

**Röntgenabsorptionsspektroskopie  
an entzwilligten Einkristallen des  
Hochtemperatursupraleitersystems  
 $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$   
(RE = Y,Ca,La,Pr,Nd,Er und M = Zn)**

**M. Merz**

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

**Dezember 1997**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 6044**

**Röntgenabsorptionsspektroskopie an entzwilligten Einkristallen  
des Hochtemperatursupraleitersystems  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$   
(RE = Y, Ca, La, Pr, Nd, Er und M = Zn)**

***Michael Merz***

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

**Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**1997**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

# Zusammenfassung

Zum besseren Verständnis der Hochtemperatursupraleitung haben sich bislang die meisten Arbeiten auf die direkte Bestimmung der strukturellen, der elektronischen und phononischen Eigenschaften der Materialien konzentriert. In der vorliegenden Arbeit wurde eine dazu alternative Methodik angewandt: Der Austausch von charakteristischen Atomen innerhalb der Einheitszelle von  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$  führt sowohl zu einer Veränderung der supraleitenden Sprungtemperatur als auch zu einer Änderung der elektronischen Eigenschaften des Systems. Mit Hilfe von polarisationsabhängiger Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie wurde nun systematisch untersucht, inwieweit die durch diese Substitution hervorgerufene Variation der Sprungtemperatur mit der partiellen unbesetzten Zustandsdichte an der Fermikante verknüpft ist.

Speziell am System  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  konnte dabei festgestellt werden, daß die Abnahme der Sprungtemperatur im wesentlichen auf einen Transfer der in die  $CuO_2$ -Ebenen dotierten Ladungsträger von den  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}-O(2,3)2p_\sigma$ -Hybriden zu  $O(2,3)_\pi$ -Orbitalen zurückzuführen ist. Letztere stehen dabei senkrecht zur Verbindungsachse zwischen den  $Cu(2)$ - und den  $O(2,3)$ -Plätzen und sind mit den  $Cu(2)$ -Atomen nicht mehr hybridisiert. Insbesondere konnte hierbei erstmals eine  $Pr4f-O(2,3)2p_\pi$ -Hybridisierung belegt werden, wie sie in Modellen vorgeschlagen wird, die auf Fehrenbacher-Rice-Zuständen basieren. Anhand einer Seltenen-Erd-Serie, bei der im System  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  das Yttrium-Atom durch diverse Seltene Erden ersetzt wurde, konnte gezeigt werden, daß einzig im Falle von Praseodym ein solcher Fehrenbacher-Rice-Zustand stabilisiert wird. Bereits für das Nachbarlement Neodym befinden sich die dotierten Ladungsträger wieder in den  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}-O(2,3)2p_\sigma$ -Hybriden.

Im Gegensatz zur „konventionellen“ Sauerstoffdotierung bewirkt der Austausch von Yttrium gegen Kalzium eine Erhöhung der Ebenenlochzahl ohne gleichzeitige Dotierung der  $CuO_3$ -Ketteneinheit. Der Vergleich dieser beiden Dotierungsmöglichkeiten konnte damit Aufschluß darüber geben, daß für das vorliegende System die supraleitende Sprungtemperatur nicht nur mit der Zahl der in die  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}-O(2,3)2p_\sigma$ -Hybride dotierten Löcher skaliert, sondern darüber hinaus auch noch mit der Lochkonzentration des Apex-Sauerstoffplatzes korreliert ist. Eine „universelle“ Parabel, die – wie in früheren Arbeiten vorgeschlagen – ausschließlich die Ebenenlochkonzentration mit der supraleitenden Sprungtemperatur verknüpft, konnte eindeutig widerlegt werden.

**X-ray absorption spectroscopy on detwinned single crystals of the high-temperature superconductor family  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$  ( $RE = Y, Ca, La, Pr, Nd, Er$  and  $M = Zn$ )**

## Abstract

In order to obtain a sound understanding of high-temperature superconductivity most of the recent work has concentrated on the direct determination of the structural, electronic, or phonon features of the materials. The present thesis used a different concept: the substitution of characteristic atoms in the unit cell of  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$  provokes not only alterations in the superconducting transition temperature but also leads to changes in the electronic structure of the system. Thus, with the aid of polarized near edge x-ray absorption spectroscopy it was systematically investigated to what extent the variation of the transition temperature induced by this substitution is connected with the partial unoccupied density of states at the Fermi level.

For the special case of  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ , it was found that the reduction of the transition temperature can essentially be attributed to the transfer of the charge carriers introduced into the  $CuO_2$  planes from the  $O(2,3)2p_\sigma$  to the  $O(2,3)_\pi$  orbitals. The latter are perpendicular to the connecting line between the  $Cu(2)$  and the  $O(2,3)$  sites and no longer hybridized with the  $Cu(2)$  atoms. In particular, for the first time experimental evidence of the  $Pr4f-O(2,3)2p_\pi$  hybridization proposed in models based on Fehrenbacher-Rice states was provided. By means of a rare-earth series for which the yttrium atom of  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  is replaced by various rare earths it was shown that only in the case of praseodymium such a Fehrenbacher-Rice state is stabilized. Already for the neighboring element neodymium, the doped charge carriers again reside at the  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}-O(2,3)2p_\sigma$  hybrids.

In contrast to the "conventional" oxygen doping, doping by substituting yttrium by calcium results in an increase of the planar hole count without simultaneously introducing charge carriers in the  $CuO_3$  chain unit. Comparing both doping mechanism one can conclude that for the present system the superconducting transition temperature not only scales with the amount of doped holes in the  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}-O(2,3)2p_\sigma$  hybrids but is also correlated to the hole concentration on the apical oxygen site. A "universal" parabola, as suggested in earlier publications, for which the superconducting transition temperature depends exclusively on the hole count of the planes, can unambiguously be refuted with the present results.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kristallstruktur der untersuchten Systeme</b>	<b>5</b>
2.1	Kristallstruktur . . . . .	6
2.2	Probenpräparation . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Elektronische Eigenschaften der Kuprate</b>	<b>11</b>
3.1	Qualitative Vorhersagen . . . . .	11
3.2	Das Hubbard-Modell . . . . .	15
3.3	Dotierungsverhalten der Kuprate . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	<b>25</b>
4.1	NEXAFS-Spektroskopie . . . . .	27
4.2	Der Hamiltonian . . . . .	27
4.3	Das Übergangsmatrixelement . . . . .	29
4.4	Zerfallskanäle . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>37</b>
5.1	Synchrotron-Strahlrohre . . . . .	38
5.1.1	Der Dragon-Monochromator . . . . .	39
5.1.2	Der SX-700-Monochromator . . . . .	41
5.2	Detektionsmethoden . . . . .	43
5.2.1	Transmissionsmessungen . . . . .	43
5.2.2	Total-electron-yield-Messungen . . . . .	44
5.2.3	Fluoreszenzmessungen . . . . .	46
5.2.4	Selbstabsorptions- und Sättigungseffekte . . . . .	47

<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Folgerungen</b>	<b>53</b>
6.1	Das Referenzsystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . . . . .	54
6.2	Das Verbindungssystem $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . . . . .	65
6.2.1	Modelle zur $T_c$ -Unterdrückung . . . . .	66
6.2.2	NEXAFS-Daten . . . . .	70
6.3	Die Seltene-Erd-Serie $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . . . . .	96
6.3.1	$\text{O}1s$ -Absorptionskanten . . . . .	96
6.3.2	$\text{Cu}2p$ -Absorptionskanten . . . . .	102
6.4	Die Ca-Dotierung von $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . . . . .	107
6.4.1	$\text{O}1s$ -Absorptionskanten . . . . .	109
6.4.2	$\text{Cu}2p$ -Absorptionskanten . . . . .	118
6.5	Das System $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{7-y}$ . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Abschließende Betrachtungen</b>	<b>127</b>
	<b>Literatur</b>	<b>131</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Einheitszelle von $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_7$ . . . . .	6
2.2	Néeltemperatur und Sprungtemperatur von $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . . . . .	7
3.1	$CuO_6$ -Oktaeder innerhalb des Kristallfeldes . . . . .	12
3.2	Schematische Bandstruktur der Kuprate . . . . .	13
3.3	Bandaufspaltung im Hubbard-Modell . . . . .	15
3.4	Zaanen-Sawatzky-Allen-Diagramm . . . . .	18
3.5	Dotierungsabhängige Veränderung der elektronischen Struktur . . . . .	20
3.6	Phasenkonvention der relevanten Orbitale . . . . .	22
4.1	NEXAFS und EXAFS (schematisch) . . . . .	26
4.2	Anregung eines Rumpfniveau-Elektrons . . . . .	27
4.3	Nach Dipolregeln erlaubte $p$ -Endzustände . . . . .	32
4.4	Schematische Darstellung der Zerfallskanäle . . . . .	34
4.5	Fluoreszenzausbeute diverser Schalen und Elemente . . . . .	34
5.1	Schematische Darstellung des Dragon-Monochromators . . . . .	40
5.2	Schematische Darstellung des SX700-Monochromators . . . . .	42
5.3	Skizze einer Transmissionsmessung . . . . .	44
5.4	Skizze des TEY- und Fluoreszenzmodus . . . . .	45
5.5	Einzelschritte bei der Fluoreszenz . . . . .	46
5.6	Selbstabsorptions- und Sättigungseffekte . . . . .	48
5.7	Korrektur einer $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ - $Cu2p_{3/2}$ -Kante . . . . .	50
5.8	Korrektur einer $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ - $O1s$ -Kante . . . . .	50
6.1	$O1s$ -Spektren von $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ . . . . .	54
6.2	Zustandsdichte von $YBa_2Cu_3O_7$ . . . . .	55
6.3	$O1s$ -Kanten von $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ( $y = 1.0, 0.5, 0.09$ ) für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	57
6.4	$O1s$ -Kanten von $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ( $y = 1.0, 0.5, 0.09$ ) für $\mathbf{E}  b$ . . . . .	58

6.5	O(1)2 $p_y$ -Beitrag von YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $y = 0.5, 0.09$ . . . . .	59
6.6	O1s-Kanten von YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> ( $y = 1.0, 0.5, 0.09$ ) für $\mathbf{E}  c$ . . . . .	60
6.7	Cu2 $p$ -Kanten von YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> ( $y = 1.0, 0.5, 0.09$ ) für $\mathbf{E}  a$ und $\mathbf{E}  c$ . . . . .	62
6.8	$T_c$ -Werte von YPrBCO sowie $T_{N\acute{e}el}$ des Cu(2)- bzw. des Pr-Platzes . . . . .	65
6.9	Repräsentative O1s-Spektren im Energiebereich 525 - 600 eV . . . . .	71
6.10	O1s-Kanten von Y <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ) für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	72
6.11	O1s-Kanten von Y <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ) für $\mathbf{E}  b$ . . . . .	73
6.12	O(1)2 $p_y$ -Beitrag von Y <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> für $x = 0.0, 0.4, 0.8$ . . . . .	74
6.13	O1s-Kanten von Y <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ) für $\mathbf{E}  c$ . . . . .	76
6.14	O1s-Kanten von Y <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> ( $y \approx 1.0, x = 0.0, 0.8$ ) für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	77
6.15	O1s-Kanten von Y <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> ( $y \approx 1.0, x = 0.0, 0.8$ ) für $\mathbf{E}  c$ . . . . .	78
6.16	O1s- $\mathbf{E}  a$ -Spektren von Y <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.8</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> ( $y \approx 0.09, 1.0$ ) . . . . .	80
6.17	Elektronische Struktur von YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> und PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	81
6.18	Schematische Darstellung des FR-Zustandes . . . . .	86
6.19	Vergleich skaliertes $\mathbf{E}  a$ -Differenzspektrum mit $\mathbf{E}  c$ -Beitrag . . . . .	87
6.20	LDA + $U_{Pr}$ -Bandstruktur von PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	89
6.21	Test des Fehrenbacher-Rice-Modells . . . . .	92
6.22	O1s-Spektren von REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> ( $RE = \text{La, Pr, Nd, Y, Er}$ ) für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	97
6.23	O1s-Spektren von REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.0</sub> ( $RE = \text{Pr, Nd, Y}$ ) für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	98
6.24	O1s-Spektren von REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> ( $RE = \text{La, Pr, Nd, Y, Er}$ ) für $\mathbf{E}  b$ . . . . .	99
6.25	O(1)2 $p_y$ -Beitrag von REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> ( $RE = \text{La, Pr, Nd, Y, Er}$ ) . . . . .	100
6.26	O1s-Spektren von REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub> ( $RE = \text{La, Pr, Nd, Y, Er}$ ) für $\mathbf{E}  c$ . . . . .	101
6.27	Cu2 $p$ -Kanten von REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> ( $RE \neq \text{Pr}$ ) für $\mathbf{E}  a$ und $\mathbf{E}  c$ . . . . .	104
6.28	Cu2 $p$ -Kanten von REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> ( $RE \neq \text{Pr}$ ) für $\mathbf{E}  a$ und $\mathbf{E}  c$ . . . . .	105
6.29	Zusammenhang zwischen $n_{plane}$ und $T_c$ nach Tallon <i>et al.</i> . . . . .	108
6.30	O1s-Spektren von Y <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	109
6.31	Weitere O1s-Spektren von Y <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	111
6.32	O1s-Spektren von Y <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $\mathbf{E}  c$ . . . . .	112
6.33	O(1)2 $p_y$ -Beitrag von Y <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> . . . . .	113
6.34	Cu2 $p$ -Kanten von Y <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $\mathbf{E}  a$ und $\mathbf{E}  c$ . . . . .	119
6.35	$T_c$ -Abhängigkeit von der Zn-Konzentration $z$ nach Xiao <i>et al.</i> . . . . .	120
6.36	O1s-Spektren von YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-z</sub> Zn <sub>z</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $\mathbf{E}  a$ . . . . .	121
6.37	Cu2 $p$ -Kanten von YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-z</sub> Zn <sub>z</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $\mathbf{E}  a$ und $\mathbf{E}  c$ . . . . .	122
6.38	O1s-Spektren von YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-z</sub> Zn <sub>z</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> für $\mathbf{E}  c$ . . . . .	123
6.39	O(1)2 $p_y$ -Beitrag von YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-z</sub> Zn <sub>z</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> . . . . .	124

# Kapitel 1

## Einleitung

Anfang 1986 wurde von J. G. Bednorz und K. A. Müller mit der Beobachtung, daß das System Ba–La–Cu–O eine supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$  von etwa 30 K besitzt [1], das Zeitalter der sogenannten *Hochtemperatursupraleitung* (HTSL) eingeläutet. Die Entdeckung einer solch unerwartet hohen Sprungtemperatur motivierte die Synthetisierung von weiteren verwandten Materialien, mit deren Hilfe in den darauffolgenden Jahren noch höhere  $T_c$ -Werte erzielt wurden. So konnte beispielsweise 1987 in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  bei 90 K [2] und 1988 in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  bei 110 K [3] sowie in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$  bei 120–125 K [4] Supraleitung nachgewiesen werden. Am derzeitigen Rekordhalter  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$  findet man ein  $T_c$  von 133 K [5], welches unter Druck sogar auf ungefähr 160 K ansteigt [6].

Strukturell sind alle bislang gefundenen Hochtemperatursupraleiter schichtartige Oxide. Als charakteristisches Merkmal besitzen diese *Kuprate* eine oder mehrere Kupfer–Sauerstoff–Ebenen, von denen die metallische Leitfähigkeit getragen wird. Des weiteren weisen alle *p*-dotierten Systeme außerplanare Ligandenatome (zumeist als Apex bezeichnet) auf,<sup>1</sup> die sich zusammen mit anderen Ionen in Metalloxidschichten direkt ober- bzw. unterhalb der Kupfer–Sauerstoff–Ebenen befinden. Eine Folge davon ist die für Hochtemperatursupraleiter typische starke Anisotropie in den physikalischen Eigenschaften, die den zweidimensionalen Charakter der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen widerspiegelt. Insbesondere ist für alle diese supraleitenden Kuprate markant, daß sie sich in der Nähe eines Metall–Halbleiter–Überganges befinden und aus der Dotierung einer antiferromagnetischen Referenzsubstanz hervorgehen. Letz-

---

<sup>1</sup>Eine Ausnahme könnten dabei die schwer herzustellenden und bislang nur wenig etablierten „infinite layer“-Verbindungen  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$  und  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CuO}_2$  darstellen, bei denen allerdings Stapelfehler als mögliche Ursache für einen „künstlichen“ Apex diskutiert werden.

teres gelingt im allgemeinen durch die Variation des Sauerstoffgehaltes oder durch Ersetzen von spezifischen Atomen durch solche mit anderer Valenz. Für die undotierten Kuprate beobachtet man bis hin zu hohen Temperaturen (von beispielsweise  $\approx 500$  K in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ ) eine antiferromagnetische Ordnung der lokalisierten Spins an den Kupferplätzen. Dotierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bewirkt eine Änderung der Ladungsbilanz und führt damit zur Zerstörung der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung. Es verbleibt jedoch ein kurzreichweitiger dynamischer Antiferromagnetismus. Darüber hinaus wurde am bislang am genauesten untersuchten Material  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $\text{RE}$  steht dabei stellvertretend für Yttrium oder ein Element der Seltenen Erden) für sehr niedrige Temperaturen zusätzlich eine antiferromagnetische Ordnung auf dem  $\text{RE}$ -Platz festgestellt.

Bei den klassischen Supraleitern führt der Austausch von *virtuellen Phononen* zwischen jeweils zwei Elektronen an der Fermifläche zum Zusammenschluß von einzelnen Fermionen zu sogenannten *Cooper-Paaren* mit Ladung  $2e$ . Ob diese *Elektron-Phonon-Kopplung* jedoch für die Supraleitung in den Kupraten entscheidend ist oder inwieweit diese insbesondere zur Erklärung der hohen Sprungtemperaturen durch eine Wechselwirkung über (Quasi-)Teilchen mit wesentlich geringerer Masse – denkbar sind in diesem Zusammenhang antiferromagnetische *Spinfluktuationen* [7] – ersetzt oder gegebenenfalls ergänzt werden muß, ist allerdings ungewiß. Wie für die klassischen Supraleiter geht man bei den Kupraten ebenfalls von einem Singulett-Zustand der Spins der beiden an der Cooper-Paar-Bildung beteiligten Elektronen aus [8]. Die Kohärenzlänge  $\xi$ , die die mittlere Entfernung der Elektronen eines Cooper-Paares charakterisiert, ist dabei aber mit Werten von  $\xi_{ab} \sim 12 - 15 \text{ \AA}$  parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bzw.  $\xi_c \sim 2 - 5 \text{ \AA}$  senkrecht dazu gegenüber der isotropen Kohärenzlänge der klassischen Supraleiter ( $\xi_{klass} \sim 500 - 10000 \text{ \AA}$ ) deutlich reduziert.

Aufgrund einer Vielzahl unterschiedlichster Ursachen ist daher ein exaktes Verständnis der normal- sowie der supraleitenden Eigenschaften der Kuprate im Rahmen einer „konventionellen“ BCS-Theorie [9] nicht möglich. Der Drang nach einem möglichst genauen Verständnis der Hochtemperatursupraleitung beflügelte allerdings die Weiterentwicklung zahlreicher theoretischer Konzepte. Es seien hier nur als Stichworte das van-Hove-Szenario [10], die Modelle der antiferromagnetischen Fermi-Flüssigkeit [11], der sogenannten „nested“ [12] oder etwa der marginalen [13] Fermi-Flüssigkeit sowie das „resonating valence bonds“-Modell (RVB) [14] genannt. In allen diesen Ansätzen besitzt einzig der Dotierungsgrad der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen Relevanz für die Höhe der supraleitenden Sprungtemperatur und derjenige der anderen strukturellen Bauelemente wird außer acht gelassen. In diesem Zusammenhang

wurde auch vorgeschlagen, daß die  $T_c$ -Werte aller Kuprate durch eine universelle „Glockenkurve“ mit der Ebenenlochkonzentration verknüpft sind. Im Gegensatz dazu gehen andere Modelle davon aus, daß zur Beschreibung der Hochtemperatursupraleitung der Einbezug der außerplanaren (Sauerstoff-)Atome unabdingbar ist.

Zur Verbesserung des Verständnisses der Kuprate sind daher experimentelle Informationen speziell über die elektronische Struktur des normalleitenden Zustandes dieser Systeme von größter Bedeutung. Insbesondere die Verteilung der Ladungsträger auf die strukturellen Bauelemente innerhalb der Elementarzellen der Kuprate könnte dabei einen Schlüsselparameter verkörpern. Mit Hilfe von polarisationsabhängiger Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) lassen sich Charakter und Symmetrie der unbesetzten Zustände an der Fermikante direkt bestimmen. Zudem können sehr genaue Rückschlüsse auf die relativen und absoluten Beiträge der entsprechenden Orbitale und deren dotierungsabhängige Veränderung gezogen werden. Um Aussagen über das Dotierungsverhalten der Hochtemperatursupraleiter zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit das Hochtemperatursupraleitersystem  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$  ( $RE = La, Pr, Nd, Er, Ca$  und  $M = Zn$ ) mittels XAS untersucht. Solche Substitutionsexperimente, bei denen Y durch Elemente der Seltenen Erden oder Kalzium ausgetauscht wird, erlauben eine systematische Untersuchung des Einflusses des  $RE$ -Platzes im Zentrum der Elementarzelle auf die supraleitenden Eigenschaften der Substanz. Im Falle von  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  konnten hierbei die bislang nicht nachgewiesenen Fehrenbacher-Rice-Zustände, die mit steigendem Pr-Gehalt zu einer  $T_c$ -Absenkung und für hinreichend hohe Pr-Gehalte schließlich zur Unterdrückung der Supraleitung führen, identifiziert und quantifiziert werden.

An  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Kristallen konnte zum einen der sogenannte Überdotierungsbereich untersucht werden, bei dem hinsichtlich der supraleitenden Sprungtemperatur  $T_c$  die optimale Ladungsträgerkonzentration in den  $CuO_2$ -Ebenen überschritten wird. Zum anderen wurden interessante Informationen über das für die Supraleitung notwendige Dotierungsverhalten der verschiedenen „Bauelemente“ innerhalb der Elementarzelle gewonnen. Insbesondere ließ sich in der vorliegenden Arbeit eine deutliche Korrelation zwischen der Sprungtemperatur  $T_c$  und der Anzahl der Ladungsträger in der  $CuO_3$ -Ketteneinheit feststellen.

Schließlich wurde der Einfluß des teilweisen Austauschs von Cu durch Zn in den  $CuO_2$ -Ebenen von  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  untersucht. Die mit dieser Dotierung verbundene  $T_c$ -Absenkung ist dabei wahrscheinlich auf die durch die Substitution induzierten Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften und/oder auf die veränderten Korrelationseffekte des Cu- bzw. Zn-Platzes in den Ebenen zurückzuführen.



## Kapitel 2

# Kristallstruktur der untersuchten Systeme

Unter den Kupraten ist mittlerweile eine Vielzahl von verschiedenen Verbindungen und damit unterschiedlichen Elementarzellentypen gefunden worden. So gibt es beispielsweise die  $T$ -Phase des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , die  $T^*$ -Phase des  $\text{La}_{2-x-y}\text{R}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (beide sind lochdotierte Supraleiter) oder die  $T'$ -Phase von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (elektrodotierter Supraleiter). Ferner sind die Elementarzellen der lochdotierten Supraleiter Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O, Hg-Ba-Ca-Cu-O und Y-Ba-Cu-O bekannt (speziell auf die letztgenannte Struktur wird im anschließenden Unterkapitel genauer eingegangen werden).

Allen gemeinsam sind zwei strukturelle Merkmale: zum einen sind sie angelehnt an eine Defektmodifikation der *Perovskit*-Struktur, bei der einige Sauerstoffplätze nicht besetzt sind. Zum anderen besitzen sie, eingebettet zwischen weiteren Atomlagen, eine oder mehrere Cu-O-Ebenen. Bei lochdotierten Supraleitern ist das Cu-Atom der Ebenen zumeist von einer oktaedrischen oder einer pyramidalen Anordnung – gebildet durch Apex- und Ebenensauerstoff-Atome – umgeben. Falls in einem System drei (oder mehr)  $\text{CuO}_2$ -Ebenen aufeinanderfolgen, so sind diese jeweils durch Lagen identischer Metallionen voneinander getrennt, und lediglich die Cu-Atome der äußersten Ebenen besitzen eine pyramidale Koordination. Letztendlich bedingt gerade diese pyramidale oder gegebenenfalls oktaedrische Koordination die für die  $p$ -dotierten Kuprate charakteristische Ausbildung zweidimensionaler Cu-O-Netzwerke. Des Weiteren weisen alle Hochtemperatursupraleiter eine horizontale Spiegelebene im Zentrum der Elementarzelle auf, eine weitere ist am Kopf- bzw. Fußende. Dies hat zur Folge, daß Atome, die sich bei der Relativkoordinate

$z$  befinden, auch wieder bei der Position  $1 - z$  vorkommen. Atome außerhalb der Symmetrieebene sind daher doppelt vorhanden, Atome innerhalb der Symmetrieebene hingegen tauchen nur einfach auf. Im folgenden Abschnitt soll nun auf die Kristallstruktur der in dieser Arbeit untersuchten Systeme detaillierter eingegangen werden.

## 2.1 Kristallstruktur

Das System  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $RE =$  Elemente der Seltenen Erden oder Ca,  $0 \leq y \leq 1$ ) besitzt zwei Cu-O-Ebenen und gehört der sogenannten 1-2-3-Familie an.<sup>1</sup> Im Zentrum der Elementarzelle befindet sich das Y- bzw. RE-Atom auf dem Seltenen-Erd-Platz. Die beiden Cu-O-Ebenen sind jeweils zwischen diesem Seltenen-Erd-Platz und einer Ba-O-Schicht eingebettet, wie in Abb. 2.1 dargestellt. Am Kopf- bzw. Fußende der Elementarzelle findet man im Falle von  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_7$  eindimensionale Cu-O-Ketten entlang der kristallographischen  $[010]$ -Richtung.

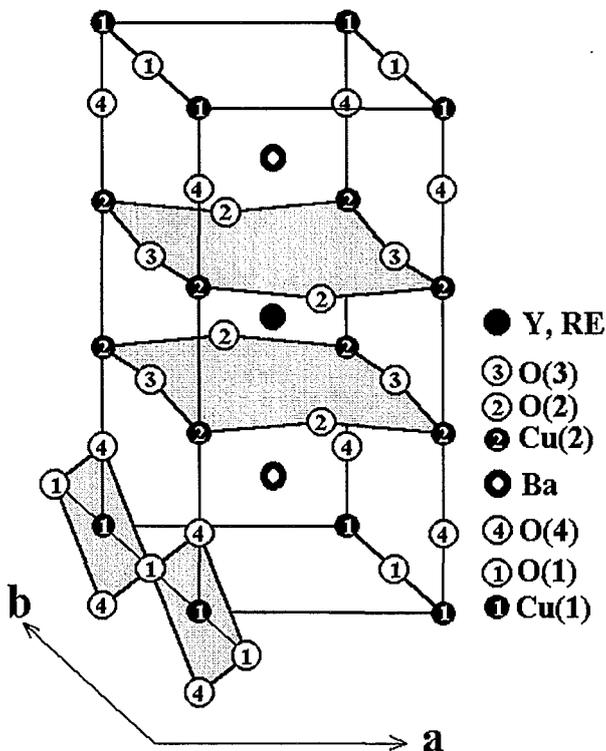


Abbildung 2.1: Einheitszelle von  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_7$ . Die beiden  $CuO_2$ -Ebenen und die eine  $CuO_3$ -Kette je Elementarzelle sind durch eine Grauschattierung hervorgehoben.

<sup>1</sup>Eine Ausnahme bilden dabei die Elemente Ce und Tb. Mit Atomen dieser Seltenen Erden ist die Synthetisierung von Einkristallen mit 1-2-3-Struktur bislang noch nicht gelungen.

Wie der Abb. 2.1 zu entnehmen ist, werden die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen aus den  $\text{Cu}(2)$ -,  $\text{O}(2)$ - und  $\text{O}(3)$ -Atomen gebildet. Unter Einbezug der benachbarten  $\text{O}(4)$ -Apexsauerstoffatome können die  $\text{Cu}(2)$ -,  $\text{O}(2)$ - und  $\text{O}(3)$ -Atome als die Basen von Pyramiden angesehen werden, die  $\text{O}(4)$ -Atome als deren Spitze. Aus diesem Bild ergibt sich dann auch die pyramidale Koordination der  $\text{Cu}(2)$ -Atome. Aufgrund der verglichen mit dem  $\text{Cu}(2)$ - $\text{O}(4)$ -Abstand kürzeren Bindungslänge zwischen dem  $\text{Cu}(1)$ -Atom und dem Apex wird letzterer zusammen mit dem  $\text{O}(1)$ -Kettensauerstoff üblicherweise aber der  $\text{Cu}$ - $\text{O}$ -Kette zugerechnet. Im Falle von sauerstoffdotierten Proben spricht man daher von  $\text{CuO}_3$ -Ketten. Für sauerstoffdefizitäre Proben sind die  $\text{O}(1)$ -Kettensauerstoffplätze jedoch ganz oder teilweise entvölkert und dementsprechend die rautenförmigen  $\text{CuO}_3$ -Ketten auf lineare  $\text{O}(4)$ - $\text{Cu}(1)$ - $\text{O}(4)$ -Hantelkonfigurationen entlang der  $[001]$ -Richtung reduziert. Die damit verbundene (lokale) Veränderung in der Koordination des  $\text{Cu}(1)$ -Platzes von vier auf zwei bewirkt eine dementsprechende Änderung der  $\text{Cu}(1)$ -Valenz an den reduzierten Positionen von  $+2$  auf  $+1$ . Als Folge des verminderten Sauerstoffgehaltes ( $7 - y$ ) durchläuft der Kristall bei  $y \approx 0.6$  einen orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang. Ferner verliert das System durch das Entvölkern des  $\text{O}(1)$ -Platzes bei etwa diesem Sauerstoffgehalt seinen metallischen und somit auch supraleitenden Charakter (siehe Abb. 2.2). Gleichzeitig setzt eine antiferromagnetische Ordnung des  $\text{Cu}(2)$ -Platzes ein.

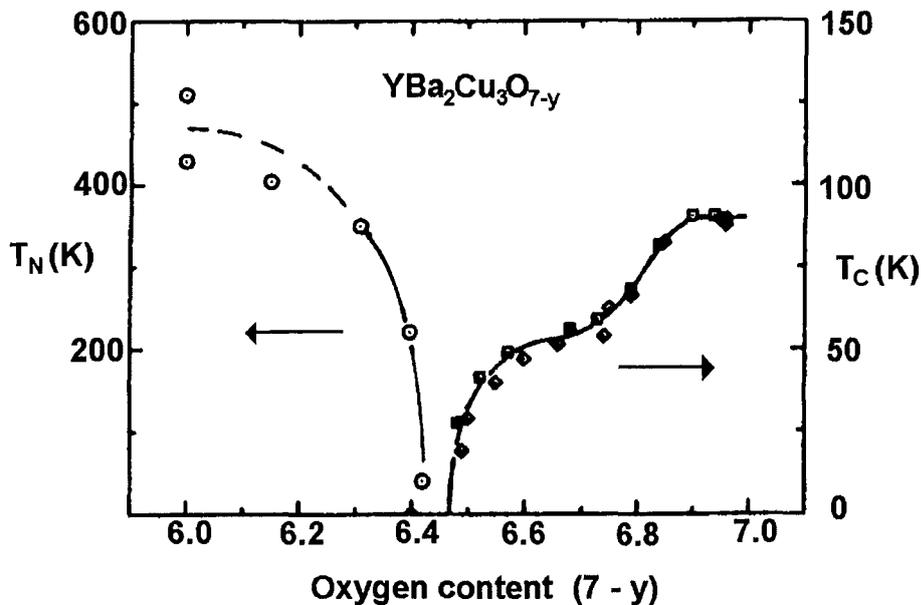


Abbildung 2.2: Néeltemperatur  $T_N$  und Sprungtemperatur  $T_c$  des Systems  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  für diverse Sauerstoffgehalte [15].

Zur Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Einkristalle des Systems  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  wurden Strukturdaten an Einkristallen aus jeweils derselben Charge durch Neutronenbeugung bestimmt [16,17].

## 2.2 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Einkristalle wurden von Dr. A. Erb an der Université de Genève unter Verwendung eines 30%BaO–70%CuO-Flusses in Ytria-stabilisierten  $ZrO_2$ -Tiegeln gezogen. Dazu wird ein Pulvergemisch mit hohem Reinheitsgrad ( $\geq 99\%$ ) bestehend aus  $Y_2O_3$ ,  $BaCuO_3$  und  $CuO$  in einen Tiegel gepreßt und in Luft im Autoklaven bei ungefähr  $1025\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen [18,19]. Durch Abkühlen auf  $920\text{ }^\circ\text{C}$  in Raten von  $0.1$  bis  $1.0\text{ }^\circ\text{C/h}$  wachsen Einkristalle in der Schmelze. Letztere wird sodann im Ofen über einem Netz abgegossen. Die auf diese Weise gewachsenen Einkristalle weisen ein begünstigtes **a–b**-Wachstum und typische Größen von  $2 \times 1.5 \times 0.25\text{ mm}^3$  auf. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur besitzen die Proben einen gegenüber dem maximal möglichen Wert von 7 abgesenkten Sauerstoffgehalt von ungefähr 6.7. Durch mehrtägige Nachbehandlung der Kristalle bei geeignetem Sauerstoffpartialdruck und geeigneten Temperaturbedingungen lassen sich über den gesamten Kristall homogene Sauerstoffgehalte gezielt einstellen.

Die so hergestellten Proben weisen im allgemeinen eine unter dem Polarisationsmikroskop beobachtbare Mikroverzwilligung in der **a–b**-Ebene auf. Eine Entzwilligung kann allerdings mit Hilfe einer Presse durch Anlegen von uniaxialen Druck ( $100\text{ N/mm}^2$ ) bei ca.  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden [20]. Um bei einem solchen Entzwilligungsvorgang eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes zu verhindern, muß analog zur Sauerstoffnachbehandlung auch hier wieder ein geeigneter Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden.

Die  $REBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Einkristalle ( $RE = Y, La, Pr, Nd, Er$ ) stammen zum einen von Dr. A. Erb zum anderen von Dr. Th. Wolf, Forschungszentrum Karlsruhe. Wie eingangs dieses Abschnittes bereits erwähnt, werden 1–2–3-Kristalle üblicherweise in  $Y_2O_3$ -stabilisierten  $ZrO_2$ -Tiegeln gezogen. Bei Kristallen, die solchen Tiegeln entstammen, ist zu berücksichtigen, daß der Einbau von Zirkon zwar vernachlässigbar gering ist, dafür aber bis zu  $\approx 20\%$  Yttrium auf dem Seltenen-Erd-Platz eingebaut werden. Aus diesem Grunde wurden einige der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kristalle in inerten  $BaZrO_3$ -Tiegeln gezogen [21].

Die Herstellung und Präparation von Kristallen, bei denen Yttrium durch Elemente der Seltenen Erden ersetzt ist, erfolgte unter analogen Bedingungen wie für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , lediglich wurde  $\text{Y}_2\text{O}_3$  durch  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ ) ersetzt. Bei der Herstellung von  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Proben wurde – bei sonst identischen Ausgangssubstanzen –  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  anstelle von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  verwendet [21,22]. Die Neutronen- und EDX-Daten aus Ref. [17] bestätigen dabei für diese Kristalle, daß der Ba-Platz ausschließlich mit Ba und der RE-Platz ausschließlich mit Y bzw. dem jeweiligen RE-Atom besetzt ist. Im Falle von  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Einkristallen lag eine wachstumsbedingte (a,b)-c-Verzwilligung vor. Ähnlich der wohlbekannten a-b-Verzwilligung [20] existiert hierbei eine Fehlorientierung zwischen Bereichen mit a-(b-)Ausrichtung und Bereichen, die die c-Achse als Vorzugsrichtung haben. Da Kristalle mit einer solchen (a,b)-c-Achsenumklappung generell nicht entzwillingt werden können, wurden mittels eines iterativen Polierverfahrens mehrere fehlorientierte Lagen dieser Kristalle abgetragen, bis schließlich nur noch ein großer homogener Bereich mit a-b-Verzwilligung unter dem Polarisationsmikroskop erkennbar war. Die so präparierten Kristalle konnten sodann nach bewährtem Verfahren entzwillingt werden.

Ca-dotierte Kristalle wurden für die vorliegende Arbeit sowohl von Dr. Th. Wolf, wie auch von Frau M. Kläser, Universität Karlsruhe zur Verfügung gestellt. Die Herstellung, Präparation und Entzwilligung dieser Kristalle erfolgte wiederum unter entsprechenden Bedingungen, wie im Falle von  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  bereits näher erläutert [22,23]. Mittels der Kombination von Neutronenbeugung und EDX-Analyse an den in dieser Arbeit verwendeten Kristallen konnte dabei für Ca-Gehalte  $< 20\%$  eine Fehlbesetzung des Ba-Platzes mit Ca ausgeschlossen werden. Im Falle der höchsten verwendeten Ca-Dotierung der Proben von  $23\%$  Ca befanden sich  $22\%$  Ca auf dem RE-Platz. Entsprechend war lediglich eine  $1\%$ -ige Ca-Besetzung des Ba-Platzes zu verzeichnen [24].



# Kapitel 3

## Elektronische Eigenschaften der Kuprate

Da die Supraleitung in Metallen in entscheidender Weise durch die elektronischen Eigenschaften des normalleitenden Zustandes bestimmt wird, geht man davon aus, daß diesen auch im Falle der Kuprate eine bedeutsame Rolle zukommt. Prinzipiell können die Hochtemperatursupraleiter als ionische Isolatoren betrachtet werden, bei denen die metallische Leitfähigkeit der Cu–O–Ebenen durch Änderungen in der Stöchiometrie hervorgerufen wird. Ausgehend von einer ionischen Betrachtung soll daher in den folgenden Kapiteln das Bild der elektronischen Struktur, das im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, entwickelt werden.

### 3.1 Qualitative Vorhersagen

In einem streng ionischen Bild erhält man für die undotierten Ebenen der Kuprate einerseits  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ( $\text{Cu}3d^9$ -Konfiguration), andererseits  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ( $\text{O}2p^6$ -Konfiguration). Berücksichtigt man nun den Einfluß des Kristallfeldes der *kubisch* oktaedrischen ( bzw. pyramidalen) Sauerstoffumgebung auf das Cu-Atom, so spalten die ursprünglich entarteten  $\text{Cu}3d$ -Niveaus in ein  $e_g$ -Dublett ( $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{3z^2-r^2}$ ) und ein  $t_{2g}$ -Triplet ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ) auf.<sup>1</sup> Diese Aufspaltung folgt aus der Tatsache, daß von den fünf  $3d$ -Orbitalen die des Dubletts direkt auf den nächsten O-Nachbarn

---

<sup>1</sup> Die in diesem Kapitel für einen  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder angestellten Überlegungen sind für eine  $\text{CuO}_5$ -Pyramide in entsprechender Weise gültig. Die für den Oktaeder abgeleiteten qualitativen Aussagen zur energetischen Aufspaltung können daher auf die pyramidale Konfiguration übertragen werden.

weisen, die des Triplets jedoch genau in die Zwischenräume. Darüber hinaus liegt bei den Kupraten eine *tetragonale* Jahn–Teller–Verzerrung vor. Durch diese Verzerrung fallen dann die Bindungslängen des zentralen Cu–Atoms zu den Apexatomen deutlich größer aus als die zu den planaren Sauerstoffnachbarn, wie in Abb. 3.1 durch die Pfeile schematisch angedeutet.

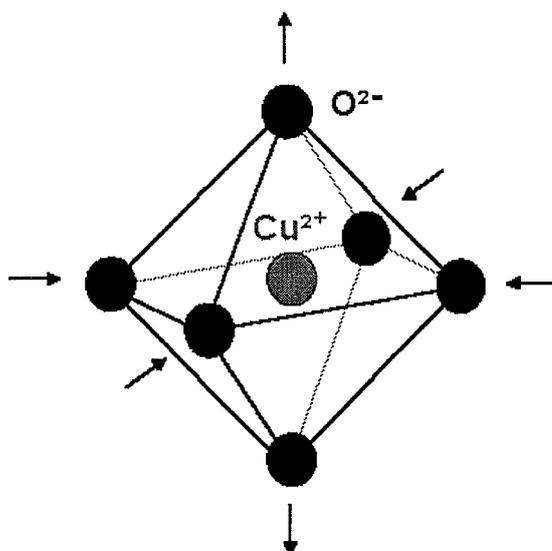


Abbildung 3.1: Skizze eines  $\text{CuO}_6$ -Oktaeders. Innerhalb des Kristallfeldes rücken die planaren Sauerstoffatome näher an das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion heran, der Abstand zum Apex vergrößert sich (siehe auch Fußnote auf S. 11).

Solch eine tetragonale Verzerrung führt dazu, daß die  $3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände des Dubletts energetisch abgesenkt werden, wohingegen die  $3d_{xy}$ -Orbitale des Triplets zu höheren Energien verschoben werden (siehe Termschema in Abb. 3.2). Eine analoge Betrachtung des Kristallfeldeinflusses auf die  $\text{O}2p$ -Zustände führt zu entsprechenden Resultaten [25].

Der kovalente Charakter der planaren Cu–O–Bindung bedingt, daß an die Stelle von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen Hybridzustände der Form  $\alpha|\text{Cu}3d^9\text{O}2p^6\rangle + \beta|\text{Cu}3d^{10}\text{O}2p^5\rangle$  ( $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ ) treten, d. h. die energetisch aufgespaltenen  $\text{Cu}3d$ -Zustände hybridisieren mit den  $\text{O}2p$ -Orbitalen entsprechender Symmetrie. Da der Überlapp zwischen  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ - und  $\text{O}2p_\sigma$ -Orbitalen am größten ist, befindet sich, wie Abb. 3.2 entnommen werden kann, das zugehörige antibindende  $\sigma^*$ - (bindende  $\sigma$ -) Band am oberen (unteren) Ende der Energieskala [25]. Aufgrund des schwächer kovalenten Charakters der übrigen Orbitalkombination befinden sich die restlichen Hybridzustände im Block der nichtbindenden Bänder zwischen dem  $\sigma^*$ - und dem  $\sigma$ -Band. Als eine Folge des ursprünglich intrinsischen Loches am  $\text{Cu}3d^9$  ist das antibindende  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}\text{-O}2p_{x,y}\text{-}\sigma^*$ -Band nur halbgefüllt, womit auch für die undotierten Ebe-

nen eine metallische Leitfähigkeit zu erwarten wäre. Da letzteres in klarem Widerspruch zu experimentellen Resultaten steht, ist ohne Berücksichtigung der starken Elektron–Elektron–Korrelationen eine qualitative Vorhersage der Bandstruktur von Hochtemperatursupraleitern nur unzureichend. Dieser Sachverhalt spiegelt sich

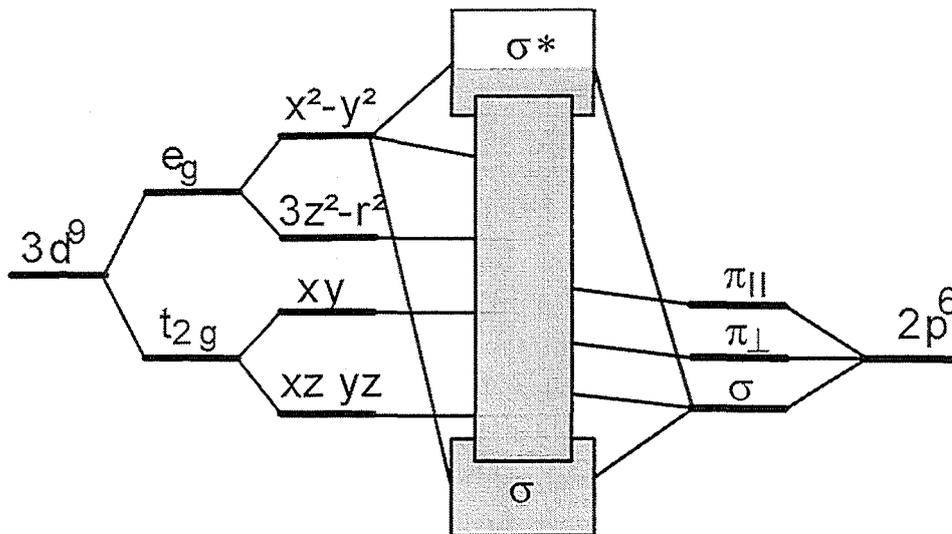


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Kupraten. Ausgehend von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen gelangt man schließlich zum halbgefüllten antibindenden  $\sigma^*$ -Band [25].

auch bei Bandstrukturrechnungen in der sogenannten „Lokalen–Dichte–Näherung“ (LDA) wider, bei der die nichtlokale Austausch- und Korrelationsenergie zwischen den Elektronen durch eine lokale Näherung ersetzt wird und Korrelationseffekte somit lediglich als ein Funktional der mittleren Ladungsdichten berücksichtigt werden. Innerhalb eines selbstkonsistenten Verfahrens wird hierbei die Elektronendichte so berechnet, daß sie im elektrostatischen Feld ihrer eigenen Ladungsverteilung und des positiven Ladungshintergrundes der Ionenrümpfe den energetisch tiefsten, stabilen Zustand einnimmt. Dieser Ansatz hat sich vor allem bei Vorhersagen der elektronischen Struktur von *guten* Metallen mit ausgedehnten  $s$ - oder  $p$ -Bändern bewährt, bei denen Korrelationseffekte eine untergeordnete Rolle spielen. Im Falle der Übergangsmetalle mit ihren schmalen  $3d$ -Bändern nehmen solche Korrelationseffekte aber gerade eine bestimmende Rolle ein, weswegen letzten Endes die mittels dieser Methode berechneten „Ein–Elektronen–Spektren“ deutlich von den Anregungsspektren des eigentlich vorhandenen *Mehrteilchen*-Elektronensystems ab-

weichen. Dementsprechend erhält man auch hier wiederum für die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen der undotierten Referenzsubstanzen (z. B.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) dispergierende Bänder an der Fermi-Kante mit ausgeprägtem zweidimensionalen Charakter und, in klarem Widerspruch zur Realität, den damit verbundenen metallischen Charakter der *undotierten* Ebenen. Die Bandstruktur der dotierten Hochtemperatursupraleiter (z. B.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) wird im Rahmen der LDA-Rechnungen aufgrund der mit der höheren Dotierung verbundenen stärkeren „Abschirmung“ der Korrelationseffekte hingegen relativ gut beschrieben. Trotzdem sei darauf hingewiesen, daß die Kuprate *schlechte* Metalle mit niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen ( $n \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ ) sind und somit reine LDA-Rechnungen ohnehin als fraglich erscheinen lassen.

Zur Beschreibung der undotierten Referenzsubstanzen haben sich zwei unterschiedliche Verbesserungskonzepte für LDA-Rechnungen als sinnvoll erwiesen: Zum einen wird im Rahmen des sogenannten SIC-Ansatzes (self interaction correction) [26,27] die Änderung der Ladungsdichte durch das von ihr selbst erzeugte Feld kompensiert, womit lediglich ein Fehler der Standard-LDA-Rechnungen korrigiert wird. Dennoch scheint mittels dieser Verbesserung bereits die Bandlücke und der Magnetismus der Kuprate zumindest qualitativ richtig wiedergegeben zu werden. Der zweite Ansatz beruht auf der sogenannten LDA+ $U$ -Bandstrukturrechnung. Bei dieser Methode soll durch explizites Einführen eines Coulomb-Wechselwirkungsparameters  $U$  in das Energiefunktional den starken Korrelationseffekten an den  $\text{Cu}3d$ -Zuständen der Kuprate Rechnung getragen werden. Speziell für die Modellsubstanz der Hochtemperatursupraleiter  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  spalten sich dabei beim Übergang von LDA zu LDA+ $U$  aus dem antbindenen Valenzband mit  $\text{O}2p$ - und  $\text{Cu}3d$ -Charakter zwei schmale Bänder mit überwiegend  $\text{Cu}3d$ -Charakter ab, von denen sich das eine  $\approx 7$  eV unterhalb der Fermi-Kante  $E_F$  befindet, das andere  $\approx 2$  eV oberhalb von  $E_F$  [28,29]. Diese beiden Bänder werden im allgemeinen mit dem sogenannten unteren bzw. oberen Hubbard-Band identifiziert (siehe dazu auch das nächste Unterkapitel). Das verbleibende Valenzband mit mehrheitlich  $\text{O}2p$ -Anteil ist durch eine Energielücke von  $\approx 1.65$  eV vom oberen Hubbard-Band getrennt. Interessanterweise deuten die Resultate der LDA+ $U$ -Rechnungen darauf hin, daß es sich bei den beiden Hubbard-Bändern um Spin-Bänder handelt, bei denen das untere nur mit „Spin-up“-Elektronen besetzt werden kann und das obere ausschließlich mit „Spin-down“-Elektronen.

Obwohl innerhalb dieser beiden Erweiterungen der LDA-Rechnungen einige physikalische Eigenschaften der Kuprate zumindest qualitativ mit experimentellen Daten übereinstimmen, werden im Rahmen dieser Bandstrukturrechnungen die nach-

träglich eingeführten Korrelationseffekte der Cu-Atome nur sehr indirekt berücksichtigt. Eine Möglichkeit der direkten Berücksichtigung der starken Korrelationseffekte, innerhalb derer der Coulomb-Wechselwirkungsparameter  $U$  eine dominante Rolle einnimmt, soll im nächsten Abschnitt anhand des Hubbard-Modelles erörtert werden.

## 3.2 Das Hubbard-Modell

Wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt, bilden die planaren Cu $3d$ - und O $2p$ -Zustände der Kuprate eine Basis stark hybridisierter Zustände, von denen der energetisch höchste zu einem halbgefüllten Cu $3d_{x^2-y^2}$ -O $2p_{x,y}$ - $\sigma^*$ -Band führt. Der entscheidende Parameter, der für ein halbgefülltes Band nun darüber entscheidet, ob es metallischen oder isolierenden Charakter erhält, ist das Größenverhältnis zwischen der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung  $U$  zweier Elektronen (Löcher) am gleichen Ort und der zugehörigen Bandbreite  $W$  [30,31]. Spürt also ein Elektron die Wechselwirkung mit einem weiteren Elektron am gleichen Atom stärker als diejenige mit einem Elektron am Nachbaratom, so ist die Korrelationsenergie  $U$  groß im Vergleich zur Bandbreite  $W$ , und das halbgefüllte Band spaltet in ein unteres (LHB) und ein oberes (UHB) Hubbard-Band auf [30,31]. Die Schwerpunkte der beiden

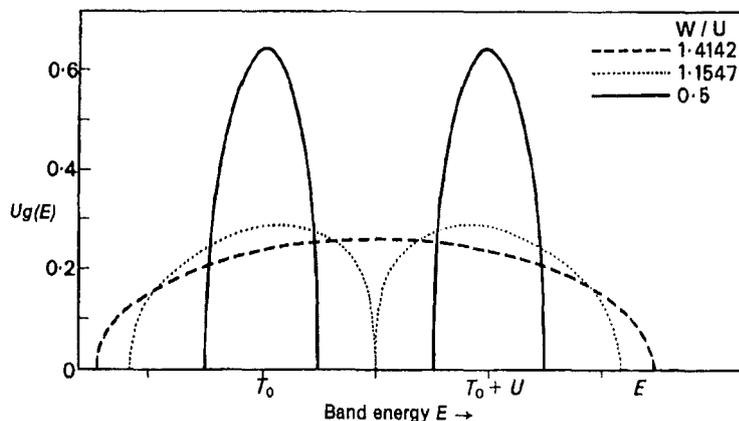


Abbildung 3.3: *Bandaufspaltung im Hubbard-Modell in Abhängigkeit vom Größenverhältnis  $W/U$  [31].*

Hubbard-Bänder sind dann gerade um die Energie  $U$  voneinander getrennt. Bei Temperaturen  $T \neq 0$  führt eine Aufspaltung alleine dabei allerdings noch nicht zwingend zu isolierendem Charakter, sondern erst dann, wenn die Schwerpunkte der Hubbard-Bänder so weit auseinanderliegen, daß eine Überschneidung der beiden Bänder (und eine thermische Anregung der Ladungsträger vom LHB zum UHB) nicht mehr möglich ist und ein unteres vollständig besetztes und ein oberes vollständig unbesetztes Hubbard-Band entsteht (vergl. Abb. 3.3).

Zum besseren Verständnis dieses Effektes stelle man sich in einem vereinfachten Bild eine Reihe von monovalenten H-Atomen vor, bei der die Atome so weit auseinander liegen, daß die Bandbreite  $W$  des  $s$ -Bandes vernachlässigbar klein wird (Überlappintegral  $t$  mit dem Nachbarn  $\approx 0$ ) [31]. Will man nun an einem dieser Atome ein Elektron entfernen, dann muß die Bindungsenergie des Elektrons aufgebracht werden (Ionisierungsenergie). Wird dieses Elektron nun aber bei einem der anderen H-Atome hinzugefügt, so führt dies zu einem zweifach besetzten  $1s$ -Orbital mit der doppelten Bindungsenergie eines einzelnen Elektrons und zusätzlich der Coulomb-Energie  $U$  zwischen diesen beiden Elektronen. Das „Bewegen“ eines Elektrons vom einen Atom zu dessen Nachbarn kostet dann die Differenz aus Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie und damit  $U$ . Man erhält also einen Isolator mit einer Bandlücke der Energie  $U$ . Verringert man nun den Abstand zwischen den H-Atomen, dann bewirkt dies eine Verbreiterung der beiden Hubbard-Bänder, und für  $U \approx W$  findet schließlich ein Übergang vom Isolator zum Metall statt. Der Hamiltonoperator des Hubbard-Modells lautet für den angesprochenen Fall von einfach besetzten Orbitalen:

$$H = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + H.c.) + U \sum_i c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \quad (3.1)$$

Hierbei stellt  $t$  das Überlappintegral mit dem nächsten Nachbarn dar und  $c_{i,\sigma}^\dagger$  ( $c_{j,\sigma}$ ) erzeugt (vernichtet) ein Elektron am Atom  $i$  ( $j$ ). Der erste Term in Gl. (3.1) beschreibt die kinetische Energie bzw. das „Hüpfen“ aufgrund des Überlapps  $t$  der  $s$ -Orbitale (Bandbreite), der zweite zählt die Anzahl an doppelt besetzten Plätzen und multipliziert sie mit  $U$ . Eine schematische Darstellung der Bandaufspaltung in Abhängigkeit vom Größenverhältnis  $W/U$  (Bandbreite/effektive Coulomb-Abstoßung) ist in Abb. 3.3 gezeigt.

