

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6491

Anomale Phänomene in den optischen Eigenschaften von Hochtemperatursupraleitern

Robert Hauff

Institut für Technische Physik

von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

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

Anomale Phänomene in den optischen Eigenschaften von Hochtemperatursupraleitern

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Robert Hauff

aus Öhringen

Tag der mündlichen Prüfung: 02.06.2000
Referent: Prof. Dr. H. Wühl
Korreferent: Prof. Dr. C. F. Klingshirn

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die optischen Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Nd123)- und $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ (Y123:Zn)-Einkristallen im Fernen und Mittleren Infrarot untersucht und mit denjenigen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123) verglichen.

Für eine Feldorientierung $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ treten in den optischen Leitfähigkeitsspektren von unterdotiertem Y123 eine Unterdrückung der elektronischen Leitfähigkeit, Phononenanomalien und ein Absorptionsband um 450 cm^{-1} auf. Durch die Zn-Substitution wird die Unterdrückung der Leitfähigkeit nicht beeinflusst, wohingegen die Phononenanomalien und das Absorptionsband mit steigendem Zn-Gehalt rasch verschwinden. Das durch die Unterdrückung der Leitfähigkeit frei gewordene spektrale Gewicht wird somit nicht in das Absorptionsband transferiert, d. h. die Leitfähigkeitsunterdrückung ist nicht die Ursache des Absorptionsbandes. Das simultane Verschwinden der Phononenanomalien und des Absorptionsbandes zeigt hingegen, dass diese Phänomene dieselbe Ursache haben. Das supraleitende Kondensat wird in Y123:Zn stark reduziert, was auf eine paarbrechende Wirkung der Zn^{2+} -Ionen zurückgeführt wird; als unmittelbare Folge verschiebt sich eine durch ein Josephson-Plasmon hervorgerufene Reflektivitätskante zu niedrigeren Frequenzen.

Die Nd123-Spektren weisen für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ein nahezu identisches Verhalten hinsichtlich des Josephson-Plasmons und der Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit auf wie die Spektren von Y123-Referenzproben, zudem treten in stark unterdotiertem $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ das Absorptionsband und die Phononenanomalien auf. Im Unterschied hierzu wird in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ um 450 cm^{-1} eine Struktur beobachtet, die zwar dem Absorptionsband ähnelt, aber in der korrespondierenden Y123-Probe nicht vorhanden ist. Ihre Natur ist ungeklärt, es handelt sich aber wahrscheinlich um defektinduzierte Phononenmoden. Für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ werden in den Nd123-Spektren mehrere Signaturen beobachtet, die mit nicht abgeschirmten Phononen bzw. Kristallfeldanregungen identifiziert werden. In dieser Orientierung tritt zwischen 400 und 500 cm^{-1} eine Reflektivitätsstufe auf, die in der optischen Leitfähigkeit ein Minimum und in der frequenzabhängigen Streurate ein Maximum ergibt. Zur Erklärung dieses Verhaltens wird eine Ankopplung des Elektronensystems an longitudinale Anregungen vorgeschlagen.

Für die in c -Richtung beobachteten Effekte werden zwei Interpretationen diskutiert. Die erste sieht nach einem Vorschlag von Grüninger und Mitarbeitern das Absorptionsband und die Phononenanomalien als das Resultat einer transversalen Schwingung zweier Plasmonen an. Die zweite weist auf die auffallende Ähnlichkeit in der Dotierungs-, Temperatur- und Energieabhängigkeit der Anomalien in der optischen Leitfähigkeit und gewisser markanter Strukturen in Spinanregungsspektren hin. Hieraus wird geschlossen, dass beide von demselben Mechanismus hervorgerufen werden. Dies bedeutet, dass die Ladungs- und Spinanregungen nicht unabhängig voneinander sind, sondern ein Wechselspiel eingehen, was zu den Gemeinsamkeiten in den entsprechenden Spektren führt. Der zugrunde liegende Mechanismus ist ungeklärt, die beobachteten Effekte könnten aber das Resultat einer inhomogenen Verteilung von Spin und Ladung sein.

