie, die man betrachtet, ab.

5. O1s Rumpfanregungen an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Einkristallen: Die unbesetzten O2p-Zustände sind in der CuO_2 -Ebene polarisiert

5.1 Eigene Messungen und Diskussion

Abbildung 5.1 zeigt O1s Absorptionskanten von einem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Einkristall /156/. Die Spektren für $q_{\parallel}(a,b)$ bzw. $q_{\parallel}c$ zeigen unbesetzte Zustandsdichten mit (x,y) bzw. z-Polarisation. Die Spektren wurden an einem um etwa 45 Grad zum Strahl gedrehten einkristallinen Film gemessen und bezüglich der gemessenen Impulsauflösung des Spektrometers und der Fehlorientierung der Probe korrigiert (wie im Anhang A beschrieben). Messungen an nicht gedrehten Proben, bei denen die c-Achse parallel zum Strahl liegt, mit $q_{\perp}=0$ (im wesentlichen ein $q_{\parallel}c$ - Spektrum) und $q_{\perp} = 1 \text{ \AA}^{-1}$ (viel $q_{\parallel}(a,b)$ - Anteil) ergaben innerhalb der Statistik identische Ergebnisse.

Für $q_{\parallel}c$ ist eine Absorptionskante mit einer Schwellenenergie von 529.8 eV zu sehen, der ein Maximum bei 536 eV folgt. Eine ähnliche Struktur ist auch im $q_{\parallel}(a,b)$ - Spektrum zu sehen, in dem aber außerdem noch eine Vorstruktur mit ei



*Abbildung 5.1:
EELS-Messungen an
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ für $q_{\parallel}(a,b)$
und $q_{\parallel}c$ (mit der
experimentellen Auflösung
korrigierte Spektren).*

ner Schwellenenergie von 527.8 eV erscheint. Diese Schwelle wird als Fermikante interpretiert. Bandstrukturechnungen in LDA /41, 157 - 159/ sagen neben dem antibindenden $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}\text{-O}2p_x\text{-O}2p_y$ $d\sigma^*$ Band von den CuO_2 -Ebenen ein weiteres Band an der Fermikante voraus, das den BiO_2 -Schichten zuzuordnende $\text{Bi}6p_{x,y,z}\text{-O}(2)2p_{x,y}\text{-O}(3)2p_z$ Band. Letzteres Band hat in dem niederenergetischen Teil, mit dem es unter die Fermikante taucht, hauptsächlich zweidimensionalen $\text{Bi}6p_{x,y}\text{-O}(2)2p_{x,y}$ Charakter. Daher wird sowohl von der CuO_2 - als auch von der BiO_2 -Ebene in der Ebene polarisierte Zustandsdichte an der Fermikante erwartet. In der $\text{O}1s$ -Absorptionskante für $q\parallel(a,b)$ ist nur ein Vorpeak aufzulösen, was, eine vergleichbare Zustandsdichte der beiden Bänder vorausgesetzt, dieselbe $\text{O}1s$ -Bindungsenergie für $\text{O}(1)$ und $\text{O}(2)$ innerhalb einiger Zehntel eV nahelegt. XPS-Messungen der mittleren $\text{O}1s$ Bindungsenergie /siehe z.B. 160, 161, und die Referenzen 68, 70, 71, 72, 73, 74 aus /162// ergaben zwar eine Streuung zwischen 528.3 eV und 529.2 eV, aber keinen klaren Hinweis auf eine wesentlich höhere Bindungsenergie. Ein in dieser Richtung interpretierter Peak bei 530.2 eV /163/ kann auch anders erklärt werden /164/. Daher ist es nicht wahrscheinlich, daß das $q\parallel c$ - Spektrum eine Fermikante darstellt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die $\text{O}2p$ -artigen Zustände in der Nähe der Fermikante $\text{O}2p_{x,y}$ -Charakter und, innerhalb des experimentellen Fehlers von etwa 10 %, keinen $\text{O}2p_z$ -Anteil besitzen. Das in der Nähe der Fermienergie vorgeschlagene π -Band aus $\text{Cu}3d_{xz,yz}$ und $\text{O}2p_z$ -Orbitalen, die senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen polarisiert sind /165/, ist folglich ebenso wie Modelle, die sich auf $\text{O}2p_z$ -Orbitale an den Pyramidenspitzen ("apex-O") an der Fermienergie stützen /70, 166/, auszuschließen. Eine Unterscheidung zwischen einem ebenen π /167, 168/ oder σ -Band ist nicht möglich, da in beiden Modellen $\text{O}2p_x$ und $\text{O}2p_y$ -Orbitale eine Rolle spielen. Die LDA-Bandstrukturechnungen sagen ein sich bis etwa 2 eV oberhalb von E_F erstreckendes $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}\text{-O}2p_{x,y}$ -Band voraus, und ab 2 eV oberhalb E_F wird durch eine starke Hybridisierung mit $\text{Bi}6p$ -Orbitalen eine hohe (unbesetzte) $\text{O}2p$ -Zustandsdichte von den $\text{O}(2)$ und $\text{O}(3)$ -Atomen erwartet. Dies ist in Übereinstimmung mit der Hauptabsorptionskante sowohl für $q\parallel(a,b)$ als auch für $q\parallel c$ ab etwa 529.8 eV.

Es gibt einige Erkenntnisse über die elektronische Struktur von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Einkristallen aus winkelaufgelösten (normalen und inversen) Photoemissionsmessungen (ARUPS) /42, 43, 45, 169 - 171/. Dies wird durch eine hohe Stabilität von Spaltflächen im UHV ermöglicht, die sich wegen einer van-der-Waals-Bindung zwischen den BiO -Ebenen leicht präparieren lassen. Übereinstimmend wird in der Γ -X Richtung der Durchlauf eines Bandes durch die Fermikante in der Nähe desjenigen k -Punktes beobachtet, den LDA-Rechnungen vorhersagen. Weiterhin ist in Γ -Z-Richtung eine Elektronentasche beobachtet worden, die dem BiO -Band der Bandstrukturechnungen entsprechen könnte.

Diese Übereinstimmung, insbesondere der Ladungsverteilung auf CuO- und BiO-Ebenen, wie auch die gute Übereinstimmung der in LDA berechneten unbesetzten O2p-Zustandsdichte mit den O1s Rumpfspektren legt die Vermutung nahe, daß die LDA die elektronische Struktur von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ einigermaßen richtig wiedergibt. Dies ist recht erstaunlich, da die LDA z.B. für das undotierte La_2CuO_4 versagt. Allerdings sollte auch bedacht werden, daß die mittels ARUPS gemessene Dispersion des CuO_2 -Bandes wesentlich geringer ist als sie in LDA vorhergesagt wird. Möglicherweise wird die Auswertung auch durch Vielteilcheneffekte, die mit dem durch die Messung entstandenen Loch zusammenhängen, erschwert. Auch die Breite der Strukturen in ARUPS und der Untergrund sind nicht in Übereinstimmung mit LDA Bandstrukturrechnungen. Sie können möglicherweise durch einen inkohärenten Anteil der impulsabhängigen Zustandsdichte beschrieben werden. Im Extremfall könnte man dies als marginale Fermiflüssigkeit bezeichnen /172/. Die Fermigeschwindigkeit, wie sie in EELS anhand der Dispersion des Plasmons gemessen werden kann, stimmt wieder mit der LDA gut überein. Neuere Messungen von Nücker et al. /116/ zeigen jedoch eine starke Richtungsabhängigkeit des Dispersionskoeffizienten, die in Übereinstimmung mit Rechnungen im Rahmen eines tight-binding Modells steht /93/. Eine abschließende Aussage über die Gültigkeit der LDA in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, bzw. darüber, welche Korrekturen notwendig sind, scheint mir noch nicht möglich. Es sollte bei der Betrachtung der guten Übereinstimmung von LDA und ARUPS das Luttingertheorem beachtet werden. Letzteres basiert auf einem Phasenraumargument, wonach bei gegebener räumlicher Größe der Elementarzelle und gegebener Ladungsträgerdichte das im reziproken Raum eingeschlossene Volumen (durch die Unschärferelation) gegeben ist (etwa mehrfach zusammenhängende Flächen sind entsprechend zu behandeln). Es ist also die genaue Form der Fermifläche und nicht nur einige Durchstoßpunkte und das von ihr im reziproken Raum eingeschlossene Volumen mit der LDA zu vergleichen.

In den untersuchten $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Proben wurde keine spektroskopische Evidenz für einen Rest des oberen Hubbardbandes gefunden. Dies könnte auf eine von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ oder $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ verschiedene elektronische Struktur zurückzuführen sein. Ausführliche Untersuchungen als Funktion der O-Stöchiometrie und damit der Dotierung, insbesondere Messungen an reduzierten, nicht mehr leitfähigen Proben könnten über die Bedeutung von Korrelationen auch in supraleitendem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Aufschluß geben. Allerdings ist die energetische Lage des oberen Hubbardbandes etwa 2 eV oberhalb E_F zu erwarten, also etwa bei 530 eV. Auch aus dem Diagramm in Abbildung 4.6 erhalte man bei einer Cu-O Bindungslänge von 1.90 bis 1.94 Å eine $\text{Cu}3d^{10}$ -Schwellenenergie von 529.5 eV. In diesem Energiebereich wird das Spektrum von Beiträgen der BiO-

Schichten dominiert, so daß in diesem System eine so klare Aussage wie in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ oder $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ kaum möglich ist.

5.2 Vergleich mit XAS- und BIS-Ergebnissen

Abbildung 5.2 zeigt XAS-Messungen an einkristallinem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, die zu ähnlichen Ergebnissen wie unsere EELS-Messungen kamen. Abbildung 5.3 zeigt einen Vergleich von BIS, XAS (im total-yield-Modus), XAS (im Fluoreszenz-Modus) und EELS-Messungen. Auch hier ist eine leichte Erhöhung der Vorpeakstruktur im Vergleich zur Hauptkante bei XAS im Fluoreszenz-Modus zu beobachten (vergleiche Kapitel 4 und Abschnitt 2.6). Weiter zeigt die große Ähnlichkeit der Spektren mit Rumpfloch (XAS und EELS) mit demjenigen ohne Rumpfloch (BIS), daß die Vernachlässigung der O1s-2p Coulombwechselwirkung bei der Auswertung der spektralen Form der Absorptionskanten gerechtfertigt ist.

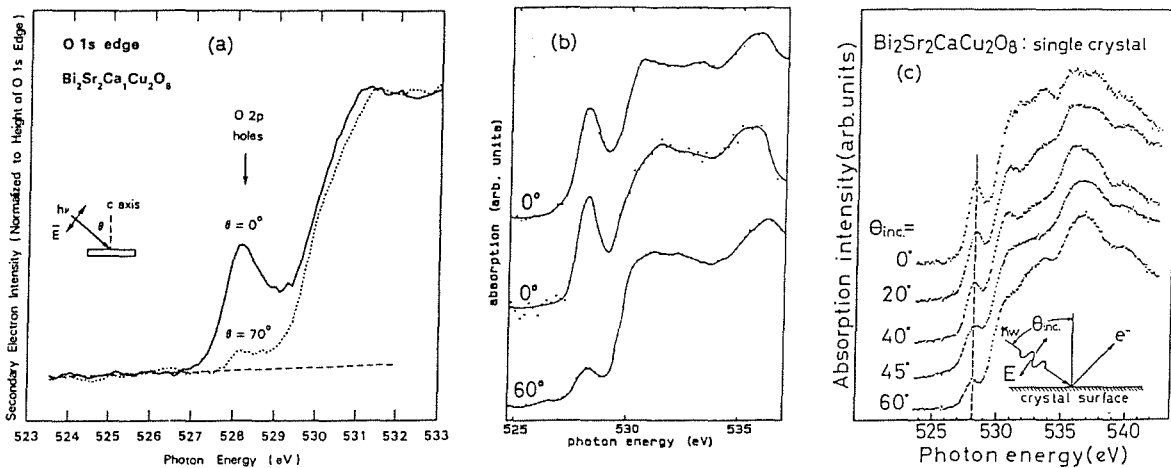


Abbildung 5.2:

O1s-Absorptionskanten an einkristallinem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ mittels XAS im total-yield-Modus, (a) von Himpsel et al. /173/, (b) von Kuiper et al. /174/, und (c) von Matsuyama et al. /175/. Kuiper et al. eichten übrigens ihren XAS-Energienullpunkt an unseren EELS-Ergebnissen.

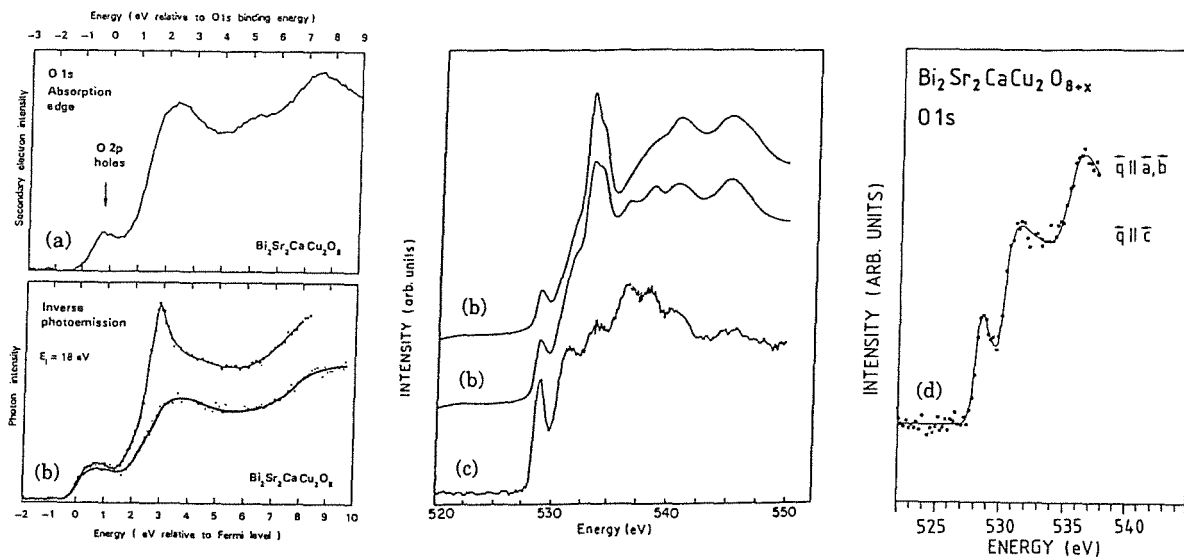


Abbildung 5.3:

(b) BIS [176], (a) XAS in total-yield-Modus [176, 177], (c) XAS im Fluoreszenzmodus [177], und (d) EELS-Messungen an einkristallinem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

6. O1s Rumpfanregungen von $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$: Unbesetzte $O2p_{x,y}$ -Zustände (CuO_2 -Ebene) und $O2p_z$ -Zustände am apex-O

6.1 Messungen und Diskussion

In Abbildung 6.1 sind O1s-Absorptionskanten eines $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ -Einkristalls zu sehen /110/. Die Spektren sind wie beim $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ in Bezug sowohl auf die endliche Impulsauflösung des Spektrometers als auch auf eine Fehl-orientierung der Probe bzw. einen Mosaikspread (der durch das Schneiden dünner Filme mit dem Ultramikrotom herrührt) korrigiert. Das $q||c$ -Spektrum weist eine scharfe Spitze bei 529.6 eV mit einer Schwellenenergie nahe 529.0 eV auf, dem eine Schulter nahe 530.5 eV folgt. Bei dieser Energie ist auch im $q||(a,b)$ -Spektrum eine Stufe zu sehen. Die eigentliche Absorptionskante für $q||(a,b)$ ist jedoch bereits bei $E = 527.8$ eV.

Ähnlich wie in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ist zur Interpretation die Kenntnis der O1s Bindungsenergien der drei nicht-äquivalenten O-Atome nötig. XPS-Messungen /178/ konnten die Bindungsenergien nicht einzeln auflösen, sondern ergaben den

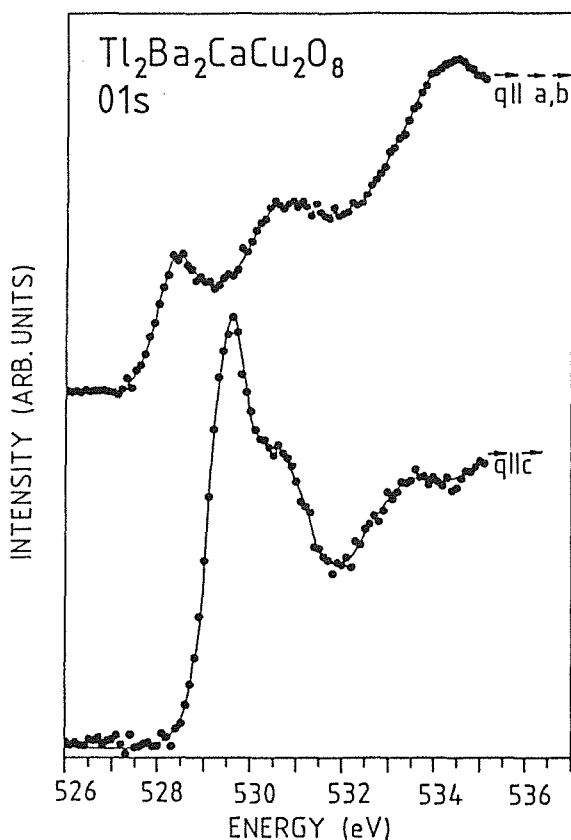


Abbildung 6.1:
O1s-Absorptionskanten an einem $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ -Einkristall für $q||(a,b)$ und $q||c$.

Mittelwert von 528.6 eV. Eine theoretische Berechnung /179/ ergab drei verschiedene Bindungsenergien. Am schwächsten gebunden sind danach die O(1)-Atome in den CuO₂-Ebenen, denen daher die Absorptionskante für q_{||}(a,b) zugeordnet wird. Die O1s Bindungsenergie der O(2)-Orbitale in den BaO-Schichten wird 1 eV höher vorhergesagt, und daher wird diesen die Absorptionskante für q_{||}c zugeordnet. Die Polarisierung der O(1)2p-Zustände in der CuO₂-Ebene (O2p_{x,y}) und der O(2)2p-Zustände in der BaO-Ebene an der Spitze der CuO₅-Pyramide (O2p_z, mit den Tl-Atomen der TlO-Schicht gebunden), die aus der Rechnung vorhergesagt wurde, wird vom Experiment vorzüglich bestätigt. Das dritte, nicht-äquivalente O(3)-Atom wird als am stärksten gebunden vorhergesagt, 1.2 eV stärker als O(2) und 2.2 eV stärker als O(1). In den O1s Absorptionskanten werden Beiträge dieser Orbitale also oberhalb etwa 530 eV erwartet. Eine entsprechende Interpretation der sowohl für q_{||}(a,b) als auch

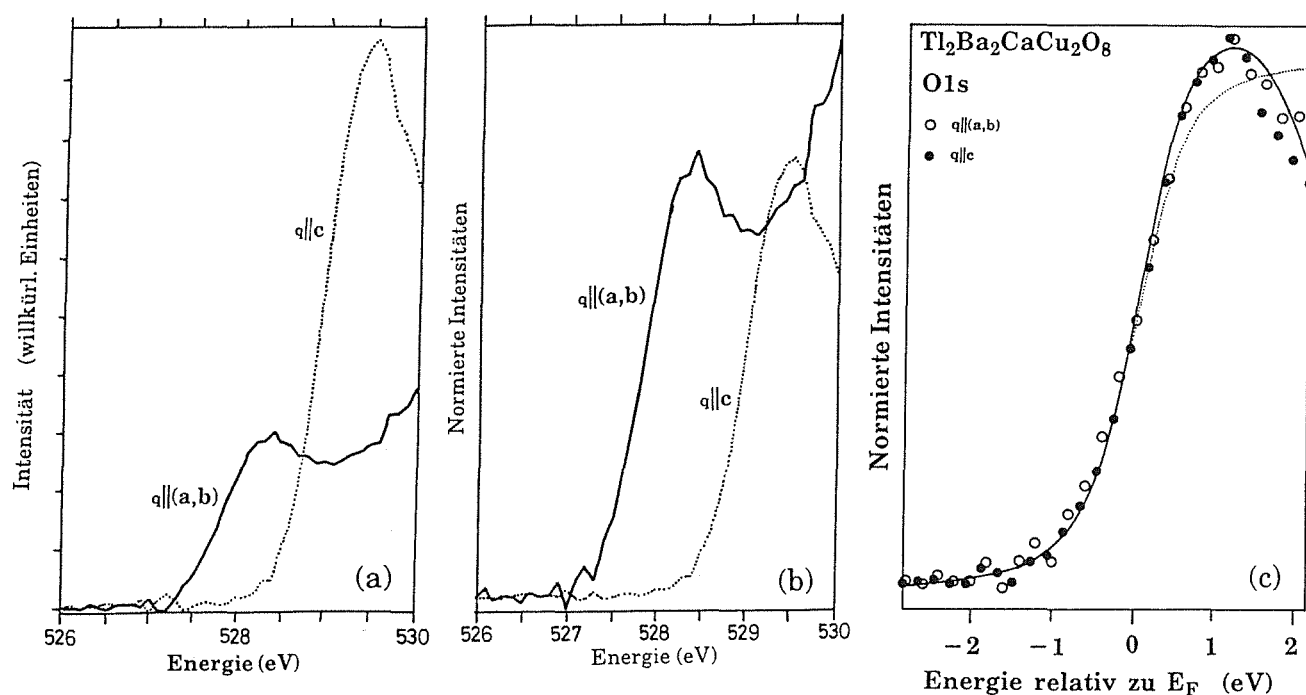


Abbildung 6.2:

(a) Eine Zusammenstellungen der in Abbildung 6.1 als Fermikanten interpretierten Absorptionskanten in der Nähe der Schwellenenergien. (b) wie (a), jedoch nach neuer Normierung. (c) wie (b), jedoch nach einer Verschiebung des q_{||}c - Spektrums zu niedrigeren Energien und mit zwei theoretischen Kurven. Diese entsprechen der Faltung einer Stufenfunktion $\Theta(E)$, gepunktet) bzw. einer mit der Energie abnehmender Zustandsdichte $\Theta(E) \cdot (0.4 - E)$, durchgezogene Linie) mit der Temperaturverbreiterung, der experimentellen Auflösung (0.4 eV) und einer Lebensdauererbreiterung (0.3 eV). Es ist eine gute Übereinstimmung zu sehen.

für $q \parallel c$ sichtbaren Struktur in diesem Energiebereich liegt nahe, da auch ein quantitativer Vergleich der berechneten unbesetzten O2p-Zustandsdichte mit den EELS-Ergebnissen gute Übereinstimmung zeigt /116, 179/.

Die Flanken der Absorptionskanten für $q \parallel (a,b)$ und $q \parallel c$ sind nahezu identisch und können gut durch eine Faltung einer Fermifunktion (der Meßtemperatur von etwa 300 K entsprechend) mit der (gemessenen) Energieauflösung des EELS ($\Delta E_{1/2} = 0.4$ eV) und einer Lorentzlinie ($\Delta E_{1/2} = 0.3$ eV), die auf die endliche Lebensdauer des O1s-Rumpflochs zurückzuführen ist, beschrieben werden (siehe Abbildung 6.2). Innerhalb unserer Energieauflösung und der in diesem Experiment nicht zu vermeidenden Lebensdauererweiterung können wir von der Beobachtung einer Fermikante sowohl in einem $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}\text{-O}2p_{x,y}$ Band der CuO_2 -Ebene als auch im $\text{Tl}6p_z\text{-O}2p_z$ -Band der O-Atome in den BaO-Schichten sprechen. Genau dies wird von den Bandstrukturrechnungen vorhergesagt (siehe Abbildung 6.3) /180/. Über eine Fermikante in O $2p_z$ -Orbitalen auch der

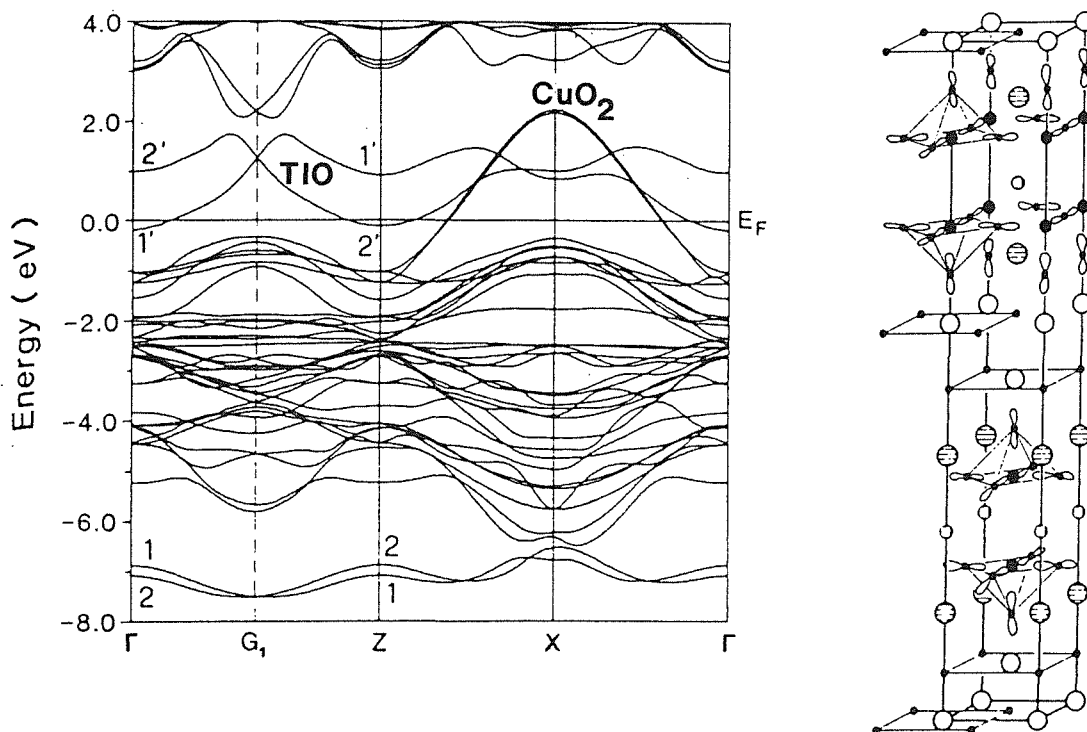


Abbildung 6.3:

(a) LDA-Bandstruktur von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ nach /180/. Der dominierende Charakter der Bänder in der Nähe der Fermikante ist angegeben. (b) Die Kristallstruktur von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ mit den O2p-Orbitalen, in denen eine Fermikante beobachtet wurde. Nach Bandstrukturrechnungen tragen auch O2p_z-Orbitale in den TlO-Schichten zur Zustandsdichte an der Fermikante bei. Eine Prüfung dieser Vorhersage mittels EELS ist nicht möglich gewesen.

O(3)-Atome ist keine direkte Aussage möglich. Die LDA scheint also auch im $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, wie schon im $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, wesentliche elektronische Eigenschaften richtig zu beschreiben. Insbesondere die Selbstdotierung, d.h. die Bildung eines Halbmetalls, ist damit experimentell bestätigt. Schließlich soll noch erwähnt werden, daß die Beobachtung einer Fermikante in einem Band, welches Orbitale senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen beinhaltet, zu einer beträchtlichen Kopplung der CuO_2 -Ebenen im $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (im Gegensatz zu $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) führen könnte. Möglicherweise spielt dies für die im Tl-System höheren Übergangstemperaturen eine Rolle.

6.2 Vergleich mit XAS-Ergebnissen

XAS-Ergebnisse von Shindo et al. an $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ /181/ sind mit den EELS-Ergebnissen verträglich. Auch neuere XAS-Ergebnisse von Krol. et al. an $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$ /182/, die eine starke Abhängigkeit der $\text{O}1s$ -Spektren von der O-Stöchiometrie aufweisen, zeigen starke Ähnlichkeiten zu den hier vorgestellten EELS-Ergebnissen an $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

7. O1s Absorptionskanten im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ für $y=0 \dots 1$

7.1 Eigene Messungen

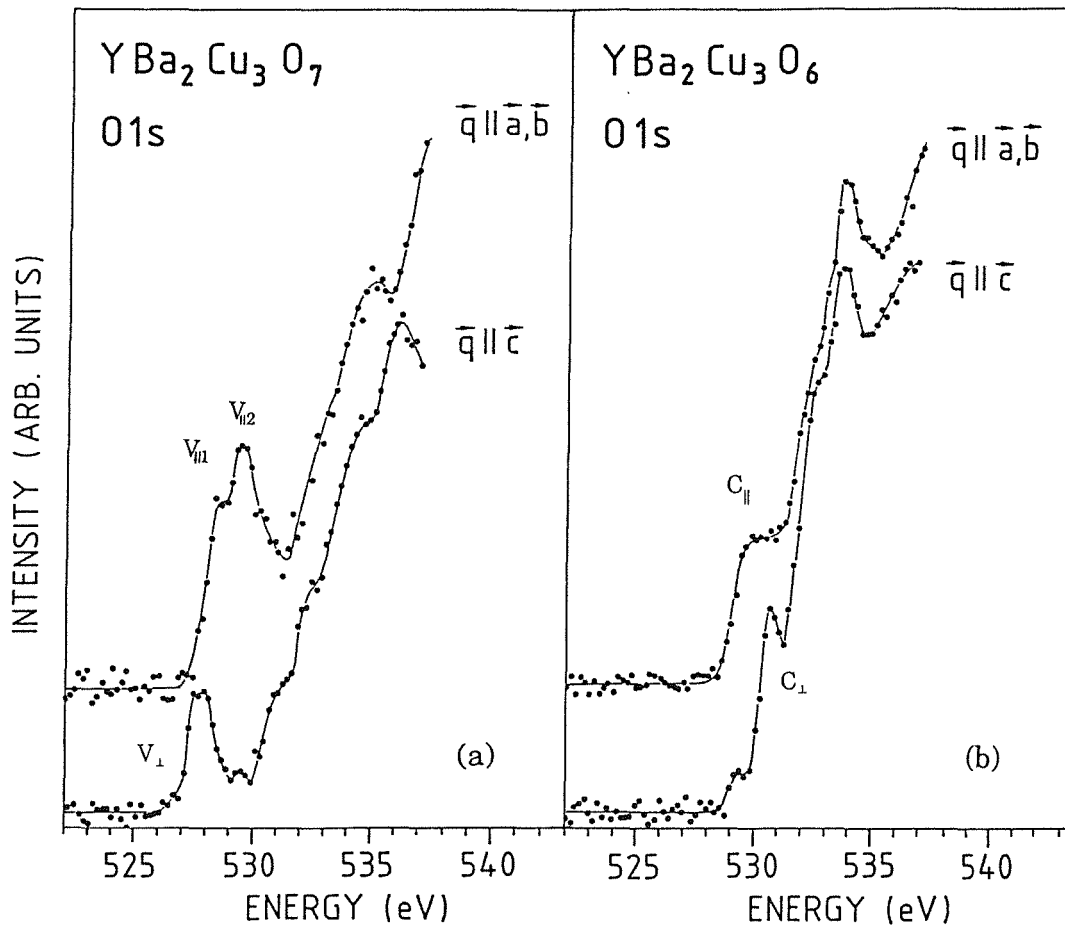


Abbildung 7.1:

O1s-Absorptionskanten für (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Einkristall) und (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (einkristalliner Film) für $q \parallel (a, b)$ und $q \parallel c$.

Abbildung 7.1 zeigt in Zusammenarbeit mit N. Nücker gemessene O1s-Absorptionskanten an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ für $q \parallel (a, b)$ und $q \parallel c$ an Schnitten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen und an gesputterten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen /156/. Diese wurden in situ zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ getempert (siehe Abschnitt 3.2). In Zusammenarbeit mit S. Nakai wurde versucht, den Zwischenbereich $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ durch Tempern der geschnittenen Proben bei einem geeigneten Sauerstoffdruck bei 450°C bzw. 600°C zu erreichen. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde die breite Verteilung in der Ausrichtung der in der Probe vorhandenen Kristallite, d. h. der Mosaikspread der geschnittenen Proben,

gefunden (vergleiche Abschnitt 3.2). Es wurde auch eine Zeitabhängigkeit der meisten Spektren beobachtet (Strahlenschäden), so daß die Meßdauer an manchen Proben auf etliche Stunden begrenzt war. Die dürftige Statistik wurde durch die notwendige Korrektur des Mosaikspreads weiter verschlechtert. Der Mosaikspread war auch bei den meisten Proben für eine Auswertung nicht gut genug gemessen, da er zur Zeit der Messungen noch nicht bekannt gewesen war. Es sollen daher in Abbildung 7.2 nur die qualitativen Veränderungen in den Spektren diskutiert werden. Für $q_{\parallel c}$ nimmt eine Struktur C_{\perp} bei 530.8 eV von $YBa_2Cu_3O_6$ zu $YBa_2Cu_3O_7$ an Intensität ab, wird breiter und könnte sich auch etwas zu höheren Energien hin verschieben, ähnlich dem Peak C in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Ein neuer Peak V_{\perp} nahe 527.8 eV mit einer Absorptionsschwelle bei 527.2 eV nimmt gleichzeitig an Intensität zu. Diese Intensität zeigte die größte Empfindlichkeit auf Strahlenschäden durch die Messung. Für $q_{\parallel(a,b)}$ ist in $YBa_2Cu_3O_6$ eine Struktur C_{\parallel} im Energiebereich 530 eV - 531 eV mit Schwellenenergie nahe 529 eV zu sehen, die in $YBa_2Cu_3O_7$ etwas an Intensität verliert. Es kommt in $YBa_2Cu_3O_7$ eine Doppelstruktur ($V_{\parallel 1}$ und $V_{\parallel 2}$) hinzu, wobei die Intensität in $V_{\parallel 1}$ eine große Empfindlichkeit auf Strahlenschädigung und eine relativ schlechte Reproduzierbarkeit an verschiedenen Proben zeigte. Als Vergleich ist in Abbildung 7.3 ein unkorrigiertes Spektrum einer entlang der (a,c)-Fläche geschnittenen $YBa_2Cu_3O_7$ -Probe zu sehen, die wegen einer Beimischung der $q_{\parallel c}$ -Polarisation sowohl Peak V_{\perp} , als auch $V_{\parallel 1}$ und $V_{\parallel 2}$ zeigt. Hier war die Intensität von $V_{\parallel 1}$ relativ zu $V_{\parallel 2}$ höher als in den meisten untersuchten Proben.

Das höherenergetische Spektrum ab etwa 532 eV, das im wesentlichen auf (mit O2p-Orbitalen hybridisierte) Y, Ba und höhere Cu- und O-Orbitale zurückzuführen ist, soll nicht weiter diskutiert werden. Es zeigt nur eine schwache Richtungsabhängigkeit. Im Gegensatz zu vielen XAS-Messungen haben wir in EELS nur in verunreinigten Proben eine scharfe, extrem hohe Struktur in der Nähe von 533 eV beobachtet, die mitunter der O2p-Beimischung zum oberen Hubbardband zugeschrieben wird /183/.

7.2 Diskussion

Zuerst sollen die Strukturen V_{\perp} , $V_{\parallel 1}$ und $V_{\parallel 2}$ diskutiert werden. Ein Vergleich der Schwellenenergien (527.1 eV (V_{\perp}), 528.2 eV ($V_{\parallel 1}$) und etwa 529 eV ($V_{\parallel 2}$)) stimmt grob mit XPS-Messungen der mittleren Bindungsenergie der vier inäquivalenten O-Atome von etwa 528.5 eV mit 1.7 eV Breite /16, 185 - 187/ überein. Diese unterschiedlichen Schwellenenergien für $q_{\parallel(a,b)}$ und $q_{\parallel c}$ können wie in

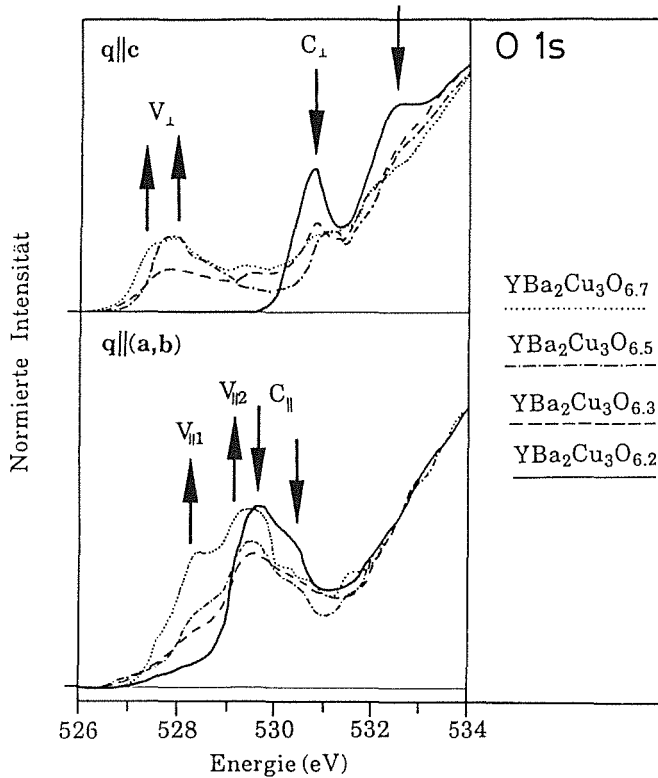


Abbildung 7.2:

O1s-Absorptionskanten für $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ für $q||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und $q||\mathbf{c}$ für verschiedene y . Die Proben wurden bei einer Temperatur von 600°C in einer Atmosphäre mit Sauerstoff drücken von 0.1 torr ($YBa_2Cu_3O_{6.2}$), 20 torr ($YBa_2Cu_3O_{6.3}$), 132 torr ($YBa_2Cu_3O_{6.3}$), 132 torr ($YBa_2Cu_3O_{6.5}$) und 1 atm. ($YBa_2Cu_3O_{6.7}$) getempert.

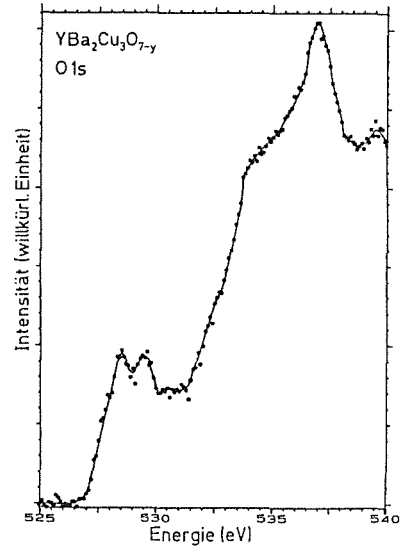


Abbildung 7.3:

Ein unkorrigiertes Spektrum einer $YBa_2Cu_3O_7$ -Probe, die parallel zu einer ac -Fläche geschnitten wurde. Es sind die Strukturen V_\perp (wegen des $q||\mathbf{c}$ -Anteils) und $V_{||1}$ und $V_{||2}$ zu sehen. Die Höhe von $V_{||1}$ relativ zu $V_{||2}$ ist höher als in den oben gezeigten Messungen an ab -Schnitten.

$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ verschiedenen O1s-Bindungsenergien für die inäquivalenten O-Plätze zugeschrieben werden. Zaanen et al. /188/ wie auch Krakauer und Pickett /189/ erhielten mittels LDA-Bandstrukturrechnungen die Bindungsenergie des O(4)-Atoms um 1 eV niedriger als diejenigen der anderen O-Atome. Damit legen die Meßergebnisse unbesetzte O2p_z-Orbitale, aber keine O2p_{x,y}-Orbitale am O(4) nahe.

Einen direkten Test verschiedener Modelle für die elektronische Struktur stellt die Intensität in $V_{||1}$ und $V_{||2}$ (für $q||(\mathbf{a},\mathbf{b})$) relativ zu derjenigen in V_\perp (für $q||\mathbf{c}$) dar. Experimentell wird dieses Verhältnis I_{ab}/I_c im durch eine Integration

von Differenzspektren gewonnen und hat den Wert von etwa 2.0 (zwischen 1.8 und 2.2 an verschiedenen Proben). Temmerman et al. /190/ erwarten aus einer LDA-Bandstrukturrechnung eine relative O2p-Lochzahl von 1.7, 1.4, 1.6 und 1.0 an O(1), O(2), O(3) und O(4), was mit Berücksichtigung der Übergangsmatrixelemente zu spektralen Gewichten von 2.5, 1.2, 1.8 und 1.0 führt. Die Rechnungen sagen ein $pd\sigma^*$ -artigen Charakter der Bänder an der Fermikante voraus, wie er auch in Kapitel 1 diskutiert wurde. Die spektralen Gewichte der unbesetzten O2p-Orbitale an den einzelnen O-Plätze (unter Berücksichtigung der zwei CuO₂-Ebenen und zwei O(4)-Atome) in ($q_{\parallel a}$, $q_{\parallel b}$, $q_{\parallel(a,b)}$, $q_{\parallel c}$)-Messungen ist für O(1) (0,1,0.5,0), O(2) (2,0,1,0), O(3) (0,2,1,0) und O(4) (0,0,0,2), so daß obige spektrale Gewichte eine Intensitätsverteilung I_{ab}/I_c (bzw. $I_a:I_b:I_c$) von 2.125 (1.8:2.45:1.0) ergeben. Dies stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert von 2.0 ± 0.3 überein, während eine gleichmäßige Verteilung der O2p-Löcher auf alle O-Atome mit bzw. ohne obige Übergangsmatrixelemente mit Verhältnissen von 2.35 (1.7:3.0:1.0) bzw. 1.25 (1:1.5:1) schlechter mit dem Experiment übereinstimmt. Einen weiteren Vergleich mit Bandstrukturrechnungen zeigt Abbildung 7.4. Zaanen et al. /188/ haben in LDA unter expliziter Berücksichtigung von Matrixelementen O1s-Absorptionskanten berechnet und erhalten eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment für YBa₂Cu₃O₇. Die scharfen Strukturen werden durch die van Hove-Singularitäten der zweidimensionalen Bänder erzeugt. Eine Erklärung der XAS-Messungen von Nücker et al. /116/ mit dem sehr viel höheren Peak $V_{\parallel 1}$ (und vermutlich einer O-Stöchiometrie näher bei YBa₂Cu₃O₇ als bei den in Abbildung 7.1 gezeigten und von Zaanen et al. /188/ verwendeten Messungen) stimmt nicht mehr so gut mit den Rechnungen überein. Trotzdem scheint die LDA keine zu schlechte Näherung für die elektronische Struktur in YBa₂Cu₃O₇ zu sein, obwohl sie in den Isolatoren YBa₂Cu₃O₆ und La₂CuO₄ die Meßergebnisse nicht annähernd wiedergeben kann.

Verschiedene Modelle für die elektronische Struktur sagen einen unterschiedlichen Charakter der unbesetzten Cu3d und O2p-Zustände voraus. Bandstrukturrechnungen erhalten ein $pd\sigma^*$ -Band und somit parallel zu den CuO₂-Ebenen polarisierte Cu3d_{x²-y²} und O2p_x, O2p_y-Orbitale in den Ebenen, und O(4)2p_z, O(1)2p_y und Cu(1)3d_{z²-y²} Orbitale in den Ketten (Abb. 7.5 (a)). Andere Modelle /167, 168/ sagen ein $pd\pi^*$ -Band voraus, welches zwar ebenfalls parallel zu den CuO₂-Ebenen polarisiert ist, aber π -Bindungen zwischen Cu(2)3d_{xy} und O(2)2p_y, O(3)2p_x-Orbitalen entspricht (vergleiche Abb. 7.5 (b) und 1.3.3).