Prinzipiell ist der Hamiltonoperator aus Gleichung 3.1 auf Korrelationseffekte an den Cu-Atomen der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen übertragbar. Eine gewichtige Einschränkung, die dieses Ein-Band-Modell jedoch voraussetzt, ist die Annahme, daß vom Sauerstoff herrührende zusätzliche Freiheitsgrade ausgeklammert werden können. Viele Beobachtungen haben allerdings gezeigt, daß sich für die Hochtemperatursupraleiter das  $\text{O}2p$ -Band zwischen den beiden Hubbard-Bändern befindet, womit die undotierten Kuprate als Ladungstransfer-Isolatoren einzuordnen sind. Die Physik der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wird daher besser unter Miteinbeziehen der Freiheitsgrade der O-Atome durch ein Drei-Band-Hubbard- oder Emery-Modell erfaßt [32]. Der zugehörige Ha-

miltonoperator lautet:

$$\begin{aligned}
H = & E_d \sum_{i,\sigma} d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + E_p \sum_{l,\sigma} p_{l,\sigma}^\dagger p_{l,\sigma} + t_{pd} \sum_{\langle i,l \rangle, \sigma} (d_{i,\sigma}^\dagger p_{l,\sigma} + H.c.) \\
& + t_{pp} \sum_{\langle l,m \rangle, \sigma} (p_{l,\sigma}^\dagger p_{m,\sigma} + H.c.) + U_{dd} \sum_i d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow} \\
& + U_{pp} \sum_l p_{l,\uparrow}^\dagger p_{l,\uparrow} p_{l,\downarrow}^\dagger p_{l,\downarrow} + U_{pd} \sum_{\langle i,l \rangle, \sigma, \sigma'} d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} p_{l,\sigma'}^\dagger p_{l,\sigma'}
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Die  $d_{i,\sigma}^\dagger$  ( $d_{i,\sigma}$ ) und  $p_{l,\sigma}^\dagger$  ( $p_{l,\sigma}$ ) sind dabei die Erzeuger (Vernichter) von Löchern in Cu3d- bzw. O2p-Orbitalen,  $E_d$  und  $E_p$  stellen die Energien eines Loches in einem Cu3d- bzw. O2p-Orbital dar und  $t_{pd}$  charakterisiert den Überlapp dieser beiden Orbitale. Das Hüpfmatrixelement zwischen benachbarten O-Orbitalen wird durch  $t_{pp}$  wiedergegeben. Die Coulombschen Wechselwirkungen zweier Löcher im gleichen Cu3d- bzw. O2p-Orbital werden durch  $U_{dd}$  und entsprechend  $U_{pp}$  berücksichtigt,  $U_{pd}$  stellt die Wechselwirkung eines Loches in einem Cu3d- mit einem Loch in einem O2p-Orbital dar.

In diesem Modell sind nun Übergänge zwischen zwei Cu-Atomen ( $3d^9 3d^9 \rightleftharpoons 3d^{10} 3d^8$ ) möglich. Gleichmaßen ist aber auch der Ladungstransfer eines Elektrons von einem O- an einen Cu-Platz ( $3d^9 2p^6 \rightleftharpoons 3d^{10} 2p^5$ ) erlaubt. Die damit verbundenen Energien lauten [33]:

$$U = E(3d^{10}) + E(3d^8) - 2E(3d^9) \tag{3.3}$$

$$\Delta = E(3d^{10} \underline{L}) - E(3d^9) \tag{3.4}$$

Hierbei ist  $U$  wiederum die Korrelationsenergie für Elektronen am Kupfer und  $\Delta$  die sogenannte Ladungstransfer-Energie, die notwendig ist, um ein Elektron von einem O- zu einem Cu-Platz zu bewegen. Streng genommen ist dieses Bild nur für eine ionische Betrachtung gültig, die dem stark kovalenten Charakter der Cu-O-Bindung und damit der Cu3d-O2p-Mischung innerhalb der resultierenden Gesamtwellenfunktion nicht Rechnung trägt. Eine Rechtfertigung dieses Bildes ergibt sich jedoch daraus, daß O1s- und Cu2p-Zustände stark lokalisiert sind und somit mittels XAS lediglich Übergänge in kernnahe Endzustände am gleichen Atom möglich sind (zur näheren Erläuterung sei hier auf Kapitel 4 verwiesen). Im Gegensatz zur vorherigen Definition von  $U$  beinhaltet die in Gl. (3.3) dargestellte Form nicht nur die Coulombwechselwirkung, sondern auch die elektrische Polarisierung der Umgebung, Abschirmwolken sowie Spinkonfigurationen und gibt damit eine realistischere Konzept für  $U$  [33].

Zaanen, Sawatzky und Allen haben ein auf obigen Definitionen basierendes Klassifizierungsdiagramm für Übergangsmetallverbindungen (siehe Abb. 3.4) vorgeschlagen [33]. Innerhalb dieses Klassifizierungsschemas können die Materialien je nach den Größen von  $U$ ,  $\Delta$  und der Bandbreite  $T = w + W$  ( $w$ : Bandbreite des Hubbard-Bandes,  $W$ : Bandbreite des Liganden-Bandes) in vier Gruppen eingeteilt werden, die entsprechend auch in Abb. 3.4 eingezeichnet sind:

- (A) Mott-Hubbard-Isolatoren für  $\Delta > U_{dd} > T$
- (B) Ladungstransfer-Isolatoren für  $U_{dd} > \Delta > T$
- (C)  $d$ -Band-Metalle für  $U_{dd} < \Delta$  und  $U_{dd} < T$
- (D) gemischtvalente Metalle  $U_{dd} > \Delta$  und  $\Delta < T$

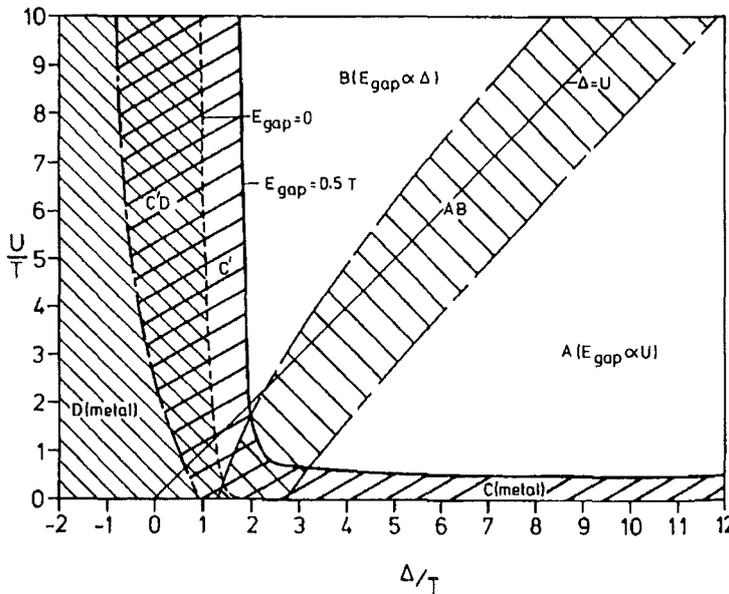


Abbildung 3.4: Zaanen-Sawatzky-Allen-Diagramm [33]. Innerhalb dieser Klassifizierung befinden sich die Kuprate im Bereich der Ladungstransfer-Isolatoren.

Für die Kuprate haben sich durch Clusterrechnungen und Photoemissions- bzw. Absorptionsexperimente folgende Werte von Korrelations- und Ladungstransferenergie sowie für den Cu-O- bzw. O-O-Überlapp etabliert [33,34]:  $U_{dd} \approx 8.8$  eV,  $U_{pp} \approx 4.0$  eV,  $U_{pd} \approx 0 \dots 2$  eV,  $\Delta = 1 \dots 3.5$  eV,  $t_{pd} = 1.3 \dots 1.5$  eV und  $t_{pp} = 0.5 \dots 0.65$  eV. Die Kuprate sind somit Ladungstransferisolatoren und liegen im Bereich (B) des Diagramms [33].

Im Rahmen des Hubbard-Modells ist also der isolierende Charakter der undotierten Kuprate trotz halber Bandfüllung verständlich. Noch nicht erklärt ist damit allerdings das dotierungsabhängige Verhalten und der Übergang zum Metall und Supraleiter, wenn beispielsweise der O-Gehalt erhöht wird. Eine Beschreibung des Dotierungsverhaltens wird daher Gegenstand des nun folgenden Kapitels sein.

### 3.3 Dotierungsverhalten der Kuprate

Um ein besseres Verständnis für die Dotierungseigenschaften der Ladungstransferisolatoren zu erlangen, sei zunächst erst einmal wieder die lineare Kette aus monovalenten H-Atomen als Ausgangspunkt betrachtet. Im vorigen Kapitel wurde dargestellt, wie das halbbesetzte Band bei Vergrößerung des interatomaren Abstandes in dieser Kette in ein unteres vollständig besetztes und ein oberes vollständig unbesetztes Hubbard-Band aufspaltet. Wird dieses „Mott-Hubbard“-System nun  $p$ -dotiert, so hat dies eine Verschiebung der Fermi-Kante in das untere Hubbard-Band zur Folge und das System bekommt metallischen Charakter. Im atomaren Bild der H-Atome heißt dies, daß in einigen der monovalenten  $1s$ -Orbitalen das Elektron entfernt wird. Betrachtet man in analoger Weise wie in Kapitel 3.2 das „Bewegen“ eines Elektrons aus einem einfach besetzten in ein durch die  $p$ -Dotierung nun unbesetztes Orbital, so wird letzteres nach dem „Bewegen“ nur einfach besetzt sein. Im Gegensatz zur Doppelbesetzung eines Orbitals (siehe Kap. 3.2) verschwindet bei einer Einfachbesetzung allerdings der zweite Term in Gl. (3.1), welcher der abstoßenden Coulombenergie zwischen Elektronen am gleichen Ort entspricht. Die  $p$ -Dotierung bewirkt somit nicht nur das Entfernen eines Elektrons mit Bindungsenergie  $E_B$ , sondern sorgt gleichzeitig für das Verschieben eines Endzustandes von der Energie  $E_B + U$  nach  $E_B$ .<sup>2</sup> Für das Bandbild hat dies nun zur Konsequenz, daß die  $p$ -Dotierung nicht nur unbesetzte Zustände im unteren Hubbard-Band erzeugt, sondern zusätzlich die gleiche Anzahl an unbesetzten Zuständen auch aus dem oberen ins untere Hubbard-Band verschiebt. Diese Art der Verschiebung von Zuständen wird üblicherweise als Transfer von spektralem Gewicht bezeichnet. Die Dotierung von Mott-Hubbard-Isolatoren hebt sich durch diesen Transfer spektralen Gewichts somit entscheidend von der Halbleiterdotierung ab, wie in Abb. 3.5 dargestellt [35].

Im Gegensatz zu den Mott-Hubbard-Isolatoren besitzen die Ladungstransfer-Isolatoren zusätzlich ein Valenzband mit überwiegend Sauerstoff-Charakter zwischen den beiden Hubbard-Bändern (siehe Kap. 3.2). Vernachlässigt man in einem Gedankenexperiment zunächst erst einmal die Hybridisierung zwischen  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ - und  $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitalen, so besitzen die beiden Hubbard-Bänder ausschließlich  $\text{Cu}3d$ -

---

<sup>2</sup>Es sei darauf hingewiesen, daß für Fälle, in denen beide Elektronen ein und desselben Orbitals entfernt werden, das untere wie das obere Hubbardband unbesetzt sind und letzteres spektroskopisch damit nicht beobachtbar ist. Eine Anregung in das UHB wäre spektroskopisch erst dann sichtbar, wenn das Orbital zuvor mit einem Elektron besetzt und bei einer Anregung eines weiteren Elektrons in dieses Orbital die Korrelationsenergie  $U$  somit wirksam würde.

Charakter, wohingegen das Valenzband nur  $O2p$ -Charakter aufweist. Bei  $p$ -Dotierung verschiebt sich nun das Fermi-niveau  $E_F$  in das Valenzband hinein, d. h. es

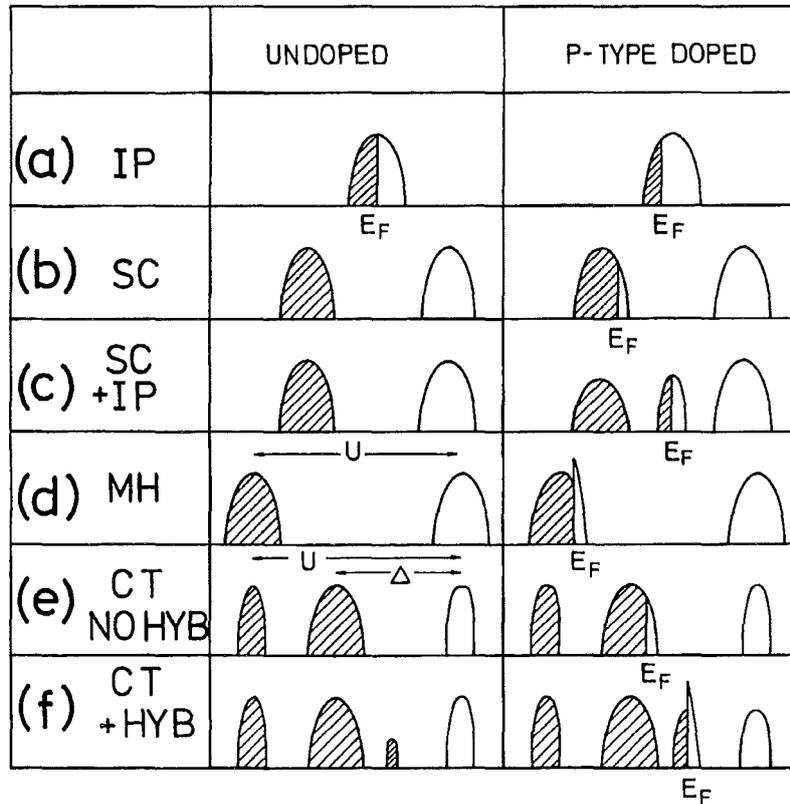


Abbildung 3.5: Dotierungsabhängige Veränderung der elektronischen Struktur für: (a) das Einteilchenbild, (b) Halbleiter ohne Störpotential, (c) Halbleiter inklusive Störpotential der Dotierungsatome, (d) Mott-Hubbard-Isolatoren, (e) Ladungstransfer-Isolatoren ohne  $Cu3d-O2p$ -Hybridisierung, (f) Ladungstransfer-Isolatoren mit  $Cu3d-O2p$ -Hybridisierung [35].

werden unbesetzte Zustände an der Valenzbandoberkante erzeugt. Da Korrelationseffekte im reinen  $O2p$ -Band lediglich eine untergeordnete Rolle spielen, steigt die Zahl der unbesetzten Zustände im Valenzband direkt mit dem Dotierungsgrad  $x$  an und zeigt damit ein Dotierungsverhalten, wie es von klassischen Halbleitern her bekannt ist (Abb. 3.5 (b) und (e); aus Ref. [35]).

Für eine realistische Betrachtung der Kuprate muß allerdings der starken Ko-valenz zwischen den Cu- und O-Plätzen durch Berücksichtigung der  $Cu3d_{x^2-y^2}-O2p_{x,y}$ -Hybridisierung Rechnung getragen werden. Durch Einbeziehen einer starken  $Cu3d_{x^2-y^2}-O2p_{x,y}$ -Hybridisierung wird den beiden Hubbard-Bändern nun zusätz-

lich Sauerstoff- sowie dem Valenzband Kupfer-Charakter beigemischt, wodurch sich Korrelationseffekte am Cu dann auch auf das Valenzband auswirken. Genauer gesagt, führt die Hybridisierung zwischen dem unteren Hubbard-Band und dem  $p$ -Band zur Entstehung einer Art „Spiegel-Hubbard-Band“ und damit zu einer starken Anhebung des spektralen  $3d$ -Gewichtsanteils im Valenzband. Dies bedingt, daß nun bei einer  $p$ -Dotierung auch für Ladungstransfer-Isolatoren ein Transfer spektralen Gewichts – vom oberen Hubbard-Band zum Valenzband – stattfindet. In Abhängigkeit von dem Hybridisierungsmatrixelement  $t_{pd}$  findet dabei ein nichtlinearer Transfer spektralen Gewichts  $\alpha x$  statt, bei dem sich  $\alpha$  im Bereich  $1 \dots 2$  befindet, also gerade zwischen den beiden Grenzfällen des Halbleiters ( $\alpha = 1$ ) und des Mott-Hubbard-Isolators ( $\alpha = 2$ ). Die Nichtlinearität des Transfers wird dadurch bedingt, daß sich mit zunehmendem ( $p$ -)Dotierungsgrad der Vorfaktor  $\alpha$  von  $\alpha \leq 2$  für kleine Dotierungen in Richtung  $\alpha \approx 1$  für hohe Dotierungen ändert [33].

Zur vollständigen Beschreibung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen geht man allerdings innerhalb der gängigen Vorstellung von einer magnetischen Wechselwirkung zwischen dem Spin des intrinsischen Cu-Lochs ( $\text{Cu}3d^9$ ) und dem des dotierten (oder virtuellen) Lochs am Sauerstoff aus, die dafür sorgt, daß das sogenannte Zhang-Rice-Singulett [36] vom Valenzband abgespalten wird. Mit anderen Worten, die  $p$ -Dotierung bewirkt das Verschieben des Fermi-niveaus in das Zhang-Rice-Singulett, und der zuvor erläuterte spektrale Gewichtstransfer findet dementsprechend zwischen dem oberen Hubbard-Band (UHB) und dem Zhang-Rice-Singulett (ZR) statt (Abb. 3.5 (f)). Da man hierbei aufgrund des stark beigemischten  $\text{Cu}3d$ -Anteils von einem Transfer mit  $\alpha > 1$  ausgeht, hat dies zur Konsequenz, daß die dem ZR-Zustand entsprechende Intensität schneller anwächst als die dem UHB zuzuordnende abnimmt [33]. Experimentelle Hinweise zur Existenz des ZR-Zustandes wurden jüngst in Ref. [37] gefunden.

Es seien an dieser Stelle noch einige Anmerkungen zu den ZR-Zuständen<sup>3</sup> gegeben: Wie bereits geschildert, ist der Ursprung der ZR-Zustände in einer magnetischen Wechselwirkung zwischen einem Loch am Cu- und O-Platz begründet. Eine solche Wechselwirkung führt zur Ausbildung von Singulett-Zuständen

$$(|d_{x^2-y^2, \uparrow} p_{\sigma, \downarrow}\rangle - |d_{x^2-y^2, \downarrow} p_{\sigma, \uparrow}\rangle)/\sqrt{2}, \quad |p_{\sigma, \uparrow} p_{\sigma, \downarrow}\rangle, \quad |d_{x^2-y^2, \uparrow} d_{x^2-y^2, \downarrow}\rangle \quad (3.5)$$

<sup>3</sup>Da bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten XAS-Untersuchungen ausschließlich linear polarisiertes Licht verwendet wurde, können keine Aussagen über magnetische Wechselwirkungen gemacht werden. Der Begriff ZR-Zustand wird jedoch verwendet werden, da er in der Literatur sehr weit verbreitet ist.

sowie Triplett-Zuständen [38] der Form

$$(|d_{x^2-y^2,\uparrow}p_{\sigma,\downarrow}\rangle + |d_{x^2-y^2,\downarrow}p_{\sigma,\uparrow}\rangle)/\sqrt{2}, \quad |d_{x^2-y^2,\uparrow}p_{\sigma,\uparrow}\rangle, \quad |d_{x^2-y^2,\downarrow}p_{\sigma,\downarrow}\rangle. \quad (3.6)$$

Bedingt durch die  $\text{Cu}3d\text{-O}2p$ -Hybridisierung  $t_{pd}$  wird der erste Singulett-Zustand in Gl. (3.5) (ZR-Zustand) energetisch am stärksten abgesenkt sein [33]; für das entsprechende (Emery-Reiter-)Triplett ist eine Hybridisierung aufgrund des Pauli-Prinzips ausgeschlossen. Eine weitere Energieabsenkung wird dadurch erzielt, daß das dotierte Loch nicht an einem der vier das Cu-Atom umgebenden O-Plätze lokalisiert bleibt [36], sondern sich auf eine Linearkombination

$$\frac{1}{2}(p_{x_1} - p_{y_2} - p_{x_3} + p_{y_4}) \quad (3.7)$$

der umgebenden O-Orbitale verteilt (die Phasensymmetrie kann Abb. 3.6 entnommen werden), wodurch das Hybridisierungsmatrixelement  $t_{pd}$  verdoppelt wird [33].

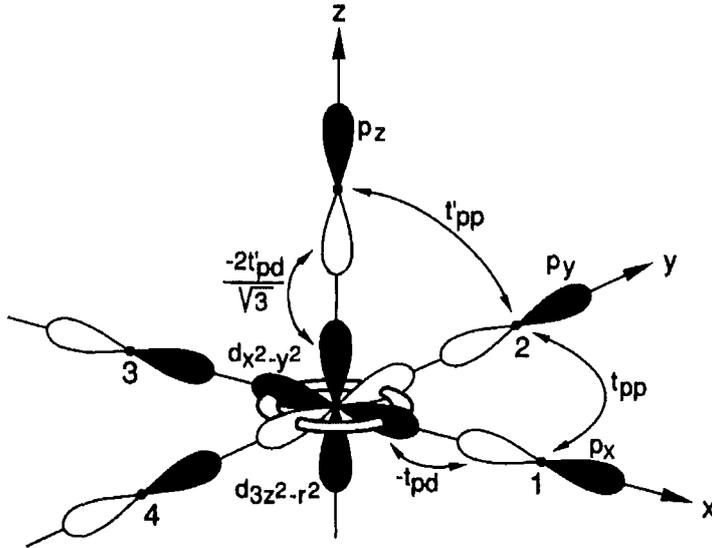


Abbildung 3.6: Orbitale und Phasenkonvention (schattierte Halborbitale haben positives Vorzeichen) der planaren Cu- und O-Atome sowie des Apexatoms [39].

Unter der Annahme, daß lediglich dieser ZR-Zustand stabilisiert wird, kann das an den Ebenensauerstoff dotierte Loch zusammen mit dem intrinsischen Loch der  $\text{Cu}(2)3d^9$ -Konfiguration durch einen Singulettzustand am  $\text{Cu}(2)$ -Platz ersetzt und das Drei-Band-Modell wiederum auf ein Ein-Band-Modell reduziert werden. Der daraus resultierende Hamiltonian lautet dann [36]:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} [c_{i,\sigma}^\dagger (1 - n_{i,-\sigma}) (1 - n_{j,-\sigma}) c_{j,\sigma} + H.c.] + J \sum_{\langle ij \rangle} [\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j], \quad (3.8)$$

wobei  $J$  die antiferromagnetische Kopplung zwischen nächsten Nachbarn  $\langle ij \rangle$  charakterisiert; die  $\mathbf{S}_i$  stellen Spin-1/2-Operatoren dar. Der Hamiltonian beschreibt dann gerade das „Hüpfen“ des ZR-Zustandes auf dem antiferromagnetischen  $\text{CuO}_2$ -Gitter. Das Wandern des ZR-Zustandes entspricht dabei der Vernichtung (Erzeugung) eines Spin-1/2-Teilchens am  $\text{Cu}(2)$ -Platz. Eine Doppelbesetzung wird dabei durch die Projektionsoperatoren  $1 - n_{i,-\sigma}$  verhindert.

Während (Ein- und) Drei-Band-Hubbardmodelle davon ausgehen, daß die für die Supraleitung entscheidenden Informationen alle von den planaren  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}$ - bzw.  $02p_{x,y}$ -Orbitalen getragen werden, weisen Fünf-Band-Modell-Rechnungen [39] wie auch ionische Betrachtungen unter Einbezug der diversen Madelungpotentiale [40,41] darauf hin, daß unter Berücksichtigung von Komponenten senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ( $\text{Cu}(2)3d_{3z^2-r^2}$ - und Apex- $02p_z$ -Orbitale; siehe Abb. 3.6) zusätzlich zum ZR- auch weitere Zustände (wie beispielsweise das Emery-Reiter-Triplett aus Gl. (3.6)) an Stabilität gewinnen können [39]. Speziell dem „Hüpfparameter“  $t'_{pp}$  (siehe Abb. 3.6) bzw. dem Abstand des Apexatoms von der Ebene kommt im Rahmen dieser Modelle [39–41] eine wichtige Bedeutung zu, da beide Größen einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität des ZR-Zustandes ausüben. Ein weiterer Ansatz wurde in Arbeiten von Müller *et al.* [1,42] vorgeschlagen: Unter Zugrundelegung von EXAFS- und Raman-Daten [43,44] wird dabei davon ausgegangen, daß die Bewegung des Apexsauerstoffs in einem anharmonischen Potential zu einer *starken* Elektron-Phonon-Kopplung und schließlich zu einer  $T_c$ -Erhöhung führen kann. Auf diese Modellansätze bzw. auf eine etwaige Korrelation zwischen dem Dotierungsgrad des Apex und supraleitenden  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wird im Verlauf der Arbeit, insbesondere im Kapitel 6.4 noch intensiver eingegangen werden.



# Kapitel 4

## Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) gehört zur sogenannten Rumpfniveau-Spektroskopie, bei der durch Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermi-Kante der Absorptionskoeffizient  $\mu$  als Funktion der eingestrahlten Photonenenergie  $\hbar\omega$  gemessen wird (siehe z. B. auch Abb. 4.2). Sie verhilft zu Informationen über die elektronische Struktur, den Oxidationszustand, die Symmetrie der lokalen Umgebung, die Koordinationszahl und den Abstand zum Nachbarn des absorbierenden Atoms. Prinzipiell kann die Röntgenabsorptionsspektroskopie in zwei Untergruppen aufgeteilt werden: den sogenannten Nahkanten- oder NEXAFS-Bereich („Near Edge X-ray Absorption Fine Structure“) sowie den energetisch etwas höher liegenden EXAFS-Bereich („Extended X-ray Absorption Fine Structure“) [45,46]. Eine scharfe Trennlinie kann zwischen diesen beiden Bereichen nicht gezogen werden. Üblicherweise findet man eher einen fließenden Übergangsbereich vor, der sich im Bereich 20 – 80 eV oberhalb der Absorptionskante bewegt. Während der EXAFS-Bereich eine eher schwach ausgeprägte und periodisch wiederkehrende Abfolge von „Bergen und Tälern“ besitzt, zeigt der Nahkantenbereich bei Verwendung von weicher Röntgenstrahlung scharfe und sehr stark ausgeprägte Strukturen im Spektrum. Das unterschiedliche Zustandekommen der beiden Spektralbereiche verdeutlicht man sich am besten folgendermaßen: Überschreitet die Energie eines einfallendes Photons die Schwellenenergie  $E_0$  eines speziellen Rumpfniveaus, so kann das Photon absorbiert und ein Photoelektron mit Wellenzahlvektor  $k = \hbar^{-1}[2m(E - E_0)]^{1/2}$  erzeugt werden. Je nach Energie des eingestrahlten Lichts kann dem Photoelektron daher eine Welle mit kleiner (EXAFS-Bereich) oder großer (NEXAFS-Bereich) Wellenlänge im Vergleich zu den

interatomaren Abmessungen zugeschrieben werden.<sup>1</sup> Während man für große Wellenlängen eine annähernd isotrope Streuung dieser Welle an den übrigen Atomen beobachtet, wird für kleine Wellenlängen in erster Linie Vorwärtsstreuung auftreten und nur ein sehr geringer Teil der Welle wird zurückgestreut werden. Ist demzufolge die Wellenlänge klein, so wird lediglich ein geringer Anteil der dem Photoelektron zuzuordnenden Welle an den nahen Nachbaratomen gestreut werden und die vom absorbierenden Atom ausfallende Welle wird somit hauptsächlich mit der Rückstreu-Welle der nächsten Nachbaratome interferieren können. Ist die Wellenlänge hingegen groß, so wird Mehrfachstreuung und damit Interferenz zwischen der auslaufenden Welle und der Rückstreu-Wellen von weiteren Nachbarn zu erwarten sein. Schematisch ist dies in Abb. 4.1 skizziert [45,46].

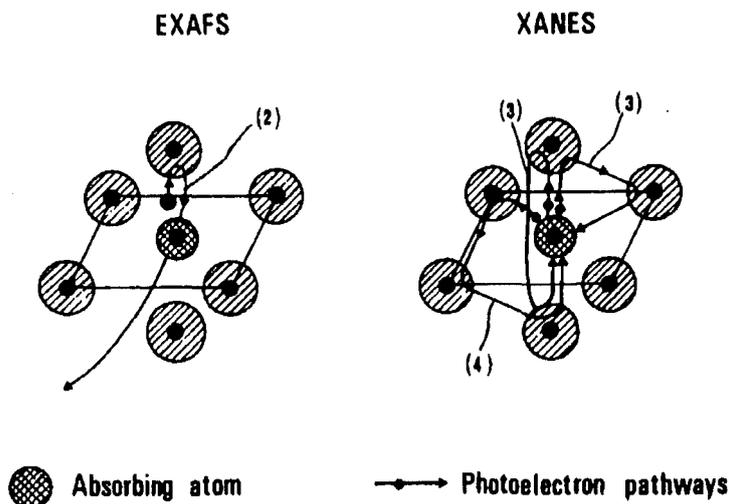


Abbildung 4.1: Bei kurzer Wellenlänge (EXAFS) des Photoelektrons tritt Einfachstreuung, bei langer Wellenlänge (NEXAFS hier mit der dazu alternativen Nomenklatur XANES bezeichnet) hingegen Mehrfachstreuung auf [45].

Je nach Länge des optischen Weges für die rückgestreute Welle wird nun konstruktive oder destruktive Interferenz und damit die oben genannten Modulation im Spektrum hervorgerufen. Im Falle der Einfachstreuung (EXAFS) heißt dies, daß man Informationen über den Abstand zu den nahen Nachbarn des absorbierenden Atoms und deren chemischen Charakter zu erwarten hat. Bei Mehrfachstreuung (NEXAFS) wird die dem Photoelektron zuzuordnende Welle durch den Einfluß des Potentials mehrerer Nachbaratome entscheidend modifiziert, womit der Nahkantenbereich (NEXAFS) Informationen über die Bandstruktur der zu untersuchenden Substanz liefert [45].

<sup>1</sup>Speziell für den in dieser Arbeit untersuchten Energiebereich beträgt der Wellenzahlvektor  $k \approx 3.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Wellenlänge des Photoelektrons kann daher direkt mit dem interatomaren Abstand verglichen werden.

## 4.1 NEXAFS–Spektroskopie

Im folgenden soll nun speziell die Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich (NEXAFS) näher ausgeführt werden. Wie in der schematischen Darstellung der Abb. 4.2 zu sehen, kann dabei ein Elektron in einem Rumpfniveau durch ein einfallendes Photon angeregt werden. Ist dabei die Photonenenergie  $\hbar\omega$  größer als die Schwellenenergie  $E_0$ , so kann ein solches Elektron das einfallende Photon absorbieren und das Elektron führt einen Übergang in einen unbesetzten Zustand oberhalb der

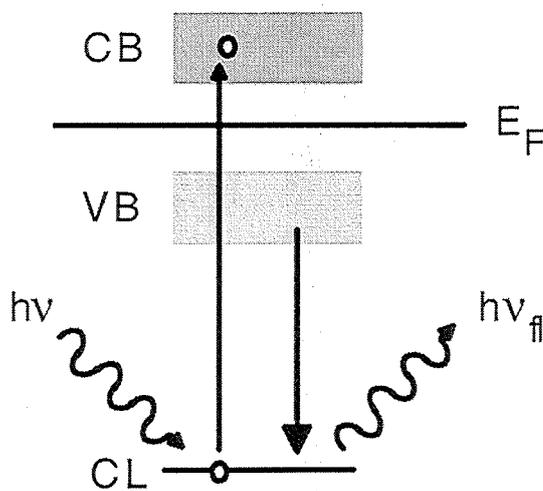


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Anregung eines Elektrons mit einem Photon der Energie  $\hbar\omega$  aus einem Rumpfniveau (CL) in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes (CB). Bei der Auffüllung des im CL verbliebenen Loches entsteht ein Fluoreszenzphoton der Energie  $\hbar\omega_{fl}$ .

Fermi–Kante  $E_F$  aus. Anschließend wird das im Rumpfniveau verbliebene Loch im Femtosekundenbereich wieder aufgefüllt. Der Auffüllprozeß kann dabei, wie im Beispiel von Abb. 4.2 dargestellt, unter Aussendung eines Fluoreszenzquants erfolgen.<sup>2</sup> Die Intensität der Fluoreszenz ist dabei der unbesetzten Zustandsdichte oberhalb  $E_F$  *proportional*. Aufgrund der üblicherweise geringen Ausdehnung eines Rumpfniveaus (typischerweise  $\ll 0.5 \text{ \AA}$ ) beobachtet man mittels NEXAFS die lokale unbesetzte Zustandsdichte.

## 4.2 Der Hamiltonian

Wechselwirkt eine ebene elektromagnetische Welle mit dem Elektron eines Atoms, so lautet der zugehörige Hamiltonoperator in einer semiklassischen Betrachtung,

<sup>2</sup>Wie im Kapitel 4.4 erläutert werden wird, gibt es zusätzlich zur Fluoreszenz weitere Zerfallskanäle.

innerhalb derer der quantenmechanische Charakter des Photons vernachlässigt wird:

$$H = \frac{1}{2m}[\mathbf{p} - q\mathbf{A}]^2 + V(r) - \frac{q}{m}\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (4.1)$$

Hierbei beschreibt  $\mathbf{p}$  den Impulsoperator,  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes,  $V(r)$  das Potential,  $m$  die Masse und  $q$  die Ladung des Elektrons. Der letzte Term in Gl. (4.1) beschreibt die Wechselwirkung des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  mit dem oszillierenden magnetischen Feld  $\mathbf{B}$ . Durch Ausmultiplizieren erhält man mit  $\nabla\mathbf{A} = 0$ :

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) + H' \quad (4.2)$$

$$\text{wobei: } H' = -\frac{q}{m}\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \frac{q}{m}\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 \quad (4.3)$$

Da der letzte Term in Gl. (4.3) quadratisch von der Intensität des elektromagnetischen Feldes abhängt, kann man guten Gewissens  $A^2 \approx 0$  setzen. Schätzt man des weiteren das Größenverhältnis zwischen dem zweiten und ersten Term aus Gl. (4.3) ab, so ergibt sich mit Hilfe von  $S \sim \hbar$ ,  $B \sim k \cdot A$ ,  $\hbar/p \sim a_{Bohr} = 0.5 \text{ \AA}$  und  $k = 2\pi/\lambda$ :

$$\frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}}{\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}} \simeq \frac{\hbar k A}{p A} = \frac{a_{Bohr}}{\lambda} \ll 1, \quad (4.4)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts charakterisiert. Mit anderen Worten, der zweite Term in Gl. (4.3) kann gegenüber dem ersten vernachlässigt werden, und der Hamiltonian der Elektron-Photon-Wechselwirkung reduziert sich unter Verwendung von  $\mathbf{A} = A \cdot \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  und  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  auf:

$$H' = \frac{i\hbar q}{m} \cdot A \cdot \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot \nabla \quad (4.5)$$

Wie in Gl. (4.4) bereits abgeschätzt, ist das Produkt aus  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  innerhalb der Exponentialfunktion aufgrund des geringen Wellenzahlvektors  $k = 2\pi/\lambda$  klein gegen 1, wodurch eine Potenzreihenentwicklung

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k}\mathbf{r})^2 + \dots \quad (4.6)$$

gerechtfertigt ist. Der konstante Term entspricht dabei elektrischen Dipol-, der lineare Term Quadrupol-Beiträgen. Trägt man darüber hinaus der Tatsache Rechnung, daß Rumpfniveaus üblicherweise eine äußerst geringe Ausdehnung  $\mathbf{r}$  aufweisen, so verschwinden in Gl. (4.6) bis auf den ersten konstanten Term alle höheren Beiträge und der NEXAFS-Hamiltonian entspricht in guter Näherung dem Dipoloperator [45,46]:

$$H' = \frac{i\hbar q}{m} \cdot A \cdot \mathbf{e} \cdot \nabla \quad (4.7)$$

### 4.3 Das Übergangsmatrixelement

Wie bereits erwähnt, liegt der Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau in einen unbesetzten Zustand die Absorption eines Photons zugrunde, womit NEXAFS direkt an den Absorptionskoeffizienten

$$\mu(\hbar\omega) \sim \sum_{f,i} \underbrace{|\langle f, \mathbf{k} | H' | i, \mathbf{k} \rangle|^2}_{|M_{f,i}|^2} \cdot Z_{f,i}(\hbar\omega) \quad (4.8)$$

geknüpft ist.  $M_{f,i}$  ist hierbei das Übergangsmatrixelement,  $H'$  der Hamiltonian aus Gl. (4.7) und  $Z_{f,i}(\hbar\omega)$  stellt die kombinierte Zustandsdichte

$$Z_{f,i}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{\hbar\omega=E_f-E_i} \frac{df_\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}}[E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})]|} \quad (4.9)$$

dar [46]. Speziell für die Rumpfniveau-Spektroskopie kann die Zustandsdichte der atomaren Rumpfniveaus als Deltafunktion genähert werden. Als Konsequenz ergibt sich daraus für Gl. (4.8), daß der Absorptionskoeffizient  $\mu(\hbar\omega)$  im wesentlichen aus zwei Anteilen, der unbesetzten (End-)Zustandsdichte  $Z_f(\hbar\omega)$  und dem quadrierten Übergangsmatrixelement  $|M_{f,i}|^2$ , zusammengesetzt ist.  $M_{f,i}$  ist hierbei gegeben durch [46]:

$$M_{f,i} = \langle f, \mathbf{k} | H' | i, \mathbf{k} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \Psi_f^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot H' \cdot \Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.10)$$

Die Anfangs- bzw. Endzustandswellenfunktionen,  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$ , unterscheiden sich hierbei bezüglich der Besetzung zweier Zustände: im Rump fzustand  $\psi_i$  ist ein Elektron vernichtet und im Endzustand  $\psi_f$  ein Elektron erzeugt worden. Anfangs- und Endzustand werden dabei als Slater-Determinanten eines  $N$ -Teilchen-Systems unter Verwendung der Einteilchen-Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes  $\psi_j$  bzw.  $\phi_j$  ausgedrückt [46]:

$$\Psi_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}) = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P [\psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{N-1}(\mathbf{r}_{N-1})] \quad (4.11)$$

$$\Psi_f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_f) = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P [\phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{N-1}(\mathbf{r}_{N-1}) \phi_f(\mathbf{r}_f)] \quad (4.12)$$

Hierbei bezeichnet  $P$  den Eigenwert des Permutationsoperators,  $\psi_i$  den Anfangszustand der Rumpfwellenfunktion und  $\phi_f$  den Endzustand in Anwesenheit des Rumpflches. Durch Einsetzen dieser beiden Gl.'n in 4.10 erhält man:

$$M_{f,i} = \langle f | H' | i \rangle \sum_P (-1)^P [\langle 1 | i_1 \rangle \langle 2 | i_2 \rangle \dots \langle N-1 | i_{N-1} \rangle] \quad (4.13)$$

$$\text{wobei: } \langle j|i_j \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}) \phi_{i_j}(\mathbf{r}) \quad (4.14)$$

Anhand dieser beiden Gleichungen ist ersichtlich, daß das Übergangsmatrixelement  $M_{f,i}$  in ein Einteilchen-Matrixelement  $\langle f|H'|i \rangle$  zwischen den beiden beim Übergang „direkt“ beteiligten Zuständen und in ein Überlapp-Integral zwischen den Slater-Determinanten der „passiven“ Elektronen faktorisiert. Dies führt zu dem oben erwähnten „lokalen“ Charakter des Überganges. Geht man davon aus, daß die Wellenfunktionen der „passiven“ Elektronen durch die Anregung und damit durch das im Rumpfniveau verbliebene Loch nicht verändert werden, so gilt  $\langle j|i_j \rangle = \delta_{j,i_j}$  und das Matrixelement aus Gleichung 4.10 vereinfacht sich schließlich zu:

$$M_{f,i} = \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \cdot H' \cdot \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4.15)$$

Da für jeden Rump fzustand die Symmetrie des Endzustandes als eine Folge von Einteilchenauswahlregeln für das Übergangsmatrixelement  $\langle L_f|H'|L_i \rangle$  vorgegeben ist, soll an dieser Stelle speziell auf die bei Dipolübergängen auftretenden Auswahlregeln etwas fundierter eingegangen werden. Unter Verwendung der Azimutal- und Polar-Winkel  $\theta$  bzw.  $\varphi$  sowie des Einheitsvektors  $\mathbf{e} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$  erhält der Störoperator aus Gl. (4.7), S. 28 folgendes Aussehen [46]:

$$\begin{aligned} H' &= \frac{i\hbar q}{m} \cdot A \cdot \left[ \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \right] \\ &= \frac{i\hbar q}{m} \cdot A \cdot \left[ \frac{1}{2} \sin \theta e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{1}{2} \sin \theta e^{-i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (4.16)$$

Durch Einsetzen dieses Hamiltonians in (4.15) erhält man vermöge der Definitionen

$$Y_{1,1}(\nabla) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right], \quad Y_{1,-1}(\nabla) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right], \quad Y_{1,0}(\nabla) = \frac{\partial}{\partial z} \quad (4.17)$$

für das Matrixelement aus Gleichung 4.15:

$$M_{f,i} = \frac{i\hbar q}{m} \frac{4\pi}{3} \cdot A \sum_{m=-1}^1 (-1)^m Y_{1,m}(\theta, \varphi) \langle n_f L_f | Y_{1,-m}(\nabla) | n_i L_i \rangle \quad (4.18)$$

Die Variablen  $n_i$  und  $n_f$  bezeichnen die Hauptquantenzahlen des Anfangs- bzw. des Endzustandes. Das Matrixelement auf der rechten Seite von (4.18) kann unter Zuhilfenahme des Wigner-Eckart-Theorems weiter ausgewertet werden. Zu diesem Zweck wird das Matrixelement aufgespalten in *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*

$\langle l_f m_f; 1 - m | l_i m_i \rangle$ , die die Winkelinformationen tragen, und ein *reduziertes* Matrixelement  $\langle n_f l_f || Y_1 || n_i l_i \rangle$ , welches den Radialanteil beschreibt. Man erhält somit:

$$\langle n_f L_f | Y_{1,m} | n_i L_i \rangle = \frac{(-1)^{l_f - l_i - m_f - m_i}}{2l_f + 1} \underbrace{\langle l_f m_f; 1 - m | l_i m_i \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan-Koef.}} \overbrace{\langle n_f l_f || Y_1 || n_i l_i \rangle}^{\text{red. M.-element}} \quad (4.19)$$

Da die Clebsch–Gordan–Koeffizienten lediglich für  $|l_f - l_i| = 0, \pm 1$ ;  $m_f = m_i + m$  nicht verschwinden und zusätzlich wegen der ungeraden Parität des Störoperators  $H'$  Übergänge ausschließlich zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität durchführbar sind, erhält man die Dipolauswahlregeln:

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \text{ und } \Delta m = m_f - m_i = m \quad m = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad (4.20)$$

Speziell für linear polarisiertes Licht ergeben sich daraus die in Tabelle 4.1 aufgeführten Zusammenhänge für die jeweiligen Übergangsmatrixelemente.

Tabelle 4.1: *Übergangsmatrixelemente für s- und p-Anfangszustände [46].*

$\langle n_f p_x   H'   n_i s \rangle$	$= \bar{M}_{f,i} \sin \theta \cos \varphi$
$\langle n_f p_y   H'   n_i s \rangle$	$= \bar{M}_{f,i} \sin \theta \sin \varphi$
$\langle n_f p_z   H'   n_i s \rangle$	$= \bar{M}_{f,i} \cos \theta$
$\langle n_f d_{xy}   H'   n_i p_x \rangle$	$= -\frac{1}{2}\sqrt{2} \bar{M}_{f,i} \sin \theta \sin \varphi$
$\langle n_f d_{x^2-y^2}   H'   n_i p_x \rangle$	$= \frac{1}{2}\sqrt{2} \bar{M}_{f,i} \sin \theta \cos \varphi$
$\langle n_f d_{xz}   H'   n_i p_x \rangle$	$= -\frac{1}{2}\sqrt{2} \bar{M}_{f,i} \cos \theta$
$\langle n_f d_{3z^2-r^2}   H'   n_i p_x \rangle$	$= \frac{1}{6}\sqrt{6} \bar{M}_{f,i} \sin \theta \cos \varphi$
$\langle n_f d_{xy}   H'   n_i p_y \rangle$	$= -\frac{1}{2}\sqrt{2} \bar{M}_{f,i} \sin \theta \cos \varphi$
$\langle n_f d_{x^2-y^2}   H'   n_i p_y \rangle$	$= \frac{1}{2}\sqrt{2} \bar{M}_{f,i} \sin \theta \sin \varphi$
$\langle n_f d_{yz}   H'   n_i p_y \rangle$	$= -\frac{1}{2}\sqrt{2} \bar{M}_{f,i} \cos \theta$
$\langle n_f d_{3z^2-r^2}   H'   n_i p_y \rangle$	$= \frac{1}{6}\sqrt{6} \bar{M}_{f,i} \sin \theta \sin \varphi$
$\langle n_f d_{xz}   H'   n_i p_z \rangle$	$= -\bar{M}_{f,i} \cos \theta \cos \varphi$
$\langle n_f d_{yz}   H'   n_i p_z \rangle$	$= -\bar{M}_{f,i} \sin \theta \sin \varphi$
$\langle n_f d_{3z^2-r^2}   H'   n_i p_z \rangle$	$= -\frac{1}{3}\sqrt{6} \bar{M}_{f,i} \cos \theta$

hierbei ist:  $\bar{M}_{f,i} = \frac{i\hbar q}{m} \frac{4\pi}{3} \cdot A \cdot \frac{1}{\sqrt{2l_f + 1}} \langle n_f l_f || Y_1 || n_i l_i \rangle$

Entsprechend kann man die bei Dipolübergängen zu erwartenden relativen Intensitätsgewichte aus Tabelle 4.1 für die  $O1s$ - und  $Cu2p$ -Kanten ableiten.

	Polarisation	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$		Polarisation	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{3z^2-r^2}$	
$1s$	$\mathbf{E} \parallel x$	1	0	0	$2p_x$	$\mathbf{E} \parallel x$	1/2	1/6	
$1s$	$\mathbf{E} \parallel y$	0	1	0		$\mathbf{E} \parallel y$	–	–	
$1s$	$\mathbf{E} \parallel z$	0	0	1		$\mathbf{E} \parallel z$	–	–	
						$\mathbf{E} \parallel x$	–	–	
						$2p_y$	$\mathbf{E} \parallel y$	1/2	1/6
						$\mathbf{E} \parallel z$	–	–	
					$2p_z$	$\mathbf{E} \parallel x$	–	–	
						$\mathbf{E} \parallel y$	–	–	
						$\mathbf{E} \parallel z$	–	2/3	

Tabelle 4.2: Intensitätsgewichte für Übergänge aus  $1s$ - und  $2p$ -Rumpforbitalen in  $2p$ - bzw.  $3d$ -Endzustände wie sie für linear polarisiertes Licht im Rahmen der Dipolnäherung ermittelt werden.

Abschließend seien die obigen Zusammenhänge anhand eines Beispiels veranschaulicht. Ausgangszustand  $|i\rangle$  sei dabei ein radialsymmetrischer  $s$ -Zustand ( $l = 0$ ). Endzustand  $|f\rangle$  muß dann nach Gl. (4.20) eines der  $(2l + 1 = 3)$   $p$ -Orbitale sein.

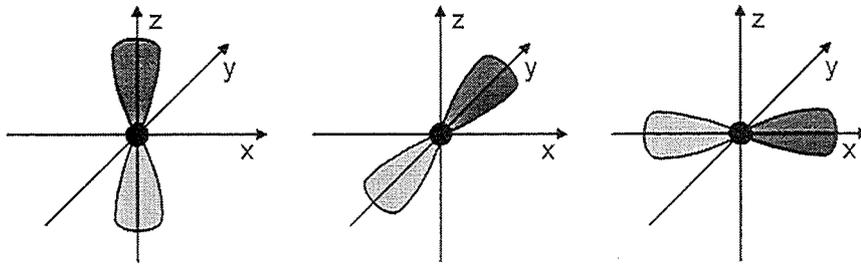


Abbildung 4.3: Die nach Dipolregeln erlaubten  $p$ -Endzustände eines  $|s\rangle$ -Anfangszustandes.

Werden an einem Einkristall nun Messungen durchgeführt, bei denen das einfallende Licht entlang z. B. der kristallographischen  $x$ -Achse polarisiert ist,<sup>3</sup> so vereinfacht sich das Matrixelement aus Gl. (4.15) zu:

$$M_{f,i} \sim \int d\mathbf{r} \psi_f^*(x, y, z) \cdot \nabla_x \cdot \phi_i(x, y, z) \quad (4.21)$$

<sup>3</sup>Synchrotronstrahlung ist innerhalb der Bahnebene der Elektronen linear polarisiert, womit eine Ausrichtung des Feldvektors  $\mathbf{E}$  des elektromagnetischen Feldes parallel zu einer der Kristallachsen im Prinzip immer möglich ist.

Durch die Polarisierung des Lichts wirkt also nur noch die  $x$ -Komponente des Hamiltonians 4.7 auf den Anfangszustand und man erhält:

$$|i\rangle = |s\rangle \text{ und } |f\rangle = \begin{cases} |p_x\rangle & : M_{f,i} \neq 0 \\ |p_y\rangle & : M_{f,i} = 0 \\ |p_z\rangle & : M_{f,i} = 0 \end{cases} \quad (4.22)$$

Mit anderen Worten, man erhält lediglich für den  $x$ -Richtungsanteil der beiden beteiligten Wellenfunktionen ein nichtverschwindendes Matrixelement.

Zusammenfassend kann man somit feststellen, daß sich mittels NEXAFS die unbesetzte lokale Zustandsdichte am absorbierenden Atom ermitteln läßt. Aufgrund der für NEXAFS gewährleisteten Gültigkeit von Dipolauswahlregeln mißt man zudem die partielle Zustandsdichte. Mit Hilfe dieser Meßmethode kann daher der atomare Charakter sowie die Symmetrie der unbesetzten Zustände oberhalb der Fermi-Kante bestimmt werden.

## 4.4 Zerfallskanäle

Mit der im vorigen Kapitel detailliert diskutierten Absorption eines Photons ist nicht nur die Anregung eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand oberhalb  $E_F$  verbunden, sondern zudem auch das Erzeugen eines Lochzustandes im Rumpfniveau. Da das System bestrebt ist, in seinen energetisch günstigsten Zustand zu gelangen, wird das im Rumpfniveau verbliebene Loch nach kurzer Zeit wieder aufgefüllt werden, was sich aufgrund der Unschärferelation  $\Delta E_i = 2\Gamma_i = \hbar/\tau_i$  in einer lorentzartigen Lebensdauer verbreiterung der Spektren äußert. Diese Verbreiterung ist dabei direkt mit der Wahrscheinlichkeit für den entsprechenden Zerfallskanal verknüpft. Typische Größen für die natürlichen Linienbreiten bewegen sich im Falle von  $O1s$ -Kanten im Bereich von 0.2 eV, für Kupferkanten liegen sie bei etwa 0.6 eV [46].

Als eine Folge des geringen Überlapps der Rumpfniveauwellenfunktionen eines Atoms mit den Wellenfunktionen des Nachbaratoms behält das Rumpfniveau seinen atomaren Charakter weitgehend bei. Geht man von einem Lochzustand in der  $1s$ -Schale aus, so sind die beiden folgenden Auffüllszenarien denkbar: Eine Möglichkeit besteht darin, daß (wie in Abb. 4.4 skizziert) dieser Auffüllprozeß unter Aussendung eines Lichtquants und damit durch einen Fluoreszenzprozeß erfolgen kann. Wegen der im vorangegangenen Kapitel dargelegten Gültigkeit der Dipolauswahlregeln ist dann ein Auffüllen des Rumpfloches nur durch den Übergang eines Elektrons aus einem  $2p$ -Orbital in das unbesetzte  $1s$ -Rumpfniveau zu bewerkstelligen. Eine zweite,

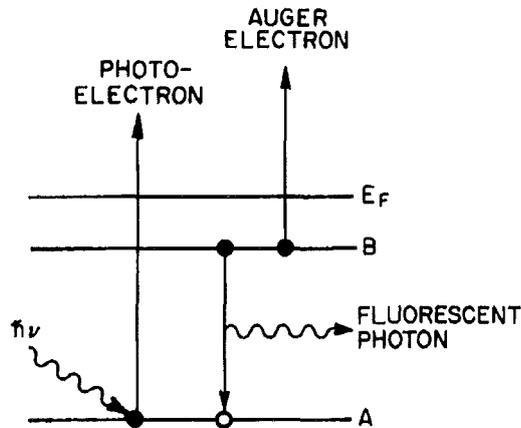


Abbildung 4.4: *Schematische Darstellung der Absorption eines Photons durch ein Rumpfelektron und der anschließenden Auffüllung des im Rumpfniveau verbliebenen Lochzustandes [45].*

zum Fluoreszenzprozess konkurrierende Möglichkeit der Vernichtung des Rumpfloches stellt die Emission eines Auger-Elektrons dar. Dabei wird die Energie des „Auffüll“-Elektrons auf das Auger-Elektron in der gleichen Schale übertragen,<sup>4</sup> wodurch letzteres hinreichend große kinetische Energie zum Verlassen des Festkörpers erlangen kann. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß aufgrund ihrer geringen Austrittstiefe von  $\approx 15 \text{ \AA}$  nur eine sehr geringe Anzahl an Auger-Elektronen den Kristall tatsächlich verläßt. Da die Auger-Elektronen aber mit anderen Elektronen

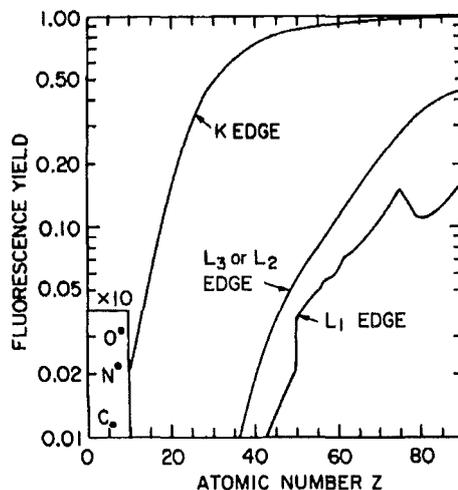


Abbildung 4.5: *Fluoreszenzausbeute für diverse Schalen als Funktion der Kernladungszahl [45].*

stoßen und damit eine ganze Sekundärelektronenlawine erzeugen, erfolgt der Nachweis dieses Effektes üblicherweise durch die Detektion aller den Kristall verlassenden Sekundärelektronen (siehe dazu auch die Ausführungen zum „Total-electron-yield“

<sup>4</sup>Befindet sich eines dieser beiden Elektronen in der gleichen Schale wie das Rumpfloch, so spricht man von Coster-Kronig-Effekten, befinden sich alle beide in der Schale des Rumpfloches von Super-Coster-Kronig-Effekten.

des Kapitels 5.2.2). Die Aussendung eines Fluoreszenzphotons findet beim Auger-Effekt nicht statt.