Abstract

Anomalous Phenomena in the Optical Properties of High-Temperature Superconductors

In this work the mid and far infrared optical properties of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Nd123) and $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ (Y123:Zn) single crystals are investigated and compared to those of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123).

For $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ the optical conductivity spectra of underdoped Y123 exhibit a suppression of the electronic conductivity, phonon anomalies and an absorption band around 450 cm^{-1} . Measurements performed in the same orientation on Y123:Zn show that the conductivity suppression is not affected by Zn-substitution, whereas the phonon anomalies and the absorption band disappear rapidly with increasing Zn-content. Thus, spectral weight stemming from the suppression of the conductivity is not transferred into the absorption band, i. e. the conductivity suppression is not the origin of the absorption band. The simultaneous disappearance of the phonon anomalies and the absorption band shows, however, that these phenomena have the same cause. The superconducting condensate is strongly reduced in Y123:Zn which is attributed to strong pair-breaking effects of the Zn^{2+} ions. As a consequence, a reflectivity edge caused by a Josephson plasmon shifts to lower frequencies.

With regard to the Josephson plasmon and the conductivity suppression the Nd123-spectra exhibit for $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ an almost identical behaviour as the spectra of Y123 reference samples and, additionally, in underdoped $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ the absorption band and the phonon anomalies. In contrast, in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ a structure is observed around 450 cm^{-1} which is similar to the absorption band, but missing in the corresponding Y123 sample. Its nature is not clear yet, but it probably consists of defect induced phonon modes. For $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ several signatures are observed in the Nd123-spectra which are identified with not completely screened phonons and crystal field excitations. In this orientation there is a step in the reflectivity between 400 and 500 cm^{-1} which yields a minimum in the optical conductivity and a maximum in the frequency dependent scattering rate. As an explanation a coupling of the electron system to longitudinal excitations is suggested.

The effects observed in c -direction are discussed in terms of two interpretations. After a suggestion of Grüninger and co-workers the first one considers the absorption band and the phonon anomalies as the result of a transverse vibration of two plasmons. The second one points out the striking similarities in the doping, temperature and energy dependence of the anomalies in the optical conductivity and some prominent features in spin excitation spectra. Thus, it is concluded that they are caused by the same mechanism. This means that charge and spin excitations are not independent but are connected to one another via some interplay leading to the similarities in the corresponding spectra. At present, the underlying mechanism is not clear, but the observed effects may be the result of an inhomogeneous distribution of spin and charge.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Unkonventionelle Eigenschaften der HTSL	1
1.1.1	Unkonventionelle Supraleitung: d-Wellen-Symmetrie	1
1.1.2	Unkonventioneller Normalzustand: Nicht-Fermiflüssigkeit und Pseudo-Energielücke	3
1.2	Unkonventionelle optische Eigenschaften	4
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Einheiten	7
2.2	Messgröße Reflektivität	8
2.3	Dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit	9
2.4	Richtungsabhängigkeit	10
2.5	Auswertemodelle	10
2.5.1	Drude-Lorentz- und Drude-Modell	10
2.5.2	Das verallgemeinerte Drude-Modell	15
2.6	Optische Eigenschaften von Supraleitern	18
2.7	Kramers-Kronig-Transformation	22
3	Experimentelles	26
3.1	Das Prismenspektrometer	26
3.2	Die Fourierspektrometer	29
3.2.1	Messprinzip	29
3.2.2	Aufbau der Fourierspektrometer	31
4	Die Proben	35
4.1	Probenherstellung, strukturelle Eigenschaften	35
4.2	Probenbehandlung	39
4.2.1	Die $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristalle	39
4.2.2	Die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Kristalle	41