Dieses Modell würde bei einer gleichmäßigen Verteilung der Löcher ein I_{ab}/I_c -Verhältnis ($I_a:I_b:I_c$) von 1.8 (2.3:1.3:1.0) ergeben. Ein weiteres Modell berücksichtigt senkrecht zu den jeweiligen Ebenen polarisierte Orbitale /191/. In

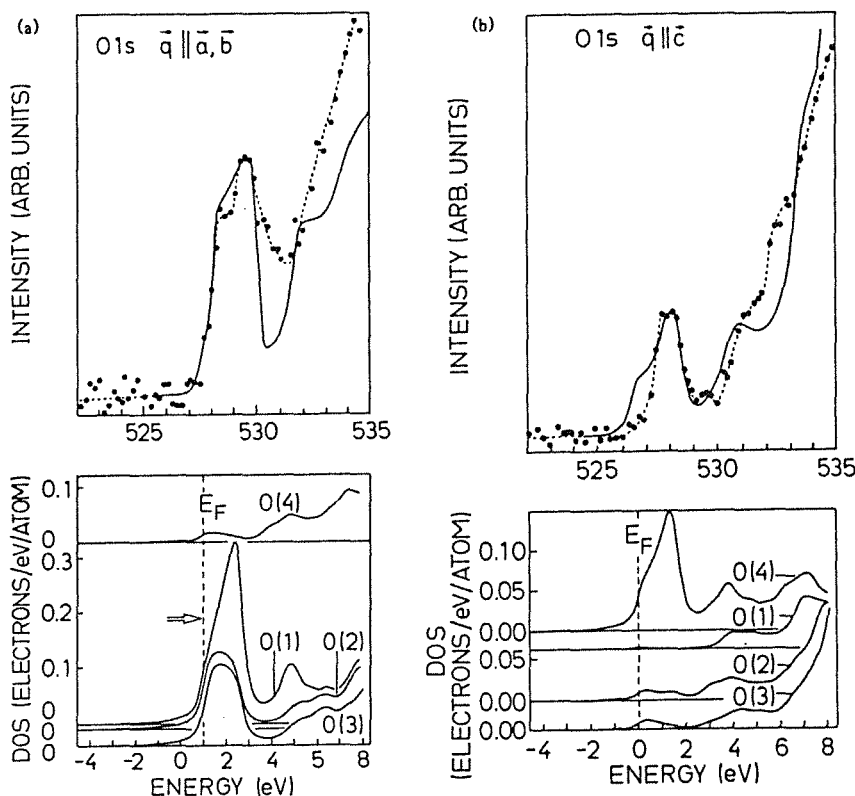


Abbildung 7.4:

Eine Anpassung der LDA-Bandstrukturrechnungen von Zaanen et al. /188/ (durchgezogene Linien) an die gemessenen O1s-Absorptionskanten (Punkte, vergleiche Abbildung 7.1).

den CuO_2 -Ebenen werden hier $\text{Cu}(2)3d_{zx}$, $\text{Cu}(2)3d_{zy}$, $\text{O}(2)2p_z$ und $\text{O}(3)2p_z$ -Orbitale betrachtet, und in den Ketten entsprechend $\text{Cu}(1)3d_{zx}$, $\text{Cu}(1)3d_{xy}$, $\text{O}(4)2p_x$ und $\text{O}(1)2p_x$ -Orbitale, (Abb. 7.5 (c)). Diese "out-of-plane"-Löcher können mit einem erwarteten Intensitätsverhältnis I_{ab}/I_c ($I_a:I_b:I_c$) von 0.375 (0.75:0:1) wie auch schon in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ experimentell ausgeschlossen werden. Eine wesentlich andere Verteilung von Löchern zur "Rettung" des "out-of-plane"-Bandes von 0.73 : 0.27 (Kette : 2 Ebenen) würde zwar nicht mehr den EELS-Messungen, wohl aber noch den XAS-Messungen von Nücker et al. /116/ widersprechen. Um in-plane- π Orbitale in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu bringen, müßte eine Verteilung der O2p-Löcher auf die Kette im Vergleich zu den zwei Ebenen von etwa 0.47 : 0.53 bis 0.57 : 0.43 vorliegen. Dies ist zwar in Widerspruch zu einer Auswertung von optischen Messungen an unverwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Proben von B. Koch et al /189/, kann aber bisher nicht ausgeschlossen werden. Die Beobachtung, daß das O-Atom mit der niedrigsten Bindungsenergie das O(4)-Atom ist und einen Vorpeak (V_{\perp}) nur

in c-Richtung zeigt, legt ein $O2p_z$ -Loch am O(4) fest. Dies spricht zumindest in der Kette für ein $dp\sigma$ -Band und gegen ein in-plane- π -Band.

Zusammenfassend ist in den EELS-Messungen an $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ eine Verteilung der Löcher, die durch die Dotierung entstehen, auf Kette und Ebene gefunden worden, die den LDA-Vorhersagen /188, 190/ entspricht. Die Ladungsträgerverteilung (1Kette:2 Ebenen) von 0.4 : 0.6 kann mit 0.65 : 0.35, die aus optischen Messungen geschlossen wurde /192/, verglichen werden. Out-of-plane π -Orbitale können ganz ausgeschlossen werden, und in-plane π -Orbitale sind zumindest am O(4) sehr unwahrscheinlich. Wie in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ kann die $O2p$ -Beimischung zum oberen Hubbardband beobachtet werden, und zwar als schmaler Peak für $q_{||c}$ (vermutlich O(4)-Atome) und als breite Struktur für $q_{||a,b}$ (O(2) und O(3)). Bei Dotierung ($YBa_2Cu_3O_6 \rightarrow YBa_2Cu_3O_7$) zeigen diese Strukturen $C_{||}$ und C_{\perp} ein ähnliches Verhalten wie Peak C in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Die $O2p$ -Beimischung im oberen Hubbardband kann für $q_{||c}$ (O(4)) zu etwa 20 % und für $q_{||a,b}$ zu ≤ 20 % abgeschätzt werden.

7.3 Vergleich mit XAS-Ergebnissen

XAS-Messungen von Kuiper et al. /193, 194/ an polykristallinen Proben zeigen ein zu Abbildung 7.2 ähnliches Verhalten als Funktion der Dotierung (Abbildung 7.5(a)). Diese Messungen wurden im total-yield-Modus durchgeführt, so daß wegen der großen Oberflächenempfindlichkeit der Meßmethode und der Gefahr eines O-Verlustes in der Nähe der Oberfläche bei der Interpretation der Ergebnisse Vorsicht geboten ist. Eine frühe XAS-Messung an einer polykristallinen $YBa_2Cu_3O_7$ -Probe zeigt auch Abbildung 7.5(b) /17/. Das mit einer Photonenenergie von 18 eV aufgenommene BIS-Spektrum (Abbildung 7.5(c)) /17/, in dem unbesetzte $O2p$ -Zustände dominieren, zeigt eine dem $O1s$ -Rumpfspektrum ähnliche Gestalt. Dies deutet wieder auf einen geringen Einfluß des $O1s$ -Rumpflochs auf die spektrale Form der $O1s$ -Rumpfspektren hin. Andere XAS-Messungen an Einkristallen von Alp et al. /195/, die im Prinzip mit Abbildung 7.1 verglichen werden könnten, zeigen eine übermäßige Variation als Funktion des Winkels zwischen Photonenflugrichtung und c-Achse (Abbildung 7.6(a)). Hier scheint die Probenoberfläche nicht homogen oder nicht stabil genug gewesen zu sein. Durch Erwärmen auf 300 K (!) soll sich die Oberfläche zu $YBa_2Cu_3O_6$ umgewandelt haben, woran die in Abbildung 7.6(b) gezeigten Ergebnisse gewonnen wurden /195/. Einen Vergleich von XAS-Messungen im Fluoreszenz- und total-yield-Modus, auch an abgeschabten und nicht-abgeschabten Oberflächen, zeigt Abbildung 7.7 /196/. Hier zeigt sich wieder die

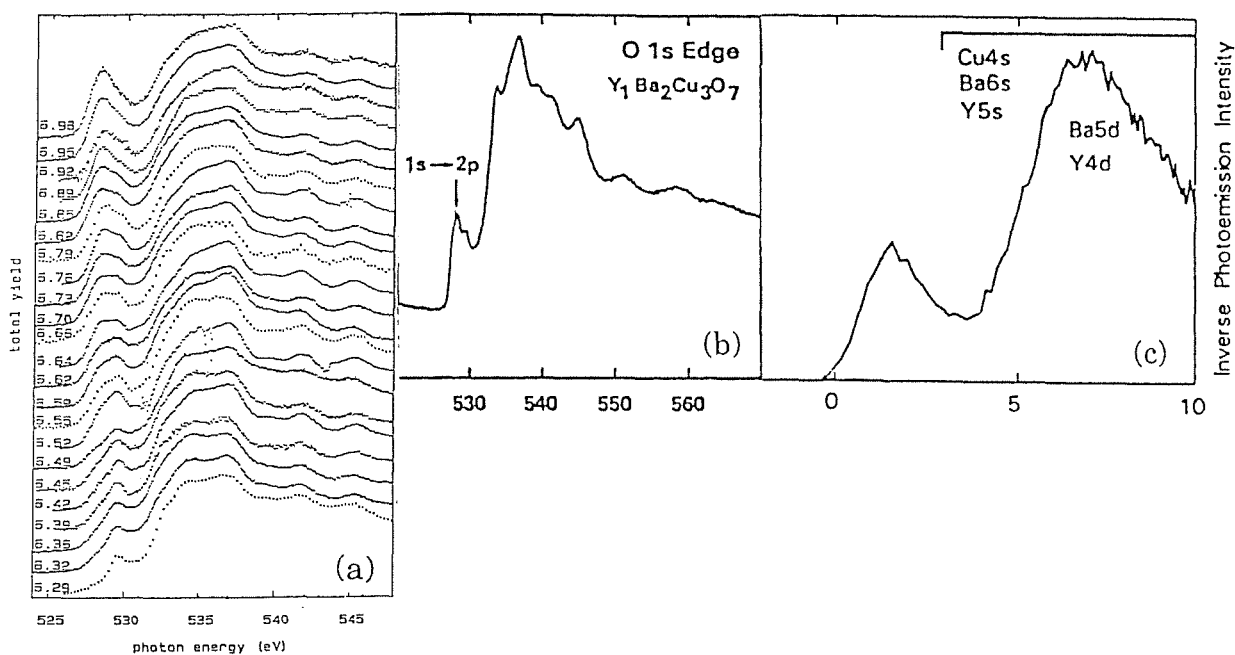


Abbildung 7.5:

(a) XAS-Messungen von O1s-Absorptionskanten an polykristallinem $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ von Kuiper et al. /193, 194/. Aus diesen Messungen schließen die Autoren, daß die in Abbildung 7.1 gezeigten Proben eine Stöchiometrie von etwa $YBa_2Cu_3O_{6.75}$ besaßen. (b) XAS-O1s-Rumpfspektrum und (c) BIS-Spektrum einer polykristallinen $YBa_2Cu_3O_7$ -Probe /118/.

große Oberflächenempfindlichkeit von XAS im total-yield-Modus, und eine im Vergleich zu den EELS-Messungen überhöhte Vorpeakstruktur relativ zur Hauptabsorption ab etwa 535 eV. Dies könnte, wie in Kapitel 4 diskutiert, mit unterschiedlichen Lebensdauern der O1s-Rumpflöcher inäquivalenter O-Atome zusammenhängen. Neue Messungen von Nücker et al. /116/ mittels XAS im Fluoreszenzmodus an unverzwilligten $YBa_2Cu_3O_7$ -Einkristallen zeigen auch eine Doppelstruktur ($V_{||1}$ und $V_{||2}$), nur ist in diesen Messungen die Intensität in $V_{||1}$ wesentlich höher als diejenige in $V_{||2}$. Eine ähnliche Intensitätsvariation als Funktion der Probenqualität wurde an $YBa_2Cu_4O_8$ beobachtet. EELS-Messungen an einem Einkristall (Abbildung 7.8(b)) sehen den EELS-Ergebnissen an $YBa_2Cu_3O_7$ sehr ähnlich, während neuere Messungen von M. Knupfer /197/ an polykristallinem $YBa_2Cu_4O_8$ eine wesentlich höhere Intensität in Peak V_1 zeigen (Abbildung 7.8(c)).

Zusammenfassend liegt es nahe, den Sauerstoffgehalt der Proben, deren Spektren in Abbildung 7.1(a) gezeigt sind, nicht bei $YBa_2Cu_3O_7$, sondern eher bei

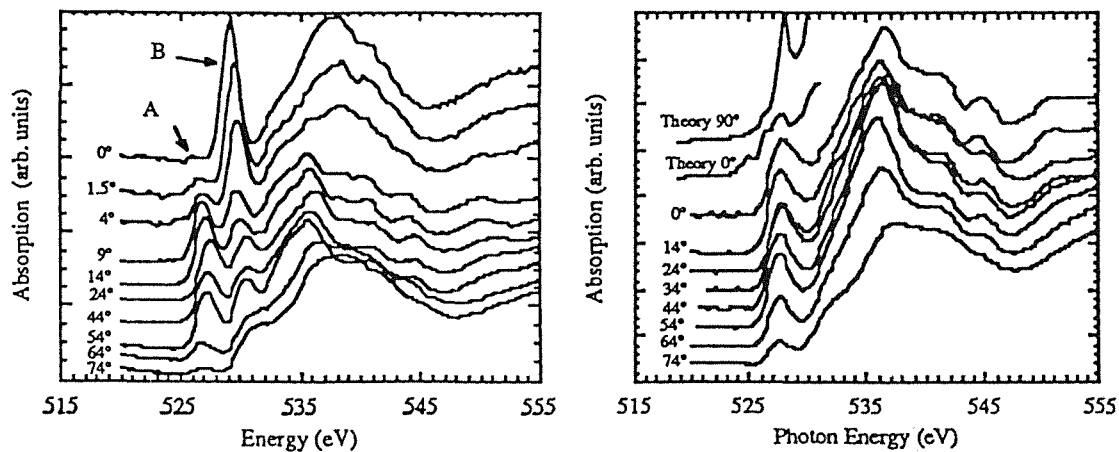


Abbildung 7.6:

XAS-Messungen an einkristallinem (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ und (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ als Funktion des Polarisationswinkels [195]. Bei einem Winkel von 0° mißt man $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitale, während bei streifendem Einfall (90°) $\text{O}2p_z$ -Orbitale gemessen werden. Die Qualität der Proben bzw. deren Oberfläche war sicherlich nicht ausreichend.

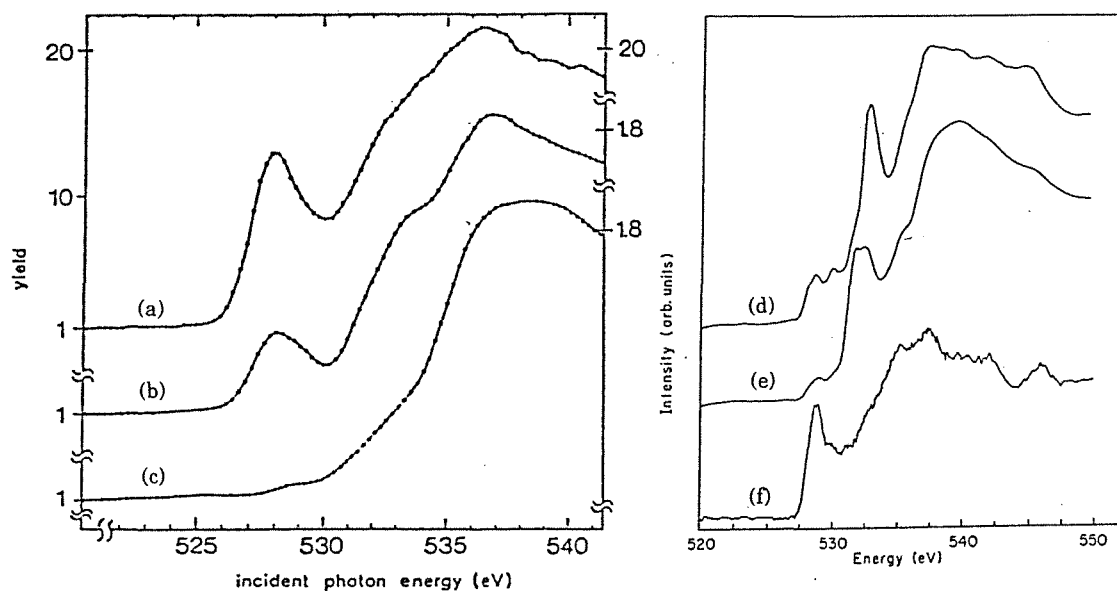
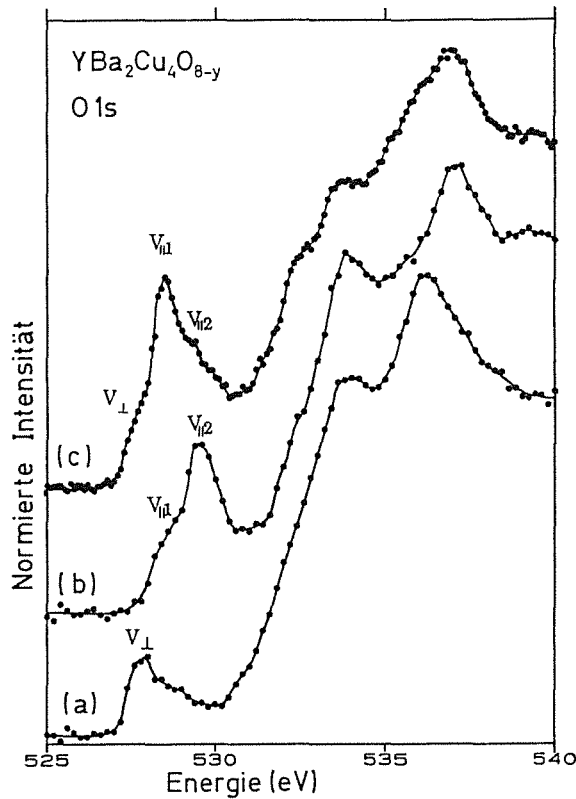


Abbildung 7.7:

(a-c) Mittels XAS gemessene $\text{O}1s$ -Rumpfspektren an polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a) im Fluoreszenzmodus an abgeschabten und nichtgeschabten Proben, und im total-yields-Modus an (b) einer abgeschabten und (c) einer nichtgeschabten Oberfläche [196].

(d-f) XAS-Messungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen von Krol et al. [177] (d) im Fluoreszenz-Modus und (e,f) im total-Yield-Modus.



*Abbildung 7.8:
O1s-Absorptionskanten an
YBa₂Cu₄O₈ (a) für $q_{\parallel}(a,b)$
und (b) $q_{\parallel}c$ im Vergleich zu (c)
neueren Messungen von M.
Knupfer /197/. Auch hier
könnte die Variation der
Intensität in Peak $V_{\parallel 1}$ auf
unterschiedliche
Probenqualitäten oder
Sauerstoffstöchiometrie
hindeuten.*

YBa₂Cu₃O_{6.7} bis YBa₂Cu₃O_{6.8} anzusiedeln. Trotz der Schäden durch die Herstellung der Probe (Schneidevorgang) und die Messung (Strahlenschäden) erscheint ein Vergleich der "YBa₂Cu₃O₇" mit den YBa₂Cu₃O₆-Proben, die übrigens keine Strahlenschäden zeigten, sinnvoll. Zur Erklärung der Strahlenschäden liegt es nahe, wegen der hohen Sauerstoffbeweglichkeit und möglicherweise auch wegen einer lokalen Erwärmung der Probe (vergl. Abschnitt 3.5) von einem Tempereffekt, d.h. einem Sauerstoffverlust auszugehen. Demnach würden O(1)-Atome aus den Ketten entfernt und von der Probenoberfläche ins Vakuum übergehen. Dabei gehen entsprechend den Ergebnissen an gezielt getemperten Proben (Abbildung 7.2) besonders die Strukturen V_{\perp} und $V_{\parallel 1}$ zurück, so daß diese Strukturen vermutlich den O1s-Anregungen der Ketten-O (O(1) und O(4)) zugeordnet werden können. Es soll noch erwähnt werden, daß die Strahlenschäden auch in den Cu2p-Absorptionskanten sowie in der niederenergetischen Verlustfunktion durch einen im Laufe der Meßzeit zunehmenden YBa₂Cu₃O₆-Anteil in der nominellen YBa₂Cu₃O₇-Probe beschrieben werden können. (Die Messungen der niederenergetischen Verlustfunktion (Kapitel 9) wurden mit einem wesentlich schwächeren Elektronenstrahl gemessen, und Strahlenschäden zeigten sich dabei erst nach wesentlich längerer Zeit.)

8. Cu2p-Rumpfanregungen

8.1 Eigene Ergebnisse

Cu2p-Absorptionskanten geben Auskunft über unbesetzte, Cu-artige Zustände. Dipolauswahlregeln gelten auch für hohe Impulsüberträge ($q \geq 1 \text{ \AA}^{-1}$) in guter Näherung (vergleiche Abschnitt 2.6 oder /103/): es sind s- oder d-artige Endzustände erlaubt. Das Matrixelement für s-artige Endzustände $\langle s|iqr|2p \rangle$ ist jedoch mehr als eine Größenordnung kleiner als dasjenige für d-artige Endzustände $\langle d|iqr|2p \rangle$. Daher zeigen Cu2p-Spektren vorwiegend unbesetzte, Cu3d-artige Zustände. Die spektrale Form der Cu2p-Absorptionskante gibt jedoch, anders als bei O1s-Kanten, nicht die Form der unbesetzten Zustandsdichte wieder. Die Näherung des Absorptionsprozesses als Ein-Teilchen-Anregung ist nicht mehr gültig. Vielmehr tritt ein exzitonischer Übergang auf, da die Bindungsenergie eines Exzitons größer ist als die Bandbreite. Die Intensität der Cu2p \rightarrow 3d Anregungen ist jedoch immer noch ein Maß für die unbesetzte Cu3d-Zustandsdichte. Eine absolute Messung ist, besonders wegen Problemen bei der Präparation dünner Filme, nur möglich durch Vergleich mit einer Referenzkante wie es z.B. in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ anhand der Nd3d-Kante von M. Alexander durchgeführt wurde /117, 120/. Eine entsprechende Messung am System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit der La3d-Kante als Referenz wurde noch nicht durchgeführt. Relative Intensitäten innerhalb einer Probe sind jedoch gut nachweisbar. So kann an Einkristallen der Anteil von c-polarisierter zu (a,b)-polarisierter unbesetzter Cu3d-Zustandsdichte gemessen werden.

Abbildung 8.1 zeigt die in Zusammenarbeit mit N. Nücker erhaltenen Meßergebnisse an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Einkristallen und einkristallinen gesputterten Filmen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y \approx 0.3$) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ sowie eigene Ergebnisse an einkristallinem Nd_2CuO_4 /117,156/. Die Spektren wurden jeweils in Bezug auf Spektrometerauflösung und Mosaikspread korrigiert (siehe Anhang A). Für La_2CuO_4 sind, wegen Problemen bei der Messung des Mosaikspreads, zwei verschiedene Korrekturen schon in Abbildung 4.7 gezeigt worden. Alle Spektren werden von einer "white line", d.h. einer schmalen Linie bei etwa 931.5 eV dominiert. Diese etwa 1 eV breite Linie ist für zweiwertiges Cu typisch, wohingegen einwertiges Cu, vor allem in einer linearen O-Cu-O Konfiguration, zu der Struktur nahe 934 eV in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ beiträgt. Das spektrale Gewicht in den Cupraten ist für $q_{\parallel}(a,b)$ weitaus höher als für $q_{\parallel}c$. Die reinen Schichtstrukturen, d.h. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, Nd_2CuO_4 und La_2CuO_4 , zeigen in den $q_{\parallel}(a,b)$ -Spektren etwa 5 bis 6 mal mehr

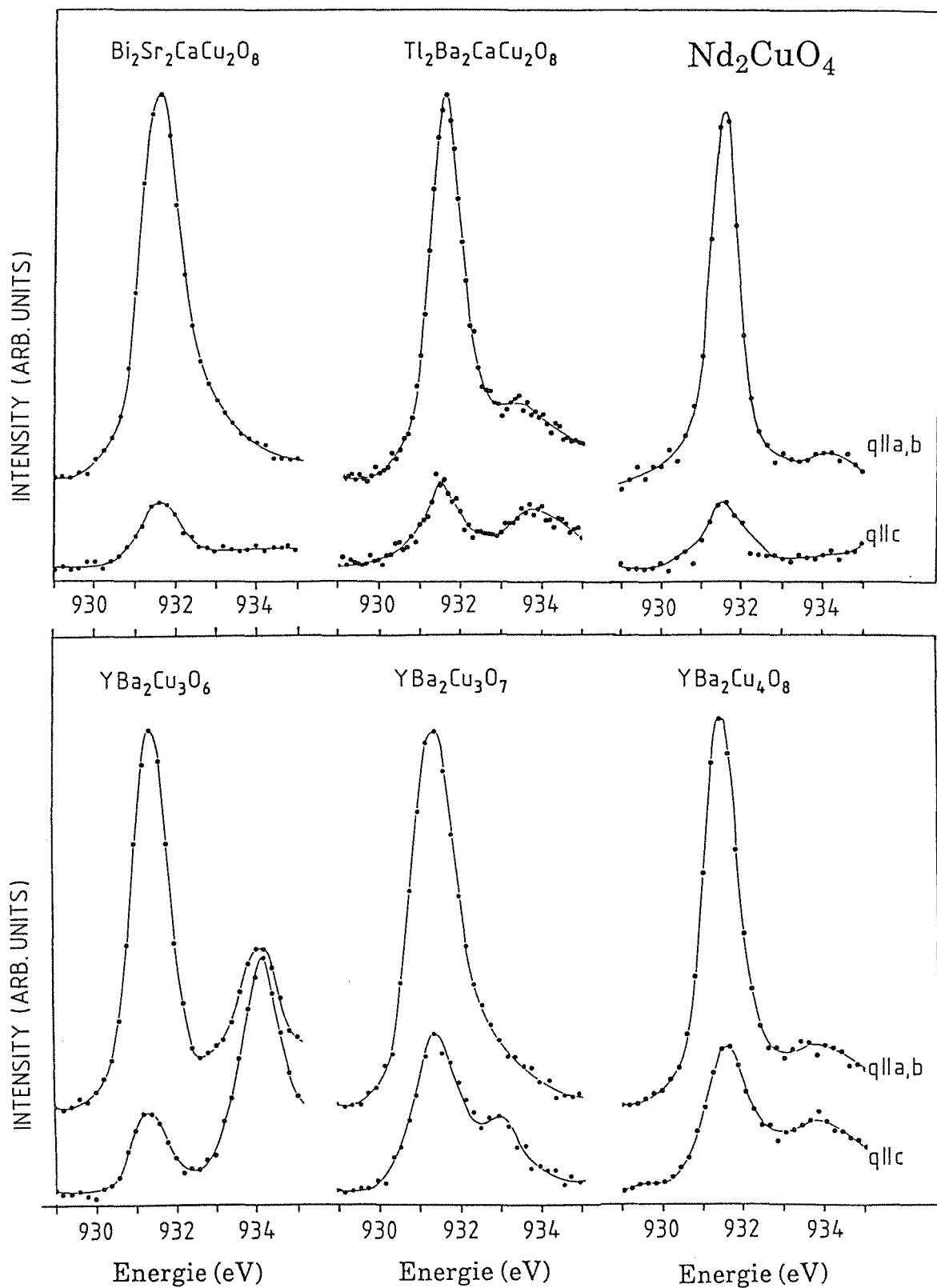


Abbildung 8.1:

Cu 2p_{3/2}-Absorptionsspektren für q||a,b und q||c an Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, Tl₂Ba₂CaCu₂O₈, Nd₂CuO₄, YBa₂Cu₃O₇, YBa₂Cu₃O₆ und YBa₂Cu₄O₈ (La₂CuO₄ siehe Abb. 4.4, Seite 80).

	Genauigkeit	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	Nd ₂ CuO ₄	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	YBa ₂ Cu ₄ O ₈
Energie (eV)	0.05 eV	931.6	931.6	931.5	931.4	931.35	931.4
Breite (eV)	0.1 eV	1.24	0.97	0.85	1.12	1.3	1.06
Intensität I _{ab} (w.E.)	0.5 eV	6.3	6.15	6.5	6.2	6.15	6.3
Energie (eV)	0.1 eV	931.6	931.55	931.5	931.55	931.4	931.5
Breite (eV)	0.2 eV	1.2	≈ 1	≈ 0.9	1.1	1.3	1.3
Intensität I _c (w.E.)	0.5	0.93	1.0	1.1	1.25	2.6	2.3
3d _{3z²-r²} -Anteil 3/(2 + 4I _{ab} /I _c)	-	10 %	11 %	12 %	14 %	(26 %)*	(23 %)*
Energie (eV)	0.5 eV	933	933.5	-	934.05	933	934
Breite (eV)	0.5 eV	1.2	1.5	-	1.15	1.5	2.1
Intensität I _{ab2} (w.E.)	0.5	0.5	1.5	-	2.65	0.7	2.0
Energie (eV)	0.5 eV	-	933.8	-	934.15	933	934
Breite (eV)	0.5 eV	-	1.5	-	1.3	1.3	2.0
Intensität I _{c2} (w.E.)	0.5	-	1.2	-	3.85	1.2	2.0
3d _{3z²-r²} -Anteil (mit Schulter) 3/(2 + 4(I _{ab} + I _{ab2})/ (I _c + I _{c2}))	-	10 %	19 %	12 %	(34 %)**	(33 %)**	(31 %)**

Tabelle 8.1:

Die Energien, Breiten und relativen Intensitäten der Strukturen der in Abbildung 8.1 gezeigten Cu2p_{3/2}-Spektren. Die Intensitäten sind jeweils in willkürlichen Einheiten angegeben.

(...)* und (...)** : Andere Interpretation wegen der Beiträge der Ketten-Cu (Cu(1)) zu der I_c-Intensität.

Intensität als in den q||c-Spektren. Dies führt direkt zu einem Anteil von 11 - 14 % der Cu3d-Löcher in Cu3d_{3z²-r²} und 86 - 89 % in Cu3d_{x²-y²} Orbitalen (siehe unten und Tabelle 8.2). Die energetische Lage und Halbwertsbreite der Hauptlinie sowie weiterer Strukturen ist in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

8.2 Diskussion

Abb. 8.2 zeigt zum Vergleich mittels XAS gemessene Cu2p-Absorptionskanten verschiedener Cu-Verbindungen /198/. Ein etwa zweiwertiges Cu in den Kupraten scheint die EELS-Messungen grob zu beschreiben. Im folgenden sollen die Ergebnisse an den verschiedenen Kupraten diskutiert werden.

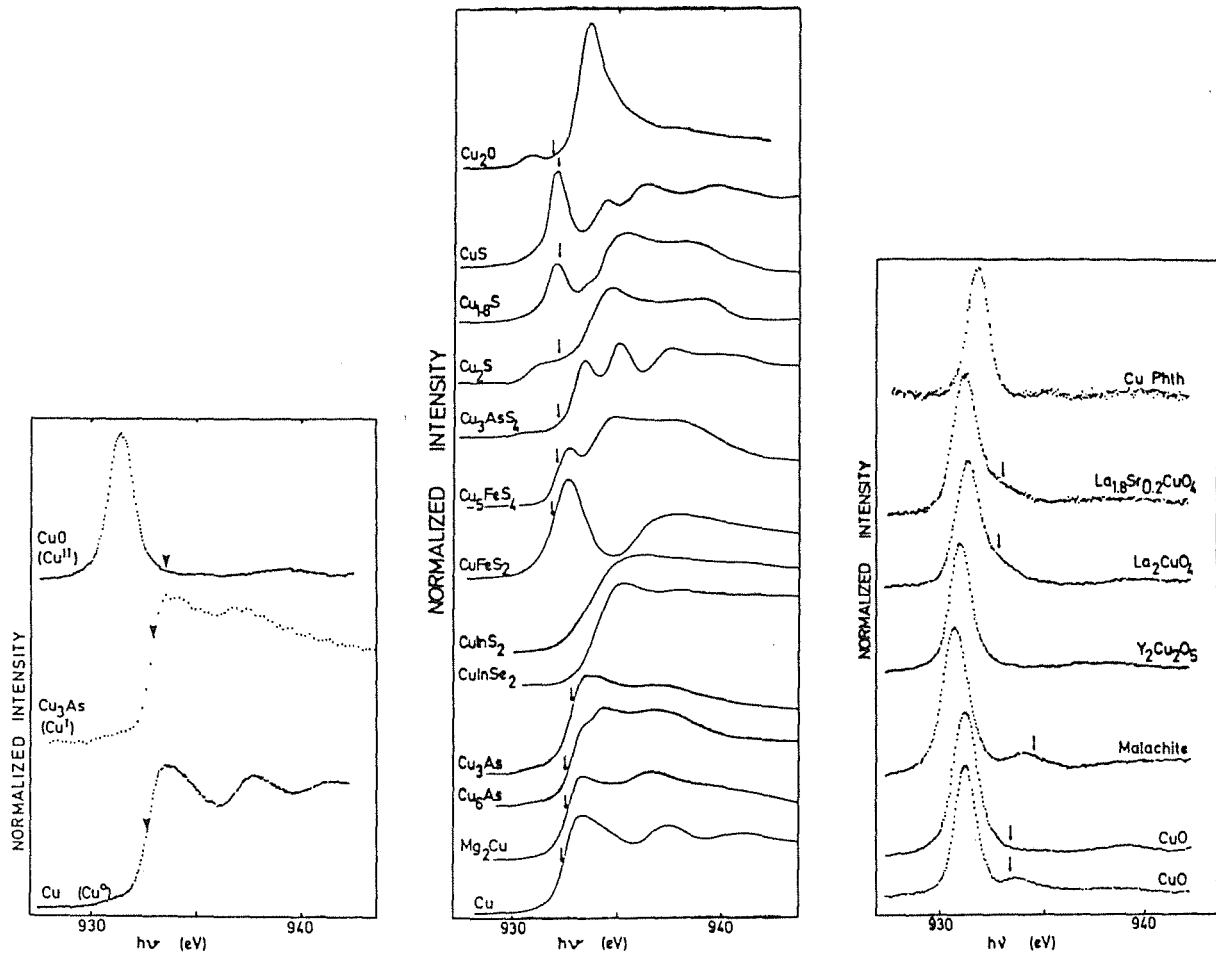


Abbildung 8.2:

Cu₂p_{3/2}-Absorptionskanten verschiedener Cu-Verbindungen /198/.

Die in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ beobachtete Asymmetrie der Hauptlinie für $q \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ kann, wie am Beispiel des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ weiter unten näher erläutert werden wird, dem Einfluß unbesetzter $\text{O}2\text{p}$ -Orbitale zugeschrieben werden. Betrachtet man die Matrixelemente für Übergänge in $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ - und $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale, so tragen für $q \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ $2p_{x,y} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ und $2p_z \rightarrow 3d_{3z^2-r^2}$ -Übergänge mit relativen Gewichten von $1/2$ und $1/6$ bei (siehe Abschnitt 2.10). Für $q \parallel \mathbf{c}$ sind keine $3d_{x^2-y^2}$ -Endzustände beobachtbar und der Übergang $2p_z \rightarrow 3d_{3z^2-r^2}$ hat ein relatives Gewicht von $2/3$. Damit ergibt sich der Anteil an unbesetzten $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen zu $3/(2 + 4I_{ab}/I_c)$, wobei I_{ab} und I_c die gemessenen Intensitäten für $(q \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b}))$ und $q \parallel \mathbf{c}$ sind. Somit erhält man bei einem Verhältnis der spektralen Gewichte von etwa 6.1 einen Anteil von 11 % unbesetzter $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ und 89 % unbesetzter $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale. Bei dieser Auswertung sind nur e_g -Zustände berücksichtigt und die tieferliegenden t_{2g} -Zustände wurden vernachlässigt. Eine Beimischung von $\text{Cu}3d_{xy}$, $\text{Cu}3d_{zx}$, oder $\text{Cu}3d_{yz}$ -Zuständen ist experimentell nicht auszuschließen. Diese Zustände sind jedoch energetisch soweit abgesenkt, daß deren Beimischung vernachlässigbar sein sollte.

Die Cu2p-Rumpfspektren von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ sind denen von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ sehr ähnlich, bis auf die Schulter bei 933.5 eV, deren Ursache nicht klar ist. Viele Verbindungen mit einwertigem Cu zeigen eine Struktur in diesem Energiebereich, wie es z.B. in Abbildung 8.2 und für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ in Abbildung 8.1 zu sehen ist. Es wurde jedoch mittels Röntgenstreuung keine Spur einer Fremdphase gefunden. Eine eventuelle Bildung von Cu^+ durch Strahlenschäden im Verlauf der Messung können wir ausschließen, da keine Änderungen des Spektrums als Funktion der Meßzeit beobachtet wurden.

Nd_2CuO_4 zeigt eine symmetrische Linie, der eine konstante Absorption bzw. eine breite Struktur folgt. Letztere könnten auf eine Cu3d-Beimischung zu Cu4s- oder Cu4p-dominierten Bändern hinweisen. M. Alexander hat eine Abnahme der schmalen Linie, aber eine Zunahme spektralen Gewichts der breiten Struktur bei n-Dotierung ($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) beobachtet [117, 120]. Ferner beobachtete er eine symmetrische Hauptlinie auch in den n-dotierten Substanzen und schließt u.a. daraus auf die Abwesenheit von O2p-Löchern in den n-dotierten Hochtemperatursupraleitern.

Auch La_2CuO_4 zeigt ein Anteil unbesetzter $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale. Der schon in Kapitel 4 erwähnte, nicht orientierte Probenanteil, der bei der elastischen Elektronenbeugung beobachtet wurde, läßt eine genaue Bestimmung dieses Anteils nicht zu. Es können nur 0% und etwa 30% als Grenzen, und 15% in

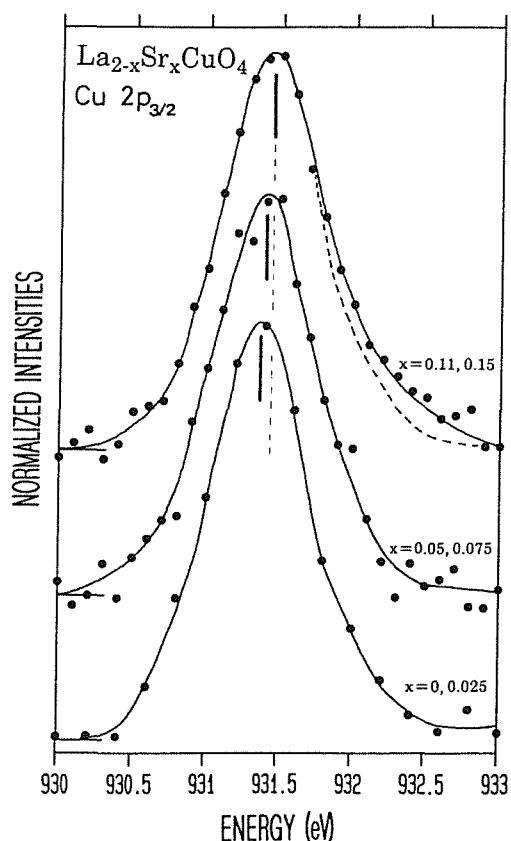


Abbildung 8.3:
Eigene Messungen der Cu2p-Absorptionsspektren an polykristallinen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Proben für $x=0$ und 0.025 , $x=0.05$ und 0.075 und $x=0.11$ und 0.15 .

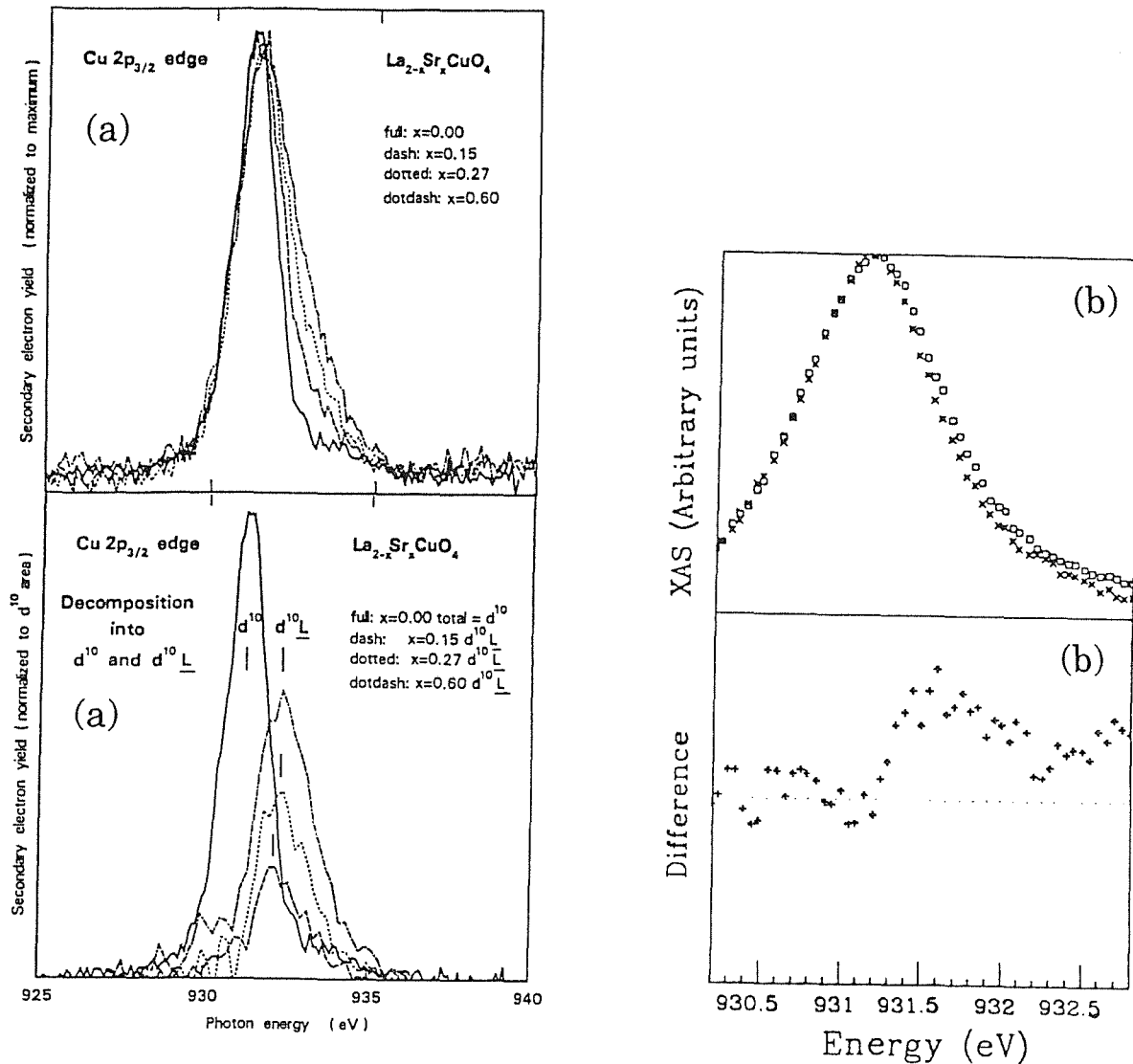


Abbildung 8.4:

(a) XAS-Messungen der Cu2p-Absorptionslinie von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.15, 0.27, \text{ und } 0.60$), nach /199/. Die Messungen sind auf den Hauptpeak normiert (oben), und unten ist eine Zerlegung der Spektren entsprechend den Endzuständen d^{10} und $d^{10}\underline{L}$ gezeigt. (b) Entsprechende Messungen von A. Bianconi et al. /200/ zeigen nur sehr geringe Unterschiede zwischen La_2CuO_4 und $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$.

Analogie zu den anderen Kupraten als wahrscheinlichster Wert angegeben werden, was einem Verhältnis der gemessenen Peakhöhen von 4.5 entspricht. Auch in diesen Cu2p-Spektren läßt die symmetrische Linie, wie schon bei Nd_2CuO_4 , auf die Abwesenheit von O2p-Lochzuständen schließen. Dies ändert sich bei p-Dotierung. So sehen Cu2p-Spektren von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ für $x > 0$, wie in Abbildung 8.3 zu sehen ist, leicht unsymmetrischer aus. Diese Asymmetrie ist ein weiteres Indiz für die Existenz von O2p-Lochzuständen, wie es auch schon von A. Bianconi et al. /200/ aus XAS-Messungen an $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ geschlossen wurde. Die Statistik meiner Cu2p-Messungen ist, wie man in Abbildung 8.3 sieht,

schlecht. Diese Messungen wurden hauptsächlich zur Probencharakterisierung als Kontrolle der O1s-Spektren durchgeführt. Die Ergebnisse sind jedoch mit den XAS-Ergebnissen (Abbildung 8.4) verträglich.