Welcher dieser beiden zueinander komplementären Zerfallsmechanismen dabei dominiert, hängt entscheidend von der Kernladungszahl  $Z$  des zu betrachtenden Elements ab. Wie Abb. 4.5 entnommen werden kann, überwiegen für die leichten Elemente Auger-Prozesse und die Fluoreszenzausbeute ist sehr gering, für schwere ergibt sich ein dazu komplementäres Bild. Auf die unterschiedlichen Detektionsmethoden dieser beiden Zerfallsarten wird im Kapitel 5.2 etwas ausführlicher eingegangen werden.



# Kapitel 5

## Experimentelles

Nachdem im Kapitel 4.1 theoretische Aspekte zum Verständnis der Röntgenabsorptionsspektroskopie erörtert wurden, beschäftigt sich dieses Kapitel vorwiegend mit dem experimentellen Bereich. Es soll dabei auf die interessantesten Eigenschaften und die Monochromatisierung von Synchrotronstrahlung eingegangen werden. Darauf aufbauend sollen die unterschiedlichen Nachweismethoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie und die damit verbundenen Korrekturen besprochen werden.

Werden Elektronen beschleunigt, so führt dies ganz allgemein zur Aussendung von Strahlung. Im Gegensatz zur klassischen Hertzschen Dipolstrahlung bewirkt jedoch die Beschleunigung der Elektronen auf relativistische Geschwindigkeiten einen optischen Dopplereffekt und führt damit zu einer Lichtemission in einer stark gebündelten Keule in Vorwärtsrichtung.<sup>1</sup> Diese Keule enthält „weißes“ Licht hoher Intensität. Das Interesse an der an Speicherringen ursprünglich nur parasitär genutzten Synchrotronstrahlung für wissenschaftliche Untersuchungen auf dem Gebiet der Atom-, Molekular- und Festkörperphysik sowie der Material- und Technologieforschung ist in den vergangenen Jahren dramatisch gestiegen. Ursache hierfür ist einerseits, daß durch entscheidende Verbesserungen sowohl im Photonenfluß der Speicherringe als auch im Bereich der Strahlungsmonochromatisierung die Verfügbarkeit einer brillanten, durchstimmbaren und in hohem Maße monochromatischen Lichtquelle im weichen Röntgenbereich (ca. 6 eV bis 1200 eV) sichergestellt wurde. Andererseits konnten – teilweise bedingt durch die erwähnte Steigerung des Photonenflusses – große Fortschritte auf dem Gebiet des Licht- bzw. Elektronen-Nachweises

---

<sup>1</sup>Speziell an Synchrotrons ab der zweiten Generation werden zur kontrollierten Nutzung dieses Effektes Elektronen mit Hilfe eines Magnetfeldes auf Kreisbahnen gezwungen und unterliegen somit einer radialen Beschleunigung.

erzielt werden. Insbesondere sind intensitätsstarke durchstimmbare Lichtquellen für die Röntgenabsorption von höchstem Interesse, da im Energiebereich zwischen 200 und 1200 eV sowohl die *K*-Kanten der zweiten Periode (B, C, N, O, F, Ne) als auch die *L*- und *M*-Kanten der Übergangsmetalle und Seltenen Erden angesiedelt sind. Mit Hilfe dieser Kanten lassen sich dann nach Dipolauswahlregeln die Symmetrie und die Anzahl der unbesetzten Zustände an der Fermikante bestimmen (siehe dazu auch Kap. 4). Da zudem die Lebensdauerbreitungen dieser Anregungen mit Werten zwischen 0.1 und 0.7 eV relativ klein ausfallen [46], eignen sie sich in besonderer Weise zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern.

## 5.1 Synchrotron–Strahlrohre

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt erweist sich der Entwurf und die Realisierung von Monochromatoren für weiche Röntgenstrahlung als eine äußerst schwierige Aufgabe. Dennoch konnten in den vergangenen Jahren einige im Zusammenhang mit den zu verwendenden Materialien auftretende Probleme gelöst werden: Aufgrund hoher Absorptionskoeffizienten im Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung sowie einer zu kleinen Gitterkonstanten kamen die im Bereich harter Röntgenstrahlung eingesetzten (Doppel–)Kristallmonochromatoren nicht in Frage.<sup>2</sup> Eine Alternative für den VUV/XUV-Bereich (weicher Röntgenbereich) stellen jedoch Gittermonochromatoren dar. In diesem Energiebereich weisen allerdings herkömmliche Gitter – wie auch Spiegelmaterialien eine sehr geringe Reflektivität bei großen Einfallswinkeln auf. Aus diesem Grunde müssen alle optischen Komponenten des Monochromators unter streifendem Einfall, d. h. mit sehr kleinen Einfallswinkeln zwischen 2° - 4° betrieben werden. Bei derart kleinen Winkeln können Aberrationen und Oberflächenfehler der verwendeten optischen Komponenten zu Abbildungsfehlern und Streulicht führen, wodurch Energieauflösung sowie Transmission des Monochromators in erheblichem Maße beeinträchtigt werden. Daher müssen exzellente optische Elemente gefertigt und höchste Reproduzierbarkeit in der Kinematik des Monochromators sichergestellt werden. Das Optimum der Kombination aus Auflösung und Durchsatz beträgt bei Gittern hierbei etwa 1200 Linien/mm. Um bei einer geringeren Liniendichte gute

---

<sup>2</sup>Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß einige organische Kristalle wie beispielsweise Kalium–Ammonium–Phosphat eine weitaus größere Gitterkonstante als „konventionelle“ Kristalle besitzen. Dennoch erweisen sich diese organischen Kristalle im VUV/XUV–Bereich als nicht praktikabel, da an diesen Materialien bereits nach kurzer Bestrahlungszeit mit Röntgenlicht Strahlungsschäden auftreten.

Beugungseigenschaften zu erzielen, müßte dementsprechend zu noch kleineren Einfallswinkeln übergegangen werden. Eine Erhöhung der Linienanzahl hingegen ist mit einem Übergang zu größeren Einfallswinkeln verbunden und führt damit zu Verlusten in der Effizienz (insbesondere bei der Reflektivität). Durch die Verwendung eines Eintrittsspalt es kann zum einen der Einfluß der Quellgröße gering gehalten werden, zum anderen können die Abbildungseigenschaften des Monochromators damit verbessert werden. Schließlich muß mit Hilfe eines Austrittsspalt es ein kleines Wellenlängenband isoliert werden, da anderenfalls das gesamte am Gitter gebeugte Wellenlängenspektrum auf die Probe treffen würde.

Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an zwei unterschiedlichen Monochromatortypen durchgeführt: dem SX700-Monochromator der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) und dem gemeinsamen Dragon-Monochromator des Naval Research Laboratory (NRL) und der National Synchrotron Light Source (NSLS), Brookhaven National Laboratory. Der von H. Petersen [47] entwickelte SX700 gehört der Klasse der „plane grating“-Monochromatoren (PGM) an, die ein ebenes Gitter verwenden, wohingegen der von C. T. Chen [48] entwickelte und aufgebaute Dragon in die Kategorie der „spherical element“-Monochromatoren (SEM) eingeordnet wird, die sphärische optische Komponenten verwenden. Die unterschiedlichen Konzepte dieser beiden Monochromatoren sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

### 5.1.1 Der Dragon-Monochromator

Der Dragon war nicht nur der erste Monochromator-Typ, der hohen Photonenfluß und sehr gute Auflösung miteinander kombinieren konnte, er ist auch bis heute einer der besten und zuverlässigsten XUV-Monochromatoren geblieben. Er basiert auf dem Prinzip, daß durch die Verwendung von einer möglichst geringen Anzahl an optischen Elementen zwischen Ein- und Austrittsspalt die Transmission wie auch die Auflösung optimiert werden. Darüber hinaus sollten optische Komponenten Verwendung finden, die möglichst präzise hergestellt werden können. In Abb. 5.1 ist die geometrische Anordnung der optischen Elemente des Dragon-Monochromators mit Ansicht von oben und von der Seite schematisch dargestellt [48].

Der Strahlengang kann wie folgt beschrieben werden: Das von der Quelle entsandte Licht durchläuft eine Anordnung von zwei aufeinanderfolgenden sphärischen Fokussierungsspiegeln („Kirkpatrick-Baez-Anordnung“). Die erste Komponente, die der Quelle am nächsten ist, zeigt sich für die horizontale Fokussierung verantwort-

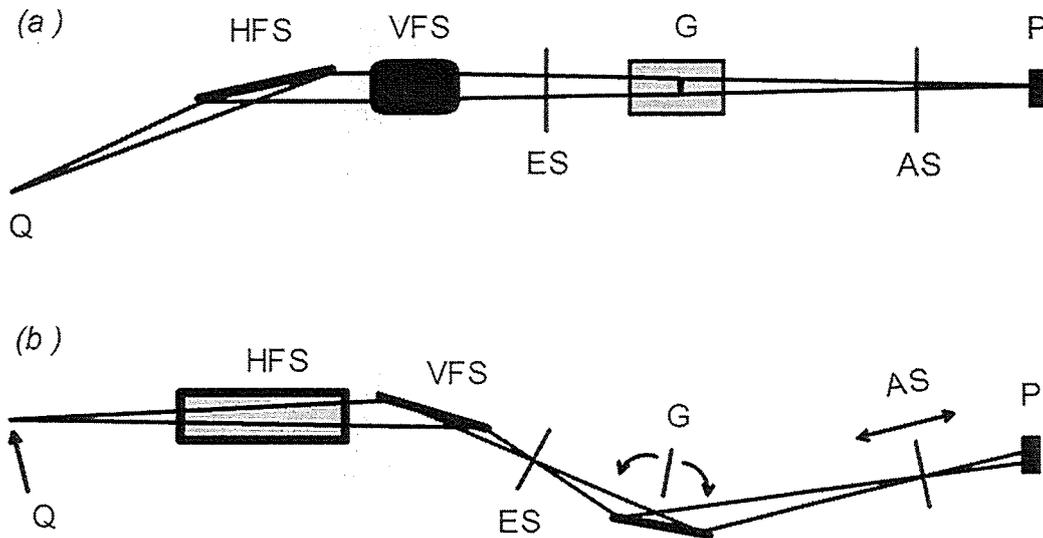


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der optischen Komponenten des Dragon-Monochromators in (a) Drauf- und (b) Seitenansicht [48].

lich, die in kurzem Abstand darauffolgende zweite Komponente ist für die vertikale Fokussierung zuständig. Dies bedeutet, daß die beiden Spiegel jeweils nur in einer Richtung fokussieren und somit ihre optischen Funktionen entkoppelt sind. Aus der Draufsicht in Abbildung 5.1 ist ersichtlich, daß der horizontale Fokussierungsspiegel (HFS) die Lichtquelle auf den Probenort fokussiert. In der Seitenansicht wird verdeutlicht, daß der vertikale Fokussierungsspiegel (VFS) die Lichtquelle auf den Eintrittsspalt (ES) fokussiert. Ein sphärisches Gitter (G) hinter dem Eintrittsspalt beugt und fokussiert schließlich das Licht auf den Austrittsspalt (AS). Gitter mit diversen Gitterkonstanten zwischen 300 und 1200 Linien/mm können je nach Transmission und Ordnung im gewünschten Energiebereich ohne Belüften ausgetauscht werden. HFS, VFS sowie Gitter weisen Krümmungsradien von 94.0 m, 69.4 m und 57.3 m auf. Da der Fokalfunkt des Gitters und damit der Abstand des Fokus zum Gitter wellenlängenabhängig ist, sollte der Austrittsspalt bei einer solchen Anordnung längs zur Strahlrichtung verfahrbar sein, um Auflösungsverluste zu vermeiden. Aus diesem Grunde läßt sich beim Dragon die Position des Austrittsspalt beim

Durchfahren der Wellenlängen auf die sich ändernde Position des Gitterfokus einstellen und eine hohe Auflösung erzielen. In erster Ordnung konnten bisher Energieauflösungen  $E/\Delta E$  von  $10^4$  bei einer Photonenenergie von 400 eV erreicht werden [48]. Die Energieauflösung setzt sich dabei aus einer vektoriellen Addition von Beiträgen des sphärischen Gitters, der Größe des Ein- bzw. Austrittsspalt und der Abweichung der Spaltposition vom Gitterfokus zusammen. Aufgrund der Verwendung eines Eintrittsspalt entfällt der Beitrag der Lichtquellengröße. Da sphärische Spiegel und Gitter bedeutend besser herzustellen sind und damit einen sehr viel geringeren Formfehler als asphärische optische Komponenten aufweisen, hat es nur wenig Sinn, optische Aberrationen durch Wahl einer anderen Form dieser Komponenten reduzieren zu wollen. Durch Einschränkung der vertikalen Akzeptanz hingegen können – auf Kosten der Transmission – optische Aberrationen verringert und der Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung gesteigert werden [48]. Eine zu geringe vertikale Akzeptanz führt allerdings zu starken Verlusten im Intensitätsdurchsatz sowie zu einer verminderten Ausleuchtung des Gitters und somit zu Auflösungsverlusten [48]. Abweichungen von der optimalen Position des Austrittsspalt wirken sich im Falle von NEXAFS-Messungen eher unkritisch auf die Energieauflösung aus.

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern mittels Synchrotronstrahlung ist zirkular polarisiertes Licht nötig. Dies kann mit dem sogenannten „double headed dragon“ [48] bewerkstelligt werden. Die Anordnung der optischen Elemente bei dieser Dragon-Variante unterscheidet sich vom normalen Dragon durch die Verwendung von jeweils zwei horizontalen und vertikalen Fokussierungsspiegeln. Durch Einstellen des zweigeteilten vertikalen Fokussierungsspiegels oberhalb bzw. unterhalb der Ebene der Elektronenbahn läßt sich links- sowie rechtshändig elliptisch und zirkular polarisiertes Licht einstellen. In der vorliegenden Arbeit wurde allerdings ausschließlich linear polarisiertes Licht verwendet, weswegen auf eine nähere Erörterung des Zirkulardichroismus verzichtet wird.

### 5.1.2 Der SX-700-Monochromator

Der SX-700 ist ein Plangitter-Monochromator für den Energiebereich von ca. 10 bis 2000 eV mit einem maximalen Photonenfluß bei etwa 700 eV [47]. Er bildet die Lichtquelle in einer Entfernung von 15 m über drei optische Komponenten direkt auf den Austrittsspalt ab. Die Synchrotronstrahlung trifft dabei über einen beweglichen Planspiegel, ein bewegliches Plangitter mit 1221 bzw. 366 Linien/mm (im Ultrahochvakuum austauschbar) und einen raumfesten Ellipsoidspiegel sowie über

einen in der Größe variierbaren Austrittsspalt auf die Probe. Dabei bilden der Ellipsoidspiegel und das planare Gitter die Lichtquelle im Maßstab 22.5 : 1 auf den Austrittsspalt ab. Im anderen Brennpunkt der Ellipse befindet sich dann auf diese Weise (in einer Entfernung von 76 m) eine virtuelle monochromatische Lichtquelle. Dieser Strahlengang ist in Abbildung 5.2 in Drauf- und Seitenansicht schematisch dargestellt [47].

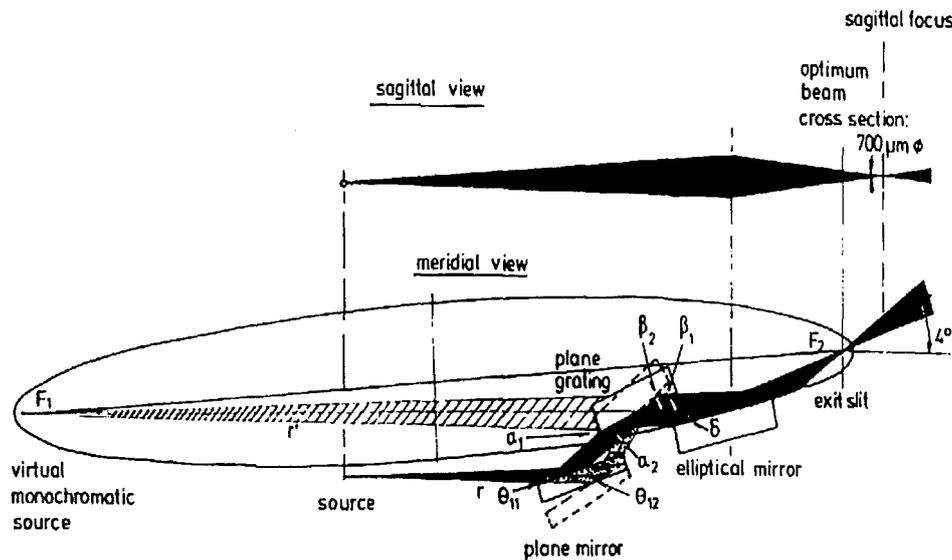


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der optischen Komponenten des SX700-Monochromators [47].

Da der SX700-Monochromator auf dem Konzept einer raumfesten virtuellen monochromatischen Quelle beruht, die auf einen ebenfalls raumfesten Austrittsspalt fokussiert wird, muß eine Fokuskonstante  $\sin \alpha / \sin \beta = c_{ff}$  definiert werden. Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  der Ein- bzw. Ausfallswinkel zum Gitter, gemessen gegen die Gitteroberfläche. Mit Hilfe der allgemeinen Fokussierungsgleichung für Gitter

$$\frac{\sin^2 \alpha}{r_1} - \frac{\sin \alpha}{R} + \frac{\sin^2 \beta}{r_2} - \frac{\sin \beta}{R} = 0 \quad (5.1)$$

ergibt sich daher im Falle eines Plangitters ( $R \rightarrow \infty$ ):

$$r_2 = -r_1 \cdot c_{ff}^2 \quad (5.2)$$

Zusammen mit der Gittergleichung

$$n \cdot \lambda = d \cdot (\cos \alpha - \cos \beta) \quad (5.3)$$

können somit für jede Energie und eine vorgegebene, feste Fokuskonstante die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmt werden [47]. Durch Rotation des planaren Spiegels und des Gitters kann demzufolge die Photonenenergie durchfahren werden. Dabei bleibt das monochromatische Abbild der Lichtquelle auf den zweiten Brennpunkt der Ellipse - an dem sich der Austrittsspalt befindet - fest eingestellt. Die Energieauflösung  $\Delta E$  ist durch die Vektorsumme dreier Komponenten bestimmt:

$$\Delta E = E^{3/2} \cdot m^{1/2} \cdot (\Delta E_g^2 + \Delta E_b^2 + \Delta E_s^2)^{1/2} \quad (5.4)$$

Hierbei ist  $E$  die eingestellte Energie,  $m$  die Ordnung des Beugungsmaximum,  $\Delta E_g$  der Fehler der optischen Komponenten (Ellipsoidspiegel, Planspiegel, Gitter),  $\Delta E_b$  der Einfluß der Größe und Stabilität der Lichtquelle und  $\Delta E_s$  der Einfluß der Größe des Austrittsspalt.

Da der SX700 keinen Eintrittsspalt verwendet und deswegen der Term  $\Delta E_b$  der Lichtquellengröße und -stabilität zu berücksichtigen ist, empfiehlt es sich, diesen Monochromator in Verbindung mit einer Synchrotronquelle geringer Emittanz und kleiner vertikaler Quellgröße zu verwenden. Letztere besitzt einen besonders starken Einfluß auf die Energieauflösung [47].

## 5.2 Detektionsmethoden

Prinzipiell sind für Absorptionsmessungen diverse Anordnungen denkbar, wie sich aber herausstellt, sind für Aussagen über die Volumen-Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter nicht alle Methoden gleich gut geeignet. Die unterschiedlichen Detektionsmethoden werden zunächst einander gegenübergestellt. Anschließend wird die bei Fluoreszenzmessungen anfallende Korrektur von Selbstabsorptions- und Sättigungseffekten erörtert.

### 5.2.1 Transmissionsmessungen

Der naheliegendste Aufbau für eine Absorptionsmessung ist zweifelsohne die Transmissionsmessung. Hierbei wird die einfallende Primärintensität  $I_0$  beim Durchgang durch die Probe entsprechend ihrer Dicke  $d$  und ihres totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_T$  nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I(E) = I_0 \exp[-\mu_T(E) d] \quad (5.5)$$

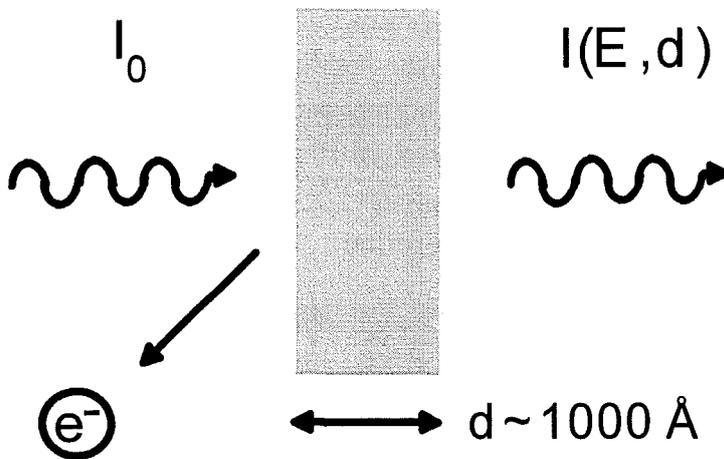


Abbildung 5.3: Die einfallende Primärintensität  $I_0$  wird beim Durchgang durch die Probe abgeschwächt.

abgeschwächt (siehe auch Abb. 5.3). Die Intensität  $I(E)$  könnte dann mit einer Photodiode gemessen werden. Ob der großen Absorptionskoeffizienten im VUV-Bereich (6 – 2000 eV) sollte die Probendicke jedoch im Bereich der Absorptionslänge bei diesen Energien, d. h. bei  $\approx 0.1 \mu\text{m}$  liegen. Dies wäre nur bei Verwendung dünner Filme möglich. Filme mit solch geringer Dicke können z. B. bei Verwendung eines Ultramikrotoms mittels eines Diamantmessers von den Einkristallen abgetrennt werden; das dabei angewandte Verfahren ist in Ref. [49] ausführlich beschrieben. Die auf diese Weise hergestellten Filme besitzen üblicherweise aber feine Risse, durch die das einfallende Licht unabgeschwächt hindurchtreten kann. Eine Normierung und somit eine korrekte Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aus NEXAFS-Experimenten ist daher nicht mehr sichergestellt. Zudem weisen diese dünnen Filme bedingt durch das Schneiden ein „Ziehharmonika-Muster“ und damit einen sogenannten Mosaik-Spread von  $\approx 20^\circ$  auf. Letzterer macht Aussagen über die richtungsabhängigen Absorptionseigenschaften nahezu unmöglich.

### 5.2.2 Total-electron-yield-Messungen

Wie im Kapitel 4.4 beschrieben, wird durch Absorption eines Photons ein Photoelektron und ein Loch im Rumpfniveau erzeugt [45]. Durch Fluoreszenz- oder Auger-Prozesse kann das im Rumpfniveau verbliebene Loch dann wieder aufgefüllt werden. Alle an diesen Prozessen beteiligten Elektronen führen dabei Stöße mit anderen Elektronen aus, wodurch letztendlich zusätzlich zu Photo- und Augerelektronen eine ganze Lawine von Sekundärelektronen, die den Festkörper ebenfalls verlassen können, freigesetzt wird [45]. Ziel der Total-electron-yield-Methode (TEY) ist es,

alle den Festkörper verlassende Elektronen mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers nachzuweisen und damit ein Signal zu erhalten, das der unbesetzten Zustandsdichte proportional ist [45,46]. Aufgrund ihrer geringen freien Weglänge stammen die Elektronen dabei aus den obersten maximal 100 Å [45,46]. Bei einer derart geringen Austrittstiefe der Elektronen kann die Meßmethode durchaus als oberflächensensitiv betrachtet werden. Um beim Nachweis von Sekundärelektronen den Einfluß von Anlaufsichten und Verunreinigungen an der Probenoberfläche auf die Messungen zu vermeiden, müssen Einkristalle im Vakuum gespalten, polykristalline Proben gefeilt werden. Speziell im Falle der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kuprate erweist sich das Spalten von Einkristallen höchster Qualität jedoch als immens schwierig. Anstelle des reproduzierbaren Spaltens an eindeutig definierten Spaltflächen beobachtet man vielmehr ein Auseinanderbrechen der Kristalle an willkürlichen Bruchflächen. Eine Illustration des TEY-Modus ist in Abb. 5.4 gezeigt. Ein zusätzliches Problem des TEY ergibt sich aus der Tatsache, daß man

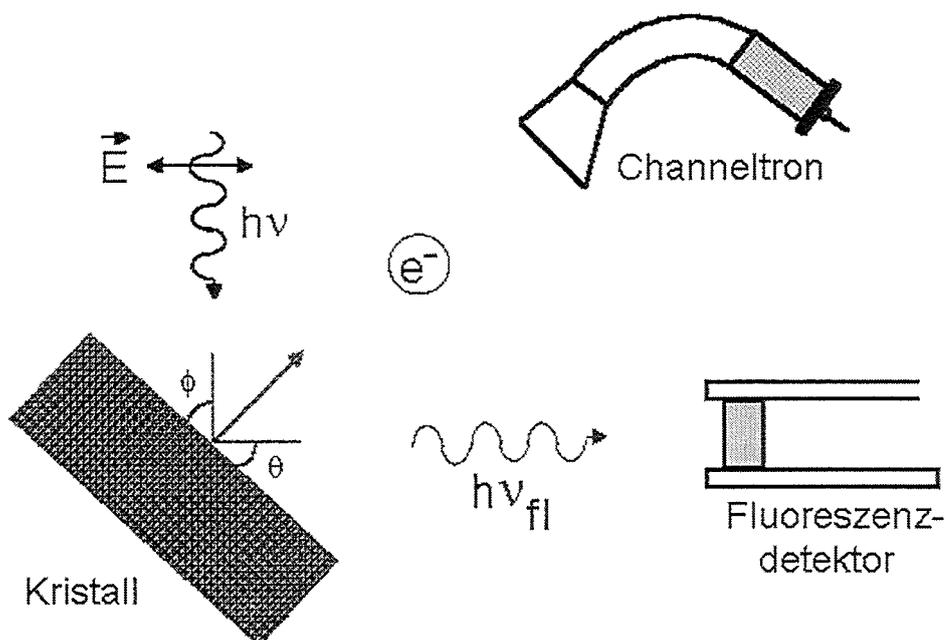


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des TEY- und des Fluoreszenzmodus.

alle den Festkörper verlassende Elektronen nachweist. Hierdurch ist dem Signal der zu beobachteten (Sauerstoff- oder Kupfer-)Kante üblicherweise ein großer Hintergrundterm der restlichen im Kristall vertretenen chemischen Elemente überlagert, über dessen spektralen Verlauf zumeist keine Informationen vorliegen.

### 5.2.3 Fluoreszenzmessungen

Ein alternativer, zu Augerprozessen konkurrierender Zerfallsprozeß ist durch die Emission eines Fluoreszenzquants gegeben (siehe auch Kapitel 4.4). Für jedes chemische Element erfolgt ein solch strahlender Übergang bei einer charakteristischen Fluoreszenzenergie  $E_{fl}$ , die sich i. a. knapp unterhalb der Absorptionskante befindet. Anhand der Abbn. 5.4 und 5.5 sollen die einzelnen Teilschritte des Fluoreszenzmodus

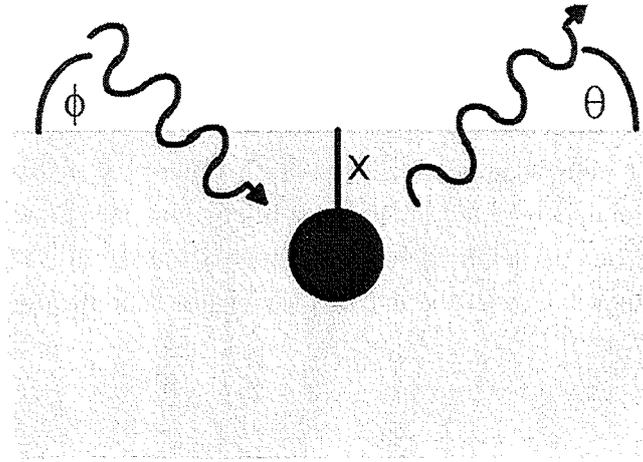


Abbildung 5.5: Illustration der einzelnen Schritte beim Fluoreszenzmodus.

kurz geschildert werden. Das einfallende Licht der Intensität  $I_0(E)$  wird im Probeninnern entlang des Weges  $x/\sin\phi$  exponentiell mit dem totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_T(E)$  aller chemischen Elemente der zu untersuchenden Substanz abgeschwächt. Nach der Distanz  $x/\sin\phi$  findet dann an einem Aufatom eine Absorption proportional zum Absorptionskoeffizienten  $\mu_{auf}(E)$  entsprechend des Überganges am Aufatom statt. Die anschließende Emission eines Fluoreszenzquants ist proportional der Fluoreszenzeffizienz  $\epsilon_{auf}$  des Aufatoms und die Fluoreszenzintensität mit Energie  $E_{fl}$  wird auf ihrem Weg  $x/\sin\theta$  zur Probenoberfläche mit dem totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_T(E_{fl})$  bei der Fluoreszenzenergie  $E_{fl}$  exponentiell abgeschwächt. Auf diese Weise erhält man:

$$I(E) \propto \frac{A}{r^2} \cdot I_0(E) \cdot \epsilon_{auf} \cdot \mu_{auf}(E) \cdot \frac{1}{\sin\phi} \cdot \int_0^d \exp\left[-\left(\frac{\mu_T(E)}{\sin\phi} + \frac{\mu_T(E_{fl})}{\sin\theta}\right) \cdot x\right] dx \quad (5.6)$$

Mit Werten zwischen 500 bis 3000 Å ist die Informationstiefe klein verglichen mit der Probendicke, weswegen in Gl. (5.6) die obere Integrationsgrenze als  $\infty$  gesetzt werden kann. Mit der Zerlegung des totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_T(E)$  in einen

Rumpfniveaubbeitrag  $\mu_{auf}(E)$ , der dem Übergang am Aufatom entspricht, und einen Anteil  $\mu_{bac}(E)$  der die restlichen Beiträge des Aufatoms sowie die aller anderen Elemente in der Substanz enthält gelangt man zu folgendem Zusammenhang für die Fluoreszenzintensität:

$$I(E) = K \frac{\mu_{auf}(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_{fl}) \cdot \sin \phi / \sin \theta} + I_{bac}(E) \quad (5.7)$$

wobei gilt:  $\mu_T(E) = \mu_{auf}(E) + \mu_{bac}(E)$

$K$  stellt hierbei eine Proportionalitätskonstante dar,  $I_{bac}(E)$  ist der Fluoreszenz der übrigen chemischen Elemente des Kristalls zuzuschreiben. Mit Hilfe eines Energiefensters bei der Detektion der Fluoreszenzstrahlung kann dieser Term zumeist sehr klein gehalten werden.

Um den Einfluß von Oberflächenverunreinigungen zu vermeiden, werden mit Hilfe eines Ultramikrotoms kurz vor der Meßzeit am zu untersuchenden Einkristall mehrere Lagen von jeweils einigen 1000 Å Dicke mit einem Diamantmesser abgetragen. Anschließend wird der Kristall in einen Exsikkator eingebracht und dieser sogleich evakuiert.

#### 5.2.4 Selbstabsorptions- und Sättigungseffekte

Zur Erläuterung dieser beiden Effekte seien zunächst zwei Grenzfälle für den Lichteinfall betrachtet. Gemäß Abb. 5.6 fällt das Licht dabei einmal senkrecht zur Kristalloberfläche ein, im zweiten Fall trifft es unter streifendem Einfall auf die Probe. Die Lichtwege für das einfallende bzw. für das Fluoreszenz-Licht unterscheiden sich dabei deutlich bezüglich ihrer Längen. Für den ersten Fall wird das einfallende Licht im Kristallinnern nur geringfügig abgeschwächt und der Hauptbeitrag in der Exponentialfunktion rührt von der Abschwächung des ausfallenden Fluoreszenzlichts her. Man spricht dann von Selbstabsorption. Bei streifendem Einfall sind die Verhältnisse genau umgekehrt gelagert, und nahezu alle erzeugten Fluoreszenzphotonen verlassen den Kristall, weswegen man von Sättigungseffekten spricht. Der erste, energieabhängige Term im Nenner von Gl. (5.7) rührt damit von Sättigungseffekten her, wohingegen der zweite, energieunabhängige Term im Nenner auf Selbstabsorption zurückzuführen ist.

Aus Gl. (5.7) ist nun ersichtlich, daß die detektierte Fluoreszenzintensität  $I(E)$  nur dann dem Absorptionskoeffizienten  $\mu_{auf}(E)$  direkt proportional ist, wenn  $\mu_{bac}(E)$

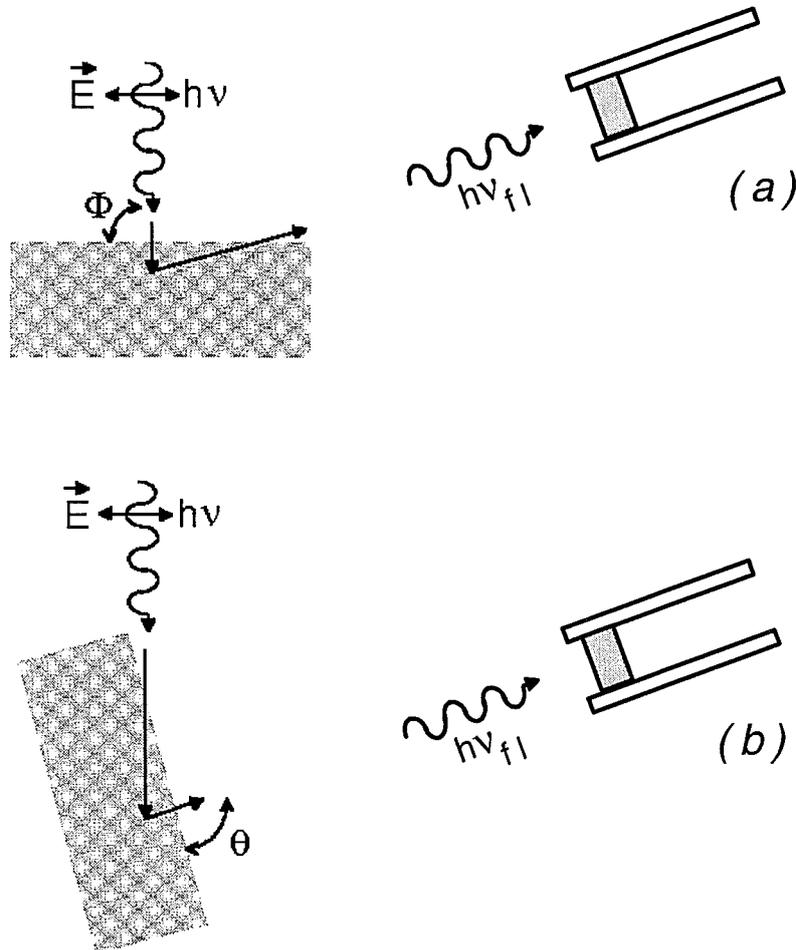


Abbildung 5.6: (a) Selbstabsorptions- und (b) Sättigungseffekte: In einen Fall fällt das Licht senkrecht zur Kristalloberfläche ein, im anderen trifft es unter streifendem Einfall auf die Probe.

den Nenner dominiert, und diese Größe im zu betrachtenden Energiebereich zusätzlich als nahezu konstant angesehen werden kann, d. h. für:

$$\mu_{bac}(E) \gg \mu_{auf}(E) \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu_{bac}(E)}{\partial E} \approx 0 \quad (5.8)$$

Die Zusammenhänge (5.8) können nur erfüllt werden, wenn das dem Aufatom entsprechende chemische Element sehr stark verdünnt innerhalb der Festkörpermatrix vorliegt und somit lediglich Selbstabsorptionseffekte auftreten. Wie die Strukturformeln der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$ -Verbindungen aber bereits verraten, handelt es sich hierbei um konzentrierte Systeme, weshalb nicht nur Selbstabsorptions- sondern auch Sättigungseffekte berücksich-

sichtigt werden müssen. Speziell wenn  $\mu_{auf}(E)$  den Größenbereich von  $\mu_{bac}(E)$  erreicht (oder diesen gar überschreitet), werden Sättigungseffekte das Spektrum stark beeinflussen (oder sogar unkorrigierbar machen). Absorptionskanten, insbesondere exzitonischen Kanten, können hierbei im stark durchmodulierten NEXAFS-Bereich als verzerrt erscheinen. Zur Korrektur dieser Effekte wird man zunächst Gl. (5.7) nach der Größe  $\mu_{auf}(E)$ , welche die Informationen über die elektronische Struktur trägt, auflösen [50]. Man erhält dann:

$$\mu_{auf}(E) = \frac{\mu_{bac}(E) + \mu_{bac}(E_{fl}) \cdot \sin \phi / \sin \theta}{K \cdot \{I(E) - I_{bac}(E)\}^{-1} - 1} \quad (5.9)$$

In dieser Gleichung für den Absorptionskoeffizienten  $\mu_{auf}(E)$  sind  $\phi$ ,  $\theta$  sowie  $\{I(E) - I_{bac}(E)\}$  aus dem Experiment bekannt,<sup>3</sup> für  $\mu_{bac}(E)$  können tabellierte Werte [51] herangezogen werden. Einzig die Proportionalitätskonstante  $K$  ist somit noch unbekannt. Zu deren Bestimmung wird Gl. (5.7) bei einer Referenzenergie  $E_{ref}$  ca. 60 – 70 eV oberhalb der Absorptionsschwelle betrachtet und schließlich nach der Konstanten  $K$  aufgelöst:

$$K = \{I(E_{ref}) - I_{bac}(E_{ref})\} \cdot \frac{\mu_{auf}(E_{ref}) + \mu_{bac}(E_{ref}) + \mu_{bac}(E_{fl}) \cdot \sin \phi / \sin \theta}{\mu_{auf}(E_{ref})} \quad (5.10)$$

Da die rechte Seite dieses Zusammenhanges bekannt ist, kann der aus (5.10) ermittelte Wert für  $K$  in Gl. (5.9) eingesetzt werden. Hierdurch ist  $\mu_{auf}(E)$  nun vollständig bestimmt und zusätzlich auf den atomaren Absorptionskoeffizienten des Aufatoms bei der Referenzenergie  $E_{ref}$  normiert [50,51].

Im Gegensatz zu Transmissions- oder Total-electron-yield-Messungen, die lediglich Informationen über den totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{tot}(E)$  liefern, können Fluoreszenzmessungen Informationen über den Absorptionskoeffizienten  $\mu_{auf}(E)$  des Aufatoms geben und somit elementspezifische Aussagen bei einem verbesserten Signal-zu-Untergrund-Verhältnis gewährleisten. Es sei aber auch darauf hingewiesen, daß sich die aus systematischen und statistischen Fehlern resultierenden Unsicherheiten im Spektrum mit zunehmendem Korrekturbeitrag drastisch erhöhen.

---

<sup>3</sup>Das Spektrum  $\{I(E) - I_{bac}(E)\}$  sollte hinsichtlich der einfallenden Primärintensität  $I_0(E)$  und der energetischen Lage bereits korrigiert vorliegen.

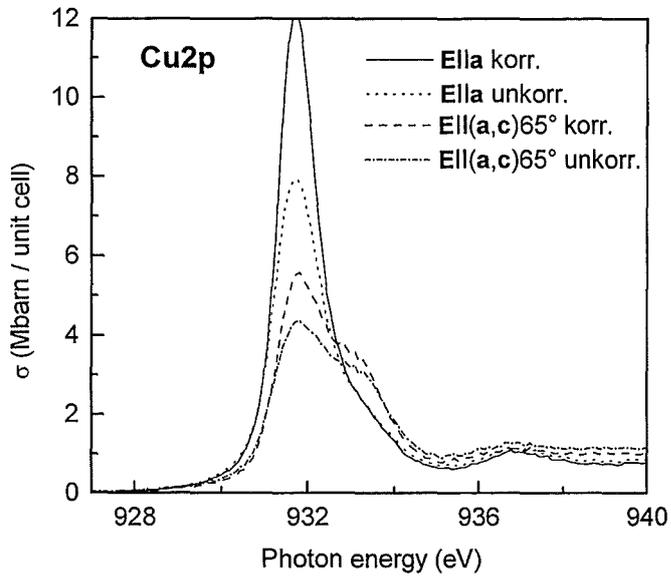


Abbildung 5.7: Spektren der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Kanten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  für senkrechten und streifenden Lichteinfall.

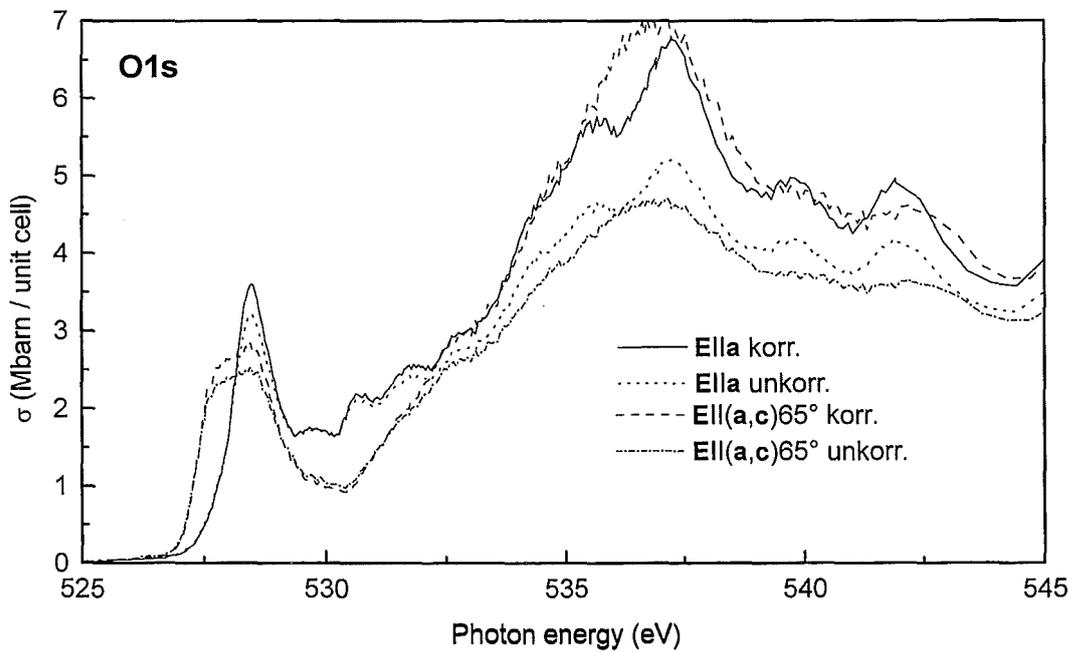


Abbildung 5.8: Spektren der  $\text{O}1s$ -Kanten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  für senkrechten und streifenden Lichteinfall.

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen für Cu- bzw. O-Kanten einen Vergleich zwischen korrigierten und unkorrigierten Daten einer entzwilligten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ -Probe. Dabei wird jeweils ein Spektrum für senkrechten Lichteinfall und streifenden Lichteinfall von  $65^\circ$  gezeigt. Im Falle der Cu-Kanten (Abb. 5.7) beobachtet man für senkrechten Lichteinfall eine, verglichen mit dem Kantensprung, hohe exzitonische  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Kante, die durch einen hohen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\text{auf}}(E)$  hervorgerufen wird. Dementsprechend fallen dann starke Sättigungskorrekturen an (siehe auch Abb. 5.7). Bei streifendem Einfall hingegen ist die Cu  $2p_{3/2}$ -Kante und damit der Absorptionskoeffizient  $\mu_{\text{auf}}(E)$  deutlich kleiner als für die  $a$ -Richtung. Infolgedessen fallen, wie zu erwarten, geringere Korrekturen an. Für die O-Kanten (siehe Abb. 5.8) beobachtet man, daß die Korrekturen sowohl im Haupt- wie auch im Vorkantenbereich bei streifendem Einfall stärker ausfallen als bei senkrechtem. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Bei vergleichbarem Absorptionskoeffizienten für senkrechten und streifenden Einfall führt die Geometrie von letzterem (siehe Abb. 5.6, S. 48) dazu, daß nahezu alle erzeugten Fluoreszenzphotonen den Kristall verlassen können, wodurch starke Sättigungseffekte hervorgerufen werden.



# Kapitel 6

## Ergebnisse der Untersuchungen und Folgerungen

In diesem Kapitel werden die  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$ -Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im einzelnen vorgestellt. Zu diesem Zweck sollen zu Beginn des folgenden Unterkapitels einige einleitende Betrachtungen gegeben werden, die einerseits die verwendete Nomenklatur und andererseits die Interpretation der Spektren näherbringen sollen. Unter anderem wird dabei der Einfluß der Sauerstoffdotierung von  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (Kap. 6.1) auf die physikalischen Eigenschaften des Systems dargelegt und mit theoretischen Vorhersagen der elektronischen Struktur verglichen. Für  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  sollen im Abschnitt 6.2.1 zunächst die Modelle, die zur Unterdrückung der Supraleitung in dieser Substanz vorgeschlagen wurden, besprochen und dann im Abschnitt 6.2.2 mit den NEXAFS-Resultaten verglichen werden. Speziell auf die  $Pr4f-O2p_\pi$ -Hybridisierung wird dabei intensiver eingegangen. Anschließend soll im Kap. 6.3 die Ausnahmestellung des Praseodyms unter den Seltenen Erden im Rahmen einer  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Serie untermauert werden. Das Kap. 6.4 widmet sich der Ca-Dotierung von  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . Insbesondere stehen dabei die Überdotierung und die Rolle des Apex-Sauerstoffes im Hinblick auf Supraleitung in  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  im Mittelpunkt. Im Kapitel 6.5 werden schließlich die an  $YBa_2Cu_{3-z}Zn_zO_{7-y}$  erzielten Resultate besprochen.

Alle Spektren dieser Arbeit sind bezüglich ihrer energetischen Lage, Variationen der einfallenden Primärintensität  $I_0$  sowie Selbstabsorptions- und Sättigungseffekten korrigiert. Darüber hinaus sind sie im Bereich 60 – 70 eV oberhalb der Schwellenenergie auf tabellierte Standardabsorptionswirkungsquerschnitte normiert. Die dabei angewandte Methodik wurde im Kapitel 5.2 geschildert.

## 6.1 Das Referenzsystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBCO) ist der bekannteste und sicherlich meistuntersuchte Hochtemperatursupraleiter überhaupt. Doch selbst in diesem System sind die Ursachen, die letztlich zur Hochtemperatursupraleitung (HTSL) führen, bislang noch unklar. Zum besseren Verständnis der HTSL könnten allerdings NEXAFS-Daten beitragen, die Informationen über die ortsspezifische elektronische Struktur geben. In Abb. 6.1 sind die NEXAFS-Spektren eines entzwilligten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ -Einkristalls dargestellt, bei denen der Polarisationsvektor des Lichts jeweils parallel zur  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse ausgerichtet ist. Zusätzlich ist das Differenzspektrum ( $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ ) mit eingezeichnet. Im Hinblick auf die Zuordnung der Spektren zu den verschiedenen strukturellen Bau-

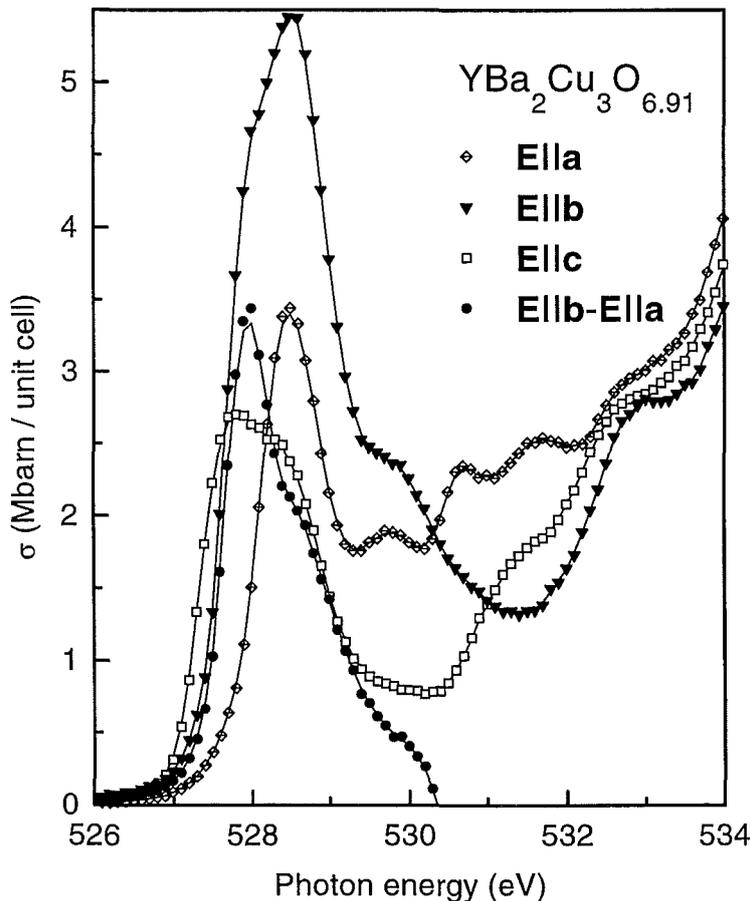


Abbildung 6.1: Polarisationsabhängige  $\text{O}1s$ -Spektren einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ -Probe.

elementen des YBCO sei an dieser Stelle nochmals auf die Elementarzelle des Verbindungssystems in Abb. 2.1 auf S. 6 verwiesen. Anhand dieser kann man sich folgende Zusammenhänge veranschaulichen: Bleiben  $\pi$ -Orbitale unberücksichtigt, so resultieren die Beiträge eines  $\mathbf{E}||a$ -Spektrums von unbesetzten  $\text{O}(2)p_x$ - $\sigma$ -Orbitalen. Im

Gegensatz dazu erhält man im  $\mathbf{E}||b$ -Spektrum zusätzlich zum planaren Beitrag der unbesetzten  $O(3)2p_y$ -Orbitale einen Beitrag von unbesetzten  $O(1)2p_y$ -Zuständen in der  $CuO_3$ -Kette. Als eine Folge der nur geringfügig unterschiedlichen  $Cu(2)$ - $O(2)$ - und  $Cu(2)$ - $O(3)$ -Bindungslängen ( $\approx 1.7\%$ ), können die Unterschiede in der Symmetrie der  $Cu(2)$ - $O(2,3)$ -Hybride als unwesentlich angesehen werden [16,17,52–54].

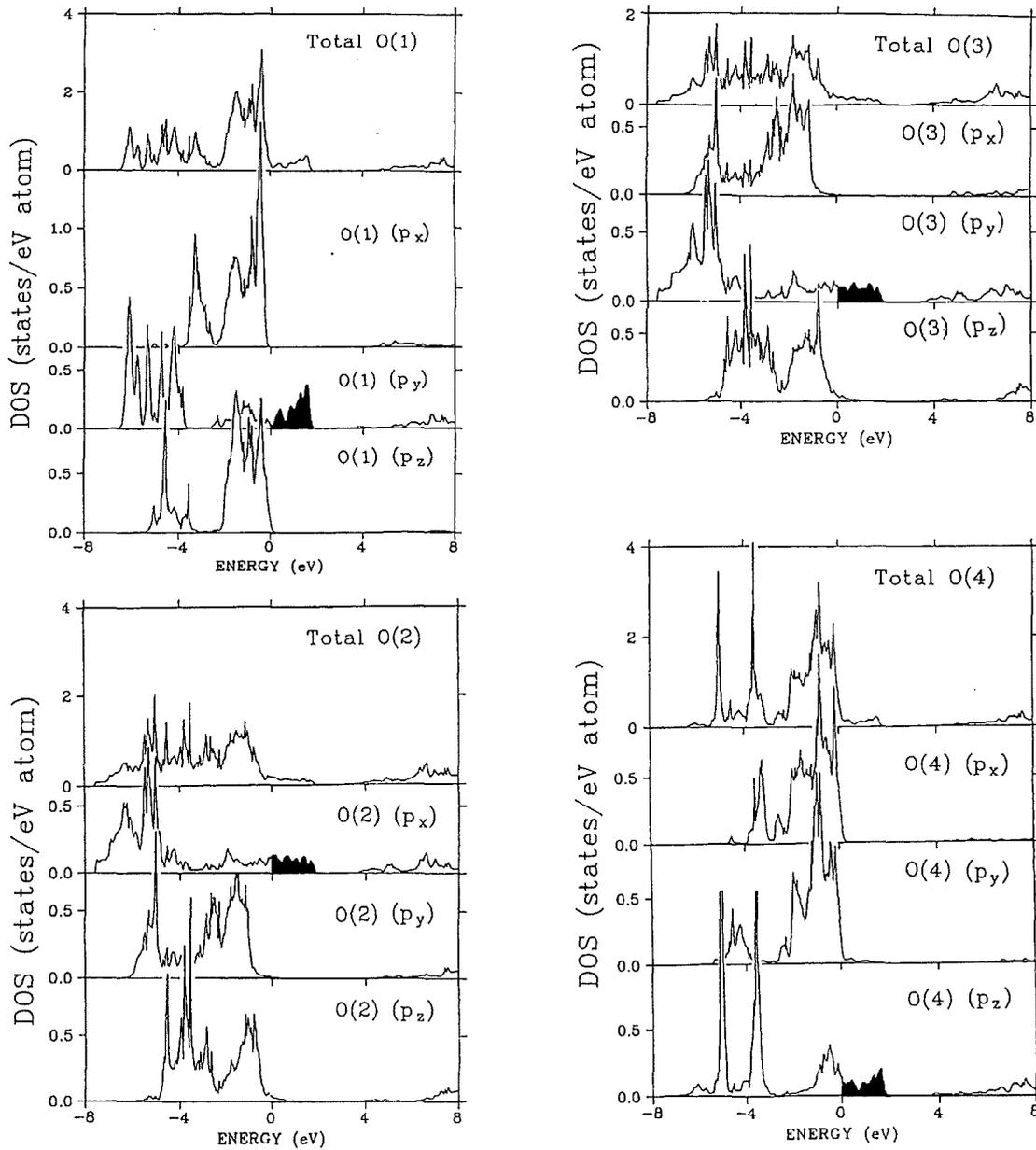


Abbildung 6.2: YBCO-Zustandsdichte [55]. Für  $\mathbf{E}||a$  tragen bei  $E_F$  nur unbesetzte  $O(2)2p_x$ -, für  $\mathbf{E}||b$   $O(3)2p_y$ - und  $O(1)2p_y$ - und für  $\mathbf{E}||c$  nur  $O(4)2p_z$ -Zustände bei.