5	Optische Eigenschaften von Y123	45
5.1	Optische Eigenschaften entlang der c -Achse	45
5.1.1	Reflektivität	45
5.1.2	Optische Leitfähigkeit	47
5.2	Optische Eigenschaften senkrecht zur c -Achse	55
6	Optische Eigenschaften von Y123:Zn	57
6.1	Der Einfluss der Zn-Substitution auf die Anomalien	57
6.1.1	Messergebnisse	57
6.1.2	Folgerungen aus der Zn-Substitution	66
6.2	Die paarbrechende Wirkung der Zn^{2+} -Ionen	70
6.3	Zusammenfassung	72
7	Optische Eigenschaften von Nd123	74
7.1	Eigenschaften parallel zur c -Achse	74
7.1.1	Reflektivität	74
7.1.2	Optische Leitfähigkeit und Phononenparameter	78
7.2	Eigenschaften senkrecht zur c -Achse	88
7.2.1	Mittleres Infrarot	88
7.2.2	Fernes Infrarot	90
7.3	Zusammenfassung	101
8	Interpretation	103
8.1	Das Bilayer-Plasmon-Modell	103
8.2	Spin-Wechselwirkungsbild	108
8.2.1	Spinanregungen in Y123	109
8.2.2	Wechselspiel von Spin und Ladung	116
9	Zusammenfassung	125
A	Verwendete Abkürzungen	127
B	Komponenten des Prismenspektrometers	128
C	Komponenten der Fourierspektrometer	129
D	Zusammenfassung aller Phononenparameter	130
	Literaturverzeichnis	133
	Veröffentlichungsliste	144

Kapitel 1

Einleitung

Das Gebiet der Hochtemperatursupraleiter (HTSL) stellt einen derjenigen Bereiche der modernen Physik dar, die sich einer besonders regen Forschungstätigkeit erfreuen. Dieses unverändert hohe Interesse an den HTSL zeigt, dass diese Materialklasse offenbar reich an außergewöhnlichen Eigenschaften ist, welche aber anscheinend in vielerlei Hinsicht noch unverstanden sind. An erster Stelle ist hier sicher die Tatsache zu nennen, dass trotz aller Anstrengungen bis heute keine akzeptierte Theorie zur Erklärung der Hochtemperatursupraleitung existiert. Doch auch von diesem Beispiel abgesehen, wurden sowohl im normal- als auch im supraleitenden Zustand verschiedene Phänomene entdeckt, die nicht im Rahmen herkömmlicher Modelle beschrieben werden können, sondern neue Ansätze erfordern. Manche dieser Phänomene wurden im Laufe der Zeit gelöst, andere hingegen bedürfen weiterhin der Klärung, wozu auch diese Arbeit einen Beitrag liefern soll.

Zur Einführung in die Thematik wird in der nachfolgenden Einleitung ein Teil der ungewöhnlichen Eigenschaften der HTSL vorgestellt, soweit sie relevant für die vorliegende Untersuchung erscheinen. Hierbei werden zunächst die Resultate zusammengefasst, die von nicht-optischen Messmethoden gewonnen wurden, und anschließend wird auf die Ergebnisse optischer Untersuchungen eingegangen, die die vorliegende Arbeit motiviert haben.

1.1 Unkonventionelle Eigenschaften der HTSL

1.1.1 Unkonventionelle Supraleitung: d-Wellen-Symmetrie

Als Beispiel für das unkonventionelle Verhalten der HTSL im supraleitenden Zustand wird hier auf die mittlerweile weitestgehend akzeptierte Tatsache eingegangen, dass diese Materialien eine im Vergleich zu konventionellen BCS-Supraleitern unterschiedliche Symmetrie des Ordnungsparameters bzw. der Energielücke aufweisen. Er-