Abschließend sollen noch die Cu2p-Kanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ diskutiert werden. LDA-Bandstrukturechnungen für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ /201 - 204/ sagen eine Valenz des Cu zwischen 1+ und 2+ voraus. Die 3d-Besetzung am Cu sei etwa 9.4. Nach Mattheiss und Hamann /201/ besitzen die unbesetzten Cu3d-Orbitale in den CuO_2 -Ebenen im wesentlichen $3d_{x^2-y^2}$, und in den CuO-Ketten $3d_{z^2-y^2}$ - Symmetrie. Dies sind entsprechende Orbitale, nur um 90 Grad aus der CuO_2 -Ebene verkippt, da die Kette, wenn man sie als eine Aneinanderreihung von eckenverknüpften CuO_4 -Rhomben betrachtet, ebenfalls um 90 Grad verkippt ist. Die Anzahl unbesetzter Cu3d-Orbitale sollte für Cu(1) (Kette) und Cu(2) (Ebene) etwa dieselbe sein. Daher erwartet man, nach diesen LDA-Ergebnissen, ein Intensitätsverhältnis der Hauptlinien der Cu2p-Kanten für $q_{\parallel}(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und $q_{\parallel}\mathbf{c}$ von 2.5. Dabei trägt jedes $3d_{x^2-y^2}$ -Loch in einer der beiden CuO_2 -Ebenen nur zum $q_{\parallel}(\mathbf{a},\mathbf{b})$ -Spektrum mit der Intensität 1/2 bei, während ein $3d_{z^2-y^2}$ -Loch in den Ketten mit der Intensität 1/4 zum $q_{\parallel}(\mathbf{a},\mathbf{b})$, und mit 1/2 zum $q_{\parallel}\mathbf{c}$ - Spektrum beiträgt. Somit ergibt sich allgemein bei n_e Löchern in jeder Ebene und n_k Löchern in der Kette ein Verhältnis der gemessenen Linien $q_{\parallel}(\mathbf{a},\mathbf{b})$ zu $q_{\parallel}\mathbf{c}$ von $(4 \cdot n_e + n_k)/(2 \cdot n_k)$. Das Ergebnis für $n_e = n_k$ von 2.5 ist sehr nahe am beobachteten Verhältnis von 2.4. Ginge man nicht von einem LDA- sondern von einem stark korrelierten Bild aus, so erwartete man eine Cu3d-Konfiguration nahe $3d^{9.0}$ und auch damit ein Intensitätsverhältnis nahe 2.5. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Clusterrechnungen von Guo et al. /205/. Das Verhältnis ändert sich, wenn man, wie in allen andern hier gezeigten Substanzen beobachtet, eine Beimischung von unbesetzten $3d_{3z^2-r^2}$ bzw. $3d_{3x^2-r^2}$ -Orbitalen an Cu(2) bzw. Cu(1) berücksichtigt. Allerdings kann das Verhältnis auch stark von der nicht genau bekannten O-Stöchiometrie abhängen. Daher kann aus dem Intensitätsverhältnis keine weitere direkte Aussage über die elektronische Struktur gewonnen werden. Die Abhängigkeit der Cu2p-Intensität (darin eingeschlossen sind sowohl die Endzustände $\text{Cu}2p^5 3d^{10}$ (Hauptlinie) als auch $\text{Cu}2p^5 3d^{10} \underline{L}$ (Schulter, siehe unten)) ist durch drei Parameter beschreibbar. Sei e der $3d_{3z^2-r^2}$ -Anteil an den Ebenen-Cu und k der $3d_{3x^2-r^2}$ -Anteil an den Ketten-Cu, und sei f die Anzahl leerer (genauer: nur einfach besetzter) Cu3d-Orbitale an den Ketten-Cu relativ zum entsprechenden Wert für die Ebenen-Cu (bei denen etwa 0.7 bis ein Loch pro Cu angenommen werden kann), so ergeben sich für eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Probe bzw. eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-y}$ -Probe folgende Cu2p-Intensitäten (der erste Index gibt die Polarisationsrichtung an, a, b, c, oder ab an

verzwillingten Proben, der zweite Index unterscheidet zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (123) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-y}$ (124):

$$(8.1) \quad 12 \cdot I_{a,123} = 12 - 8 \cdot e + 8 \cdot k \cdot f$$

$$(8.2) \quad 12 \cdot I_{b,123} = 12 - 8 \cdot e + 6 \cdot f - 4 \cdot k \cdot f$$

$$(8.3) \quad 12 \cdot I_{ab,123} = 12 - 8 \cdot e + 3 \cdot f + 2 \cdot k \cdot f$$

$$(8.4) \quad 12 \cdot I_{c,123} = 6 \cdot f + 16 \cdot e - 4 \cdot k \cdot f$$

$$(8.5) \quad 12 \cdot I_{a,124} = 12 - 8 \cdot e + 16 \cdot k \cdot f$$

$$(8.6) \quad 12 \cdot I_{b,124} = 12 - 8 \cdot e + 12 \cdot f - 8 \cdot k \cdot f$$

$$(8.7) \quad 12 \cdot I_{ab,124} = 12 - 8 \cdot e + 6 \cdot f + 4 \cdot k \cdot f$$

$$(8.8) \quad 12 \cdot I_{c,124} = 12 \cdot f + 16 \cdot e - 8 \cdot k \cdot f$$

Tabelle 8.2 gibt die erwarteten Intensitätsverhältnisse für einige e , k und f an. Obige Messungen an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, Nd_2CuO_4 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ legen $e \approx 0.1$ nahe, und man könnte auch $k \approx 0.1$ vermuten. Somit schließt man aus dem beobachteten Intensitätsverhältnis von 2.4 auf $f \approx 0.72$. Nimmt man weiterhin an, daß von den zwei Elektronen, die ein O(1) der restlichen Elementarzelle entzieht, jeweils eines dem Cu(1) und eines anderen Atomen (O(2), O(3), O(4) und auch O(1)) entzogen wird, so kann man den Parameter f dem x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gleichsetzen. Wie schon in Kapitel 7 erwähnt schliesse man nun auf eine O-Stöchiometrie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}$ für die nominell " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ "-Proben, in Übereinstimmung mit O1s-XAS Messungen von Kuiper et al. /193, 194/. Nähme man alternativ eine andere Verteilung von Lochzuständen als Funktion der Stöchiometrie an, etwa nur die Vernichtung von Cu3d-Löchern in den Ketten-Cu bei einer Entfernung von O(1), was zu $x = 0.5 + f/2$ ($x \geq 0.5$) und einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$ -Stöchiometrie führt, so kann man nicht gleichzeitig die vergleichsweise geringe spektrale Intensität in den O1s-Absorptionskanten (Peak V_{\perp} , $V_{\parallel 1}$ und $V_{\parallel 2}$, Kapitel 7), die an denselben Proben gemessen wurden, verstehen.

Unbesetzte Cu3d-Zustände tragen nicht nur zum spektralen Gewicht der Hauptlinie bei, sondern können, wie wir in diesem Absatz sehen werden, auch Beiträge bei höheren Energien leisten. Diese Beiträge sind in Tabelle 8.1 mit erfaßt, wobei jedoch für eine quantitative Auswertung der Abzug von Anregungen

		YBa ₂ Cu ₄ O ₈	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}							
e	k	f = 1.00	f = 1.00	0.95	0.90	0.85	0.80	0.75	0.70	0
0	0	1.50	2.50	2.61	2.72	2.85	3.00	3.17	3.36	∞
0.05	0.05	1.44	2.23	2.31	2.39	2.48	2.59	2.70	2.83	14.5
0.10	0.10	1.38	2.00	2.06	2.12	2.19	2.26	2.35	2.44	7.00
0.15	0.15	1.32	1.81	1.85	1.90	1.95	2.00	2.06	2.12	4.50
0.20	0.20	1.27	1.64	1.67	1.71	1.74	1.78	1.82	1.87	3.25
0.10	0	1.27	1.87	1.93	1.99	2.05	2.13	2.21	2.29	7.00
0	0.10	1.64	2.71	2.83	2.95	3.09	3.25	3.43	3.63	∞

Tabelle 8.2:

Theoretische Cu2p → 3d Intensitätsverhältnisse (q||(a,b) zu q||c) für Messungen an verzwillingten YBa₂Cu₃O_{7-y} und YBa₂Cu₄O_{8-y}-Proben, d.h. I_{ab}/I_c (vergleiche Gleichungen 8.3, 8.4, 8.7, 8.8). Die Parameter e bzw. k geben den Cu3d_{3z²-r²} bzw. Cu3d_{3x²-r²}-Anteil an den Cu3d-Löchern der Ebenen- bzw. Ketten-Cu an, und f hängt von der Cu3d-Besetzung der Ebenen- und Ketten-Cu (n_{d,Ebene} und n_{d,Kette}) ab: $f = (10 - n_{d,Kette}) / (10 - n_{d,Ebene})$.

in Kontinuumszustände, die etwa eine Stufenstruktur liefern, Probleme bereitet. Daher sind in Tabelle 8.1 geschätzte Fehlergrenzen für die jeweiligen Intensitäten angegeben. Die Schulter bei etwa 933 eV, die für q||c als Schulter und für q||(a,b) als asymmetrische Hauptlinie zu sehen ist, kommt nur im supraleitenden YBa₂Cu₃O₇ und nicht in YBa₂Cu₃O₆ vor. Auch im supraleitenden Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ ist diese Struktur als asymmetrische Hauptlinie für q||(a,b) zu sehen. Von Bianconi et al. /206/ und Sarma et al. /207/ wurde diese Struktur einem Cu2p⁶3d⁹O2p⁵ → Cu2p⁵3d¹⁰O2p⁵ Übergang zugeordnet, d.h. einem Übergang, an dem ein Ligandenloch am O beteiligt ist. Die Energiedifferenz dieser Struktur zur Hauptlinie, die einem Cu2p⁵3d⁹O2p⁶ → Cu2p⁵3d¹⁰O2p⁶ Übergang entspricht, ist dann durch die Differenz der abgeschirmten Coulombabstoßung eines Cu3d Lochs und einem O2p Loch verglichen mit der eines Cu2p Lochs und eines O2p-Lochs gegeben (vergleiche Anhang B). Diese Interpretation wird von der Beobachtung unterstützt, daß der mit XPS an zweiwertigen Cu-Verbindungen beobachtete Endzustand Cu2p⁵3d¹⁰O2p⁵ bei derselben Energie liegt. Weiterhin wird bei XAS-Messungen /207/ an formal dreiwertigem Cu in NaCuO₂ die Hauptlinie bei 932.8 eV beobachtet. Da die elektronische Konfiguration im NaCuO₂ im wesentlichen durch Cu3d⁹O2p⁵, und nicht etwa durch Cu³⁺ =

$\text{Cu}3d^8$ beschrieben wird, sollte der $\text{Cu}2p$ -XAS Übergang $\text{Cu}2p^63d^9\text{O}2p^5 \rightarrow \text{Cu}2p^53d^{10}\text{O}2p^5$ das größte Gewicht besitzen. Bianconi et al. /208/ behaupteten früher, diese Schulter bei 932.8 eV würde hauptsächlich für $q_{\parallel}c$ auftauchen, und für $q_{\parallel}(a,b)$ wesentlich niedriger sein. Sie schlossen daraus auf die Bildung von $\text{O}2p$ -Löchern im wesentlichen in $\text{O}2p_z$ -Orbitalen und weniger in $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitalen. Diese Aussagen sind nicht nur im Gegensatz zu den hier gezeigten $\text{O}2p$ -Absorptionskanten, sondern auch zu unseren $\text{Cu}2p$ -Spektren. Bianconi et al. hatten die Spektren für $q_{\parallel}(a,b)$ und $q_{\parallel}c$ im Bereich der Hauptlinie aufeinander normiert, und daher werteten sie auch diese Schulter falsch aus.

Zerlegt man die Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ für $q_{\parallel}(a,b)$ und $q_{\parallel}c$ in eine symmetrische Linie bei 931.3 eV und eine zweite in der Nähe von 932.8 eV, so ergibt sich für die zweite Linie ein Intensitätsverhältnis von etwa 1 (Tabelle 8.1). Es fällt auf, daß die zweite Linie für $q_{\parallel}c$, d.h im wesentlichen $\text{Cu}2p$ -Anregungen am Ketten-Cu, weiter von der Hauptlinie verschoben ist als für $q_{\parallel}(a,b)$. Dies kann auf mehrere Arten erklärt werden. Erstens hängt die Abschirmung der oben erwähnten Coulomb-Wechselwirkung und damit die Verschiebung der zweiten Linie von der Hauptlinie stark vom Cu-O Abstand ab. Da die O(4)-Atome mit einem Abstand von nur 1.84 Å wesentlich näher am Cu(1) sind als alle anderen O-Atome mit Cu – O Abständen von etwa 1.94 Å, sollte ein Loch an den O(4)-Atomen zu der stärksten Verschiebung führen. Zweitens könnten die Löcher in den Ketten im Vergleich zu denjenigen in den Ebenen etwas lokalisierter sein und daher eine größere Verschiebung hervorrufen. Drittens ist nicht auszuschließen, daß die Schulter auf Löcher in einem $dp\pi$ -Band zurückzuführen sind, welches die Fermienergie für die Ketten, nicht jedoch für die Ebenen kreuzen soll. Alle diese Erklärungen schreiben die Schulter im $q_{\parallel}c$ - Spektrum dem Einfluß von $\text{O}2p$ -Löchern an O(4) oder O(1) auf $\text{Cu}2p$ -Anregungen des Ketten-Cu (Cu(1)) zu. Dies ist auch in Übereinstimmung damit, daß eine so große Verschiebung in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, das keine Kettenstrukturen besitzt, nicht gefunden wurde. Das spektrale Gewicht der Schulter im Vergleich zur Hauptlinie von etwa 1 : 2 ist auch im Einklang mit der obigen Erklärung, da aus Valenzbetrachtungen etwa ein unbesetztes $\text{O}2p$ -Orbital pro Einheitszelle vorhanden ist und sich somit auf drei Cu verteilt. Folgt man den Folgerungen aus optischen Messungen von Koch et al. /189/, wonach sich zwei Drittel der Ladungsträger in den Ketten aufhalten, so sollte das spektrale Gewicht der Schulter zur Hauptlinie für $q_{\parallel}c$ 2:1 bzw. 1:2 sein, da nun 2/3 der Cu(1)-Atome ein $\text{O}2p$ -Loch in unmittelbarer Nachbarschaft besitzen. Dabei wurde angenommen, daß sowohl Löcher an O(1) und O(4), bzw. nur Löcher am O(4) zu der Schulter beitragen. Ferner wurde eine gleichmäßige Verteilung der Löcher auf O(1) und O(4) angenommen. Für $q_{\parallel}(a,b)$ sollte die Schulter, die auf Löcher an O(4) zurückzuführen ist, nach obiger Löherverteilung etwa halb so intensiv sein wie für $q_{\parallel}c$. Dies wird auch etwa beobachtet. Die

Schulter, die auf Löcher an O(2) und O(3) in den CuO₂-Ebenen zurückzuführen wäre, sollte nur im $q_{\parallel}(a,b)$ Spektrum auftauchen, weniger weit von der Hauptlinie verschoben sein, und etwa 1/6 des spektralen Gewichts der Hauptlinie besitzen. Durch die Summe all dieser Beiträge läßt sich die Kurvenform beider Spektren erklären, im Einklang mit der aus optischen Messungen gewonnenen Verteilung von O2p-Löchern auf Kette und Ebenen. Als eine direkte Bestätigung letzterer Messungen können die Cu2p-Spektren jedoch nicht angesehen werden.

Die Cu2p-Spektren von YBa₂Cu₄O₈ sind sowohl denjenigen an YBa₂Cu₃O₇, als auch denjenigen an Tl₂Ba₂CaCu₂O₈ ähnlich. Das Verhältnis der beiden Hauptlinien für $q_{\parallel}(a,b)$ und $q_{\parallel}c$ von 2.8 liegt nahe dem von 2.4 in YBa₂Cu₃O₇. Es ist auf den ersten Blick erstaunlich, daß eine Verbindung mit mehr Ketten etwas weniger $q_{\parallel}c$ -Gewicht besitzt. Auch aus Tabelle 8.2 erwartet man ein Intensitätsverhältnis von etwa 1.3 bis 1.5, keinesfalls jedoch 2.8. Die Ketten in YBa₂Cu₄O₈ haben jedoch eine ganz andere Struktur als in YBa₂Cu₃O₇, so daß man auch in der elektronischen Struktur Unterschiede erwarten darf. Die Schulterstruktur, die in $q_{\parallel}(a,b)$ und $q_{\parallel}c$ nahe 934 eV zu sehen ist, könnte ähnlich zu der in YBa₂Cu₃O₇ erklärt werden. Eine geringe Beimischung von Fremdphasen mit Cu¹⁺ würde auch bei dieser Energie zu einer richtungsunabhängigen Struktur führen. Eine solche Verunreinigung ist, obwohl sie genau wie im Falle von Tl₂Ba₂CaCu₂O₈ nicht beobachtet wurde, nie völlig auszuschließen. Auch der oben gezeigte Vergleich der O1s-Absorptionsspektren des YBa₂Cu₄O₈-Kristalls mit polykristallinen Proben und XAS-Ergebnissen (Abbildung 7.8) stellen die Qualität des YBa₂Cu₄O₈-Kristalls in Frage. Die Messungen können daher nicht als zuverlässig angesehen werden. Da es von YBa₂Cu₄O₈ unverzwilligte Einkristalle gibt, könnte man durch eine Messung der Cu2p-Absorptionskanten in allen drei Symmetrierichtungen genauere Aussagen über die elektronische Struktur gewinnen. Solche Messungen, insbesondere die Präparation ultradünner freitragender Filme aus unverzwilligtem Material, sind bisher weder an YBa₂Cu₄O₈ noch an YBa₂Cu₃O₇ zufriedenstellen gelungen. XAS-Messungen im Fluoreszenz-Modus sind von der Probenpräparation her vergleichsweise einfacher durchzuführen. Dabei ist jedoch eine Normierung der Spektren nötig, so daß zuverlässige Werte von Intensitätsverhältnissen schwierig zu erhalten sein dürften. Solche Messungen werden zur Zeit von N. Nücker et al. /116/ durchgeführt.

Im nicht-supraleitenden YBa₂Cu₃O₆ taucht weder eine Schulter noch eine Asymmetrie der Hauptlinie auf. Dies bestätigt die obige Interpretation dieser Strukturen als Folge von durch die Dotierung entstandenen unbesetzten O2p-Zuständen. Die Intensität bei 931.3 eV für $q_{\parallel}c$ könnte, wie in YBa₂Cu₃O₇, auf zweiwertiges Cu(1) oder aber, wie in La₂CuO₄ und Nd₂CuO₄, auf eine

Beimischung von $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen zu den unbesetzten Zuständen der Ebenen-Cu zurückgeführt werden. Gegen die erste Möglichkeit spricht die Erniedrigung der Valenz des Cu(1) von etwa 2 auf 1 beim Übergang von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Die Stöchiometrie unserer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ -Proben konnte durch einen Vergleich der niederenergetischen Verlustfunktion mit optischen Daten, der in Kapitel 9 gezeigt wird, als sehr nahe an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ festgestellt werden, so daß ein genügend großer Rest an zweiwertigem Cu(1) ausgeschlossen werden kann. Daher schließen wir auch in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ auf eine Beimischung unbesetzter $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände zu den $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Zuständen der Ebenen-Cu von etwa 10 %.

8.3 Vergleich mit XAS-Messungen

Cu2p Absorptionskanten an Hochtemperatursupraleitern wurden auch mittels XAS von etlichen Experimentatoren untersucht. Abbildung 8.5 zeigt Cu2p-Absorptionskanten, die mittels XAS gemessen wurden. Sie weichen von den hier mittels EELS gewonnenen Ergebnissen so charakteristisch ab, daß ich im folgenden auf die XAS-Messungen näher eingehen will. Insbesondere in der "italienisch-französischen Literatur" finden sich viele Veröffentlichungen u.a. von A. Bianconi et al. /208-219/. In seinen frühen Veröffentlichungen von orientierungsabhängigen Messungen an Hoch- T_c Einkristallen /208-210/ zeigt er noch die (a,b)- und c-polarisierten Spektren auf dieselbe Intensität der Hauptlinie normiert (Abbildung 8.5). Diese Messungen werden üblicherweise mit senkrechtem ($\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$) und nahezu streifendem ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) Lichteinfall gemessen. Dabei wird jeweils ein anderer Teil der Probe ausgeleuchtet, und besonders bei streifendem Einfall können leicht Verunreinigungen, die sich etwa am Probenrand befinden könnten, mitgemessen werden. Zur Messung des Verhältnis von spektralem Gewicht in (a,b) und c-Orientierung verfahren Bianconi et al. in ihren neueren Veröffentlichungen wie folgt. Sie beobachten eine energetische Verschiebung der Hauptlinie als Funktion der Probendrehung: die Linie für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ liegt bis zu 0.5 eV niedriger als diejenige für $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$. XAS-Spektren für verschiedene Probendrehwinkel werden nun als Summe von (mindestens) zwei Linien gefittet, wobei die Intensitätsverhältnisse über $\cos^2 \Theta$ und $\sin^2 \Theta$ mit dem Drehwinkel Θ zusammenhängen. Dieses Verfahren ist natürlich nicht anwendbar, wenn beide Polarisationen nur eine Linie bei derselben Energie aufweisen. Ferner wird oft die zweite Ableitung der Spektren nach der Energie (mit -1 multipliziert) gezeigt (Abb. 8.6(c)). Dadurch werden die Linien schärfer und die Verschiebung deutlicher. Auch diese Auftragung erscheint etwas zweifelhaft, da die Linie nicht symmetrisch ist und daher die Energie des

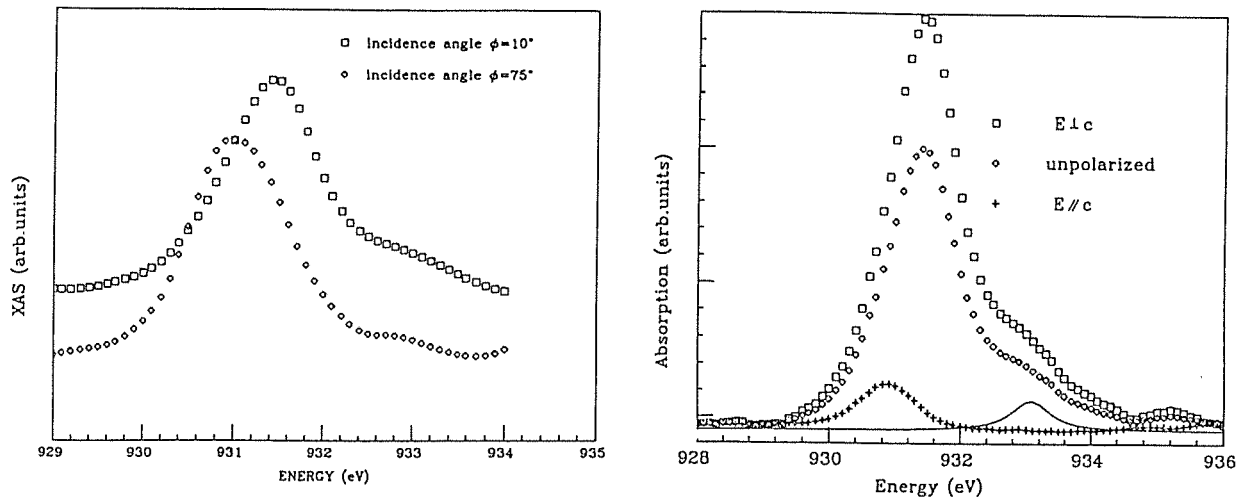


Abbildung 8.5:

Cu $2p_{3/2}$ -Absorptionskanten von Bianconi et al. mittels XAS an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($T_c = 61 \text{ K}$) gemessen [211]. Im Gegensatz zu Abbildung 8.1 ist eine deutliche Verschiebung der Hauptlinie zwischen $E \parallel (a,b)$ und $E \parallel c$ zu sehen. Links sind Messungen mit einer Polarisierung des E -Feldes nahezu parallel (10°) bzw. senkrecht (75°) zu den CuO_2 -Ebenen gezeigt (auf gleiche Intensität normiert). Rechts sind extrapolierte Spektren für $E \parallel (a,b)$ und $E \parallel c$ gezeigt.

Maximums nicht mit der Energie der (negativ) größten Krümmung übereinstimmen muß.

XAS mißt die Absorption von Röntgenstrahlung als Funktion deren Energie. Bei Energien unterhalb einiger keV wird wegen der kleinen freien Weglänge von einigen μm nicht direkt die Abnahme von transmittierter Strahlung gemessen. Bei der Absorption durch eine Rumpfanregung bleibt ein Loch in einer tiefen Schale (z.B. $\text{Cu}2p$) zurück, welches sich, oft durch Augerprozesse, aber auch durch Röntgenemission, aufgefüllt. Als Meßgröße bei XAS in Fluoreszenz dient die Intensität der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung, also der Fluoreszenz. Dabei ist die effektive Probentiefe einige μm , so daß sicher Volumeneigenschaften gemessen werden und eine ideale Oberfläche der Probe nicht nötig ist. Fast immer wird jedoch im totale-Ausbeute-Modus (total-yield) gemessen. Dabei werden alle Elektronen, die die Probe verlassen, gezählt. Deren Austrittstiefe ist meist nur einige Å , aber es werden auch Elektronen gezählt, die unter Erleidung vieler inelastischer Prozesse von dem Auffüllen eines Rumpflochs einige 10 Å bis einige 100 Å tief in der Probe hervorgerufen worden sind. Die Meßtiefe beträgt also etwa $50 - 200 \text{ Å}$ und XAS im totale-Ausbeute-Modus ist damit ziemlich oberflächen- und insbesondere verunreinigungs-

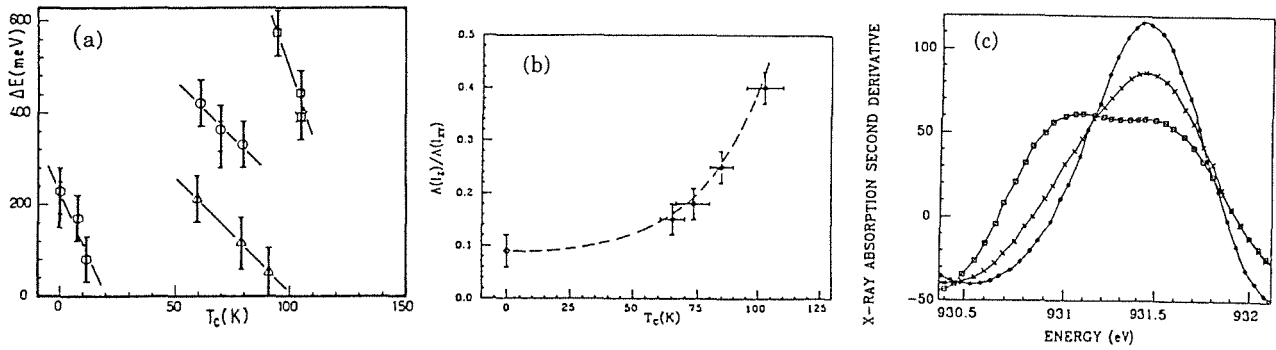


Abbildung 8.6 :

(a) Die Energiedifferenz der Cu2p-XAS Peaks für $E||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ bzw. $E||\mathbf{c}$ (für die HTSL-Klassen La_{2-x}Sr_xCuO₄ (Sechsecke), YBa₂Cu₃O_{7-y} (Dreiecke), Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y} (Kreise), und Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} (Quadrate)) /220/.

(b) Das spektrale Gewicht der $E||\mathbf{c}$ relativ zur $E||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ -Polarisation, als Funktion der Übergangstemperatur T_c für die HTSL-Klassen Bi₂Sr₂YCu₂O₈, Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y} und Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} nach Bianconi & Lagarde et al. /221/.

(c) Die negative zweite Ableitung von Cu2p-XAS Spektren nach der Energie für verschiedene Bi-Cuprate mit $T_c = 0$ K (Rhomben), $T_c = 70$ K (Kreuze) und $T_c = 110$ K (Quadrate) /200/.

empfindlich (als Oberflächeneffekt zählt z.B. auch eine Änderung der Stöchiometrie in YBa₂Cu₃O_{7-y} durch den Verlust von O nahe der Oberfläche, so daß y dort größer wird als im Volumen). Die effektive Probentiefe in XAS ändert sich bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlung **nicht**, da nicht die eindringenden Photonen mit einer freien Weglänge von einigen μm , sondern die emittierten Elektronen die effektive Probentiefe bestimmen. Ein Vergleich von XAS-Messungen im Fluoreszenz- und total-yield-Modus ist in den Abbildungen 5.3 und 7.7 am Beispiel der O1s-Absorptionskanten von Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ und YBa₂Cu₃O₇ gezeigt worden /177/.

Wie in Abbildung 8.5 zu sehen ist, wird bei orientierungsabhängigen XAS-Messungen oft eine niedrigere Energie der Linie $E||\mathbf{c}$ im Vergleich zu der $E||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ beobachtet /211, 219, 222, 223/, jedoch nicht immer /224/. Bianconi et al. haben an einer Vielzahl von Einkristallen und texturierten Proben auf die oben beschriebene Weise eine Systematik dieser Verschiebung und des Anteils im $E||\mathbf{c}$ -Spektrum gefunden (Abbildung 8.6). Dabei zeigen in jeder Substanzklasse die Proben mit den höchstmöglichen T_c -Werten keine Verschiebung, aber den größten $E||\mathbf{c}$ -Anteil. Bei Proben mit abnehmenden T_c -Werten in derselben

Substanzklasse, also etwa La_2CuO_4 , tritt eine zunehmende Verschiebung auf, die mit einer Abnahme von $E_{\parallel c}$ -Gewicht verbunden ist. Die Interpretation dieser Ergebnisse geht von einer Änderung der Kristallfeldaufspaltung der $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ und $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale als Funktion der Dotierung aus. Außer dem $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Band etwas oberhalb der Fermikante wird ein $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Band wichtig, welches bei höheren T_c -Werten von unten an die Fermienergie kommt. Dabei wird das $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Band zunehmend entleert, was zur Zunahme des $E_{\parallel c}$ -spektralen Gewichts führt. Dieses Verhalten der beiden $\text{Cu}3d$ -Bänder könnte als ein Schlüssel zur Klärung der Ursachen der Hochtemperatursupraleitung dienen. Leider läßt die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse in anderen Labors noch zu wünschen übrig. So sah zwar S. Nakai einmal eine Verschiebung, jedoch eine der obigen entgegengesetzte Abhängigkeit von T_c -Werten /223/. In einer neueren Untersuchung wurde weder an einer $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, noch an einer $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_8$ -Probe eine Verschiebung beobachtet /224/. In letzter Zeit bestätigten jedoch J. Fuggle et al. eine Verschiebung von etwa 0.4 eV an einem $(\text{Bi}_{0.84}\text{Pb}_{0.16})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Einkristall (Abb. 8.7) /222/.

EELS hat, wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, nahezu dieselben Auswahlregeln wie XAS für $\text{Cu}2p$ -Absorptionskanten. Daher sind unsere Ergebnisse direkt mit XAS-Messungen zu vergleichen. Wie in Abschnitt 2.9 und Anhang A beschrieben, können wir mit EELS die Intensitätsverhältnisse direkt messen. Weiterhin messen wir beide Spektren ($q_{\parallel(a,b)}$ und $q_{\parallel c}$) an derselben Stelle der Probe, mit demselben Strahlengang (bis auf etwa 0.4 Grad seitliche Ablenkung) und nahezu gleichzeitig (d.h. in stetem Wechsel von jeweils etwa

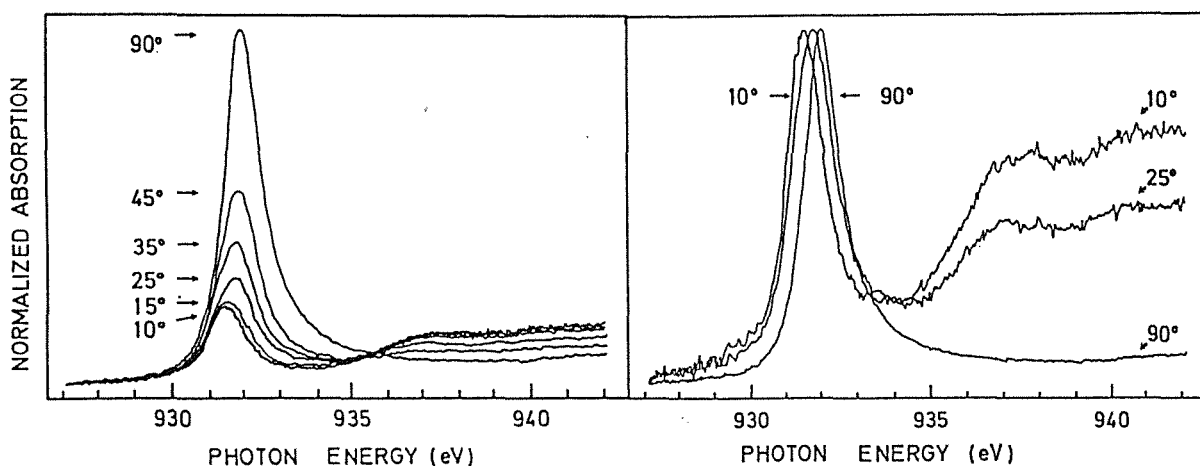


Abbildung 8.7:

$\text{Cu}2p_{3/2}$ -XAS-Spektren von J. Fuggle et al. an $(\text{Bi}_{0.84}\text{Pb}_{0.16})_2\text{SrCa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, links auf den Untergrund und rechts auf die $\text{Cu}2p$ -Linie normiert /222/. Die Gradangaben geben den Winkel zwischen dem E -Feld und der c -Achse an.

einer Minute $q_{\parallel}(a,b)$ und $q_{\parallel}c$ -Messung). Wir messen in Transmission, so daß unsere Probentiefe die Probendicke von etwa 1000 - 2000 Å beträgt. Ich habe alle von uns gemessenen orientierungsabhängigen Cu2p-Absorptionskanten hinsichtlich der Existenz einer Verschiebung untersucht. Dabei wurden eventuelle, nicht korrigierte Fehlordnungen der etwa 40 Proben berücksichtigt, aber auch die unkorrigierten Spektren ausgewertet. In keinem einzigen Fall konnte eine Verschiebung beobachtet werden. Eine konservative Abschätzung der Obergrenze einer solchen Verschiebung auf Grund unserer Energieauflösung und Statistik liegt bei etwa 50 meV. Dies gilt auch für EELS-Messungen an genau dem $(\text{Bi}_{0.84}\text{Pb}_{0.16})_2\text{SrCa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ -Einkristall /116/, an dem J. Fuggle wie oben erwähnt eine Verschiebung von etwa 0.4 eV beobachtet hatte. Somit erscheinen die Ergebnisse von A. Bianconi et al. nicht vertrauenswürdig und daher wurde die Diskussion der Ergebnisse an den verschiedenen Substanzen ohne eine Verschiebung, wohl aber mit einer Beimischung von unbesetzten $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen vorgenommen.

8.4 Vergleich mit Vorhersagen theoretischer Modelle

Die Beobachtung der Mischung von $\text{Cu}3d$ -Orbitalen mit verschiedener Symmetrie legt nahe, daß die $\text{Cu}3d$ -Zustände nicht durch Korrelationseffekte vollständig lokalisiert sind, sondern daß die kovalenten Bindungen zu den O-Atomen stärker sind als die Kristallfeldaufspaltung von $3d_{3z^2-r^2}$ und $3d_{x^2-y^2}$ Zuständen, die etwa 1 eV betragen. Die Existenz der $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände nahe der Fermikante legt die Möglichkeit einer niederenergetischen Anregung $3d_{3z^2-r^2} \leftrightarrow 3d_{x^2-y^2}$ nahe, die mit phononischen Anregungen des CuO_6 -Oktaeders gekoppelt sein sollte. Dieses Verhalten könnte für die Supraleitung wesentlich sein und zumindest die Existenz unbesetzter $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale sollte von theoretischen Modellen zur Beschreibung der elektronischen Struktur der Cuprate berücksichtigt werden. Von W. Weber et al. wurde ein Modell ausgearbeitet, welches diese Cu d-d -Anregungen als wesentlichen Teil zur Erzielung von Supraleitung verwendet /225/.

Die einfachsten Modelle zur Beschreibung der Elektronenstruktur der Kuprate berücksichtigen nur Orbitale, die in den CuO_2 -Ebenen polarisiert sind. Diese Modelle können den mittels EELS beobachteten Anteil von 10% bis 14% unbesetzter $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale nicht beschreiben. Zumindest in dem mit EELS zugänglichen Energiebereich einige 100 meV um die Fermienergie herum

vernachlässigen diese Modelle eine wesentliche Eigenschaft der elektronischen Struktur.

Berücksichtigt man die Cu $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale, so kann man sie entweder in einem Einbandmodell als Beimischung zu den unbesetzten Cu $3d_{x^2-y^2}$ und O2p-Orbitalen annehmen, oder in einem Zweibandmodell ein zweites, die Fermienergie kreuzendes Band mit vorwiegend Cu $3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter postulieren. In einem Zweibandmodell kann man auch eine energetische Verschiebung der beiden Bänder relativ zueinander annehmen, die von der Dotierung abhängen könnte. Damit ließen sich zwar manche XAS-Messungen der Cu 2p-Absorptionskante (und u.a. auch Halleffektmessungen) erklären, dieses Modell steht aber in Widerspruch zu den hier vorgestellten EELS-Ergebnissen. Insbesondere die Hypothese, daß die supraleitenden Übergangstemperaturen T_c mit einer solchen energetischen Verschiebung korreliert seien und dies bei zu hoher Dotierung wieder zu einem Absinken der T_c -Werte führe, kann somit als widerlegt angesehen werden.

Ein Einbandmodell mit Cu $3d_{3z^2-r^2}$ -Beimischung scheint die bisher beste Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu liefern. Betrachtet man zusätzlich die Ergebnisse aus O1s Absorptionskanten, so erhält man für eine undotierte CuO₂-Ebene eine Cu $3d^{9.2}O2p^{5.9}O2p^{5.9}$ -Konfiguration mit etwa 0.7 Cu $3d_{x^2-y^2}$, 0.1 Cu $3d_{3z^2-r^2}$ und 0.2 O2p_{x,y} Löchern.

9. Die Dielektrische Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ von 50 meV bis 50 eV

9.1 Ergebnisse

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe wurde aus der gemessenen Reflektivität im Energiebereich von 0.05 eV bis 6 eV und der im Bereich von 0.5 eV bis 150 eV gemessenen Verlustfunktion die Dielektrische Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ im Energiebereich von 50 meV bis 50 eV bestimmt /226/. Dabei wurden Einkristalle und orientierte, gesputterte Filme untersucht, wobei in der optischen Spektroskopie das E-Feld und in EELS der Impulsübertrag parallel zu den CuO_2 -Ebenen lag. Es wurden somit Anregungen beobachtet, die in der (a,b)-Ebene polarisiert waren. Es gab auch damals (1989) schon viele optische Messungen, vor allem an keramischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Proben, sehr wenige an unverzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen /192, 227 - 229/ und einige an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen. Eine Übersicht geben Timusk und Tanner /230/. Auch mittels EELS gemessene Verlustfunktionen waren schon publiziert worden. Die mit EELS in Reflektion erzielten Spektren /231 - 234/ haben die Nachteile, daß dabei der Impulsübertrag nicht wohldefiniert ist, und möglicherweise gravierende Oberflächenprobleme. Die mit einem EELS-Spektrometer /235/ bzw. mit einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) durchgeführten Untersuchungen /236 - 238/ haben meist mit Strahlenschäden während der Messung zu kämpfen.

Die optischen Experimente wurden an verzwilligten Einkristallen vorgenommen, die von Th. Wolf hergestellt wurden /112/. Diese wurden anschließend in 1 bar Argon eine Stunde bei 920°C getempert, wodurch eine Stöchiometrie nahe $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ erreicht wurde. Es wurde an einer Spaltfläche dieser getemperten Kristalle gemessen. Außerdem wurden hochorientierte, auf SrTiO_3 gesputterte Filme /113/ mit einer Dicke von etwa 4500 \AA untersucht. An allen Proben wurden Streuverluste durch rauhe Oberflächen durch ein Aufdampfen einer dünnen Al-Schicht und einem Vergleich mit einem idealen Al-Spiegel korrigiert. Diese Korrekturen waren an den Filmen und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ -Proben wichtig, bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ waren auf Grund der hohen Oberflächengüte nur geringe Korrekturen zwischen 1 eV und 6 eV nötig.

Die EELS-Messungen wurden mit einer Energie- und Impulsauflösung von 0.15 eV und 0.04 \AA^{-1} durchgeführt. Um Oberflächenstreuung zu vermeiden, wurde ein Impulsübertrag von 0.1 \AA^{-1} parallel zu den CuO_2 -Ebenen verwendet. Es ist nicht auszuschließen, daß eine Fehlorientierung der Probe bzw. eine

Mosaikverteilung in den geschnittenen Proben zu einem kleinen Anteil ($< 15\%$) von c-Achsen Polarisierung beigetragen haben könnte. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurden Schnitte von Einkristallen und abgelöste, auf CaO gesputterte Filme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ untersucht. Diese wurden, um $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ zu erhalten, einige Stunden bei 550°C in Vakuum ($< 10^{-8}$ mbar) ausgeheizt. Dies geschah in der Ofenkammer des EELS-Spektrometers (Abb. 3.3.3), so daß zwischen einzelnen Temperschritten immer wieder Verlustspektren aufgenommen werden konnten. Ein Vergleich dieser Spektren, insbesondere der scharfen Anregung bei 4 eV, mit optischen Messungen, sowie O1s-Rumpfspektren wurden als Maß des O-Gehaltes verwendet. Nach dem Ausheizen wurde die Kristallstruktur der Probe mittels Elektronenbeugung kontrolliert.

Die Auswertung der optisch gemessenen Reflektivität von B. Koch (Auswertung I /224/) erfolgte mittels einer Kramers-Kronig-Analyse (KKA) der gemessenen Reflektivitätsdaten ($E < 4$ eV) und der Reflektivitätsdaten, die mittels KKA aus der Verlustfunktion gewonnen wurden ($E > 4$ eV). Außerdem wurde die Dielektrische Funktion mittels KKA aus der gemessenen Verlustfunktion gewonnen (Auswertung II), wobei im niederenergetischen Teil ($E < 0.5$ eV) ein durch den direkten Strahl und quasielastische Streuung bedingter Untergrund derart abgezogen wurde, daß die optisch gemessene Reflektivität reproduziert wurde. Die Verlustfunktion wurde vom gemessenen Verlustspektrum durch einen Abzug der Doppelstreubeiträge und des direkten Strahls gewonnen /104/. Die Verlustfunktion kann mit EELS nur bis auf einen konstanten Faktor, der z.B. von der nicht bekannten Probendicke abhängt, gemessen werden. Daher wurden die gemessenen Spektren nach den oben erwähnten Korrekturen zur Erfüllung der Beziehung $\text{Re}(-1/\epsilon(q=0, \omega=0)) = 1/n^2$ normiert (siehe Gleichung 3.4.3). Dabei wurde für den Brechungsindex n die aus optischen Messungen erhaltenen Werte von $n = \infty$ und $n = 2.5$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ verwendet. Die beiden Auswertungen I bzw. II, die in den jeweiligen Energiebereichen < 4 eV bzw. > 2 eV am zuverlässigsten sind, zeigen sehr ähnliche Strukturen und unterscheiden sich auch im Absolutbetrag nur um bis zu 10%.

Die optische Leitfähigkeit $\sigma(E)$ sowie Summenregeln wurden berechnet. Außerdem wurde eine Beschreibung der Daten, vor allem für kleine Energien in Auswertung I, im Rahmen eines Drude-Lorentz-Modells vorgenommen. Dieses Modell soll keineswegs die meisten elektronischen Anregungen in einer so komplexen Substanz mit breiten Bändern erklären. Zu einer zufriedenstellenden Beschreibung der Meßergebnisse sind etwa 50 Parameter nötig. Die Information, die mit dieser Beschreibung gewonnen wurde, ist die Separation des Drudeanteils der freien Ladungsträger von dem Lorentzanteil, der Interbandübergängen

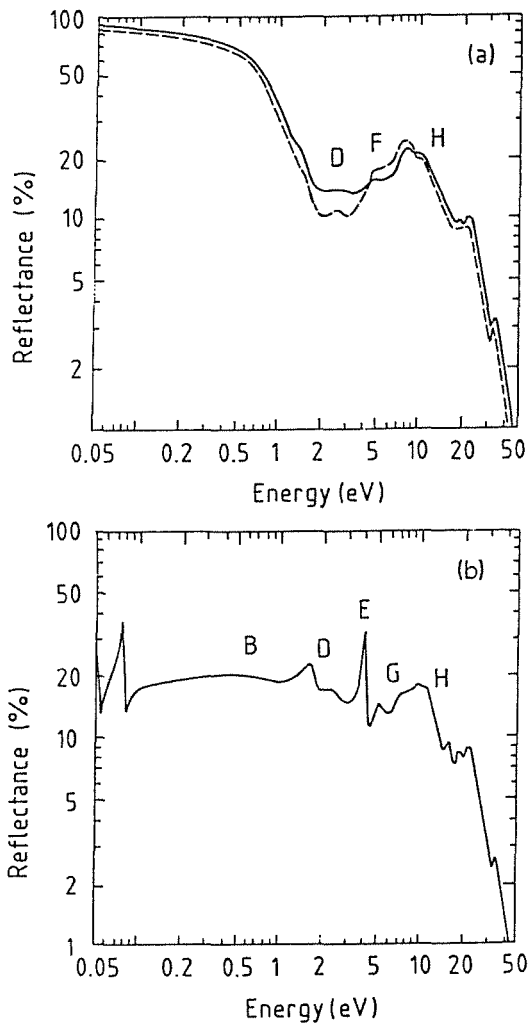


Abbildung 9.1:
 Reflektivität von
 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ aus Auswertung I /226/:
 (a) $YBa_2Cu_3O_7$ gesputterter Film (durchgezogene Linie) und Einkristall (gestrichelte Linie),
 (b) $YBa_2Cu_3O_6$.

zugeschrieben wird. Dadurch ist durch Abzug dieses Drudeanteils von den Meßergebnissen der Interbandanteil von σ und ϵ erhalten worden.