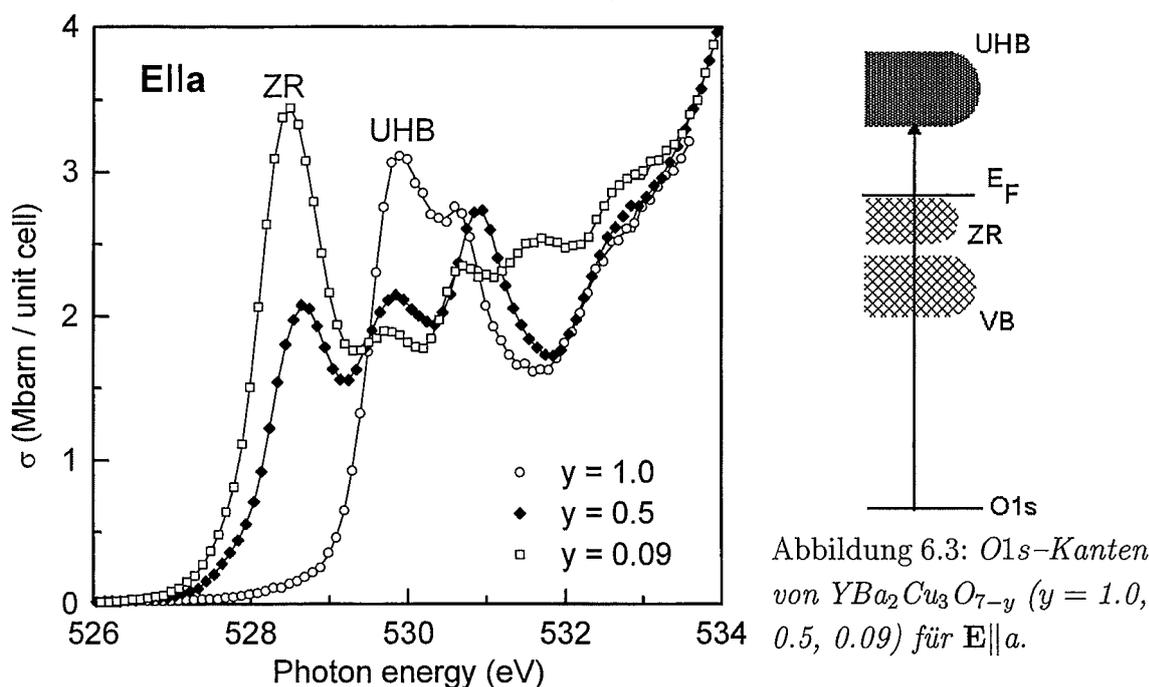
Aufgrund dieser Tatsache wird man die elektronische Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebene entlang der  $a$ - und  $b$ -Richtung in guter Näherung als äquivalent betrachten. Im Rahmen dieser Näherung resultiert dann die in Abb. 6.1 miteingezeichnete Differenz zwischen dem  $\mathbf{E}\parallel b$ - und dem  $\mathbf{E}\parallel a$ -Spektrum im Beitrag des  $\text{O}(1)p_y$ -Orbitals bei  $E_F$ . Analog dazu wird das  $\mathbf{E}\parallel c$ -Spektrum im Bereich der Fermikante von  $\text{O}(4)p_z$ -Zuständen dominiert. Daß die Vernachlässigung von  $\pi$ -Orbitalen im Spektralbereich der Fermikante  $E_F$  gerechtfertigt ist, wird durch den Vergleich von obigen NEXAFS-Daten (Abb. 6.1) mit berechneten partiellen  $\text{O}2p$ -Zustandsdichten [55] belegt (siehe Abb. 6.2).<sup>1</sup> Gemäß Gl. (4.20) sind dann die ersten im planaren  $\mathbf{E}\parallel a$ -Spektrum auftretenden Zustände  $\text{O}(2)1s \rightarrow \text{O}(2)2p_x$ -Übergängen zuzuschreiben (siehe Abb. 6.1). Entsprechend ordnet man die Zustände für  $\mathbf{E}\parallel b$   $\text{O}(1,3)1s \rightarrow \text{O}(1,3)2p_y$ -Übergängen am  $\text{O}(1)$  der  $\text{CuO}_3$ -Kette bzw. am  $\text{O}(3)$  der  $\text{CuO}_2$ -Ebene zu. Für  $\mathbf{E}\parallel c$  hat man  $\text{O}(4)1s \rightarrow \text{O}(4)2p_z$ -Übergänge am Apexsauerstoff zu erwarten. Deren Schwellenenergie befindet sich bei der niedrigsten Photonenenergie, weswegen das  $\text{O}1s$ -Niveau des Apexatoms in Übereinstimmung mit Bandstrukturechnungen [55–57], EELS- [58,59] und früheren XAS-Daten [60] die niedrigste Bindungsenergie aufweist.

Eine analoge Zuordnung an den  $\text{Cu}2p$ -Kanten führt dazu, daß die ersten Beiträge im  $\mathbf{E}\parallel a$ -Spektrum auf Endzustände in  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen und diejenigen im  $\mathbf{E}\parallel c$ -Spektrum auf Endzustände in  $\text{Cu}(1)3d_{y^2-z^2}$ - sowie  $\text{Cu}(2)3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen zurückzuführen sind [55,58–60]. Für  $\mathbf{E}\parallel b$  ergibt sich ein aus  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}$ - und  $\text{Cu}(1)3d_{y^2-z^2}$ -Anteilen zusammengesetztes Spektrum. Die Differenz ( $\mathbf{E}\parallel b - \mathbf{E}\parallel a$ ) sollte dann im  $\text{Cu}(1)3d_{y^2-z^2}$ -Beitrag resultieren.

Anhand von drei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (6.0, 6.5, 6.91) soll nun der Einfluß des O-Dotierungsgrades auf das  $\text{O}1s$ - und das  $\text{Cu}3d$ -Spektrum und somit auf die Zahl der Ladungsträger in den relevanten Orbitalen an der Fermikante untersucht werden. Wie im Kap. 3 erörtert, erwartet man für die Ebenen des undotierten antiferromagnetischen Isolators  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  eine Ladungstransferlücke und das Auftreten eines oberen Hubbardbandes (UHB). Durch die starke Hybridisierung zwischen planaren  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}$ - und  $\text{O}(2,3)2p_{x,y}$ -Orbitalen wird dem UHB zusätzlich Sauerstoffcharakter beigemischt. Der Grundzustand dieses Hybrids ist dann durch  $|GS\rangle = \alpha|\text{Cu}3d^9\text{O}2p^6\rangle + \beta|\text{Cu}3d^{10}\text{O}2p^5\rangle$  gegeben. Durch Übergänge der Form  $\text{O}1s\text{O}2p^5\text{Cu}3d^{10} \rightarrow \text{O}\underline{1}s\text{O}2p^6\text{Cu}3d^{10}$  (die Schreibweise  $\text{O}\underline{1}s$  bezeichnet ein Loch in einem  $\text{O}1s$ -Rumpfniveau) kann das UHB dann auch im  $\text{O}1s$ -Spektrum beobachtet werden. Dieser Übergang ist im rechten Teilbild der Abb. 6.3 schematisch dargestellt.

<sup>1</sup>Die Daten aus Ref. [55] wurden dabei selbstkonsistent mittels der sogenannten OLCAO-Methode („orthogonalized linear combination of atomic orbitals“) ermittelt.

Aufgrund der Tatsache, daß  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$  ein Isolator ist, wird die erste im Spektrum auftretende Struktur bei etwa 530 eV (siehe Abb. 6.3) dem UHB zugeordnet [35,60]. Mit zunehmendem O-Gehalt und somit mit ansteigendem Dotierungsgrad würde man nach den Vorhersagen des Kapitels 3 ein Verschieben der Fermi-Kante in die ZR-Zustände und den damit verbunden Transfer spektralen Gewichts vom UHB zu den ZR-Zuständen erwarten [33]. In der Tat beobachtet man in Abb. 6.3 mit zu-



nehmendem Dotierungsgrad einen Intensitätsverlust des UHB. Gleichzeitig wächst bei ungefähr 528.6 eV eine Struktur deutlich heraus, die dann den ZR-Zuständen zuzuordnen ist. Eine dritte Struktur beobachtet man für O-defizitäre Kristalle bei ca. 531 eV.

Aus dem Abstand zwischen den Peaklagen oder auch der Schwellenenergien (charakterisiert durch den niederenergetischen Wert der vollen Breite bei halber Höhe der jeweiligen Strukturen) des UHB und der ZR-Zustände läßt sich dann für die Ladungstransferlücke ein Wert von  $\Delta_{CT} \approx 1.4$  eV abschätzen. Mittels optischer Daten wird  $\Delta_{CT}$  allerdings zu 1.7 eV bestimmt [61,62]. Diese Abweichung in  $\Delta_{CT}$  beruht dabei im wesentlichen auf der Unterschiedlichkeit der beiden Meßmethoden: Bei NEXAFS stammt dabei das Elektron aus einem Rumpfniveau desselben Atoms, weswegen das angeregte Elektron (auch im Falle von  $O1s$ -Kanten) mit dem im Rumpfniveau verbliebenen Loch wechselwirken kann [63]. Der Optik hingegen liegt ein direkter Übergang eines Elektrons aus dem ZR-Band ins UHB zugrunde, für

den die Wechselwirkung zwischen dem ins UHB angeregten Elektron und dem im ZR-Band verbliebenen Lochzustand weitgehend abgeschirmt ist.

Abb. 6.4 vergleicht die  $\mathbf{E}\parallel b$ -Spektren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y = 0.09, 0.5, 1.0$ ). Das Spektrum von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  ist dabei wegen der Tetragonalität des Kristalls identisch zu demjenigen für  $\mathbf{E}\parallel a$ . Für die anderen beiden Proben ist im  $\mathbf{E}\parallel b$ -Spektrum zusätzlich zum Ebenenanteil ein Beitrag der Ketten enthalten. Insgesamt wird für

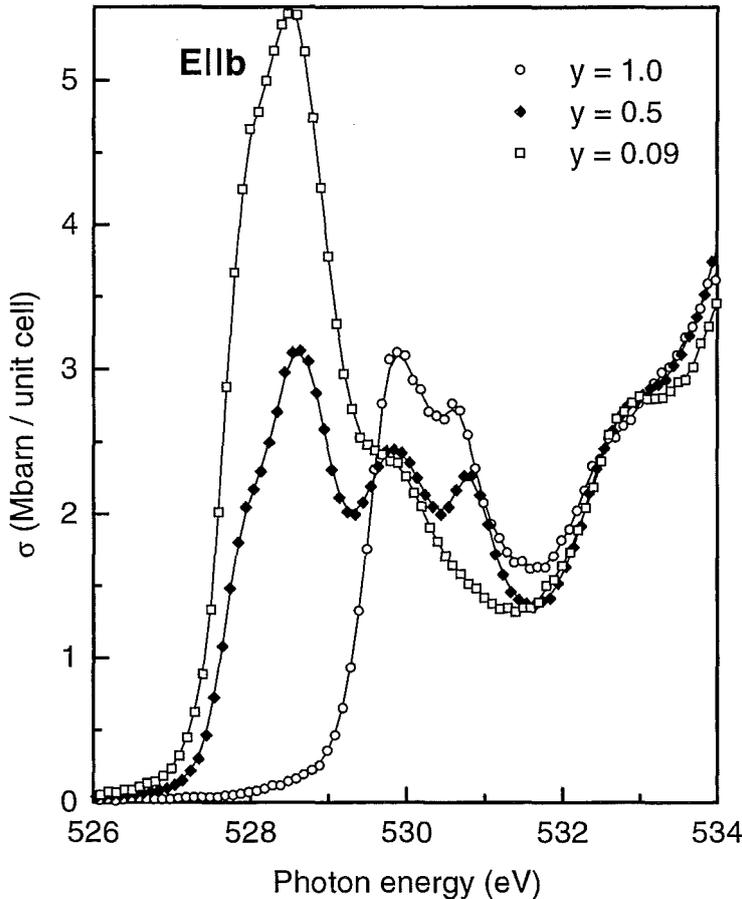


Abbildung 6.4:  $O1s$ -Kanten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y = 1.0, 0.5, 0.09$ ) für  $\mathbf{E}\parallel b$ .

$\mathbf{E}\parallel b$  ein ähnlicher Trend wie für  $\mathbf{E}\parallel a$  beobachtet, d. h. ein mit zunehmendem O-Gehalt herauswachsender ZR-Zustand auf Kosten einer Intensitätsabnahme des UHB. Gleichzeitig wächst aber auch die Zahl der Lochzustände am O(1)-Kettensauerstoffplatz an. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 6.5, S. 59 das Differenzspektrum ( $\mathbf{E}\parallel b - \mathbf{E}\parallel a$ ) von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  dargestellt (im Falle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  ist der O(1)-Platz nicht besetzt und liefert deswegen keinen Beitrag). In obiger Näherung wird durch ( $\mathbf{E}\parallel b - \mathbf{E}\parallel a$ ) dann der O(1) $2p_y$ -Beitrag widerspiegelt.

Wie bereits beschrieben, gibt das  $\mathbf{E}\parallel c$ -Spektrum (Abb. 6.6, S. 60) Auskunft

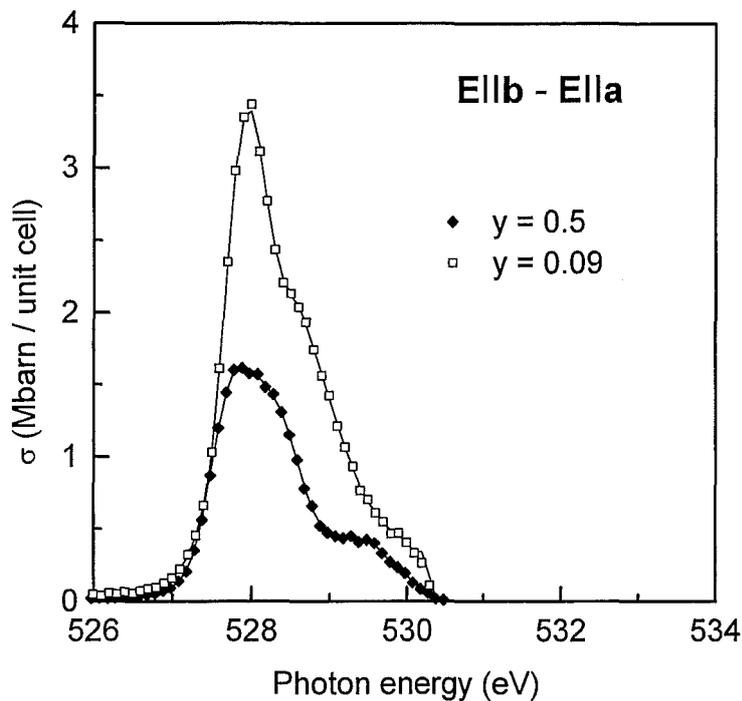


Abbildung 6.5:  $O(1)2p_y$ -Beitrag von  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $y = 0.5, 0.09$ ) ermittelt aus dem Differenzspektrum ( $E||b - E||a$ ).

über den Dotierungsgrad des O(4)-Apexsauerstoffes. Für sauerstoffarme Proben findet man keine Lochzustände an der Fermi-Kante, dafür aber einen sehr stark ausgeprägten Peak bei 531 eV und damit etwa 4 eV oberhalb von  $E_F$ . Diese Struktur wird Übergängen innerhalb der O(4)-Cu(1)-O(4)-Hantelkonfiguration zugeordnet [35,60]. Mit zunehmendem O-Gehalt ändert sich durch das Besetzen der O(1)-Plätze die Cu(1)-Koordination, und immer mehr Hanteln werden zu Raute erweitert (siehe auch Kap. 2.1, S. 6ff.). Dementsprechend ist die Intensität der Hantel für  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  deutlich reduziert, für  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  nahezu verschwunden. Ferner ist anhand von Abb. 6.6 zu erkennen, daß mit zunehmendem O(1)-Besetzungsgrad Lochzustände bei  $E_F$  nicht nur an den O(2,3)-Ebenen- und an den O(1)-Kettenplätzen erzeugt werden, sondern Löcher gleichermaßen auch an den Apexsauerstoff dotiert werden.

Im Gegensatz zum planaren Spektrum  $E||a$  wird sowohl im O(1)- wie auch im O(4)-Beitrag ein ausgeprägtes UHB nicht beobachtet. Der Grund dafür liegt einerseits darin, daß sich im antibindenden  $Cu(1)3d_{y^2-z^2}-O(1)2p_y-O(4)2p_z$ -Kettenband weit mehr unbesetzte Zustände befinden als in den beiden  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}-O(2)2p_x-O(3)2p_y$ -Bändern der Ebenen, wodurch man sich zunehmend von einer Halbfüllung des Bandes entfernt (siehe auch S. 64). Andererseits können im Gegensatz zu den Cu(2)-Plätzen in den Ebenen, die für alle Dotierungsgrade die gleiche Koordinationszahl aufweisen, die Cu(1)-Atome der Kette zwei-, drei- oder vierfach koordiniert

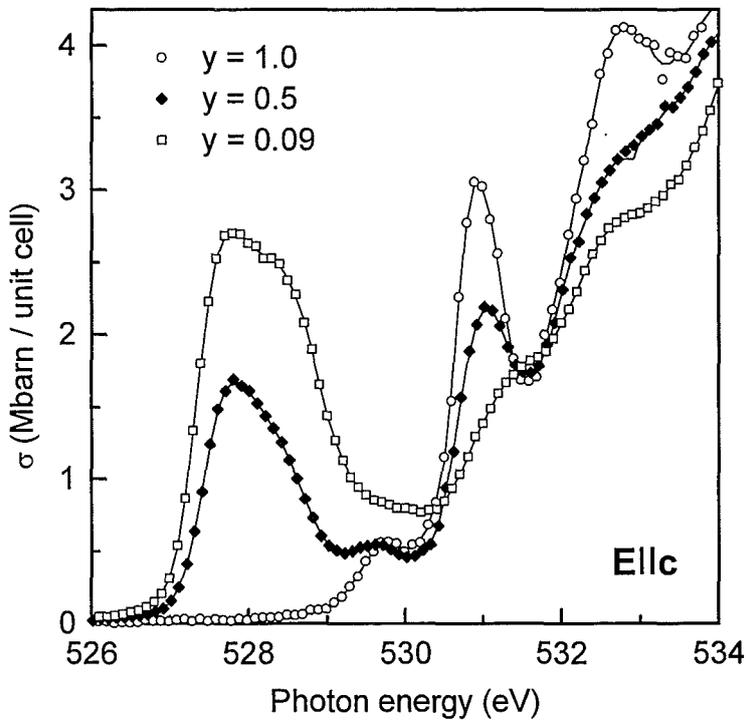


Abbildung 6.6:  $O1s$ -Kanten von  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $y = 1.0, 0.5, 0.09$ ) für  $E||c$ .

sein: Ist das  $Cu(1)$ -Atom zweifach koordiniert, so liegt es in der Valenz  $+1$  vor (siehe auch Kap. 2.1). Wird nun der  $O(1)$ -Platz zwischen zwei einfach koordinierten  $Cu(1)$ -Atomen besetzt, so benötigt das  $O$ -Atom zur Absättigung seiner chemischen Bindung zwei Elektronen, die es sich von den beiden benachbarten  $Cu(1)$ -Plätzen nimmt. Die beiden  $Cu(1)$ -Atome ändern dabei ihre Valenz und liegen dann jeweils als dreifach koordiniertes  $Cu^{2+}$ -Ion vor. Wird nun auf dem benachbarten  $O(1)$ -Platz eines dreifach koordinierten  $Cu^{2+}$ -Ions ebenfalls ein  $O$ -Atom eingebaut, so führt dies zu einem vierfach koordinierten  $Cu(1)$ -Atom und damit zur Ausbildung eines kurzen Kettenfragments. Der zweite an das hinzugefügte  $O$ -Atom angrenzende  $Cu(1)$ -Platz ist dabei allerdings dreifach koordiniert, weswegen er dem  $O$ -Atom zur Absättigung seiner chemischen Bindung nur ein Elektron zur Verfügung stellen kann. Die fehlende zweite negative Ladung wird dann als Ladungsdefizit auf die restlichen  $O$ -Plätze der Elementarzelle verteilt und der Kristall somit  $p$ -dotiert. Ein Ketten-UHB-Band wäre somit im Prinzip nur für geringe  $O$ -Dotierungsgrade<sup>2</sup> ( $\leq 6.4$ ) an der Grenze eines dotierten Kettenfragments zu einem undotierten Bereich beobacht-

<sup>2</sup>Im Falle von  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ist nur für niedrige  $O$ -Gehalte mit einer Fragmentierung der Ketten zu rechnen; hohe  $O$ -Gehalte hingegen führen gewöhnlich zur Ausbildung langer Ketten.

bar, d. h. nur an der Übergangsstelle zwischen einem dreifach und einem vierfach koordinierten Cu(1)-Platz. Bei diesen geringen Sauerstoffgehalten verhindert aber die Tetragonalität des Kristalls ein Abseparieren des O(1)-Beitrages. Ferner ist mit Hilfe der obigen Betrachtung verständlich, daß auch die Ordnungseigenschaften der Kettenfragmente einen entscheidenden Einfluß auf die Dotierung des Kristalls besitzen und nur die Ausbildung von möglichst langen Ketten zu einer optimalen Dotierung der Probe führt.

Wie im Kapitel 3 besprochen, besitzen die entscheidenden Bänder der Kuprate wegen der  $\alpha|Cu3d^9O2p^6\rangle + \beta|Cu3d^{10}O2p^5\rangle$ -Hybridisierung bei  $E_F$  überwiegend  $O2p$ - ( $|\alpha|^2 = 0.85$ ) aber auch  $Cu3d$ -Charakter ( $|\beta|^2 = 0.15$ ) [35]. Ergänzend zu den bereits gewonnenen Informationen sollte daher die unbesetzte Zustandsdichte an den Cu-Plätzen näher betrachtet werden. Rückschlüsse über diese lassen sich aus den  $Cu2p$ -Absorptionskanten ableiten. Wegen der Gültigkeit von Dipolauswahlregeln (siehe Gl. 4.20) kommen sowohl Endzustände mit  $s$ - als auch mit  $d$ -Charakter in Betracht. Atomare Rechnungen [64] zeigen jedoch, daß die Matrixelemente von  $p \rightarrow s$ -Anregungen gegenüber  $p \rightarrow d$ -Übergängen um etwa einen Faktor 30 kleiner ausfallen (siehe dazu auch [35]) und somit vernachlässigbar sind. Darüber hinaus existiert an der  $Cu2p$ -Kante eine starke Wechselwirkung zwischen den  $Cu3d$ -Zuständen und dem nach der Anregung im  $Cu2p$ -Rumpfniveau verbliebenen Lochzustand. Als Folge dieser Wechselwirkung wird daher lediglich eine ausgeprägte exzitonische Linie, oftmals auch als „white line“ bezeichnet, beobachtet. Während Informationen über die spektrale Verteilung der Zustandsdichte dabei verlorengehen, bleibt das integrale spektrale Gewicht allerdings nach wie vor proportional zur gesamten unbesetzten Zustandsdichte mit  $Cu3d$ -Charakter [35]. Nach den Betrachtungen des Kapitels 3 sind die Orbitale mit  $t_{2g}$ -Symmetrie alle besetzt und befinden sich einige eV unterhalb von  $E_F$ . Es bleiben somit nur die auf S. 56 bereits erwähnten  $e_g$ -Orbitale als besetzbare Endzustände übrig. Die  $Cu2p$ -Kanten für  $\mathbf{E}||a$  und  $\mathbf{E}||c$  sind in Abb. 6.7 dargestellt.

Betrachtet man zunächst die undotierte Referenzsubstanz  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ , so beobachtet man für  $\mathbf{E}||a$  eine ausgeprägte Struktur bei 931.7 eV. Aufgrund der Ladungsbilanz der Referenzsubstanz wird diese Struktur einem planaren  $Cu^{2+}$ -Zustand und somit  $Cu3d^9 \rightarrow Cu3d^{10}$ -Übergängen am Cu(2) zugeschrieben. Da die Intensität dieses  $Cu^{2+}$ -Peaks bei Dotierung nahezu unverändert bleibt, ist eine signifikante Änderung der Lochzahl am Cu(2)-Platz auszuschließen. Des weiteren sieht man, daß an der hochenergetischen Flanke des  $Cu^{2+}$ -Peaks, ungefähr 1.4 eV oberhalb des  $Cu^{2+}$ -Peaks, mit zunehmendem O-Gehalt spektrales Gewicht herauswächst.

Prinzipiell ist für die dotierten Verbindungen und damit für formal dreivalentes Cu immer ein Grundzustand der Form  $\gamma|3d^8\rangle + \delta|3d^9\underline{L}\rangle + \eta|3d^{10}\underline{L}^2\rangle$  in Betracht zu ziehen.  $\underline{L}$  bezeichnet hierbei ein,  $\underline{L}^2$  zwei Löcher am Sauerstoffliganden. Demensprechend sind dann am Cu-Platz  $3d^8 \rightarrow \text{Cu}2p3d^9$ - und  $3d^9\underline{L} \rightarrow \text{Cu}2p3d^{10}\underline{L}$ -Übergänge denkbar. Wegen der starken Coulomb-Abstoßung von  $Q_{cd} \approx 10$  eV zwischen dem Loch im  $2p$ -Rumpfniveau und dem Loch in der  $3d$ -Schale sollte allerdings der erste,

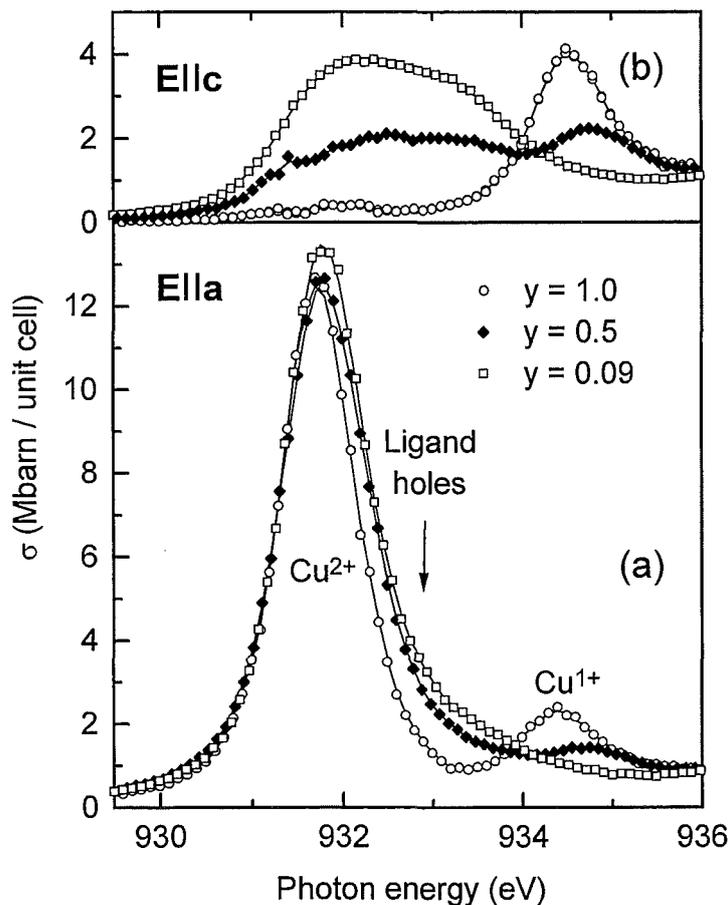


Abbildung 6.7:  $\text{Cu}2p$ -Kanten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y = 1.0, 0.5, 0.09$ ) für (a)  $\mathbf{E}||a$  und (b)  $\mathbf{E}||c$ .

von einer  $3d^8$ -Konfiguration ausgehende Übergang gegenüber dem zweiten Übergang zu wesentlich höheren Energien verschoben sein. Ferner sollte der Koeffizient  $\gamma$  in der Grundzustandsfunktion des formal dreiwertigen Cu aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung  $U_{dd}$  zwischen zwei Löchern in der  $\text{Cu}3d$ -Schale sehr klein sein. Die weiter oben erwähnte Schulter an der hochenergetischen Flanke des  $\text{Cu}^{2+}$ -Peaks wird daher Löchern am Liganden und damit  $\text{Cu}2p\text{Cu}3d^9\text{O}2p^5 \rightarrow \text{Cu}2p\text{Cu}3d^{10}\text{O}2p^5$ -Übergängen zugeordnet, wodurch sie eine zusätzliche Abschätzung für die Lochzahl in den ZR-Zuständen darstellt [35]. Entsprechend dem UHB im  $\text{O}1s$ -Spektrum

wird aufgrund der starken  $\text{Cu}(2)\text{-O}(2,3)$ -Hybridisierung der ZR-Zustand nun also auch im  $\text{Cu}2p$ -Spektrum beobachtet. Interessanterweise treten jedoch in diesem Spektrum die Lochzustände des ZR-Bandes energetisch *oberhalb* derer des UHB auf. Dies hat seinen Ursprung darin, daß im Falle einer  $\text{Cu}2p\text{Cu}3d^{10}\text{O}2p^5$ -Endzustandskonfiguration bei den dotierten Systemen, infolge des Ladungstransfers zwischen den  $\text{O}2p$ - und den  $\text{Cu}3d$ -Orbitalen, die am Cu-Atom auftretenden exzitonischen Effekte besser abgeschirmt werden können als bei der  $\text{Cu}2p\text{Cu}3d^{10}$ -Konfiguration der undotierten Substanzen.

Eine weitere ausgeprägte Struktur tritt bei 934 eV auf, deren Intensität mit zunehmendem O-Gehalt abnimmt ( $y = 0.5$ ) und schließlich vollständig verschwindet ( $y = 0.09$ ). Im Einklang mit den  $\text{O}1s$ -Kanten wird diese Struktur Übergängen innerhalb der  $\text{O}(4)\text{-Cu}(1)\text{-O}(4)$ -Hantel zugeordnet (siehe S. 59 bzw. Ref. [60]). Das  $\text{Cu}(1)$ -Atom ist dabei als formal monovalent anzusehen. Entsprechend sind diese monovalenten Zustände auch im  $\mathbf{E}\parallel c$ -Spektrum zu sehen. Wiederum zeigt sich, daß diese Struktur mit zunehmendem O-Gehalt reduziert wird und für hohe Dotierung verschwindet.<sup>3</sup> Zusätzlich wächst bei etwa 932.5 eV spektrales Gewicht heraus, das auf eine Überlagerung von Ligandenzuständen an  $\text{Cu}(1)3d_{y^2-z^2}$ - und  $\text{Cu}(2)3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen zurückzuführen ist.

Da die Intensitätsvariationen an den  $\text{Cu}2p$ -Kanten in erster Linie durch die am Liganden dotierten Lochzustände verursacht werden, läßt sich eine Quantifizierung der Lochstände an der Fermikante in sehr guter Näherung mit Hilfe der  $\text{O}1s$ -Kanten erzielen. Dabei dient für jede Polarisationsrichtung die Fläche unter der jeweils ersten Struktur im Spektrum, die bei einer charakteristischen Schwellenenergie (unterhalb des UHB) auftaucht, als Maß für die entsprechende Lochzahl. Im Falle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  beträgt die Summe der Flächen aller drei Polarisationsrichtungen dabei  $\approx 18 \text{ Mb}\cdot\text{eV}$  pro Einheitszelle. Dem O-Gehalt von 6.91 entsprechend kann dieser Wert dann auf eine Lochdotierung von 0.91 normiert werden. Mittels dieses Skalierungsfaktors läßt sich für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y = 0.09, 0.5, 1.0$ ) die in Tabelle 6.1 aufgelistete Lochverteilung in der Elementarzelle für die beiden Ebenen ( $2 \cdot n_{\text{plane}}$ ), den Apex ( $n_{\text{apex}}$ ) sowie den Kettensauerstoff ( $n_{\text{chain}}$ ) ableiten.

Offensichtlich steigt die Lochzahl an allen strukturellen Elementen kontinuierlich mit dem Dotierungsgrad an, wobei die Lochzahl umgerechnet auf ein einzelnes Atom am betrachteten strukturellen Element für den Kettensauerstoff jeweils am

<sup>3</sup>Da diese Struktur für  $\mathbf{E}\parallel c$  und  $\mathbf{E}\parallel a$  jeweils unterschiedlich stark ausgeprägt ist, können Übergänge der Form  $\text{Cu}2p \rightarrow \text{Cu}4s$  ausgeschlossen werden. Vielmehr ist der Endzustand einer Hybridisierung aus  $\text{Cu}(1)3d_{3x^2-r^2}$ - und  $\text{Cu}4s/4p$ -Orbitalen zuzuschreiben [60].

	$2 \cdot n_{plane}$	$n_{apex}$	$n_{chain}$
$YBa_2Cu_3O_{6.0}$	0.00	0.00	0.00
$YBa_2Cu_3O_{6.5}$	0.22	0.13	0.12
$YBa_2Cu_3O_{6.91}$	0.40	0.27	0.24

Tabelle 6.1: Lochverteilung in YBCO.

Die Beiträge  $n_{plane}$ ,  $n_{apex}$  und  $n_{chain}$  entsprechen der „Pre-Peak“-Fläche für  $E||a$ ,  $E||c$  und  $(E||b - E||a)$ . Die so er-

mittelten Werte besitzen dabei einen Fehler von  $\pm 0.03$  Löchern.

höchsten, für den Ebenensauerstoff am niedrigsten ist. Im Falle von  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  kann dann dem Kettenkupfer eine formale Valenz von +2.5, dem Ebenenkupfer von +2.2 zugerechnet werden.

## 6.2 Das Verbindungssystem $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

Zum besseren Verständnis der Hochtemperatursupraleitung haben sich bislang die meisten Arbeiten auf die direkte Bestimmung der strukturellen, der elektronischen oder auch der phononischen Eigenschaften der einzelnen Systeme konzentriert. Eine dazu alternative und komplementäre Art sind Untersuchungen an Kristallen, die durch Ersetzung charakteristischer chemischer Elemente von einer Referenzsubstanz abgeleitet werden und zu einer  $T_c$ -Reduzierung oder sogar Unterdrückung der Supraleitung führen. Eines der interessantesten Beispiele dafür existiert in der YBCO-Familie, bei der die Substitution von Y durch Pr eine rege Diskussion entfacht hat.

Wie auch im Kap. 6.3 zu sehen sein wird, nimmt  $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$  unter allen  $REBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Systemen eine Sonderstellung ein: Substituiert man in  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  Y durch andere Seltene Erden, so verbleibt  $T_c$  nahezu unverändert zwischen 91 und 96 K [65–67]. Wird in  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $y \approx 0.1$ ) Y jedoch nach und nach durch Pr ersetzt, so führt dies anfänglich zu einer kontinuierlichen  $T_c$ -Abnahme und für Pr-Konzentrationen jenseits von 0.55 schließlich zur Unterdrückung der Supraleitung [68–75]. Nahezu gleichzeitig mit der Supraleitung verliert das System auch seine metallischen Eigenschaften [72,74,76]. Interessanterweise geht mit anwachsendem isolierendem Charakter eine zunehmende antiferromagnetische Ordnung sowohl des Cu(2)-Platzes in den Ebenen [77–80] wie auch des Pr-Platzes zwischen den beiden Ebenen [77,78,80] einher. In Abb. 6.8 sind diese Zusammenhänge veranschaulicht.

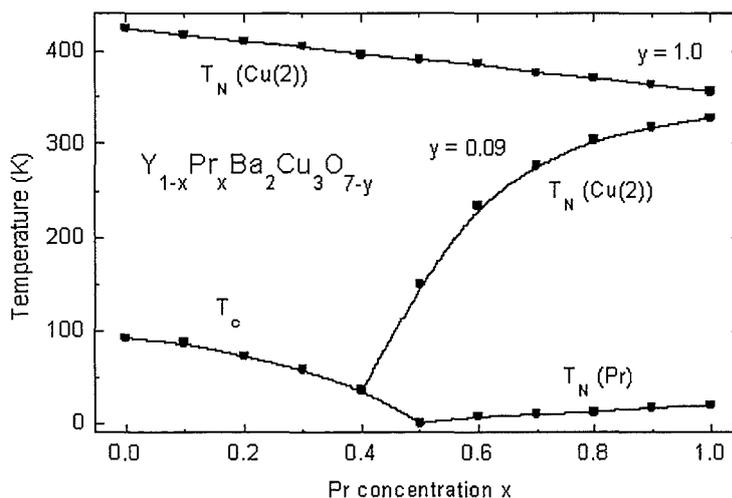


Abbildung 6.8: *Strungtemperatur  $T_c$ , Néel-Temperatur des Cu(2)-Platzes  $T_{N,Cu(2)}$  und die des Pr-Platzes  $T_{N,Pr}$  für  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  [76].*

Zur Erklärung der  $T_c$ -Unterdrückung in  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  ist bislang eine Reihe von Modellen vorgeschlagen worden, von denen die gängigsten im kommenden Abschnitt besprochen werden sollen.

### 6.2.1 Modelle zur $T_c$ -Unterdrückung

Im großen und ganzen können die existierenden Modelle zur Beschreibung der  $T_c$ -Unterdrückung in  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  in drei verschiedene Kategorien eingeteilt werden: Darunter sind (i) das Kompensieren bzw. Auffüllen der beweglichen Ladungsträger in der  $CuO_2$ -Ebene (üblicherweise als „hole filling“ bezeichnet) sowie (ii) magnetische Wechselwirkungen und/oder Lokalisierungseffekte, die durch Hybridisierung zwischen  $Pr4f$ - und  $O2p$ -Zuständen hervorgerufen werden können Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Gleichermaßen sind auch (iii) Modelle vertreten, die auf einer graduellen Ladungsumverteilung zwischen den Ebenen und den Ketten basieren.

(i) Im Kompensationsmodell wird dem Pr eine Valenz deutlich größer als +3 zugeschrieben. Auf diese Weise könnten dann bei einer Ersetzung von  $Y^{3+}$  durch höhervalentes Pr Löcher, die sich ursprünglich in den beiden  $CuO_2$ -Ebenen befanden [35,82], aufgefüllt, an das Pr transferiert und dort fest gebunden werden. Hiermit wäre sowohl das Verschwinden der metallischen Eigenschaften als auch das Ca-induzierte „Wiederauftreten“ der Supraleitung an  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ -Filmen plausibel [81]. Dieses Szenario soll im wesentlichen durch Messungen des Hall-Effekts [70], der magnetischer Suszeptibilität [68,70,74], Thermokraft [69,71,72], kernmagnetischer Resonanz [77], Myonen-Spin-Relaxation [78] und Neutronenbeugung [52–54] Unterstützung erfahren. Söderholm *et al.* [83] wie auch Hilscher *et al.* [84] konnten allerdings zeigen, daß einige dieser Daten auch als Indiz für eine dreiwertige Valenz verstanden werden können, falls eine Kristallfeldaufspaltung des  $^3H_4$ -Grundzustandes des Pr in Betracht gezogen wird. Zudem sprechen sowohl Bandstrukturrechnungen [85] als auch Experimente der Hochenergiespektroskopie wie etwa resonante Photoemission [86], Röntgenabsorption [87,88] und Elektronenenergieverlustspektroskopie [59] an den  $O1s$ -,  $Pr2p$  und  $Pr3d$ -Kanten gegen eine verglichen mit +3 deutlich erhöhte Valenz.

(ii) Als Alternative zur Lochkompensation wurde deswegen magnetischer Paarbruch, vermittelt durch das lokale magnetische Moment des Pr, in Erwägung gezogen [74,85]. Zwar ist der  $T_c$ -Verlauf in Abhängigkeit vom Praseodymgehalt kompatibel mit der Abrikosov-Gorkov-Theorie (AGT),<sup>4</sup> jedoch bleibt dieses Modell eine Ant-

<sup>4</sup>Anm.: Im Rahmen der AGT ergibt sich für den Paarbruchparameter:  $\lambda_m = x \cdot N(0) \cdot I^2 \cdot S(S+1)/k_B T_c$ ; hierbei sind  $x$ : Konzentration der paramagnetischen Streuer,  $N(0)$ : Zustandsdichte bei  $E_F$ ,  $I$ : Austauschintegral und  $S$ : Spin der lokalisierten Momente.

wort auf die Frage nach der Lokalisierung der ursprünglich beweglichen Ladungsträger schuldig. Darüber hinaus verbleibt das  $T_c$  nahezu unverändert bei  $\approx 93$  K, wenn Y durch Gd (oder Nd) ersetzt wird; d. h. trotz des gegenüber dem  $^3H_4$ -Grundzustand des Pr ungleich höheren magnetischen Moments des  $^8S_{7/2}$ -Zustandes des Gd (oder des leicht höheren Moments des  $^4I_{9/2}$ -Zustandes des Nd, das einen nur unwesentlich kleineren Ionenradius wie Pr und damit ein nahezu gleich großes Austauschintegral besitzt) findet in  $GdBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $NdBa_2Cu_3O_{7-y}$ ) kein magnetischer Paarbruch statt. Im Einklang mit diesen Resultaten führt auch in  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  der Austausch von La durch andere Seltene Erden zu keiner entscheidenden  $T_c$ -Veränderung, und ebenso bewirkt im Falle des  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  die Ersetzung von Nd durch Pr keine  $T_c$ -Absenkung. Diese Beobachtungen lassen sehr stark vermuten, daß in allen diesen Systemen die supraleitende Wellenfunktion mit dem  $RE$ -Platz nicht überlappt und damit von den magnetischen Eigenschaften der  $RE$ -Ionen weitgehend entkoppelt ist.

Bald darauf wurde vorgeschlagen, daß die Löcher sich auch bei Pr-Substitution weiterhin in den  $O2p_\sigma$ -Orbitalen der Ebenen (also den  $O(2,3)$ -Orbitalen, die zum benachbarten  $Cu(2)$  weisen; siehe auch Fußnote auf dieser Seite) aufhalten, diese Zustände jedoch sehr stark mit den  $Pr4f$ -Orbitalen hybridisieren würden [59]. Dies bewirke dann die Lokalisierung der anfangs beweglichen Ladungsträger und damit das isolierende Verhalten von  $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ . Auch dieser Ansatz mußte allerdings verworfen werden, da eine Hybridisierung der  $Pr4f$ -Zustände mit den  $O2p_\sigma$ -Orbitalen bereits aus Phasensymmetriegründen verschwindet. Insbesondere fällt für diesen Fall dann auch die Hybridisierung der  $Pr4f$ -Zustände mit den planaren  $Cu3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen äußerst gering aus. Implizit hieße dies, daß sich infolge dieser geringen  $Pr4f$ - $Cu3d_{x^2-y^2}$ -Hybridisierung für die planaren  $Cu3d_{x^2-y^2}$ - $O2p_\sigma$ -Hybride keine entscheidende Änderung ergäbe und für die Kristalle damit ein metallisches Verhalten zu erwarten wäre.

Unter Berücksichtigung der optischen Daten von Takenaka *et al.* [61], erklärten Fehrenbacher und Rice (FR) das Ausbleiben der Supraleitung in  $PrBa_2Cu_3O_7$  mit Hilfe von lokalen  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}$ - $O2p_\pi$ -Hybridzuständen, mittels derer die ursprünglich in den  $CuO_2$ -Ebenen beweglichen Löcher fest an das Pr gebunden und damit lokalisiert werden [89]. Wesentlicher Bestandteil dieses Modells ist dabei, daß die Löcher die  $O(2,3)2p_\sigma$ -Orbitale verlassen und zu den  $O(2,3)2p_\pi$ -Zuständen<sup>5</sup> wandern, d. h. vom ZR- [36] zum FR-Zustand [89]. Nach der Argumentation von

<sup>5</sup>In Anlehnung an die Arbeit von Fehrenbacher und Rice werden auch in der vorliegenden Arbeit diejenigen  $O2p$ -Zustände als „ $O2p_\pi$ “-Orbitale definiert, die im Lot zu den  $O2p_\sigma$ -Orbitalen stehen.

Fehrenbacher und Rice resultiert der einzig mögliche Zustand aus einer Superposition der acht  $O(2,3)2p_\pi$ -Orbitale, die entsprechend dem von ihnen eingeschlossenen Pr eine  $f_{z(x^2-y^2)}$ -Symmetrie aufweisen. Dies ist so zu verstehen, daß für den FR-Zustand und damit für den Sauerstoffbeitrag innerhalb der  $Pr4f_{z(x^2-y^2)} - (\alpha_1|O2p_x\rangle + \alpha_2|O2p_y\rangle + \alpha_3|O2p_z\rangle)$ -Hybridisierung die Koeffizienten  $\alpha_i$  so zu wählen sind, daß die planaren Beiträge und die dazu senkrechten gleich groß sind. Letzteres kann durch Orbitale, die um  $45^\circ$  aus der Ebene herausgekippt sind [89], veranschaulicht werden<sup>6</sup> (siehe auch Abb. 6.18). Zur Stabilisierung dieser Hybridisierung muß sich des weiteren etwa die Hälfte aller Pr-Atome im formalen Oxidationszustand IV befinden, aber lediglich 0.15 bis 0.2 Löcher müssen dabei direkt an das Pr transferiert werden. Eine solch bemerkenswert geringe Anzahl von Löchern würde demnach bereits ausreichen, um den FR-Zustand zu stabilisieren und alle planaren Löcher in den  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}-O2p_\pi$ -Hybriden zu lokalisieren. Aufgrund der im Rahmen dieses Modells vorgeschlagenen Stabilitätskriterien des FR- bzw. des ZR-Zustandes (siehe dazu auch Tabelle 6.3) können sich für  $REBa_2Cu_3O_7$  die Lochzustände der Ebenen nur in einem dieser beiden Zustände befinden. Eine Koexistenz der beiden Zustände wird in Ref. [89] ausgeschlossen. Mit anderen Worten: Sind die Stabilitätskriterien des FR-Zustandes erfüllt, so führt dies zu dem oben geschilderten völligen Umschlag in der Lochbesetzung der planaren  $O2p$ -Orbitale. Insbesondere ist dabei für alle  $RE$  ( $RE \neq Pr$ ) der ZR-Zustand stabil und nur für die Ausnahme  $RE = Pr$  eine  $RE4f_{z(x^2-y^2)}-O2p_\pi$ -Hybridisierung und somit der FR-Zustand. Messungen der spezifischen Wärme an diesem System deuten auf eine in Abhängigkeit vom Pr-Gehalt stark anwachsende Sommerfeldkonstante hin [90] und können damit als einzigen bisher vorliegenden Hinweis auf eine durch Beimischung von  $4f$ -Zuständen erhöhte Zustandsdichte an der Fermikante gewertet werden. Eine  $Pr4f-O2p_\sigma$ -Hybridisierung konnte bislang jedoch nicht nachgewiesen werden.

Auf der Idee von FR-Zuständen aufbauend, präsentierten Liechtenstein und Mazin LDA +  $U_{Pr}$ -Bandstrukturechnungen, bei denen Korrelationseffekte am Pr mit einbezogen, die des Cu hingegen außer acht gelassen wurden [91]. Demzufolge beobachten sie im Gegensatz zu Fehrenbacher und Rice ein dispergierendes Ligandenband anstelle der lokalen  $p_\pi$ -Orbitale mit  $f_{z(x^2-y^2)}$ -Symmetrie um das Pr-Atom. Aufgrund der Wechselwirkung mit den  $Pr4f$ -Zuständen wird das Ligandenband dann zumindest teilweise über die Fermikante hinausgeschoben und die planaren

<sup>6</sup>Dieser Winkel wurde in Ref. [89] in Analogie zu der Symmetrie der  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbitale gewählt. Berücksichtigt man jedoch die Bindungslängen der  $O(2,3)$ -Atome aus Ref. [17], so zeigt sich, daß die  $\pi$ -Orbitale der  $O(2,3)$ -Atome nur um  $\approx 36 - 37^\circ$  gekippt sein sollten.

Löcher vom ZR-Zustand in das Ligandenband transferiert. Letzteres besitzt am M-Punkt (d. h. am Rand) der Brillouin-Zone, an dem sich das Band oberhalb  $E_F$  befindet, hauptsächlich planaren Charakter, am  $\Gamma$ -Punkt (d. h. im Zentrum) der Brillouin-Zone hingegen, an welchem dieses Band deutlich unterhalb von  $E_F$  liegt, ausschließlich  $p_z$ -Charakter (siehe auch Abb. 6.20). Zum  $\Gamma$ -Punkt hin ist für dieses Band demzufolge tendenziell eine Zunahme des  $p_z$ -Charakters zu erwarten. Die isolierenden Eigenschaften der Substanz werden dann auf markante Un- und Umordnungseffekte zwischen dem RE- und dem Ba-Platz zurückgeführt. Es sei an dieser Stelle betont, daß das Zustandekommen eines FR-Zustandes (sowohl im FR- [89] als auch im LM-Modell [91]) sehr empfindlich von dem Zusammenspiel des Hüpfparameters  $t_{pf}$  zwischen den  $4f_{z(x^2-y^2)}$ - und den  $O2p_\pi$ -Orbitalen, der Energie  $\epsilon_f$  zur Erzeugung eines Lochzustandes in den  $4f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbitalen sowie der Korrelationsenergie  $U_f$  innerhalb der  $4f_{z(x^2-y^2)}$ -Zustände abhängt. Im Rahmen des LM- wie auch des FR-Modells (siehe oben) sind daher bereits für das Nachbarlement Nd die Stabilitätskriterien des FR-Zustandes nicht mehr erfüllt und das Ligandenband in Abb. 6.20 ist dementsprechend auch am M-Punkt *knapp* unter  $E_F$  abgefallen; für  $YBa_2Cu_3O_7$  hingegen befindet sich diese Band ca. 2 eV und damit *deutlich* unterhalb  $E_F$ . Letzteres impliziert, daß im System  $Nd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$  bereits viel geringere Pr-Konzentrationen  $x$  als in  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$  das Ligandenband wieder über  $E_F$  anheben können und somit den FR-Zustand stabilisieren.

(iii) Ein weiteres Modell, das auf dem von Fehrenbacher und Rice vorgeschlagenen Hamiltonian fußt [89], wurde von Wang *et al.* vorgeschlagen [92]. Im Rahmen dieses Modells bedingt die Pr-Substitution allerdings nicht nur die Stabilisierung des FR-Zustandes, sondern bewirkt auch eine Veränderung in der Lochkonzentration der  $CuO_3$ -Ketteneinheit. Infolge einer Erhöhung des Pr-Gehaltes auf 0.5 sollen dabei alle Löcher des ZR-Zustandes diesen verlassen und zu den FR-Zuständen wandern. Bei weiterer Anhebung des Pr-Gehaltes werden sodann auch die Lochzustände der Kette zu den FR-Zuständen transferiert, bis sich schließlich für  $PrBa_2Cu_3O_7$  alle Ladungsträger im FR-Zustand befinden und keine mehr in der Kette verblieben sind.

Im Gegensatz dazu hat Khomskii in einer qualitativen Abschätzung vorgeschlagen, daß solch eine graduelle Ladungsumverteilung zwischen Ebenen und Ketten in der genau umgekehrten Richtung stattfindet [93]: In seinem Bild befinden sich jenseits einer kritischen Pr-Konzentration alle Löcher in der Kette, vorzugsweise in den  $O(1)2p_y$ -Orbitalen, und keine verbleiben in den  $CuO_2$ -Ebenen.

Zuletzt sei hier das von Blackstead und Dow vorgeschlagene Modell erwähnt, welches auf Unordnungseffekten zwischen dem Ba- und *RE*-Platz beruht [94]. In dieser Arbeit wird argumentiert, daß die Supraleitung in *RE*Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ausschließlich von den Ketten getragen wird und somit auch für ideale PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Kristalle zu erwarten wäre. Befindet sich nun aber dreiwertiges Pr auf dem divalenten Ba-Platz, so könnte magnetischer Paarbruch in der Kette zur Unterdrückung der Supraleitung führen [94]. Auch hier stellt sich allerdings wiederum die Frage, inwieweit durch einen solchen magnetischen Paarbruch sowohl die Ladungsträger der Kette als auch die der Ebenen derart stark lokalisiert werden können, daß PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Kristalle makroskopisch isolierend sind.

Ziel des folgenden Kapitels wird einerseits die Bestimmung der elektronischen Struktur von Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> sein, andererseits sollen anhand der Resultate die hier besprochenen Modellvorstellungen sorgfältig überprüft und gegebenenfalls auf Konsistenz mit den hier vorliegenden Ergebnissen untersucht werden. Sollten im speziellen FR-Zustände existieren, so wäre NEXAFS zum einen eine sehr gut geeignete Methode, um die Anzahl der Lochzustände in den relevanten Orbitalen zu bestimmen, zum anderen könnte der Kippungswinkel der O(2,3)2p<sub>π</sub>-Orbitale damit abgeschätzt und die auf FR-Zuständen basierenden Modelle kritisch durchleuchtet werden.