ste Hinweise hierfür ergaben sich durch Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate $(T_1T)^{-1}$ in Kernspin-Resonanz-Experimenten (NMR). In konventionellen Supraleitern wie z.B. Aluminium manifestiert sich die s-Symmetrie des Ordnungsparameters in dem in $(T_1T)^{-1}$ auftauchenden Hebel-Slichter-Kohärenzpeak unterhalb von T_c , welcher aber für HTSL nicht beobachtet wird. Zusammen mit der Temperaturabhängigkeit $\sim T^3$ deutet dies auf einen von der s-Symmetrie abweichenden Paarungszustand hin [1]. Als Kandidat hierfür bietet sich eine d-Symmetrie an, da bei optimal dotierten HTSL-Proben die Knight-Verschiebung beim Eintritt in den supraleitenden Zustand in ihrem Temperaturverlauf scharf abknickt, was auf eine Singulett-Paarung der Ladungsträger hindeutet; diese liegt außer bei s-Symmetrie auch bei d-Symmetrie vor [3, 4]. Untermauert wird diese Hypothese durch die von Hardy *et al.* [5] gefundene lineare Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eindringtiefe, die Ergebnisse winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) von Shen *et al.* [6] und die Interpretation elektronischer Raman-Streuung durch Deveraux *et al.* [7]. Ein Überblick der Ergebnisse dieser und weiterer, hier nicht explizit erwähnter Untersuchungen findet sich in den Referenzen [8, 9].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zur Erklärung dieser Ergebnisse das Vorhandensein ungepaarter Elektronen im supraleitenden Zustand notwendig ist, wie sie bei einer anisotropen Energielücke mit Knoten zwangsläufig vorliegen. Der Konsens der oben zitierten Arbeiten ist, dass diese Anisotropie eine $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie besitzt, im Unterschied zur s-Symmetrie der Energielücke klassischer Supraleiter (Abb. 1.1).

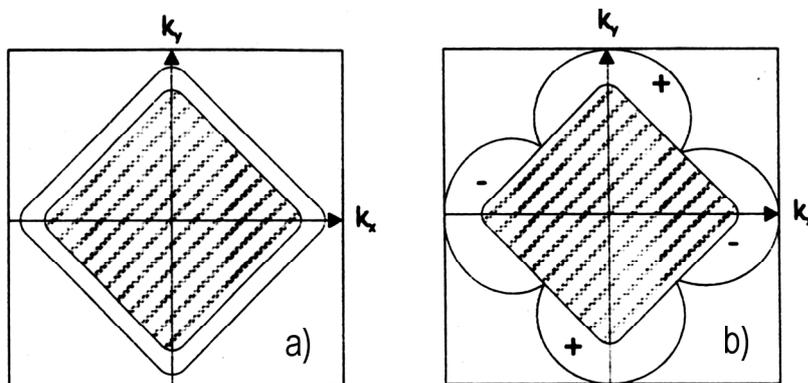


Abbildung 1.1: Symmetrie der supraleitenden Energielücke. Die Grenze der schraffierten Fläche stellt jeweils die Fermifläche im normalleitenden Zustand dar. Die Energielücke ist durch den Bereich zwischen dieser Grenze und der sie umgebenden zweiten Linie symbolisiert: a) isotrope Energielücke, mit s-Symmetrie (BCS). b) anisotrope Energielücke mit $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie (HTSL) (nach Ref. [2])

Als Folge verschwindet die Energielücke in der (k_x, k_y) -Ebene der Brillouin-Zone entlang der Zonendiagonalen, und es gibt somit für alle Energiebereiche und bei allen Temperaturen ungepaarte Elektronen.

1.1.2 Unkonventioneller Normalzustand: Nicht-Fermiflüssigkeit und Pseudo-Energielücke

Das Verhalten der HTSL im normalleitenden Zustand deutet darauf hin, dass es wohl notwendig ist, zu ihrer Beschreibung das gewohnte Bild eines Fermigas bzw. einer Fermiflüssigkeit zu verlassen. Eines der prominentesten Beispiele hierfür ist der lineare Temperaturverlauf des dc-Widerstandes $\rho(T)$ für optimal dotierte Proben, der sich bis zu $T = 1000$ K erstreckt. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem „normaler“ Metalle, in denen ein linearer $\rho(T)$ -Verlauf nur in einem begrenzten Temperaturintervall beobachtet wird und der Widerstand bei hohen Temperaturen sättigt. Die Sättigung erfolgt nach dem Mott-Ioffe-Regel-Kriterium ab einer Temperatur, bei der die freie Weglänge der Ladungsträger die Größenordnung der Gitterkonstanten erreicht. Berechnet man diese Sättigungstemperatur jedoch für HTSL, so stellt man fest, dass der lineare $\rho(T)$ -Verlauf auch oberhalb dieser Temperatur zu beobachten ist [10, 11].