Abbildung 9.1 zeigt die von B. Koch gemessenen Reflektivitäten von $YBa_2Cu_3O_7$ (gesputterter Film und Einkristall) und $YBa_2Cu_3O_6$. Für die letztere Verbindung sind die Daten bis 4 eV an einem Einkristall gemessene Reflektivitäten, während die Daten für $E > 4$ eV aus den EELS-Messungen an gesputterten Filmen erhalten wurden (Auswertung I). In den metallischen Proben ist deutlich die Plasmakante nahe 1 eV und verschiedene Interbandübergänge bei höheren Energien sichtbar. Die halbleitenden Proben zeigen keine Plasmakante und einige Phononen sind sichtbar. Die Verlustfunktion von $YBa_2Cu_3O_7$ und $YBa_2Cu_3O_6$ von 0 eV bis 50 eV ist in Abbildung 9.2 gezeigt. Diese oberhalb von 0.5 eV direkt aus den EELS-Daten gewonnenen Spektren werden von einem breiten Volumenplasmon nahe 25 eV dominiert. Neben dieser kollektiven Anregung aller Valenzelektronen werden zahlreiche Interbandübergänge und niedrigliegende Rumpfanregungen beobachtet. Im niederenergetischen Teil ist

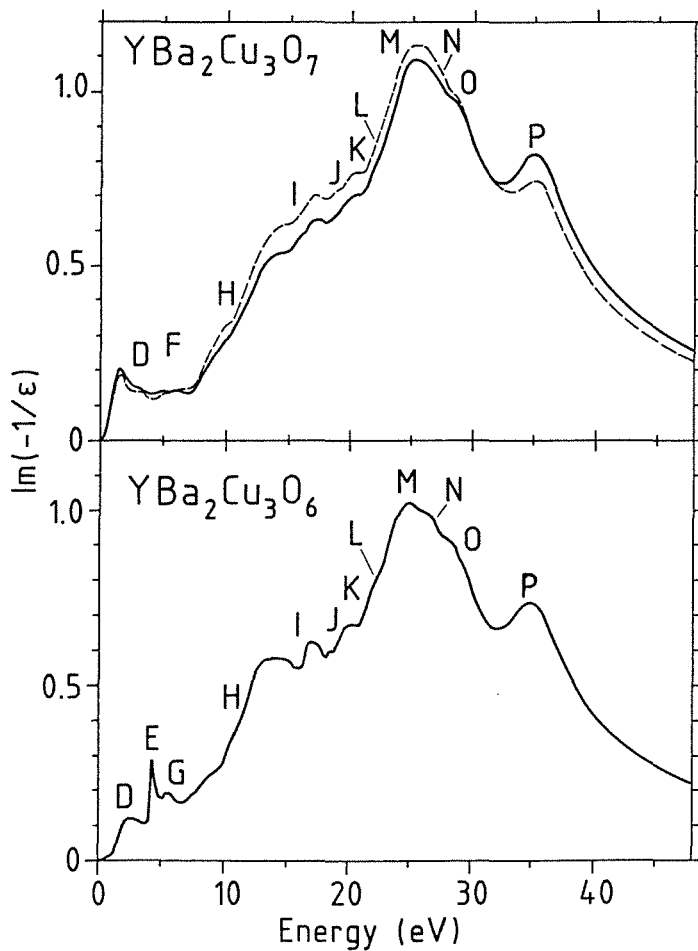


Abbildung 9.2:
 Verlustfunktion ($Im(-1/\epsilon)$) aus
 Auswertung II von
 $YBa_2Cu_3O_7$ Film (ausgezogene
 Linie) und Einkristall (gestri-
 chelt) und $YBa_2Cu_3O_6$.

für $YBa_2Cu_3O_7$ das Plasmon der freien Ladungsträger bei 1.4 eV zu sehen. In $YBa_2Cu_3O_6$ ist mit den freien Ladungsträgern dieses Plasmon verschwunden, und die Bandlücke von etwa 1.6 eV sichtbar. Nahe 4 eV ist in $YBa_2Cu_3O_6$ eine scharfe Anregung zu sehen, die auf eine Anregung der O(4)-Cu(1)-O(4)-Hantel zurückgeführt wird. In Tabelle 9.1 sind die energetischen Positionen der beobachteten Strukturen aufgeführt.

Die mittels KKA erhaltene Dielektrische Funktion ϵ_1 und $\sigma = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_2$ (siehe Gleichung 2.1.8) sind in Abbildung 9.3 (Auswertung I bis 6 eV) und in den Abbildungen 9.4 und 9.5 (Auswertung II) dargestellt. Im untersten Teil von Abbildung 9.3 ist die optische Leitfähigkeit von $YBa_2Cu_3O_7$ nach Abzug des Drudeanteils (Teilbild e) und nach dem zusätzlichen Abzug des breiten Lorentzoszillators A nahe 0.6 eV (Teilbild f) gezeigt. Die Oszillatorstärken-Summenregel

$$(9.1) \quad N_{eff}(E_c) = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{E_c} E \epsilon_2(E) dE$$

angewandt auf die Auswertung II ist in Abbildung 9.6 im Energiebereich bis 10 eV dargestellt. Bei $E_c = 50$ eV erreicht sie etwa $N_{eff} \approx 70$. Extrapoliert man ϵ_2 mit

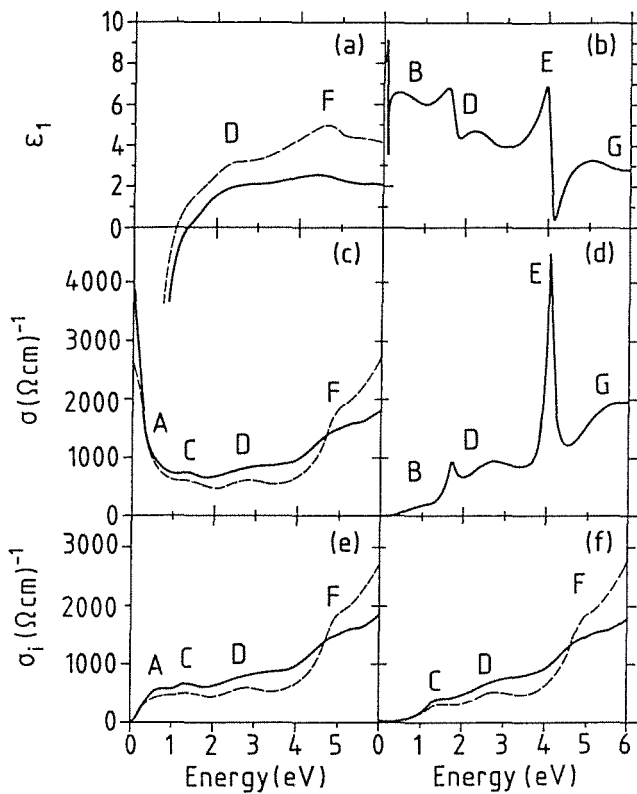


Abbildung 9.3:

Oberer Teil: Realteil der dielektrischen Funktion für (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ aus Auswertung I.

Mitte: Realteil der optischen Leitfähigkeit σ für (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und (d) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Unten: "Interband-Anteil" zur optischen Leitfähigkeit in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, die aus Auswertung I nach Abzug des Drudeanteils (Teilbild (e)) und nach zusätzlichem Abzug des Lorentzoszillators A bei 0.6 eV (Teilbild (f)) erhalten wurde. Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ deuten durchgezogene Linien auf Messungen an gesputterten Filmen und gestrichelte an Einkristallen hin.

$\epsilon_2 \propto E^{-3}$ bis $E = \infty$ und integriert bis $E_c = \infty$,

$$(9.2) \quad N_{\text{eff,ex}}(E_c) = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{E_c} E \epsilon_2(E) dE + \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_{E_c}^{\infty} E \epsilon_2(E) \cdot \left(\frac{E}{E_c}\right)^{-3} dE$$

dann ergibt sich $N_{\text{eff,ex}} \approx 100$. Dieser Wert liegt nahe an der Anzahl der Valenzelektronen, d.h. der Elektronen mit Bindungsenergien kleiner 50 eV, die 90 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) bzw. 86 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) beträgt. Zur Darstellung der Verlustfunktion in einem Energiebereich bis 150 eV wurde diese mit E^3 multipliziert (Abbildung 9.7). In dieser Darstellung ist das Volumenplasmon als verwaschene Stufe und ferner Y4p, Cu3p und Ba4d Rumpfanregungen zu sehen. Letztere wird von einer starken Resonanz (giant resonance) dominiert, der zwei scharfe Strukturen vorgelagert sind (Abbildung 9.8).

Einer der großen Vorzuge von EELS ist die Möglichkeit zur Variation des Impulsübertrags. Abbildung 9.9 zeigt das Plasmon der freien Ladungsträger nahe 1.4 eV für Impulsüberträge parallel zur CuO_2 -Ebene zwischen $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ und 0.5 \AA^{-1} . Wegen eines großen Anteils des direkten Strahls ist die Verlustfunktion

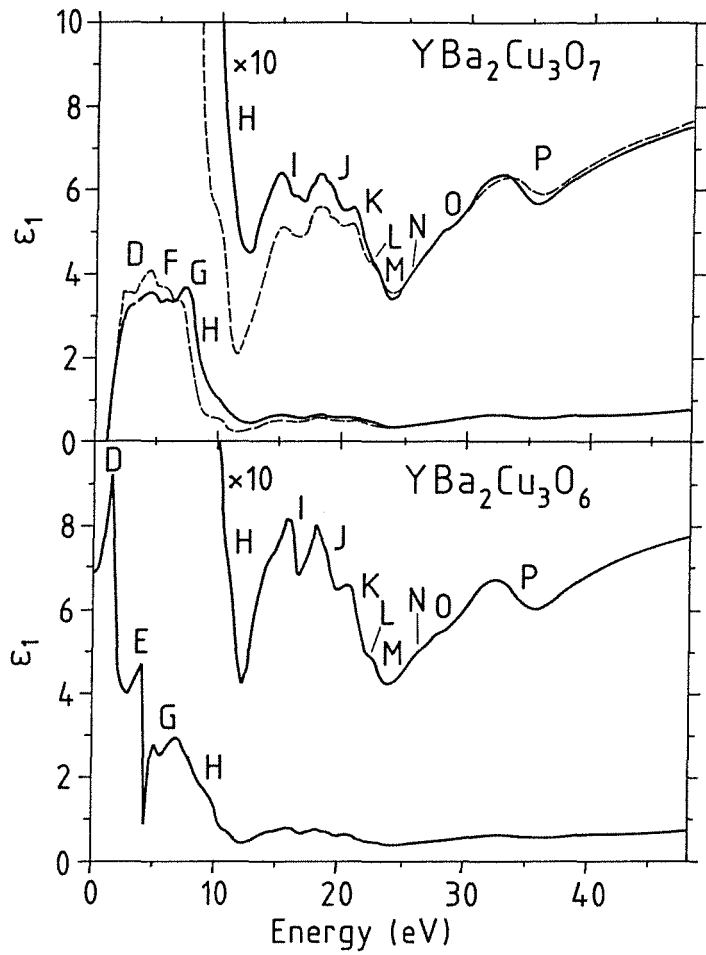


Abbildung 9.4:
 Realteil der dielektrischen Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (durchgezogene Linie: gesputterter Film, gestrichelt: Einkristall) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Die Daten wurden mit der Auswertung II gewonnen und sind zum Teil mit einem Faktor 10 vergrößert.

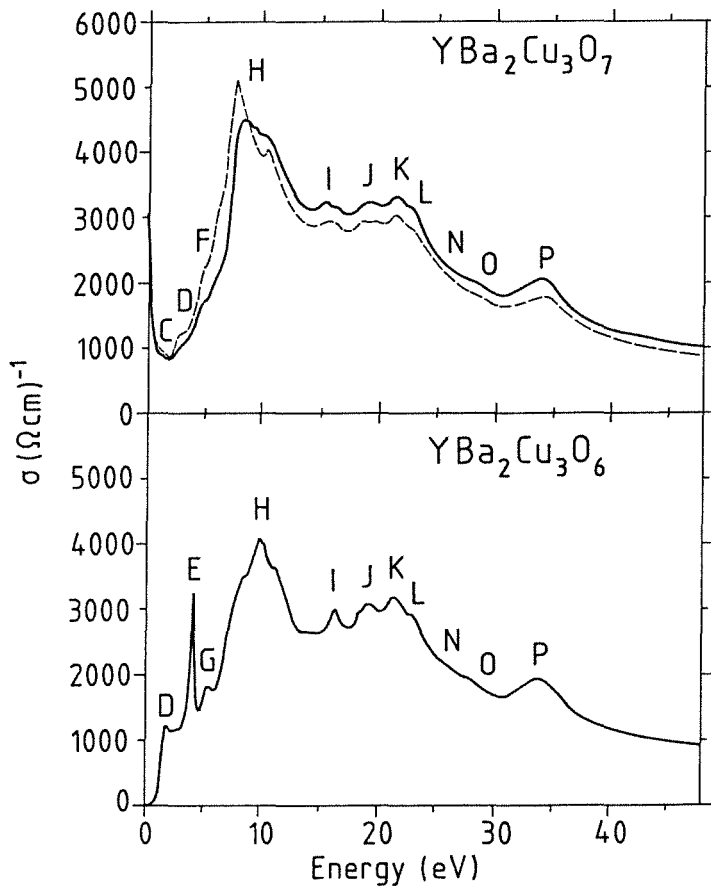


Abbildung 9.5:
 Die optische Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (durchgezogene Linie: gesputterter Film, gestrichelt: Einkristall) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Die Daten wurden mit der Auswertung II gewonnen.

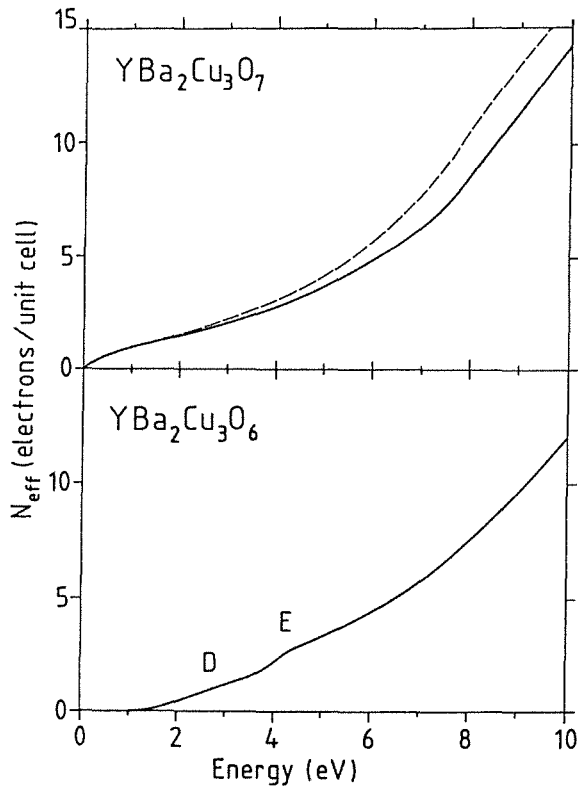


Abbildung 9.6:

Die Ergebnisse N_{eff} der Summenregel (Gleichung 9.1) nach Auswertung II von (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (durchgezogene Linie: gesputterter Film, gestrichelt: Einkristall) und (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

unterhalb von ≈ 1 eV unbekannt, eine Extrapolation bis $E=0$ eV wurde gestrichelt eingezeichnet. Die Dispersion dieser Anregung, d.h. ihre energetische Lage als Funktion des Impulsübertrags q , ist in Abb. 9.9(b) gegen das Quadrat des Impulsübertrags aufgetragen (vergleiche Abschnitt 2.2, Gleichung (2.2.9)). Das etwa lineare Verhalten für $q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ist nicht überzubewerten, da eine enorme Dämpfung zu großen Fehlern bei der Bestimmung der energetischen Lage beiträgt. Dadurch kommen auch Interbandanregungen bei hohen Impulsüberträgen stärker zum Vorschein. Die Übergänge über die Ladungstransfer-Bandlücke, die mit den Lorentzoszillatoren C und D beschrieben werden, beginnen etwa bei 2 eV. Diese Übergänge könnten in der Verlustfunktion für $q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ dominieren und zu der etwa konstanten Peaklage nahe 1.9 eV führen. Weiterhin zeigen diese Spektren Mittelwerte der Polarisierungen $q_{\parallel a}$ und $q_{\parallel b}$, und aus optischen Messungen /192,227,228/ ist eine starke Anisotropie der Plasmafrequenz innerhalb der (a,b)-Ebene bekannt. In Abbildung 9.10 sind zum Vergleich die aus optischen Messungen an unverzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen errechneten Verlustspektren für $q_{\parallel a}$, $q_{\parallel b}$ und eine Mischung daraus gezeigt /192/. Außerdem ist ein weiterer Vergleich unserer EELS-Ergebnisse mit optischen Daten von Bozovic et al. /239/, auch an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, in Abb. 9.10 zu sehen.

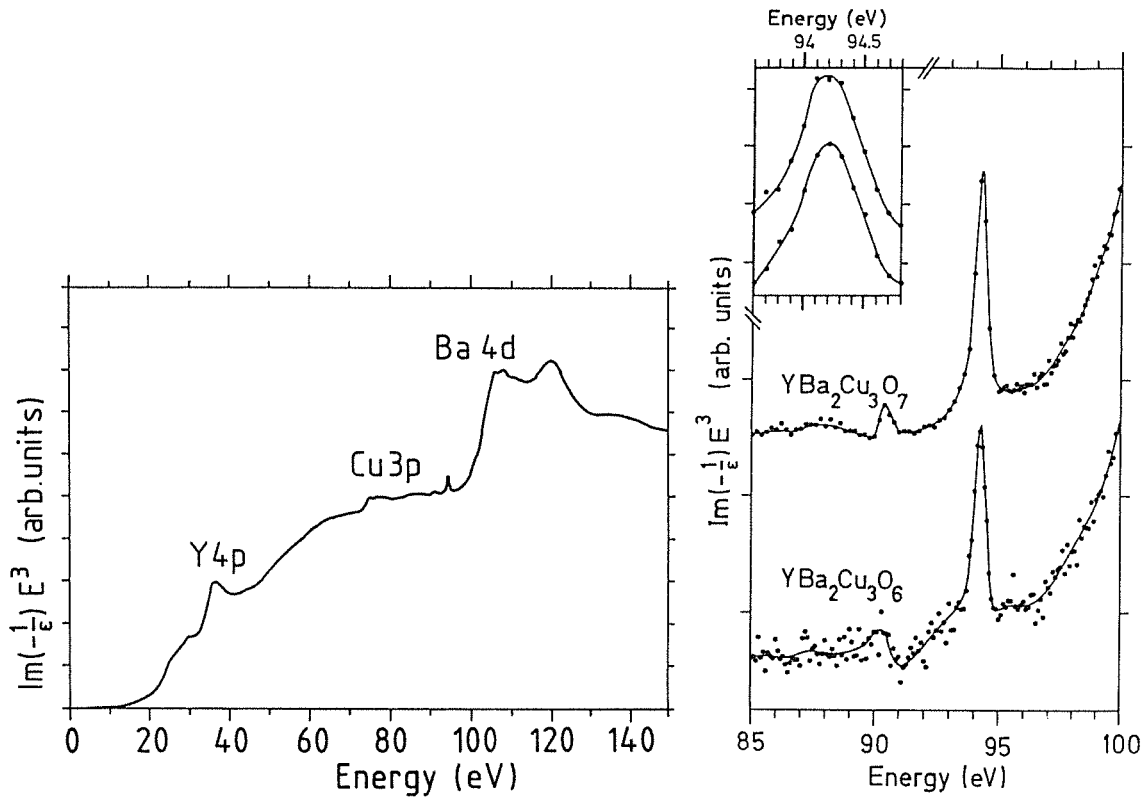


Abbildung 9.7:

Die Verlustfunktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit $(\text{Energie})^3$ multipliziert.

Abbildung 9.8:

Die Verlustfunktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ mit $(\text{Energie})^3$ multipliziert im Energiebereich von 85 bis 100 eV zeigt Ba4d-Anregungen. Das Einsatzbild zeigt den Energiebereich von 93.6 eV bis 94.8 eV vergrößert, die obere Kurve ist für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und die untere für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Auch der scharfe Peak nahe 4 eV zeigt eine Dispersion in der (a,b)-Ebene. In den in Abbildung 9.11 gezeigten Messungen ist bei höheren Impulsüberträgen deutlich eine Doppelpeak-Struktur zu sehen, wovon der niedrigere durch Mehrfachstreuung in der Probe entsteht. Dabei sorgt eine elastische oder quasielastische Streuung für den gemessenen Impulsübertrag auf die Probe, während der zweite Streuprozess etwa das Verlustspektrum für $q \approx 0$ liefert. Dieser Beitrag ist in Abbildung 9.11 abgezogen (gestrichelte Linie im Energiebereich zwischen 4 und 4.5 eV). Auch diese Anregung zeigt, wie im Einsatzbild zu sehen ist, eine quadratische Dispersion, und zu hohen Impulsüberträgen hin zunehmende Dämpfung.

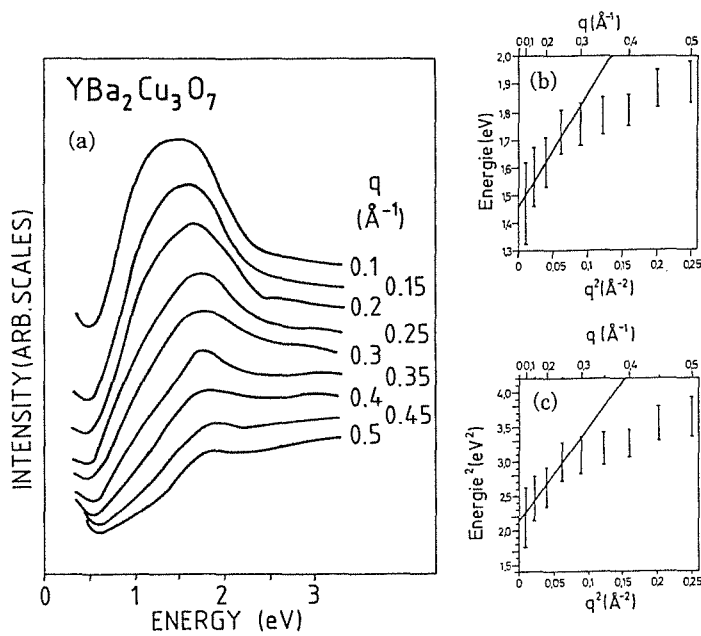


Abbildung 9.9:

(a) Die Verlustfunktion von $YBa_2Cu_3O_7$ im Bereich des Plasmons der freien Ladungsträger als Funktion des Impulsübertrags in der (a,b)-Ebene, der in \AA^{-1} angegeben ist. (b) Die Dispersion des Maximums dieser Struktur als Funktion des Quadrats des Impulsübertrags. (c) Die Dispersion in einer anderen Darstellung.

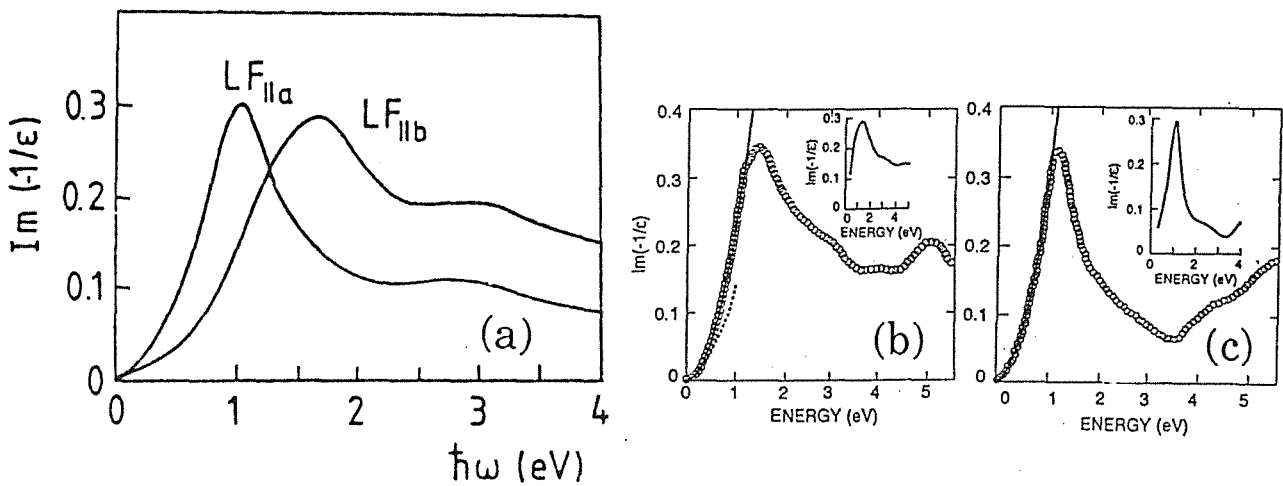


Abbildung 9.10:

(a) Die aus optischen Messungen der Reflektivität an unverzwillingten $YBa_2Cu_3O_7$ -Einkristallen erhaltene Verlustfunktion für $q\parallel a$, $q\parallel b$ und für eine verzwillingte Probe /192/. (b),(c): Entsprechende Auswertungen von optischen Messungen von Bozovic et al. /239/ (b) an $YBa_2Cu_3O_7$ und (c) an $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. In (b) und (c) zeigen die Einsatzbilder unsere EELS-Ergebnisse.

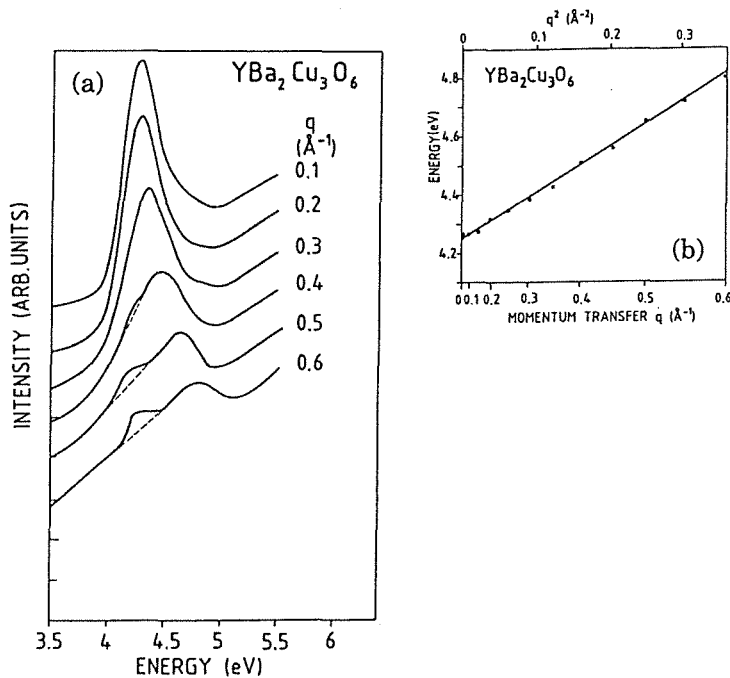


Abbildung 9.11:

(a) Die Verlustfunktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ im Bereich der scharfen Anregung nahe 4.3 eV, die den O-Cu-O Hanteln zugeschrieben wird, als Funktion des Impulsübertrags in der (a,b)-Ebene, der in \AA^{-1} angegeben ist. (b) Die Dispersion des Maximums dieser Struktur als Funktion des Quadrats des Impulsübertrags.

9.2 Niederenergetischer Teil - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die Parameter des niederenergetischen Teils des Drude-Lorentz-Fits sind in Tabelle 9.1 gegeben. Der Drude-Beitrag ist durch eine unabgeschirmte Plasmafrequenz von $\hbar\omega_{p,D} = 2.4\text{eV}$ und einer Dämpfung von $\Gamma_D = 0.2\text{ eV}$ gegeben. Diese Parameter führen zu einer Gleichstromleitfähigkeit von $\sigma(\omega=0) = 3700\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, die im Bereich von typischen experimentellen Werten bei Zimmertemperatur für die Gleichstromleitfähigkeit von 2200 bis $4400\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ liegen /240, 241/. Aus der Stöchiometrie erhält man eine Ladungsträgerdichte von $n = 5.7 \cdot 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$, was einem Loch pro Formeleinheit entspricht. Mit dieser, den Halleffektmessungen /240/ nicht widersprechenden Ladungsträgerkonzentration erhält man eine effektive Masse von $m^* = (1.0 \pm 0.2) \cdot m_0$. Die Reflektivität (Abbildung 9.1) zeigt kein typisches Drudeverhalten. Die Abweichung wird hier durch die niederenergetischen Lorentzoszillatoren A (0.64 eV) und C (1.36 eV) beschrieben. In Transmissionsexperimenten zur Messung der optischen Absorption wurden diese Anregungen ebenfalls beobachtet /242/. Sie sind auch in der optischen Leitfähigkeit nach Abzug des Drudebeitrags zu sehen (Abbildung 9.3). Durch diesen Abzug läßt sich auch die Hintergrund-DK, d.h. ϵ_∞ , zu etwa 4.2 bestimmen. Diese niederenergetische Anregungen sind eines der meistdiskutierten Objekte unter HTSL-Forschern, und fast jede Theorie der Hochtemperatursupraleitung interpretiert sie auf eine neue Weise. So könnten sie nach W.Weber /225, 242/ Cu d-d Anregungen zugeschrieben werden. Die hohe Oszillatorstärke in den beiden Übergängen A und C von etwa 0.5 und 0.2 Elektronen pro Einheitszelle ist in diesem Modell noch ungeklärt, denn diese

	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ film (single crystal)					YBa ₂ Cu ₃ O ₆					Origin
	E_{σ} (eV)	E_{loss} (eV)	oscil- lator position (eV)	oscillator strength (electrons/ U.C.)	Γ (eV)	E_{σ} (eV)	E_{loss} (eV)	oscil- lator position (eV)	oscillator strength (electrons/ U.C.)	Γ (eV)	
Plasmon	0 (0)	1.4 (1.4)	0 (0)	0.73 (0.67)	0.2 (0.27)	-	-				free carrier plasmon
A			0.64 (0.57)	0.57 (0.46)	1.22 (1.3)						
B							0.88	0.08		0.93	
C			1.36 (1.43)	0.14 (0.27)	0.74 (1.2)						Cu d-d excitation?
D	-(2.5) 2.9 (3.0)	2.0 (2.5) 3.0 (3.0)	3.03 (2.75)	1.87 (0.37)	3.3 (1.3)	>1.5	>2.0	1.70 2.65	0.15 1.24	0.28 1.77	charge-transfer gap, O 2p \Rightarrow Cu 3d ¹⁰
E						4.1	4.3	4.05	0.73	0.21	CuO ₂ exciton
F	4.8 (4.8)	5.0 (4.9)	4.8 (4.9)	0.86 (1.00)	1.45 (0.8)						O 2p \Rightarrow Ba 5d
G						5.3	5.5				O 2p \Rightarrow Ba 5d
H	5.8 (6.5) 8.3 (7.9)	6.0 (6.5)				7.2 8.7 9.9	7.0				Cu 3d, O 2p \Rightarrow Ba,Y
				
	9.6 (-)	10.0 (10.0)									
	10.5 (10.5)					11.2					
	12.5 (12.2)	14.0 (14.0)				12.0	13.0				
I	16.5 (~16.3)	17.0 (17.0)				16.3	16.8				O 2p \Rightarrow Ba 4f
J	18.3 (18.3) 19.1 (~19.0)	(19.0) 20.0 (20.5)				18.3 19.0	18.3 20.0				Ba 5p _{3/2} \Rightarrow Ba 5d
K	21.3 (21.3) 21.6	(22.0)				20.8 21.3					Ba 5p _{1/2} \Rightarrow Ba 5d
L	~23.0 (~23.0)					23.0					?
M		25.2 (25.3)					25.0				volume plasmon
N	~26	26.0 (~26.0)				26.0	26.5				Ba 5p?
O	~28.5 (28.3)	28.7 (29.0)				28.2	28.2				Y 4p _{1/2} \Rightarrow ?
P	34.3 (34.5)	35.0 (35.0)				34.2	35.0				Y 4p \Rightarrow Y 4d

Tabelle 9.1:

Energetische Lagen (in eV) von Strukturen in der optischen Leitfähigkeit σ und der Verlustfunktion, und auch einige Parameter der Drude-Lorentz-Fits. Werte für Einkristalle (gesputterte Filme) von YBa₂Cu₃O₇ sind ohne (mit) Klammern angegeben.

optisch verbotenen d-d-Übergänge sind z.B. in NiO um zwei Größenordnungen schwächer /243/. Nach Weber et al. /244/ könnten die durch Dotierung entstandenen O2p-Löcher den Cu d-d Anregungen entsprechende Übergänge besitzen oder an sie koppeln, wodurch in YBa₂Cu₃O₇, nicht aber in YBa₂Cu₃O₆, eine drastische Erhöhung der Oszillatorstärke erwartet wird, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Es gibt noch viele weitere Erklärungen dieser Oszillatoren, so z.B. Ladungstransfer-Anregungen /245/, Polaronen /246/ oder "spin-bag" Anregungen /247/. Entsprechende Anregungen in La_{2-x}Sr_xCuO₄ und Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ wurden als Hinweis auf schmale mid-gap Zustände betrachtet (siehe Abschnitt 1.9). Die Messergebnisse sind auch mit der Annahme einer diffusiven Bewegung stark korrelierter Ladungsträger /248/ oder als Folge der

Form der Fermioberfläche ("perfect nesting") /155/ erklärt worden. Zu letzterer Erklärung ist kein Lorentzoszillator mehr nötig, ebenso nicht in einer Beschreibung durch einen Drudeansatz mit energieabhängiger effektiver Masse und Dämpfung. In dieser Beschreibung kann aus der gemessenen Dielektrischen Funktion (ϵ_1 und ϵ_2) oder der gemessenen Reflektivität und der Absorption an jeder Energie direkt die jeweilige effektive Masse und Dämpfung errechnet werden. Eine solche Beschreibung /z.B. 249, 250/ liefert kein physikalisches Modell, und die teilweise erhaltenen negativen Werte für die effektive Masse /251/ lassen sie fragwürdig erscheinen (Abbildung 9.12).

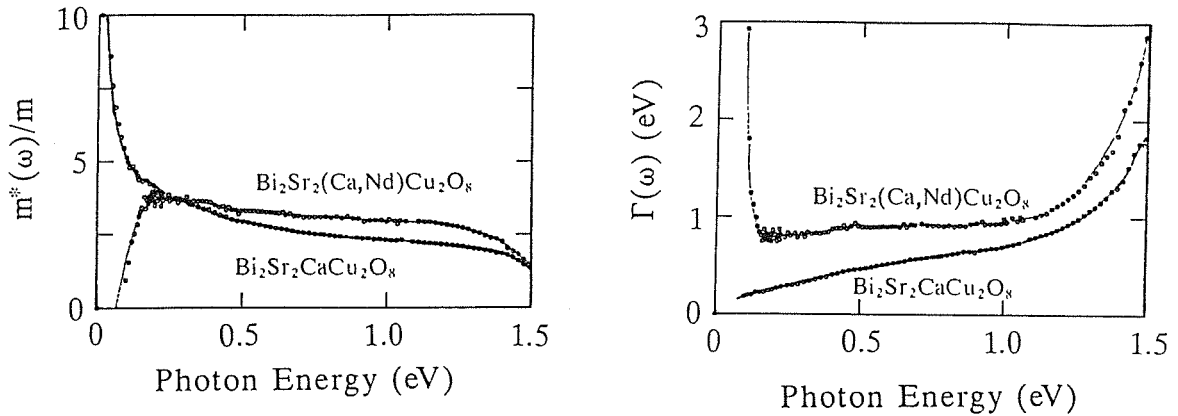


Abbildung 9.12:

Eine Auswertung von Reflektivitätsmessungen an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Nd})\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ im Rahmen eines Modells von energieabhängiger effektiver Masse m^ und Dämpfung Γ /251/. Die Gültigkeit einer solchen Auswertung scheint spätestens dann nicht mehr gegeben zu sein, wenn die effektive Masse negative Werte annimmt.*

Die Größe der Ladungstransfer-Bandlücke wird allgemein bei etwa 1.7 eV angenommen (siehe auch Abbildung 9.3 (d)). Wie am Abbildung 9.13 zu erkennen ist, sind bei Anregungen unterhalb dieser Energie wohl hauptsächlich die durch die Dotierung entstandenen O2p-Löcher zu sehen. Die Oszillatorstärke dieser Übergänge sollte, da nur ein Loch pro Einheitszelle als Endzustand zur Verfügung steht, diesen Wert nicht überschreiten. Experimentell wird mit Hilfe der in Gleichung (9.1) eingeführten Summenregel ein nur geringfügig höherer Wert von $N_{\text{eff}}(E_c = 1.7 \text{ eV}) = 1.3$ beobachtet. Die folgenden Übergänge bei etwa 1.4 eV (C) könnten den charge-transfer-Anregungen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ bei 1.7 eV entsprechen. Eine solche Verschiebung von spektralem Gewicht zu niedrigeren Energien hin und eine Verbreiterung entspricht auch den an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ gemessenen Daten /69/. Dieses Verhalten ist mit dem in Abschnitt 1.9, Abbildung 1.9.1 gezeigten Modell einer ausgeschmierten Bandlücke verträglich. Es wurden

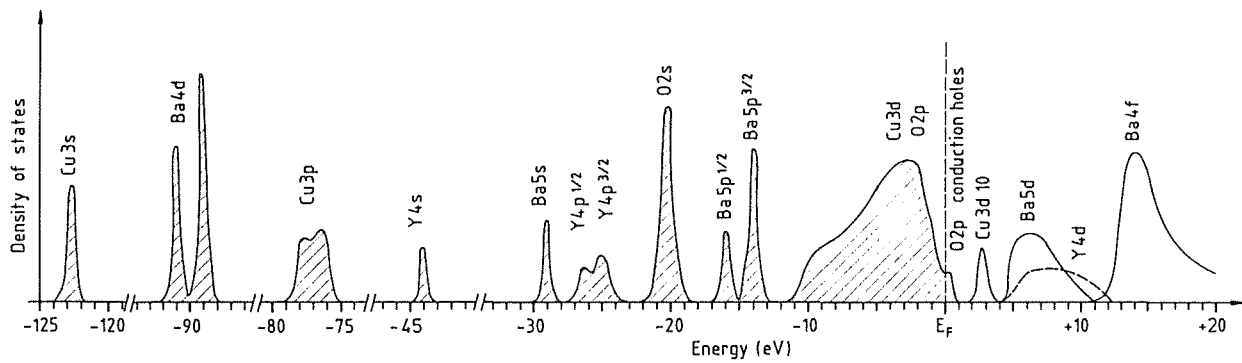


Abbildung 9.13:

Ein Abriß der elektronischen Zustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wie man sie aus Messungen der Photoemission, inversen Photoemission, XAS, EELS und Bandstrukturrechnungen erhält. $\text{Cu}4s$, $4p$ und $\text{O}3s$ -Zustände sind nicht gezeigt.

mehrere Arbeiten publiziert, die die optische Leitfähigkeit aus LDA-Bandstrukturrechnungen berechnen /252 - 254/. Die Ergebnisse stimmen jedoch weder untereinander noch mit den experimentellen Ergebnissen zufriedenstellend überein.

Für die Plasmonendispersion $E_p(q) = E_p(q=0) + A \cdot q^2$ bzw. $E_p^2(q) = E_p^2(q=0) + B \cdot q^2$ lassen sich $A = 3.3 (\pm 0.9) \text{ eV}\text{\AA}^2$ und $B = 10.9 (\pm 3.0) \text{ eV}^2\text{\AA}^2$ bestimmen. Daraus läßt sich, wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, in RPA die Fermigeschwindigkeit bestimmen. Im Falle des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit einer Ladungsträgerkonzentration n_{Ebene} und n_{Kette} in einer Ebene bzw. in der Kette und den jeweiligen (über die Fermioberfläche gemittelten) Fermigeschwindigkeiten $v_{F,\text{Ebene}}$ und $v_{F,\text{Kette}}$ ergibt sich der Dispersionskoeffizient zu

$$(9.3) \quad A = \frac{\hbar^2}{E_{p,q=0}} \left\{ \frac{3}{8} \frac{2 n_{\text{Ebene}}}{n} v_{F,\text{Ebene}}^2 + \frac{1}{4} \frac{n_{\text{Kette}}}{n} v_{F,\text{Kette}}^2 \right\}$$

Nimmt man dieselbe effektive Masse in den Ebenen und der Kette an, eine Ladungsträgerverteilung zwischen den beiden Ebenen und der Kette von 0.175 : 0.175 : 0.65, wie sie aus optischen Messungen an unverzwilligten Proben folgt /192/, so erhält man für eine gemittelte Fermigeschwindigkeit $0.45 \cdot v_{F,\text{Ebene}} + 0.55 \cdot v_{F,\text{Kette}} = 0.63 (\pm 0.10) \cdot 10^8 \text{ cm/s}$. Die optischen Messungen an den unverzwilligten Proben wurden mit einer effektiven Masse von $m^* = 0.9 \cdot m_0$ und einem Fermiwellenvektor von $k_F = 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ interpretiert. Unter der Annahme von sphärischen Fermiflächen ergäben sich daraus Fermigeschwindigkeiten von $v_{F,\text{Ebene}} = v_{F,\text{Kette}} = 0.35 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$, und ein Dispersionskoeffizient A von

$A = 1.0 \text{ eV}\text{\AA}^2$. Dieser deutliche Widerspruch legt weitere Untersuchungen, Dispersionsmessungen an unverzwilligten Proben und bessere theoretische Modelle, insbesondere unter Berücksichtigung der Gestalt der Fermifläche (siehe z.B. /93/) nahe.

9.3 Niederenergetischer Teil - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

Die an einem gesputterten Film von B. Koch erhaltenen Ergebnisse (Abbildung 9.1, Tabelle 9.1) beschreiben auch die an demselben Film durchgeführten Transmissionsexperimente gut /242/. Die erhaltene Dielektrische Funktion gleicht den ellipsometrischen Ergebnissen von Kelly et al. /255/, Garriga et al. /256/ und Kircher et al. /257/. Der Peak D bei 1.7 eV wird als ein Übergang über die Ladungstransfer Bandlücke interpretiert. Er nimmt, wie auch in EELS-Messungen beobachtet werden konnte, mit abnehmendem y in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ab. Ein ähnliches Verhalten wurde auch an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ beobachtet (/69, 154/, siehe auch Abbildung 4.15). Bei einer Ersetzung von Y durch andere seltenen Erden ändert sich diese Struktur nicht, und sie verschwindet für $E\parallel c$ -polarisierte Messungen /257, 258/. Daher liegt ein Übergang in der CuO_2 -Ebene, also der niedrigst liegende Interbandübergang mit $\text{O}2p \rightarrow \text{Cu}3d$ -Charakter nahe. Wie oben erwähnt wird für diesen Übergang kein scharfer Oszillator, sondern eher eine Absorptionsstufe erwartet. Daher wird auch in der Struktur D nahe 2.7 eV ein $\text{O}2p \rightarrow \text{Cu}3d$ -Charakter vermutet. Auch diese Zuordnung wird durch das Fehlen dieser Struktur bei $E\parallel c$ -polarisierten Messungen unterstützt /257, 258/. Die Zuordnung des scharfen Peaks bei 4.1 eV ist noch umstritten. Garriga et al. /259/ schlugen eine Anregung in der BaO-Ebene oder in der O-Cu-O-Hantel, die von den ehemaligen Ketten zurückbleibt, vor. Aus der Polarisierung dieser Struktur in der (a,b)-Ebene, die optisch /258/ und mit EELS beobachtet wurde, müßte nach Garriga et al. /259/ auf ein BaO-Exziton geschlossen werden. Eine ähnliche Anregung wurde aber in YCuO_2 beobachtet /260/, in welchem O-Cu-O-Hanteln ganz ähnlich wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ vorliegen. Kelly et al. /260/ favorisierten daher die O-Cu-O-Hantel und schlugen als Anfangs- bzw. Endzustand die volle $\text{Cu}3d$ -Schale bzw. einen unbesetzten, mit $\text{Cu}4s$ -Zuständen hybridisierten $\text{Cu}4p$ -Zustand (in der (a,b)-Ebene polarisiert) vor. Damit ließe sich auch die Polarisation parallel zur (a,b)-Ebene in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ erklären, so daß die O-Cu-O-Hantel als Ursache für die scharfe Struktur E naheliegt. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ geht diese Anregung verloren, da sich die O-Cu-O-Hanteln zu den CuO_3 -Ketten verbinden. Auch eine Berechnung der Interbandbeiträge zur dielektrischen Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ von Kircher et al. /257/ ist mit dieser Interpretation verträglich. Sie erhalten eine scharfe, in der

(a,b)-Ebene polarisierte Anregung bei 3.7 eV. Diese rührt von Übergängen von einem flachen $pd\sigma^*$ -Band der Hantel ($Cu3d_{3z^2-r^2}O2p_z$) zu einem bindenden $Ba(5d,4f)Cu4p_xO2p_x$ -Band her. Die Matrixelemente werden von einem $Cu3d_{3z^2-r^2} \rightarrow Cu4p_x$ -Übergang in dem Hantel-Cu dominiert. Wie in Abbildung 9.11 zu sehen ist, zeigt diese Anregung eine Dispersion $E = 4.25 \text{ eV} + 1.5 \text{ eV}\text{\AA}^2 \cdot q^2$. Mit der einfachsten Näherung, dem effektiven-Massen-Ansatz /261/ $E = E(q=0) + (\hbar^2 \cdot q^2)/(2m^*)$, wobei m^* die Summen von Elektronen- und Lochmasse bzw. die Masse des Exzitons ist, erhält man $m^* = 2.4 \cdot m_0$. Diese starke Dispersion einer an den O-Cu-O-Hanteln doch recht lokalisierten Anregung ist erstaunlich. Möglicherweise trägt die Beteiligung der $Ba(5d,4f)$ -Orbitale zu dieser Dispersion, in einem exzitonischen Bild zur Bandbreite des Exzitonbandes bei.