## 6.2.2 NEXAFS-Daten

### Darstellung der Resultate

In Abb. 6.9 sind die O1s-Absorptionsspektren von Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.91</sub> ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ) im gesamten aufgenommenen Photonenenergiebereich ( $525 \text{ eV} \leq E \leq 600 \text{ eV}$ ) dargestellt. Stellvertretend für alle anderen Polarisationsrichtungen sind die korrigierten (siehe dazu auch S. 49 u. 53)  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ -Spektren abgebildet. Es wurde dabei im Energiebereich zwischen 590 eV und 600 eV auf tabellierte Wirkungsquerschnitte normiert. Wie in der Abbildung zu sehen ist, sind die Spektren in diesem Bereich beinahe strukturlos, und das spektrale Gewicht ist nur vernachlässigbar von EXAFS-Effekten geprägt. Die Energieauflösung betrug bei den Messungen der Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.91</sub>-Serie 220 meV an der O1s-Kante und der Anteil des linear polarisierten Lichts wurde zu  $(97 \pm 1) \%$  abgeschätzt [29]. Oberhalb von 535 eV

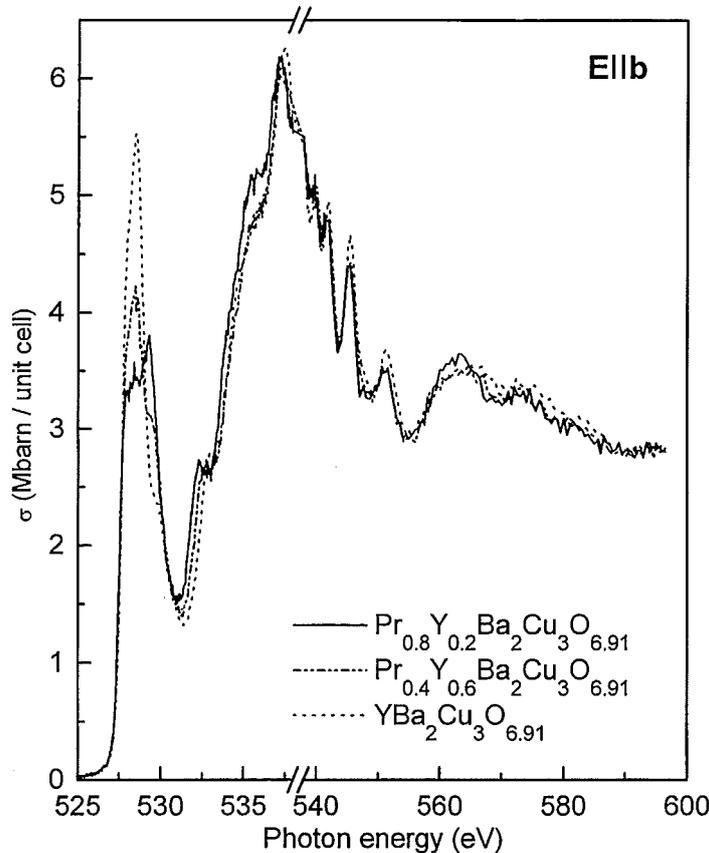


Abbildung 6.9:  $E||b$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ).

weisen die Spektren der drei Kristalle nur geringfügige Unterschiede auf, im Bereich von 540 eV an sind sie im Rahmen von statistischen Abweichungen nahezu ununterscheidbar. Die O-Zustände im Spektralbereich oberhalb von 540 eV müssen somit Hybriden zugeordnet werden, die trotz Pr-Dotierung weitgehend unverändert bleiben. In Frage kommen dafür Hybridisierungen mit  $Cu(4s, 4p, \dots)$  und Ba. Eine Zuordnung zu Ba-O-Zuständen wäre dabei in Konsistenz mit der geringen Änderung in den Ba-O-Bindungslängen [17]. Weitaus größere Änderungen spielen sich allerdings im Bereich der Fermikante ab. Deswegen werden alle folgenden Spektren im Energiebereich zwischen 525 eV und 534 eV dargestellt.

Die Abbn. 6.10 und 6.11 zeigen die jeweiligen  $E||a$ - bzw.  $E||b$ -Spektren für den antiferromagnetischen Isolator  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ , den Supraleiter  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  sowie die  $Y_{0.6}Pr_{0.4}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ -Probe. Letztere weist metallischen Charakter und unterhalb von 15 K sogar Supraleitung auf. Im Energiebereich zwischen 525 eV und 533.5 eV ist das  $E||a$ -Spektrum aus drei markanten Strukturen zusammengesetzt (in Abb. 6.10 durch Pfeile hervorgehoben). Der erste Peak bei 528.5 eV zeigt dabei eine starke Intensitätsabnahme bei Anhebung des Pr-Gehaltes, wo-

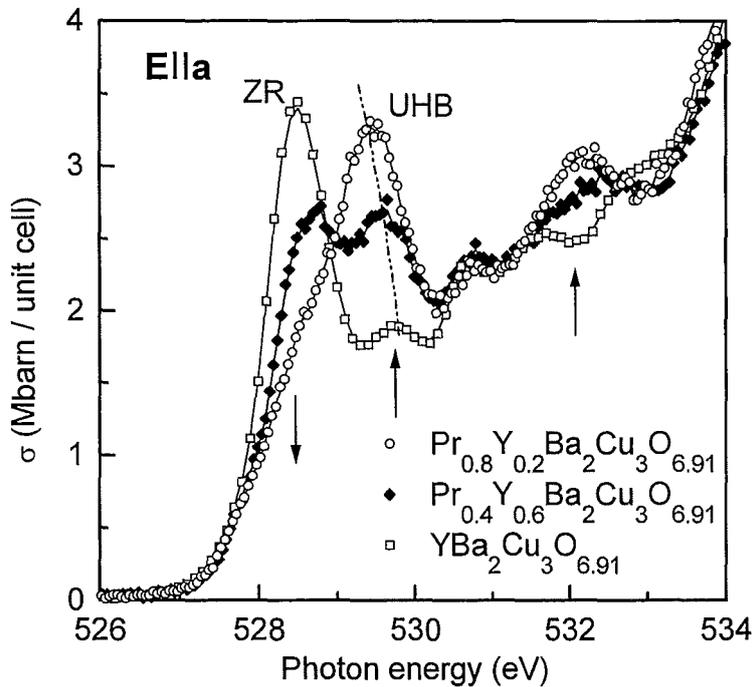


Abbildung 6.10:  $E||a$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ).

hingegen die zweite und dritte Struktur bei 529.5 eV bzw. 532.2 eV deutlich an Intensität dazugewinnen. Ein weiterer, kleiner Peak, der von Änderungen des Pr-Gehaltes unbeeinflusst bleibt, tritt bei 530.7 eV auf. Die erste Struktur der Spektren bei 528.5 eV besitzt eine Breite (FWHM) von  $\Delta E \approx 1.2$  eV und wird entsprechend den in Kap. 6.1 getroffenen Aussagen ZR-Zuständen zugeordnet [36]. XPS-Messungen an einer  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Serie deuten darauf hin, daß die Bindungsenergie der O-Atome unabhängig von der Pr-Konzentration des Kristalls ist [95]. Dies – zusammengenommen mit der Pr-Gehalt-abhängigen Bewegung der zweiten Struktur des  $E||a$ -Spektrums zu kleineren Energien – erlaubt die Folgerung, daß mit zunehmendem Pr-Anteil der Proben die Fermikante zusammen mit dem  $O1s$ -Rumpfniveau zu höheren Energien wandert. Für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  befindet sich  $E_F$  schließlich knapp über der Oberkante des ZR-Bandes, weshalb auch keine Lochzustände in den  $O(2,3)2p_{x,y}-\sigma$ -Orbitalen verbleiben. Da diese Orbitale sehr stark mit den  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}$ -Zuständen hybridisiert sind (siehe auch Kap. 3), ist der zweite Peak im  $E||a$ -Spektrum dann dem UHB zuzuschreiben [35]. Mit ansteigender Pr-Konzentration geht somit also spektrales Gewicht im ZR-Zustand verloren und wird zu dem bei höheren Energien gelegenen UHB verlagert. Gleichzeitig wird die Peaklage des UHB, wie bereits erwähnt, in Abhängigkeit vom Pr-Gehalt zu kleineren Photonenenergien verschoben.

Das  $E||b$ -Spektrum zeigt für die untersuchten Kristalle einen analogen Verlauf

wie im Falle von  $\mathbf{E}||a$ . Es lassen sich allerdings zwei wesentliche Unterschiede feststellen: zum einen scheint die Struktur bei 532.2 eV nicht so ausgeprägt zu sein wie für  $\mathbf{E}||a$ . Zum anderen besitzt ab etwa 530.4 eV das  $\mathbf{E}||a$ -Spektrum etwas mehr Intensität als dasjenige von  $\mathbf{E}||b$ , und zwar unabhängig vom Pr-Gehalt. Dies beruht auf der Tatsache, daß für  $\mathbf{E}||a$  eine Struktur bei 530.7 eV auftritt, die im Falle von  $\mathbf{E}||b$  ausbleibt. Da die elektronische Struktur der Ebenen, wie auf S. 55 erklärt, entlang der  $a$ - und  $b$ -Richtung als äquivalent angesehen werden kann, läßt sich dieser Peak auf eine Hybridisierung der Linearkombination  $\beta_1|p_x\rangle + \beta_2|p_z\rangle$  der  $O(1)2p$ -Orbitale mit Ba-Zuständen zurückführen. Aus diesem Grund wird dann auch als Folge dieser Struktur das Differenzspektrum ( $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ ) in Energiebereich oberhalb  $\approx 530.5$  eV

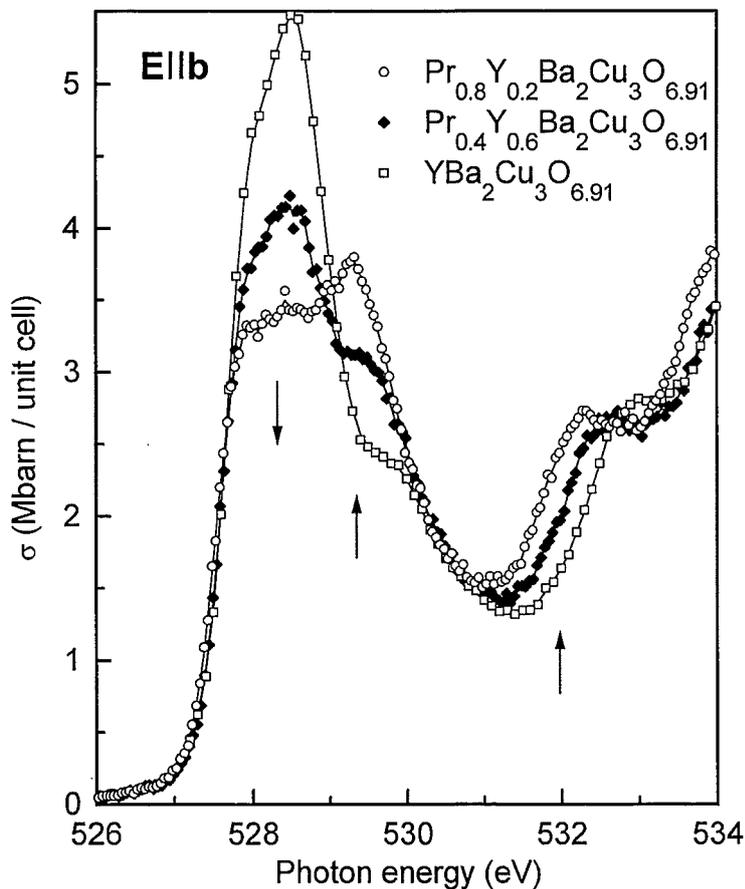


Abbildung 6.11:  $\mathbf{E}||b$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ).

negativ. Dieses Differenzspektrum, das unterhalb von  $\approx 530$  eV in guter Näherung die Dotierungseigenschaften des  $O(1)$ -Platzes widerspiegelt (siehe dazu auch Kap. 6.1) ist in der Abb. 6.12 dargestellt. Wie in dieser Abbildung zu sehen ist, besitzen die dem  $O(1)$ -Platz zugerechneten Beiträge unabhängig vom Pr-Gehalt eine iden-

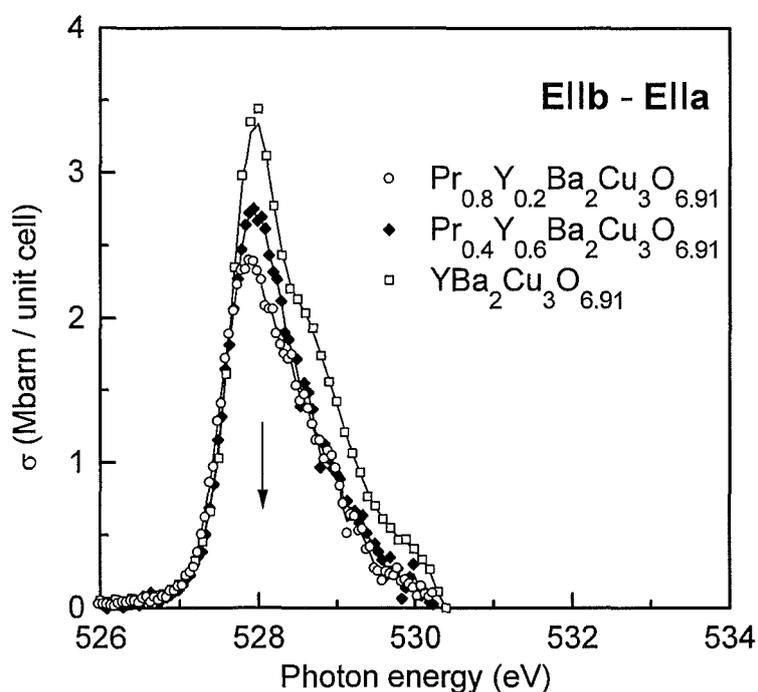


Abbildung 6.12: Differenz ( $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ ) der O1s-Kante von  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ).

tische Schwellenenergie. Hieraus läßt sich folgern, daß die Ersetzung von Y durch Pr keine entscheidenden Unterschiede an der Cu(1)–O(1)–Bindung bewirkt. Diese Aussage wird auch von Neutronendaten gestützt [17,52,53]. Dennoch bedingt eine zunehmende Pr-Konzentration eine Abnahme der spektralen Intensität des ( $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ )–Beitrages. Diese Abnahme könnte zweierlei Ursachen haben: Entweder wird die Anzahl der Lochzustände in den O(1) $2p_y$ –Orbitalen reduziert, oder der Kristall weist eine mit dem Pr-Gehalt anwachsende Besetzung des O(5)–Platzes auf. Letzteres wäre dann beispielsweise die Konsequenz einer möglichen Pr–(Fehl–)Besetzung auf dem Ba–Platz [53]. Zur Klärung dieser Frage wurden Kristalle derselben Charge mittels EDX–Analyse und Neutronenbeugung charakterisiert.<sup>7</sup> Da die Neutronenstreuulängen von Ba und Pr keine großen Unterschiede aufweisen, ist speziell für das System  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  eine Vorgabe des Pr– und des Ba–Gehaltes der Kristalle mittels einer EDX–Analyse unabdingbar. Eine Verfeinerung der Neutronendaten zeigt dann, daß im Falle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  der O(5)–Platz gar nicht, im Falle von  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  mit maximal 5 % besetzt ist. Eine Besetzung des Ba–Platzes mit Pr bei gleichzeitiger Ba–Besetzung des Pr–Platzes kann aber unter Hinzunahme weiterer Feststellungen ausgeschlossen werden:

<sup>7</sup>Die EDX–Analysen von Dr. A. Erb, Universität Genf, und Neutronenmessungen von Dr. P. Schweiss, Forschungszentrum Karlsruhe wurden dazu an jeweils gleichen Kristallen durchgeführt.

- Das  $Ba^{2+}$ -Ion besitzt einen um etwa 25 % größeren Ionenradius als die  $RE$ -Ionen und damit einen zu großen Radius um auf dem  $RE$ -Platz innerhalb der 1-2-3-Struktur eingebaut zu werden.
- Die mittels EDX-Analyse bestimmte Pr-Konzentration von 0.77 stimmt nur dann mit den Neutronendaten gut überein, wenn für deren Verfeinerung ausschließlich eine Pr-Besetzung des  $RE$ -Platzes angenommen und eine solche für den Ba-Platz verworfen wird.
- Werden die integralen Intensitäten des Differenzbeitrages ( $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ ) von  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  und  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  miteinander verglichen, so stellt man einen Unterschied von etwa 30 % fest. Da eine 5 %-ige Besetzung des O(5)-Platzes jedoch im äußersten Falle eine 10 %-ige Reduzierung der integralen Intensität bedingen kann, muß für das Gros der Abnahme ein anderer Effekt zugrunde liegen.

Abbildung 6.13 zeigt das  $\mathbf{E}||c$ -Spektrum der  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Serie. Die Schwellenenergien (FWHM) liegen dabei unabhängig vom Pr-Gehalt alle bei 527.3 eV. Des weiteren sind die Spektren im gezeigten Photonenenergiebereich im wesentlichen aus zwei Strukturen zusammengesetzt: einem Peak bei 528.0 eV und einer breiten Schulter, die sich von ca. 531.5 eV bis 533 eV erstreckt. Beide Strukturen gewinnen mit zunehmendem Pr-Gehalt an Intensität hinzu. Während sich die erste Struktur bei 528 eV als nur geringfügig durch die Substitution verändert erweist, wird für die breite Schulter bei 533 eV ein kräftiger Zuwachs des spektralen Gewichts beobachtet. Der Peak bei 528 eV besitzt für alle Pr-Konzentrationen eine konstante Breite (FWHM) von  $\Delta E \approx 1.7$  eV und ist damit um 0.5 eV breiter als die ZR-Zustände der  $CuO_2$ -Ebenen. Wie im Kapitel 6.1 erläutert, wird im Falle von  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  die gesamte Struktur dem Beitrag von unbesetzten Zuständen am O(4)-Apexsauerstoff zugeordnet [58,59]. Die Zuordnung im Falle von  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $x = 0.4, 0.8$ ) soll im Verlauf dieses Kapitels mit Unterstützung von weiteren Spektren abgeleitet werden.

Zu diesem Zwecke seien auch die O1s-Spektren mit Polarisation  $\mathbf{E}||a$  der sauerstoffdefizitären  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Kristalle ( $x = 0.0, 0.8$ ) in Abb. 6.14 betrachtet. Für die sauerstoffarme  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Probe wird bei ungefähr 528.5 eV eine kleine Schulter beobachtet. Diese ist die Folge einer schwachen  $p$ -Dotierung der Probe und ist dementsprechend einem leicht erhöhten O-Gehalt zuzuordnen. Sie soll im Verlauf der weiteren Diskussion lediglich als Orientierungshilfe für die energetische

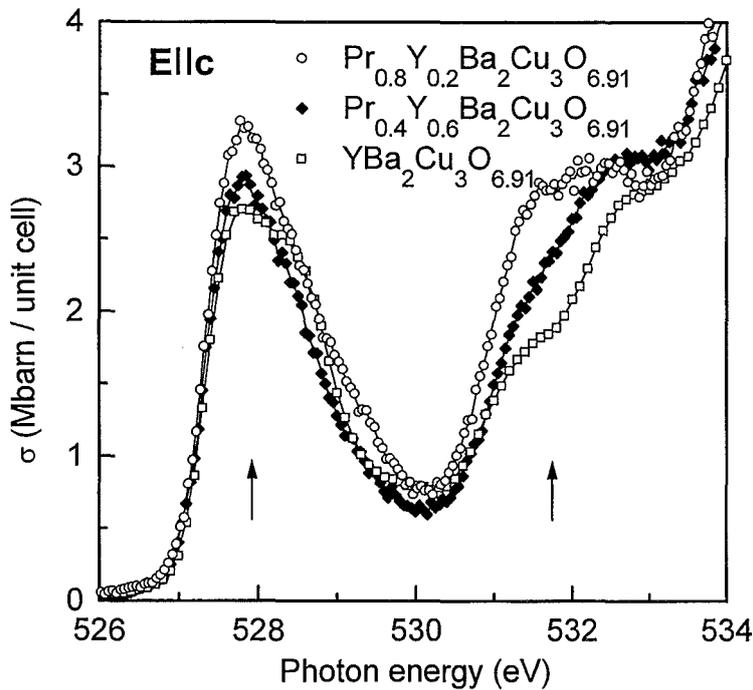


Abbildung 6.13:  $\mathbf{E}||c$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8$ ).

Lage des ZR-Zustandes dienen. Im Falle von  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  hingegen muß aus Gründen, die später noch ersichtlich werden, ein möglichst sauerstoffarmer Kristall verwendet werden. Mit Hilfe von optischen Reflexionsmessungen wurde der O-Gehalt der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Probe zu 6.15, derjenige des  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Kristalls zu 6.05 abgeschätzt [96]; die NEXAFS-Daten wurden demzufolge entsprechend ihrem O-Gehalt bezgl. der Selbstabsorptions- und Sättigungseffekte korrigiert und normiert. Im nicht gezeigten Energiebereich, oberhalb von 535 eV, weisen die beiden Spektren einen identischen Verlauf auf und zeigen somit in diesem Bereich erwartungsgemäß keine Unterschiede in der elektronischen Struktur.

Läßt man für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$  die kleine Schulter des ZR-Zustandes bei 528.5 eV außer acht, so tritt die erste ausgeprägte Struktur bei 530.0 eV auf. Da  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$  ein antiferromagnetischer Isolator ist und die Struktur bei 530.0 eV die ersten unbesetzten Zustände oberhalb von  $E_F$  widerspiegelt, schreibt man (entsprechend den Aussagen des Kapitels 6.1) diese Struktur O-Zuständen zu, die mit dem UHB hybridisiert sind. Aus Abb. 6.14 ist ersichtlich, daß im Falle von  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$  die Schwellenenergie des UHB um ungefähr 0.35 eV zu kleineren Energien abgesenkt ist, was einer diesem Wert entsprechenden Verkleinerung der Ladungstransferlücke entspricht. Dieses Resultat wird auch durch optische Messungen an O-defizitären Kristallen gestützt, bei denen eine Reduzierung der Ladungstransferlücke von  $\Delta_{CT} \approx 1.7$  eV auf 1.4 eV auftritt, wenn der Pr-Gehalt von 0.0 auf

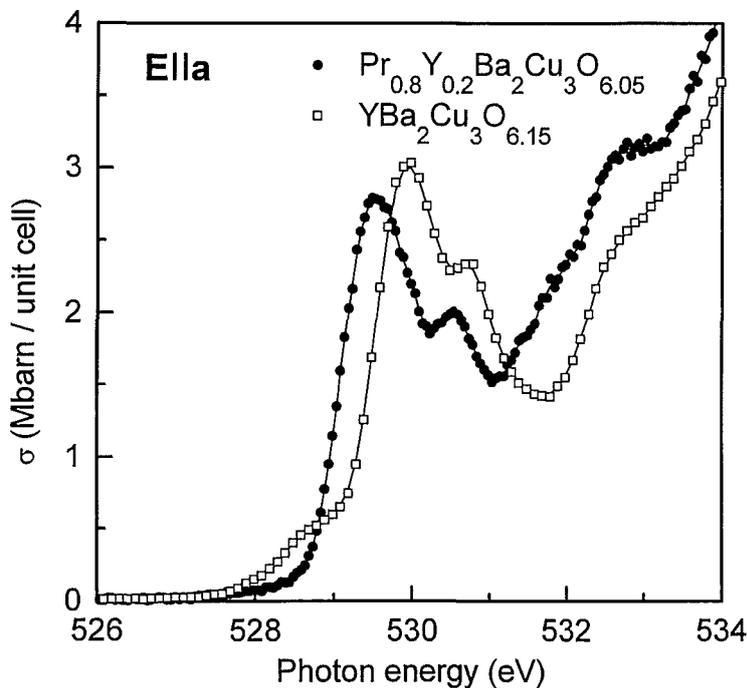


Abbildung 6.14:  $O1s$ -Kanten von  $O$ -defizitärem  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $x = 0.0, 0.8$ ) für  $E||a$ .

1.0 erhöht wird [61,62]. Die Beobachtung dieser Energieverschiebung des UHB in den NEXAFS-Spektren der sauerstoffarmen als auch in denen der sauerstoffreichen Proben (siehe Abb. 6.10) unterstreicht obige Interpretation, die besagt, daß in Abhängigkeit von der Pr-Konzentration das  $O1s$ -Rumpfniveau zusammen mit der Fermikante zu höheren Energien (und damit zu kleineren Photonenenergien) geschoben wird. Dieser Effekt kann durch Änderungen der Madelung-Potentiale, bedingt durch die für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$  vergrößerten Abstände zwischen benachbarten  $CuO_2$ -Ebenen, und dem daraus resultierenden verringerten Hybridisierungsgrad der NEXAFS-Endzustände bei  $E_F$  erklärt werden. Im Gegensatz zu der kräftigen Abstandszunahme zwischen zwei benachbarten  $CuO_2$ -Ebenen werden die  $Cu(2)$ - $O(2)$ - und die  $Cu(2)$ - $O(3)$ -Abstände innerhalb der Ebene nur geringfügig vergrößert. Demzufolge werden auch in der integralen Intensität der UHB's von  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$  und  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$  keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Wie bereits in Abb. 6.10 für die sauerstoffreichen Kristalle beobachtet, weisen die Spektren der sauerstoffarmen Pr-dotierten Kristalle ebenfalls zusätzliches spektrales Gewicht im Bereich zwischen 531.5 eV und 533.0 eV auf.

Abb. 6.15 zeigt die zugehörigen  $E||c$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$  und  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$ . Da dem UHB in erster Linie ein planarer Charakter zugrunde liegt, werden im  $E||c$ -Spektrum keine unbesetzten Zustände in diesem Energiebereich beobachtet. Die kleine Schulter bei 528.5 eV im  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$ -Spektrum

korrespondiert, analog zu obiger Diskussion, aufgrund des leichten O-Überschusses wiederum mit einem geringen Anteil von unbesetzten Zuständen oberhalb  $E_F$ . Wie in Kap. 6.1 erörtert, ist der Peak bei ungefähr 531.0 eV für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$

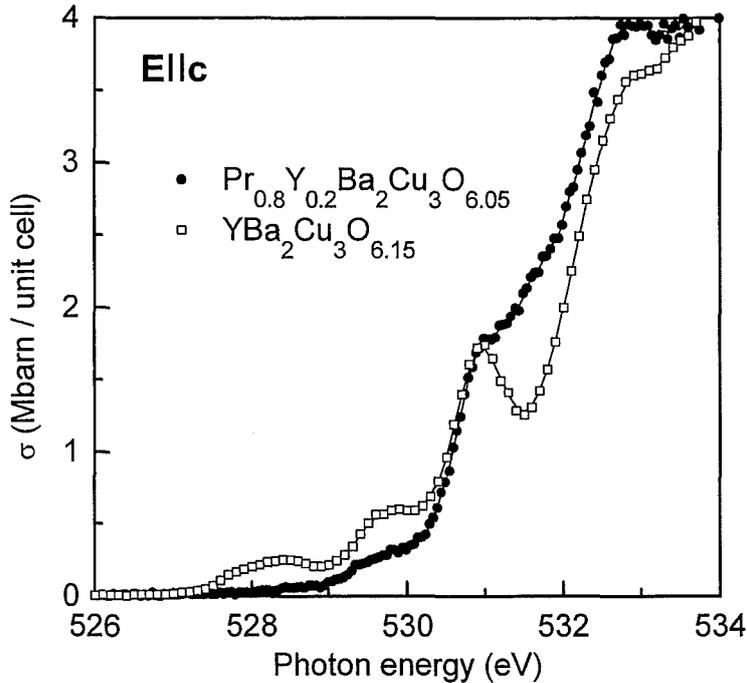


Abbildung 6.15: O1s-Kanten von O-defizitärem  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $x = 0.0, 0.8$ ) für  $\mathbf{E}||c$ .

Übergängen innerhalb der O(4)-Cu(1)-O(4)-Hantelkonfiguration zuzuschreiben und kann deswegen als Maß für unbesetzte O(1)-Plätze angesehen werden [60]. Auch für  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$  ist zumindest ansatzweise dieser Peak zu erkennen, ganz offensichtlich besitzt das Spektrum dieser Probe jedoch im Energiebereich zwischen 531 und 534 eV etwas mehr Intensität. Anstelle der klaren Strukturen des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$  ist hier lediglich eine breite Schulter mit einem Plateau knapp oberhalb von 532 eV zu sehen. Dieser Intensitätszuwachs könnte von einer Hybridisierung mit dem RE-Atom herrühren, die für  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$  stärker ausgeprägt ist als für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ . Insbesondere könnte durch das spektrale Gewicht solcher Beiträge das der „Hantel-Anregung“ folgende Tal bei 531.5 eV (siehe  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ -Spektrum) ausgewaschen werden. Die zusätzliche Intensität zwischen 531.5 eV und 533 eV wird für  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$  nicht nur im  $\mathbf{E}||a$ -, sondern auch im  $\mathbf{E}||c$ -Spektrum beobachtet und soll deswegen im folgenden als „isotrop“ bezeichnet werden. Zudem tritt dieser *isotrope* Beitrag im selben Energieintervall sowohl für sauerstoffdefizitäre wie auch für sauerstoffdotierte (vergl. dazu Abb. 6.10 bis 6.13)  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Kristalle ( $x \neq 0$ ) in Erscheinung. Da sich diese unbesetzten isotropen Zustände zusätzlich auch noch 4 - 6 eV oberhalb der Fermikante

befinden, kann ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Zuständen und der Supraleitungsunterdrückung in  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  allerdings ausgeschlossen werden. In früheren NEXAFS-Experimenten, die mit deutlich schlechterer Auflösung an verzwillingten Proben durchgeführt wurden, waren diese Zustände fälschlicherweise den FR-Zuständen zugeordnet worden [97].

Eine gründliche Diskussion der in diesem Abschnitt beschriebenen Spektren sowie die daraus resultierenden Bedeutungen für die elektronische Struktur und die Ladungsträgerverteilung auf die verschiedenen Bauelemente der Elementarzelle des Systems erfolgt im nächsten Abschnitt. Darüber hinaus wird im übernächsten Abschnitt überprüft werden, inwieweit die im Kap. 6.2.1 geschilderten Modelle mit den NEXAFS-Daten übereinstimmen.

### Diskussion der Resultate

Im Kapitel 3 war beschrieben worden, wie durch die Hybridisierung zwischen  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}$ - und  $O(2,3)2p_{x,y}$ -Orbitalen Cu- und O-Charakter im UHB bzw. im ZR-Zustand miteinander vermischt werden. In Kap. 6.1 konnte dann bestätigt werden, daß für  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  in Abhängigkeit vom O-Gehalt spektrales Gewicht vom UHB in Richtung ZR-Zustand verlagert wird (Abb. 6.4). Wie erläutert, bedingt der Gewichtstransfer, daß durch Erhöhung des Dotierungsgrades der Ebenen die Intensität des ZR-Zustandes anwächst, wohingegen die des (ca. 1.4 eV darüberliegenden) UHB deutlich abnimmt. Dieser Betrachtung soll nun ein Vergleich der  $E||a$ -Spektren einer sauerstoffarmen mit einer sauerstoffreichen  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ -Probe gegenübergestellt werden. Die beiden Spektren sind in Abb. 6.16 dargestellt. Für beide Sauerstoffkonzentrationen ist dabei ein ausgeprägtes UHB mit Peaklage bei nahezu identischer Photonenenergie zu sehen. Im Falle der sauerstoffreichen  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ -Probe befindet sich jedoch wesentlich mehr spektrales Gewicht an der niederenergetischen Flanke des UHB. Dies kann durch Bildung der Differenz ( $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91} - Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$ ) der beiden Spektren verdeutlicht werden. Vergleicht man anhand von Abb. 6.10 die Spektren von  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  mit denen von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ , so befindet sich das zusätzliche spektrale Gewicht des Differenzspektrums augenscheinlich im Energiebereich zwischen der Fermikante<sup>8</sup> und dem UHB. Die zusätzlichen unbesetzten Zustände des

<sup>8</sup>Mittels NEXAFS kann die Lage von  $E_F$  allerdings nicht direkt bestimmt werden. Eine Abschätzung wird aber dadurch ermöglicht, daß man mittels der Schwellenenergie im Spektrum des metallischen  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ , d. h. mittels der Photonenenergie bei halber Peakhöhe des ZR-

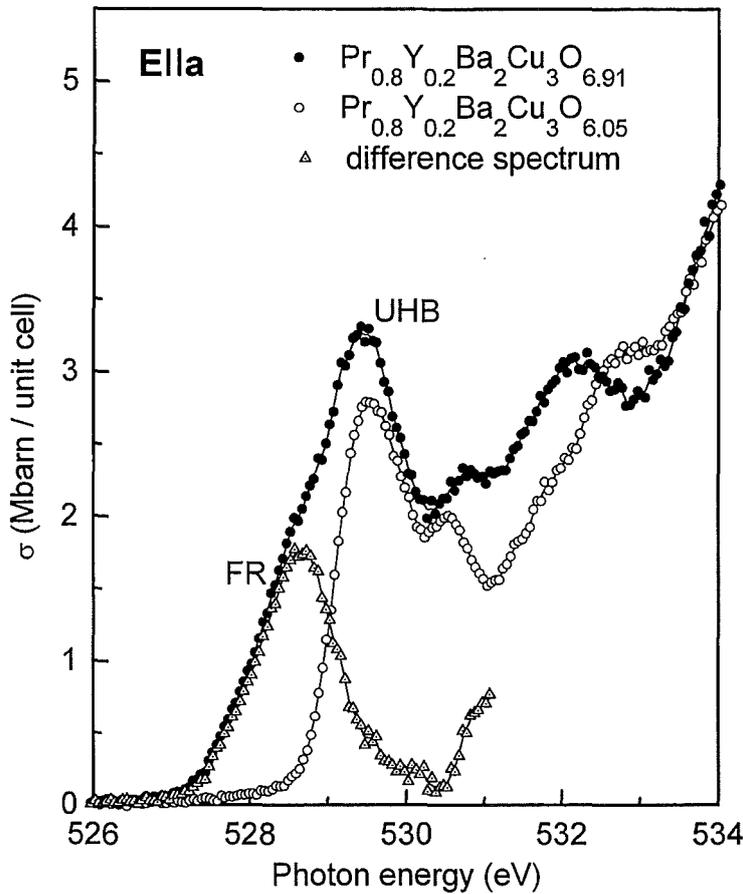


Abbildung 6.16: Vergleich der  $O1s-E||a$ -Spektren von  $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y = 0.09, 0.95$ ) sowie deren Differenz.

Differenzspektrums sind daher im gleichen Energiebereich wie die ZR-Zustände angesiedelt. Vergleicht man die Spektren der sauerstoffreichen Kristalle miteinander (siehe Abb. 6.10), so zeigt sich, daß mit zunehmendem Pr-Gehalt das spektrale Gewicht der zusätzlichen Zustände gemeinsam mit dem des UHB auf Kosten einer Intensitätsabnahme des ZR-Zustandes anwächst. Diese Zusammenhänge kann man sich auch anhand von Abb. 6.17 verdeutlichen: Befinden sich die Ladungsträger in ZR-Zuständen, wie das für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  der Fall ist, so weisen Übergänge zwischen dem  $O1s$ -Rumpfniveau und dem UHB nur geringes spektrales Gewicht auf. Ursache hierfür ist der zuvor erläuterte Transfer spektralen Gewichts vom UHB zu den ZR-Zuständen. Sollten die Ladungsträger nun die ZR-Zustände verlassen und

---

Zustandes eine gute Vorstellung von der Position der Fermi-Kante besitzt. Nimmt man nun für alle Pr-Konzentrationen den Abstand zwischen  $E_F$  und dem UHB als konstant an, so läßt sich mit der Lage des UHB auch für Pr-dotierte Proben eine Abschätzung für die Position von  $E_F$  vornehmen.

zu Orbitalen wandern, die keine Hybridisierung mit Cu-Atomen aufweisen, so blieben diese Zustände von Korrelationseffekten am Cu unbeeinflusst. Eine direkte Folge davon wäre dann, daß das UHB von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  in etwa gleicher Stärke wie für die sauerstoffarmen  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$ - bzw.  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$ -Proben auf-

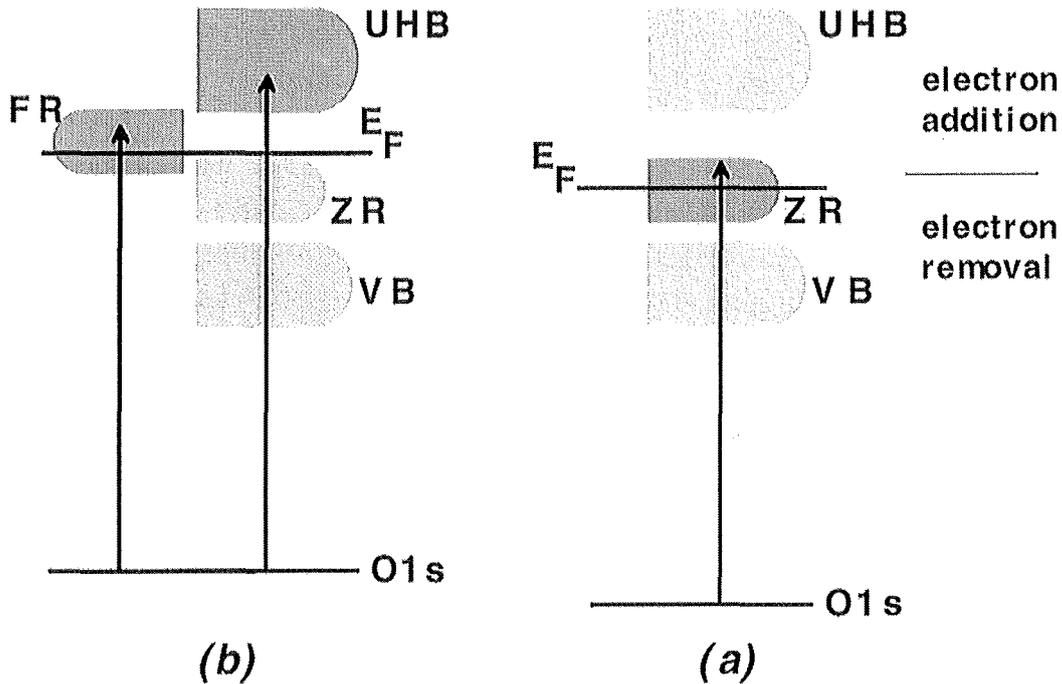


Abbildung 6.17: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur, falls sich die Lochzustände, wie für (a)  $YBa_2Cu_3O_7$ , im  $ZR$ -Zustand befinden oder, wie für (b)  $PrBa_2Cu_3O_7$  vorgeschlagen, im  $FR$ -Zustand. Mit zunehmender  $Pr$ -Konzentration  $x$  wird  $E_F$  in Richtung Oberkante des  $ZR$ -Zustandes verschoben, und für hinreichend große  $x$ -Werte liegt  $E_F$  dann über der Oberkante des  $ZR$ -Zustandes. Befinden sich die Löcher im  $ZR$ -Zustand ( $YBa_2Cu_3O_7$ ), dann spielen Übergänge zwischen dem  $O1s$ -Rumpfniveau und dem  $UHB$  wegen der  $Cu$ -Korrelationseffekte und dem damit verbundenen Transfer spektralen Gewichts eine lediglich untergeordnete Rolle. Sind die Löcher hingegen in den  $FR$ -Zuständen lokalisiert ( $PrBa_2Cu_3O_7$ ), dann können für die dotierten Lochzustände  $Cu$ -Korrelationseffekte nicht zum Tragen kommen. Dies bedingt, daß – ausgehend vom  $O1s$ -Rumpfniveau – gleichermaßen Übergänge in die  $FR$ -Zustände wie ins  $UHB$  beobachtet werden.

treten muß. Vergleicht man die Spektren von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  mit denen von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$  oder  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$ , so sieht man in der Tat ein gleich stark ausgeprägtes UHB für alle diese Proben. Aufgrund dieser Tatsache kann man direkt

schlußfolgern, daß mit zunehmendem Pr-Gehalt der Kristalle die Ladungsträger die ZR-Zustände verlassen und in energetisch günstigere Zustände an der niederenergetischen Flanke des UHB wandern (siehe Abb. 6.17). Diese Zustände haben dann, wie gezeigt, keinen Cu-Charakter, weswegen Hybridisierungen mit  $O2p_\sigma$ -Orbitalen nicht in Frage kommen. Die Tatsache, daß Löcher tatsächlich aus den ZR-Zuständen transferiert werden, wird dabei nicht nur durch die starke Reduzierung des spektralen Gewichts des ZR-Zustandes, sondern zusätzlich auch durch das Anwachsen der UHB-Intensität bestätigt (wie in den Abb. 6.3 und 6.10 gezeigt). Im folgenden wird daher für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  die Struktur im Photonenenergiebereich zwischen 527.0 eV bis 530.2 eV als aus einem UHB wie für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$  und zusätzlichen Zuständen an der niederenergetischen Flanke des UHB zusammengesetzt angesehen. Wirft man einen Blick auf die höherenergetische Seite des UHB, so stellt man für die sauerstoffreiche Probe auch hier ein erhöhtes spektrales Gewicht fest (siehe Abb. 6.16). Da diese Intensitätserhöhung jedoch in gleichem Maße auch für sauerstoffreiche  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Kristalle beobachtet wird (vergl. Abb. 6.3), kann sie einem vom Pr-Gehalt unabhängigen und somit einem leicht erhöhten Hybridisierungsgrad von sauerstoffreichen Proben zugeschrieben werden.

Im Zusammenhang mit den Dotierungseigenschaften der Kuprate wurde in Kap. 3 der nichtlinear mit der Dotierung zusammenhängende Transfer spektralen Gewichts ( $1 \leq \alpha \leq 2$ ) zwischen UHB und ZR-Zustand erläutert. Leider wurde der Einfluß dieses spektralen Gewichtstransfers von höheren zu niedrigeren Energien auf die Zahl der unbesetzten Zustände bei  $E_F$  für das vorliegende System bislang noch nicht berechnet. Um dennoch eine Abschätzung für die Lochzahlen an den verschiedenen strukturellen Bauelementen innerhalb der Elementarzelle vornehmen zu können, muß man das zusätzliche spektrale Gewicht an der niederenergetischen Flanke des UHB ungeachtet des graduellen Transfers spektralen Gewichtes (siehe oben) als proportional zur Pr-Konzentration  $x$  und zum Sauerstoffgehalt  $(7 - y)$  ansehen. Wie im Kapitel 6.1 geschildert, kann für  $YBa_2Cu_3O_7$  dabei die Gesamtanzahl der an die O-Plätze dotierten Löcher in guter Näherung auf 1 gesetzt werden. Der gesamte integrale Absorptionskoeffizient der 7 Sauerstoffplätze in  $YBa_2Cu_3O_7$  beträgt dann  $\approx 18 \text{ Mb}\cdot\text{eV}$  pro Einheitszelle. Mit Hilfe dieses Skalierungsfaktors kann unter Verwendung der integralen Intensität der jeweils ersten Absorptionsstruktur des entsprechenden O1s-Spektrums die Ladungsträgeranzahl des O(1)- (Abb. 6.12), der vier O(2,3)- (Abb. 6.10) und der beiden O(4)-Plätze (Abb. 6.13) in Abhängigkeit vom Pr-Gehalt bestimmt werden. Die so ermittelten Werte für die untersuchten sauerstoffreichen Kristalle sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Es ist dabei ersicht-

	$x = 0.0$	$x = 0.4$	$x = 0.8$
$2 \cdot n_{plane}$	0.40	0.29	0.25
$n_{chain}$	0.24	0.18	0.17
$n_c$	0.27	0.27	0.31
$n_{tot}$	0.91	0.74	0.73
$T_c$ (K)	92	15	0

Tabelle 6.2: Lochverteilung in  $PrYBCO_7$ . Die Beiträge  $n_{plane}$ ,  $n_c$  und  $n_{chain}$  entsprechen dabei der „Pre-Peak“-Fläche für  $E||a$ ,  $E||c$  und  $(E||b - E||a)$  in den NEXAFS-Daten,  $n_{tot}$  charakterisiert die Gesamtzahl der detektierten Löcher. Für

$x = 0.0$  und  $0.4$  wird der Beitrag  $2 \cdot n_{plane}$  komplett dem ZR-Zustand zugeschrieben. Im Falle von  $x = 0.8$  wird er im wesentlichen dem FR-Zustand zugerechnet und nur ein kleiner Anteil – entsprechend den 20 % Y in der Verbindung – verbleibt im ZR-Zustand. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind mit einem Fehler von  $\pm 0.03$  Löchern behaftet.

lich, daß im Falle der Pr-dotierten Proben lediglich 80 % der Ladungsträger des  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  an den O-Plätzen gefunden werden. Nimmt man die Beiträge der planaren O(2)- und O(3)-Atome zusammen, so befinden sich insgesamt 0.4 Löcher in den beiden Ebenen ( $2 \cdot E||a$ ). Wird die Pr-Konzentration nun erhöht, so wird die Zahl der Lochzustände in den Ebenen kontinuierlich reduziert oder, anders ausgedrückt: die Fermikante wird in Richtung Oberkante des ZR-Bandes verschoben. Speziell im Falle von  $Y_{0.6}Pr_{0.4}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  verbleiben dann immer noch 0.15 Löcher pro Ebene in den planaren  $O2p_\sigma$ -Orbitalen, die elementarer Bestandteil des ZR-Bandes sind.<sup>9</sup> Aus diesem Grunde zeigt die Probe auch metallische Eigenschaften und Supraleitung unterhalb von 15 K. Die für  $Y_{0.6}Pr_{0.4}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  bestimmten Werte sind im Einklang mit früheren NEXAFS-Untersuchungen an einer  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Serie, bei der die O-Stöchiometrie variiert wurde: eine entsprechende Anzahl von O-dotierten Ladungsträgern in den  $CuO_2$ -Ebenen führte dort zu einer analogen  $T_c$ -Absenkung [60]. Mit weiterer Erhöhung der Pr-Konzentration werden mehr und mehr Lochzustände im ZR-Band aufgefüllt. Gleichzeitig dazu wächst die Zahl der Ladungsträger im FR-Zustand an, der energetisch mit dem ZR-Zustand konkurriert. Für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  befinden sich schließlich kaum noch Löcher im ZR-Zustand, d. h. in O(2,3) $2p_\sigma$ -Orbitalen; vielmehr sind alle Ladungsträger in die FR-Zustände an der niederenergetischen Flanke des UHB gewandert. Leider können die vorliegenden NEXAFS-Resultate keinen Aufschluß darüber geben, ob das ZR- und das FR-Band durch eine Bandlücke voneinander getrennt sind oder ob diese beiden Bänder einen Überlapp aufweisen (vergl. Skizze der elektronischen Struktur in Abb. 6.17). Im er-

<sup>9</sup>Siehe dazu auch die unter Einbezug der  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Daten gegebenen Anmerkungen im Kapitel 7 der vorliegenden Arbeit.

sten Fall läge  $E_F$  gerade in der Bandlücke, wodurch das isolierende Verhalten leicht verständlich wäre. Im zweiten jedoch befände sich  $E_F$  zwar über der Oberkante des ZR-Bandes, gleichzeitig aber auch oberhalb der Unterkante des FR-Bandes, und das Ausbleiben von metallischen Eigenschaften müßte dann auf einen extrinsischen Ursprung zurückgeführt werden.

Der Beitrag des O(1)-Kettensauerstoffs – abgeleitet von dem Differenzbeitrag ( $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ ) – wird mit zunehmendem Pr-Gehalt ebenfalls reduziert. Im Falle von  $Y_{0.6}Pr_{0.4}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  ist der entsprechende Wert bereits von 0.24 auf 0.18 Löcher je O(1)-Platz abgesunken. Die geringfügige Abnahme der Lochkonzentration bei weiterer Erhöhung des Pr-Gehaltes (siehe Tabelle 6.2) muß allerdings im Rahmen der Nachweisgenauigkeit als nicht aussagekräftig erachtet werden. Der O(1)-Beitrag scheint somit bereits bei sehr geringen Pr-Konzentrationen deutlich reduziert zu werden und mit zunehmendem Pr-Gehalt dann in Sättigung zu gehen. Im Gegensatz dazu scheint sich die Lochzahl am O(4)-Apexsauerstoff mit Erhöhung des Substitutionsgrades auf 0.4 überhaupt nicht zu ändern. Bei weiterer Erhöhung steigt die Lochzahl für die Polarisation  $\mathbf{E}||c$  dann aber für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  auf 0.31 an. Mit anderen Worten: Die für  $\mathbf{E}||c$  beobachtete Zahl an Ladungsträgern steigt mit der Pr-Substitution leicht an, und zwar um so mehr, je höher der Pr-Gehalt ist. Zusammengenommen geht damit die gesamte Lochkonzentration in der  $CuO_3$ -Kette ein wenig zurück. Dieses Resultat wird durch die jüngsten optischen Messungen unterstützt,<sup>10</sup> bei denen für die Ketten von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  eine Abnahme der Lochzustände um ca. 14 % beobachtet wird [62]. Darüber hinaus konnte auch mittels NMR- und NQR-Messungen gezeigt werden [77,80,98,99], daß bei einer festen O-Konzentration unabhängig vom Substituenten  $RE$  in  $REBa_2Cu_3O_{7-y}$  die Gradienten des elektrischen Feldes sowohl am Cu(1)-Kettenkupfer als auch am O(4)-Apexsauerstoff annähernd unverändert bleiben. Im Verbund zeigen alle diese Beobachtungen eindeutig, daß eine substantielle Ladungsumverteilung in Verbindung mit dem O(4)-Apexplatz auszuschließen ist.

Zur Abschätzung der Lochkonzentration in den zusätzlichen planaren Zuständen an der niederenergetischen Flanke des UHB (Abb. 6.16) wurde für  $\mathbf{E}||a$  das UHB der sauerstoffarmen  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$ -Probe vom Spektrum des sauerstoffreichen  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ -Kristalls subtrahiert. Das daraus resultierende Differenzspektrum ist in Abb. 6.16 ergänzend miteingezeichnet. Das gesamte integrale Spektralgewicht der beiden Ebenen entspricht dabei 0.25 Löchern je Einheitszelle. Da man für

<sup>10</sup>Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Geserich, Universität Karlsruhe an den  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Einkristallen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

$YBa_2Cu_3O_{6.91}$  insgesamt 0.91 Löcher findet, für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  im Gegensatz dazu aber nur 0.73, wird im folgenden angenommen, die fehlenden 0.18 Ladungsträger seien an das Pr gewandert. Dementsprechend werden die in Tabelle 6.2 angegebenen Werte dann so interpretiert, daß mit zunehmendem Pr-Gehalt zunächst erst einmal ungefähr 0.2 Löcher von den ZR-Zuständen bzw. vom O(1)-Platz an das Pr transferiert werden. Bei weiterer Erhöhung der Pr-Konzentration werden dann die verbliebenen 0.25 Löcher der ZR-Zustände in die energetisch günstigeren Zustände auf der niederenergetischen Seite des UHB verlagert. Aufgrund des kräftig ausgeprägten UHB können diese Zustände keine Hybridisierung mit Kupfer besitzen. Die Ladungsträgerkonzentration des O(4)-Apexplatzes scheint im großen und ganzen durch die Substitution nicht beeinflußt zu werden.

### Vergleich mit den gängigen Modellen

Mit Hilfe der im vorigen Abschnitt abgeleiteten numerischen Bestimmung der Lochverteilung auf die verschiedenen strukturellen Bauelemente der Einheitszelle sollen jetzt die Modellvorstellungen des Kapitels 6.2.1 überprüft werden. Wie auf Seite 74 bereits erörtert, ist die beschriebene Kombination von EDX-Analyse und Neutronen-Daten inkonsistent mit einer Pr-Fehlbesetzung des Ba-Platzes, weswegen das von Blackstead und Dow vorgeschlagene Modell [94] bereits auszuschließen ist.

Anhand der vorliegenden NEXAFS-Daten ist es auch evident, daß eine graduelle Ladungsumverteilung der dotierten Löcher von den  $CuO_2$ -Ebenen in Richtung zu den  $CuO_3$ -Ketten, wie von Khomskii vorgeschlagen [93], nicht stattfindet. Anstelle der in Khomskiis Modell prognostizierten Zunahme der Ladungsträgerkonzentration in der Kette wird in den vorliegenden NEXAFS-Resultaten eine Abnahme um 14 % festgestellt. Wie weiter oben bereits geschildert, ergibt sich genau derselbe Wert bei einer Quantifizierung der optischen Reflektivitätsdaten [62].

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels soll nun eine Diskussion verschiedener Aspekte einer  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}-O2p_{\pi}$ -Hybridisierung [89,91,92] und ein Vergleich der daraus resultierenden elektronischen Struktur mit den NEXAFS-Daten der vorliegenden Arbeit erfolgen. Nach der Argumentation von Fehrenbacher und Rice [89] werden die anfangs mobilen Ladungsträger infolge des Austauschs von Y durch Pr von den O(2,3) $2p_{\sigma}$ -Orbitalen, die entlang der Verbindungslinie zum Cu(2)-Platz ausgerichtet sind, in O(2,3) $2p_{\pi}$ -Orbitale verlagert, die senkrecht zu dieser Verbindungslinie stehen und mit dem Pr im Zentrum der Elementarzelle hybridisiert sind. Eine di-

rekte Konsequenz der Entleerung der  $O2p_\sigma$ -Zustände wäre das Ausbleiben eines spektralen Gewichtstransfers vom UHB ins ZR-Band, weshalb dann auch ein voll ausgeprägtes UHB beobachtbar sein muß (vgl. Skizze der elektronischen Struktur in Abb. 6.17). Wie im vorangestellten Kapitel erörtert, unterbleibt für hohe Pr-Konzentrationen tatsächlich der Transfer spektralen Gewichts vom UHB zum ZR-Zustand. Die Struktur bei 529.5 eV im  $\mathbf{E}||a$ -Spektrum von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  wird somit als aus einem UHB wie demjenigen von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$  und möglichen FR-Zuständen zusammengesetzt angesehen (Abb. 6.16). Es soll nun überprüft werden, ob die oben erwähnten zusätzlichen Zustände im niederenergetischen Bereich des UHB weitere charakteristische Merkmale von FR-Zuständen widerspiegeln.

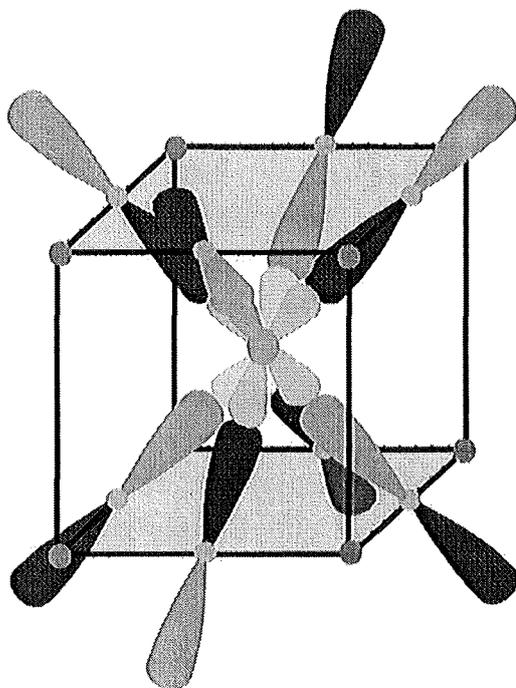


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung des FR-Zustandes. Die Lochzustände bleiben dabei zwar den Ebenen erhalten, wechseln aber von den  $p_\sigma$ - zu den um  $45^\circ$  gekippten  $p_\pi$ -Zuständen des Sauerstoffs. Des Weiteren werden insgesamt  $\approx 0.2$  Löcher an das Pr transferiert.

Im Rahmen des FR-Modells wird angenommen, daß die  $O(2,3)2p_\pi$ -Orbitale in Richtung des zentralen Pr-Atoms zeigen und daher eine Verkippung dieser Orbitale um etwa  $45^\circ$  aus der Ebene heraus stattfindet. In den verschiedenen NEXAFS-Spektren sollten deswegen annähernd gleich große Anteile dieser Zustände vom gesamten planaren Beitrag und dem Beitrag senkrecht zu den Ebenen herrühren, falls das zusätzliche spektrale Gewicht an der niederenergetischen Flanke des UHB mit den FR-Zuständen identifiziert werden soll. Um nun eine numerische Abschätzung für diese Zustände zu erhalten, muß berücksichtigt werden, daß für  $\mathbf{E}||c$  ausschließlich  $O1s \rightarrow O2p_z$ -Übergänge möglich sind, für  $\mathbf{E}\perp c$  hingegen sowohl Übergänge

der Form  $O1s \rightarrow O2p_x$  als auch  $O1s \rightarrow O2p_y$  beitragen. Dies bedeutet, daß im ersten Fall alle möglichen  $O2p$ -Endzustände in den Absorptionsprozeß involviert sind, im zweiten Fall jedoch die Hälfte der möglichen Endzustände senkrecht zum Polarisationsvektor der Synchrotronstrahlung ausgerichtet ist und somit nach Formel 4.20 nicht beitragen. Um aber alle aus den  $E \perp a$ -Spektren abgeleiteten planaren Beiträge zu berücksichtigen, muß das Differenzspektrum ( $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91} - Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.05}$ ) also mit einem Faktor 2 skaliert werden. Diese Zusammenhänge kann man sich insbesondere an der schematischen Darstellung des FR-Zustandes in Abb. 6.18 verdeutlichen.