Die Situation wird insofern noch komplizierter, als es in den HTSL insbesondere im unterdotierten Zustand selbst von dem oben erwähnten Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten Abweichungen gibt, die man unter dem Schlagwort „Pseudogap-Problematik“ zusammenfassen kann. Hierunter verstehen wir, dass eine ganze Reihe recht unterschiedlicher Messmethoden ein anomales Verhalten der entsprechenden Messgröße finden, was auf eine teilweise Lücke an der Fermifläche („Pseudolücke“ oder „Pseudogap“) zurückgeführt wird. Unter Beschränkung auf das Materialsystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sind einige der „Meilensteine“ hierfür im Folgenden aufgeführt.

Mit die ersten Messungen, die auf eine solche Lücke im normalleitenden Zustand hindeuteten, waren Neutronen-Streuexperimente von Rossat-Mignod *et al.* [12], gefolgt von Arbeiten von Tranquada *et al.* [13] und Sternlieb *et al.* [14], die für $T > T_c$ eine Lücke im Spinanregungsspektrum $\text{Im } \chi(\mathbf{q}, \omega)$ fanden, wobei $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ die dynamische Spinsuszeptibilität darstellt. Ein aufgrund der Kopplung zwischen $\text{Im } \chi(\mathbf{q}, \omega)$ und der durch NMR bestimmten Spin-Gitter-Relaxationsrate $(T_1 T)^{-1}$ [15] hierzu analoges Ergebnis ist, dass in sauerstoffdefizitären Proben im Unterschied zu optimal dotierten das Maximum der ^{63}Cu -Spin-Gitter-Relaxationsrate $(T_1 T)^{-1}$ bei einer Temperatur $T^* > T_c$ und nicht bei T_c auftaucht [16, 17]. Des Weiteren wird in diesen Proben im Gegensatz zu Proben mit optimalem Sauerstoffgehalt die ^{63}Cu - und $\text{O}(2,3)^*$ -Knight-Verschiebung bereits bei Temperaturen weit oberhalb von T_c

*Die Einzelheiten der Kristallstruktur werden in Kapitel 4 beschrieben.

unterdrückt [17]; beide Ergebnisse können durch eine bereits im Normalzustand auftretende Energielücke erklärt werden. Da die bisher beschriebenen Messmethoden das Spinsystem abtasten, dachte man zuerst, dass die vermutete Energielücke nur die Spinanregungen betrifft; das Phänomen wurde daher auch als „spin gap“ oder „spin pseudogap“ bezeichnet.

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristalle wollen wir an dieser Stelle noch bemerken, dass die gerade beschriebenen Anomalien von $(T_1T)^{-1}$ und $\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$ in Zn-substituierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bzw. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ vollkommen unterdrückt werden [18, 19], die Anomalie der Knight-Verschiebung jedoch nicht [20].

Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Energielücke möglicherweise nicht nur die Spin- sondern auch die Ladungsanregungen umfasst oder zumindest das Verhalten der Ladungen unter Annahme von Spin-Ladungs-Streuung beeinflusst. So weicht für unterdotierte Proben der dc-Widerstand $\rho_a(T)$ entlang der kristallographischen a-Achse für $T < T^*$ von dem oben beschriebenen linearen Verhalten ab. T^* hängt dabei vom Sauerstoffgehalt y ab und stimmt in etwa mit dem aus dem Maximum von $(T_1T)^{-1}$ bestimmten Wert überein [21]. Bei derselben Temperatur geht der c-Achsen-Widerstand $\rho_c(T)$ von metallischem Verhalten für $T > T^*$ in ein halbleitendes Verhalten für $T < T^*$ über [22].

Messungen der spezifischen Wärme durch Loram *et al.* [23] ergaben schließlich einen Verlust an elektronischer Entropie für Temperaturen weit oberhalb von T_c , was sich in einem Abknicken des spezifischen Wärmekoeffizienten $\gamma_{el} = C_{el}/T$ widerspiegelt und eindeutig auf eine Lücke im gesamten im Normalzustand vorhandenen Anregungsspektrum hinweist.