9.4 Hochenergetischer Teil - $YBa_2Cu_3O_7$

Die grobe Form der Verlustfunktion ähnelt derjenigen anderer Autoren /231-238/, aber die hier vorgestellte Verlustfunktion zeigt mehr und schärfere Strukturen, die an vielen Proben reproduziert wurden. Einen Peak nahe 13.5 eV, wie er von Chen et al. /236/ gemessen und auf Strahlenschäden zurückgeführt wurde, kam in unseren Messungen nicht vor. Tajima et al. /124/ haben die Reflektivität bis 40 eV gemessen, und die Peakenergien stimmen mit denjenigen, die aus unserer KKA erhalten wurden, gut überein. Die optische Leitfähigkeit zeigt deutliche Unterschiede zu derjenigen, die Tarrio und Schnatterly /235/ und Yuan et al. /238/ erhalten haben. Im ganzen gesehen ist aber die Übereinstimmung von vielen Strukturen in allen bisherigen Messungen gegeben. Im folgenden wird die optische Leitfähigkeit diskutiert, die, bei einer Vernachlässigung von Matrixelementen, zur kombinierten Zustandsdichte proportional ist. In Abbildung 9.13 ist eine künstlerische Darstellung der besetzten und unbesetzten Zustandsdichte gezeigt, die durch Vergleiche von Messungen der (resonanten) Photoemission /17, 262 - 264/, inverser Photoemission /17, 262, 265/, XAS /17, 206/ und EELS /156/, sowie Bandstrukturrechnungen /201 - 203, 266, 267/ erhalten wurde. Im Energiebereich zwischen 4 und 14 eV tragen zwischen 21 und 44 Elektronen pro Elementarzelle zu den Interbandübergängen bei, wenn man die normale (Gleichung (9.1)) oder die, ab 4 bzw. 14 eV extrapolierte Summenregel nach Gleichung 9.2 als untere bzw. obere Grenze für die Übergangsstärken ansieht. Dies sind mehr Zustände als sie allein durch $O2p$, $O3s$, $Cu3d$ und $Cu4s$ -Niveaus (mit 1, 14, 3, 6 Zuständen) erklärbar sind. Daher müssen die Endzustände zu einem guten Anteil aus $Ba5d$, $Ba4f$ und $Y4d$ Zuständen bestehen. Bandstrukturrechnungen /201 - 203, 266, 267/ erhalten in der Tat einen Peak in der unbesetzten Zustandsdichte bei etwa 5 eV oberhalb von E_F , der durch $Ba5d$

und etwas Y5d Zustände gebildet wird. Daher wird der Peak F (4.8 eV) $O2p \rightarrow Ba5d$ -Übergängen zugeschrieben. Balzarotti et al. /231/, Yuan et al. /238/ und Chen et al. /236/ interpretierten einen Peak nahe 5.6 eV in der Verlustfunktion auf dieselbe Weise. Den Hauptpeak H (6 ... 14 eV) wird weiteren $(Cu3d, O2p) \rightarrow (Ba5d, Y4d)$ Übergängen zugeordnet. Dieser Übergang H nahe 8 eV ändert sich etwas von Probe zu Probe, aber üblicherweise weniger als die in Abbildung 9.2 gezeigten Unterschiede zwischen den einkristallinen und den gesputterten Proben. Bei letzteren Proben ist eine geringe Verunreinigung durch CaO durch die Probenpräparation nicht auszuschließen, und da CaO eine starke Struktur in der Verlustfunktion in diesem Energiebereich hat /268/, ist ein Beitrag dieser Verunreinigung zu den Variationen nahe 8 eV möglich. Eine Untersuchung der Ca2p-Absorptionskanten als ein Maß der Menge an Ca-Verunreinigungen zeigte jedoch keinerlei Korrelationen mit den Variationen an Peak H. Eine Anregung von Oberflächenplasmonen, wie sie Chang et al. /232, 233/ nahe 17 eV vorschlugen, wurde durch Messungen mit höheren Impulsüberträgen ausgeschlossen, die keine wesentlichen Änderungen zeigten. Im folgenden Energiebereich zwischen 14 und 25 eV wird ein größerer Beitrag von Ba4f-Endzuständen erwartet, denn diese werden etwa 15 eV oberhalb von E_F beobachtet /262, 265/. Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß in unserem EELS-Spektrometer keine Strahlenschäden zu beobachten waren. Chen et al. /236/ fanden bei ihren Messungen im TEM einen starken, ortsabhängigen Peak bei 13.5 eV, und auch Yuan et al. /238/ sahen einen Peak nahe 15 eV im Laufe der Messung anwachsen. Daher weisen die hier vorgestellten Messungen in diesem Energiebereich ein anderes Verhalten auf, es wurde nie ein Spektrum wie z.B. dasjenige von Chen et al. /236/ beobachtet. Der kleine Peak I bei 16.3 eV könnte, der Energie nach, sowohl durch $(Cu3d, O2p) \rightarrow Ba4f$, als auch durch $Ba5p_{3/2} \rightarrow Cu3d^{10}$ Übergänge erklärt werden. Die nächsten zwei starken Strukturen J (18.3 eV und 19.0 eV) und K (etwa 21.3 eV) passen in ihrer energetischen Lage und Aufspaltung zu $Ba5p_{3/2} \rightarrow Ba5d$ und $Ba5p_{1/2} \rightarrow Ba5d$ Übergängen. Dies ist konsistent mit /233/ und /238/. Erneut könnte die hohe Ba5d-Zustandsdichte etwa 5 eV oberhalb von E_F wesentlich beitragen. Die nächste Schulter N (26 eV) könnte Y4p_{3/2} oder Ba5p_{3/2}-Niveaus als Anfangszustände besitzen, und die nächste Schulter O (28.5 eV) das Ba5p_{1/2}-Niveau. Da die Struktur O in GdBa₂Cu₃O₇-Proben aber eindeutig nicht beobachtet wurde, scheint ein Übergang aus dem Y4p_{1/2}-Niveau wahrscheinlicher. Der bei höheren Energien dominante Peak P (34.3 eV) besitzt eine Oszillatorstärke von etwa 5 bis 10 Elektronen pro Elementarzelle. Er verschiebt zu kleineren Energien in GdBa₂Cu₃O₇ und verschwindet in PrBa₂Cu₃O₇ ganz. Die Stärke dieser Anregung variiert von Probe zu Probe, und da CaO ebenfalls in diesem Energiebereich eine Struktur besitzt /268/, wurde auch hier die Korrelation zur Stärke der Ca2p-Absorptionskante an vielen Proben

untersucht. Es zeigte sich keine Korrelation. Ferner ergaben richtungsabhängige Messungen eine Polarisierung dieser Struktur in der (a,b)-Ebene, für $q_{\parallel c}$ bleibt eine Schulter übrig. Daher kann man diese Struktur als intrinsisch, nach Chen et al. /236/, Yuan et al. /238/ und Balzarotti et al. /231/ einem $Y4p \rightarrow Y4d$ Übergang zugeordnet ansehen. Die Polarisierungsabhängigkeit ist allerdings noch nicht verstanden. Das Volumenplasmon aller 90 Valenzelektronen, welches man am besten in Abbildung 9.2 in der Verlustfunktion nahe 25.2 eV sieht (Peak M), liegt nahe bei dem für freie Elektronen erwarteten Wert von 27 eV.

9.5 Hochenergetischer Teil - $YBa_2Cu_3O_6$

Es wurden Verlustfunktionen für verschiedene Temperzeiten, d.h. verschiedenen y in $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ aufgenommen. Dabei wächst Peak E (4.3 eV) an. Bei langen Temperdauern ändert sich Peak E nicht mehr, aber für niedrigere Energien ($E < 1.5$ eV) sinkt die Verlustfunktion noch weiter, es öffnet sich die Ladungstransfer-Bandlücke. Auch die Strukturen zwischen 15 und 20 eV werden schärfer, was auf eine weitere Verringerung der O-Stöchiometrie in Richtung $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ oder auf das Ausheilen von Defekten zurückgeführt werden könnte. Auch könnte man die Verbreiterung in $YBa_2Cu_3O_7$ durch den Einfluß der Leitungselektronen erklären. Vergleicht man die optische Leitfähigkeit von $YBa_2Cu_3O_6$ mit derjenigen von $YBa_2Cu_3O_7$, fällt, außer der Schärfe der Strukturen, eine Abnahme der Übergänge zwischen 6 und 8 eV und eine Zunahme nahe 10 eV auf. Diese Verschiebung von spektralem Gewicht könnte die Interpretation dieser Übergänge als $O2p \rightarrow Ba5d$ -artig stützen, da sich in manchen (aber nicht in allen) Photoemissionsmessungen /269/ der $O2p$ -Anfangszustand um etwa 1 eV absenkt. Das Volumenplasmon bleibt, wie bei einer kleinen Änderung der Zahl an Valenzelektronen zu erwarten, etwa bei derselben Energie.

9.6 Niederenergetische Rumpfanregungen

Abbildung 9.7 zeigt Übergänge aus dem $Cu3p$ -Niveau in unbesetzte Zustände. Richtungsabhängige Messungen ergaben, daß die für $q_{\parallel(a,b)}$ beobachtete Stufe für $q_{\parallel c}$ weniger ausgeprägt ist (Abbildung 9.14). Dies entspricht etwa den Ergebnissen in Kapitel 8 an den $Cu2p$ -Rumpfanregungen, obwohl die Auswahlregeln im Falle von $Cu3p$ -Anregungen wesentlich komplizierter sind (/103/, siehe auch Abb. 2.8.1 (b)). Die $Ba4d$ -Absorption wird von einer starken Resonanz ("giant resonance") dominiert, der zwei schwache Spitzen bei 90 eV und

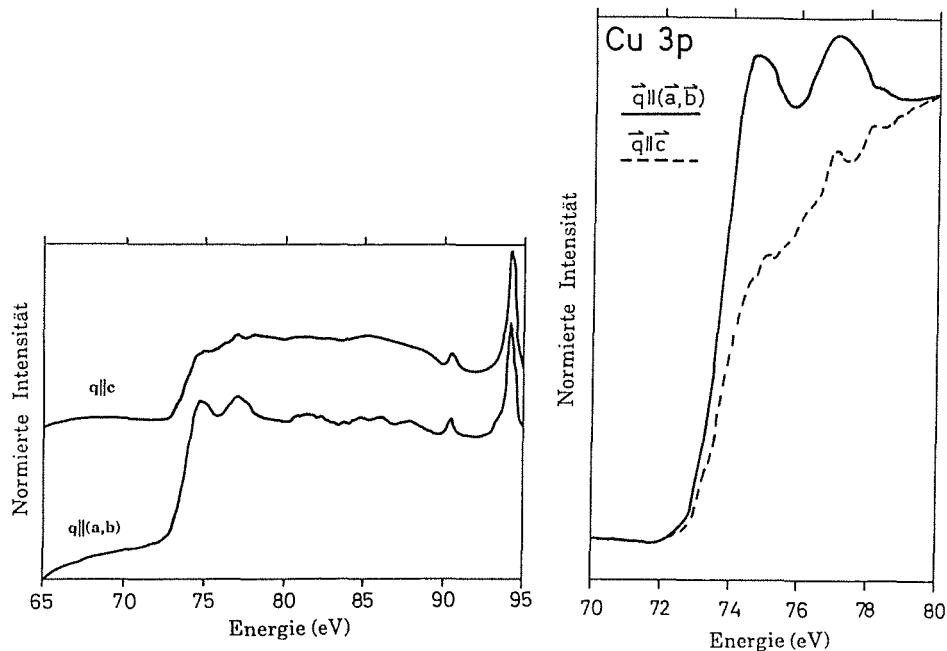


Abbildung 9.14:

Cu3p-Absorptionskante von $YBa_2Cu_3O_7$ für dominant $\mathbf{q}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und dominant $\mathbf{q}||\mathbf{c}$. Es wurde keine Auflösungs- und Mosaikspreadkorrektur vorgenommen da sie nicht als zuverlässig hätte erachtet werden können. Es wären zwar erhebliche Korrekturen zu rechtfertigen gewesen, auch weil die aufgrund der endlichen Impulsauflösung vorzunehmenden Korrekturen bei relativ kleinen Energien und den damit verbundenen kleinen Impulsüberträgen (sowohl in Strahlrichtung als auch (zumindest in Geometrie A (Abb. 2.8.2)) senkrecht zur Strahlrichtung) wesentlich stärker sind als bei Rumpfspektren. Das ausschlaggebende Problem war, daß bei diesen Messungen die relative Normierung der Spektren nicht genau genug bekannt gewesen war. Es sind zwei verschiedene Untergrundabzüge und Normierungen von Messungen an derselben Probe in verschiedenen Strahlgeometrien gezeigt.

94.2 eV vorgelagert sind. Diese können den $3D^1$ bzw. $3P^1$ -Anteilen der $4d^9 4f^1$ -Endzustände zugeordnet werden. Diese Ba4d-Absorption kann in sehr guter Näherung als eine atomare Anregung beschrieben werden /270, 271/. Daher ist die exakt gleiche energetische Position der scharfen Übergänge in $YBa_2Cu_3O_7$ und $YBa_2Cu_3O_6$ nicht verwunderlich, trotz einer möglichen Änderung der Ba4d Bindungsenergie, wie sie auf vielfältigste Weise aus XPS-Messungen erhalten wurde /272 - 276/. Bei atomaren Anregungen in EELS verschieben sich, anders als z.B. bei XPS, Anfangs- und Endzustand energetisch in derselben Weise. Übrigens erhielt G. Wendin mit einem einfachen Modell von im wesentlichen atomaren Übergängen der einzelnen in $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ vorhandenen Atome im Grunde keine schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment, nachdem er einige

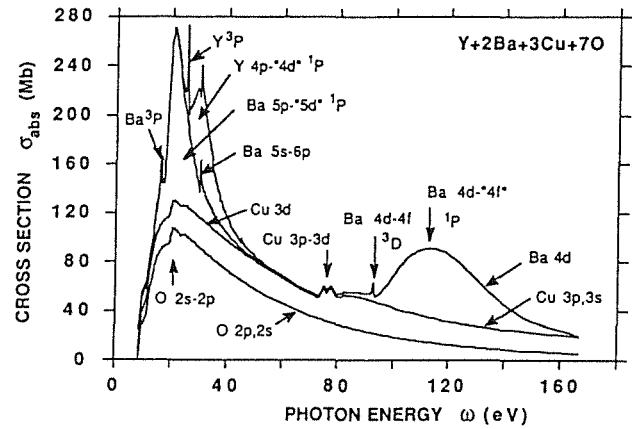
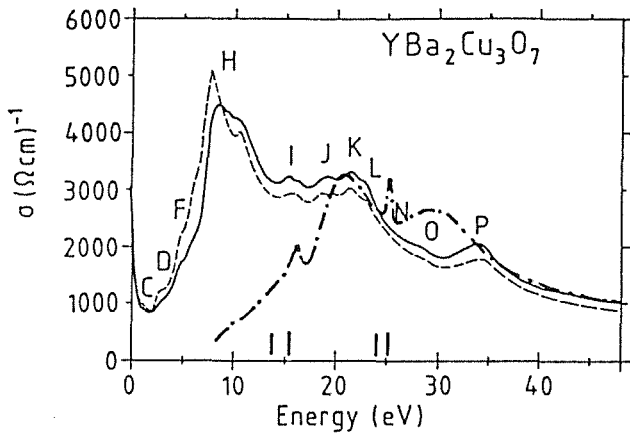


Abbildung 9.15:

- (a) Die optische Leitfähigkeit aus Abbildung 9.5 und eine von G. Wendin in einem Modell atomarer Übergänge (LDRPA) erhaltene theoretische Kurve (normiert bei 50 eV) /270/.
- (b) Der Photoionisationswirkungsquerschnitt nach G. Wendin /270/ und die Zuordnung zu atomaren Übergängen. Es sind auch $\text{Cu}3p \rightarrow \text{Cu}3d$ und $\text{Ba}4d \rightarrow \text{Ba}4f$ Übergänge zu sehen, die mit den Abb. 9.14 und 9.8 verglichen werden können.

Bindungsenergien angepaßt hat (Abbildung 9.15). Dies bestätigt die obige Interpretation der stärksten Strukturen in der Verlustfunktion.

Zusammenfassend wurde die dielektrische Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ im Energiebereich von 50 meV bis 50 eV bestimmt. Die gemessene kombinierte Zustandsdichte wurde mittels eines Modells für die besetzte und unbesetzte Zustandsdichte beschrieben, welches durch andere Spektroskopien bestätigt wurde. Ferner gaben Messungen der Plasmonendispersion sowie die Dispersion eines Exzitons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ Aufschluß über das dynamische Verhalten der beteiligten Ladungsträger.

10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur von Hochtemperatur-supraleitern (HTSL) mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) untersucht. Der Schwerpunkt lag auf den Systemen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Hier geben die O1s-Absorptionskanten Auskunft über Zahl und Charakter unbesetzter O2p-Zustände.

Die undotierten Muttersubstanzen der HTSL zeigen eine Beimischung von $\geq 10\%$ O2p-Löchern zum unbesetzten $\text{Cu}3d^{10}$ -Band (oberes Hubbardband). In La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4 konnte die Ausrichtung dieser O2p-Lochzustände parallel zur CuO_2 -Ebene, und in La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ der unbesetzten $\text{Cu}3d$ -Orbitale parallel zu den CuO_2 -Ebenen mit etwa 10% - 20% Beimischung vermutlich von $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen nachgewiesen werden. Ein entsprechendes Verhalten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Ebenen und Kette) ist mit den Meßergebnissen sehr gut verträglich. Die Beobachtung dieser senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen ausgerichteten Lochzustände fordert eine Berücksichtigung dieser Orbitale in den theoretischen Modellen. Bezüglich der energetischen Lage der $\text{Cu}3d$ -Lochzustände bestehen Differenzen zu manchen XAS-Messungen. Eine Energiedifferenz zwischen den teilweise unbesetzten $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ und $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen wurde mit EELS nie beobachtet. Damit ist der Vorschlag widerlegt, daß sich mit zunehmender Dotierung ein $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Band von unten der Fermienergie nähert, bei maximalen T_c -Werten gerade erreicht und sich zunehmend entleert. Vielmehr kann man eine etwa konstante Beimischung annehmen.

Bei p-Dotierung ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$) entstehen mit zunehmender Dotierung weitere O2p-Lochzustände. Diese sind in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und (mit einem analogen Verhalten in den Ketten) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ in der CuO_2 -Ebene polarisiert. Damit lassen sich theoretische Modelle, die O $2p_z$ -Löcher in der CuO_2 -Ebene vorschlagen, ausschließen. In $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ konnte nachgewiesen werden, daß schon bei geringer Dotierung ($x \approx 0.025$ oder $y \approx 0.015$) unbesetzte O2p-Zustandsdichte breit verteilt im Bereich der ehemaligen Ladungs-Transfer Bandlücke entsteht. Eine Absenkung und/oder Verbreiterung der spektralen Intensität des oberen Hubbardbandes kann als Hinweis auf eine abnehmende Bedeutung von Korrelationseffekten mit zunehmendem metallischen Charakter der Kuprate gedeutet werden. Ein phänomenologisches Modell einer gefüllten Bandlücke ist nicht nur im Einklang mit den hier vorgestellten Ergebnissen, sondern z.B. auch mit Messungen der optischen Reflektivität, die meist mit einem schmalen mid-

gap Zustand interpretiert werden. Die EELS-Ergebnisse sprechen gegen einen solch schmalen mid-gap Zustand. Der Übergang vom Ladungs-Transfer-Isolator La_2CuO_4 , dessen elektronische Struktur von Korrelationseffekten bestimmt wird, zu dem bei hoher Dotierung ($\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$) dominierenden metallischen Verhalten scheint kontinuierlich zu sein. Es können, wegen der Energieauflösung von 0.1 bis 0.4 eV, jedoch keine Aussagen über die elektronische Struktur sehr nahe an der Fermikante gemacht werden. Ein "minigap" in den nicht-metallischen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x > 0$ Proben ist daher nicht auszuschließen, aber eine Lokalisierung erscheint wahrscheinlicher. Die Beobachtung von Korrelationseffekten in dem für die Supraleitung optimalen Dotierungsbereich, weniger aber im überdotierten Bereich ($x \geq 0.3$) legen es nahe, gerade die Koexistenz von Korrelationen und metallischer Leitfähigkeit als für die Hochtemperatursupraleitung nötig anzunehmen.

Aus niederenergetischen EELS-Spektren wurde die Dielektrische Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ zwischen 0.5 und 50 eV gewonnen. EELS liefert damit auch die Information über die Dielektrische Funktion bei hohen Energien, die bei der Kramers-Kronig-Transformation von optischen Daten gebraucht wird. Mit einem in EELS frei wählbaren Impulsübertrag an die Probe konnte auch die Dispersion von optischen Anregungen direkt ausgemessen werden. Die Dispersion von kollektiven Anregungen der freien Ladungsträger gab Aufschluß über deren Dynamik. Die daraus gewonnene Fermigeschwindigkeit ist in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) mit Vorhersagen von LDA-Bandstrukturrechnungen verträglich.

Anhang A

Auswertung von Rumpfanregungen an Einkristallen

Im Abschnitt 2.8 wurde beschrieben, wie man im Prinzip die Orientierung unbesetzter Zustände mittels impulsabhängiger EELS-Rumpfspektren messen kann. Die Probe ist üblicherweise eine (a, b)-orientierte dünne Platte, die in c-Richtung nur etwa 1000 Å dick ist. Es wurden dazu verschiedene Geometrien verwendet. In Geometrie A (Abb. 2.8.2(a), Seite 55) läuft dann der Strahl parallel zur c-Achse durch die Probe, und durch den Energieverlust erfolgt auch ein Impulsübertrag an die Probe parallel zur c-Achse. In Geometrie B ist die Probe um 45 Grad aus der Strahlrichtung herausgedreht und es wird mit einem Impulsübertrag $|q_{\perp}| = |q_{\parallel}|$ gemessen (Abb. 2.8.2(b), Seite 55). Es gibt jedoch mehrere Effekte, die einen Impulsübertrag auch in a- oder b-Richtung bewirken. Erstens hat der Strahl nur eine endliche Impulsauflösung, so daß z.B. zum Vorwärtsimpuls von 0.4 \AA^{-1} noch ein mittlerer Impulsübertrag senkrecht zum Strahl von etwa 0.2 \AA^{-1} erhalten wird. Zweitens ist die Probe möglicherweise nicht richtig justiert worden, d.h. die c-Achse liegt nicht parallel zum Strahlverlauf. Hierzu zählt auch, daß der Strahl, z.B. durch Magnetfelder am Probenort, in einem kleinen Winkel relativ zur optischen Achse durch die Probe laufen könnte. Diesen Winkel kann man jedoch, aus rein geometrischen Gründen, zu ≤ 0.5 Grad abschätzen. Er kann auch durch die Messung von Beugungsbildern bestimmt werden, die allerdings in der für Kantenspektren notwendigen Einstellung des Spektrometers, d.h. mit schlechter Impulsauflösung gemessen werden müßten. Dies ist jedoch, auch weil viele im Betrag des Impulsübertrags dicht benachbarte Braggreflexe in den HTSL vorhanden sind, nicht praktikabel.

Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Probe selbst. Auch wenn die Probe von einem idealen Einkristall gewonnen wurde (sei es durch wiederholtes Abziehen mit einem Klebeband oder Abschneiden mittels eines Ultramikrotoms), so kann entweder durch diese Dünnungsprozedur oder einem Durchhängen der Probe auf dem Mikroskopienetzchen bzw. einer Wellung der Probe relativ zum Netzchen ein Mosaikspread entstehen. Dieser kann durchaus Halbwertsbreiten von 20 Grad betragen. Dieser Mosaikspread läßt sich in situ durch elastische Elektronenbeugung messen. Kennt man alle obigen Fehlerquellen, so kann man nicht nur den Kristall (soweit dies möglich ist) optimal justieren, sondern auch aus mehreren Messungen mit verschiedenen Impulsüberträgen die Spektren errechnen, die ohne diese Fehlerquellen gemessen worden wären. Dazu berechnet man aus der gemessenen Impulsauflösung des Strahls und dem gemessenen Mosaikspread sowie den eingestellten Impulsüberträgen sowie der Probenorientierung die Anteile in a, b, und c-Richtung von drei verschiedenen

Messungen a_m , b_m , und c_m . Dies läßt sich in Form einer Matrix \mathbf{M} darstellen, $M_{\alpha\beta}$ ist der Anteil an β -Polarisation der α -ten Messung. Seien a_t , b_t und c_t die Spektren bei idealer Polarisation und idealer Probe, die es zu errechnen gilt, und a_m , b_m und c_m gemessene Spektren, dann gilt

$$(A.1) \quad \begin{pmatrix} a_m(E) \\ b_m(E) \\ c_m(E) \end{pmatrix} = \mathbf{M}(E) \begin{pmatrix} a_t(E) \\ b_t(E) \\ c_t(E) \end{pmatrix} .$$

Alle Größen sind vom Energieverlust E abhängig, die Matrix $\mathbf{M}(E)$ über den Vorwärtsimpulsübertrag q_{\parallel} . Betrachtet man niederenergetische Verlustspektren, in denen q_{\parallel} stark variiert, dann muß man diese Energieabhängigkeit berücksichtigen. Bei O 1s oder Cu 2p Absorptionskanten kann man jedoch \mathbf{M} jeweils als Energieverlustunabhängig ansehen und nach einer Inversion der Matrix \mathbf{M} erhält man die "reinen" Spektren mit:

$$(A.2) \quad \begin{pmatrix} a_t(E) \\ b_t(E) \\ c_t(E) \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} a_m(E) \\ b_m(E) \\ c_m(E) \end{pmatrix} .$$

Zur Bestimmung der Matrix \mathbf{M} wurde ein Programm geschrieben, welches numerisch eine Integration über den Impulsübertrag ($q_{\perp x}$ und $q_{\perp y}$) sowie über den Mosaikspread der Probe (Dreh- und Kippwinkel) durchführt. In diesem Programm können die gemessenen Impulsaufösungen direkt verwendet werden. Ein Listing dieses Programms und eine "Bedienungsanleitung" ist im Anhang C zu finden. Die Matrixelemente sind folgendermaßen gegeben:

$$(A.3) \quad M_{\alpha\beta} = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} (\mathbf{e}_{\beta} \cdot \mathbf{q})^2 A_{\alpha}(q_x, q_y) dq_x dq_y$$

$$V(\psi, \phi, \Theta) \sin\Theta d\Theta d\phi d\psi$$

Dabei ist q_z der Vorwärtsimpuls, $A_{\alpha}(q_x, q_y)$ die Impulsauflösung des Spektrometers (mit dem Maximum beim eingestellten Impulsübertrag der α -Messung), \mathbf{e}_{β} ein Einheitsvektor in die β -te Kristallrichtung, und $V(\psi, \phi, \Theta)$ beinhaltet den Mosaikspread der Probe und deren Orientierung. Der Vorwärtsimpulsübertrag ist $q_z = k_i - k_f$, wobei k_i und k_f den Impuls des Elektrons vor, bzw. nach dem Durchgang durch die Probe beschreibt. Es gilt der folgende relativistische Energie-Impuls-Zusammenhang:

$$(A.4) \quad E^2 = m_0^2 c^4 + \hbar^2 k^2 c^2 \quad \Rightarrow \quad k^2 = \frac{E^2 - m_0^2 c^4}{\hbar^2 c^2}$$

Mit den Anfangs- bzw. Endenergien $E_i = m_0c^2 + 170000 \text{ eV} = m_0c^2 + e \cdot HV$ bzw. $E_f = m_0c^2 + 170000 \text{ eV} - \text{Energieverlust} = m_0c^2 + p \cdot HV - \Delta E$ ist nun

$$(A.5) \quad k_i^2 = \frac{E_i^2 - m_0^2 c^4}{\hbar^2 c^2}, \quad k_f^2 = \frac{E_f^2 - m_0^2 c^4}{\hbar^2 c^2}$$

$$\Rightarrow k_i - k_f = \frac{k_i^2 - k_f^2}{k_i + k_f} \approx \frac{k_i^2 - k_f^2}{2k_i} = \frac{\Delta E}{2\hbar^2 c^2 \cdot k_i}$$

Der Fehler in der letzten Abschätzung liegt bei unter 0.2%. Mit einer kinetischen Energie $HV \cdot e$ der Elektronen von 170000 eV ergibt sich $k_i = 228.124 \text{ \AA}^{-1}$ und ein Impulsübertrag q_z an die Probe von

$$(A.6) \quad q_z [\text{in } \text{\AA}^{-1}] = 0,768 \cdot \Delta E (\text{in keV}).$$

In dieser Arbeit wurde ein Separationsansatz für Gleichung (A.3) verwendet:

$$(A.7) \quad M_{\alpha\beta} = \int_0^{2\pi} V_1(\psi) \int_0^{2\pi} V_2(\phi) \int_0^\pi V_3(\Theta) \int_{-\infty}^{\infty} A_{1,\alpha}(q_y) \int_{-\infty}^{\infty} A_{2,\alpha}(q_x) \\ \frac{1}{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} (\mathbf{e}_\beta \cdot \mathbf{q})^2 dq_x dq_y \sin\Theta d\Theta d\phi d\psi$$

Der Mosaikspread der Probe im Azimutwinkel (V_3) war vernachlässigbar, sodaß diese Integration im Programm nicht eingeschlossen wurde. Der Mosaikspread in Schneiderichtung betrug typischerweise 20° und senkrecht hierzu unter 5° . Die Proben wurden derart in das Spektrometer eingebaut, daß die Schneiderichtung entlang einer der Spektrometerachsen zu liegen kam. Dies ist leicht bis auf etwa 5° möglich. Die Mosaikspreads V_1 und V_2 wurden experimentell bestimmt. Dazu wurde elastische Elektronenstreuung verwendet und die Intensitäten von Braggreflexen (vor allem (200), (110) und (001)) als Funktion der Probendrehung und Probenkipfung sowie des Azimutwinkels gemessen. Die Auflösungsfunktion des Spektrometers wurde vor und nach der Messung als Funktion der Richtung des Impulsübertrages gemessen. Sie kann in guter Näherung als Mittelwert von Gauß- und Lorentz-Kurven beschrieben werden und weist eine Asymmetrie von ca. 30% auf. Die Hauptachsen liegen wieder nahe den Spektrometerachsen x und y , so daß auch hier ein Separationsansatz gerechtfertigt ist.

Die Tabellen A.1 und A.2 zeigen die mit dem Programm erhaltenen Ergebnisse für Geometrie A und B für verschiedene Gauß- oder Lorentz-artige Impulsaufösungen. Tabelle A.3 zeigt die Anteile für Geometrie B und einer Einstellung von $|q_\perp| = |q_\parallel|$, Tabelle A.4 und A.5 die auf einen minimalen a-Anteil bzw. maximalen c-Anteil optimierten Einstellungen. Die Gesamtintensitäten sind

in willkürlichen Einheiten angegeben, die sich aus Gründen der Numerik für Gauß- und Lorentzartige Verteilungen unterscheiden.

Bei Messungen an polykristallinen Proben stellt sich die Frage, ob eine mögliche Vorzugsrichtung der Kristallite in dem Film vorhanden ist. Diese Ausrichtung könnte prinzipiell sowohl durch die Präparation der bulk-Proben als auch durch die Herstellung dünner Filme verursacht werden. Will man sichergehen, unabhängig von der Art und Orientierung der Probe ein polykristallines Spektrum zu erhalten, so kann man mehrere Messungen mit jeweils verschiedenen q_{\perp} so addieren, daß die drei Spaltensummen der Matrix \mathbf{M} (Gleichung A.1) gleich sind. Dies ist z.B. bei einer "Dreibein-Messung" gegeben. Dazu wird $q_{\perp} = \sqrt{2} \cdot q_{\parallel}$ für drei jeweils um 120° in der q_{\perp} -Ebene voneinander entfernte Winkel eingestellt, diese Messungen bezüglich der Spektrometernachweisempfindlichkeit korrigiert und addiert. Auch die hier einzustellenden q_{\perp} -Werte erhöhen sich etwas bei Berücksichtigung der Impulsauflösung (Tabelle A.6).

c Strahl $q_{\perp} = 0$		O 1s-Kante ($q_{\parallel} = 0.41, q_{\perp} = 0$)			Cu 2p-Kante ($q_{\parallel} = 0.71, q_{\perp} = 0$)		
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	$I_a = I_b$ (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	$I_a = I_b$ (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.10	Gauß	1.0	98.0	1508	0.4	99.3	497
0.15	Gauß	2.2	95.7	1471	0.8	98.5	493
0.20	Gauß	3.5	93.0	1425	1.3	97.4	487
0.25	Gauß	5.0	90.0	1372	2.0	96.1	480
0.30	Gauß	6.5	87.0	1316	2.7	94.6	472
0.10	Lor.	5.2	89.7	2394	2.9	94.2	850
0.15	Lor.	7.4	85.2	2164	4.4	91.1	801
0.20	Lor.	9.3	81.3	1966	5.8	88.4	756
0.25	Lor.	11.0	77.9	1795	7.1	85.8	713
0.30	Lor.	12.6	74.9	1647	8.2	83.5	675

Tabelle A.1

Die Anteile der Polarisierungen in a-, b-, und c-Richtungen in Prozent bei einer Einstellung von $q_{\perp} = 0$ und verschiedenen, Gauß- oder Lorentzartigen Impulsauflosungskurven, für O 1s- und Cu 2p Absorptionskanten (Geometrie A). Die Probe sei so orientiert, daß die c-Achse in Strahlrichtung verläuft.

			O 1s - Kante ($q_{\parallel} = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$)				Cu 2p - Kante ($q_{\parallel} = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$)			
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	q_{\perp} (\AA^{-1})	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.15	Gauß	0	48.9	2.2	48.9	1471	49.6	0.8	49.6	493
0.15	Gauß	0.1	28.3	2.1	69.6	1397	36.5	0.7	62.8	484
0.15	Gauß	0.2	12.7	1.8	85.5	1211	24.7	0.7	74.6	458
0.15	Gauß	0.3	3.9	1.5	94.6	988	15.1	0.7	84.3	421
0.15	Gauß	0.4	0.7	1.2	98.0	782	8.1	0.6	91.3	378
0.15	Gauß	0.5	1.2	1.0	97.9	616	3.6	0.5	95.9	334
0.15	Gauß	0.6	3.4	0.8	95.9	488	1.1	0.5	98.4	293
0.15	Gauß	0.7	6.3	0.6	93.1	391	0.2	0.4	99.4	255
0.15	Gauß	0.8	9.3	0.5	90.2	318	0.4	0.4	99.2	222
0.15	Gauß	0.9	12.2	0.4	87.4	263	1.3	0.3	98.4	193
0.15	Gauß	1.0	14.8	0.3	84.8	220	2.7	0.3	97.1	169
0.20	Gauß	0	48.2	3.5	48.2	1425	49.4	1.3	49.4	487
0.20	Gauß	0.1	29.2	3.4	67.4	1358	36.6	1.3	62.1	478
0.20	Gauß	0.2	14.2	3.0	82.8	1189	25.1	1.2	73.7	454
0.20	Gauß	0.3	5.1	2.6	92.3	979	15.7	1.1	83.2	418
0.20	Gauß	0.4	1.4	2.1	96.5	781	8.7	1.0	90.3	377
0.20	Gauß	0.5	1.4	1.7	97.0	617	4.0	0.9	95.1	333
0.20	Gauß	0.6	3.3	1.4	95.4	490	1.5	0.8	97.7	292
0.20	Gauß	0.7	6.1	1.1	92.8	393	0.4	0.7	98.9	255
0.20	Gauß	0.8	9.0	0.9	90.1	320	0.5	0.6	98.9	222
0.20	Gauß	0.9	11.9	0.7	87.3	264	1.4	0.5	98.1	194
0.20	Gauß	1.0	14.6	0.6	84.8	221	2.6	0.5	96.9	169
0.25	Gauß	0	47.5	5.0	47.5	1372	49.0	2.0	49.0	480
0.25	Gauß	0.1	30.1	4.8	65.1	1314	36.8	1.9	61.3	472
0.25	Gauß	0.2	15.9	4.4	79.7	1161	25.6	1.9	72.5	449
0.25	Gauß	0.3	6.6	3.8	89.6	968	16.3	1.7	81.9	414

Tabelle A.2:

Die Anteile der Polarisation in a-, b- und c-Richtungen in Prozent und die Gesamtintensität (Streuwahrscheinlichkeit) in willkürlichen Einheiten für q_{\perp} parallel zur a-Achse (Geometrie B). Die c-Achse der Probe ist im Vergleich zu Geometrie A 45° um die b-Achse der Probe aus der Strahlrichtung gedreht.

			O 1s - Kante ($q_{\parallel} = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$)				Cu 2p - Kante ($q_{\parallel} = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$)			
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	q_{\perp} (\AA^{-1})	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.25	Gauß	0.4	2.3	3.2	94.5	779	9.3	1.6	89.1	374
0.25	Gauß	0.5	1.7	2.6	95.7	619	4.6	1.4	94.0	332
0.25	Gauß	0.6	3.2	2.1	94.7	492	1.9	1.2	96.9	292
0.25	Gauß	0.7	5.8	1.7	92.5	395	0.7	1.1	98.2	255
0.25	Gauß	0.8	8.7	1.4	89.8	322	0.6	1.0	98.4	222
0.25	Gauß	0.9	11.6	1.2	87.2	265	1.4	0.8	97.8	194
0.25	Gauß	1.0	14.3	1.0	84.7	222	2.6	0.7	96.6	170
0.30	Gauß	0	46.7	6.5	46.7	1316	48.6	2.7	48.6	472
0.30	Gauß	0.1	30.9	6.4	62.7	1265	36.9	2.7	60.4	464
0.30	Gauß	0.2	17.6	5.9	76.5	1130	26.2	2.6	71.2	442
0.30	Gauß	0.3	8.3	5.2	86.5	953	17.1	2.4	80.5	410
0.30	Gauß	0.4	3.4	4.4	92.1	775	10.1	2.2	87.7	371
0.30	Gauß	0.5	2.2	3.7	94.2	620	5.3	2.0	92.7	330
0.30	Gauß	0.6	3.3	3.0	93.7	495	2.4	1.8	95.9	291
0.30	Gauß	0.7	5.6	2.5	91.9	398	1.0	1.6	97.4	255
0.30	Gauß	0.8	8.4	2.0	89.6	324	0.8	1.4	97.8	222
0.30	Gauß	0.9	11.3	1.7	87.0	267	1.4	1.2	97.4	194
0.30	Gauß	1.0	14.0	1.4	84.6	223	2.6	1.1	96.3	170
0.15	Lor.	0	46.3	7.4	46.3	2164	47.8	4.4	47.8	801
0.15	Lor.	0.1	30.7	7.3	62.0	2081	36.9	4.4	58.6	789
0.15	Lor.	0.2	18.5	6.9	74.5	1866	27.1	4.3	68.6	755
0.15	Lor.	0.3	11.1	6.4	82.5	1592	18.9	4.2	76.9	704
0.15	Lor.	0.4	7.7	5.9	86.4	1322	12.7	4.0	83.3	643
0.15	Lor.	0.5	7.1	5.4	87.5	1086	8.4	3.8	87.8	579
0.15	Lor.	0.6	8.0	4.9	87.1	893	5.8	3.5	90.7	516
0.15	Lor.	0.7	9.7	4.5	85.8	737	4.5	3.3	92.2	457

Tabelle A.2:

Die Anteile der Polarisation in a-, b- und c-Richtungen in Prozent und die Gesamtintensität (Streuwahrscheinlichkeit) in willkürlichen Einheiten für q_{\perp} parallel zur a-Achse (Geometrie B). Die c-Achse der Probe ist im Vergleich zu Geometrie A 45° um die b-Achse der Probe aus der Strahlrichtung gedreht.

			O 1s - Kante ($q_{\parallel} = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$)				Cu 2p - Kante ($q_{\parallel} = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$)			
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	q_{\perp} (\AA^{-1})	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.15	Lor.	0.8	11.6	4.1	84.2	614	4.0	3.1	92.9	403
0.15	Lor.	0.9	13.7	3.8	82.5	516	4.3	2.9	92.8	356
0.15	Lor.	1.0	15.6	3.5	80.9	438	5.0	2.7	92.3	315
0.20	Lor.	0	45.3	9.3	45.6	1966	47.1	5.8	47.1	756
0.20	Lor.	0.1	31.5	9.2	59.4	1899	37.1	5.8	57.2	745
0.20	Lor.	0.2	20.4	8.8	70.8	1722	27.9	5.7	66.4	715
0.20	Lor.	0.3	13.3	8.3	78.4	1492	20.2	5.5	74.3	670
0.20	Lor.	0.4	9.8	7.7	82.5	1258	14.3	5.3	80.4	615
0.20	Lor.	0.5	8.8	7.1	84.1	1048	10.1	5.0	84.9	557
0.20	Lor.	0.6	9.4	6.6	84.1	871	7.5	4.8	87.8	500
0.20	Lor.	0.7	10.7	6.1	83.2	727	6.0	4.5	89.5	446
0.20	Lor.	0.8	12.5	5.7	81.8	610	5.5	4.3	90.2	396
0.20	Lor.	0.9	14.4	5.3	80.3	517	5.7	4.0	90.3	352
0.20	Lor.	1.0	16.3	4.9	78.8	441	6.3	3.8	89.9	313
0.25	Lor.	0	44.5	11.0	44.5	1796	46.5	7.1	46.5	713
0.25	Lor.	0.1	32.0	10.9	57.1	1740	37.1	7.0	55.8	704
0.25	Lor.	0.2	21.9	10.5	67.6	1593	28.6	6.9	64.5	678
0.25	Lor.	0.3	15.2	10.0	74.8	1398	21.3	6.7	72.0	637
0.25	Lor.	0.4	11.6	9.4	79.0	1195	15.7	6.5	77.9	589
0.25	Lor.	0.5	10.4	8.7	80.9	1008	11.6	6.2	82.2	536
0.25	Lor.	0.6	10.6	8.1	81.3	847	8.9	5.9	85.2	484
0.25	Lor.	0.7	11.7	7.6	80.7	713	7.4	5.6	87.0	434
0.25	Lor.	0.8	13.2	7.1	79.7	603	6.8	5.4	87.9	387
0.25	Lor.	0.9	14.9	6.7	78.4	514	6.8	5.1	88.1	346
0.25	Lor.	1.0	16.7	6.3	77.1	442	7.3	4.8	87.9	309
0.30	Lor.	0	43.7	12.6	43.7	1647	45.9	8.2	45.9	675

Tabelle A.2:

Die Anteile der Polarisation in a-, b- und c-Richtungen in Prozent und die Gesamtintensität (Streuwahrscheinlichkeit) in willkürlichen Einheiten für q_{\perp} parallel zur a-Achse (Geometrie B). Die c-Achse der Probe ist im Vergleich zu Geometrie A 45° um die b-Achse der Probe aus der Strahlrichtung gedreht.

			O 1s - Kante ($q_{\parallel} = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$)				Cu 2p - Kante ($q_{\parallel} = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$)			
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	q_{\perp} (\AA^{-1})	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.30	Lor.	0.1	32.5	12.4	55.1	1602	37.2	8.2	54.6	666
0.30	Lor.	0.2	23.2	12.1	64.7	1479	29.2	8.1	62.8	643
0.30	Lor.	0.3	16.8	11.5	71.7	1312	22.3	7.9	69.8	607
0.30	Lor.	0.4	13.2	10.9	75.9	1135	16.9	7.6	75.5	564
0.30	Lor.	0.5	11.8	10.2	78.0	968	12.9	7.3	79.8	516
0.30	Lor.	0.6	11.7	9.6	78.7	821	10.2	7.0	82.8	468
0.30	Lor.	0.7	12.6	9.0	78.5	697	8.6	6.7	84.7	421
0.30	Lor.	0.8	13.9	8.5	77.7	594	7.9	6.4	85.7	378
0.30	Lor.	0.9	15.4	8.0	76.7	510	7.8	6.1	86.1	339
0.30	Lor.	1.0	17.0	7.5	75.5	440	8.2	5.8	86.0	304

Tabelle A.2:

Die Anteile der Polarisation in a-, b- und c-Richtungen in Prozent und die Gesamtintensität (Streuwahrscheinlichkeit) in willkürlichen Einheiten für q_{\perp} parallel zur a-Achse (Geometrie B). Die c-Achse der Probe ist im Vergleich zu Geometrie A 45° um die b-Achse der Probe aus der Strahlrichtung gedreht.