Zusammen mit dem  $E \parallel c$ -Spektrum von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  ist das mit dem erwähnten Faktor 2 skalierte Differenzspektrum in Abb. 6.19 dargestellt. Die gemeinsame Fläche unter beiden Kurven entspricht dabei einer aus den NEXAFS-Daten

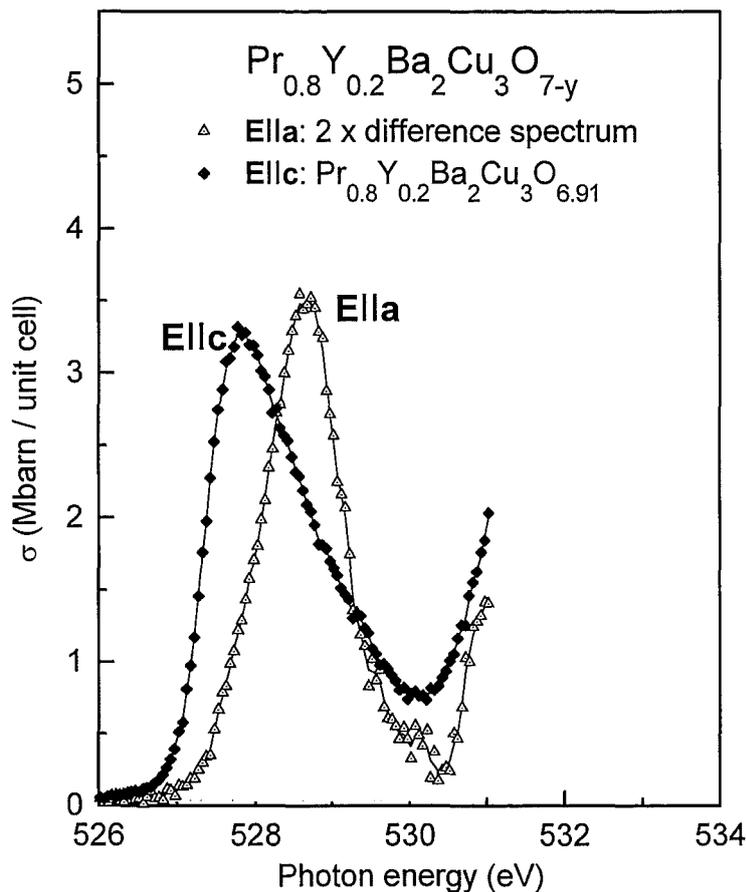


Abbildung 6.19: Vergleich des skalierten Differenzspektrums mit dem  $E \parallel c$ -Beitrag. Die eingeschlossene schattierte Fläche stellt dabei eine Obergrenze für die FR-Zustände dar.

ermittelten Obergrenze für FR-Zustände. Die aufsummierte Fläche, die den beiden Kurven im fraglichen Energiebereich gemein ist, entspricht 0.21 Löchern. Da angenommen wird, daß die Orbitale um  $45^\circ$  gekippt sind, stellt die schattiert einge-

zeichnete Schnittfläche der beiden Kurven wiederum nur die Hälfte der tatsächlich vorhandenen Zustände dar. Die gesamte Anzahl an möglichen Ladungsträgern in einem FR-Zustand beträgt somit 0.42. Die Struktur im  $E||c$ -Spektrum, die insgesamt 0.31 Löchern entspricht, wäre dann aus einem Beitrag der FR-Zustände und einem des O(4)-Apexplatzes zusammengesetzt. Letzteres impliziert aber, daß von diesen 0.31 Löchern bereits 0.21 dem FR-Zustand zuzurechnen sind, womit dem Apex nur noch 0.10 Löcher verblieben. Eine solch geringe Ladungsträgerkonzentration am O(4)-Atom kann allerdings aufgrund optischer [61,62] wie auch NMR- und NQR-Messungen [77,80,98,99] verworfen werden. Bezieht man diese Messungen in die Interpretation mit ein, so hat man eine zusätzliche und darüber hinaus auch sehr einschränkende Randbedingung für den FR-Zustand, die mit dem ursprünglichen Ansatz des FR-Modells (45°-Kippung der  $O2p_\pi$ -Orbitale) nicht in Einklang gebracht werden kann.

Kombiniert man obige NEXAFS-Daten speziell mit den optischen Daten aus Referenz [62], dann ist offensichtlich, daß die Abnahme der Ladungsträger an den O-Plätzen der Kette in erster Linie am O(1)-Kettensauerstoff stattfindet, da die Reduktion der Lochkonzentration um 14 % bereits durch die Abnahme am O(1)-Platz erfüllt ist (siehe auch Tabelle 6.2). Dieser Schluß wird auch durch NMR-Daten bestätigt [98,99], die weder am O(4)- noch am Cu(1)-Platz einen Rückgang der Lochkonzentration verzeichnen. Es kann somit gefolgert werden, daß die Zahl der Ladungsträger am O(4)-Apexplatz von der Substitution auf dem *RE*-Platz unbeeinflusst bleibt und die Abnahme am O(1)-Kettenplatz für die 14 %-ige Reduktion der Lochkonzentration von der  $CuO_3$ -Kette verantwortlich ist. Trotz dieser Abnahme der Ladungsträger in der Kette verweilen jedoch immer noch 0.44 Löcher in der  $CuO_3$ -Kette, wodurch der Vorschlag von Wang *et al.* [92], der besagt, daß für  $PrBa_2Cu_3O_7$  keine Löcher in der Ketteneinheit verbleiben, als widerlegt betrachtet werden muß.

Im Gegensatz zu den von Fehrenbacher und Rice vorgeschlagenen FR-Zuständen, die um 45° gekippte  $O2p_\pi$ -Orbitale aufweisen, betrachten Liechtenstein und Mazin FR-Zustände, bei denen diese Orbitale im wesentlichen planaren Charakter besitzen. Des weiteren wurde in Referenz [91] die Lochkonzentration in diesen planaren FR-Zuständen in Abhängigkeit vom Pr-Gehalt bestimmt. Im Rahmen dieser Rechnungen findet man dann speziell für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  einen Wert von 0.25 Löchern in FR-Zuständen, also den aus den NEXAFS-Spektren der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Wert (siehe Abb. 6.16 und Tabelle 6.2). Allerdings führen die Berechnungen in Referenz [91] zu einem dispergierenden metallischen  $pd\pi$ -Band

mit einem Hoppingintegral  $t_{pd}$  von 0.75 eV zwischen den FR-Zuständen und den Pr4f-Orbitalen.

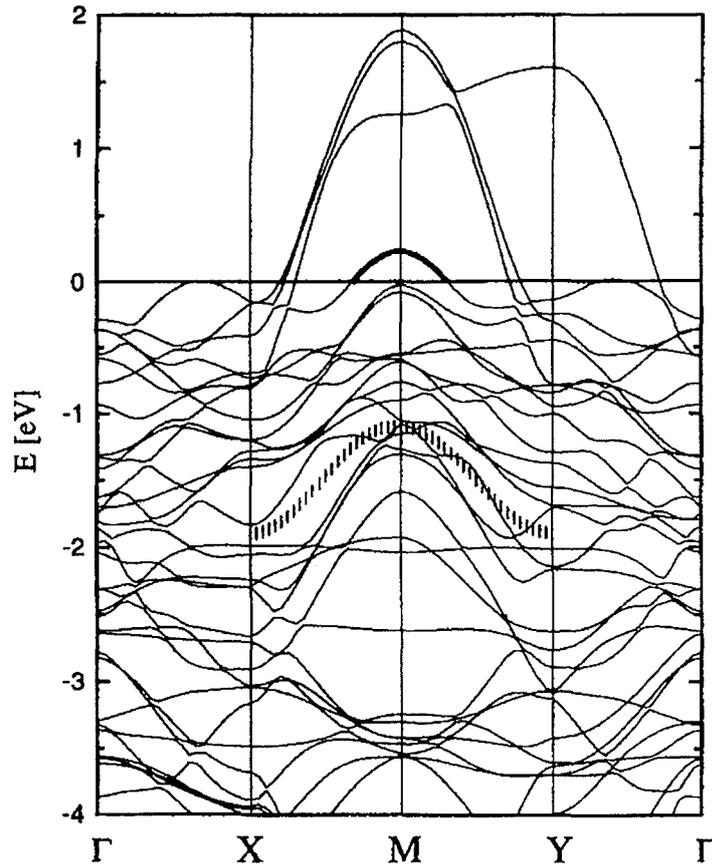


Abbildung 6.20:  $LDA + U_{Pr}$ -Bandstruktur von  $PrBa_2Cu_3O_7$ . Zusätzlich zu den beiden Bändern der Ebenen und dem der Kette schneidet auch das FR-Band von  $PrBa_2Cu_3O_7$  die Fermikante (oberhalb von  $E_F$  hervorgehoben eingezeichnet). Im Falle von  $YBa_2Cu_3O_7$  liegt dieses Band (gestrichelt eingezeichnet) 1 - 2 eV unterhalb von  $E_F$ .

Um ein schmales Band zu erhalten bzw. um den isolierenden Charakter von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  erklären zu können, schlugen Liechtenstein und Mazin (LM) eine Fehlbesetzung von mehr als 6 % Ba auf dem Pr-Platz vor. Obwohl sich die Anzahl der in Ref. [91] bestimmten Löcher in FR-Zuständen in sehr guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten NEXAFS-Daten von  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  befindet, stehen die von Liechtenstein und Mazin erwogenen Streueffekte durch Ba auf dem RE-Platz in klarem Widerspruch zu den Neutronen- und EDX-Daten der vor-

liegenden Arbeit, wie bereits weiter oben geschildert. Dennoch kann man im großen und ganzen festhalten, daß die Vorhersagen des Liechtenstein–Mazin–Modells prinzipiell mit den hier vorliegenden NEXAFS–Daten übereinstimmen, insbesondere, wenn das FR–Band unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten der Cu–Plätze einen etwas größeren  $p_z$ –Anteil oberhalb von  $E_F$  besäße als sich anhand der Abb. 6.20 erwarten läßt (siehe dazu auch S. 69).

Ausgehend von der Möglichkeit, daß sich der Kippungswinkel der  $O2p_\pi$ –Orbitale auch zwischen den beiden vorgeschlagenen Extremen von  $0^\circ$  (LM–Modell) und  $45^\circ$  (FR–Modell) befinden könnte, wurde in der vorliegenden Arbeit für das FR–Modell eine sehr einfache Erweiterung vorgenommen. Dazu wird lediglich eine einfache Abhängigkeit vom Kippungswinkel eingeführt, während alle weiteren Resultate der Referenz [89] unverändert bleiben. Dementsprechend wird für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  die Struktur bei 528.7 eV im  $E||a$ –Spektrum der Abb. 6.19 als eine Überlagerung von Löchern in den FR–Zuständen und Ladungsträgern angesehen, die aufgrund der restlichen 20 % Y der Substanz in den ZR–Zuständen verblieben sind. Die  $E||c$ –Struktur bei 527.8 eV hingegen ist zusammengesetzt aus Löchern in den FR–Zuständen sowie Ladungsträgern, die sich am Apexsauerstoff befinden. Mittels einer Änderung des Kippungswinkels  $\gamma$  der  $O(2,3)2p_\pi$ –Orbitale kann dann der Beitrag des FR–Zustandes im  $E||c$ –Spektrum variiert werden. Es wird dabei angenommen, daß abweichend vom Originalansatz des Fehrenbacher–Rice–Modells ein FR–Zustand auch für Kippungswinkel  $\neq 45^\circ$  möglich ist. Des weiteren wird in der Originalarbeit von Fehrenbacher und Rice das Stabilitätskriterium für einen FR–Zustand bei  $45^\circ$ –Kippung der  $O(2,3)2p_\pi$ –Orbitale mit  $t_{pf} \approx 0.4 - 0.5$  eV angegeben [89]. Der Parameter  $t_{pf}$  charakterisiert dabei das Hoppingintegral zwischen  $O2p$ – und  $Pr4f$ –Orbitalen. Nach den in Tabelle 6.3 angegebenen Zusammenhängen zwischen diesem Parameter und der Differenz  $\Delta_{PF} - \Delta_c$  ist ein FR–Zustand nur möglich, wenn  $\Delta_{PF} - \Delta_c > 0$  gilt und damit nur für  $t_{pf} \geq 0.4$ . Gleichzeitig führen aber hohe  $t_{pf}$ –Werte zu einer zu großen  $p$ – $f$ –Bandbreite und somit zu metallischem Charakter [89]. Da es sich bei  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  wie auch bei  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  aber um Isolatoren handelt, wird daher ein Wertebereich von  $t_{pf} \approx 0.4 - 0.5$  eV als ein vernünftiges Stabilitätskriterium angesehen [89]. Um im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere Rückschlüsse über den Kippungswinkel der  $O2p_\pi$ –Orbitale des FR–Zustandes zu erhalten, soll dieser Wertebereich auch für Winkel  $\neq 45^\circ$  als Stabilitätskriterium vorgegeben werden. Oder anders gesagt: Im Rahmen der hier durchgeführten einfachen Modellerweiterung wird völlig unabhängig vom Kippungswinkel und vom maximal möglichen Überlappintegral bei  $45^\circ$  der Bereich  $0.4 \text{ eV} \leq t_{pf} \leq 0.5 \text{ eV}$  als

das Kriterium für einen stabilen FR-Zustand, der dann nach den Ausführungen der Ref. [89] zu isolierendem Verhalten führt, betrachtet.

Ferner wird im weiteren Verlauf angenommen, daß die für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  nicht detektierten 0.18 Löcher allesamt an das Pr transferiert wurden. Im Einklang mit dem FR-Model wird dem Pr somit eine Valenz von +3.18 zugeschrieben. Innerhalb dieser einfach Erweiterung ist es dann wegen der 20 % Y in der Probe bis zu  $n_{ZR} \leq 0.2$  Löchern möglich, sich in ZR-Zuständen zu befinden. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich die  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Spektren des Kap. 6.3 im Rahmen der Detektionsgenauigkeit nur unwesentlich von den  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ -Spektren dieses Kapitels unterscheiden. Während sich aber für letztere Probe aufgrund der verbliebenen 20 % Y bis zu 0.2 Löchern in den ZR-Zuständen befinden können, müssen für  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  unter Zugrundelegung der FR-Kriterien in Tabelle 6.3 *alle* Lochzustände des  $\mathbf{E}||a$ -Spektrums den FR-Zuständen zugeordnet werden. Auf die nachfolgende Diskussion wirkt sich dieser Sachverhalt jedoch nicht entscheidend aus.

In Abhängigkeit vom Kippungswinkel soll nun mittels der  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ -Spektren die Lochkonzentration am O(4)-Apexsauerstoff mit Hilfe der Relationen

$$\begin{aligned}
 n_{Pr} &= n_F(2 - n_f), \\
 n_{FR} &= n_F(n_f - 1), \\
 2 \cdot n_a &= n_{FR} \cdot \cos^2 \gamma + n_{ZR}, \\
 n_c &= n_{FR} \cdot \sin^2 \gamma + n_{apex}, \\
 n_{Pr} + n_{FR} + n_{ZR} + n_{apex} + n_{chain} &= 0.91
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

bestimmt werden. Hierbei stellt  $n_{Pr}$  die an das Pr transferierten Löcher dar,  $n_{FR}$  die Lochzahl in den  $O2p_\pi$ -Orbitalen,  $n_F$  die Dichte an  $Pr^{4+}$ -Ionen,  $n_f$  die Anzahl an  $Pr4f$ -Elektronen,  $\gamma$  den Kippungswinkel der  $O2p_\pi$ -Orbitale,  $n_{ZR}$  die Lochzahl in den  $O2p_\sigma$ -Orbitalen,  $n_{apex}$  die Lochkonzentration am Apex und  $n_{chain}$  schließlich die Anzahl von Löchern am O(1)-Platz. Die mittels der  $\mathbf{E}||a$ -,  $\mathbf{E}||b$ - und  $\mathbf{E}||c$ -Spektren bestimmten Beiträge  $n_a$ ,  $n_b$  und  $n_c$  sind dabei selbstverständlich in der Modellerweiterung berücksichtigt. Die aus obiger Gleichung resultierende Kurvenschar ist in Abb. 6.21 dargestellt.

Unter Benutzung der Beziehung zwischen  $t_{pf}$  und  $n_f$ , wie sie in der Originalarbeit von Fehrenbacher und Rice angegeben ist (siehe Tabelle 6.3), wird der FR-Zustand nur für die durchgezogenen Linien stabilisiert (nur dort gilt  $1.58 < n_f < 1.66$ ). Für die darunterliegenden gepunkteten Kurven ist die  $4f$ -Besetzung  $n_f$  zu hoch

Tabelle 6.3: *Stabilitätskriterien des FR-Zustandes nach Fehrenbacher und Rice. Die*

	$t_{pf} = 0.2$	$t_{pf} = 0.3$	$t_{pf} = 0.4$	$t_{pf} = 0.5$
$\Delta_{PF} - \Delta_c$	-0.38	-0.13	0.13	0.40
$n_f$	1.73	1.66	1.63	1.60

*Stabilität dieses Zustandes wird nach Ref. [89] durch einen positiven Wert für  $\Delta_{PF} - \Delta_c$  ausgewiesen.*

(> 1.66) und das zugehörige  $t_{pf}$  damit zu klein, um den FR-Zustand stabilisieren zu können. In diesem Fall wird die metallische (supraleitende) Lösung begünstigt und die Lochzustände der Ebene befinden sich alle in den ZR-Zuständen [89]. Für die über dem stabilen Bereich liegenden gepunkteten Kurven ( $n_f < 1.58$ ) wird  $n_F$  zu klein ( $\leq 0.4$ ) und gleichzeitig wird mit Werten von  $t_{pf} > 0.5$  eV die An-

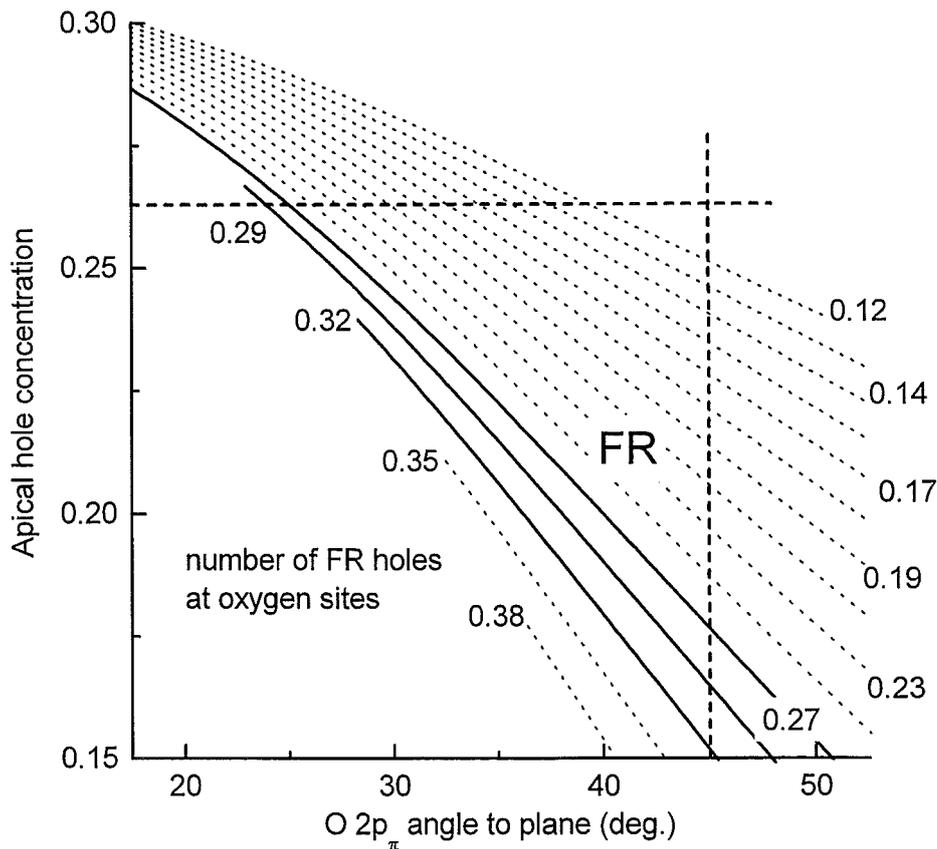


Abbildung 6.21: *Test des Fehrenbacher-Rice-Modells. Dargestellt ist die Lochkonzentration am Apex-Sauerstoff als Funktion vom Kippungswinkel der  $O2p_\pi$ -Orbitale. Die Berechnung der Kurvenschar erfolgte dabei nach dem Gleichungssystem 6.1 unter Zuhilfenahme der Werte aus Tabelle 6.2.*

forderung an das Hoppingintegral  $t_{pf}$  im Hinblick auf den isolierenden Charakter der Substanz zunehmend schwerer zu erfüllen.<sup>11</sup> Des weiteren sind in Abb. 6.21 die Forderung nach einer bei Substitution „unveränderten Lochkonzentration am O(4)–Apexsauerstoff“ als gestrichelte horizontale Linie eingezeichnet sowie die von Fehrenbacher und Rice vorgeschlagene 45°–Kippung der O(2,3) $2p_\pi$ –Orbitale als vertikale gestrichelte Linie. Mit Hilfe von Abb. 6.21 ist zu erkennen, daß man einen stabilen FR–Zustand und gleichzeitig auch eine gegenüber  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  völlig unveränderte Anzahl von Lochzuständen am O(4)–Apexsauerstoff nur dann besitzt, wenn die O(2,3) $2p_\pi$ –Orbitale um einen Winkel von etwa 20° - 25° aus der  $CuO_2$ –Ebene herausgekippt sind [100]. Diese Diskrepanz im Kippungswinkel  $\gamma$  zwischen dem NEXAFS–Experiment und den theoretischen Vorhersagen könnte zum einen darauf beruhen, daß bei den Berechnungen der Ref. [89] mögliche Potentialeffekte des Cu(2)–Platzes auf die  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}-O2p_\pi$ –Hybride vernachlässigt wurden und in Ref. [91] Korrelationseffekte an den Cu–Plätzen außer acht gelassen wurden. Zum anderen sei auch darauf hingewiesen, daß die Aufweichung der Randbedingung nach einem „unveränderten Apexlochgehalt“ und damit das Zugeständnis zu einer geringfügigen Änderung der Lochkonzentration am Apex um etwa  $\pm 0.03$  eine Erweiterung des Bereiches für die Kippung der O(2,3) $2p_\pi$ –Orbitale auf  $5^\circ \leq \gamma \leq 30^\circ$  bewirkt. In der Tat werden die Resultate des Kapitels 6.3 zeigen, daß eine Aufweichung dieser doch sehr rigiden Randbedingung, die aufgrund von optischen Daten [62] und NMR–Messungen [77,80,98,99] innerhalb der hier durchgeführten Modelerweiterung berücksichtigt wurde, notwendig ist und der mögliche Bereich für den Kippungswinkel auf das Intervall  $5^\circ \leq \gamma \leq 30^\circ$  ausgedehnt werden muß.

Insgesamt kann mittels der Resultate dieses Kapitels festgehalten werden, daß Modelle auszuschließen sind, die auf einer Ladungsumverteilung zwischen den Ebenen und Ketten beruhen. Offensichtlich verbleiben die Lochzustände der  $CuO_2$ –Ebenen in diesen, werden aber für hohe Pr–Konzentrationen von den  $2p_\sigma$ –Orbitalen in die  $2p_\pi$ –Orbitale der O(2,3)–Atome verlagert. Zuvor wandert bereits bei niedrigen Pr–Gehalten ein lediglich geringer Anteil der Ladungsträger vom O(1)–Kettensauerstoff und von den O(2,3)–Plätzen zu den  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}-O2p_\pi$ –Hybriden. Obwohl mittels der vorliegenden NEXAFS–Daten eine  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}-O2p_\pi$ –Hybridisierung eindeutig gestützt wird, ergeben sich Abweichungen vom Kippungswinkel sowohl ge-

<sup>11</sup>Es sei an diese Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß für  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  die Zuordnung aller planaren Lochzustände zu FR–Zuständen lediglich zur Konsequenz hat, daß die meisten der hier gepunktet eingezeichneten Kurven entfallen, der *stabile* Bereich des FR–Zustandes aber identisch zu dem in Abb. 6.21 für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  gezeigten bleibt.

genüber den im FR-Modell um  $45^\circ$  gekippten Orbitalen [89] als auch gegenüber dem LM-Modell [91], in welchem diese Orbitale rein planaren Charakter aufweisen sollen. Vielmehr scheinen nach den Resultaten dieses Kapitels die Orbitale um etwa  $20^\circ - 25^\circ$  gekippt zu sein (siehe aber auch Kap. 6.3). Folgt man der Argumentation von Fehrenbacher und Rice [89] wie auch der von Liechtenstein und Mazin [91], so ist es in der Tat sehr wahrscheinlich, daß im Vergleich zu den restlichen Seltenen Erden oder Yttrium ein erhöhtes  $t_{pf}$  in Kombination mit günstigen Werten von  $\epsilon_f$  und  $U_f$  zur Stabilität des FR-Zustandes in entscheidender Weise beiträgt.<sup>12</sup> Zur Überprüfung dieser Ausnahmestellung des Praseodyms als Substituend für das Yttrium, ist der Vergleich der NEXAFS-Daten des  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  mit denen anderer Seltenen Erd-Substituenden Gegenstand des nächsten Kapitels.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß vor kurzem von Zou *et al.* an mittels einer „Travelling-Solvent-Floating-Zone-Methode“ gezogenen „ $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ “-Kristallen Messungen durchgeführt wurden, die eindeutig auf eine Supraleitung der auf diese Weise synthetisierten Substanz knapp unterhalb von 80 K schließen lassen [101]. Die Frage, inwieweit es sich bei diesen Proben aber tatsächlich um Kristalle mit einer korrekten 1-2-3-Struktur handelt, bei der sich Ba ausschließlich auf dem Ba-Platz befindet und Pr nur auf dem RE-Platz, ist bislang jedoch unbeantwortet. Es sollen hier nur einige der wichtigsten Punkte genannt werden, die gegen eine korrekte Kristallstruktur der  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ -Proben aus Ref. [101] sprechen:

- die von Zou *et al.* synthetisierten „ $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ “-Kristalle sind nur über einen Zeitraum von wenigen Stunden stabil und zerfallen dann zu Pulver [102]; darüber hinaus ist für solche Proben eine exakte Charakterisierung der Kristallstruktur mittels Neutronen unmöglich;
- die supraleitenden „ $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ “-Kristalle von Zou *et al.* weisen für die  $c$ -Richtung eine sehr viel größere Gitterkonstante auf als die in der Literatur etablierten Werte [52-54,17]; die Gitterkonstanten der *nicht*-supraleitenden Proben dieser Arbeit sind hingegen mit den etablierten Werte konform [101];
- die in Ref. [101] durchgeführte EDX-Analyse läßt mit einem Pr:Ba:Cu-Verhältnis von 1.12:2.11:3.0 sowohl auf einen Ba- wie auch auf einen Pr-Überschuß schließen; sie befindet sich damit im Widerspruch zu dort angegebenen Röntgenuntersuchungen, mittels derer keine Fremdphasen nachgewiesen wurden.

<sup>12</sup>  $\epsilon_f$  bezeichnet hierbei die Energie, die zur Erzeugung eines Lochzustandes in der  $4f$ -Schale nötig ist,  $U_f$  die Korrelationsenergie, die bei Doppelbesetzung eines solchen Zustandes auftritt.

Verbindet man diese drei Punkte mit den Resultaten des vorliegenden Kapitels, so könnte eine mögliche Antwort auf die Frage nach der Supraleitung der  $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Kristalle von Ref. [101] darin liegen, daß sich in diesen Kristallen überdurchschnittlich viel Ba auf dem  $RE$ -Platz im Zentrum der Elementarzelle befindet. Wäre dies der Fall, so würde sich der Abstand zwischen den beiden  $CuO_2$ -Ebenen (aufgrund des im Vergleich zum Pr- sehr viel größeren Ba-Ionen-Radius) vergrößern. Hierdurch könnte einerseits der Anstieg der  $c$ -Richtungsgitterkonstanten erklärt werden. Andererseits wären durch die großen Potentialunterschiede zwischen Ba und Pr die Stabilitätsbedingungen für einen FR-Zustand (günstige Kombination aus  $t_{pf}$ ,  $\epsilon_f$  und  $U_f$ ) nicht mehr gewährleistet, und die Lochzustände könnten aus den  $O2p_\pi$ -Zuständen zurück in die  $O2p_\sigma$ -Orbitale wandern. Obwohl sich bei einer Besetzung des  $RE$ -Platzes mit  $Ba^{2+}$  und einer entsprechenden  $Pr^{3+}$ -Besetzung des Ba-Platzes in einem rein ionischen Bild nichts ändern würde, könnte dann bereits ein geringer wechselseitiger Austausch auf diesen beiden Plätzen die Instabilität des FR-Zustandes und damit das Auftreten von Supraleitung bedingen.<sup>13</sup> Unter diesem Gesichtspunkt würden die Resultate der Ref. [101] eine Interpretation im Sinne von FR-Zuständen sogar unterstützen. Genauere strukturelle Untersuchungen an diesen supraleitenden „ $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ “-Kristallen, die Aufschluß über eine mögliche Unordnung auf dem Ba- bzw.  $RE$ -Platz geben, wären daher sehr wünschenswert.<sup>14</sup>

---

<sup>13</sup>Gleichermaßen könnte innerhalb dieses Szenarios das eingangs dieses Kapitels erwähnte Ca-induzierte Auftreten der Supraleitung in  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ -Filmen verstanden werden.

<sup>14</sup>Wie auf S. 74 angedeutet, könnten kombinierte EDX- und Neutronenuntersuchungen eine Möglichkeit dafür darstellen, sobald Kristalle synthetisiert werden können, die über hinreichend lange Zeiträume stabil sind.

### 6.3 Die Seltene-Erd-Serie $REBa_2Cu_3O_{7-y}$

Mittels der im Kapitel 6.2 präsentierten Resultate konnte für  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  zum ersten Mal eine  $Pr4f-O2p_\pi$ -Hybridisierung nachgewiesen werden und darüber hinaus eine Abschätzung für den Kippungswinkel der  $O2p_\pi$ -Orbitale sowie für die Anzahl an Löchern in den sogenannten FR-Zustände gegeben werden. Nach den Vorhersagen des Fehrenbacher-Rice-Modells [89] wie auch denen des Liechtenstein-Mazin-Modells [91] genießt Pr insofern eine Ausnahmestellung unter allen Seltene-Erd-Substituenden, daß nur für dieses eine chemische Element die Kombination der Parameter  $t_{pf}$ ,  $\epsilon_f$  und  $U_f$  die Stabilisierung des FR-Zustandes erlaubt. Diese Vermutung soll nun innerhalb dieses Kapitels genauer untersucht werden.

#### 6.3.1 $O1s$ -Absorptionskanten

Der Nachweis der FR-Zustände konnte im Kapitel 6.2 dadurch vorgenommen werden, daß mit zunehmendem Pr-Gehalt ein ausgeprägter Transfer spektralen Gewichts vom ZR-Zustand zum UHB stattfindet und für  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  nahezu alle Lochzustände aus den  $O2p_\sigma$ - in die  $O2p_\pi$ -Orbitale transferiert sind. Eine Überprüfung der Einzigartigkeit des Pr könnte nun am besten dadurch gewährleistet werden, daß man im Rahmen einer  $REBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Serie die Daten für Pr mit denen der Nachbarelemente Nd und Ce vergleicht. Da sich unglücklicherweise  $CeBa_2Cu_3O_{7-y}$  bislang noch nicht als Einkristall synthetisieren läßt, wird man auf den übernächsten Nachbarn La ausweichen müssen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß für die hier untersuchten  $LaBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Einkristalle eine Überprüfung der Qualität der Einkristalle mittels Neutronenbeugung nicht möglich war, da diese Kristalle ein wachstumsbedingtes „Umklappen“ zwischen der  $a$ - und  $c$ -Richtung aufwiesen. Durch aufwendiges Präparieren konnte allerdings, wie auf S. 9 näher ausgeführt, für NEXAFS-Zwecke eine Kristalldomäne ohne diese „Achsenumklappung“ heraussepariert werden. Anschließend gelang an dem herauspräparierten Kristallstück sogar eine Entzwilligung.

In der Abb. 6.22 sind die  $E||a$ -Spektren von  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $RE = La, Pr, Nd, Er$  und  $Y$ ) einander gegenübergestellt.<sup>15</sup> Es ist dabei sehr deutlich zu sehen, wie mit Ausnahme von  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  alle anderen Verbindungen eine ausgeprägte Intensität für den ZR-Zustand aufweisen und das spektrale Gewicht des UHB ver-

<sup>15</sup>Die  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Spektren dieses Kapitel sind im Rahmen der Detektionsgenauigkeit von denen des  $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  im vorigen Kapitel nicht zu unterscheiden.

gleichsweise gering ausfällt. Für  $RE = Pr$  hingegen ist ein signifikanten Transfer spektralen Gewichts vom ZR-Zustand zum UHB festzustellen. Mit anderen Worten heißt dies, daß lediglich bei der Ersetzung von Y durch Pr Lochzustände vom ZR- zum FR-Zustand transferiert werden, für die restlichen Seltenen Erden hingegen die Löcher in den  $O2p_\sigma$ -Orbitalen verbleiben und ein FR-Zustand nicht stabilisiert wird. Vergleicht man allerdings  $LaBa_2Cu_3O_{6.91}$  mit den übrigen Seltenen-Erden-Substitutionen (ausgenommen Pr) so wird bei gleicher Intensität für den ZR-Zustand ein

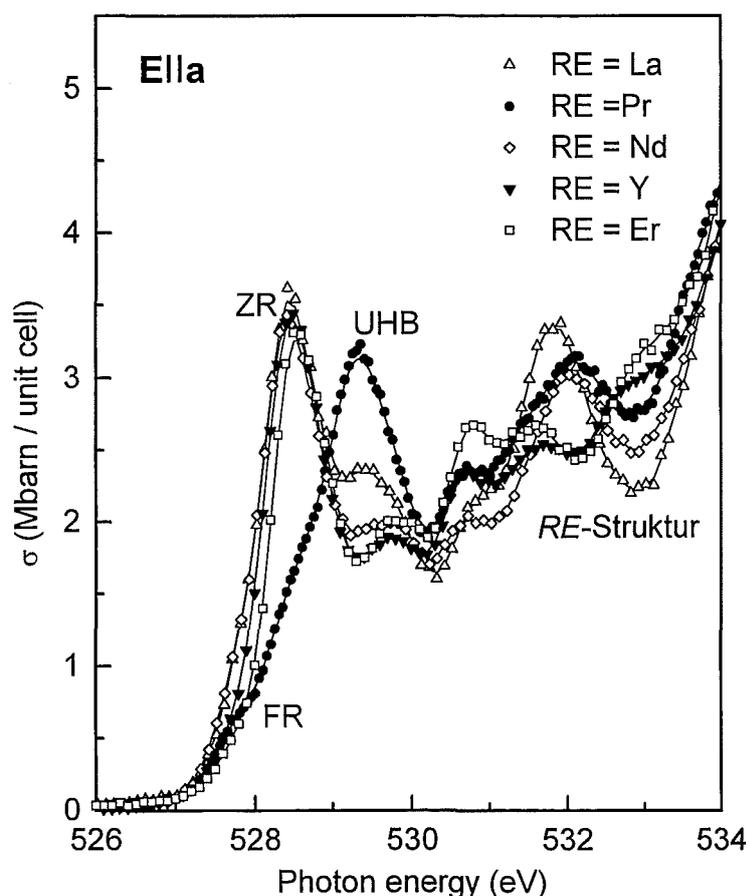


Abbildung 6.22:  $O$ -Spektren der  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Serie für  $E||a$ .  $RE$  steht hierbei stellvertretend für La, Pr, Nd, Y und Er.

deutlich kräftiger ausgeprägtes UHB beobachtet. Es stellt sich nun die Frage, woher eine solche Intensitätsüberhöhung für das UHB herrühren könnte. Da La eine  $5d^16s^2$ -Konfiguration besitzt und damit eine unbesetzte  $4f$ -Schale aufweist, kann eine  $La4f-O2p_\pi$ -Hybridisierung, so wie sie in entsprechender Weise für Pr existiert, von vorneherein ausgeschlossen werden. Dies hat seinen Ursprung darin, daß für diese Art der Hybridisierung keine weiteren Lochzustände von den  $O2p_\sigma$ -Orbitalen an die  $4f$ -Orbitale des La transferiert werden können. Eine weitere Ursache könnte allerdings auch in Zusammenhang mit den für den jeweiligen Substituenden spezifischen

Bindungslängen innerhalb der Elementarzelle zu finden sein. So zeigt sich beispielsweise, daß (wiederum mit Ausnahme des Pr) bei größer werdendem  $RE$ -Radius die  $Cu(2)$ - $O(2,3)$ -Abstände wie auch die  $RE$ - $O(2,3)$ -Bindungslängen anwachsen [53]. Demgegenüber beobachtet man in den NEXAFS-Spektren, insbesondere für die sauerstoffdefizitären Verbindungen, eine Absenkung der Schwellenenergie bei gleichzeitiger Intensitätszunahme des UHB. Auch hinsichtlich dieses Intensitätsanstiegs für das UHB stellt Pr wiederum eine Ausnahme dar. In Abb. 6.23 wird dieser Sachverhalt durch den Vergleich von  $NdBa_2Cu_3O_{6.0}$  mit  $PrBa_2Cu_3O_{6.0}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$  veranschaulicht.

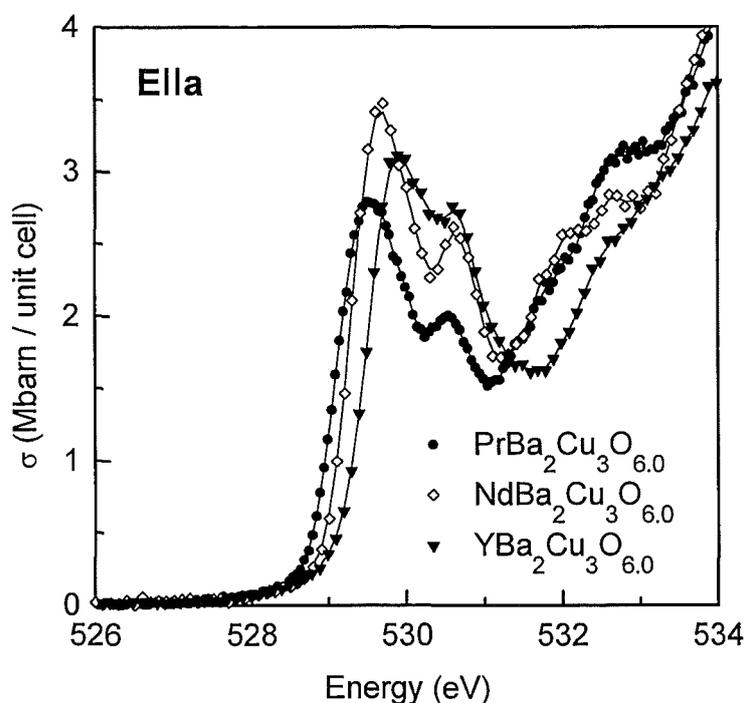


Abbildung 6.23: Vergleich der  $O1s$ -Daten von  $REBa_2Cu_3O_{6.0}$  ( $RE = Nd, Pr, Y$ ) für  $E||a$ .

In Analogie dazu läßt sich aus Abb. 6.22 die Tendenz des UHB-Intensitätsanstiegs für größer werdende  $RE$ -Radien ( $RE \neq Pr$ ) anhand des verbliebenen spektrale Gewichts der „Rest“-Hubbard-Bänder von  $NdBa_2Cu_3O_{6.91}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  ableiten. Es ist insofern nicht auszuschließen, daß dieser Zuwachs an spektralem Gewicht in Abhängigkeit vom  $RE$ -Radius einen generellen Trend verkörpert.<sup>16</sup> In diesem Zusammenhang wäre dann auch die erhöhte UHB-Intensität von  $LaBa_2Cu_3O_{6.91}$  in

<sup>16</sup>Diese Interpretation widerspräche aber der Bindungslängenzunahme in Abhängigkeit vom  $RE$ -Radius, aufgrund derer eine Intensitätsabnahme der UHB's zu erwarten wäre. Der Intensitätsverlust müßte dann auf Matrixelementeffekte zurückgeführt werden. Wie auf S. 9 erwähnt, könnte allerdings auch eine mangelnde Kristallqualität (z. B. durch den Einbau von Flußmittel in den Kristall) die Ursache für eine solche Intensitätsüberhöhung darstellen.

Abb. 6.22 verständlich.

Abb. 6.22 kann darüber hinaus entnommen werden, daß die Schwellenenergie der Spektren mit abnehmendem  $RE$ -Radius zu höheren Photonenenergien wandert. Diese Beobachtung kann, in Analogie zur Interpretation der  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Spektren der Abbildungen 6.10 und 6.14 auf den Seiten 72 bzw. 77, auf eine relative Verschiebung von  $E_F$  gegenüber dem ZR-Band zurückgeführt werden. Des weiteren soll noch kurz auf die Struktur bei 532 – 533 eV eingegangen werden. Wie in Abb. 6.22 zu erkennen ist, wandert diese Struktur mit zunehmendem Seltenen-Erd-Radius zu kleineren Photonenenergien. Hierdurch kann diese Struktur eindeutig Hybridisierungseffekten zugeordnet werden, die durch die Substitution auf dem

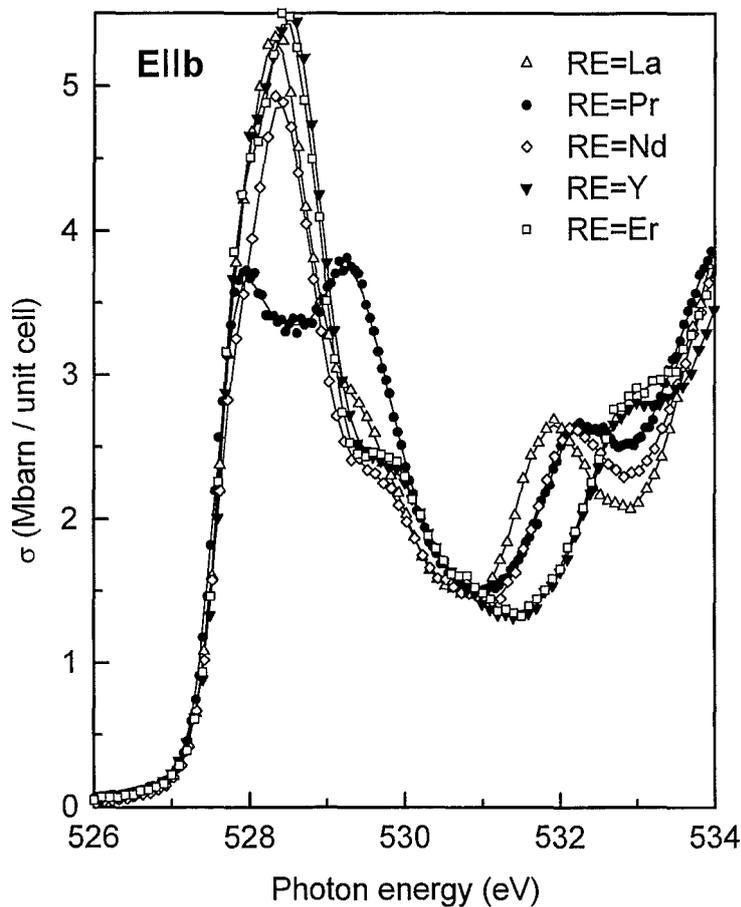


Abbildung 6.24:  $O$ -Spektren der  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Serie für  $E||b$ .  $RE$  steht hierbei stellvertretend für  $La$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ ,  $Y$  und  $Er$ .

Seltenen-Erd-Platz im Zentrum der Elementarzelle sehr stark beeinflusst werden. Infolge der Tatsache, daß dieses Schieben zu kleineren Photonenenergien auch in den  $E||b$ - sowie  $E||c$ -Spektren der Abb.'n 6.25 und 6.26 zu sehen ist, kann dieser Struktur eine gewisse „Isotropie“ zugeschrieben werden. Wegen dieses augenschein-

lich „isotropen“ Charakters dieser Zustände bieten sich O-Orbitale, die mit den  $s$ -Zuständen des Seltenen-Erd-Ions (oder des Ba-Ions) hybridisiert sind, als vielversprechende Kandidaten für diese Struktur an. Zur endgültigen Identifizierung des O-Hybridisierungspartners sind allerdings umfangreiche Bandstrukturrechnungen nötig, die dann im Verbund mit den vorliegenden Resultaten zu einer Klärung führen könnten.

In Abb. 6.24 ist das  $\mathbf{E}\parallel b$ -Spektrum von  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $RE = La, Pr, Nd, Er$  und  $Y$ ) dargestellt. Da diese Spektren prinzipiell einen völlig analogen Trend wie die für  $\mathbf{E}\parallel a$  zeigen, soll hier nicht näher auf sie eingegangen werden. In Abb. 6.25 ist das zugehörige Differenzspektrum ( $\mathbf{E}\parallel b - \mathbf{E}\parallel a$ ) für die verschiedenen Seltenen-Erd-Substitutionen gezeigt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, daß dieses Differenzspektrum und damit der Beitrag, den man dem O(1)-Kettensauerstoff zuordnet,

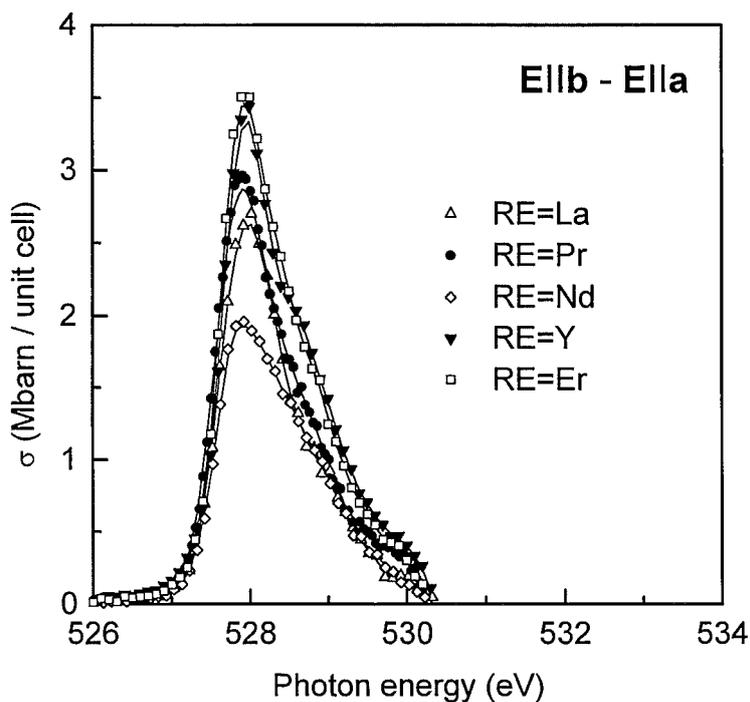


Abbildung 6.25: Differenzspektren  $\mathbf{E}\parallel b - \mathbf{E}\parallel a$  der  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Serie für  $RE = La, Pr, Nd, Y$  und  $Er$ .

für die größeren Seltenen Erden La, Pr und Nd kleiner ausfällt als für das kleinere Er bzw. Y. Neutronenbeugungsdaten weisen dabei auf unterschiedliche Ursachen hin, die zu einem reduzierten Beitrag für die größeren Seltenen Erden führen: Während für  $NdBa_2Cu_3O_{6.91}$  dabei eine erhöhte Besetzung von  $\approx 0.1$  auf dem O(5)-Platz zu verzeichnen ist, beträgt die O(5)-Fehlbesetzungsquote von  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  maximal 5 %. In letzterem Falle ist somit die Intensitätsabnahme des Differenzbeitrages größtenteils mit einer realen Abnahme der Lochkonzentration am O(1)-

Kettensauerstoff zu erklären. Für  $NdBa_2Cu_3O_{6.91}$  jedoch (und höchstwahrscheinlich auch für  $LaBa_2Cu_3O_{6.91}$ ) ist diese Reduktion ein Artefakt, da man bei der Bildung der Differenz ( $E||b - E||a$ ) einen erhöhten O(5)-Beitrag von einem reduzierten O(1)-Beitrag subtrahiert.

Im bisherigen Verlauf des Kapitels konnte die in theoretischen Arbeiten [89,91] vorhergesagte Ausnahmestellung des Praseodyms unter den Seltenen Erden bestätigt werden. Im verbleibenden Teil dieses Kapitels soll nun mit Hilfe eines Vergleichs der Spektren von  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  mit denen anderer  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Verbindungen die

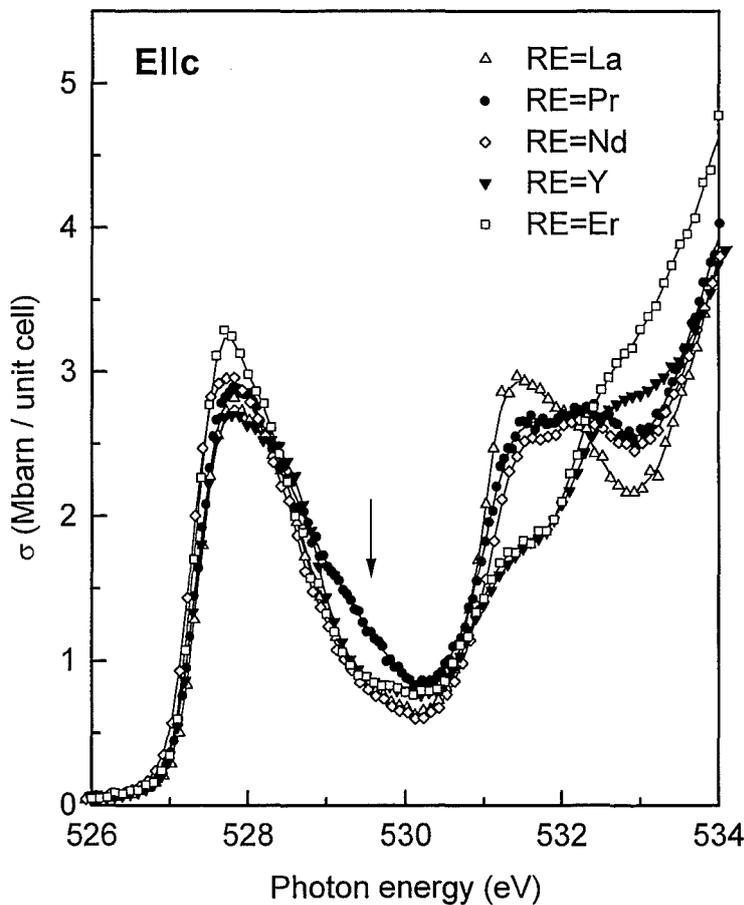


Abbildung 6.26: O-Spektren von  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $RE = La, Pr, Nd, Y$  und  $Er$ ) für  $E||c$ .

Frage nach dem Kippungswinkel der an der FR-Hybridisierung maßgeblich beteiligten  $O2p_\pi$ -Orbitale nochmals aufgegriffen werden. Resümee des vorangegangenen Kapitels war, daß bei strikter Einhaltung der Randbedingung „unveränderte Lochkonzentration am Apexsauerstoff“ für die FR-Zustände nur Kippungswinkel zwischen  $20^\circ$  und  $25^\circ$  in Betracht gezogen werden müssen. Sollte dieses Kriterium allerdings eine Aufweichung um nur  $\pm 0.03$  erfahren, so ist der mögliche Winkelbereich auf  $5^\circ$  bis  $30^\circ$  auszudehnen. Zur Klärung dieses Aspektes ist in Abb. 6.26 das

$E||c$ -Spektrum von  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$  für  $RE = La, Pr, Nd, Er$  und  $Y$  abgebildet.

Anhand dieser Abbildung ist deutlich zu erkennen, wie die integralen Intensitäten der sogenannten „Prepeaks“, also der ersten im Spektrum auftretenden Strukturen, durchaus geringfügigen Abweichungen voneinander unterliegen. Da dabei kein allgemeiner Trend (beispielsweise eine Abhängigkeit vom  $RE$ -Radius oder dergleichen) zu verzeichnen ist, zeigt sich, daß die im Kapitel 6.2 unter Zugrundelegung von optischen [62] bzw. NMR/NQR-Daten [77,80,98,99] getroffene Randbedingung nach einem völlig unveränderten Lochgehalt am Apexsauerstoff zu eng gefaßt wurde. Konsequenterweise ist der mögliche Bereich der Neigungswinkel, entsprechend einer Abweichungen von der mittleren Apex-Lochkonzentration  $0.27 \pm 0.03$ , auf einen Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $30^\circ$  zu erweitern. Des weiteren ist Abb. 6.26 zu entnehmen, daß im Bereich  $529 - 530$  eV (mit Pfeil gekennzeichnet) lediglich das  $E||c$ -Spektrum von  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  diejenigen der restlichen Seltenen-Erd-Substitutionen überragt. Letztere Beobachtung deutet somit zwar sehr stark auf außerplanare Anteile der  $O2p_\pi$ -Orbitale und damit der FR-Zustände hin, jedoch sind diese Orbitale dann nur um einen kleinen Beitrag von einigen wenigen Grad aus der  $CuO_2$ -Ebene herausgekippt. Eine numerische Abschätzung mit Hilfe der Intensität dieser Schulter liefert für den Kippungswinkel der FR-Zustände eine Obergrenze von  $10^\circ$ . Faßt man nun diese beiden Randbedingungen, die sich anhand der hier gezeigten  $REBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Serie ergeben, zusammen, so muß der für FR-Zustände verträgliche Bereich für die Kippungswinkel der  $O2p_\pi$ -Orbitale auf  $5^\circ \leq \gamma \leq 10^\circ$  eingegrenzt werden.