1.2 Unkonventionelle optische Eigenschaften: Motivation und Ziel der Arbeit

Im Folgenden werden vor diesem Hintergrund die Ergebnisse optischer Untersuchungen betrachtet, wobei ich mich auf den normalleitenden Zustand beschränke, da hauptsächlich diese die vorliegende Arbeit motiviert haben.*

Die erste Generation optischer Untersuchungen wurde hauptsächlich an den ab-Flächen der HTSL durchgeführt, da die Abmessungen der Kristalle in c-Richtung meist zu klein waren. Das oben postulierte Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten deutet sich auch hier in Form eines Nicht-Drude-Verhaltens[†] der optischen Spektren im mittleren Infrarot an [24, 25]. So ergeben Messungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mit entlang

*Bemerkungen zu den optischen Eigenschaften im supraleitenden Zustand finden sich in Abschnitt 2.6.

[†]Das Drude-Modell wird im nächsten Kapitel ausführlicher vorgestellt.

der kristallographischen a-Achse polarisiertem Licht einen linearen Frequenzverlauf der Reflektivität $R_a(\omega)$ [26], wohingegen ein Drude-Verhalten einen Frequenzverlauf $R \sim \omega^{1/2}$ erfordert. Des Weiteren wurde für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in Spektren der optischen Leitfähigkeit $\sigma_1^{ab}(\omega)$ ein Minimum um 450 cm^{-1} gefunden, dessen Lage offenbar unabhängig vom Sauerstoffgehalt y der Proben ist. Dieses Minimum kann im supraleitenden Zustand für alle Proben deutlich beobachtet werden, ist oberhalb von T_c aber nur für sauerstoffdefizitäre Proben zu erkennen [25, 27, 28]. Die Vorschläge zur Interpretation des Minimums umfassen zum einen ein Modell, in dem es durch eine exotische Elektron-Phonon-Wechselwirkung hervorgerufen wird [29], zum anderen eine Spin-Ladungs-Wechselwirkung. Letzteres wurde durch einen Vergleich mit NMR-Messungen motiviert, und es wurde darüber spekuliert, ob das Minimum möglicherweise das Resultat der sich im Normalzustand öffnenden Spinanregungslücke sei, wie sie durch das oben beschriebene Verhalten von $(T_1T)^{-1}$ definiert ist [27, 28].

Als es aufgrund verbesserter Züchtungsmethoden Kristalle mit großen Abmessungen in c-Richtung ermöglichten, die optischen Eigenschaften entlang dieser Kristallachse zu bestimmen, zeigte sich, dass diese Spektren ein vielleicht noch komplizierteres Verhalten aufweisen. Dies gilt vor allem für unterdotierte Proben, wie z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mit $6.5 \leq y \leq 6.7$, und lässt sich für dieses Material im Wesentlichen in drei charakteristischen Eigenschaften oder Anomalien zusammenfassen, die ihren Ursprung allesamt im normalleitenden Zustand haben: Erstens wird der niederfrequente elektronische Anteil der c-Achsen-Leitfähigkeit $\sigma_1^c(\omega)$ bereits weit oberhalb von T_c unterdrückt [30, 31], zweitens entsteht im Frequenzbereich $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ein neues Absorptionsband [30–33] und drittens treten eine Reihe von Phononenanomalien auf [32, 33]. Letztere zeigen sich dabei besonders spektakulär an dem Phonon bei 320 cm^{-1} , das der Schwingung der Sauerstoffatome in den CuO_2 -Ebenen entspricht, und zwar in Form einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz („Weicherwerden“ des Phonons) kombiniert mit einem Verlust an spektralem Gewicht. Charakteristisch ist dabei, dass die Temperatur T_{anomal} , unterhalb der dieser Effekt auftritt, ebenfalls weit oberhalb von T_c liegt (z. T. ist $T_{anomal} > 2T_c$) und mit der Temperatur zusammenfällt, unterhalb der das Absorptionsband entsteht. Auch diese drei Phänomene werden in den oben zitierten Arbeiten in Verbindung mit der durch NMR und Neutronenstreuexperimente postulierten Spinanregungslücke diskutiert, was unter anderem damit begründet wurde, dass T_{anomal} etwa mit der spin-gap-Temperatur T^* übereinstimmt.