Es wurde versucht, die in diesem Kapitel eingeführte Korrektur an einer c-Achsen hochorientierten Graphitprobe zu testen. Nach dem Herstellen einer dünnen Folie mittels mehrmaligem Abziehen mit einem Klebeband, Ablösen in CHCl_3 und Montage auf ein $\varnothing 0.2$ mm Loch wurde eine Orientierung der Probe mittels Elektronenbeugung versucht. Sie konnte nur bis auf etwa 20° erfolgen, da eine Unmenge scharfer, etwa 2° breitere (100)-Reflexe repräsentative und reproduzierbare Messungen des Mosaikspreads verhinderten. Dieses Problem wäre mit einem echten Einkristall anstelle einer nur c-Achsen, nicht aber a-b-orientierten Probe vermeidbar gewesen. Trotzdem wurde die C 1s-Kante (etwa 290 eV Verlustenergie) mit einer Spektrometereinstellung mit $\Delta q_{90^{\circ}} = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ und $\Delta q_{0^{\circ}} = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ richtungsabhängig gemessen. Dabei treten in der c-Achsen Polarisierung bei 285.4 eV Anregungen in die unbesetzte p-Orbitale senkrecht zu den Ebenen auf, die in a- oder b-Polarisierung verboten sind. Bei etwa 291 eV beginnen weitere Anregungen, die hauptsächlich in der a,b-Ebene polarisiert sind. Das Verhältnis V dieser beiden Strukturen wurde als Maß für den c-Anteil im jeweiligen Spektrum genommen, es variierte je nach Impulsübertrag und Probendrehung von 0.09 bis 8. Dabei zeigte es sich, daß die q_{\perp} -Werte für extreme

Werte dieses Verhältnisses (-0.19 bzw. 0.21 \AA^{-1} in Geometrie B) kleiner als erwartet ausfielen, was durch eine Verkippung der Probe erklärt werden kann. In Abbildung A.1(a) ist ein unkorrigiertes Spektrum mit $V=6.2$ gezeigt. Die unter Annahme einer zusätzlichen Mischung von (a,b) und c-Richtungen von etwa 4% korrigierten Spektren (a) und (c) sind ebenfalls gezeigt. Diese Ergebnisse bedürfen zur Bestätigung des Korrekturvorgangs sicherlich noch der Wiederholung an wirklich einkristallinen, orientierbaren Proben, an denen auch der Mosaikspread bestimmt werden kann.

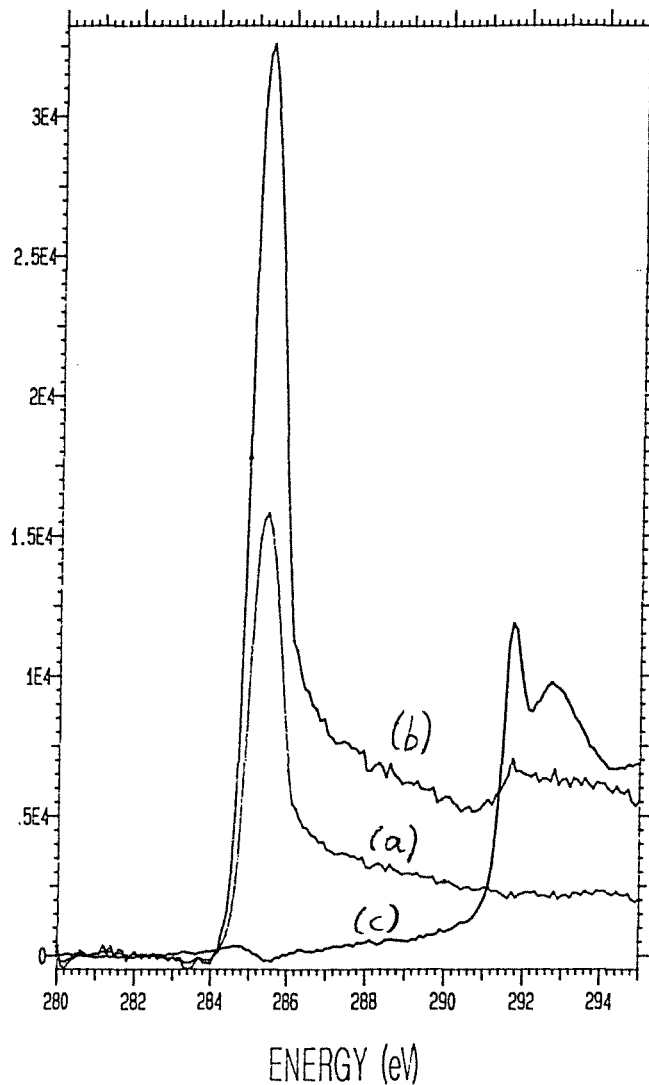


Abbildung A.1:

C 1s-Absorptionskanten von Graphit. Es sind korrigierte Spektren (a und c) und ein unkorrigiertes Spektrum (b) gezeigt. (a) und (b) entsprechen einem Impulsübertrag senkrecht zur Ebene, also parallel zu den C 2p-Orbitalen, die nur teilweise gefüllt sind. (c) ist mit einem dazu orthogonalen Impulsübertrag gemessen und zeigt nicht die scharfe Struktur, die auf die C 2p-Orbitale zurückgeführt werden kann.

$q_{\perp} = q_{\parallel}$ Probenwinkel 45°		O 1s - Kante ($q_{\parallel} = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$)				Cu 2p - Kante ($q_{\parallel} = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$)			
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.15	Gauß	0.7	1.2	98.1	764	0.2	0.4	99.4	251
0.2	Gauß	1.3	2.1	96.7	763	0.4	0.7	98.9	251
0.25	Gauß	2.1	3.1	94.8	761	0.6	1.1	98.3	251
0.3	Gauß	3.2	4.3	92.5	758	0.9	1.5	97.5	251
0.15	Lor.	7.5	5.9	86.6	1297	4.4	3.3	92.3	451
0.2	Lor.	9.6	7.7	82.8	1235	5.9	4.5	89.6	440
0.25	Lor.	11.4	9.3	79.3	1175	7.3	5.6	87.1	429
0.3	Lor.	13.0	10.8	76.2	1117	8.5	6.7	84.8	417

Tabelle A.3:

Die Anteile der a-, b- und c-Polarisation in % für Geometrie B (Drehung der Probe 45° zum Strahl) für $|q_{\perp}| = |q_{\parallel}|$. Bei einem Vorzeichenwechsel von q_{\perp} vertauschen sich I_a und I_c (Geometrie B).

minimales I_a Probenwinkel 45°			O 1s - Kante ($q_{\parallel} = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$)				Cu 2p - Kante ($q_{\parallel} = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$)				
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	q_{\perp} (\AA^{-1})	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	q_{\perp}	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.15	Gauß	.43	0.6	1.1	98.3	728	.73	0.2	0.4	99.4	245
0.2	Gauß	.45	1.0	1.9	97.7	694	.74	0.3	0.7	99.0	241
0.25	Gauß	.47	1.6	2.8	95.7	663	.75	0.5	1.0	98.4	238
0.3	Gauß	.49	2.2	3.7	94.1	634	.77	0.8	1.4	97.8	232
0.15	Lor.	.48	7.0	5.5	87.5	1130	.80	4.0	3.1	92.9	403
0.2	Lor.	.50	8.8	7.1	84.1	1048	.82	5.5	4.2	90.3	387
0.25	Lor.	.53	10.3	8.6	81.2	956	.84	6.7	5.2	88.0	370
0.3	Lor.	.55	11.6	9.9	78.5	892	.86	7.8	6.2	86.0	354

Tabelle A.4:

Die Anteile der a-, b- und c-Polarisation in % für Geometrie B (Drehung der Probe 45° zum Strahl). q_{\perp} wurde auf minimales I_a optimiert. Bei einem Vorzeichenwechsel von q_{\perp} vertauschen sich I_a und I_c (Geometrie B).

maximales I_a Probenwinkel 45°			O 1s - Kante ($q_{\perp} = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$)				Cu 2p - Kante ($q_{\perp} = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$)				
$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	q_{\perp} (\AA^{-1})	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)	q_{\perp}	I_a (%)	I_b (%)	I_c (%)	I_{gesamt} (w. E.)
0.15	Gauß	.44	0.6	1.1	98.3	711	.73	0.2	0.4	99.4	245
0.2	Gauß	.46	1.0	1.9	97.1	678	.75	0.4	0.7	99.0	238
0.25	Gauß	.49	1.6	2.7	95.7	633	.77	0.6	1.0	98.4	232
0.3	Gauß	.53	2.3	3.5	94.2	579	.79	0.8	1.4	97.8	225
0.15	Lor.	.51	7.1	5.4	87.5	1065	.84	4.1	3.0	92.9	384
0.2	Lor.	.55	8.9	6.9	84.2	955	.86	5.6	4.1	90.3	369
0.25	Lor.	.58	10.5	8.3	81.3	877	.89	6.8	5.1	88.1	350
0.3	Lor.	.62	11.8	9.5	78.7	795	.93	7.9	6.0	86.1	328

Tabelle A.5:

Die Anteile der a-, b- und c-Polarisation in % für Geometrie B (Drehung der Probe 45° zum Strahl). q_{\perp} wurde auf maximales I_c optimiert. Bei einem Vorzeichenwechsel von q_{\perp} vertauschen sich I_a und I_c (Geometrie B).

$\Delta q_{1/2}$ (\AA^{-1})	Art	O 1s - Kante E = 530 V q_{\perp} (Dreibein) (\AA^{-1})	Cu 2p _{3/2} - Kante E = 930 eV q_{\perp} (Dreibein) (\AA^{-1})
		I_{gesamt} (w. E.)	I_{gesamt} (w. E.)
O	-	0.575	1.010
0.1	Gauß	0.58	1.01
0.15	Gauß	0.59	1.02
0.2	Gauß	0.60	1.02
0.25	Gauß	0.61	1.03
0.3	Gauß	0.62	1.04
0.1	Lor.	0.65	1.07
0.15	Lor.	0.69	1.13
0.2	Lor.	0.72	1.17
0.25	Lor.	0.74	1.20
0.3	Lor.	0.77	1.23

Tabelle A.6:

Optimale Werte von $|q_{\perp}|$ für "Dreibein"-Messungen als Funktion der Breite der Impulsauflösung.

Anhang B

Die elektronische Struktur eines CuO₄-Clusters und größerer Cluster

Das hier betrachtete CuO₄-Cluster ist in Abbildung B.1 gezeigt. Es werden die Cu3d- und O2p-Elektronen als Valenzelektronen und gegebenenfalls ein O1s-Rumpfloch (\underline{s}) bzw. ein Cu2p-Loch (\underline{c}) betrachtet. Ein Loch in einem O2p-Orbital (genauer: in einer geeigneten Kombination der vier beteiligten O2p-Orbitale) werde mit \underline{L} (Loch am Liganden) bezeichnet. Die Cu 3d-Besetzung wird durch d^8 , d^9 bzw. d^{10} angegeben. Die betrachteten Zustände sind die Grundzustände ohne Rumpfloch ($|\underline{\text{undot}},i\rangle$ und $|\underline{\text{dot}},i\rangle$) sowie die Endzustände einer Rumpfanregung ($|\underline{\text{undot}},f\rangle$ und $|\underline{\text{dot}},f\rangle$), jeweils für ein undotiertes Cluster mit einem Loch bzw. ein dotiertes Cluster mit zwei Löchern. Der Begriff "undotiert" bzw. "dotiert" ist so zu verstehen, daß man sich eine undotierte CuO₂-Ebene (z.B. La₂CuO₄) aus lauter undotierten CuO₄-Clustern aufgebaut denken kann (wobei jedes O2p-Orbital zu zwei Clustern gehört). Eine hypothetische, voll dotierte CuO₂-Ebene, z.B. in La_{2-x}Sr_xCuO₄ mit $x=1$, wäre aus lauter CuO₄-Clustern mit einem weiteren Loch, insgesamt also zwei Löchern pro Cluster aufgebaut. Eine realistische Probe, etwa La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄, wird dann in einem einfachsten Modell durch eine statistische Verteilung von undotierten und dotierten CuO₄-Clustern im Verhältnis 1.85 zu 0.15 beschrieben. Die gemessenen O1s-Spektren würden danach aus einer mit x bzw. $1-x$ gewichteten Summe von O1s-Spektren dotierter bzw. undotierter CuO₄-Cluster bestehen, und das Auftreten eines isobestischen Punktes wird damit vorhergesagt. Der Energienullpunkt wurde auf die Bindungsenergie des äußersten Cu3d-Elektrons fixiert, so daß ein Übergang $|d^9\rangle$ nach $|d^{10}\underline{\underline{L}}\rangle$ gerade keine Energie kostet. Die Ladungs-Transfer-Energie $\Delta = \langle d^{10}\underline{\underline{L}}|H|d^{10}\underline{\underline{L}}\rangle - \langle d^9|H|d^9\rangle$ und ein Hüpfmatrixelement $T = \langle d^9|H|d^{10}\underline{\underline{L}}\rangle$ bestimmen die Dynamik, und Korrelationseffekte werden durch U_{dd} (zwei Cu3d-Orbitale), U_{dp} (Cu3d-O2p), U_{pp} (O2p-O2p) berücksichtigt. Die Wechselwirkung eines Rumpfloches mit unbesetzten Valenzzuständen wird durch Q_{sd} (O1s-Cu3d), Q_{sp} (O1s-O2p), Q_{cd} (Cu2p-Cu3d) und Q_{cp} (Cu2p-O2p) beschrieben. Die Eigenzustände werden jeweils in den Basen $\{|d^8\rangle, |d^9\underline{\underline{L}}\rangle, |d^{10}\underline{\underline{LL}}\rangle\}$, $\{|d^9\rangle, |d^{10}\underline{\underline{L}}\rangle\}$, $\{|d^{10}\rangle\}$ gegebenenfalls mit O1s-, bzw. Cu2p-Rumpfloch ($|\underline{s}\rangle$ bzw. $|\underline{c}\rangle$) beschrieben. Die Operatoren zur Erzeugung eines Rumpf-, bzw. Valenzelektrons seien durch s^+ (O1s), c^+ (Cu2p), p^+ (O2p), d^+ (Cu3d), mit den entsprechenden Vernichtungsoperatoren, gegeben.

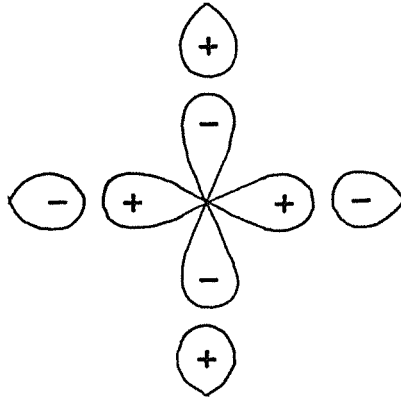


Abbildung B.1:

Der verwendete CuO_4 -Cluster mit einem $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$, und vier halben $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitalen.

1. Undotierter Grundzustand $|\text{undot},i\rangle$: ein Valenzloch, kein Rumpfloch

Der Hamiltonian sowie die Eigenfunktionen und Energien lauten (wegen der reellen, symmetrischen Matrix existiert eine Orthonormalbasis aus Eigenvektoren mit reellen Komponenten, die nun durch einen Mischungswinkel Θ beschrieben werden können)

$$(B.1) \quad H_{\text{undot},i} = \begin{pmatrix} 0 & T \\ T & \Delta \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |d^9\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |d^{10}\underline{L}\rangle,$$

$$(B.2) \quad |\text{undot},i_1\rangle = \cos\Theta_u \cdot |d^9\rangle + \sin\Theta_u \cdot |d^{10}\underline{L}\rangle, \quad E_{\text{undot},i_1} = \frac{\Delta}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4T^2}$$

$$(B.3) \quad |\text{undot},i_2\rangle = \sin\Theta_u \cdot |d^9\rangle - \cos\Theta_u \cdot |d^{10}\underline{L}\rangle, \quad E_{\text{undot},i_2} = \frac{\Delta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4T^2}$$

(eine $|d^8\underline{LL}\rangle$ -Konfiguration wird wegen des großen U_{dd} nicht betrachtet.) Nur der niederenergetische Zustand $|\text{undot},i\rangle$ kommt in der Natur als Grundzustand vor. Dabei ist der Mischungswinkel Θ_u gegeben durch

$$(B.4) \quad \tan\Theta_u = \frac{\Delta}{2T} - \frac{1}{2T} \sqrt{\Delta^2 + 4T^2} \quad \text{oder} \quad \tan(2\Theta_u) = -\frac{2T}{\Delta}$$

Mit realistischen Parametern von $\Delta = 1.5$ eV bis 4 eV und $T = 1.3$ eV bis 1.5 eV ergibt sich $\Theta_u = -16$ Grad bis -32 Grad, $|\sin(\Theta_u)|^2 = 0.08$ bis 0.28. Im Grundzustand hat das eine Loch pro Cu-Atom mit diesen Parametern also etwa zu 8% bis 28% $\text{O}2p$ -Charakter. Ein $\text{O}2p$ -Anteil von 50%, wie ihn LDA-Bandstrukturrechnungen vorschlagen, würde $\Theta_u = 45$ Grad oder $\Delta = 0$ ($|\Delta| \ll |T|$) entsprechen,

ein O2p-Anteil von 40% (30%, 20%, 10%) entspricht $\Theta_u = 39$ (33, 27, 18) Grad und $T = 2.45$ (1.15, 0.67, 0.38)· Δ .

2. Dotierter Grundzustand $|\text{dot},i\rangle$: zwei Valenzlöcher, kein Rumpfloch

Der Hamiltonian bei Berücksichtigung von $|d^8\rangle$, $|d^9\underline{L}\rangle$ und $|d^{10}\underline{LL}\rangle$ -Zuständen lautet

$$(B.5) \quad H_{\text{dot},i} = \begin{pmatrix} U_{dd} & T & 0 \\ T & \Delta + U_{pd} & T \\ 0 & T & 2\Delta + U_{pp} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |d^8\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |d^9\underline{L}\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |d^{10}\underline{LL}\rangle$$

Auch hier soll nur der Grenzfall starker d-d Korrelationen ($U_{dd} \gg \Delta, T$) betrachtet werden, so daß wir uns auf den durch $|d^9\underline{L}\rangle$ und $|d^{10}\underline{LL}\rangle$ aufgespannten Unterraum beschränken können. Dann hat $H_{\text{dot},i}$ die Form von $H_{\text{undot},i}$ (B.1) nach einer Verschiebung des Energienullpunkts um $\Delta + U_{pd}$ und Ersetzung von Δ durch $\Delta + U_{pp} - U_{pd}$:

$$(B.6) \quad H_{\text{undot},i} = \begin{pmatrix} \Delta + U_{pd} & T \\ T & 2\Delta + U_{pp} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |d^9\underline{L}\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |d^{10}\underline{LL}\rangle,$$

Entsprechend lauten nun die Eigenfunktionen, Energien und der Mischungswinkel Θ_d

$$(B.7) \quad |\text{dot},i_1\rangle = \cos\Theta_d \cdot |d^9\underline{L}\rangle + \sin\Theta_d \cdot |d^{10}\underline{LL}\rangle$$

$$(B.7) \quad E_{\text{dot},i} = \Delta + U_{pd} + \frac{\Delta + U_{pp} - U_{pd}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta + U_{pp} - U_{pd})^2 + 4T^2}$$

$$(B.8) \quad |\text{dot},i_2\rangle = \sin\Theta_d \cdot |d^9\underline{L}\rangle - \cos\Theta_d \cdot |d^{10}\underline{LL}\rangle$$

$$(B.8) \quad E_{dot,i2} = \Delta + U_{pd} + \frac{\Delta + U_{pp} - U_{pd}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta + U_{pp} - U_{pd})^2 + 4T^2}$$

$$(B.9) \quad \tan(2\Theta_d) = -\frac{2T}{\Delta + U_{pp} - U_{pd}}$$

Unter der Annahme kleiner U_{pp} und U_{pd} ($|U_{pp} - U_{pd}| \ll |\Delta|$) ist die Cu3d-Besetzung gleich derjenigen im undotierten Fall, so daß das zweite, durch die Dotierung entstandene Loch in ein O2p-Orbital kommt.

3. Undotierter Endzustand, $|\text{undot},f\rangle$: kein Valenzloch, ein Rumpfloch

Es gibt nur einen Zustand mit der Energie E_B , der Bindungsenergie der Rumpfelektrons:

$$(B.10) \quad |\text{undot},f\rangle = |\underline{R} d^{10}\rangle$$

Hierbei und im folgenden deutet \underline{R} ein O1s- bzw. Cu2p-Rumpfloch an.

4. Dotierter Endzustand $|\text{dot},f\rangle$: ein Valenzloch, ein Rumpfloch

Auch dies hat als Zwei-Teilchen-Problem die Form (B.1):

$$(B.11) \quad H_{dot,f} = \begin{pmatrix} E_B + Q_{Rd} & T \\ T & E_B + \Delta + Q_{Rp} \end{pmatrix},$$

$$(B.11) \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\underline{R} d^9\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\underline{R} d^{10} \underline{L}\rangle$$

$$(B.12) \quad |\text{dot},f_1\rangle = \cos\Theta_f |\underline{R} d^9\rangle + \sin\Theta_f |\underline{R} d^{10} \underline{L}\rangle$$

$$(B.12) \quad E_{dot,f_1} = E_B + Q_{Rd} + \frac{\Delta + Q_{Rp} - Q_{Rd}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta + Q_{Rp} - Q_{Rd})^2 + 4T^2}$$

$$(B.13) \quad |\dot{d}, f_2\rangle = \sin\Theta_f |\underline{R} d^9\rangle - \cos\Theta_f |\underline{R} d^{10} \underline{L}\rangle$$

$$(B.13) \quad E_{\dot{d}, f_2} = E_B + Q_{Rd} + \frac{\Delta + Q_{Rp} - Q_{Rd}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta + Q_{Rp} - Q_{Rd})^2 + 4T^2}$$

Dabei deuten Q_{Rd} und Q_{Rp} die Wechselwirkung des jeweiligen Rumpflochs mit einem Cu3d- und O2p-Loch an. Da diese im Falle von O 1s-Anregungen ($\underline{R}=\underline{s}$) als klein bzw. gut abgeschirmt angenommen werden ist auch hier wieder der Winkel Θ_f nahe dem entsprechenden Θ_u im undotierten Grundzustand. Derjenige dotierte Endzustand mit der niedrigeren Energie $|\dot{d}, f_1\rangle$ ist also in seiner Wellenfunktion derjenigen des Grundzustands $|\dot{d}, i\rangle$ recht ähnlich, während derjenige mit der höheren Energie $|\dot{d}, f_2\rangle$ eine zu $|\dot{d}, i\rangle$ annähernd orthogonale Wellenfunktion besitzt. Das ist auch anschaulich einsichtig: Im dotierten Grundzustand gibt es zwei Eigenzustände, einer davon hat die niedrigere Energie und wird daher von der Natur eingenommen. Nimmt man die Coulombwechselwirkungen Q_{Rp}, Q_{Rd}, U_{pd} und U_{pp} als kleine Störungen an, so genügen die Endzustände ($|\dot{d}, f_1\rangle$ und $|\dot{d}, f_2\rangle$) bis auf eine Verschiebung des Energienullpunkts nahezu dem selben Hamiltonian wie die Grundzustände ($|\dot{d}, i\rangle$ und $|\dot{d}, i_2\rangle$). Daher hat der energetisch niedrigstliegende Endzustand eine ähnliche Gestalt wie der Grundzustand, in obiger Schreibweise $\Theta_f \approx \Theta_d$.

Übergangswahrscheinlichkeiten O1s → O2p :

Die Wahrscheinlichkeit für eine O1s-Rumpfanregung läßt sich bis auf eine Konstante P_0 (die auch vom Impulsübertrag abhängt) mit den Operatoren s^+ zur Erzeugung eines O1s-Loches und p zur Füllung eines O2p-Lochs beschreiben. Die Übergangsenergien sind durch die Differenzen der Eigenenergien der beteiligten Zustände gegeben.

1) undotierter Fall ($|\text{undot},i\rangle \rightarrow |\text{undot},f\rangle$)

$$(B.14) \quad P_{\text{undot}} = P_o \left| \langle \text{undot},f | p^+ c | \text{undot},i \rangle \right|^2 =$$

$$(B.14) \quad = P_o \left| \langle \underline{c} d^{10} | p^+ c | \cos \Theta_u | d^9 \rangle + \langle \underline{c} d^{10} | p^+ c | \sin \Theta_u | d^{10} \underline{L} \rangle \right|^2 =$$

$$(B.14) \quad = P_o \cdot \sin^2 \Theta_u \left| \langle \underline{c} d^{10} | p^+ c | d^{10} \underline{L} \rangle \right|^2 = P_o \sin^2 \Theta_u$$

$$(B.15) \quad E_{\text{undot}} = E_{\text{undot},f} - E_{\text{undot},i} = E_B - \frac{\Delta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4T^2}$$

2) dotierter Fall, niedriger liegender Endzustand ($|\text{dot},i\rangle \rightarrow |\text{dot},f_1\rangle$)

$$(B.16) \quad P_{\text{dot},1} = P_o \left| \langle \text{dot},f_1 | p^+ c | \text{dot},i \rangle \right|^2 =$$

$$(B.16) \quad = P_o \left| \left(\cos \Theta_f \langle \underline{c} d^9 | + \sin \Theta_f \langle \underline{c} d^{10} \underline{L} | \right) p^+ c \left(\cos \Theta_d | d^9 \underline{L} \rangle + \sin \Theta_d | d^{10} \underline{L} \underline{L} \rangle \right) \right|^2 =$$

$$(B.16) \quad = P_o \left| \cos \Theta_f \cos \Theta_d \langle \underline{c} d^9 | p^+ c | d^9 \underline{L} \rangle + \sin \Theta_f \sin \Theta_d \langle \underline{c} d^{10} \underline{L} | p^+ c | d^{10} \underline{L} \underline{L} \rangle \right|^2 =$$

$$(B.16) \quad = P_o \left| \cos \Theta_f \cos \Theta_d + \sqrt{2} \cdot \sin \Theta_f \sin \Theta_d \right|^2$$

$$(B.17) \quad E_{\text{dot},1} = E_{\text{dot},f_1} - E_{\text{dot},i} = E_B - \Delta + \frac{Q_{sp} + Q_{sd} - U_{pp} - U_{pd}}{2} +$$

$$(B.17) \quad + \frac{1}{2} \left| \sqrt{(\Delta + U_{pp} + U_{pd})^2 + 4T^2} - \sqrt{(\Delta + Q_{sp} - Q_{sd})^2 + 4T^2} \right|$$

und, unter der Annahme $\Theta_f \approx \Theta_d =: \Theta$ (d.h. bei Vernachlässigung von Coulombwechselwirkungen, also $Q_{sd} = Q_{sp} = U_{pd} = U_{pp} = 0$)

$$(B.18) \quad P_{\text{dot},1} \approx P_o \left| 1 + (\sqrt{2} - 1) \sin^2 \Theta \right|^2 =$$

$$(B.18) \quad = P_o \left| 1 + 2 \left(\sqrt{2} - 1 \right) \sin^2 \Theta + \left(\sqrt{2} - 1 \right)^2 \sin^4 \Theta \right|^2$$

$$(B.19) \quad E_{dot,1} \approx E_B - \Delta$$

3) dotierter Fall, höher liegender Endzustand ($|\dot{d},i\rangle \rightarrow |\dot{d},f_2\rangle$)

$$(B.20) \quad P_{dot,1} = P_o \left| \langle \dot{d},f_2 | p^+ c | \dot{d},i \rangle \right|^2 =$$

$$(B.20) = P_o \left| \left(\sin \Theta_f \langle \underline{c} d^{\dot{9}} | - \cos \Theta_f \langle \underline{c} d^{10} \underline{L} | \right) | p^+ c | \left(\cos \Theta_d | d^{\dot{9}} \underline{L} \rangle + \sin \Theta_d | d^{10} \underline{L} \underline{L} \rangle \right) \right|^2 =$$

$$(B.20) = P_o \left| \sin \Theta_f \cos \Theta_d \langle \underline{c} d^{\dot{9}} | p^+ c | d^{\dot{9}} \underline{L} \rangle - \cos \Theta_f \sin \Theta_d \langle \underline{c} d^{10} \underline{L} | p^+ c | d^{10} \underline{L} \underline{L} \rangle \right|^2 =$$

$$(B.20) = P_o \left| \sin \Theta_f \cos \Theta_d - \sqrt{2} \cdot \cos \Theta_f \sin \Theta_d \right|^2$$

$$(B.21) \quad E_{dot,2} = E_{dot,f_2} - E_{dot,i} = E_B - \Delta + \frac{Q_{sp} + Q_{sd} - U_{pp} - U_{pd}}{2} +$$

$$(B.21) \quad + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\Delta + U_{pp} + U_{pd})^2 + 4T^2} + \sqrt{(\Delta + Q_{sp} - Q_{sd})^2 + 4T^2} \right]$$

und wieder mit der Annahme $\Theta_f \approx \Theta_d =: \Theta$

$$(B.22) \quad P_{dot,2} \approx P_o \left| (\sqrt{2} - 1) \sin \Theta \cos \Theta \right|^2 =$$

$$(B.22) \quad = P_o \left(\sqrt{2} - 1 \right)^2 \sin^2 \Theta (1 - \sin^2 \Theta)$$

$$(B.23) \quad E_{dot,2} \approx E_B - \Delta + \sqrt{\Delta^2 + 4T^2}$$

Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit im dotierten Fall ist

$$(B.24) \quad P_{dot,1+2} = P_{dot,1} + P_{dot,2} = P_o (1 + \sin^2 \Theta_d)$$

Die obigen Resultate sollen eine undotierte bzw. eine voll ($x = 1$) dotierte Probe beschreiben. Für eine beliebige Dotierung denkt man sich nun die Probe zusammengesetzt aus einer Mischung aus undotierten und dotierten CuO_4 -Clustern, und für die Intensitäten im niedrigeren bzw. höheren Endzustand (letzterer entspricht dem undotierten Fall, die Energieverschiebung wird hier nicht betrachtet) gilt (siehe Abbildung B.2):

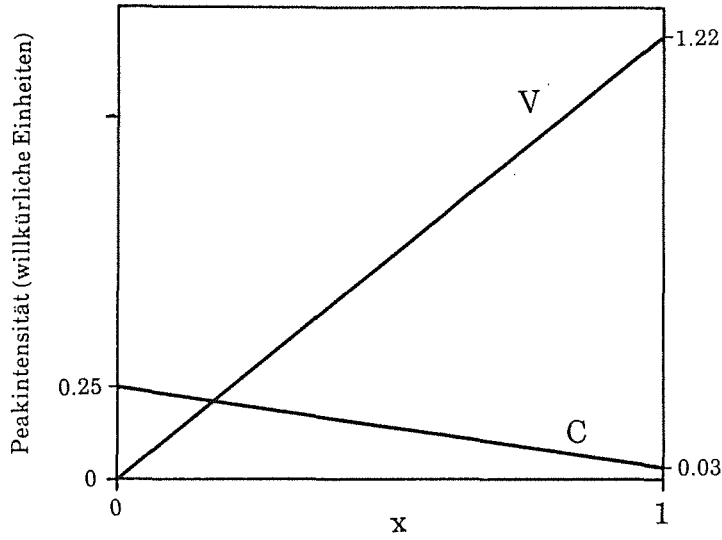


Abbildung B.2:

Die Intensitäten in Peak V (I_1) und Peak C (I_2) als Funktion der Dotierung nach dem CuO_4 -Clustermodell, mit $\Theta_f = \Theta_d = \Theta_u = 30$ Grad.

$$(B.25) \quad I_1 = x \left| \cos\Theta_f \cos\Theta_d + \sqrt{2} \sin\Theta_f \sin\Theta_d \right|^2$$

$$(B.26) \quad I_2 = x \left| \sin\Theta_f \cos\Theta_d + \sqrt{2} \sin\Theta_f \sin\Theta_d \right|^2 + (1-x) \sin^2\Theta_u$$

$$(B.27) \quad I_1 + I_2 = (1-x) \sin^2\Theta_u + x(1 + \sin^2\Theta_d) = \sin^2\Theta_u + x(1 + \sin^2\Theta_d - \sin^2\Theta_u)$$

Wie man aus dem Vergleich von (B.15), (B.17) mit (B.23), (B.25) sehen kann, erwartet man eine energetische Verschiebung des höherenergetischen Übergangs (der Peak C in Kapitel 4 und 7 entspricht) zwischen $x=0$ und $x=1$ um

$$(B.28) \quad E_{dot,2} - E_{undot} = -\frac{\Delta}{2} + \frac{Q_{sp} + Q_{sd} - U_{pp} - U_{pd}}{2} +$$

$$(B.28) \quad + \frac{1}{2} \left| \sqrt{(\Delta + U_{pp} - U_{pd})^2 + 4T^2} + \sqrt{(\Delta + Q_{sp} - Q_{sd})^2 + 4T^2} - \sqrt{\Delta^2 + 4T^2} \right|$$

oder, unter der Annahme $Q_{sp} = Q_{sd}$ und $U_{pp} = U_{pd}$

$$(B.29) \quad E_{dot,2} - E_{undot} \approx E_B - \Delta + \sqrt{\Delta^2 + 4T^2} - \left[E_B - \frac{\Delta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4T^2} \right] =$$

$$(B.29) \quad = -\frac{\Delta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4T^2} = \frac{\Delta}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{T^2}{\Delta^2}} - 1 \right)$$

welches für $T \ll \Delta$ durch T^2/Δ angenähert werden kann, und im Rahmen realistischer Werte ($\Delta = 1.5 \text{ eV} - 4 \text{ eV}$, $T = 1.3 \text{ eV} - 1.5 \text{ eV}$) im Bereich zwischen 0.4 eV und 1 eV liegt. Abbildung B.3 zeigt die Abhängigkeit der Eigenenergien als Funktion von T . Die Grundzustände des undotierten und des dotierten Clusters haben eine unterschiedliche Energie, so daß die Energien für undotierte Cluster um Δ zu höheren Werten verschoben worden sind. Abb. B.3 zeigt die Übergangsenergien als Funktion von T . Man sieht, daß keine energetische Verschiebung von Peak V errechnet wird. Würde man ein größeres Cluster berechnen, oder z.B. die Umgebung eines Clusters in Betracht ziehen (z.B. in Form energetischer Verschiebungen durch die Anwesenheit eines Loches in der nicht dem Cu-Atom des betrachteten CuO_4 -Clusters zugehörigen Hälfte eines $\text{O}2p$ -Orbitals), oder die Entleerung

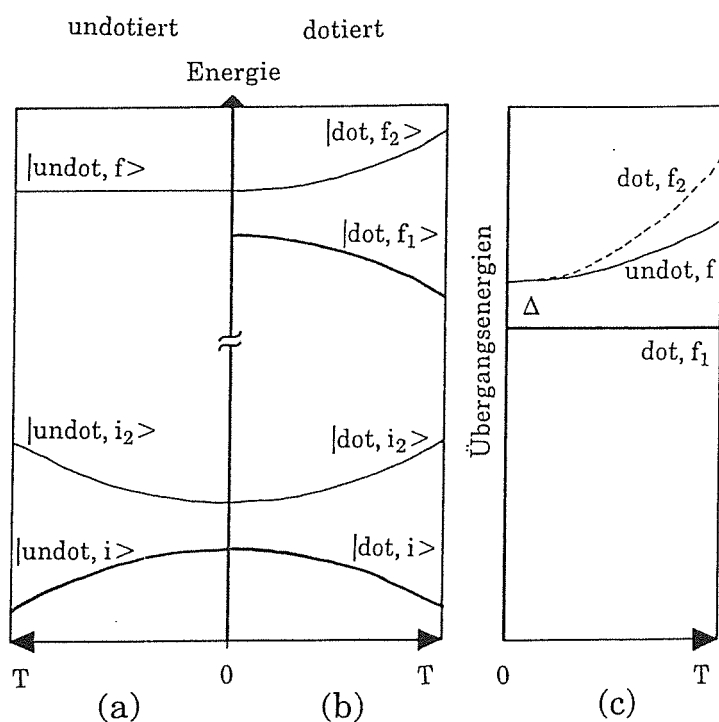


Abbildung B.3:

Die Energien der Eigenzustände eines undotierten (a) und dotierten (b) CuO_4 -Clusters als Funktion von T (siehe Text). Die Übergangsenergien sind in Teilbild (c) gezeigt.

des O2p-Bandes bei Dotierung und damit eine Verschiebung der Fermienergie betrachten, so scheint eine Verschiebung und Verbreiterung von Peak V um einige zehntel eV erklärbar zu sein. Nicht erklärt wird im Rahmen dieses Clustermodells die Breite von Peak V und Peak C, sowie die beobachtete Füllung der Bandlücke schon bei kleinen Dotierungen. Dies ist für ein so kleines Cluster auch nicht zu erwarten.

Die Wahrscheinlichkeit für eine Cu2p-Rumpfanregung lässt sich analog zu O1s-Rumpfanregungen berechnen. Die Coulombwechselwirkungen mit einem Cu2p-Rumpfloch können, anders als diejenigen mit einem O 1s-Rumpfloch, nicht vernachlässigt werden. Da die genaue Größe dieser Effekte, die zu einem erheblichen Teil abgeschirmt sein könnten, unbekannt ist und einige eV betragen dürfte, soll hier auf eine quantitative Analyse verzichtet werden.

Ein größeres Cluster: Cu₄O₁₂

Bild B.4 zeigt das betrachtete Cu₄O₁₂-Cluster und die Vorzeichendefinition der Wellenfunktionen, die dem antibindenden dpσ*-Band entsprechen. Die ausgefüllten Teile der Orbitale in Bild B.5 geben etwa die jeweilige Löcherzahl an.

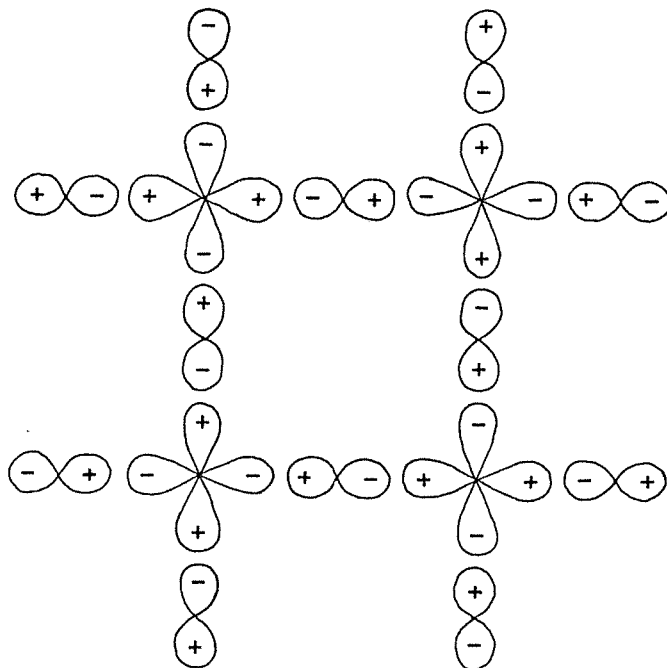


Abbildung B.4:

Das betrachtete Cu₄O₁₂-Cluster mit den betrachteten Orbitalen.

Es ist der undotierte Fall, $x=0.25$ und $x=0.5$ gezeigt (Abb. B.5(a), (b), (c)). Ein neuer Parameter kommt ins Spiel, nämlich die Ausdehnung der Wellenfunktion des durch die Dotierung entstandenen zusätzlichen Loches. In Abb. B.5 ist eine Lokalisation auf die Umgebung nur eines Cu-Atoms angenommen, dies ist sicherlich eine untere Schranke. Realistischer sollte eine Ausdehnung von bis zu 20 Cu-Plätzen sein (siehe Abschnitt 1.9 oder /76/), sodaß der Metall-Isolator-Übergang durch Perkolation und die Unterdrückung des Antiferromagnetismus bei Dotierung erklärt werden kann. Eine zu obiger CuO_4 -Clusterrechnung

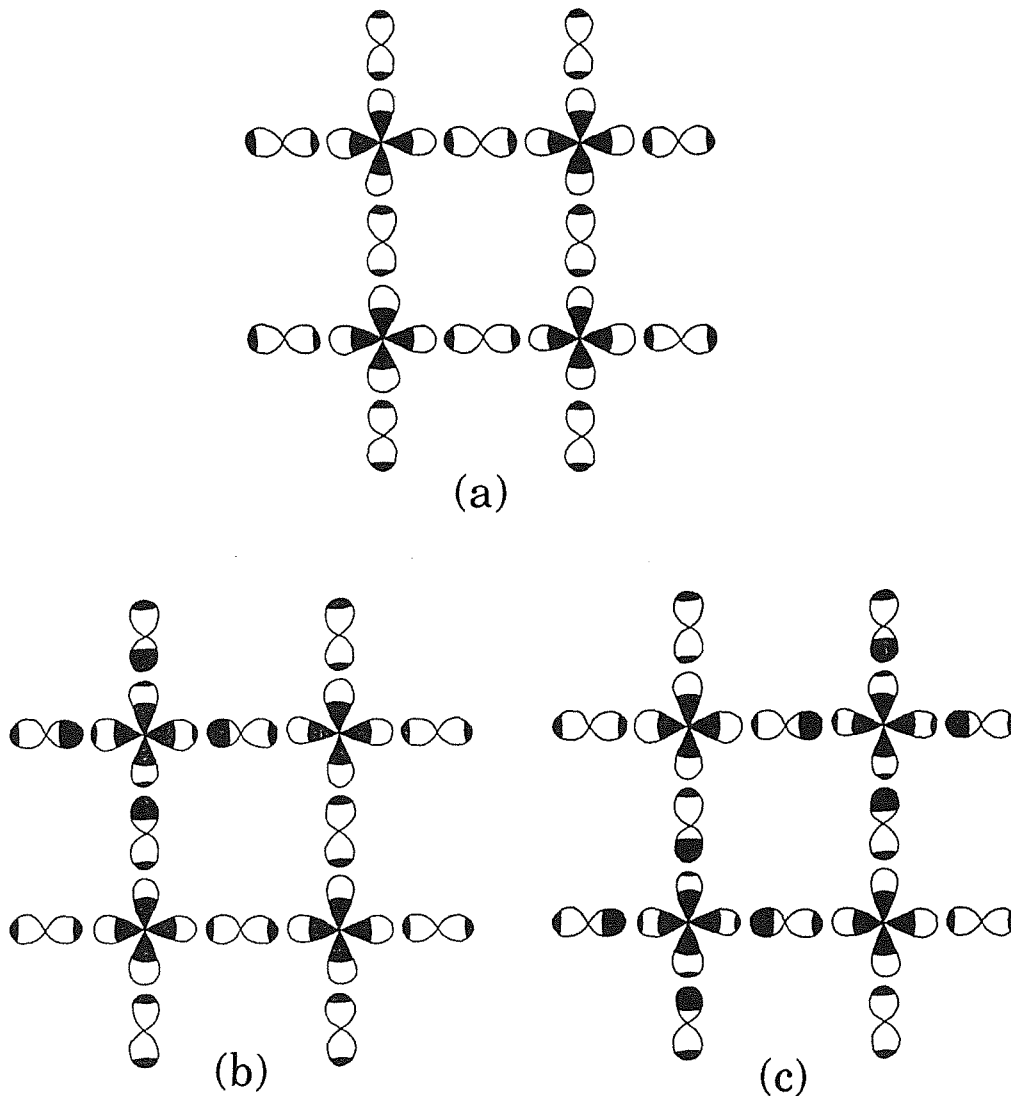


Abbildung B.5:

Ein undotiertes Cu_4O_{12} -Cluster (a) besitzt Cu 3d- und O 2p-Lochzustände (ausgefüllt gezeichnet). Bei einer gedachten Dotierung von $x=0.25$ (b) und $x=0.5$ (c) kommen weitere Lochzustände, vor allem in O 2p-Orbitalen, hinzu. In dieser Abbildung sind die durch die Dotierung entstandenen O 2p-Löcher um jeweils ein Cu-Atom konzentriert. Alternativ könnte man eine Verteilung um mehrere Cu-Plätze annehmen (siehe Text).

analoge Beschreibung mit einer Ausdehnung eines O 2p-Lochs von N Cu-Plätzen könnte wie folgt aussehen:

$$(B.34) \quad |\underline{undot}, i\rangle = \alpha_{0,u} |(d^9)^N \underline{L}\rangle + \alpha_{1,u} |(d^9)^{N-1} d^{10} \underline{L}\rangle + \alpha_{2,u} |(d^9)^{N-2} (d^{10})^2 \underline{L}\rangle + \dots$$

$$(B.35) \quad |\underline{dot}(x=1/N), i\rangle = \alpha_{0,d} |(d^9)^N \underline{L}\rangle + \alpha_{1,d} |(d^9)^{N-1} d^{10} \underline{L}\rangle +$$

$$(B.35) \quad + \alpha_{2,d} |(d^9)^{N-2} (d^{10})^2 \underline{L}\rangle + \dots$$

Auch die Endzustände können entsprechend geschrieben werden:

$$(B.36) \quad |\underline{undot}, f\rangle = \beta_{0,u} |\underline{s} (d^9)^{N-1} (d^{10}) \underline{L}\rangle + \beta_{1,u} |\underline{s} (d^9)^{N-2} (d^{10})^2 \underline{L}\rangle + \dots$$

$$(B.37) \quad |\underline{dot}(x=1/N), f_1\rangle = \beta_{0,f_1} |\underline{s} (d^9)^{N-1} (d^{10}) \underline{L}\rangle + \beta_{1,d_1} |\underline{s} (d^9)^{N-2} (d^{10})^2 \underline{L}\rangle + \dots$$

Die Übergangsenergien zwischen entsprechenden Niveaus der CuO₄ und Cu₄O₁₂-Cluster sind in einer groben Näherung gleich, jedoch wirkt sich die Verlagerung von Übergangswahrscheinlichkeit von Peak C zu Peak V, wie sie in Abb. B.2 zu sehen ist, in einem größeren Cluster bei viel kleineren Dotierungen aus. Die ähnlichen Symmetrieeigenschaften des Grundzustands und des niedrigst liegenden Zustandes mit Rumpfloch sind für die Verschiebung von spektralem Gewicht von Übergang C zu Übergang V verantwortlich. Mit einem Einfluß eines Dotierungsloches auf mehrere Cu-Plätze, d.h. einer Gesamtwellenfunktion wie in

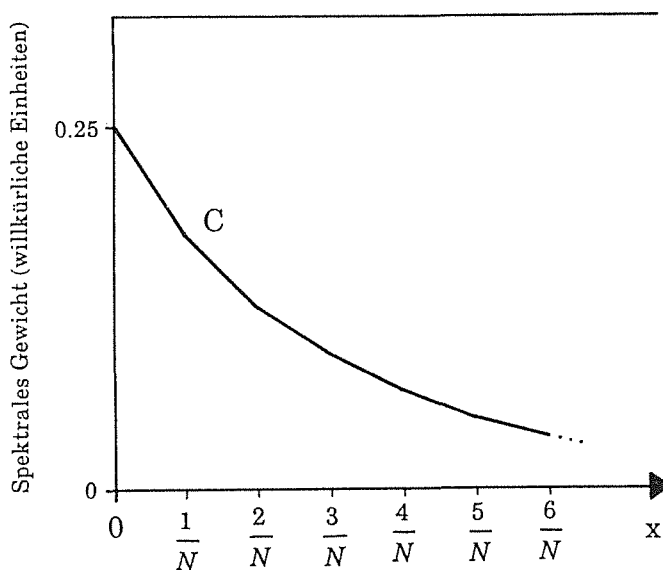


Abbildung B.6:

Wie Abb. B.2, jedoch bei einer Ausdehnung jedes Dotierungs-Loches entsprechend N Cu-Plätzen.

den Gleichungen (B.34) und (B.35), erwartet man in erster Näherung eine ähnliche Verschiebung von spektralem Gewicht schon bei einer Dotierung von einem Loch pro Cluster, also $x=1/N$. Eine quantitative Analyse soll hier nicht durchgeführt werden, man könnte sich ein Verhalten, wie in Abb. B.6 gezeigt, vorstellen. Chen et al. /100/ erhielten aus ihren Clusterrechnungen eine ähnliche Abhängigkeit (Abb. 4.11).