Aufgrund der Resultate des Kapitels 6.2 haben sowohl Liechtenstein und Mazin [103] wie auch Fehrenbacher und Rice [104] ihre jeweiligen Modelle neu überdacht und teilweise auch modifiziert. Ihre jüngsten Resultate sind nun in völliger Konsistenz zu den Ergebnissen des vorliegenden Kapitels, d. h., die aktuellen Modellvorstellungen konvergieren in Richtung von FR-Zuständen, die einen geringen außerplanaren Anteil aufweisen und damit deutlich von der ursprünglich vorgeschlagenen  $45^\circ$ -Kippung der  $O2p_\pi$ -Orbitale abweichen. Die dabei errechneten Lochzahlen stimmen mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Abschätzungen [105] sehr gut überein.

### 6.3.2 $Cu2p$ -Absorptionskanten

Um weitere Informationen über den Charakter der entscheidenden Bänder an der Fermikante ableiten zu können, sollen jetzt – ergänzend zu den bereits diskutierten  $O1s$ -Kanten – die Absorptionskanten der möglichen Hybridisierungspartner des Ebenen-

sauerstoffs ins Visier genommen werden. Nach den Aussagen des vorigen Kapitels sollte es sich dabei, mit Ausnahme von  $RE = Pr$ , vornehmlich um  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}$ -Zustände handeln. Insbesondere bei  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  wären allerdings mehrheitlich  $Pr4f$ -Orbitale als Hybridisierungspartner des Ebenensauerstoff zu erwarten. Zusätzlich zu den  $Cu2p$ - sollten demzufolge für diese Substanz auch die  $Pr3d$ -Kanten näher betrachtet werden. Unglücklicherweise stellt sich jedoch heraus, daß die  $CuL_{III}$ - und die  $PrM_V$ -Kanten sowie die  $CuL_{II}$ - und die  $PrM_{IV}$ -Kanten jeweils zusammenfallen. Da für den Fall eines solchen Absorptionskanten-Paares die beiden Kanten nicht mehr korrekt voneinander separiert werden können, ist eine genauere Analyse der unbesetzten Zustände im zugehörigen Energiebereich äußerst schwierig. Darüber hinaus macht Formel (5.6) eine exakte Korrektur der Selbstabsorptions- und Sättigungseffekte und damit eine Bestimmung von  $\mu_{Cu}(E)$  bzw.  $\mu_{Pr}(E)$  weitgehend unmöglich: Auf der linken Seite von Gl. (5.6) steht dabei die experimentell meßbare Gesamtintensität beider Kanten; auf der rechten tritt an die Stelle des Produktes  $\varepsilon_{auf} \cdot \mu_{auf}(E)$  der Term  $\varepsilon_{Cu} \cdot \mu_{Cu}(E) + \varepsilon_{Pr} \cdot \mu_{Pr}(E)$ , in dem sich mit  $\mu_{Cu}(E)$  und  $\mu_{Pr}(E)$  zwei Unbekannte verbergen. Da sich die Meßgröße „zusammengesetzte“ Gesamtintensität  $I_g(E)$  nicht in die Anteile  $I_g(E) = I_{Cu}(E) + I_{Pr}(E)$  zerlegen läßt, kann eine Korrektur der Selbstabsorptions- und Sättigungseffekte nur näherungsweise durchgeführt werden, und die Anteile  $\mu_{Cu}(E)$  sowie  $\mu_{Pr}(E)$  können nicht direkt bestimmt werden. Gleichung (5.6) gestattet jedoch eine Selbstabsorptionskorrektur hinsichtlich einer der beiden Kanten (z. B.  $Cu2p_{3/2}$ ) und eine Normierung auf den atomaren Absorptionskoeffizienten des dieser Kante zugrunde liegenden chemischen Elementes (z. B. Cu); die Strukturen der zweiten Absorptionskante werden dabei so behandelt, als ob sie durch das gleiche chemische Element (also wiederum Cu und nicht Pr) hervorgerufen würden. Für den vorliegenden Fall wurde die  $Cu2p_{3/2}$ -Kante gewählt, da hierdurch eine korrekte Abschätzung zumindest für die unbesetzten Anteile der  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale möglich wird. Dementsprechend wird die gemessene Gesamtintensität  $I_g(E)$  wie eine „konventionelle“ Cu-Kante korrigiert und der Beitrag  $\mu_{Pr}(E)$  an der gesamten Absorption wird in Gl. (5.6) lediglich mit Hilfe des Hintergrundterms  $\mu_{bac}(E)$  erfaßt. In Abb. 6.27 werden zunächst erst einmal die Fälle für  $RE = Y, Er, La$  und  $Nd$  einander gegenübergestellt, ehe dann in Abb. 6.28 ein Vergleich des Sonderfalles  $RE = Pr$  mit dem zu den Fällen  $RE = Y, Er, La$  identischen Cu-Spektren des  $NdBa_2Cu_3O_{6.91}$  erfolgt.

Abbildung 6.27 kann dabei sofort entnommen werden, daß die  $E||a$ - wie auch  $E||c$ -Spektren der sauerstoffreichen und der sauerstoffarmen Proben unabhängig vom  $RE$ -Atom auf dem Seltene-Erd-Platz einen jeweils identischen Verlauf auf-

weisen.<sup>17</sup> Mit anderen Worten, die Ersetzung des Y durch die Seltenen Erden La, Nd oder Er bewirkt (siehe dazu auch die  $O1s$ -Kanten der Abbildungen 6.22 – 6.26) keinerlei Veränderung innerhalb der  $Cu(2)3d_{x^2-y^2}-O(2,3)2p_{\sigma}$ -Hybridisierung der Ebenen und der  $Cu(1)3d_{3z^2-r^2}-O(1,4)2p_{\sigma}$ -Hybridisierung der Kette, womit die im Kap. 6.1 (S. 63) getroffenen Aussagen auf die Spektren der Abb. 6.27 übertragen werden können. Optische Messungen an einer  $REBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Serie führen zu einer entsprechenden Interpretation [106].

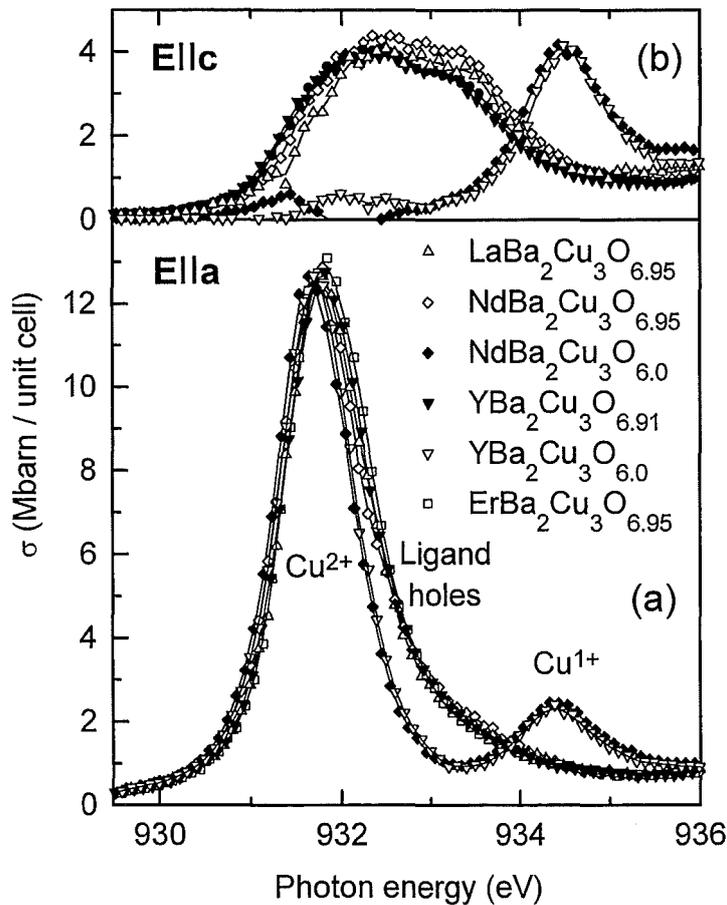


Abbildung 6.27:  $E||a$ - (a) und  $E||c$ -Spektren (b) der  $Cu2p$ -Kanten von  $REBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $RE = Y, La, Nd, Er$ ).

Vergleicht man hingegen in Abb. 6.28(a) die planaren  $NdBa_2Cu_3O_{7-y}$ - und  $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Spektren miteinander, so sind sehr deutliche Unterschiede festzustellen. Dies hängt, wie weiter oben bereits angeschnitten, in erster Linie damit zusammen, daß im Falle von  $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$  die  $Pr3d_{5/2}$ - und die  $Cu2p_{3/2}$ -Kanten energetisch zusammenfallen. Da für die sauerstoffarme  $NdBa_2Cu_3O_{6.0}$ -Probe im

<sup>17</sup>Die geringen Unterschiede in den diversen Spektren sind hierbei auf statistische Unsicherheiten in den Intensitäten zurückzuführen.

$E||c$ -Spektrum der Abb. 6.28(b) allerdings keine unbesetzten Cu-Zustände unterhalb des  $Cu(1)^{1+}$ -Peaks beobachtet werden, kann mit Hilfe des  $PrBa_2Cu_3O_{6.0}$ -Spektrums der Beitrag der nahezu „isotropen“  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbitale isoliert werden. Der  $Pr4f^2$ -Konfiguration des trivalenten Pr-Ions entsprechend, kann die Fläche unter dieser Kurve dann vier der zwölf intrinsischen Löcher des  $Pr^{3+}$ -Zustandes

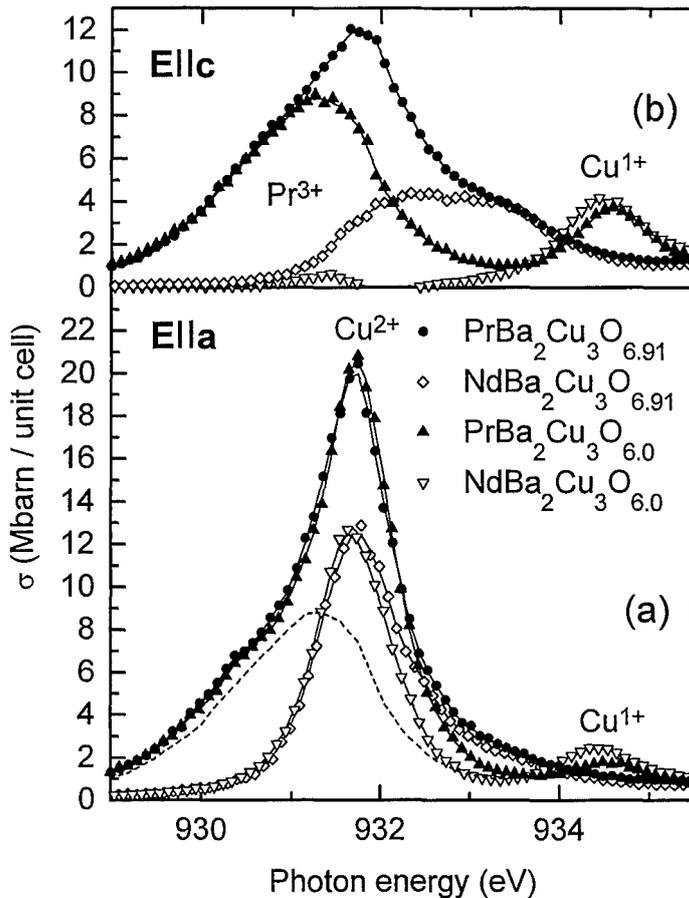


Abbildung 6.28:  $E||a$ - (a) und  $E||c$ -Spektren (b) der  $Cu2p$ -Kanten von  $REBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $RE = Pr, Nd$ ;  $y = 1.0, 0.09$ ). Der „isotrope“  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}$ -Beitrag ist in (a) gestrichelt mit eingezeichnet.

zugeordnet werden. Ferner läßt sich mit Hilfe der drei weiteren in Abb. 6.28(b) dargestellten Spektren zeigen, daß das  $E||c$ -Spektrum von  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  additiv aus den beiden anderen Spektren und damit aus der Summation der Teilbeiträge der  $Pr4f^2$ -Konfiguration (des  $PrBa_2Cu_3O_{6.0}$ ) und der  $Cu(1)3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale (z. B. des  $NdBa_2Cu_3O_{6.91}$ ) zusammengesetzt ist.<sup>18</sup> Entsprechend kann gezeigt werden, daß das  $E||a$ -Spektrum von  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  ( $PrBa_2Cu_3O_{6.0}$ ) in Abb. 6.28(a) mittels

<sup>18</sup>Anm.: Eine Differenz in der Lochbesetzung der  $Pr4f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbitale von  $\approx 0.2$  zwischen  $PrBa_2Cu_3O_{6.91}$  und  $PrBa_2Cu_3O_{6.0}$  – wie sie von den Resultaten der  $O1s$ -Kante abgeleitet wurde – ist bei einer Normierung auf die zwölf intrinsischen Löcher der  $PrM_V$ -Kante als insignifikant zu erachten (2 %-Effekt) und kann daher experimentell an dieser Kante nicht beobachtet werden.

der Summe der gestrichelt eingezeichneten „isotropen“ Beiträge der  $\text{Pr}4f_z(x^2-y^2)$ -Orbitale aus Abb. 6.28(b) und der planaren  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}$ -Zustände, wie man sie beispielsweise vom  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  ( $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ ) erhält, simulierbar ist. Ferner läßt sich in Abb. 6.28(a) feststellen, daß die Spektren der sauerstoffdotierten Proben im Falle von  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  und  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  gegenüber ihren undotierten Referenzsubstanzen zusätzliches spektrales Gewicht an der hochenergetischen Flanke des  $\text{Cu}^{2+}$ -Peaks aufweisen. Für  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$   $\text{RE} \neq \text{Pr}$  ist diese zusätzliche Intensität eindeutig den Lochzuständen am Sauerstoffliganden zuzuordnen, die aufgrund einer ausgeprägten  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}-\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Hybridisierung auch an der  $\text{Cu}2p$ -Kante beobachtet werden (siehe dazu auch Kap. 6.1). Für  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  ergibt sich jedoch ein weitaus komplizierteres Bild: Wie weiter oben bereits erläutert, gestattet die Überlagerung der beiden Kanten eine exakte Selbstabsorptionskorrektur und Normierung lediglich hinsichtlich einer der beiden Kanten. Vor einer Überinterpretation der kleinen Schulter an der hochenergetischen Flanke des zusammengesetzten  $\text{Pr}3d/\text{Cu}2p$ -Kantenpaares muß daher aufgrund der unzureichenden Korrektur dieser zusammengesetzten Struktur und dem damit verbundenen Fehler in den Pr-Intensitäten ausdrücklich gewarnt werden. Darüber hinaus ergibt sich für die Deutung dieser Schulter die Schwierigkeit, daß in diesem Energiebereich nicht nur die von  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  her bekannten Löcher am O-Liganden beobachtet werden (siehe Abb. 6.27), sondern zusätzlich auch Strukturen bedingt durch  $\text{Pr}^{4+}$  bzw. durch eine  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}-\text{Pr}4f_z(x^2-y^2)$ -Hybridisierung – wie sie etwa durch die Referenzen [107,108] nahegelegt wird – auftreten können.

## 6.4 Die Ca-Dotierung von $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

Wie in den vorhergehenden Kapiteln erörtert, wird in  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $RE \neq Pr$ ) die Zahl der Ladungsträger in den  $CuO_2$ -Ebenen durch den Besetzungs- und Ordnungsgrad auf dem O(1)-Platz der eindimensionalen  $CuO_3$ -Ketten und damit durch die lokale Koordinationszahl des Cu(1)-Platzes festgesetzt. Die Anzahl an freien Ladungsträgern in den Ebenen bleibt damit weitgehend unbeeinflusst von den  $Ba^{2+}$ - sowie den  $RE^{3+}$ -Ionen. Letztere sind im wesentlichen für die Kompensation des Ladungsaustauschs verantwortlich und fungieren als Stabilisatoren der Substanz. Vom Ladungstransferisolator  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$  ausgehend, kann daher durch Erhöhung des O-Gehaltes die Zahl der planaren Ladungsträger sukzessive erhöht werden, ehe die Substanz für  $y \approx 0.6$  einen strukturellen Phasenübergang von tetragonal zu orthorhombisch durchläuft. Für O-Gehalte von  $y \approx 0.06$  erreicht die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$  schließlich ihren maximalen Wert von 93 K und fällt für O-Gehalte jenseits von 6.94, wenn der sogenannte Überdotierungsbereich erreicht wird, wiederum ab [109]. Da im System  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  jedoch der höchste erreichbare O-Gehalt 7.0 beträgt, fällt die maximal erreichbare Überdotierung der  $CuO_2$ -Ebenen im Vergleich zum System  $La_{2-x}Sr_xCu_2O_{4+\delta}$  [110] oder  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  [111] relativ spärlich aus, so daß ein Absinken des  $T_c/T_c^{max}$ -Wertes kaum nachweisbar ist.

Mittels der (teilweisen) Ersetzung des trivalenten Y durch divalente Erdalkalimetalle, wie beispielsweise Ca, verfügt man über einen zur O-Dotierung alternativen Dotierungmechanismus. Im Gegensatz zur O-Dotierung (siehe dazu auch die Ausführungen auf S. 60), kann mittels der Ersetzung von  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  eine Dotierung der  $CuO_2$ -Ebenen erzielt werden, ohne dabei die Koordinationszahl des Cu(1)-Platzes zu verändern. Da nun aber, wie auf S. 60 bereits näher ausgeführt, der Dotierungsgrad des  $Cu(1)3d_{y^2-z^2}-O(1)2p_y-O(4)2p_z$ -Kettenbandes gerade durch die Koordination des Cu(1)-Platzes festgesetzt wird, ist anzunehmen, daß sich die Ersetzung des Y durch Ca in erster Linie in einer Loch-Dotierung der beiden  $CuO_2$ -Ebenen äußert, während die Ladungsbilanz der  $CuO_3$ -Ketten von dieser Substitution im wesentlichen unbeeinflusst bleiben sollte. In diesem Sinne könnte sauerstoffdefizitäres  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  eine Ausnahme unter den  $p$ -dotierten Hochtemperatursupraleitern darstellen, da die Lochkonzentration in den Ebenen dieser Systeme üblicherweise nicht erhöht werden kann, ohne gleichzeitig Lochzustände an den Apex<sup>19</sup> zu dotieren oder den (chemischen) Druck innerhalb dieser Systeme entschei-

<sup>19</sup>Die Notation Apex ist hierbei ganz allgemein gefaßt und bezeichnet unabhängig vom chemischen Element auf dieser Position lediglich die Spitze der Cu-O-Pyramiden oder -Oktaeder.

dend zu ändern. Darüberhinaus ist mit Hilfe solcher  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Kristalle der überdotierte Bereich leicht zugänglich, wenn diese Proben sauerstoffbeladen werden. Durch den Vergleich dieser beiden unterschiedlichen Dotierungsmöglichkeiten sind interessante Rückschlüsse über die Dotierungseigenschaften der  $CuO_3$ -Ketten-Einheit möglich. Insbesondere steht dabei die Frage im Vordergrund, inwieweit die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c^{max}$  von optimal dotierten Hochtemperatursupraleitern mit der Lochkonzentration am Apex korreliert ist [112]. Eine Antwort darauf wird bislang in erster Linie durch die Ausgangshypothesen der verschiedenen Modellansätze [36,38–40,42] vorgegeben. Ein- und Drei-Band-Hubbardmodelle [36,38] implizieren dabei, daß für die Physik der Hochtemperatursupraleitung lediglich die  $CuO_2$ -Ebenen Relevanz besitzen (siehe dazu auch Kapitel 3.2). Darüberhinaus wurde von Tallon *et al.* mittels einer „bond valence sums“-Methode eine *universelle* Parabel gefunden, mittels derer für alle Hochtemperatursupraleiter die  $T_c/T_c^{max}$ -Werte durch die planaren Lochkonzentrationen festgelegt werden [113]. Der Scheitel der in Abb. 6.29 dargestellten Parabel befindet sich dabei für alle Kuprate bei  $\approx$

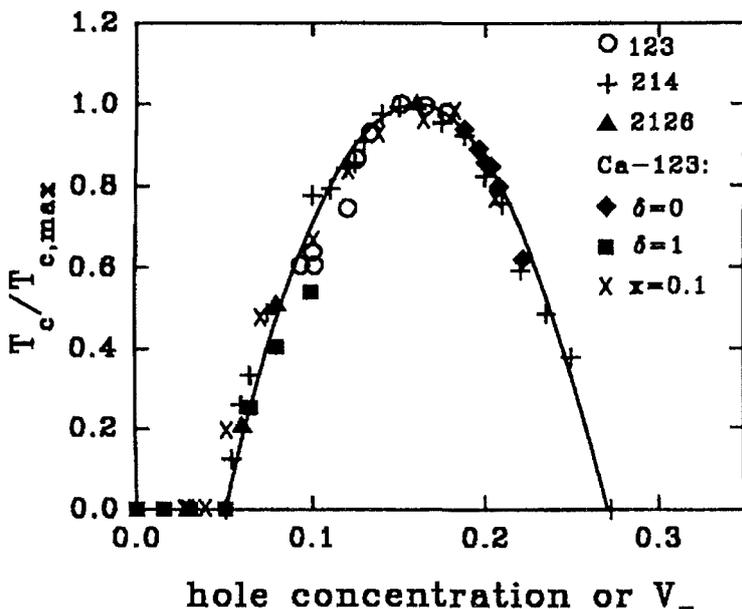


Abbildung 6.29: „Universeller“ Zusammenhang zwischen planarer Lochkonzentration und  $T_c/T_c^{max}$  (nach Tallon *et al.* [113]).

0.16 Löchern pro Ebene. Cluster-Rechnungen von Fujimori *et al.* [117] bzw. von Ohta *et al.* [41] oder Fünf-Band-Hubbardmodelle von Feiner *et al.* [39] lassen im Gegensatz dazu auf einen entscheidenden Einfluß des Apex hinsichtlich der Stabilität des ZR-Zustandes und dem damit verbundenen  $T_c^{max}$  schließen. Die von Parker *et al.* [114], Tanahashi *et al.* [115] sowie Miceli *et al.* [116] gemessene druckabhängige  $T_c$ -Anhebung an optimal- und sogar an überdotierten Kristallen scheinen das

Resultat der Cluster- und Fünf-Band-Hubbard-Rechnung eindeutig zu bestätigen.<sup>20</sup> Experimentelle Beobachtungen zu dieser Fragestellung speziell am System  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  könnte daher zur Entscheidung, ob und in welchem Maße das Einbeziehen der Apexposition bzw. der damit verbundenen Hüpfparameter  $t'_{pp}$  und  $t'_{pd}$  zwischen den planaren  $O2p$ - und  $Cu3d$ -Zuständen und den  $p_z$ -Orbitalen des Apex für Bandstrukturrechnungen [39] wichtig ist, äußerst hilfreich sein und möglicherweise neue Ansätze hinsichtlich des der HTSL zugrundeliegenden Mechanismus motivieren.

Es sollen zunächst wieder erst einmal im Kap. 6.4.1 die Sauerstoffkanten interpretiert werden, ehe dann mit Hilfe der Kupferkanten im Kap. 6.4.2 die  $Cu3d_{x^2-y^2}$ - $O2p_\sigma$ -Hybridisierung auf Veränderungen hin überprüft wird.

#### 6.4.1 $O1s$ -Absorptionskanten

In Abb. 6.30 werden die  $O1s$ - $E||a$ -Spektren von sauerstoffarmen ( $y = 1.0$ ) Proben, die Ca-Konzentrationen von 0.03, 0.12 bzw. 0.23 besitzen mit undotiertem  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$  und unterdotiertem  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  verglichen. Da das Spektrum der

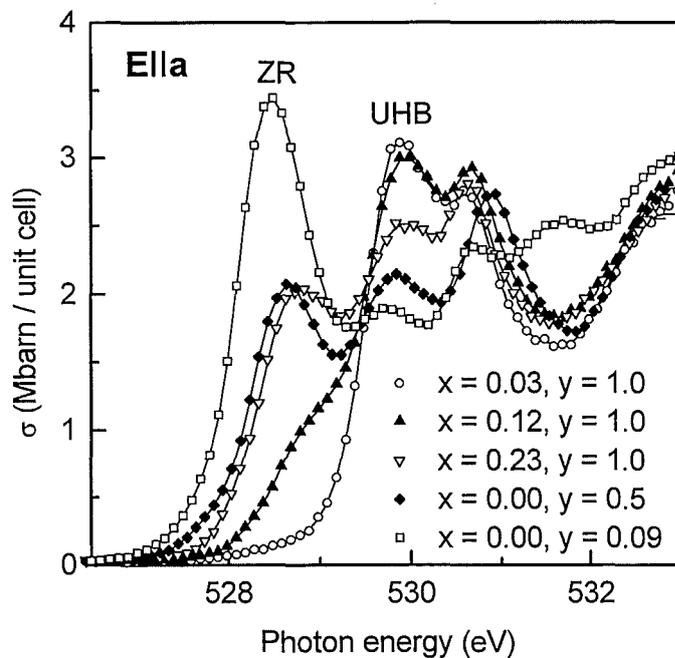


Abbildung 6.30:  $E||a$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  für diverse Ca- und O-Konzentrationen.

<sup>20</sup> Anm.: Trotz der druckabhängigen  $T_c$ -Erhöhung wird in diesen Arbeiten kein Zuwachs in der planaren Ladungsträgerkonzentration verzeichnet.

mit 3 % Ca-dotierten Probe von dem der undotierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  nicht zu unterscheiden ist, wurde letzteres der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet. Als Orientierungshilfe für die energetische Lage der ZR-Zustände ist dafür aber das Spektrum von optimal dotiertem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  zusätzlich abgebildet. In Abb. 6.30 ist dabei zu erkennen, wie mit zunehmendem Ca-Gehalt die Intensität des oberen Hubbard-Bandes (UHB) bei etwa 530 eV deutlich reduziert wird und dafür die Intensität der ZR-Zustände bei ca. 528.5 eV herauswächst. Dies bedeutet, daß einerseits Lochzustände an der Fermikante erzeugt werden, andererseits ein Transfer spektralen Gewichts vom UHB zum ZR-Zustand stattfindet. Speziell dem Vergleich von  $\text{Y}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  kann dabei entnommen werden, daß die Erzeugung von Lochzuständen im ZR-Zustand wie auch der Transfer spektralen Gewichts für die Ca-Dotierung in einer völlig analogen Weise geschieht wie im Falle der O-Dotierung (siehe dazu auch Kap. 6.1). Darüberhinaus sind die Intensitäten dieser beiden Proben und damit die Anzahl der an der Fermikante erzeugten unbesetzten Zustände nahezu identisch. Anders ausgedrückt, eine 23 %-ige Ca-Dotierung führt zur (nahezu) gleichen Anzahl an Löchern in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wie eine Erhöhung des O-Gehaltes von 6.0 auf 6.5.

Die gleiche Tendenz wird auch für Ca-dotierte Proben mit höheren O-Gehalten beobachtet. In Abb. 6.31 sind dementsprechend ergänzend zur Abb. 6.30 die Spektren von Kristallen mit weiteren O- und Ca-Dotierungsgraden dargestellt. Als Orientierungshilfe für die Höhe der Intensitäten und der energetischen Lage des ZR- bzw. UHB-Bandes dienen dabei einmal mehr die Spektren von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ . Der Vergleich von  $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  weist wiederum eine Erhöhung der Lochkonzentration bei  $E_F$  mit Ca-Dotierung aus. Gleichermaßen beobachtet man im Spektrum von  $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  gegenüber dem von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  einen Anstieg der Intensität und damit der Lochzustände an der Fermikante. Insbesondere kann Abb. 6.31 entnommen werden, daß die planaren Spektren von  $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$  nahezu identisch sind. Mit anderen Worten heißt dies, die aufgrund der geringeren O-Gehaltes abgesenkte Anzahl an freien Ladungsträgern in den Ebenen kann mittels einer geeigneten Erhöhung der Ca-Konzentration gerade wieder kompensiert werden und man erhält somit trotz unterschiedlicher Dotierungsmechanismen für diese beiden Substanzen einen identischen Dotierungsgrad und damit gleiche Lochkonzentration für die Ebenen. Zusammenfassend kann anhand der  $\mathbf{E}||a$ -Spektren festgehalten werden, daß die Ca-Dotierung unabhängig vom O-Gehalt der Proben in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen Lochzustände bei  $E_F$  erzeugt. Es sei bereits hier darauf hingewiesen, daß diese Inter-

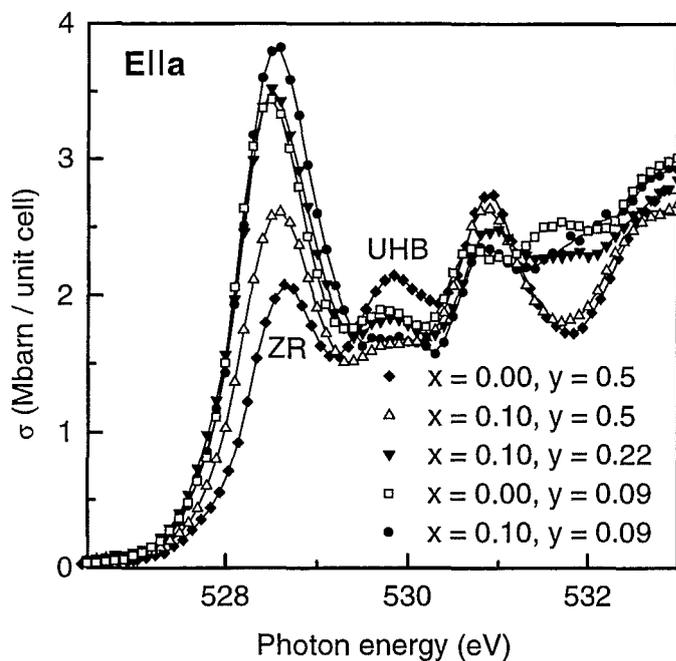


Abbildung 6.31:  $E||a$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  für weitere Ca- und O-Dotierungsgrade.

pretation durch die Resultate der  $Cu2p_{3/2}$ -Kanten des Kap. 6.4.2 gestützt wird, d. h. an eben jener Kante keine Veränderung festzustellen ist und damit eine möglich Hybridisierung der  $O2p$ -Orbitale mit den Zuständen des Ca ausgeschlossen werden kann.

Da bislang keine Klarheit darüber besteht, ob bei anwachsender Ca-Konzentration Lochzustände auch in der  $CuO_3$ -Ketteneinheit erzeugt werden, soll im folgenden der Einfluß der Ca-Dotierung auf die außerplanaren Bauelemente der Elementarzelle überprüft werden. Es seien hierbei zunächst erst einmal die  $E||c$ -Spektren der Abb. 6.32 betrachtet, welche die dotierungsabhängige Lochkonzentration des  $O(4)$ -Apexsauerstoffs widerspiegeln. Für sauerstoffarme Kristalle ( $y = 1.0$ ) beobachtet man hierbei ungeachtet der Ca-Konzentration ( $x = 0.03, 0.12, 0.23$ ) keine unbesetzten Zustände an der Fermikante. Sobald nun aber der O-Gehalt dieser Kristalle durch Sauerstoffbeladung angehoben wird ( $y < 1.0$ ), sieht man wie mit zunehmendem O-Gehalt die Strukturen an der Fermikante immer stärker herauswachsen und damit in Abhängigkeit vom O-Gehalt Lochzustände an den  $O(4)$ -Apexsauerstoff dotiert werden. Es ist dabei auffällig, daß – wie bereits für die sauerstoffarmen Proben zu sehen war – Kristalle mit gleichem O-Gehalt trotz unterschiedlicher Ca-Dotierung zu nahezu identischen Spektren führen.<sup>21</sup> Dieser Sach-

<sup>21</sup>Es sei hier angemerkt, daß der O-Gehalt der hier untersuchten Kristalle wiederum mit Hilfe von Neutronenmessungen bestimmt wurde. Darüber hinaus kann man anhand der Ähnlichkeit der

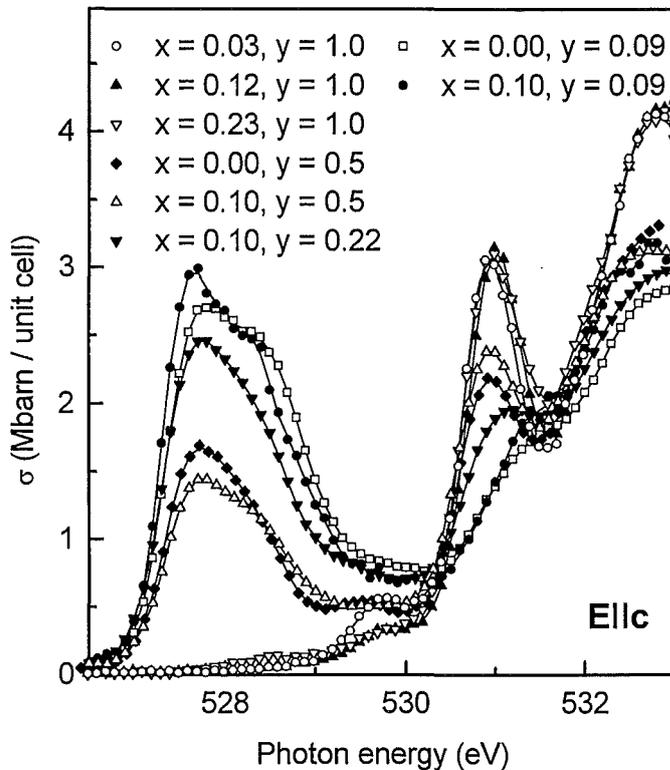


Abbildung 6.32:  $E||c$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  für verschiedene Ca- und O-Dotierungsgrade.

verhält wird durch den Vergleich von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  oder  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  deutlich widerspiegelt. Dementsprechend kann also ein wesentlicher Einfluß der Ca-Dotierung auf die Lochdotierung des O(4)-Apexsauerstoffs ausgeschlossen werden. Eine weitere markante Struktur wird für alle Spektren bei  $\approx 531$  eV beobachtet. Wie bereits im Kap. 6.1 erläutert, wird diese Struktur Übergängen innerhalb der O(4)-Cu(1)-O(4)-Hantelkonfiguration zugeordnet und ist daher für sauerstoff-defizitäre Proben sehr viel stärker ausgeprägt als für sauerstoffdotierte. Anhebung des O-Gehaltes bewirkt dann eine Änderung der Cu(1)-Koordination (siehe dazu auch Kap. 2.1) und die damit verbundene Erweiterung der Hanteln zu Rauten. Dementsprechend wird in Abb. 6.32 eine Abnahme der Intensität dieser Struktur festgestellt. Wiederum zeigt sich, daß die Ca-Dotierung die Intensität dieser Struktur nicht beeinflusst.

Mit Hilfe der Abb. 6.33 soll nun der Einfluß der Ca-Dotierung auf den O(1)-Kettensauerstoffplatz überprüft werden. Auch hier läßt sich wieder feststellen, daß

Spektren von Proben mit O-Gehalt 6.5 in den Abb.'en 6.32 und 6.33 feststellen, daß diese eine sehr ähnliche Ordnung für den O(1)-Platz der  $CuO_3$ -Kette besitzen.

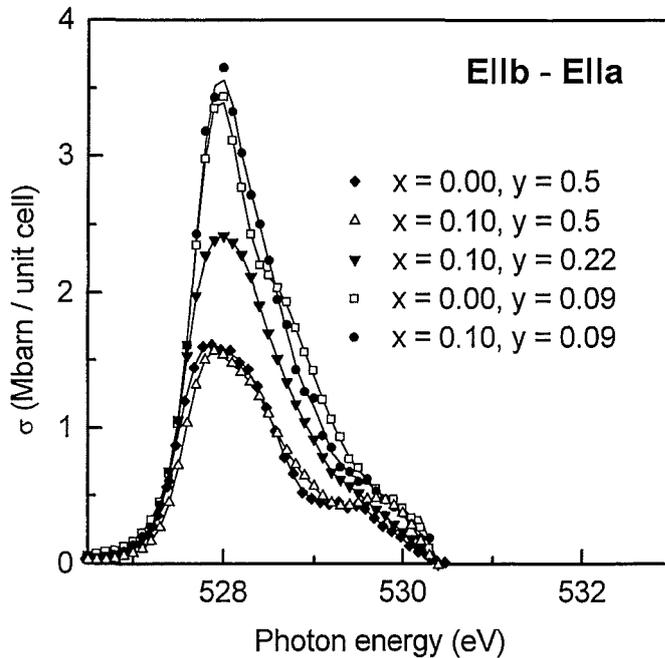


Abbildung 6.33: Differenzspektren  $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$  von  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  für verschiedene Ca- und O-Dotierungsgrade.

die Kristalle mit gleichem O-Gehalt<sup>22</sup> –  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  bzw.  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  – unabhängig vom Ca-Gehalt im wesentlichen identische Intensitäten und damit identische Lochdotierung des O(1)-Platzes aufweisen. Wie bereits aus Abb. 6.32 geht auch aus Abb. 6.33 hervor, daß die Lochkonzentration der  $CuO_3$ -Ketteneinheit lediglich mit Hilfe der O-Gehaltes variiert werden kann und sich die Ca-Dotierung ausschließlich auf die  $CuO_2$ -Ebenen auswirkt (siehe dazu ergänzend auch die Abbn. 6.30 und 6.31).

Nach dieser qualitativen Erörterung der  $\mathbf{E}||a-$ ,  $\mathbf{E}||b-$  und  $\mathbf{E}||c-$ Spektren soll zur weiteren Diskussion der elektronischen Struktur nun mittels der Intensität unter den sogenannten „Pre-Peaks“ die Zahl der unbesetzten Zustände bei  $E_F$  für die verschiedenen strukturellen Bauelemente quantifiziert werden (siehe dazu auch Kap. 6.1). Die mittels der entsprechenden  $\mathbf{E}||a-$ ,  $\mathbf{E}||c-$  und  $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ -Spektren abgeleiteten Werte sind in Tabelle 6.4 zusammen mit den zugehörigen Sprungtemperaturen aufgelistet. Der Vergleich der ersten drei Proben – alle drei besitzen einen O-Gehalt von 6.0 – illustriert noch einmal klar die Beobachtung, daß die Ladungsträger, die infolge der Ca-Dotierung in das System eingebracht werden, in die beiden  $CuO_2$ -Ebenen

<sup>22</sup>Da Kristalle mit O-Gehalten kleiner als 6.5 nicht entzwillingt werden können, kann für diese der O(1)-Beitrag nicht isoliert werden. Insbesondere ist für Kristalle mit O-Gehalt 6.0 der O(1)-Platz nicht besetzt und somit auch durch Anhebung des Ca-Gehaltes nicht dotierbar.

	$2 \cdot n_{plane}$	$n_{apex}$	$n_{chain}$	$T_c$ (K)
$Y_{0.97}Ca_{0.03}Ba_2Cu_3O_{6.0}$	0.00	0.00	0.00	0 (< 4.2)
$Y_{0.88}Ca_{0.12}Ba_2Cu_3O_{6.0}$	0.10	0.00	0.00	0 (< 4.2)
$Y_{0.77}Ca_{0.23}Ba_2Cu_3O_{6.0}$	0.22	0.00	0.00	0 (< 4.2)
$YBa_2Cu_3O_{6.5}$	0.22	0.13	0.12	55
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$	0.32	0.12	0.12	60
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.78}$	0.41	0.21	0.18	82
$YBa_2Cu_3O_{6.91}$	0.40	0.27	0.24	92
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.91}$	0.49	0.26	0.23	78

Tabelle 6.4: Verteilung der Lochzustände in  $(Y,Ca)BCO$ . Die Beiträge  $n_{plane}$ ,  $n_{apex}$  und  $n_{chain}$  entsprechen dabei der Fläche unter den Pre-Peaks der  $E||a-$ ,  $E||c-$  und  $E||b - E||a-$

Spektren. Mittels der O-Dotierung erhöht man  $n_{plane}$ ,  $n_{apex}$  und  $n_{chain}$ , die Ca-Dotierung wirkt sich dagegen nur auf  $n_{plane}$  aus.  $T_c$  erhöht sich dabei immer nur dann, wenn für  $n_{plane} = const.$  ( $\neq 0$ )  $n_{apex}$  bzw.  $n_{chain}$  gesteigert wird.  $T_c$  ändert sich jedoch nicht wesentlich, wenn bei konstanter Lochkonzentration der Kette ( $n_{apex}$  und/oder  $n_{chain}$ ) diejenige der Ebenen erhöht wird. Der Fehler der angegebenen Werte für die Lochzahlen beträgt  $\pm 0.03$ .

dotiert werden und keine Lochzustände in dem Gesamtkomplex  $CuO_3$ -Ketteneinheit erzeugt werden. Für Kristalle mit O-Gehalt 6.0 kommt diese Tendenz bei der Lochdotierung allerdings nicht unerwartet, da der O(1)-Kettensauerstoffplatz unbesetzt ist: Zum einen sind deswegen direkt an den O(1)-Platz ohnehin keine Lochzustände dotierbar. Zum anderen dürfte die Dotierung des O(4)-Apexsauerstoffes für O-defizitäre Proben deutlich schwieriger sein, da der Cu(1)-Platz dann nur zweifach koordiniert ist und die Ausbildung eines  $O(4)2p_z-Cu(1)3d_{y^2-z^2}-O(1)2p_y$ -Kettenbandes somit nicht möglich ist. Darüber hinaus dürften die Unterschiede in den Madelungpotentialen des O(4)-Apexplatzes zwischen O-dotierten Kristallen (bei denen der O(1)-Platz besetzt ist) und Kristallen ohne O-Dotierung (bei denen der O(1)-Platz unbesetzt ist) für eine erschwerte Lochdotierung des Apex sorgen. Interessanterweise stellt man jedoch für höhere O-Gehalte den exakt gleichen Trend fest. Vergleicht man hierzu beispielsweise die Werte für  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  und  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$  oder die von  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  und  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ , so beobachtet man, daß (im Rahmen der Detektionsgenauigkeit) die gesamten 0.1 von der Ca-Dotierung her zu erwartenden Löcher wiederum auf die beiden  $CuO_2$ -Ebenen verteilt werden, wohingegen die Kette jeweils einen – dem O-Gehalt entsprechenden – identischen Dotierungsgrad aufweisen. D. h. aus Tab. 6.4 geht eindeutig hervor, daß der Dotierungsgrad der  $CuO_3$ -Kette keinem Einfluß der Ca-Dotierung unterliegt, sondern lediglich durch den O-Gehalt des Kristalls festgelegt wird. Dieses Resultat ist im

Einklang mit optischen Reflektivitätsmessungen [118], widerspricht aber eindeutig einem Ca-induzierten Ladungstransfer aus den Ebenen in Richtung zu den Ketten, wie dies in Ref. [119] vorgeschlagen wird.

Nimmt man nun einen Vergleich der Lochkonzentrationen von  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  und  $Y_{0.78}Ca_{0.22}Ba_2Cu_3O_{6.0}$  vor, so stellt man fest, daß diese beiden Proben eine identische Anzahl planarer Ladungsträger ( $2 \cdot n_{plane} = 0.22$ ) besitzen, daß sich die Proben aber sehr deutlich hinsichtlich ihrer supraleitenden Sprungtemperatur ( $T_c = 55$  bzw. 0 K) und hinsichtlich des Kettendotierungsgrades ( $n_{CuO_3} = n_{apex} + n_{chain} = 0.25$  bzw. 0) unterscheiden. Interessanterweise beobachtet man auch hier für höhere O-Konzentrationen denselben Trend: So bewirken die 10 % Unterschied im Ca-Gehalt zwischen  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.5}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  keine Dotierung der  $CuO_3$ -Ketteneinheit und, trotz deutlich unterschiedlicher planarer Ladungsträgeranzahl, auch keine signifikante  $T_c$ -Erhöhung.<sup>23</sup> Ergänzend dazu zeigt der Vergleich von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.78}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ , daß bei konstanter planarer Lochzahl die höhere Dotierung der  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ -Ketteneinheit eine Steigerung im  $T_c$  von 10 K hervorruft; obwohl also beide Kristalle bereits hinsichtlich der  $CuO_2$ -Ebenen optimal dotiert sind, ist das  $T_c$  der Ca-dotierten Probe noch steigerungsfähig, wenn bei optimaler Ebenendotierung die Lochzahl der Kette angehoben wird. Die Vergleiche dieses Absatzes weisen auf ein wichtiges Ergebnis hin: Supraleitung – zumindest im System  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  – scheint nur dann aufzutreten, wenn zusätzlich zur planaren Lochkonzentration Löcher in die  $CuO_3$ -Ketteneinheit dotiert werden. Oder anders ausgedrückt, die supraleitenden Sprungtemperatur  $T_c$  ist nicht nur mit der planaren Lochkonzentration verknüpft, sondern zusätzlich auch mit der Zahl der Ladungsträger in der Kette korreliert, und das Fehlen von Lochzuständen in der Ketteneinheit ist der Supraleitung abträglich. Leider läßt sich für das System  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  mittels NEXAFS nicht bestimmen, ob diese Korrelation mehrheitlich durch den O(4)-Apexsauerstoffplatz oder den O(1)-Kettensauerstoffplatz festgelegt wird, da (wie weiter oben im Zusammenhang mit den O-defizitären Proben bereits diskutiert) Lochzustände am Apex nur dem O(1)-Besetzungsgrad entsprechend erzeugt werden können. Da aber alle  $p$ -dotierten Hochtemperatursupraleiter einen Apexplatz, jedoch nicht immer  $CuO_3$ -Ketten besitzen, liegt die Vermutung nahe, daß die Lochdotierung der Apexposition die ausschlaggebende Information trägt. Wäre letzteres der Fall, so ließen sich obige Aussagen auf die Gesamtheit

<sup>23</sup> Anm.: Im Bereich der Ortho-II-Phase, in dem Ordnungseigenschaften in der  $CuO_3$ -Kette eine entscheidende Rolle auf  $T_c$  ausüben, sollten  $T_c$ -Differenzen  $\sim 5$  K nicht als markant eingestuft werden.

der  $p$ -dotierten Hochtemperatursupraleiter verallgemeinern. Anhand der in dieser Arbeit erzielten Resultate an  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  kann und soll eine solche Verallgemeinerung aber lediglich angesprochen, nicht jedoch als naheliegend oder offensichtlich betrachtet werden.

Anhand des Vergleichs von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  soll nun noch der Einfluß der Ca-Dotierung auf bereits optimal dotierte  $CuO_2$ -Ebenen näher untersucht werden. Wie Tabelle 6.4 entnehmbar, besitzen die beiden Kristalle eine identische Ladungsträgerkonzentration in der  $CuO_3$ -Kette. Aufgrund ihrer Ca-Dotierung besitzt die  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.91}$ -Probe aber  $\approx 0.1$  Löcher mehr in den  $O2p_\sigma$ -Orbitalen der beiden  $CuO_2$ -Ebenen. Da trotz dieser Erhöhung der planaren Lochzahl  $T_c$  abnimmt, ist die Reduktion der supraleitenden Sprungtemperatur von 92 auf 78 K, in Konsistenz mit den Daten aus den Refn. [118,119], eindeutig auf eine sogenannte Überdotierung der  $CuO_2$ -Ebenen zurückzuführen.<sup>24</sup> Hierbei äußert sich somit auch die starke Verknüpfung zwischen planarer Ladungsträgeranzahl und  $T_c$ .

Mittels der in der vorliegenden Arbeit beobachteten Korrelation zwischen der Ladungsträgerkonzentration in der  $CuO_3$ -Kette und  $T_c$  läßt sich dann auch die etwas unerwartete  $T_c^{max}$ -Absenkung für Ca-dotierte Kristalle mit optimal dotierten  $CuO_2$ -Ebenen verstehen: Aus dem Vergleich von  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.91}$  und  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  in Tab. 6.4 geht hervor, daß man im System  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  zum Erhalt von optimal dotierten Ebenen ( $2 \cdot n_{plane} \approx 0.4$ ) die Ca-Dotierung durch eine entsprechende Reduktion des O-Gehaltes der Probe kompensieren muß. Offensichtlich ist diese Kompensation für  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.78}$  durch die Verringerung des O-Gehaltes auf 6.78 sehr gut erfüllt. Gerade wegen dieser O-Reduzierung sind dann aber die  $CuO_3$ -Ketten in einem entsprechend geringeren Maße dotiert. Es befinden sich daher deutlich weniger Löcher am Apex- bzw. Kettensauerstoff, was nach obiger Interpretation dann die Absenkung von  $T_c^{max}$  impliziert. Zwei weitere, alternative Erklärung zur  $T_c^{max}$ -Absenkung können mit Hilfe der dieser Arbeit zugrunde liegenden Daten widerlegt werden:

- Eine Lokalisierung der Ladungsträger infolge einer Hybridisierung der  $O2p_\pi$ -Orbitale, wie sie in den Kapn. 6.2 und 6.3 dargelegt wurde, kann mit Hilfe der

---

<sup>24</sup>Charakteristisch für eine solche „Überdotierung“ ist, daß bei einer Erhöhung der planaren Ladungsträgerkonzentration die Leifähigkeit des Kristalls erwartungsgemäß verbessert wird, die supraleitenden Sprungtemperatur  $T_c$  aber trotz besserer metalischer Eigenschaften abgesenkt wird. Über den dieser  $T_c$ -Absenkung zugrundeliegenden Mechanismus ist bislang allerdings noch kein Konsens in Aussicht. Vielfach diskutiert werden in diesem Zusammenhang antiferromagnetische Spinfuktuationen (siehe dazu auch Kap. 6.5).

Cu $2p$ -Kanten des folgenden Abschnitts ausgeschlossen werden.

- Wird die Sprungtemperatur  $T_c$  über dem O-Gehalt aufgetragen, so zeigt sich, daß sich die  $T_c$ -Werte der Ca-dotierten Proben erst ab O-Gehalten ( $7 - y$ ) größer  $\approx 6.7$  deutlich unterhalb der  $T_c$ -Werte des  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  befinden. Für O-Gehalte kleiner als 6.6 fallen die  $T_c$ -( $7 - y$ )-Kurven der Ca-dotierten Proben mit denen des  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  zusammen und befinden sich für O-Gehalte kleiner 6.5 sogar leicht oberhalb der  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Kurve. Würden die mittels der Ca-Dotierung eingebrachten Ca-Ionen – aufgrund einer starken lokalen Potentialveränderung im Bereich des  $RE$ -Platzes – zu einem (elektronischen) Paarbruch der Cooper-Paare der  $CuO_2$ -Ebenen führen, so wäre völlig unverständlich, warum dies für hohe O-Gehalte die Supraleitung reduziert, für niedrige jedoch unbeeinflusst läßt oder für  $7 - y < 6.5$  denn sogar fördern könnte.

Es seien zum Ende dieses Unterkapitels noch einige ergänzende Bemerkungen gemacht: (i) So soll nicht unerwähnt bleiben, daß die  $Y_{0.77}Ca_{0.23}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ -Probe im ursprünglich sauerstoffbeladenen Zustand ein  $T_c$  von  $\approx 70$  K aufwies und ihre supraleitenden Eigenschaften erst für sehr niedrige O-Gehalte verloren gingen. Darüber hinaus ließen Neutronenmessungen an dem  $Y_{0.77}Ca_{0.23}Ba_2Cu_3O_{6.0}$ -Kristall keine strukturellen Abweichungen von der 1–2–3-Struktur oder Beimischungen von Fremdphasen erkennen [121]. (ii) Da die von Tallon *et al.* untersuchten polykristallinen Ca-dotierten Proben auch für sehr geringe O-Konzentration auf Supraleitung schließen lassen [113], wurde eine Sinterprobe hergestellt, die dann nach den gleichen Temperbedingungen wie die obigen sauerstoffarmen Kristalle auf einen O-Gehalt von 6.0 reduziert wurde [22]. Wie sich herausstellte, wies auch diese Sinterprobe keine Spuren von Supraleitung auf. Ferner wurde ein  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.15}$ -Einkristall auf Supraleitung hin überprüft [120]: Der Kristall ließ im Falle einer „Zero-Field-Cooled“-Messung ein  $T_c$  von  $\approx 10$  K mit einer etwa genauso großen Übergangsbreite  $\Delta T_c$  erkennen. Für eine „Field-Cooled“-Messung konnte allerdings der magnetischen Suszeptibilität bis hinunter zu Temperaturen von  $T < 5$  K nur ein geringfügig von Null verschiedenes Signal entnommen werden. Letzteres läßt vermuten, daß sich in diesen Kristallen, wie auch in den von Tallon *et al.* [113] untersuchten polykristallinen Proben, ein lediglich kleiner supraleitender Bereich mit erhöhtem O-Gehalt (höchstwahrscheinlich an der Probenoberfläche) befand.

Die in diesem Unterkapitel gezeigten Daten deuten somit in hohem Maße auf einen entscheidenden Einfluß des O(4)-Apexsauerstoffs hinsichtlich der supraleiten-

den Sprungtemperatur hin. Gleichsam den Aussagen von Ohta *et al.* [41] und Feiner *et al.* [39] implizieren die vorliegenden Resultate, daß im Rahmen von Bandstrukturechnungen – zumindest im System  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  – die Position wie auch der Dotierungsgrad der Apex-Ionen nicht völlig vernachlässigt werden darf. Ob und inwieweit hierbei die korrelierte Bewegung zwischen den an den Apexsauerstoff dotierten Löchern und den umgebenden Ionen zur Ausbildung eines Polarons führt [42] oder ob die Lochdotierung des Apexatoms lediglich der Stabilisierung der planaren ZR-Zustände dient, kann leider nicht allein anhand der  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ -Serie entschieden werden. In jedem Fall befinden sich die Spektren dieses Kapitels in klarem Widerspruch zu der von Tallon *et al.* gefundenen *universellen* Parabel [113], nach der ausschließlich der Dotierungsgrad der  $CuO_2$ -Ebenen über  $T_c^{max}$  entscheidet. Vielmehr scheint sich ein weiterer hinsichtlich des  $T_c$ 's entscheidender Parameter durch die Lochkonzentration des Apexsauerstoffs zu ergeben, und nur die optimale Kombination dieser beiden Größen kann dann auch zu maximalen Sprungtemperaturen führen. Läßt sich – so wie im vorliegenden Abschnitt gezeigt – die Lochkonzentration der  $CuO_2$ -Ebenen variieren, ohne gleichzeitig eine Erhöhung (Verringerung) der supraleitenden Sprungtemperatur zu bewirken, dann hat dies für die Parabel in Abb. 6.29 eine Vergrößerung (Verkleinerung) ihres Öffnungswinkels zur Folge. Letzteres ist mit den an eine *universelle* Parabel geknüpften Bedingungen sicherlich nicht vereinbar.

#### 6.4.2 $Cu2p$ -Absorptionskanten

Zur Überprüfung der  $Cu3d_{x^2-y^2}-O2p_\sigma$ -Hybridisierung sind in Abb. 6.4 die Spektren von  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  für verschiedene Ca-Konzentrationen  $x$  und O-Gehalte  $7-y$  dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind in dieser Abbildung nicht alle im vorigen Kapitel diskutierten Dotierungsgrade, sondern nur einige repräsentative abgebildet.