Es lässt sich also zusammenfassen, dass das Kardinalproblem bei den vorgestellten Anomalien darin besteht, dass sie innerhalb eines relativ engen Frequenz- und Temperaturbereichs auftreten ($\omega \lesssim 500 \text{ cm}^{-1}$, $T \lesssim 160 \text{ K}$), was zu einem sehr komplexen spektralen Verhalten führt. Bedingt durch diese „Gleichzeitigkeit“ ihres Auftretens ist es sehr schwierig, die Anomalien zu interpretieren bzw. herauszufin-

den, ob und auf welche Art und Weise sie miteinander verknüpft sind.

Dies führt zur Zielsetzung der vorliegenden Arbeit: Präsentiert werden Untersuchungen an $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ - und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Einkristallen, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung der oben vorgestellten Anomalien liegt. Vornehmlicher Aspekt ist dabei, die Anomalien zu isolieren bzw. ihre gegenseitige Abhängigkeit zu klären und es so zu ermöglichen, ihre Ursache herauszufinden. Die Untersuchungen erstrecken sich dabei für $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ ausschließlich auf die Orientierung $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, das Nd123-System wurde sowohl für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ als auch $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ betrachtet.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden zunächst die benötigten theoretischen Grundlagen bereitgestellt und in den Kapiteln 3 und 4 die verwendeten Apparaturen und die allgemeinen Eigenschaften der untersuchten Proben erläutert. Kapitel 5 behandelt etwas ausführlicher die oben nur kurz angedeuteten Zusammenhänge in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, bevor in den Kapiteln 6 und 7 die eigenen Messergebnisse vorgestellt werden. Eine Diskussion derselben erfolgt schließlich in Kapitel 8 anhand zweier alternativer Modelle.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die in dieser Arbeit verwendeten optischen Kenngrößen wie Reflektivität R , optische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ oder frequenzabhängige Streurate $\Gamma(\omega)$ vorgestellt und die für die Auswertung benutzten Modelle und Verfahren, wie verallgemeinertes Drude-Modell oder Kramers-Kronig-Transformation, erläutert werden.

2.1 Einheiten

In der Literatur über Hochtemperatursupraleiter ist es üblich, für den Infrarotbereich als Energieeinheit die Wellenzahl zu verwenden, die in der Regel mit ω bezeichnet wird und als

$$\begin{aligned}\omega &= 1/\lambda \\ [\omega] &= \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

definiert ist, wobei λ die Wellenlänge darstellt.

Neben „Wellenzahl“ wird noch häufiger die Bezeichnung „Frequenz“ verwendet, wobei allerdings aufgrund obiger Definition räumliche und nicht zeitliche Frequenzen gemeint sind. Dies ist eine etwas unglückliche Bezeichnung, da es leicht zu Verwechslungen mit der zeitlichen Kreisfrequenz kommen kann; aus Kompatibilitätsgründen mit der Literatur wird sie aber trotzdem in dieser Arbeit verwendet. Wird auf zeitliche Kreisfrequenzen Bezug genommen, so werden diese mit ν bezeichnet, mit

$$\nu = 2\pi\omega c$$

und c als Lichtgeschwindigkeit.

Die Umrechnung in die Energieeinheit Elektronenvolt (eV) erfolgt über

$$1 \text{ eV} \hat{=} 8065.46 \text{ cm}^{-1}$$

2.2 Messgröße Reflektivität

Trifft eine ebene, monochromatische elektromagnetische Welle mit Ausbreitungsrichtung z auf die Oberfläche von Materie, so dringt sie in diese ein, wechselwirkt dort mit der Materie und wird schließlich teilweise reflektiert bzw. transmittiert. Ist die Welle charakterisiert durch ihren elektrischen Feldvektor

$$\mathbf{E}_e(z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(2\pi\omega z - \nu t)},$$

so gilt für das elektrische Feld \mathbf{E}_r der reflektierten bzw. \mathbf{E}_t der transmittierten Welle