Diese Ausführungen sollten die Auswirkungen der zur Rechnung verwendeten Clustergröße andeuten. Anders ausgedrückt, die Abhängigkeit der spektralen Gewichte in den Übergängen V und C könnten Aufschluß über die räumliche Ausdehnung eines durch die Dotierung entstandenen O 2p-Lochs geben. Natürlich sollte die Spinstruktur, d.h. die Bildung von Spin-Singlets und eine mögliche Störung der antiferromagnetischen Cu-Spinordnung in der Nähe des Singlets berücksichtigt werden.

Anhang C

Bedienungsanleitung und Programmlisting eines Programms zur Korrektur von Einkristallspektren

Das hier abgedruckte Programm berechnet die im Anhang A definierte Matrix **M**. Es können für die Impulsauflösung des Spektrometers in x- und y-Richtung, und für die Mosaikverteilung der Probe bezüglich der Dreh- und Kippwinkels sowohl gauß- als auch lorentzartige Verteilungen sowie die gemessenen Verteilungen verwendet werden. Das Programm wurde in Omicron-Basic auf dem Atari ST geschrieben. Es wurde weder in Hinsicht auf Schnelligkeit noch auf Schönheit in irgendeiner Weise optimiert, wohl aber gründlich ausgetestet.

Nach dem Aufrufen des Programms befindet man sich im Hauptmenue. Zuerst wählt man Menue 2 zum Einstellen der Parameter für die Numerik. Üblicherweise wählt man den Modus "nicht extrapoliert" mit einer Fehlergrenze von 0.01 ... 10^{-10} (üblicherweise 0.01 oder 0.0001). Nach Eingabe von "0" ist man wieder im Hauptmenue und wählt sicherheitshalber Menue 5, um den Impulsübertrag auf $q=0$ zu stellen (zur Definition von $q=0$ analog zur Eichung des Spektrometers). Nun wählt man im Hauptmenue Menue 3 für die Impulsauflösung des Spektrometers. In diesem Untermenue hat man sowohl für die x-Richtung (zur Transferstange des Spektrometers hin, einem Azimutwinkel von $A=90$ Grad entsprechend) als auch für die y-Richtung (senkrecht dazu nach oben (Azimutwinkel 0 Grad)) drei Wahlmöglichkeiten: Gauß- oder Lorentzkurven mit einzugebender Halbwertsbreite (z.B. 0.3), Punktezahl (Stützstellen der numerischen Integration, üblicherweise eine ungerade Anzahl: 7 ... 31) und Breite des Integrationsintervalls in Einheiten der Halbwertsbreite (üblicherweise 3 bei Gauß-, und 6 bis 9 für Lorentzkurven). Drittens kann man die Verteilungsfunktion von einer Datei auf dem Atari einlesen, die man entweder im EELS gemessen hat und zum Atari transferierte, oder aber selbst eingetippt hat. Dies kann z.B. im Menue 6 (Hauptmenue) erfolgen und muß vor der Verwendung der Datei im Menue 3 erfolgt sein.

Ganz analog erfolgt die Eingabe der Mosaikspreadparameter im Menue 4 (Hauptmenue). Der Drehwinkel dreht um die y-Achse, während der Kippwinkel die y-Achse in Richtung des Elektronenstrahls verkippt (N84 und N85 im EELS-Spektrometer). Auch hier können Gauß- Lorentz-, oder von Hand eingegebene Verteilungen verwendet werden. Will man keine Berücksichtigung eines Mosaikspreads, d.h. man geht von einer idealen Probe aus, dann wählt man für Dreh- und Kippwinkelverteilung eine Gaußkurve mit nur einem Integrationspunkt und einer beliebigen Breite.

Zuletzt wählt man das Menue 5 (Hauptmenue) und stellt die bei der Messung verwendeten Spektrometereinstellungen ein. Dies sind die Hochspannung in keV (üblicherweise 170), den Energieverlust in eV (z.B. 530 oder 930), den Betrag des eingestellten Impulsübertrags (N3 im EELS-Spektrometer) und den Azimutwinkel (N3B des EELS-Spektrometers). Der bei der Messung eingestellte Dreh- und Kippwinkel wird nun noch in Grad angegeben. Anschließend geht man durch die Eingabe von "0" ins Hauptmenue zurück und wählt dort mit dem Menüpunkt 0 (Hauptmenue) den Start der eigentlichen Berechnung. Diese kann bei einer hohen Punktezahl der Integrationen eine ganze Weile dauern. Angezeigt wird dabei die bisher berechneten Integrationsschritte, das Ende ist je nach verwendeter Fehlergrenze in der Nähe des Produktes aller Integrationsschrittzahlen. Bei der Verwendung einer relativ großen Fehlergrenze wird die Integration in einem größeren Raster durchgeführt, was die Rechnung wesentlich beschleunigt.

Die Ergebnisse werden auf dem Bildschirm angezeigt und auch auf dem Drucker ausgedruckt. Das Programm erwartet einen angeschlossenen und auf "on-line" geschalteten Drucker. Es werden auch die verwendeten Verteilungen zur Kontrolle ausgegeben. Es empfiehlt sich, zur Sicherheit die Lage der Maxima der Verteilungen zu kontrollieren (in den ersten Versionen dieses Programms ergaben sich hier die größten Schwierigkeiten der Definition der Bezugspunkte).

Um ein Meßergebnis zu korrigieren, muß die Matrix **M** invertiert werden und auf die Meßergebnisse angewendet werden. Dies geschieht auf der Nova durch Aufrufen des Programms "KORR" (welches das Direktory NN verwendet). Dieses Programm fragt nach der Matrix **M**, den Namen der drei Meßfiles und deren relativen Intensitäten (z.B. Sweepzahlen). Hat man nur in zwei Richtungen gemessen, so verwendet man den mittleren Meßfile als "Dummy". Das Programm erstellt eine Datei, deren erste drei Datensätze aus den Meßfiles, und die Datensätze 4 bis 6 aus den korrigierten Spektren bestehen. (Die weiteren Datensätze sind ebenso wie der vom Programm verlangte Parameter "alpha" von keiner allgemeinen Bedeutung. Es kann hier ein zusätzlicher nicht-orientierter Anteil berücksichtigt werden, und es wird ein weiteres Spektrum gemäß $(a_t + c_t) - b_t \approx c_t$ erzeugt.) Die Rolle einer richtigen Normierung der Spektren vor der Korrektur ist nicht zu unterschätzen. Daher empfiehlt sich eine Korrektur vor, und nach einem Untergrundabzug bzw. mit geringfügig variierten Normierungen zur Abschätzung der dadurch entstehenden Fehler. Zu diesem Zweck kann die zuletzt verwendete Matrix **M** wieder eingelesen werden (dazu dient die erste Abfrage beim Aufruf des Programms "KORR").

Hier folgt nun noch das Listing des Programms:

```

DIM Lauf%(4)
DIM Lauf1was1%(20),Modulo%(20),Anzahl%(20),Wert!(20),Wowert!(20),Fehler!(20)
DIM Kxwert!(501),Kywert!(501),Drehwert!(201),Kippwert!(201)
DIM Kxgewicht!(501),Kygewicht!(501),Drehgewicht!(181),Kippgewicht!(45)
DIM W!(3,3,3),R!(3,4)
DIM Dat!(501),Qabs!(501)
DIM Xtald2!(3)
DIM Xtal!(3,3)
DIM Xtalbetrag2!(3)
DIM K!(3),Q!(3)
Version$ = " 4.5.91,8:00 version 4.0"
LPRINT Version$
Null! = 1E-15
Startwerte
Hauptmenue
END
'-----
DEF PROC Hauptprogramm
  Rechencount%L = 0
  CLS
  Zahlanzeige
  Was% = 4
  Anzahl%(0) = Kxzahl%
  Anzahl%(1) = Kyzahl%
  Anzahl%(2) = Drehwinkelgradzahl%
  Anzahl%(3) = Kippwinkelgradzahl%
  Feldersetzen
  Integral
  Parameterdrucken
  Anzeigen
RETURN
'-----
DEF PROC Integral
  IF Was% = 0 THEN ' Gewichte wegen kx,ky und Strahl ausrechnen
    Rechnen
  ELSE
    Was% = Was% - 1
    IF Anzahl%(Was%) > 5 THEN
      Schleife(1)
      Schleife(3)
      FOR X% = 1 TO 3
        Fehler!(X%) = ABS(W!(X%,1,Was%) - W!(X%,3,Was%)) /
ABS(W!(X%,1,Was%) + W!(X%,3,Was%)) + Null!
      NEXT X%
      IF Fehler!(1) + Fehler!(2) + Fehler!(3) < Fehlergrenze! THEN
        ' das reicht schon, extrapolieren
        IF Extra% = 1 THEN
          FOR X% = 1 TO 3
            R!(X%,Was% + 1) = (W!(X%,1,Was%) + 2.*W!(X%,3,Was%)) / 3.
          NEXT X%
        ELSE
          FOR X% = 1 TO 3
            R!(X%,Was% + 1) = (W!(X%,1,Was%) + W!(X%,3,Was%)) / 2.
          NEXT X%
        ENDIF
        ' das ist alles fertig hier drin
      ELSE
        Schleife(2)
        Schleife(0)
    ENDIF
  ENDIF

```

```

'das muss reichen, extrapolieren
IF Extra% = 1 THEN
  FOR X% = 1 TO 3

R!(X%, Was% + 1) = (W!(X%, 1, Was%) + W!(X%, 3, Was%) + 2. *(W!(X%, 2, Was%) + W!(X%, 0, Was%)))/
6.
  NEXT X%
ELSE
  FOR X% = 1 TO 3

R!(X%, Was% + 1) = (W!(X%, 1, Was%) + W!(X%, 3, Was%) + W!(X%, 2, Was%) + W!(X%, 0, Was%))/4.
  NEXT X%
ENDIF
'das ist alles fertig hier drin
ENDIF
ELSE 'anzahl = 1, 2, 3, 4, 5
  FOR X% = 1 TO 3
    W!(X%, 0, Was%) = 0.
  NEXT X%
  FOR Lauf2% = 1 TO Anzahl%(Was%)
    Lauf%(Was%) = Lauf2%
  Integral
  Lauf2% = Lauf%(Was%)
  FOR X% = 1 TO 3
    W!(X%, 0, Was%) = W!(X%, 0, Was%) + 2. *R!(X%, Was%)
  NEXT X%
  NEXT Lauf2%
  FOR X% = 1 TO 3
    R!(X%, Was% + 1) = W!(X%, 0, Was%)
  NEXT X%
  ENDIF 'anzahl > 5
  Was% = Was% + 1
  ENDIF ' von if was% = 0
RETURN
'-----
DEF PROC Schleife(Modulo%(Was%))
  FOR X% = 1 TO 3
    W!(X%, Modulo%(Was%), Was%) = 0.
  NEXT X%
  '
  IF Modulo%(Was%) = 1 THEN
    Lauf%(Was%) = 1
    Integral
    FOR X% = 1 TO 3
      W!(X%, Modulo%(Was%), Was%) = W!(X%, Modulo%(Was%), Was%) + 2. *R!(X%, Was%)
    NEXT X%
  ENDIF
  IF Modulo%(Was%) = 2 THEN
    Lauf%(Was%) = 2
    Integral
    FOR X% = 1 TO 3
      W!(X%, Modulo%(Was%), Was%) = W!(X%, Modulo%(Was%), Was%) + 3. *R!(X%, Was%)
    NEXT X%
  ENDIF
  'bei 3 wird erst das dritte (regulaer) genommen
  IF Modulo%(Was%) = 0 THEN
    Lauf%(Was%) = 1
    Integral
    FOR X% = 1 TO 3
      W!(X%, Modulo%(Was%), Was%) = W!(X%, Modulo%(Was%), Was%) + R!(X%, Was%)
    NEXT X%
  ENDIF

```

```

ENDIF
'
' das waren die ersten letzten Punkte, jetzt der Regelfall
'
FOR Lauf1was% = 4 TO Anzahl%(Was%)-1 STEP 4
  Lauf1was1%(Was%) = Lauf1was%
  IF (Modulo%(Was%) = 1) THEN
    Lauf%(Was%) = 1 + Lauf1was%
  ENDIF
  IF (Modulo%(Was%) = 2) THEN
    Lauf%(Was%) = 2 + Lauf1was%
  ENDIF
  IF (Modulo%(Was%) = 3) THEN
    Lauf%(Was%) = 3 + Lauf1was%-4
  ENDIF
  IF (Modulo%(Was%) = 0) THEN
    Lauf%(Was%) = Lauf1was%
  ENDIF
  IF Lauf%(Was%) < (Anzahl%(Was%)-1) THEN
    Integral
    FOR X% = 1 TO 3
      W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) = W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) + 3.*R!(X%,Was%)
    NEXT X%
  ENDIF
  Lauf1was% = Lauf1was1%(Was%)
NEXT Lauf1was%
'
' so, das war der regelfall, jetzt die letzten
'
IF (Anzahl%(Was%) MOD 4) = Modulo%(Was%) THEN
  Lauf%(Was%) = Anzahl%(Was%)
  Integral
  FOR X% = 1 TO 3
    W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) = W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) + 2.*R!(X%,Was%)
  NEXT X%
ENDIF
IF ((Anzahl%(Was%) + 1) MOD 4) = Modulo%(Was%) THEN
  Lauf%(Was%) = Anzahl%(Was%)
  Integral
  FOR X% = 1 TO 3
    W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) = W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) + R!(X%,Was%)
  NEXT X%
ENDIF
' bei + 2 gibts nichts
IF ((Anzahl%(Was%) + 3) MOD 4) = Modulo%(Was%) THEN
  Lauf%(Was%) = Anzahl%(Was%)-1
  Integral
  FOR X% = 1 TO 3
    W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) = W!(X%,Modulo%(Was%),Was%) + 3.*R!(X%,Was%)
  NEXT X%
ENDIF
RETURN
'-----
DEF PROC Feldersetzen
'
IF Anzahl%(3) > 1 THEN
  FOR Lauf3% = 1 TO Anzahl%(3)
    Kippwert!(Lauf3%) = (Kippwinkelgradmin! + (Lauf3%-
1.)*Kippwinkelgradstep! + Messkippwinkelgrad!-Probenkippwinkelgrad!)* PI /180.'relativ zu
xtalachsen
  NEXT Lauf3%

```

```

ELSE
  Kippwert!(1) = ((Kippwinkelgradmin! + Kippwinkelgradmax!) * .5 + Messkipwinkelgrad! -
  Probenkipwinkelgrad!) * PI / 180. 'relativ zu xtalachsen
ENDIF
'

IF Anzahl%(2) > 1 THEN
  FOR Lauf2% = 1 TO Anzahl%(2)
    Drehwert!(Lauf2%) = (Drehwinkelgradmin! + (Lauf2% -
1.) * Drehwinkelgradstep! + Messdrehwinkelgrad! - Probendrehwinkelgrad!) * PI / 180. 'relativ zu
xtalachsen
  NEXT Lauf2%
ELSE
  Drehwert!(1) = ((Drehwinkelgradmin! + Drehwinkelgradmax!) * .5 + Messdrehwinkelgrad! -
Probendrehwinkelgrad!) * PI / 180. 'relativ zu xtalachsen
ENDIF
'

IF Anzahl%(1) > 1 THEN
  FOR Lauf1% = 1 TO Anzahl%(1)
    Kywert!(Lauf1%) = Q!(2) + Kymin! + (Lauf1% - 1.) * Kystep!
  NEXT Lauf1%
ELSE
  Kywert!(1) = Q!(2) + (Kymin! + Kymax!) * .5
ENDIF
'

IF Anzahl%(0) > 1 THEN
  FOR Lauf0% = 1 TO Anzahl%(0)
    Kxwert!(Lauf0%) = Q!(1) + Kxmin! + (Lauf0% - 1.) * Kxstep!
  NEXT Lauf0%
ELSE
  Kxwert!(1) = Q!(1) + (Kxmin! + Kxmax!) * .5
ENDIF
'

RETURN
'-----
DEF PROC Rechnen
  K!(1) = Kxwert!(Lauf%(0))
  K!(2) = Kywert!(Lauf%(1))
  K!(3) = Kz!
  Drehwinkelrad! = Drehwert!(Lauf%(2))
  Kippwinkelrad! = Kippwert!(Lauf%(3))
  Xtal!(1,1) = COS(Drehwinkelrad!)
  Xtal!(1,2) = SIN(Drehwinkelrad!) * SIN(Kippwinkelrad!)
  Xtal!(1,3) = SIN(Drehwinkelrad!) * COS(Kippwinkelrad!)
  Xtal!(2,1) = 0.
  Xtal!(2,2) = COS(Kippwinkelrad!)
  Xtal!(2,3) = (-1.) * SIN(Kippwinkelrad!)
  Xtal!(3,1) = (-1.) * SIN(Drehwinkelrad!)
  Xtal!(3,2) = COS(Drehwinkelrad!) * SIN(Kippwinkelrad!)
  Xtal!(3,3) = COS(Drehwinkelrad!) * COS(Kippwinkelrad!)
'

  Kxkykzgewicht! = 1. / (K!(1) * K!(1) + K!(2) * K!(2) + Kz! * Kz! + Null!)
  Nngewicht! = 1
  IF (K!(1) - Q!(1))^2 + (K!(2) - Q!(2))^2 > Nnkmax! * Nnkmax! THEN
    Nngewicht! = 0
    PRINT @(1,1), K!(1), K!(2)
  ENDIF

Gewicht! = Kxkykzgewicht! * Kxgewicht!(Lauf%(0)) * Kygewicht!(Lauf%(1)) * Drehgewicht!(Lauf%(2)
) * Kippgewicht!(Lauf%(3))
FOR X% = 1 TO 3
  Suma! = Null!

```

```

FOR I%= 1 TO 3
  Suma! = Suma! + K!(I%)*Xtal!(X%,I%)
NEXT I%
R!(X%,0) = Suma!*Suma!*Kxkykzgewicht!*Gewicht!*Nngewicht!
NEXT X%
' PRINT @(1,1), USING "#####.#####",R!(1,0) + R!(2,0) + R!(3,0);
' PRINT @(2,1), USING "#####.#####",R!(1,1) + R!(2,1) + R!(3,1);
' PRINT @(3,1), USING "#####.#####",R!(1,2) + R!(2,2) + R!(3,2);
'PRINT @(4,1), USING "#####.#####",R!(1,3) + R!(2,3) + R!(3,3);
' PRINT @(5,1), USING "#####.###",K!(1);
'PRINT @(6,1), USING "#####.###",K!(2);
' PRINT @(7,1), USING "#####.###",Kz!;
'PRINT @(8,1), USING "#####",Lauf%(2);
'PRINT @(9,1), USING "#####",Lauf%(3);
'LPRINT Kx!,Ky!,Gewicht!,R!(1,0),R!(2,0),R!(3,0)
Rechencount%L = Rechencount%L + 1
PRINT @(10,1), USING "#####",Rechencount%L;
RETURN
'-----
DEF PROC Parameterdrucken
IF Hauptmenue% = 7 THEN
I% = 1 + (Anzahl%(0)-1)/2
LPRINT " bei kx = ",Kxwert!(I%)," <--> ",Kxgewicht!(I%)," Gewicht";
I% = 1 + (Anzahl%(1)-1)/2
LPRINT " bei ky = ",Kywert!(I%)," <--> ",Kygewicht!(I%)," Gewicht"
ELSE
LPRINT
FOR I% = 1 TO Anzahl%(0)'STEP (Anzahl%(0)-1)/2
LPRINT " bei kx = ",Kxwert!(I%)," <--> ",Kxgewicht!(I%)," Gewicht";
NEXT I%
LPRINT
FOR I% = 1 TO Anzahl%(1)'STEP (Anzahl%(1)-1)/2
LPRINT " bei ky = ",Kywert!(I%)," <--> ",Kygewicht!(I%)," Gewicht"
NEXT I%
LPRINT
FOR I% = 1 TO Anzahl%(2)
LPRINT " beim Drehwinkel ",Drehwert!(I%)*180/PI," <--> ",Drehgewicht!(I%)," Gewicht"
NEXT I%
LPRINT
FOR I% = 1 TO Anzahl%(3)
LPRINT " beim Kippwinkel ",Kippwert!(I%)*180/PI," <--> ",Kippgewicht!(I%)," Gewicht"
NEXT I%
LPRINT
ENDIF
RETURN
'-----
DEF PROC Anzeigen
Ta! = R!(1,4)
Tb! = R!(2,4)
Tc! = R!(3,4)
Tabc! = Ta! + Tb! + Tc! + Null!
Intensitaet! = Tabc!
PRINT Ta!/Tabc!,Tb!/Tabc!,Tc!/Tabc!,Tabc!
LPRINT "a,b,c,I : ";Ta!/Tabc!,Tb!/Tabc!,Tc!/Tabc!,Tabc!;
'LPRINT "-----"
' LPRINT USING "-###.#",Breitefaktor!;
' LPRINT USING "#####",Kzahl%;
' LPRINT USING "-###.#",Breitefaktor!;
' LPRINT USING "#####",Kzahl%;
IF Qxform% = -1 THEN PRINT "Kx : ";Qxbreitedatei$;
IF Qxform% = -1 THEN LPRINT "Kx : ";Qxbreitedatei$;

```

```

IF Qxform% > -1 THEN PRINT "Kx : "; Qxbreiteart$; ", "; Bkx!;
IF Qxform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Kxmax!-Kxmin!;
IF Qxform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Kxzahl!;
IF Qxform% > -1 THEN LPRINT "Kx : "; Qxbreiteart$; ", "; Bkx!;
IF Qxform% > -1 THEN LPRINT USING "-###.###", Kxmax!-Kxmin!;
IF Qxform% > -1 THEN LPRINT USING "-###.###", Kxzahl!;
IF Qyform% = -1 THEN PRINT "Ky : "; Qybreitedatei$;
IF Qyform% = -1 THEN LPRINT "Ky : "; Qybreitedatei$;
IF Qyform% > -1 THEN PRINT "Ky : "; Qybreiteart$; ", "; Bky!;
IF Qyform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Kymax!-Kymin!;
IF Qyform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Kyzahl!;
IF Qyform% > -1 THEN LPRINT "Ky : "; Qybreiteart$; ", "; Bky!;
IF Qyform% > -1 THEN LPRINT USING "-###.###", Kymax!-Kymin!;
IF Qyform% > -1 THEN LPRINT USING "-###.###", Kyzahl!;
IF Drehform% = -1 THEN PRINT "dreh : "; Drehbreitedatei$;
IF Drehform% > -1 THEN PRINT "dreh : "; Drehbreiteart$; ", "; Bdreh!;
IF Drehform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Drehwinkelgradmax!-
Drehwinkelgradmin!;
IF Drehform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Drehzahl!;
IF Kippform% = -1 THEN PRINT "kipp : "; Kippbreitedatei$;
IF Kippform% > -1 THEN PRINT "kipp : "; Kippbreiteart$; ", "; Bkipp!;
IF Kippform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Kippwinkelgradmax!-
Kippwinkelgradmin!;
IF Kippform% > -1 THEN PRINT USING "-###.###", Kippzahl!;
'LPRINT USING "Hochspannung HV : -###.# keV", Hv!
'LPRINT USING "Energieverlust E: -###.# eV", Enver!
'LPRINT USING "Impulsübertrag qabs: -##.##### reziproke Angström", Qabs!
'LPRINT USING "Azimutwinkel A: -###.# Grad", Winkelgrad!
LPRINT USING "E: -###.# eV", Enver!;
LPRINT USING "qabs: -##.##### ", Qabs!;
LPRINT USING "Azi: -###.# Grad", Winkelgrad!
'LPRINT "Ergebnis: Anteile in die Kristallrichtungen:"
'LPRINT USING "a: -##### ", Ta!/Tabc!;
'LPRINT USING "b: -##### ", Tb!/Tabc!;
'LPRINT USING "c: -##### ", Tc!/Tabc!
'LPRINT " Die Gesamtintensität (in festen, willkürlichen Einheiten, die von den gewählten
Numerikparametern abhängen) war "
'LPRINT USING "I: -#####", Intensitaet!
'LPRINT USING "Der Probendrehwinkel war -###.# Grad", Probendrehwinkelgrad!
'LPRINT USING "Der Probenkippwinkel war -###.# Grad", Probenkippwinkelgrad!
'LPRINT USING "Der Drehwinkel des Probenhalters md: -###.# Grad", Messdrehwinkelgrad!
'LPRINT USING "Der Kippwinkel des Probenhalters mk: -###.# Grad", Messkippwinkelgrad!
LPRINT USING "Probendreh -###.# Grad", Probendrehwinkelgrad!;
LPRINT USING "Probenkipp -###.# Grad", Probenkippwinkelgrad!;
LPRINT USING "Dreh md: -###.# Grad", Messdrehwinkelgrad!;
LPRINT USING "Kipp mk: -###.# Grad", Messkippwinkelgrad!;
IF Extra% = 1 THEN
'LPRINT USING "-##### Rechenschritte mit Extrapolation "; Rechencount
LPRINT USING "-##### schritte mit Extra "; Rechencount%L
ELSE
'LPRINT USING "-##### Rechenschritte ohne Extrapolation "; Rechencount; ""
LPRINT USING "-##### schritte ohne Extra "; Rechencount%L; ""
ENDIF
'LPRINT USING "pk: -###.#", Probenkippwinkelgrad!;
'LPRINT USING "mk: -###.#", Messkippwinkelgrad!;
LPRINT "-----"
'PRINT " Bitte Return drücken "
'LPRINT CHR$(12)
'INPUT Weg$
RETURN

```



```

-----
DEF PROC Zwischenanzeige
' die anteile stehen in r!(was%,0..1)
Ta! = R!(Was%,1)
Tb! = R!(Was%,2)
Tc! = R!(Was%,3)
Tabc! = Ta! + Tb! + Tc!
PRINT Ta!/Tabc!,Tb!/Tabc!,Tc!/Tabc!,Tabc!
RETURN
-----

```

```

DEF PROC Dateilesen(Krichtung%)
Pfad$ = "a:\*.*)"
Datei$ = "ncoea271.da"
Flag% = 999
MOUSEON
FILESELECT (Pfad$,Datei$,Flag%)
MOUSEOFF
Volldatei$ = LEFT$(Pfad$, LEN(Pfad$)- INSTR( MIRROR$(Pfad$) + "\",\"")) + "\" + Datei$
IF Flag% = 1 THEN
OPEN "i",5,Volldatei$
PRINT "Atari-Datei :";Volldatei$
INPUT #5,A$
PRINT "Dateiname :";A$
INPUT #5,A$
PRINT "innerer Name :";A$
FOR Iweg%L = 1 TO 18
INPUT #5,Ndsat%L
NEXT Iweg%L
INPUT #5,Ndsat%
PRINT "Datensaeetze :";Ndsat%

INPUT #5,Weg%
INPUT #5,Nstep%
PRINT "Punktezahl :";Nstep%
INPUT #5,Weg!'istep
INPUT #5,Weg!'messzeit
INPUT #5,Weg!'sweepzahl
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
FOR Iweg%L = 1 TO 77
INPUT #5,Weg!'?
NEXT Iweg%L
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'drehwinkelgrad
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Weg!'?
INPUT #5,Qabsmin!'qabsmin
INPUT #5,Qabsmax!'qabsmax
INPUT #5,Weg!'temperatur
INPUT #5,Azimutanfang!'azimutwinkel anfang
PRINT " azimut anfang :";Azimutanfang!
INPUT #5,Azimutende!'azimutwinkel ende
PRINT " azimut ende :";Azimutende%L
REPEAT
INPUT #5,Weg$'#####die Daten kommen
UNTIL Weg$ = "#####die Daten kommen"

```

```

PRINT " jeden wievielten Punkt einlesen (1) ";
INPUT Auslassen%
PRINT " welchen der ",Ndsat%," Datensaeetze einlesen ? ";
INPUT Solldatensatz%
FOR Idatensatz% = 1 TO Solldatensatz%-1
  FOR Ii% = 1 TO Nstep%
    INPUT #5,Weg!
  NEXT Ii%
  PRINT "Datensatz ";Idatensatz%;" vorgespult"
NEXT Idatensatz%
Min! = 1E + 80
Max! = -10000.
Iil% = 0
FOR Ii% = 1 TO Nstep%
  IF ((Ii%-1) MOD Auslassen%) = 0 THEN
    Iil% = Iil% + 1
    INPUT #5,Dat!(Iil%)
    Qabs!(Iil%) = Qabsmin! + (Qabsmax!-Qabsmin!)*(Ii%-1)/(Nstep%-1)
    Min! = MIN(Min!,Dat!(Iil%))
    Max! = MAX(Max!,Dat!(Iil%))
    PRINT @(10,1);"Daten ";Iil%,Ii%;" --- ";Dat!(Iil%);", qabs = ";Qabs!(Iil%);"      "
  ELSE
    INPUT #5,Weg!
  ENDIF
NEXT Ii%
PRINT "Datensatz ";Solldatensatz%;" gelesen ( ";Iil%;" Daten ), ( Bereich : ";Min!;" ... ";Max!;" )"
Min! = 1E + 80
Max! = -10000.
PRINT " Wieviel Untergrund abziehen (0) ";
INPUT Untergrund!
FOR Ii% = 1 TO Iil%
  Dat!(Ii%) = Dat!(Ii%)-Untergrund!
  Min! = MIN(Min!,Dat!(Ii%))
  Max! = MAX(Max!,Dat!(Ii%))
  PRINT @(15,1);"Daten ";Ii%;" --- ";Dat!(Ii%);"      "
NEXT Ii%
PRINT "Durch welchen Faktor teilen ( Bereich : ";Min!;" ... ";Max!;" )"
INPUT Faktor!
FOR Ii% = 1 TO Iil%
  IF Krichtung% = 0 THEN 'kx
    Kxgewicht!(Ii%) = Dat!(Ii%)/Faktor!
  ELSE 'ky
    IF Krichtung% = 1 THEN
      Kygewicht!(Ii%) = Dat!(Ii%)/Faktor!
    ELSE
      IF Krichtung% = 2 THEN 'dreh
        Drehgewicht!(Ii%) = Dat!(Ii%)/Faktor!
      ELSE 'kipp
        Kippgewicht!(Ii%) = Dat!(Ii%)/Faktor!
      ENDIF 'dreh
    ENDIF 'ky
  ENDIF 'kx
  PRINT @(20,1);"Daten ";Ii%;" --- ";Dat!(Ii%);"      "
NEXT Ii%
CLOSE 5
ELSE
  PRINT "abbruch"
  ' FORM__ALERT (1,"[3][Die Dateiauswahl|GING SCHIEF]")
ENDIF
RETURN

```

```

'-----
DEF PROC Dateierstellen
Pfad$ = "a:\*.*"
Datei$ = "ncoea271.da"
Flag% = 999
MOUSEON
FILESELECT (Pfad$,Datei$,Flag%)
MOUSEOFF
Volldatei$ = LEFT$(Pfad$, LEN(Pfad$)- INSTR( MIRROR$(Pfad$) + "\", "\")) + "\" + Datei$
IF Flag% = 1 THEN
  OPEN "o",5,Volldatei$
  PRINT "Atari-Datei  :";Volldatei$
  PRINT #5,Volldatei$
  PRINT #5,Datei$
  FOR I% = 1 TO 2
    PRINT #5,0
  NEXT I%
  INPUT "Punktezahl nstep";Nstep%
  PRINT #5,Nstep%
  FOR I% = 1 TO 15
    PRINT #5,0
  NEXT I%
  INPUT "minimal-wert";Wertmin!
  INPUT "maximal-wert";Wertmax!
  PRINT #5,Wertmin!
  PRINT #5,Wertmax!
  PRINT #5,0
  PRINT #5,0
  PRINT #5,0
  PRINT #5,"### ##die Daten kommen (von Hand)"
  FOR I% = 1 TO Nstep%
    Wowert!(I%) = Wertmin! + (I%-1)*(Wertmax!-Wertmin!)/(Nstep%-1. + Null!)
    PRINT "Eingabe des ";I%;" -ten Punktes bei ";Wowert!(I%);" : ";
    INPUT Wert!(I%)
    PRINT #5,Wert!(I%)
  NEXT I%
  CLOSE 5
ELSE
  PRINT "abbruch"
  ' FORM__ALERT (1,"[3][Die Dateiauswahl|GING SCHIEF]")
ENDIF
RETURN

```

```

'-----
DEF PROC Startwerte
Hv! = 170.
Enver! = 530.
Kz! = (.8929-(Hv!-110.)*2.08833D-3)*Enver!/1000.
Kx! = 0.:Ky! = 0.
K!(1) = Kx!:K!(2) = Ky!:K!(3) = Kz!
Q!(1) = 0.:Q!(2) = 0.
Bkx! = .3:Bky! = .3:Bdreh! = 31.:Bkipp! = 0.
Qabs! = 0.
Winkelgrad! = 0.
Kxzah!% = 1:Kyzah!% = 1:Drehwinkelgradzah!% = 1:Kippwinkelgradzah!% = 1
Probendrehwinkelgrad! = 90.
Probenkippwinkelgrad! = 0.
Messdrehwinkelgrad! = 90.
Messkippwinkelgrad! = 0.
Qxform% = -2:Qxbreiteart$ = "Unsinn "
Qyform% = -2:Qybreiteart$ = "Unsinn "
Drehform% = -2:Drehbreiteart$ = "Unsinn "

```



```

IF Numerikparameter%=4 THEN
  INPUT "nnkmax (z.B. = 0.5 oder 10)";Nnkmax!
ENDIF

```

```

UNTIL Numerikparameter%=0
RETURN

```

```

-----
DEF PROC Dateiauskurve(Dwas%,Form%)

```

```

  IF Back%=1 THEN

```

```

    Ipl%=61

```

```

    Bfaktor!=10

```

```

    IF Form%=0 THEN

```

```

      Ipl%=41

```

```

      Bfaktor!=2

```

```

    ENDIF

```

```

  ELSE

```

```

    PRINT "wieviele Punkte sollen es sein (ungerade Anzahl) "

```

```

    INPUT Ipl%

```

```

    PRINT "wievielfache Halbwertsbreite nach rechts/links ";

```

```

    IF Form%=0 THEN PRINT "(2) "; ELSE : PRINT "(4) ";

```

```

    INPUT Bfaktor!

```

```

  ENDIF

```

```

  IF Dwas%=0 THEN

```

```

    Kxmin!=(-1.)*Bfaktor!*Bkx!+Q!(1)

```

```

    Kxmax!=Bfaktor!*Bkx!+Q!(1)

```

```

    Kxzah!%=Ipl%

```

```

    Kxstep!=(Kxmax!-Kxmin!)/(Kxzah!%-1.+Null!)

```

```

    "Zahlanzeige

```

```

    FOR Ip%=1 TO Ipl%

```

```

      IF Ipl%>1 THEN

```

```

        Kx!=Kxmin!+(Ip%-1)*Kxstep!

```

```

        IF Form%=0 THEN 'Gauss

```

```

          Kxgewicht!(Ip%)=EXP((-1.)*Kx!*Kx!*.6931*4./(Bkx!*Bkx!+Null!))

```

```

        ELSE 'form%=1 Lorentz

```

```

          Kxgewicht!(Ip%)=1./(1.+4.*Kx!*Kx!/(Bkx!*Bkx!+Null!))

```

```

        ENDIF

```

```

      ELSE

```

```

        Kxgewicht!(1)=1.

```

```

      ENDIF

```

```

    NEXT Ip%

```

```

  ENDIF

```

```

  IF Dwas%=1 THEN

```

```

    Kymin!=(-1.)*Bfaktor!*Bky!+Q!(2)

```

```

    Kymax!=Bfaktor!*Bky!+Q!(2)

```

```

    Kyzah!%=Ipl%

```

```

    Kystep!=(Kymax!-Kymin!)/(Kyzah!%-1.+Null!)

```

```

    "Zahlanzeige

```

```

    FOR Ip%=1 TO Ipl%

```

```

      IF Ipl%>1 THEN

```

```

        Ky!=Kymin!+(Ip%-1)*Kystep!

```

```

        IF Form%=0 THEN 'Gauss

```

```

          Kygewicht!(Ip%)=EXP((-1.)*Ky!*Ky!*.6931*4./(Bky!*Bky!+Null!))

```

```

        ELSE 'form%=1 Lorentz

```

```

          Kygewicht!(Ip%)=1./(1.+4.*Ky!*Ky!/(Bky!*Bky!+Null!))

```

```

        ENDIF

```

```

      ELSE

```

```

        Kygewicht!(1)=1.

```

```

      ENDIF

```

```

    NEXT Ip%

```

```

  ENDIF

```

```

  IF Dwas%=2 THEN

```

```

Drehwinkelgradmin! = (-1.) * Bfaktor! * Bdreh!
Drehwinkelgradmax! = Bfaktor! * Bdreh!
Drehwinkelgradzahl% = Ipl%
Drehwinkelgradstep! = (Drehwinkelgradmax! - Drehwinkelgradmin!) / (Drehwinkelgradzahl% -
1. + Null!)
'Zahlanzeige
FOR Ip% = 1 TO Ipl%
  IF Ip% > 1 THEN
    Drehwinkelgrad! = Drehwinkelgradmin! + (Ip% - 1) * Drehwinkelgradstep! ' Relativwinkel
zwischen optimaler xtal und verteilter xtalposition
    IF Form% = 0 THEN 'Gauss
      Drehgewicht!(Ip%) = EXP((-
1.) * Drehwinkelgrad! * Drehwinkelgrad! * .6931 * 4. / (Bdreh! * Bdreh! + Null!))
    ELSE 'form% = 1 Lorentz
      Drehgewicht!(Ip%) = 1. / (1. + 4. * Drehwinkelgrad! * Drehwinkelgrad! / (Bdreh! * Bdreh! + Null!))
    ENDIF
  ELSE
    Drehgewicht!(1) = 1.
  ENDIF
  'LPRINT "dreh", Ip%, Drehgewicht!(Ip%)
NEXT Ip%
ENDIF
IF Dwas% = 3 THEN
  Kippwinkelgradmin! = (-1.) * Bfaktor! * Bkipp!
  Kippwinkelgradmax! = Bfaktor! * Bkipp!
  Kippwinkelgradzahl% = Ipl%
  Kippwinkelgradstep! = (Kippwinkelgradmax! - Kippwinkelgradmin!) / (Kippwinkelgradzahl% -
1. + Null!)
  'Zahlanzeige
  FOR Ip% = 1 TO Ipl%
    IF Ip% > 1 THEN
      Kippwinkelgrad! = Kippwinkelgradmin! + (Ip% - 1) * Kippwinkelgradstep!
      IF Form% = 0 THEN 'Gauss
        Kippgewicht!(Ip%) = EXP((-
1.) * Kippwinkelgrad! * Kippwinkelgrad! * .6931 * 4. / (Bkipp! * Bkipp! + Null!))
      ELSE 'form% = 1 Lorentz
        Kippgewicht!(Ip%) = 1. / (1. + 4. * Kippwinkelgrad! * Kippwinkelgrad! / (Bkipp! * Bkipp! + Null!))
      ENDIF
    ELSE
      Kippgewicht!(1) = 1.
    ENDIF
  NEXT Ip%
ENDIF
RETURN
'-----
DEF PROC Zahlanzeige
  'LPRINT
  'LPRINT " kx  min,max,zahl,step,kx ", Kxmin!, Kxmax!, Kxzahl%, Kxstep!, Kx!
  'LPRINT " ky  min,max,zahl,step,ky ", Kymin!, Kymax!, Kyzahl%, Kystep!, Ky!
  'LPRINT " dreh
min,max,zahl,step,dreh", Drehwinkelgradmin!, Drehwinkelgradmax!, Drehwinkelgradzahl%, Dreh
winkelgradstep!, Drehwinkelgrad!
  'LPRINT " kipp
min,max,zahl,step,kipp", Kippwinkelgradmin!, Kippwinkelgradmax!, Kippwinkelgradzahl%, Kipp
winkelgradstep!, Kippwinkelgrad!
  'LPRINT
RETURN
'-----
DEF PROC Spektrometerparameter
REPEAT
  REPEAT

```



```

IF Drehform% > -1 THEN PRINT " * im Dreh: ";Drehbreiteart$;" - Kurve , Halbwertsbreite =
";Bdreh!;" Grad"
IF Drehform% = -2 THEN PRINT " * im Dreh: noch nichts definiert"
PRINT " *
PRINT " * 6 von Kipp-Datei einlesen ( auf Atari - Diskette )
PRINT " * 7 Kipp-Gaupkurve, Halbwertsbreite eingeben ( ueblich 0 ... 5 Grad ) *"
PRINT " * 8 Kipp-Lorentzkurve, Halbwertsbreite eingeben ( ueblich 0 ... 5 Grad ) *"
IF Kippform% = -2 THEN PRINT " * im Kipp: noch nichts definiert"
IF Kippform% = -1 THEN PRINT " * Einlesen aus einer ";Kippbreiteart$;" namens
";Kippbreitedatei$
IF Kippform% > -1 THEN PRINT " * im Kipp: ";Kippbreiteart$;" - Kurve , Halbwertsbreite =
";Bkipp!;" Grad"
PRINT " *****"
INPUT " Deine Wahl : ";Kristallparameter%
UNTIL (Kristallparameter% > -1) AND (Kristallparameter% < 9)
IF Kristallparameter% = 1 THEN
PRINT " bitte den Probendrehwinkelgrad angeben, er war ",Probendrehwinkelgrad!
INPUT "- > probendrehwinkelgrad : ";Probendrehwinkelgrad!
ENDIF
IF Kristallparameter% = 2 THEN
PRINT " bitte den Probenkippwinkelgrad angeben, er war ",Probenkippwinkelgrad!
INPUT "- > probenkippwinkelgrad : ";Probenkippwinkelgrad!
ENDIF
IF (Kristallparameter% > 3) AND (Kristallparameter% < 6) THEN
PRINT " bitte die Halbwertsbreite angeben, sie war ",Bdreh!
INPUT "- > Halbwertsbreite : ";Bdreh!
ENDIF
IF (Kristallparameter% > 6) AND (Kristallparameter% < 9) THEN
PRINT " bitte die Halbwertsbreite angeben, sie war ",Bkipp!
INPUT "- > Halbwertsbreite : ";Bkipp!
ENDIF
IF Kristallparameter% = 3 THEN Drehbreiteart$ = "Datei ";Drehform% = -1
IF Kristallparameter% = 4 THEN Drehbreiteart$ = "Gaup ";Drehform% = 0:Dateiauskurve(2,0)
IF Kristallparameter% = 5 THEN
Drehbreiteart$ = "Lorentz":Drehform% = 1:Dateiauskurve(2,1)
IF Kristallparameter% = 6 THEN Kippbreiteart$ = "Datei ";Kippform% = -1
IF Kristallparameter% = 7 THEN Kippbreiteart$ = "Gaup ";Kippform% = 0:Dateiauskurve(3,0)
IF Kristallparameter% = 8 THEN Kippbreiteart$ = "Lorentz":Kippform% = 1:Dateiauskurve(3,1)
IF Kristallparameter% = 3 THEN
CLS
PRINT "einlesen aus einer 'Messdatei' der Drehwinkelverteilung "
Dateilesen(2)' 2 = dreh
Drehwinkelgradzahl% = I!%
Drehwinkelgradmin! = Qabsmin!
Drehwinkelgradmax! = Qabsmax!
Drehwinkelgradstep! = (Qabsmax! - Qabsmin!)/(Drehwinkelgradzahl% - 1. + Null!)
Drehbreitedatei$ = Volldatei$
LPRINT "drehzahl%",Drehwinkelgradzahl%
ENDIF
IF Kristallparameter% = 6 THEN
CLS
PRINT "einlesen aus einer 'Messdatei' der Kippwinkelverteilung "
Dateilesen(3)' 3 = kipp
Kippwinkelgradzahl% = I!%
Kippwinkelgradmin! = Qabsmin!
Kippwinkelgradmax! = Qabsmax!
Kippwinkelgradstep! = (Qabsmax! - Qabsmin!)/(Kippwinkelgradzahl% - 1. + Null!)
Kippbreitedatei$ = Volldatei$
ENDIF
UNTIL Kristallparameter% = 0