In völliger Konsistenz zu den  $O1s$ -Kanten ist den  $E||a$ -Daten obiger Abbildung zu entnehmen, daß die Spektren von  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  und  $Y_{0.77}Ca_{0.23}Ba_2Cu_3O_{6.0}$  sowie diejenigen von  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  und  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.78}$  jeweils zusammenfallen. Speziell im Energiebereich der sogenannten „Ligand holes“, d. h. im Bereich des ZR-Zustandes, zeigen sie dabei einen identischen Verlauf. Nach den Ausführungen des Kapitels 6.1 ist für das hier untersuchte System die Beobachtung des ZR-Zustandes an der  $Cu2p_{3/2}$ -Kante nur möglich, wenn die  $Cu3d_{x^2-y^2}$ -Zustände und die  $O(2,3)2p_\sigma$ -Orbitale stark miteinander hybridisiert sind. Die Identität der Spektren

ist daher ein eindeutiges Indiz dafür, daß sich sowohl bei O-Dotierung als auch im Falle der Ca-Dotierung die in die  $CuO_2$ -Ebenen dotierten Löcher ausschließlich in den  $Cu3d_{x^2-y^2}-O2p_{\sigma}$ -Hybriden befinden. Eine Hybridisierung der Ebenensauerstoffatome mit dem Ca-Atom, wie sie in entsprechender Weise in den Kapiteln 6.2 und 6.3 für  $Pr4f_z(x^2-y^2)-O2p_{\pi}$ -Hybride diskutiert wurde, und die damit verknüpfte Lokalisierung der Ladungsträger kann daher ausgeschlossen werden. Der Vollständigkeit halber sind in Abb. 6.34(b) die  $E||c$ -Spektren zu den in (a) aufgeführten Proben

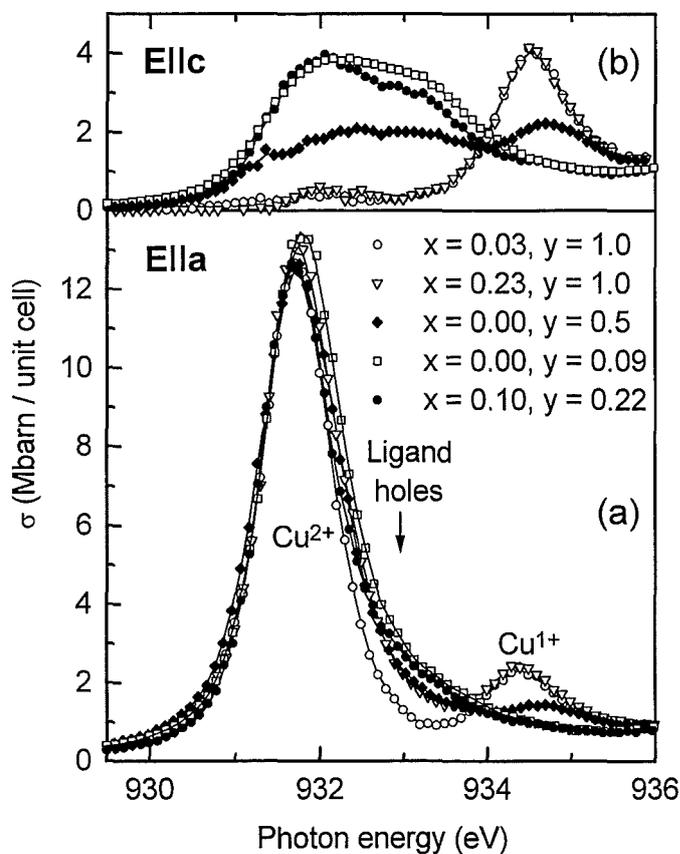


Abbildung 6.34:  $E||a$ - (a) und  $E||c$ -Spektren (b) der  $Cu2p$ -Kanten von  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

dargestellt. In Analogie zu den  $O1s$ -Daten ist auch hier wiederum zu beobachten, daß die Ca-Dotierung von Proben mit O-Gehalt 6.0 keine Lochzustände in der  $CuO_3$ -Kette erzeugt und die Anzahl an unbesetzten Zuständen in der Kette ausschließlich mit dem O-Gehalt variiert. Die Resultate dieses Unterkapitels sind somit völlig konform zu jenen des vorangehenden Abschnitts.

## 6.5 Das System $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{7-y}$

Nachdem in den bisherigen Kapiteln der Einfluß des  $RE$ -Platzes und der planaren bzw. außerplanaren Sauerstoffatome auf die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$  untersucht wurde, sollen nun abschließend die Eigenschaften des  $\text{Cu}(2)$ -Platzes betrachtet werden. Speziell die  $\text{Zn}$ -Dotierung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  scheint hierbei sehr vielversprechend zu sein, da man mittels dieser Dotierung die  $\text{Cu}(2)$ -Atome in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen gezielt durch  $\text{Zn}$ -Atome ersetzen kann [122]. Darüber hinaus sind die Ionenradien von  $\text{Cu}^{2+}$  (mit einer  $3d^9$ -Konfiguration) und  $\text{Zn}^{2+}$  (mit einer  $3d^{10}$ -Konfiguration) nur geringfügig unterschiedlich, weshalb der Austausch von  $\text{Cu}$  gegen  $\text{Zn}$  dann auch keine signifikanten Änderung in den Abmessungen der Elementarzelle bedingt [122]. Insbesondere bleibt bei dieser Substitution die Orthorhombizität der Kristalle erhalten. Geringe  $\text{Zn}$ -Konzentrationen bewirken allerdings schon eine drastische Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur. Die in Ref. [122] bestimmte  $T_c$ -Abhängigkeit von der Zink-Konzentration  $z$  ist in Abb. 6.35 wiedergegeben.

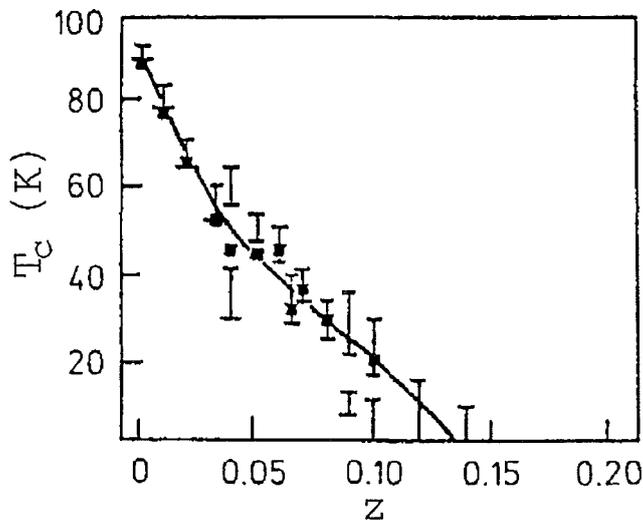


Abbildung 6.35: Die  $T_c$ -Abhängigkeit von der  $\text{Zn}$ -Konzentration  $z$  in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{7-y}$  [122].

Ferner zeigt sich, daß mit zunehmendem  $\text{Zn}$ -Gehalt der spezifische Widerstand zwar ansteigt, unabhängig von der  $\text{Zn}$ -Konzentration aber nach wie vor  $\rho \sim T$  gilt [123]. Um die Auswirkungen der  $\text{Zn}$ -Dotierung auf die unbesetzten  $\text{O}2p_\sigma$ - und  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Zustände oberhalb  $E_F$  zu untersuchen, sollen im folgenden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Daten von  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{6.91}$   $z = 0$  und  $0.03$  miteinander verglichen werden. Für die  $\text{Zn}$ -dotierte Probe sind dabei  $\approx 5$

% der Cu(2)-Plätze in den Ebenen mit Zn besetzt. Variieren daher die elektronischen Eigenschaften der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen linear mit der Zn-Konzentration, so wären für die NEXAFS-Spektren nur sehr geringe Änderungen, die sich bereits am Rande der Nachweisgrenze befinden, zu erwarten. Dennoch lassen die starke Absenkung der Sprungtemperatur von  $\approx 93$  K für  $z = 0$  auf  $\approx 70$  K für  $z = 0.03$  und der Anstieg des spezifischen Widerstandes mit zunehmender Zn-Konzentration deutlich größere Effekte vermuten.

In Abb. 6.36 sind zunächst die  $\text{O}1s$ -Kanten von  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{6.91}$  mit Zn-Gehalten von  $z = 0$  und  $0.03$  für  $\mathbf{E}||a$  dargestellt. Als Orientierungshilfe für das obere Hubbard-Band (UHB) ist wiederum das Spektrum von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  mit eingezeichnet. Vergleicht man die Spektren der beiden sauerstoffreichen Proben miteinander, so stellt man fest, daß sie im großen und ganzen keine Unterschiede aufweisen. Dennoch ist zu erkennen, daß die Zn-dotierte Probe etwas mehr unbesetzte Zustände bei der Fermi-Kante (ZR) und ein etwas geringeres spektrales Gewicht

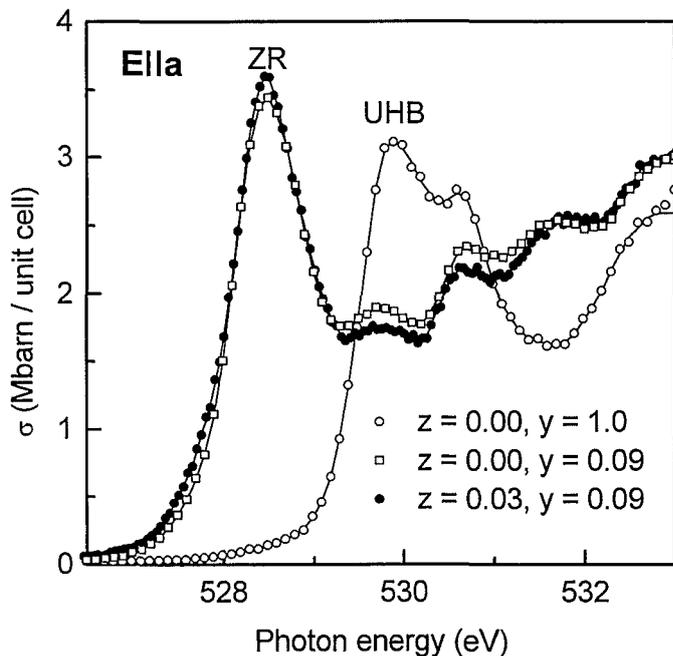


Abbildung 6.36:  $\mathbf{E}||a$ -Spektren der  $\text{O}1s$ -Kante von  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{7-y}$ .

im UHB besitzt. Eine Intensitätsabnahme des UHB kann dabei auf den geringeren Cu-Gehalt der Probe zurückgeführt werden. Es sei hier angemerkt, daß eine Beobachtung eines von Zn herrührenden UHB an der  $\text{O}1s$ -Kante nicht möglich ist, da im Vergleich zur  $3d^9$ -Konfiguration des  $\text{Cu}^{2+}$  bei der  $3d^{10}$ -Konfiguration des  $\text{Zn}^{2+}$  alle  $3d$ -Orbitale bereits doppelt besetzt sind und der Transfer eines Elektrons aus einem

$O2p$ -Zustand in eines dieser Orbitale auszuschließen ist.<sup>25</sup> Wegen dieser Doppelbesetzung der  $3d$ -Orbitale werden dann möglicherweise auch keine der  $O$ -dotierten Löcher an die durch  $Zn^{2+}$  ersetztten  $Cu(2)$ -Plätze transferiert. Letzteres könnte dann darin resultieren, daß die Löcher weiterhin an den  $O(2,3)$ -Plätzen verbleiben bzw. auf die  $Cu3d_{x^2-y^2}-O2p_{\sigma}$ -Hybride verteilt werden und damit den (geringen) Intensitätsanstieg des ZR-Zustandes in Abb. 6.36 bedingen.

Der Vergleich der  $Cu2p_{3/2}$ -Kanten für  $E||a$  in Abb. 6.37(a) zeigt ein zu dieser Interpretation konsistentes Bild. Auch hier ist wegen der partiellen Ersetzung von  $Cu^{2+}$ - durch  $Zn^{2+}$ -Atome auf dem  $Cu(2)$ -Platz für die  $YBa_2Cu_{2.91}Zn_{0.09}O_{6.91}$ -Probe

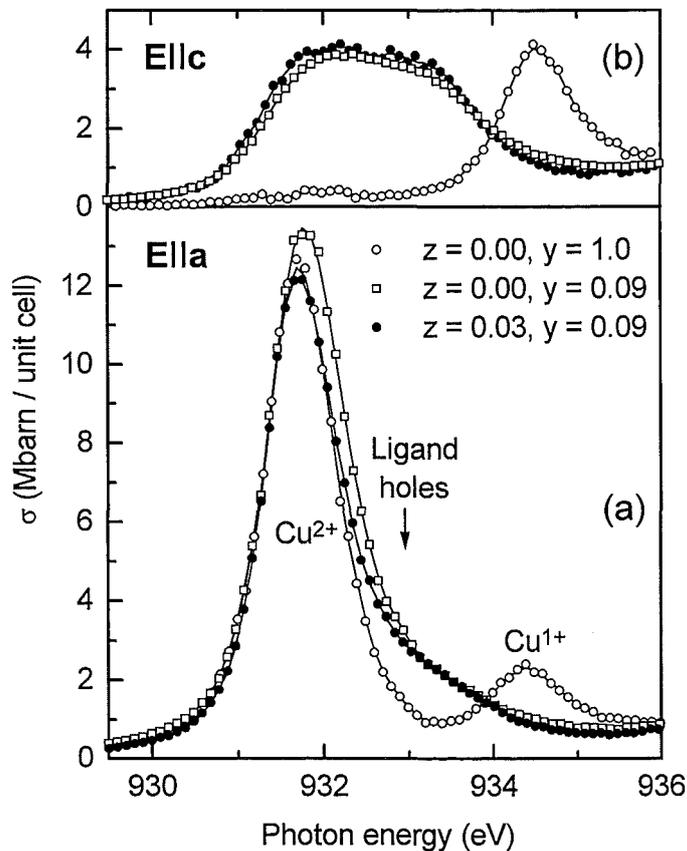


Abbildung 6.37:  $E||a$ - (a) und  $E||c$ -Spektren (b) der  $Cu2p$ -Kanten von  $YBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_{7-y}$ .

eine Intensitätsabnahme der  $Cu^{2+}$ -Struktur bei 931.7 eV (UHB) zu verzeichnen.<sup>26</sup> Trotz der für die  $Zn$ -dotierte Probe reduzierten Intensität des UHB wird für den ZR-Zustand der  $O$ -dotierten Kristalle in Abb. 6.37(a) eine Schulter ( $\approx 1.4$  eV oberhalb

<sup>25</sup>Den  $\alpha|Cu3d^9O2p^6\rangle + \beta|Cu3d^{10}O2p^5\rangle$ -Hybridzuständen entsprechend erhält man im Falle von  $Zn$   $\alpha|Zn3d^{10}O2p^6\rangle + \beta|Zn4s^1O2p^5\rangle$ -Zustände, die das Auftreten eines UHB hier nicht zulassen.

<sup>26</sup>Die Intensitätsabnahme des UHB ist hierbei auf die Tatsache zurückzuführen, daß sich die  $Zn2p_{3/2}$ -Kante ca. 80 eV oberhalb der  $Cu2p_{3/2}$ -Kante befindet.

des UHB) von gleicher Intensität beobachtet. Auch diese Feststellung läßt wiederum vermuten, daß keine der O-dotierten Löcher an die durch  $Zn^{2+}$  ersetztten Cu(2)-Plätze transferiert werden. Vielmehr scheinen die Lochzustände am O-Liganden zu verbleiben. In Abb. 6.37(b) sind die entsprechenden  $E||c$ -Spektren dargestellt. Die Daten der beiden sauerstoffdotierten Proben weisen dabei einen nahezu identischen Verlauf auf. Letzteres läßt vermuten, daß sich die Zn-Substitution lediglich auf die  $CuO_2$ -Ebenen auswirkt und die Dotierungseigenschaften der  $CuO_3$ -Kette durch den Austausch auf dem Cu(2)-Platz nicht beeinflußt werden.

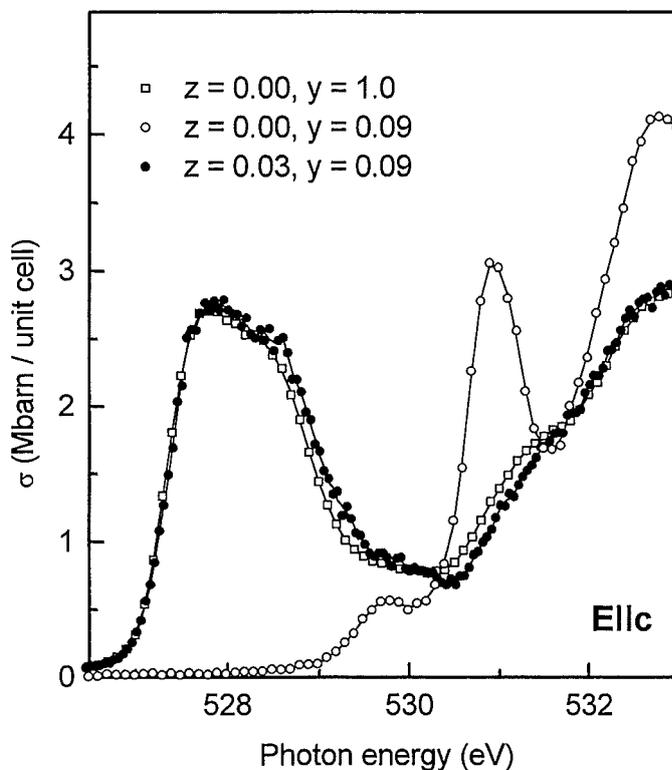


Abbildung 6.38:  $E||c$ -Spektren der  $O1s$ -Kante von  $YBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_{7-y}$ .

Zur Überprüfung dieser Aussage sind in den Abbildungen 6.38 und 6.39 die  $E||c$ -Spektren bzw. die jeweiligen Beiträge des O(1)-Kettensauerstoffs dargestellt. Anhand der  $E||c$ -Daten in Abb. 6.38 ist dabei zu erkennen, daß die Spektren der beiden O-dotierten Kristalle wiederum nahezu identisch sind. Anders gesagt, die Zn-Dotierung bewirkt im wesentlichen keine Veränderungen der Lochkonzentration des Apexsauerstoff. Zum Vergleich ist auch in dieser Abbildung das entsprechende Spektrum von  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$  mit eingezeichnet. Mit Hilfe von Abb. 6.39 bleibt schließlich festzustellen, daß auch die Lochzahl der O(1)-Position durch die Erset-

zung des Cu-Atoms durch Zn auf dem Cu(2)-Platz nicht entscheidend modifiziert wird.

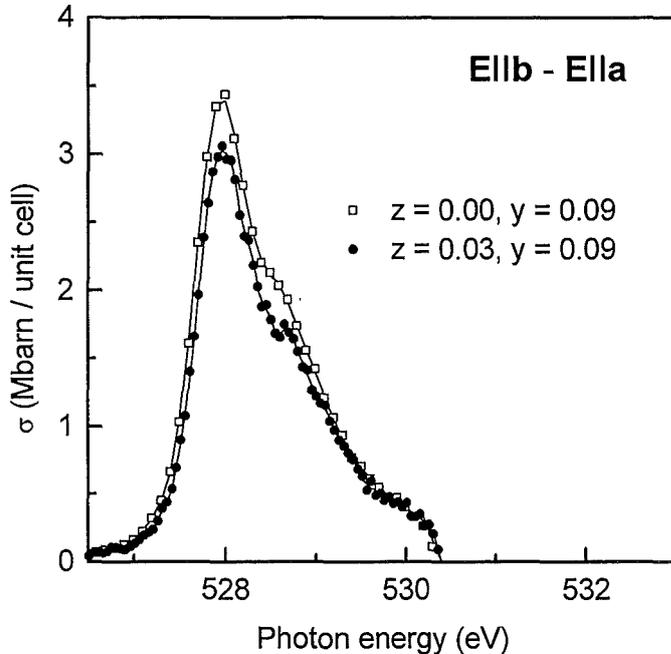


Abbildung 6.39:  $O_{1s}$ -Differenzspektren  $E||b - E||a$  von  $YBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_{7-y}$ .

Mit anderen Worten: Trotz der Tatsache, daß sich keines der hier gezeigten Spektren und damit auch keine der daraus ableitbaren Lochkonzentrationen durch die Substitution von Cu durch Zn auf dem Cu(2)-Platz in einer entscheidenden Form ändert, wird die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$  um etwa 20 K herabgesetzt. Eine mögliche Interpretation hierfür ist, daß die beobachtete  $T_c$ -Absenkung sehr eng mit der durch die Cu-Ersetzung induzierten Änderung der Korrelationseffekte und/oder der magnetischen Eigenschaften und damit mit der spezifischen Elektronenkonfiguration des Cu(2)-Platzes verknüpft sein könnte. Auf diese beiden denkbaren Mechanismen soll im folgenden noch kurz eingegangen werden.

Es seien hierzu erst einmal die Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften zwischen  $Zn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  sowie die damit verbundenen Veränderungen in den Korrelationseffekten betrachtet. Während  $Cu^{2+}$  eine  $3d^9$ -Konfiguration und damit einen Lochzustand in der  $3d$ -Schale besitzt, ist für  $Zn^{2+}$  die  $3d$ -Schale mit 10 Elektronen vollständig aufgefüllt. In Analogie zu der auf S. 62 diskutierten Grundzustandsfunktion des formal dreiwertigen Cu ergibt sich für Zn  $\gamma|3d^9\rangle + \delta|3d^{10}\underline{L}\rangle + \eta|4s^1\underline{L}^2\rangle$ . Aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung  $U_{dd}$  für die Doppelbesetzung des  $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals am Zn-Ion sollten die Koeffizienten  $\delta$  und  $\eta$  sehr klein und die Ausbildung

eines ZR-Zustandes<sup>27</sup> mittels einer  $\text{Zn}3d_{x^2-y^2}-\text{O}2p_\sigma$ -Hybridisierung nur sehr bedingt möglich sein. Oder anders gesagt, die Unterschiede in den Korrelationseffekten von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  wirken im Falle der Zn-Dotierung der Stabilität des ZR-Zustandes entgegen. Entsprechend könnte dann auch die im Kapitel 6.4 beschriebene Abnahme der supraleitenden Sprungtemperatur im Falle der Überdotierung als eine „Abschirmung“ der starken Korrelationseffekte am Cu verstanden werden.

Eine dazu alternative Erklärungsmöglichkeit der  $T_c$ -Absenkung in diesem System könnte von den veränderten magnetischen Eigenschaften des mit Zn ersetzten Cu(2)-Platzes herrühren. Ein oft diskutierter Mechanismus, der zur Hochtemperatursupraleitung in den Kupraten führen könnte, beruht auf antiferromagnetischen Spinfluktuationen [7]. Entscheidend ist hierbei, daß – wie in der Einleitung bereits erwähnt – im Falle der dotierten Systeme der langreichweitige Antiferromagnetismus zwar zusammenbricht, das lokale magnetische Moment an den planaren Cu-Plätzen aber erhalten bleibt, weswegen ein auf Spinfluktuationen basierender dynamischer Antiferromagnetismus möglich ist. An Positionen, bei denen die  $\text{Cu}3d^9$  durch eine  $\text{Zn}3d^{10}$ -Konfiguration ersetzt wurde, verbleibt allerdings kein resultierendes magnetisches Moment. Die Zn-Atome können dann aufgrund ihres fehlenden Moments als Streuzentren für die Cooper-Paare betrachtet werden. Ferner ergibt sich aus Abb. 6.35, daß im System  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{7-y}$  die Supraleitung für Zn-Konzentrationen  $z > 0.14$  vollständig zusammenbricht – also gerade für den Fall, daß in etwa jeder fünfte Cu(2)-Platz mit Zn besetzt ist. Der mittlere Abstand zweier solcher Streuzentren befindet sich dann interessanterweise genau im Größenbereich der Kohärenzlänge eines Cooperpaares (siehe dazu auch das Kapitel 1). Da mit zunehmendem O- bzw. Ca-Dotierungsgrad für  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  die lokalen magnetischen Momente des Cu(2)-Platzes immer stärker „abgeschirmt“ werden, könnte dann auch in diesem Kontext die mit der Überdotierung verknüpfte  $T_c$ -Reduzierung verstanden werden.

Eine weitere mögliche Antwort auf die Frage der  $T_c$ -Absenkung im System  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{7-y}$  könnte auch im Zusammenhang mit der  $d$ -Wellensupraleitung [124] zu suchen sein: Im Gegensatz zu  $s$ -Wellensupraleitern, die sehr sensitiv auf magnetische Verunreinigungen reagieren, können bei  $d$ -Wellensupraleitern Unordnungseffekte zu einer deutlichen Reduzierung der supraleitenden Sprungtemperatur führen. Während daher im Falle eines  $s$ -Wellensupraleiters bei einer 5 %-igen Zn-Substitution auf dem Cu(2)-Platz die Unordnungseffekte in den Ebenen nahezu

<sup>27</sup>Ein ZR-Zustand entspräche in dieser Darstellungsform der Notation  $|3d^9\bar{\downarrow}\rangle$ .

ohne Einfluß auf das  $T_c$  blieben, wäre für  $d$ -Wellensupraleiter eine – wie in Abb. 6.35 mit zunehmender Zn-Konzentration beobachtete – Absenkung der Sprungtemperatur zu erwarten. Eine Klärung der hier aufgeworfenen Frage nach einem  $d$ -Wellenmechanismus im System  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_3\text{O}_{7-y}$  kann jedoch nur mit Hilfe einer Ergänzung der in diesem Abschnitt gezeigten Daten durch Messungen an Proben mit höheren Zn-Gehalten, bei denen die Supraleitung möglicherweise schon vollständig unterdrückt ist, erfolgen.

Sowohl Überdotierung als auch Zn-Dotierung können letzten Endes lediglich Auskunft darüber geben, daß die Abweichung bzw. die Abschirmung von der lokalen  $\text{Cu}(2)3d^9$ -Konfiguration der Supraleitung im vorliegenden System abträglich ist. Eine Entscheidung, ob die lokalen magnetischen oder elektronischen Eigenschaften dabei überwiegen oder ob im Zusammenhang mit  $d$ -Wellensupraleitung Unordnungseffekte als mögliche Ursache für die  $T_c$ -Absenkung in Frage kommen, kann mit den vorliegenden Daten alleine jedoch nicht gefällt werden.

# Kapitel 7

## Abschließende Betrachtungen

In diesem Kapitel sollen noch einmal die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt und einige Aspekte diskutiert werden, die hinsichtlich der Hochtemperatursupraleitung in den Kupraten von Interesse sein könnten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte an dem Hochtemperatursupraleitersystem  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$  mittels polarisationsabhängiger Nahkantenröntgenabsorptionspektroskopie der Charakter und die Symmetrie der unbesetzten Zustände an der Fermikante festgestellt werden. Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen lag darauf, den Einfluß des systematischen Austauschs der Y-Atome durch Elemente der Seltenen Erden und Kalzium bzw. der planaren Cu(2)-Atome durch das Übergangsmetall Zn zu überprüfen, um damit mögliche Hinweise auf die der Hochtemperatursupraleitung zugrundeliegenden Schlüsselparameter ableiten zu können. Es hat sich hierbei gezeigt, daß eine optimale supraleitende Sprungtemperatur an bestimmte Grundvoraussetzungen gebunden ist, die im folgenden kurz geschildert werden sollen.

Wie in früheren Arbeiten [29,49] an diversen anderen HTSL-Systemen bereits festgestellt, befinden sich auch für  $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$  die durch Erhöhung des Dotierungsgrades in das System eingebrachten Ladungsträger in erster Linie an den  $O2p$ -Orbitalen, und nur ein sehr geringer Anteil ist an den  $Cu3d$ -Orbitalen zu verzeichnen. Der entscheidende Umstand, der einer Doppelbesetzung der  $Cu3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale und damit eine Lochdotierung der Cu-Plätze entgegensteht, ist hierbei die abstoßende Korrelationsenergie  $U_{dd}$  zwischen jeweils zwei Löchern (Elektronen) in ein und demselben  $Cu3d$ -Orbital.

In Übereinstimmung mit früheren Experimenten sind die  $CuO_2$ -Ebenen die für die Hochtemperatursupraleitung wichtigsten Bauelemente: Supraleitung kann of-

fenbar nur dann auftreten, wenn sich die dotierten Löcher in den  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}-\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Hybriden der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und damit in den Zhang-Rice-Zuständen befinden. Es kommt dabei allerdings nicht nur darauf an, daß sich Löcher in den  $\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Orbitalen befinden, auch dem intrinsischen Loch in den  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}$ -Zuständen scheint eine entscheidende Aufgabe zuzukommen. Bereits geringe Abweichungen von der lokalen  $\text{Cu}3d^9$ -Konfiguration des planaren  $\text{Cu}(2)$ -Platzes (siehe dazu die Zn-Dotierung im Kapitel 6.5) führen hierbei zu einer deutlichen  $T_c$ -Abnahme. Gleichmaßen wird die Sprungtemperatur aber auch abgesenkt, wenn (wie in den Kapiteln 6.2 und 6.3 anhand der  $\text{Pr}4f-\text{O}(2,3)2p_\pi$ -Hybridisierung diskutiert) die Lochzustände von den planaren  $\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Orbitalen in die zu den  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}-\text{O}2p_\sigma$ -Hybriden senkrechten  $\text{O}2p_\pi$ -Orbitale transferiert werden. In beiden Fällen wird die Ausbildung der  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}-\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Hybridisierung und damit des Zhang-Rice-Zustandes verhindert. Ob hierbei die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Spin des an die O-Orbitale dotierten Lochs und dem Spin des intrinsischen  $\text{Cu}3d$ -Lochs den entscheidenden Parameter darstellt, oder ob die Korrelationseffekte der  $\text{Cu}3d^9$ -Konfiguration dabei im Vordergrund stehen, kann anhand der hier gezeigten NEXAFS-Daten alleine jedoch nicht entschieden werden.

Im Kapitel 6.4 konnte gezeigt werden, daß die supraleitende Sprungtemperatur nicht nur mit der Lochkonzentration in den Zhang-Rice-Zuständen variiert, sondern darüber hinaus auch mit der Lochkonzentration der  $\text{CuO}_3$ -Kette korreliert zu sein scheint. Da die planaren Cu-Atome aller  $p$ -dotierten Hochtemperatursupraleiter in einer pyramidalen oder oktaedrischen Koordination vorliegen, nicht alle Hochtemperatursupraleiter jedoch  $\text{CuO}_3$ -Ketten besitzen, läßt sich vermuten, daß der ausschlaggebende Faktor von den Lochzuständen in den außerplanaren  $\text{O}(4)2p_z$ -Orbitalen des Apexsauerstoffs herührt. Das Kapitel 6.4 gibt Aufschluß darüber, daß alternativ zur etablierten O-Dotierung die Zahl der Ladungsträger in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen auch mit Hilfe einer Ca-Dotierung erhöht werden kann. Während die O-Dotierung allerdings zu einem Anstieg in der Lochkonzentration aller strukturellen Bauelementen in der Einheitszelle führt, bewirkt die Ca-Dotierung lediglich eine Erhöhung der Lochzahl in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, und die Ketten bleiben undotiert. Werden somit Ca-dotierte Kristalle mit Sauerstoffgehalten von ungefähr 6.0 betrachtet, so findet man Ladungsträger ausschließlich in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Interessanterweise bleibt in diesem Fall trotz eines hinreichend großen Dotierungsgrades der Ebenen die Supraleitung aus. Der Vergleich von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  und  $\text{Y}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  zeigt aber, daß bei identischer planarer Lochkonzentration Supraleitung auftritt, wenn – wie im Falle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  – gleichzeitig Löcher auch an den Apexsau-

erstoffplatz dotiert werden. Dieser Sachverhalt deutet sehr stark darauf hin, daß die Löcher innerhalb der  $\text{Cu}(2)3d_{x^2-y^2}-\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Hybride zunächst einmal für die Ausbildung der Zhang-Rice-Zustände sorgen, die Lochkonzentration des Apexsaurostoffs und damit die  $\text{Cu}(2)-\text{O}(4)$ -Bindungslänge sich dann aber offensichtlich sehr stark auf die Stabilität der für die Supraleitung in  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  verantwortlichen Zustände auswirkt.

In der Frage nach der Supraleitungsunterdrückung in  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  gab es bislang trotz einer großen Menge an Veröffentlichungen zu diesem Thema keine experimentellen Beweise, anhand derer die Anzahl an zahlreichen möglichen Modellansätzen in einem entscheidenden Maße eingegrenzt werden konnte. Dementsprechend wurde eine Vielzahl der gemessenen Daten im Sinne einer Lochkompensation gedeutet, bei der das trivalente Y-Atom durch tetravalentes Pr ersetzt werden soll. Ferner wurden Modelle vorgeschlagen, die auf einer Lochumverteilung zwischen den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und der  $\text{CuO}_3$ -Kette oder auf einem magnetischen Paarbruch – verursacht durch das Pr-Atom – beruhen. Mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit konnte für  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$  erstmals eine  $\text{Pr}4f_{z(x^2-y^2)}-\text{O}2p_\pi$ -Hybridisierung und damit der sogenannte Fehrenbacher-Rice-Zustand experimentell nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnten Modelle, die auf einer Lochkompensation bzw. auf einer Ladungsumverteilung zwischen Ebenen und Ketten basieren, eindeutig ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der Daten aus den Kapiteln 6.2 und 6.3 ergibt sich folgendes Bild: Befinden sich für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$  die in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen beweglichen Löcher noch in den  $\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Orbitalen, so werden diese mit zunehmender Pr-Konzentration in die senkrecht zur  $\text{Cu}(2)-\text{O}(2,3)$ -Achse stehenden  $\text{O}(2,3)2p_\pi$ -Orbitale transferiert und durch die Hybridisierung dieser Zustände mit den  $4f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbitalen des Pr dort schließlich auch lokalisiert. Zur Stabilisierung des Fehrenbacher-Rice-Zustandes werden in gleichem Maße auch Löcher vom  $\text{O}(1)$ -Platz der  $\text{CuO}_3$ -Kette an das Pr-Atom transferiert. In Konsistenz zu den Resultaten der Kapitel 6.4 und 6.5 verursacht dann die sukzessive Entvölkerung der  $\text{O}(2,3)2p_\sigma$ -Orbitale und damit der Zhang-Rice-Zustände das kontinuierliche Absinken der Sprungtemperatur mit anwachsendem Pr-Gehalt. Geht man nach den Resultaten des Kapitels 6.4 davon aus, daß bei gleichbleibender Lochkonzentration am Apexsaurostoff die supraleitende Sprungtemperatur durch die Zahl der Löcher in den Zhang-Rice-Zuständen festgesetzt wird, so sollte in Tabelle 6.2 für  $\text{Y}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$  die Zuordnung der 0.29 planaren Lochzustände zu den Zhang-Rice-Zuständen modifiziert werden: Das  $T_c$  dieser Probe von 15 K läßt vermuten, daß sich von den 0.29 Löchern in den  $\text{O}(2,3)2p$ -Zuständen nur etwa die Hälfte in den  $\sigma$ -Orbitalen befindet und die

andere Hälfte bereits zu den  $\pi$ -Orbitalen transferiert und damit in Fehrenbacher-Rice-Zuständen lokalisiert ist. Dieser halbierte Wert verkörpert dann eine untere Grenze für Löcher in den Zhang-Rice-Zuständen. Darüber hinaus wäre dieser Wert dann auch in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten von Liechtenstein und Mazin [91], nach denen sich für  $Y_{0.6}Pr_{0.4}Ba_2Cu_3O_7$  ungefähr 0.13 Löcher in den Fehrenbacher-Rice-Zuständen befinden sollten.

Eine Abschätzung des Kippungswinkels  $\gamma$ , um den die  $O(2,3)2p$ -Orbitale der Fehrenbacher-Rice-Zustände aus den Ebenen „herausgekippt“ sind, ergibt im Rahmen einer Seltenen-Erd-Serie (siehe Kapitel 6.3), daß sich der Winkel im Intervall  $5^\circ \leq \gamma \leq 10^\circ$  befinden sollte. Die jüngsten von Mazin und Liechtenstein [103] sowie von Fehrenbacher und Rice [104] durchgeführten Berechnungen des Kippungswinkels und der Lochkonzentration der Fehrenbacher-Rice-Zustände sind in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit.

## Literatur

- [1] G. Bednorz und K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Goa, Z. J. Huang, Y. Q. Wang und C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987); P. H. Hor, L. Goa, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, K. Forster, J. Vasilius, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn und C. J. Torng, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 911 (1987).
- [3] C. W. Chu, J. Bechthold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang und Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 941 (1988); H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi und T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27**, 209 (1988).
- [4] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali und A. M. Hermann, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1657 (1988).
- [5] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gu und H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [6] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng und Y. Y. Xue, *Nature* **365**, 323 (1993).
- [7] P. Monthoux, A. Balatsky und D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3448 (1991); P. Monthoux und D. Pines, *Phys. Rev. B* **47**, 6069 (1993); P. Monthoux und D. Pines, *Phys. Rev. B* **49**, 4261 (1994).
- [8] S. E. Barrett, J. A. Martindale, D. J. Durand, C. P. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedman, J. P. Rice und D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 108 (1991).
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [10] J. E. Hirsch und D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2732 (1986); J. Labbé und J. Bok, *Europhys. Lett.* **3**, 1225 (1987).
- [11] A. J. Millis, H. Monien und D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990).
- [12] A. Virosztek und J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1990).
- [13] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams und A. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).

- [14] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1839 (1990).
- [15] D. C. Johnston, S. K. Sinha, A. J. Jakobson und J. M. Newsam, *Physica C* **153** - **155**, 572 (1988).
- [16] P. Schweiss, W. Reichardt, M. Braden, G. Collin, G. Heger, H. Claus und A. Erb, *Phys. Rev. B* **49**, 1387 (1994).
- [17] M. Merz, N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Kielwein, M. Knapfer, M. S. Golden, J. Fink, C. T. Chen, V. Chakarian, Y. U. Idzerda, A. Erb, *Phys. Rev. B* **55**, 9160 (1997).
- [18] A. Erb, T. Biernath und G. Müller-Vogt, *J. Cryst. Growth* **132**, 389 (1993); A. Erb, T. Traulsen und G. Müller-Vogt, *J. Cryst. Growth* **137**, 487 (1994).
- [19] Th. Wolf et al., *J. Cryst. Growth* **96**, 1010 (1989).
- [20] A. Zibold, M. Dürbler, H. P. Gesserich, A. Erb, und G. Müller-Vogt, *Physica C* **171**, 151 (1990).
- [21] A. Erb, E. Walker und R. Flükiger, *Physica C* **245**, 245 (1995); A. Erb, E. Walker und R. Flükiger, *Physica C* **258**, 9 (1996).
- [22] Th. Wolf, persönliche Mitteilungen.
- [23] M. Kläser, persönliche Mitteilungen.
- [24] B. Obst und P. Schweiss, persönliche Mitteilungen.
- [25] K. C. Hass in *Solid State Physics*, Hrsg. H. Ehrenreich und D. Turnbull, Band **42**, 213, (1989).
- [26] A. Svane, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1900 (1992); A. Svane und O. Gunnarson, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1148 (1990).
- [27] Z. Szotek, W. M. Temmerman und H. Winter, *Phys. Rev. B* **47**, 4029 (1993).
- [28] M. T. Czyzyk und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [29] E. J. H. A. Pellegrin, Doktorarbeit (1995), Universität Karlsruhe.

- [30] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416 (1949); J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **276**, 238 (1963); J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **277**, 237 (1964); J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **281**, 401 (1964).
- [31] O. Madelung, *Solid State Theory*, Springer Series in Solid-State Sciences Band **2**, Springer Verlag (1978); W. Jones und N. H. March, *Theoretical Solid State Physics*, John Wiley & Sons Ltd., (1973); J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, (1974).
- [32] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987); P. B. Littlewood, C. M. Varma und E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 379 (1987); V. J. Emery und G. Reiter, *Phys. Rev. B* **38**, 4547 (1988).
- [33] H. Eskes, Doktorarbeit (1992), Universität Groningen; J. Zaanen, G. A. Sawatzky und J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985); H. Eskes und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1415 (1988); J. Zaanen, M. Alouani und O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **40**, 837 (1989); H. Eskes und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **44**, 9656 (1991); H. Eskes, M. B. Meinders und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1035 (1991); J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **45**, 1612 (1992).
- [34] M. S. Hybertsen, M. Schlüter und N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **39**, 9028 (1989); A. J. Arko, R. S. List, R. J. Bartlett, S.-W. Cheong, Z. Fisk, J. D. Thompson, C. G. Olsen, 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 und N. D. Shinn, *Phys. Rev. B* **40**, 2268 (1989); H. Matsujama, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Kashiwakura, Y. Okabe, S. Sato, N. Kosuki, A. Yagishita, K. Tanaka, H. Fujimoto und H. Inokutchi, *Physica C* **160**, 567 (1989).
- [35] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander und M. Knupfer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994).
- [36] F. C. Zhang und T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1987).
- [37] L. H. Tjeng, B. Sinkovic, N. B. Brooks, J. B. Goedkoop, R. Hesper, E. Pellegrin, F. M. F. de Groot, S. Altieri, S. L. Hulbert, E. Shekel und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1126 (1997).
- [38] V. J. Emery und G. Reiter, *Phys. Rev. B* **38**, 11938 (1988); V. J. Emery und G. Reiter, *Phys. Rev. B* **41**, 7247 (1990).

- [39] L. F. Feiner, J. H. Jefferson und R. Raimondi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4939 (1996); R. Raimondi, J. H. Jefferson und L. F. Feiner, *Phys. Rev. B* **53**, 8774 (1996); C. Di Castro, L. F. Feiner und M. Grilli, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3209 (1991).
- [40] C. Lubritto, K. Rościszewski und A. M. Oleś, *J. Phys. Cond. Matt.* **8**, 11053 (1996).
- [41] Y. Ohta, T. Tohyama und S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **43**, 2968 (1991); Y. Ohta, T. Tohyama und S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 2968 (1991).
- [42] K. A. Müller, *Z. Phys. B* **80**, 193 (1990).
- [43] J. Mustre-de Leon, S. D. Conradson, I. Batistic und A. R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1675 (1990); J. Mustre-de Leon, S. D. Conradson, I. Batistic und A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **44**, 2422 (1991).
- [44] D. Mihailovic, C. M. Foster, K. F. Voss, T. Mertelj, I. Pobaraj und N. Herron, *Phys. Rev. B* **44**, 237 (1991); D. Mihailovic, C. M. Foster, K. F. Voss und A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **42**, 7989 (1990).
- [45] Koningsberger und Prins, *X-Ray Absorption*, Chemical Analysis Vol. **92**, Wiley-Interscience.
- [46] *Unoccupied Electronic States*, Springer Topics in Applied Physics Vol. **69**, (1992).
- [47] H. Petersen, *Opt. Comm.* **40**, 402 (1982); H. Petersen, *Nucl. Instrum. Methods A* **246**, 260 (1986); M. Domke, T. Mandel, A. Puschmann, C. Xue, D. A. Shirley, G. Kaindl, H. Petersen und G. Kuske *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 80 (1992); H. Petersen, C. Jung, C. Hellwig, W. B. Peatman und W. Gudat, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1 (1995).
- [48] C. T. Chen, *Nucl. Instrum. Methods A* **256**, 595 (1987); C. T. Chen und F. Settle, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1616 (1989); C. T. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1229 (1992).
- [49] H. Romberg, Doktorarbeit (1991), Universität Karlsruhe.
- [50] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm und E. Zschech, *Phys. Rev. B* **46**, 3283 (1992); S. Eisebitt, T. Bske, J.-E. Rubensson und W.

- Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**, 14103 (1993); J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown und P. Eisenberger, *Solid State Commun.* **23**, 679 (1977).
- [51] J. J. Yeh und I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1 (1985); W. J. Veigele, *Handbook of Spectroscopy*, Vol. **1** CRC Press, Cleveland, Ohio, 28 (1974).
- [52] J. J. Neumeier, T. Bjørnholm, M. B. Maple, J. J. Rhyne, and J. A. Gotaas, *Physica C* **166**, 191 (1990).
- [53] M. Guillaume, P. Allenspach, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fisher und A. Furrer, *Z. Phys. B* **90**, 13 (1993).
- [54] M. E. López-Morales, D. Rios-Jara, J. Tagüeña, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezingé, V. Y. Lee, E. M. Engler und P. M. Grant, *Phys. Rev. B* **41**, 6655 (1990).
- [55] W. Y. Ching, G.-L. Zhao, Y.-N. Xu und K. W. Wong, *Phys. Rev. B* **43**, 6159 (1991).
- [56] W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
- [57] J. Zaanen, M. Aluani und O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **40**, 837 (1989).
- [58] N. Nücker, H. Romberg, X. X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer und Z. X. Zhao, *Phys. Rev. B* **39**, 6619 (1989).
- [59] J. Fink, N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier und J. W. Allen, *Phys. Rev. B* **42**, 4823 (1990).
- [60] N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, J. Fink, S. L. Molodtsov, C. T. Simmons, G. Kaindl, W. Frentrup, A. Erb und G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B* **51**, 8529 (1995).
- [61] K. Takenaka, Y. Imanaka, K. Tamasaku, T. Ito und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 5833 (1992).
- [62] K. Widder, M. Merz, D. Berner, J. Münzel, H. P. Geserich, A. Erb, R. Flükiger, W. Widder und H. F. Braun, *Physica C* **264**, 11 (1996).
- [63] M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, W. M. C. Foulkes und M. Schlüter *Phys. Rev. B* **45**, 10032 (1992).

- [64] E. U. Condon und G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1959).
- [65] Z. Fisk, J. D. Thompson, E. Zirngiebl, J. L. Smith und S.-W. Cheong, *Solid State Commun.* **62**, 743 (1987).
- [66] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster und C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1891 (1987).
- [67] M. B. Maple, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, R. R. Hake, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torkachvili, K. N. Yang, H. Zhou, R. P. Guertin und M. V. Kuric, *Physica B* **148**, 155 (1987); und dortige Referenzen.
- [68] Y. Dalichaouch, M. S. Torkachvili, E. A. Early, B. W. Lee, C. L. Seaman, K. N. Yang, H. Zhou und M. B. Maple, *Solid State Commun.* **65**, 1001 (1988).
- [69] B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan und J. Ashkenazi, *Phys. Rev. B* **43**, 2821 (1991).
- [70] A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe, und T. Yamada, *Phys. Rev. B* **38**, 2910 (1988).
- [71] A. P. Gonçalves, I. C. Santos, E. B. Lopes, R. T. Henriques, und M. Almeida, *Phys. Rev. B* **37**, 7476 (1988).
- [72] Z. Quirui, Z. H. Zhenhui, Z. Han, X. Jiansheng, W. Shenxi und F. Minghu, *Physica C* **162-164**, 963 (1989).
- [73] L. Söderholm, K. Zhang, D. G. Hinks, M. A. Beno, J. D. Jorgensen, C. U. Segre und I. K. Schuller, *Nature* **328**, 604 (1987).
- [74] A. Kebede, C. S. Jee, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. H. Myer, R. E. Salomon, P. Schlottmann, M. V. Kuric, S. H. Bloom und R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **40**, 4453 (1989).
- [75] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn und L. Bernardez, *Phys. Rev. B* **40**, 4517 (1989).
- [76] J. J. Neumeier, Ph.D. thesis, University of California, San Diego (1990).

- [77] A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, J. D. Thompson, J. E. Crow, A. Kebede, T. Mihalisin, und J. Schwegler, *Phys. Rev. B* **42**, 2688 (1990); A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, J. D. Thompson, J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **43**, 2989 (1991).
- [78] D. W. Cooke, R. S. Kwok, R. L. Lichti, T. R. Adams, C. Boekema, W. K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J. E. Crow, and T. Mihalisin, *Phys. Rev. B* **41**, 4801 (1990); D. W. Cooke, M. S. Jahan, R. S. Kwok, R. L. Lichti, T. R. Adams, C. Boekema, W. K. Dawson, A. Kebede, J. Schwegler, J. E. Crow und T. Mihalisin, *Hyperfine Interactions* **63**, 213 (1990).
- [79] I. Felner, U. Yaron, I. Nowik, E. R. Bauminger, Y. Wolfus and E. R. Yacoby, G. Hilscher und N. Pillmayr, *Phys. Rev. B* **40**, 6739 (1989).
- [80] K. Nehrke, M. W. Pieper und T. Wolf, *Phys. Rev. B* **53**, 1 (1996); K. Nehrke und M. W. Pieper, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1936 (1996).
- [81] D. P. Norton, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. D. Budai, B. C. Chakoumakos und H. R. Kerchner, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1537 (1991).
- [82] N. Nücker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. J. Durham und W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **37**, 5158 (1988).
- [83] L. Söderholm, C.-K. Loong, G. I. Goodman und B. D. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **43**, 7923 (1991).
- [84] G. Hilscher, E. Holland-Moritz, T. Holubar, H.-D. Jostarndt, V. Nekvasil, G. Schaudy, U. Walter und G. Fillion, *Phys. Rev. B* **49**, 535 (1994).
- [85] G. Y. Guo und W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **41**, 6372 (1990).
- [86] J. S. Kang, J. W. Allen, Z.-X. Shen, W. P. Ellis, J. J. Yeh, B. W. Lee, M. B. Maple, W. E. Spicer, and, I. Lindau, *J. Less.-Common Met.* **148**, 121 (1989).
- [87] S. Horn, J. Cai, S. A. Shaheen, Y. Jeon, M. Croft, C. L. Chang und M. L. den Boer, *Phys. Rev. B* **36**, 3895 (1987).
- [88] U. Neukirch, C. T. Simmons, D. Sladeczek, C. Laubschat, O. Strebel, G. Kaindl und D. D. Sarma, *Europhys. Lett.* **5**, 567 (1988).

- [89] R. Fehrenbacher und T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3471 (1993).
- [90] Y. Gao, A. Kebede, P. Pernambuco-Wise, J. E. Crow, R. P. Guertin, T. Mihailisin, N. D. Spencer und D. W. Cooke, in *High-Temperature Superconductivity*, edited by J. Ashkenazi *et al.*, Plenum Press, New York, (1991).
- [91] A. I. Liechtenstein und I. I. Mazin, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1000 (1995).
- [92] Y. Wang, H. Rushan und Z.-B. Su, *Phys. Rev. B* **50**, 10350 (1994).
- [93] D. Khomskii, *J. Super.* **6**, 69 (1993).
- [94] H. A. Blackstead und J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **51**, 11830 (1995).
- [95] O. Cohen, F. H. Potter, C. S. Rastomjee und R. G. Egdell, *Physica C* **201**, 58 (1992).
- [96] K. Widder und H. P. Geserich, persönliche Mitteilungen.
- [97] A. Hartmann und G. J. Russell, *Solid State Commun.* **95**, 791 (1995); A. Hartmann und G. J. Russell, *Solid State Commun.* **90**, 745 (1994); A. Hartmann und G. J. Russell, *Solid State Commun.* **89**, 77 (1994).
- [98] Y. H. Ko, H. K. Kweon, H. C. Lee und N. H. Hur, *Physica C* **224**, 357 (1994).
- [99] H. Lütgemeier, I. Heinmaa, Proceedings of the 26th Zakopane Summer School on Physics, World Scientific, p. 264 (1991).
- [100] M. Merz, N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Kielwein, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, C. T. Chen, V. Chakarian, Y. U. Idzerda, A. Erb, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 347 (1996).
- [101] Z. Zou, K. Oka, T. Ito und Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **36**, L18 (1997).
- [102] Z. Zou, K. Oka, T. Ito und Y. Nishihara, persönliche Mitteilungen an Herrn Dr. N. Nücker.
- [103] I. I. Mazin und A. I. Liechtenstein, eingereicht bei *Phys. Rev. B* (1997).
- [104] R. Fehrenbacher und T. M. Rice, persönliche Mitteilungen.

- [105] M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, A. Erb, M. Kläser, G. Müller-Vogt und Th. Wolf, wird bei *Phys. Rev. B* eingereicht.
- [106] M. Merz, Diplomarbeit (1994), Universität Karlsruhe.
- [107] A. Zibold, H. L. Liu, D. B. Tanner, J. Y. Wang, M. Grüniger, H. P. Gserich, P. Kopp, Th. Wolf, W. Widder und H. F. Braun, *Phys. Rev. B* **55**, 11096 (1997).
- [108] A. T. Boothroyd, A. Longmore, N. H. Andersen, E. Brecht und Th. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 130 (1997).
- [109] V. Breit, P. Schweiss, R. Hauff, H. Wühl, H. Claus, H. Rietschel, A. Erb und G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B* **52**, R15727 (1995).
- [110] J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezing, T. C. Huang und S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1127 (1988).
- [111] Y. Kubo, Y. Shimakava, T. Manako und H. Igarashi, *Phys. Rev. B* **43**, 7875 (1991).
- [112] M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt und Th. Wolf, bei *Phys. Rev. Lett.* eingereicht.
- [113] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman und J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995); C. Bernhard und J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **54**, 10201 (1996).
- [114] I. D. Parker und R. H. Friend, *J. Phys. C* **21**, L345 (1988).
- [115] N. Tanahashi, Y. Iye, T. Tamegai, C. Murayama, N. Mori, S. Yomo, N. Okazaki und K. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **28**, L762 (1989).
- [116] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella und J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **37**, 5932 (1988).
- [117] A. Fujimori, Proceedings of the International Symposium on the Electronic Structure of High  $T_c$  Superconductors, Pergamon Press, p. 3 (1988) sowie die darin enthaltenen Referenzen.

- [118] K. Widder, D. Berner, J. Münzel, H. P. Geserich, M. Kläser, G. Müller–Vogt und Th. Wolf, *Physica C* **267**, 254 (1996).
- [119] T. Zenner, H. Pelzer, B. Obst, J. Büttner, P. Schweiss, Th. Wolf, M. Kläser, G. Müller–Vogt, H. Claus und H. Wühl, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 909 (1996).
- [120] D. Ernst, persönliche Mitteilungen.
- [121] P. Schweiss, persönliche Mitteilungen.
- [122] G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai und C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1446 (1988); G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Rhyne und J. A. Gotaas, *Nature* **332**, 238 (1988).
- [123] N. P. Ong, T. W. Jing, T. R. Chien, Z. Z. Wang, T. V. Ramakrishnan, J. M. Tarascon und K. Remschnig, *Physica C* **185 – 189**, 34 (1991).
- [124] M. Sigrist und T. M. Rice, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 503 (1995); D. J. Van Harlingen, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 515 (1995); C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, M. Rupp, J. Z. Sun, A. Gupta, M. B. Ketchen, C. A. Wang, Z. F. Ren, J. H. Wang und M. Bhushan, *Science* **271**, 329 (1996).