```



```
INPUT "-> messkipwinkelgrad : ";Messkipwinkelgrad!  
ENDIF  
UNTIL Einstellungen%=0  
Q!(1)=Qabs!* SIN(Winkelgrad!* PI/180.)  
Q!(2)=Qabs!* COS(Winkelgrad!* PI/180.)  
Q!(3)=0.  
RETURN  
-----
```

Literaturverzeichnis

1. H.K. Onnes: Comm. Leiden Nr. 108, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 11, 168(1908)
2. D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan: Mat. Res. Bull. 8, 777(1973)
3. A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt: Solid State Commun. 17, 27(1975)
4. C. Michel, B. Raveau: Revue de Chimie minerale, t. 21, 407(1984)
5. J.G. Bednorz, K.A. Müller: Z. Phys. B 64, 189(1986)
6. H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. B26, L 123(1987)
7. R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg, R.A. Rietman: Phys. Rev. Lett. 58, 408(1987)
8. C. Politis, J. Geerk, M. Dietrich, B. Obst: Z. Phys. B66, 141(1987)
9. M.K. Wu, J.R. Ashburin, C.J. Torag, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. O. Wang, C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58, 908(1987)
10. R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R.C. Farrow, L.W. Rupp, Jr., A.E. White, K.T. Short, W.F. Peck, Jr., T.Y. Kometani: preprint
11. J. Beille, R. Cabanel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J.L. Tholence, R. Tournier: C.R. Acad. Sc. Paris 304 II, 1097(1987); J. Beille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, O. Laborde, C. Michel, P. Lejay, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J.L. Tholence, R. Tournier: Physica 146B, 307(1987)
12. J.B. Torrance, A. Bezing, A.I. Nazzal, T.C. Huang, S.S.P. Parkin, D.T. Keane, S.J. LaPlaca, P.M. Horn, G.A. Held: Phys. Rev. B40, 8872(1989)
13. D.C. Johnston, S.K. Sinha, A.J. Jakobson, J.M. Newsam: Physica C 153-155, 572(1988)
14. C. Allgeier, J.S. Schilling, Physica C 168, 499(1990)
15. Y. Iye, in "Springer Series in Materials Science", Vol. 11, Ed.: H. Kamimura und A. Oshiyama, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1989, Seite 263
16. S. Horn, J. Cai, S.A. Shaheen, Y. Jeon, M. Croft, C.L. Chang, M.L. denBoer: Phys. Rev. B36, 3895(1987)
17. J.A. Yarmoff, D.R. Clarke, W. Drube, U.O. Karlsson, A. Taleb-Ibrahimi, F.J. Himpsel: Phys. Rev. B36, 3967(1987)
18. J.M. Tranquada, S.M. Heald, A.R. Moodenbaugh: Phys. Rev. B36, 5263(1987)

19. N. Nücker, J. Fink, J.C. Fuggle, P.J. Durham, W.M. Temmerman: Phys. Rev. B37, 5158(1988)
20. A. Bianconi, A. Clozza, A. Congiu Castellano, S. Della Longa, M. De Santis, A. Di Cicco, K. Garg, P. Delogu, A. Gargano, R. Giorgi, P. Lagarde, A.M. Flank, A. Marcelli: Int. J. Mod. Phys. B1, 853 (1987)
21. J. Fink, J. Pflüger, Th. Müller-Heinzerling, N. Nücker, B. Scheerer, H. Romberg, M. Alexander, R. Manzke, T. Buslaps, R. Claessen, M. Skibowski: in "Earlier and recent aspects of superconductivity", Ed.: J.G. Bednorz, K.A. Müller, Springer, Berlin (1990), Seite 377
22. S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura: Physica C 162-164, 1677(1989); N.Y. Ayoub, J.T. Markert, E.A. Early, C.L. Seaman, L.M. Paulius, M.B. Maple, Physica C 165, 469(1990)
23. J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh, Y. Xu: Phys. Rev. Lett. 62, 2751(1989)
24. z.B. M.-H. Whangbo, D.B. Kang, C.C. Torardi: Physica C 158, 371(1989)
25. Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, S. Uchida: bei Phys. Rev. Lett. eingereicht
26. R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, J.J. Krajewski, J.V. Waszczak, R.M. Fleming, W.F. Peck Jr., L.W. Rupp Jr., P. Marsh, A.C.W.P. James, L.F. Schneemeyer: Nature 345, 602(1990)
27. K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha: Phys. Rev. B42, 2051(1990)
28. Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A.I. Nazzal, P. Lacorre, J.B. Torrance, Nature 342, 890(1989)
29. K. Yvon, M. Francois: Z. Phys. B76, 413(1989)
30. R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., L.W. Rupp Jr., Physica C165, 419(1990)
31. Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, S. Uchida: Phys. Rev. B41, 11657(1990)
32. A. Weidinger, Ch. Niedermayer, A. Golnik, R. Simon, E. Recknagel, J.I. Budnick, B. Chamberland, C. Baines: Phys. Rev. Lett. 62, 102(1989); Phys. Rev. Lett. 63, 1188(1989) und D.R. Harshman, G. Aeppli, B. Batlogg, G.P. Espinosa, R.J. Cava, A.S. Cooper, L.W. Rupp, E.J. Ansaldo, D. Ll. Williams: Phys. Rev. Lett. 63, 1187(1989)
33. C.C. Tsuei, A. Gupta, G. Koren: Preprint
34. S. Tanaka: Preprint, bei Physica Scripta eingereicht
35. D. Jerome, W. Kang, S.S.P. Parkin: Preprint
36. M. Oda, Y. Hidaka, M. Suzuki, Y. Enomoto, T. Murakami, K. Yamada, Y. Endoh: Solid State Comm. 67, 257(1988)
37. M. Suzuki: Phys. Rev. B 39, 2312(1989)
38. M. Galfy, E. Zirngiebl: Solid State Comm. 68, 929(1988)

39. Y. Tokura, T. Arima: Preprint, bei Jpn. J. Appl. Phys. eingereicht
40. K.C. Hass: in "Solid State Physics", H. Ehrenreich, D. Turnbull, Ed., Vol. 42, Academic Press, Orlando, 1989, Seite 213
41. L.F. Mattheiss: Phys. Rev. Lett. 58, 1028(1987)
42. G. Mante, R. Claessen, T. Buslaps, S. Harm, R. Manzke, M. Skibowski, J. Fink: Z. Phys. B80, 181(1990)
43. R. Claessen, R. Manzke, H. Carstensen, B. Burandt, T. Buslaps, M. Skibowski, J. Fink: Phys. Rev. B39, 7316(1989)
44. H. Krakauer, W.E. Pickett: Phys. Rev. Lett. 60, 1665(1988)
45. T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, M. Sato, H. Inokuchi: Phys. Rev. B 39, 6636(1989)
46. O. Gunnarson, private Mitteilung;
A. Svane, O. Gunnarson: Phys. Rev. Lett. 65, 1148(1990)
47. V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.I. Mazin: Physica C 156, 717(1988)
48. T.C. Leung, B.N. Harmon: Preprint
49. K. Shiraishi, A. Oshiyama, N. Shima, T. Nakayama, H. Kamimura: Solid State Commun. 66, 629(1988)
50. J.H. de Boer, E.J.W. Verweij, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A 49, 59 (1937);
F. Bloch: Z. Phys. 57, 545(1929); A.H. Wilson: Proc. Roy. Soc. A 133, 458(1931)
51. N.F. Mott: Proc. Phys. Soc. London, Sect. A 62, 416(1949)
52. J. Hubbard: Proc. Roy. Soc. A 281, 401(1964)
53. J. Hubbard: Proc. Roy. Soc. A 277, 237(1964)
54. J. Hubbard: Proc. Roy. Soc. A276, 238(1963)
55. A. Fujimori, F. Minami: Phys. Rev. B30, 957(1984)
56. G.A. Sawatzky, J.W. Allen: Phys. Rev. Lett. 53, 2239(1984)
57. J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen: Phys. Rev. Lett. 55, 418(1985)
58. S. Hufner: Z. Phys. B61, 135(1985)
59. H. Eskes, G.A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. 61, 1415(1988); H. Eskes, L.H. Tjeng, G.A. Sawatzky: Preprint
60. L.H. Tjeng, H. Eskes, G.A. Sawatzky: Preprint; L.H. Tjeng, J. van Elp, P. Kuiper, G.A. Sawatzky: Preprint; M. Schlüter: Preprint; M.S. Hybertsen, M. Schlüter, N.E. Christensen: Phys. Rev. B39, 9028(1989)
61. A.J. Arko, R.S. List, R.J. Bartlett, S.-W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson, C.G. Olson, A.-B. Yang, R. Liu, C. Gu, B.W. Veal, J.Z. Liu, A.P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, J.C. Campuzano, J.E. Schirber, N.D. Shinn: Phys. Rev. B40, 2268(1989)

62. H. Matsuyama, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Kashiwakura, Y. Okabe, S. Sato, N. Kosuki, A. Yagishita, K. Tanaka, H. Fujimoto, H. Inokuchi: Physica C 160, 567(1989)
63. T. Takahashi, Preprint; H. Katayama-Yoshida, T. Takahashi: ISTEC Journal Vol. 2 No. 4 1989, Seite 43
64. J.W. Allen, C.G. Olson, M.B. Maple, J.-S. Kang, L.Z. Liu, J.-H. Park, R.O. Andersen, W.P. Ellis, J.T. Markert, Y. Dalichaouch, R. Liu: Phys. Rev. Lett. 64, 595(1990) und dortige Zitate
65. H. Matsumoto, M. Sasaki, M. Tachiki: Physica C 162-164, 221(1989)
66. A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida: Solid State Comm. 63, 857(1987)
67. A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, M. Sato: Phys. Rev. B40, 7303(1989)
68. H. Namatame, A. Fujimori, Y. Tokura, M. Nakamura, K. Yamaguchi, A. Misu, H. Matsubara, S. Suga, H. Eisaki, T. Ito, H. Takagi, S. Uchida: Phys. Rev. B41, 7205(1990)
69. S. Tajima, S. Tanaka, T. Ido, S. Uchida, in "Proceedings of 2nd International Symposium on Superconductivity", Tsukuba, Japan, Springer
70. H. Matsumoto, M. Sasaki, M. Tachiki: Solid State Commun. 71, 829(1989); A. Fujimori: Phys. Rev. B39, 793 (1989)
71. A. Fujimori: in "Springer Series in Solid State Sciences", Vol. 89 (H. Fukuyama, S. Maekawa, A.P. Malozemoff, Ed.), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1989, Seite 300
72. T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, S. Sato, H. Inokuchi: Nature 334, 691(1988)
73. T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, S. Sato, H. Inokuchi: Phys. Rev. B39, 6636(1989)
74. S. Tajima, preprint; siehe auch /37/
75. siehe z.B. F. Mott, E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-crystalline Materials", 2. Auflage, 1979
76. W.H. Stephan, W. v.d.Linden, P. Horsch: Phys. Rev. B39, 2924(1989)
77. Analog führt die Streuung von extrem hochenergetischen Elektronen ($E_0 \approx 500\,000\,000\text{ eV}$) an Atomkernen zu Energieverlustspektren, aus denen im Modell eines nahezu nicht-wechselwirkenden Fermigas für die Nukleonen z.B. die Fermiwellenzahl $k_F \approx 1.19 \cdot 10^5 \text{ \AA}^{-1}$ im ^{40}Ca -Kern gewonnen werden konnte: A.L. Fetter, J.D. Walecka: "Quantum Theory of many-particle systems", McGraw-Hill, San Francisco, 1971, Seite 194
78. L. Van Hove: Phys. Rev. 95, 249(1954)
79. L.D. Landau, und M. Lifschitz, Quantenmechanik, Bd. 3, S. 161 ff, S. 497 ff. 2. Auflage, Akademie-Verlag Berlin (1965)

80. R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. 12, 570(1987)
81. P.M. Platzmann, P.A. Wolff: Solid State Phys. Suppl. 13, 1(1973)
83. A.L. Fetter: Ann. Phys. 81, 367(1973)
82. J.D. Jackson: Classical electrodynamics, Kapitel 6 (Wiley, New York 1962) bzw. Kapitel 10 (2. Auflage 1982)
84. E.A. Pashitskii: Soviet Physics JETP 28, 1267(1969)
85. J. Ruvalds: Phys. Rev. B 35, 8869 (1987)
86. V.Z. Kresin, H. Morawitz: Phys. Rev. B37, 7854(1988)
87. D. Pines: Can. Journal of Phys. 34, 1379(1956)
88. F. Stern: Phys. Rev. Lett. 18, 546(1967)
89. A.L. Fetter: Ann. Phys. (N.Y.) 88, 1(1974), und Referenzen 10 und 12 von /86/
90. J. Fink: Adv. Electron. Electron Phys. 75, 121(1989)
91. S. Ichimaru: Rev. Mod. Phys. 54, 1017(1982)
92. V.D. Gorobschenko, V.N. Kohn, E.G. Maximov, in "The Dielectric Function of Condensed Systems", Ed. L.V. Keldysh, D.A. Kirzhnits, A.A. Maradudin, Elsevier Science Publishers B.V., 1989 Seite 87 ff
93. U. Eckern: private Mitteilung
94. H. Ehrenreich, M.H. Cohen: Phys. Rev. 115, 786(1959)
95. O. Keski-Rahkonen, M. O. Krause: Atomic Data and Nuclear Data Tables 14, 139 (1974)
96. M.O. Krause: J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 8, 307 (1979)
97. M. Thompson, M.D. Baker, A. Christie, J.F. Tyson: "Auger Electron Spectroscopy", Wiley, New York
98. M.O. Krause, J.H. Oliver: J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 8, 329 (1979);
99. D.F. Mullica, C.K.C. Lok, H.O Perkins, V. Young: Solid State Commun. 52, 775 (1984)
100. C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, M.S. Hybertsen, E.B. Stechel, W.M.C. Foulkes, M. Schlüter, S.-W. Cheong, A.S. Cooper, L.W. Rupp Jr., B. Batlogg, Y.L. Soo, Z.H. Ming, A. Krol, Y.H. Kao: Phys. Rev. Lett. 66, 104(1991)
101. J.C. Fuggle, S.F. Alvarado: Phys. REv. A 22, 1615 (1980)
102. A. Kotani, Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 37, 912(1974);
G.A. Sawatzky: Proceedings for Lake Tahoe Workshop on EELS, 17-22 August 1990 (Preprint)
103. P. Aebi, M. Erbudak, F. Vanini, D.D. Vvedensky, G. Kostorz: Phys. Rev. B41, 11760(1990)

104. J. Daniels, C. von Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, in "Springer Tracts in Modern Physics", Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Vol. 54, Seite 77 (1970)
105. P. Schattschneider, F. Foedermayr, D.S. Su, Scanning Microscopy Suppl. 2, 255(1988)
106. N. Nücker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert, C. Politis, P.J.W. Weijs, J.C. Fuggle: Z. Phys. B67, 9(1987)
107. J.N. Tarascon, L.H. Greene, W.R. McKinnon, G.W. Hull, T.H. Geballe: Science 235,1373(1987)
108. G. Xiao, M.Z. Cieplak, C.L. Chien: Phys. Rev. B 40, 4538(1989)
109. Z.X. Zhao: Physica C 153-155, 1144(1988)
110. H. Romberg, N. Nücker, M. Alexander, J. Fink, D. Hahn, T. Zetterer, H.H. Otto, K.F. Renk: Phys. Rev. B41, 2609(1990)
111. C. Thomsen, M. Cardona, B. Gegenheimer, R. Liu, A. Simon: Phys. Rev. B 37, 9860(1988)
112. Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth, R. Flükiger: J. Crystal Growth 96, 1010(1989)
113. X.X. Xi, H.C. Li, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey, F. Weschenfelder: Physica C 153-155, 794(1988); X.X. Xi, G. Linker, O. Meyer, E. Nold, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey, B. Strehlau, F. Weschenfelder, J. Geerk: Z. Phys. B 74, 13(1989)
114. Die TEM-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit G. Roth am Institut für Material- und Festkörperforschung des KfK durchgeführt.
115. V.I. Nefedov, A.N. Sokolov, M.A. Tyzykhov, N.N. Oleinikov, Y.A. Yeremina, M.A. Kolotyrkina: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 49, 47(1989)
116. N. Nücker, private Mitteilung
117. M. Alexander, H. Romberg, N. Nücker, P. Adelman, J. Fink, J.T. Markert, M. B. Maple, S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, A. C. W. P. James, D.W. Murphy: Phys. Rev B43, 333(1991)
118. C. Uher: Journal of Superconductivity, Vol. 3, No. 4, 337(1990)
119. z.B. J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezing, T.C. Huang, S.S. Parkin: Phys. Rev. Lett. 61, 1127(1988)
120. M. Alexander: private Mitteilung
121. J. Zaanen, A. M. Ole: Phys. Rev. B 37, 9423(1988)
122. M.S. Hybertsen, M. Schlüter, N.E. Christensen: Phys. Rev. B 39, 9028(1989)
123. H.J. Schmidt, Y. Kuramoto: Phys. Rev. B42, 2562

124. S. Tajima, H. Ishii, T. Nakahashi, T. Takagi, S. Uchida, M. Seki, S. Suga, Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami, K. Oda, H. Unoki, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 475(1989)
125. J. Orenstein, G.A. Thomas, D.H. Rapkine, C.G. Bethea, B.F. Levine, B. Batlogg, R.J. Cava, D.W. Johnson, Jr., E.A. Rietman: *Phys. Rev. B* 36, 8892(1987)
126. T. Arima, K. Kikuchi, M. Kasuya, S. Koshihara, Y. Tokura, T. Ido, S. Uchida: Preprint, bei *Phys. Rev. B* eingereicht
127. E. Sigmund: private Mitteilung
128. P. Horsch, W.H. Stephan, K. v.Szczepanski, M. Ziegler, W. von der Linden: *Physica C* 162 - 164, 783(1989)
129. J. Zaanen, O. Gunnarson: *Phys. Rev. B* 40, 7391(1989)
130. P.C. Pattnaik, D.M. Newns: *Phys. Rev. B* 41, 880(1990)
131. C. Melo, S. Doniach: *Phys. Rev. B* 41, 6633(1990)
132. P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, H. Verweij: *Phys. Rev. Lett.* 62, 221(1989)
133. H. Eskes, G.A. Sawatzky: in *Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 99: "Electronic Properties of High-Tc Superconductors and related Compounds"*, Ed.: H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink, Springer Berlin, Heidelberg 1990, Seite 127
134. S.-W. Cheong, J.D. Thompson, Z. Fisk: *Physica C* 158, 109(1989)
135. D.C. Johnston, J.P. Stokes, D.P. Goshorn, J.T. Lewandowski: *Phys. Rev. B* 36, 4007(1987)
136. I.V. Medvedeva, Yu.S. Bersenev, B.A. Gizhevsky, N.M. Chebotaev, S.V. Naumov, G.B. Demishev: *Z. Phys. B* 81, 311(1990)
137. S. Kivelson, Rokhsar, J. Sethna: *Phys. Rev. B* 35, 8865(1987)
138. J.M. Tranquada, S.M. Heald, A.R. Moodenbaugh, Y. Xu: *Phys. Rev. B* 42, 6299(1990)
139. N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida: *Phys. Rev. B* 41, 131(1990)
140. A. Fujimori: *Physica B* 163, 736(1990)
141. H. Ishii, T. Koshizawa, H. Kataura, T. Hanyu, H. Takai, K. Mizoguchi, K. Kume, I. Shiozaki, S. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L 1952(1989); A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, E. Takayama-Muromachi: *Phys. Rev. B* 40, 7303(1989)
142. A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, E. Takayama-Muromachi: *Phys. Rev. B* 42, 325(1990)
143. C.L. Lin, S.L. Qiu, J. Chen, J.M. Tranquada, M. Strongin, J.E. Crow, C.W. Chu: Preprint
144. D. Sondericker, Z. Fu, D.C. Johnston, W. Eberhardt: *Phys. Rev. B* 36, 3983(1987)

145. V.J. Emery: Phys. Rev. Lett. 58, 3759(1987); C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams: Solid State Commun. 62, 681(1987)
146. A.K. McMahan, R.M. Martin, S. Satpathy: Phys. Rev. B 38, 6650(1988)
147. M.S. Hybertsen, M. Schlüter, N.E. Christensen: Phys. Rev. B 39, 9028(1989)
148. F.C. Zhang, T.M. Rice: Phys. Rev. B 37, 3759(1988)
149. M.S. Hybertsen, E.B. Stechel, M. Schlüter, D.R. Jennison: Phys. Rev. B 41, 11068(1990), und dortige Zitate
150. M.S. Hybertsen, E.B. Stechel, W.M.C. Foulkes, M. Schlüter, zitiert in /100/
151. K. Rabe, R. Bhatt: zitiert in /100/
152. P. Kuiper, J. van Elp, G.A. Sawatzky, A. Fujimori, D.M. de Leeuw: Preprint, bei Phys. Rev. B eingereicht
153. J. Orenstein: private Mitteilung
154. S. Tajima, T. Nakahashi, S. Uchida: Preprint; siehe auch /37/
155. J. Ruvalds: private Mitteilung.
156. N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, Z.X. Zhao: Phys. Rev. B39, 6619
157. M.S. Hybertsen, L.F. Mattheiss: Phys. Rev. Lett. 60, 1661(1988)
158. S. Massidda, J. Yu, A.J. Freeman: Physica C 152, 251(1988)
159. F. Herman, R.V. Kasowski, W.Y. Hsu: Phys. Rev. B 38, 204(1988)
160. P. Steiner, S. Hufner, A. Jungmann, S. Junk, V. Kinsinger, I. Sander, W.R. Thiele, N. Backes, C. Politis, Physica C 156, 213(1988)
161. F.U. Hillebrecht, J. Fraxedas, L. Ley, H.J. Trodahl, J. Zaanen, W. Braun, M. Mast, P. Petersen, M. Schaible, L.C. Bourne, P. Pinsukanjana, A. Zettl: Phys. Rev. B 39, 236(1989)
162. N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, J. Fink: in "High Temperature Superconductors", edited by A. Narlikar (Nova Science Publisher, Commack, N.Y., 1990), Vol. 4, in print
163. H.M. MayerIII, D.M. Hill, J.H. Weaver, D.L. Nelson, C.F. Gallo: Phys. Rev. B38, 7144 (1988)
164. A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe, H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B 39, 2255 (1989)
165. K.H. Johnson, M.E. McHenry, C. Counterman, A. Collins, M.M. Donovan, R.C. O'Handley und G. Kalonji, Physica C 153-155, 1165 (1988)
166. H. Kamimura: Jpn. J. Appl. Phys. 36, 6627 (1987)
167. Y.Guo, J.-M. Langlois, W.A. Goddard III: Science 239, 896(1988)

168. R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, A. Aharony: *Z. Phys.B* 71, 57(1988)
169. C.G. Olson, R.Liu, D.W. Lynch, R.S. List, A.J. Arko, B.W. Veal, Y.C. Chang, P.Z. Jiang, A.P. Paulikas: *Phys. Rev. B* 42, 381(1990);
C.G. Olson, R.Liu, A.-B. Yang, D.W. Lynch, A.J. Arko, R.S. List, B.W. Veal, Y.C. Chang, P.Z. Jiang, A.P. Paulikas: *Science* 245, 731(1989)
170. B.O. Wells, Z.-X. Shen, D.S. Dessau, W.E. Spicer, C.G. Olson, D.B. Mitzi, A. Kapitulnik, R.S. List, A.J. Arko: Preprint
171. R. Manzke, T. Buslaps, R. Claessen, J. Fink: *Europhys. Lett.* 9, 477(1989)
172. C.M. Varma, P.B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, A.E. Ruckenstein: *Phys. Rev. Lett.* 63, 1996(1989)
173. F.J. Himpsel, G.V. Chandrashekar, A.B. McLean, M.W. Shafer: *Phys. Rev. B* 38, 11946(1988)
174. P. Kuiper, M. Grioni, G.A. Sawatzky, D.B. Mitzi, A. Kapitulnik, A. Santaniello, P. de Padova, P. Thiry: *Physica C* 157, 260(1989)
175. H. Matsuyama, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Kashiwakura, Y. Okabe, S. Sato, N. Kosugi, A. Yagishita, K. Tanaka, H. Fujimoto, H. Inokuchi: *Physica C* 160, 567(1989)
176. W. Drube, F.J. Himpsel, G.V. Chandrashekar, M.W. Shafer: *Phys. Rev. B* 39, 7328(1989)
177. A. Krol, C.S. Lin, Z.H. Ming, C.J. Sher, Y.H. Kao, C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, G.C. Smith, Y.Z. Zhu, D.T. Shaw: *Phys. Rev. B* 42, 2635(1990)
178. H.M. MeyerIII, T.J. Wagener, J.H. Weaver, D.S. Ginley: *Phys. Rev. B* 39, 7343(1989)
179. P. Marksteiner, J. Yu, S. Massidda, A.J. Freeman, J. Redinger, P. Weinberger: *Phys. Rev. B* 39, 2894(1989)
180. J. Yu, S. Massidda, A.J. Freeman: *Physica C* 152, 273(1988)
181. D. Shindo, K. Hiraga, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, K. Hojou, T. Soga, S. Furuno, H. Otsu, *Physica C* 165, 321(1990)
182. A. Krol, C.S. Lin, Y.L. Soo, Z.H. Ming, Y.H. Kao, J.H. Wang, M. Qi, G.C. Smith: Preprint
183. z.B. O. Strebel, M. Domke, A. Kolodziejczyk, W. Woch, G. Kaindl: DPG-Tagung 1990, Vortrag TT12.6
184. T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer, M.F. Ravet, A. Menny, H. Tolentino, A. Fontaine: *Phys. Rev. B* 37, 7516(1988)
185. B. Dauth, T. Kachel, P. Sen, K. Fischer, M. Campagna: *Z. Phys. B* 68, 407(1987)
186. P. Steiner, R. Courths, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hüfner, C. Politis: *Appl. Phys. A* 44, 75(1987)
187. D.D. Sarma, K. Sreedhar, P. Ganguly, C.N.R. Rao: *Phys. Rev. B* 36, 2371(1987); Ji Mingrong, He Zhenghui, Wu Jianxin, Zhang Han, Pan Guoqiang, Cheng Zhuyao, Qian Yitai, Zhao Yong, Hu Liping, Xia Jiansen, Zhang Qirui: *Solid State Comm.* 63, 511(1987)

188. J. Zaanen, M. Alouani, O. Jepsen: Phys. Rev. B 40, 837(1989)
189. W.E. Pickett: Rev. Mod. Phys. 61, 433(1989)
190. W.M. Temmerman, G.M. Stocks, P.J. Durham, P.A. Sterne: J. Phys. F 17, L 135(1987)
191. K.H. Johnson, M.E. McHenry, C. Counterman, A. Collins, M.M. Donovan, R.C. O'Handley, G. Kalonji: in "Novel Superconductivity" (S.A. Wolf, V.Z. Kresin Ed.), Plenum New York 1987, Seite 563;
K.H. Johnson, M.E. McHenry, C. Counterman, A. Collins, M.M. Donovan, R.C. O'Handley, G. Kalonji: Physica C 153-155, 1165(1988)
192. B. Koch, H.P. Gesserich, Th. Wolf: Solid State Commun. 71,495(1989);
A. Zibold, M. Dürzler, H.P. Gesserich, A. Erb, G. Müller-Vogt: Preprint, bei Physica C eingereicht
193. P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, M. Grioni, P.J.W. Weijs, F.M.F. de Groot, G.A. Sawatzky, H. Verweij, L.F. Feiner, H. Petersen: Phys. Rev. B38, 6483(1988)
194. P. Kuiper: Doktorarbeit
195. E.E. Alp, J.C. Campuzano, G. Jennings, G.L. Goodman, J. Guo, D.E. Ellis, L. Beaulaigue, S. Mini, M. Faiz, Y. Zhou, B.W. Veal, A.P. Paulikas, J.Z. Liu: Preprint
196. L. Tröger, D. Arvanitis, H. Rabus, L. Wenzel, K. Baberschke: Phys. Rev. B41, 7297 (1990)
197. M. Knupfer, private Mitteilung
198. M. Grioni, J.B. Goedkoop, R. Schoorl, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, F. Schäfers, E.E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve, R.C. Karnatak: Phys. Rev. B39, 1541(1989)
199. M. Ronay, A. Santoni, A.G. Schrott, L.J. Terminello, S.P. Kowalczyk, F.J. Himpsel: Preprint
200. A. Bianconi, J. Budnick, A.M. Flank, A. Fontaine, P. Lagarde, A. Marcelli, H. Tolentino, B. Chamberland, C. Michel, B. Raveau, G. Demazeau: Physica Letters A127, 285 (1988)
201. L.F. Mattheiss, D.R. Hamann: Solid State Commun. 63, 395(1987)
202. W.M. Temmermann, Z. Szotek, P.J. Durham, G.M. Stocks, P.A. Sterne, J. Phys. F: Met. Phys. 17, L319 und L135 (1987)
203. S. Massidda, J. Yu, A.J. Freeman, D.D. Koelling: Phys. Lett. A 198(1987)
204. J. Yu, S. Massidda, A.J. Freeman, D.D. Koelling: Phys. Lett. A122, 203(1987)
205. Y. Guo, J.-M. Langlois, W.A. GoddardIII: Science 239, 896(1988)
206. A. Bianconi, A. Congiu Castellano, M. De Santis, P. Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank, A. Marcelli: Solid State Commun. 63, 1009(1987)
207. D.D. Sarma, O. Strebel, C.T. Simmons, U. Neukirch, G. Kaindl, R. Hoppe, H.P. Müller: Phys. Rev. B37, 9784 (1988)

208. A. Bianconi, M. de Santis, A. di Cicco, A. M. Flank, A. Fabrizi, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani, A. Marcelli: *Phys. Rev. B* 38, 7196(1988)
209. A. Bianconi, M. de Santis, A. M. Flank, A. Fabrizi, P. Lagarde, A. Marcelli, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani: *Physica C* 153-155, 1760(1988)
210. A. Bianconi, P. Castrucci, M. de Santis, A. di Cicco, A. M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Marcelli, Z. X. Zhao: *Int. J. Mod. Phys. B* 2, 1151(1988)
211. A. Bianconi, P. Castrucci, M. de Santis, A. di Cicco, A. Fabrizi, A. M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani, A. Marcelli, Z. X. Zhao, C. Politis: *Mod. Phys. Lett. B* 2, 1313(1988)
212. A. Fontaine, A. M. Flank, E. Dartyge, P. Lagarde, H. Tolentino, G. Tourillon, A. Bianconi, G. Krill, M. Maurer: *J. Less-Common Met.* 148, 97(1989)
213. A. Bianconi, M. de Santis, A. di Cicco, A. M. Flank, P. Lagarde: *Physica B* 158, 443(1989)
214. M. de Santis, P. Castrucci, A. Bianconi, A. di Cicco, A. M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, C. Politis: *Physica B* 158, 480(1989)
215. A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, M. Pompa, A. M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, G. Calestani: in "Earlier and recent aspects of superconductivity, Ed.: J.G. Bednorz, K.A. Müller, Springer, Berlin (1990), Seite 407
216. Y. Seino, A. Kotani, A. Bianconi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 59, 815(1990)
217. A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, A. M. Flank, P. Lagarde, S. della Longa, A. Marcelli, Y. Endoh, H. Katayama-Yoshida, Z. X. Zhao: in "Proceedings of the International Symposium on the Electronic Structure of High-Tc Superconductors", Rom 1988, Ed. A. Bianconi, A. Marcelli, Pergamon Press, Oxford (1989), Seite 281
218. M. de Santis, A. Bianconi, A. Clozza, P. Castrucci, A. di Cicco, M. de Simone, A. M. Flank, P. Lagarde, J. Budnick, P. Delogu, A. Gargano, R. Giorgi, T. D. Makris: in "Proceedings of the International Symposium on the Electronic Structure of High-Tc Superconductors", Rom 1988, Ed. A. Bianconi, A. Marcelli, Pergamon Press, Oxford (1989), Seite 313
219. A.M. Flank, P. Lagarde, A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, M. Pompa, H. Katayama-Yoshida, G. Calestani: *Phys. Scr.* 41, 901(1990)
220. P. Lagarde, A.M. Flank, A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, M. Pompa: in *Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 99: "Electronic Properties of High-Tc Superconductors and related Compounds"*, Ed.: H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink, Springer Berlin, Heidelberg 1990, Seite 140
221. A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, M. Pompa, A.M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, G. Calestani: in *Springer Series in Solid State Sciences, Springer Berlin, Heidelberg 1989, Proc. Int. School of Materials Science and Technology, Erice 4-16 July 1989*
222. M. Abbate, M. Sacchi, J.J. Wnuk, L.W.M. Schreurs, Y.S. Wang, R. Lof, J.C. Fuggle: *Phys. Rev. B* 42, 7914(1990)
223. S. Nakai: private Mitteilung

224. S. Suzuki, T. Takahashi, T. Kusunoki, S. Sato, H. Katayama-Yoshida: Proc. 2nd ISSP International Symposium on Physics and Chemistry of Oxide Superconductors (Tokyo, Jan. 1991)
225. W. Weber: Z. Phys. B70, 323(1988)
226. H. Romberg, N. Nücker, J. Fink, Th. Wolf, X.X. Xi, B. Koch, H.P. Geserich, M. Dürzler, W. Assmus, B. Gegenheimer: Z. Phys. B78, 367(1990)
227. J. Tanaka, K. Kamiya, M. Shimizu, M. Simada, C. Tanaka, H. Ozeki, K. Adachi, K. Iwahashi, F. Sato, A. Sawada, S. Iwata, H. Sakuma, S. Uchiyama: Physica C153-155, 1752(1988)
228. M.P. Petrov, A.I. Grachev, M.V. Krasin'kova, A.A. Nechitailov, V.V. Prokofiev, V.V. Poborchy, S.I. Shagin, N.F. Kartenko: Solid State Commun. 67,1197(1988)
229. Z. Schlesinger, R.T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S.H. Blanton, U. Welp, G.W. Crabtree, Y. Fang, J.Z. Liu: Phys. Rev. Lett. 65, 801(1990)
230. T. Timusk, D.B. Tanner: Physical properties of high temperature superconductors I. D.M. Ginsberg (Editor), Seite 338. World Scientific Publishing Company 1989, Singapur.
231. A. Balzarotti, M. De Crescenzi, N. Motta, F. Patella, A. Sgarlata: Solid State Commun. 68, 381(1988)
232. Y. Chang, M. Onellion, D.w. Nilas, R. Joynt, G. Margaritondo, N.G. Stoffel, J.M. Tarascon: Solid State Communication 63, 717(1987)
233. Y. Chang, Y. Hwu, M. Onellion, G. Margaritondo, P.A. Morris, W.A. Bonner: Phys. Rev. B38, 4996(1988)
234. M.G. Ramsey, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew: Phys. Rev. B39, 732(1989)
235. C. Tarrio, S.E. Schnatterly: Phys. Rev. B38, 921(1988)
236. C.H. Chen, L.F. Schneemeyer, S.H. Liou, M. Hong, J. Kwo, H.S. Chen, J.V. Waszczak: Phys. Rev. B37, 9780(1988)
237. P.E. Batson, M.F. Chisholm: J. Elect. Microsc. Tech. 8, 311(1988)
238. J. Yuan, L.M. Brown, W.Y. Liang: J. Phys. C27, 517(1988)
239. I. Bozovic: Phys. Rev. B42, 1969(1990)
240. S.W. Tozer, A.W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser, F. Holtzberg: Phys. Rev. Lett. 59, 1768(1987)
241. T. Penney, S. von Molnar, F. Holtzberg, A.W. Kleinsasser: Phys. Rev. B38, 2918(1988)
242. H.P. Geserich, B. Koch, G. Scheiber, J. Geerk, H.C. Li, G. Linker, W. Weber, W. Assmus: Physica C153-155,661(1988); H.P. Geserich, G. Scheiber, J. Geerk, H.C. Li, G. Linker, W. Assmus, W. Weber: Europhys. Lett. 6, 277(1988)
243. R. Newman, R.M. Chrenko: Phys. Rev. 114, 1507(1959)

244. W. Weber, A.L. Shelankov, X. Zotos: Mechanisms of High Temperature Superconductivity, in Springer Series in Material Sciences, Band 11. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1989
245. C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams: Solid State Commun. 62, 681(1987); C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams: in "Theories of High Temperature Superconductors (J.W. Halley Ed.), Addison-Wesley, Redwood City, Seite 211 (1988)
246. M.J. Rice, Y.R. Wang: Phys. Rev. B36, 8794(1987)
247. J.R. Schrieffer, X.G. Wen, S.C. Zhang: Phys. Rev. Lett. 60, 944(1988)
248. T.M. Rice, F.C. Zhang: Phys. Rev. B39, 815(1989)
249. G.A. Thomas, J. Orenstein, D.H. Rapkine, M. Capzzi, A.J. Millis, R.N. Bhatt, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak: Phys. Rev. Lett. 61, 1313(1988)
250. R.T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg, P. Chaudhari, C. Feild: Phys. Rev. B39, 6571(1989)
251. I. Terasaki: private Mitteilung
252. G.-L. Zhao, Y. Xu, W.Y. Ching, K.W. Wong: Phys. Rev. B36, 7203(1987)
253. S.T. Chui, R.V. Kasowski, W.Y. Hsu: Phys. Rev. Lett. 61, 885(1988)
254. E.G. Maksimov, S.N. Rashkeev, S.Yu. Savrasov, Yu.A. Uspenskii: Phys. Rev. Lett. 63, 1880(1989)
255. M.K. Kelly, P. Barboux, J.-M. Tarascon, D.E. Aspnes, A.W. Bonner, P.A. Morris: Phys. Rev. B38, 870(1988)
256. M. Garriga, U. Venkateswaran, J. Syassen, J. Humlicek, M. Cardona, Hj. Mattausch, E. Schön herr: Physica C153-155, 643(1988)
257. J. Kircher, M. Alouani, M. Garriga, P. Murugaraj, J. Muier, C. Thomsen, M. Cardona, O.K. Andersen, O. Jepsen: Preprint
258. B. Koch, H.P. Geserich, Th. Wolf, G. Roth: Preprint
259. M. Garriga, J. Humlicek, M. Cardona, E. Schön herr: Solid State Commun. 66, 1231(1988)
260. M.K. Kelly, P. Barboux, J.-M. Tarascon, D.E. Aspnes: Phys. Rev. B40, 6797(1989)
261. A.A. Cafolla, S.E. Schnatterly, C. Tarrío: Phys. Rev. Lett. 55, 2818 (1985)
262. D. van der Marel, J. van Elp, G.A. Sawatzky, D. Heitmann: Phys. Rev. B37, 5136(1988)
263. A. Samsavar, T. Miller, T.-C. Chiang, B.G. Pazol, T.A. Friedmann, D.M. Ginsberg: Phys. Rev. B37, 5164(1988)
264. R.L. Kurtz, R.L. Stockbauer, D. Müller, A. Shih, L.E. Thot, M. Osofsky, S.A. Wolf: Phys. Rev. B35, 8818(1987)

265. T.J. Wagener, Y. Gao, J.H. Weaver, A.J. Arko, B. Flandermeyer, D.W. Capone II: Phys. Rev. B36, 3899(1987); T.J. Wagener, Y. Hu, Y. Gao, M.B. Jost, J.H. Weaver, N.D. Spencer, K.C. Goretta: Phys. Rev. B39, 2928(1989)
266. H. Krakauer, W.E. Pickett, R.E. Cohen: J. Superconduct. 1, 111(1988)
267. K.T. Park, K. Terakura, T. Oguchi, A. Yanase, M. Ikeda: J. Phys. Soc. Jpn. 57, 3445(1988)
268. A.R. Protheroe, A. Steinbrunn, T.E. Gallon: Surface Sci. 126, 534(1983)
269. N.G. Stoffel, J.M. Tarascon, Y. Chang, M. Onellion, D.W. Niles, G. Margaritondo: Phys. Rev. B36, 3986(1987); M.H. Frommer: Phys. Rev. B38, 2444(1988); A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida: Solid State Commun. 63, 857(1987); W.R. Flavell, R.G. Egdell: Phys. Rev. B39, 237(1989)
270. G. Wendin, Z. Crljen: in Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 99: "Electronic Properties of High-Tc Superconductors and related Compounds", Ed.: H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink, Springer Berlin, Heidelberg 1990, Seite 147
271. z.B. G. Wendin, A.F. Starace: J. Phys. B11, 4119(1978)
272. N.G. Stoffel, P.A. Morris, W.A. Bonner, D. LaGraffe, M. Tang, Y. Chang, G. Margaritondo, M. Onellion: Phys. Rev. B38, 213 (1988)
273. P. Steiner, S. Hufner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, H. Schmitt, R. Schulz, S. Junk, G. Schwitzgebel, A. Gold, C. Politis, H.P. Müller, R. Hoppe, S. Kemmler-Sack, C. Kunz: Z. Phys. B69, 449(1988)
274. W.K. Ford, C.T. Chen, J. Anderson, J. Kwo, S.H. Lion, M. Hong, G.V. Rubenacker, J.E. Drumheller: Phys. Rev. B37, 7924(1988)
275. J. Halbritter, P. Walk, H.-J. Mathes, B. Haeuser, H. Rogalla: Z.Phys. B73, 277(1988)
276. R. Liu, C.G. Olson, A.-B. Yang, C. Gu, D.W. Lynch, A.J. Arko, R.S. List, R.J. Bartlett, B.W. Veal, J.Z. Liu, A.P. Paulikas, K. Vandrvoort: Phys. Rev. B40, 2650(1989)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Rietschel und Prof. Dr. H. von Löhneysen danke ich für die Übernahme des Referats und des Korreferats, sowie Dr. habil. Jörg Fink für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe.

Dem Kernforschungszentrum Karlsruhe danke ich für meine Einstellung als Doktorand und das zur Verfügung stellen der Apparaturen, sowie meinen Eltern für die ideelle und finanzielle Unterstützung meines Studiums.

Besonders angenehm empfand ich das Arbeitsklima im INFP und in der EELS-Gruppe. Mit dem Dipl.-Dr.-Tee-Zimmer (immer angeregte Diskussionen mit Michael, Martin, Eric&Erik und, dank Eric, frisch gebrautem Tee), und den Herren J. Fink, N. Nücker, B. Scheerer und M. Merkel war eine enge und erfolgreiche Zusammenarbeit möglich. Dabei zeigten Themen wie Quasikristalle, endliche Polymere und "C₆₀-Fußbälle", daß nicht nur die HTSL interessante Physik zu bieten haben. Die HTSL sorgten für eine lebhafte Diskussion der verschiedensten Aspekte innerhalb des Instituts (z.B. W. Weber, G. Roth, D. Ewert, P. Adelman, L. Pintschovius, T. Schreiner, ...), mit Gästen (z.B. J. Allen, J. Ruvalds, S. Tajima, P. Fulde, H. Eschrig, ...) und für lebhafte Resonanz auf Tagungen. Hervorheben möchte ich die Zusammenarbeit mit der Universität Karlsruhe, Herrn Dr. H.P. Gesserich, B. Koch, M. Dürbler und Herrn Müller-Vogt.

Danksagen möchte ich auch den Präparatoren der von mir gemessenen Proben. Hier sind wieder D. Ewert, P. Adelman und G. Roth hervorzuheben, die für polykristalline Proben hoher Qualität sorgten und die Qualität von Einkristallen unter die Lupe nahmen.

Den HTSL-Mitarbeitern der EELS-Gruppe, Herrn Dr. N. Nücker, M. Alexander, Dr. S. Nakai, M. Knupfer und Dr. J. Fink gilt mein besonderer Dank für gemeinsam verbrachte Meßzeiten und die gute Zusammenarbeit bei den ständig unter Zeitdruck stehenden Meßvorhaben, die mitunter im Teamwork bzw. Schichtbetrieb durchgeführt wurden. Als "Einzelkämpfer" hätten nicht so viele hochaktuelle Ergebnisse gewonnen werden können.

Das Umfeld machte das Arbeiten angenehm. Hier sind die Sekretärinnen Frau E. Maaß, P. Bengert, T. Sepold und T. Fuchs, die Teile dieser Arbeit getippt haben, und nicht zuletzt die immer freundlichen Putzfrauen zu nennen. Zum Umfeld

gehörte auch die Nähe zum Kopierer. Dessen Bedienung erforderte bei vielen hochgebildeten Physikern derartig viele Flüche und Beschimpfungen, daß einem eine Komplikation bei der Bedienung der Meßapparaturen nicht mehr so tragisch vorkam.

Herzlich möchte ich mich aber für die Geduld von Petra Knauer bedanken, die mich häufig erst spät abends zu Gesicht bekam und auch zu Hause Papierberge duldete.