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_r(z, t) &= \tilde{r}(\omega) \mathbf{E}_e(z, t) \\ \mathbf{E}_t(z, t) &= \tilde{t}(\omega) \mathbf{E}_e(z, t)\end{aligned}$$

\tilde{r} und \tilde{t} werden als Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizient bezeichnet. Beides sind komplexe Größen, die von den Materialeigenschaften bestimmt werden und sowohl von der Frequenz der einfallenden Welle als auch vom Einfallswinkel abhängen. In ihrer allgemeinen Form werden sie durch die Fresnel-Gleichungen beschrieben [34]. Die Reflektivität R ist das Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten

$$R(\omega) = \tilde{r}(\omega)\tilde{r}^*(\omega) = \frac{I_r(\omega)}{I_e(\omega)} \quad (2.1)$$

wobei I_e den einfallenden und I_r den reflektierten Energiestrom beschreibt und ausgenutzt wurde, dass $I_i \sim |\mathbf{E}_i|^2$ ($i = e, r$) ist.

R ist reell und diejenige Größe, die im Experiment gemessen wird. Zu beachten ist, dass sie zwar das Verhältnis der Amplitudenquadrate von einfallendem und reflektiertem Feld wiedergibt, aber durch die Betragsbildung keine Information über die Phasenbeziehung der beiden Felder beinhaltet. R wird ebenfalls durch die Materialeigenschaften bestimmt, die z. B. durch die komplexe Brechzahl $\tilde{n}(\omega)$ quantitativ erfasst werden:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

mit n als Brechungsindex und k als Absorptionskoeffizient.

Betrachtet man den Spezialfall des senkrechten Einfalls des Lichts, so gilt für R :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.2)$$

Bei der Beschreibung der Anregungen im Festkörper spielt allerdings die komplexe Brechzahl nur eine untergeordnete Rolle. Die weitaus wichtigeren Größen hierfür sind die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ und die komplexe Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}(\omega)$, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

2.3 Dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit

Die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ ist mit der komplexen Brechzahl verknüpft über die Maxwell-Beziehung

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) \quad (2.3)$$

woraus sich folgende Abhängigkeiten ergeben

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.4)$$

$$\epsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (2.5)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.6)$$

$\tilde{\epsilon}$ ist diejenige Materialgröße, die direkt in die Maxwell-Gleichungen eingeht, welche zur Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie notwendig sind. Sie spielt im Rahmen der Theorie der linearen Antwort die Rolle einer verallgemeinerten Suszeptibilität und ist damit die Antwortfunktion des Systems auf eine äußere Störung \mathbf{E} , wobei das System durch die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} charakterisiert wird*

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon}(\omega) \mathbf{E} \quad (2.7)$$

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Eng verbunden mit der dielektrischen Funktion ist die dynamische Leitfähigkeit $\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$, für die folgende Beziehung gilt:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = -i2\pi c \epsilon_0 \omega (\tilde{\epsilon}(\omega) - 1) \quad (2.8)$$

$$\sigma_1 = A \omega \epsilon_2 \quad (2.9)$$

$$\sigma_2 = -A \omega (\epsilon_1 - 1) \quad (2.10)$$

mit $A = 2\pi c \epsilon_0 \approx 1/60 \Omega^{-1}$.

Der Realteil σ_1 wird als optische Leitfähigkeit bezeichnet und charakterisiert den Strom, der durch das elektrische Feld der eindringende Welle hervorgerufen wird und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle fließt. Da dieser Strom in Phase mit der Welle fließt, beschreibt die optische Leitfähigkeit das Absorptionsverhalten des Festkörpers bzw. die im Material dissipierte Energie der Welle. Sie beinhaltet

*Die dielektrische Funktion und die elektrische Suszeptibilität $\chi_{el} = \epsilon - 1$ sind somit das elektrische Analogon zur magnetischen Suszeptibilität bzw. Permeabilität, den Antwortfunktion eines Systems auf eine magnetische Störung.

somit alle durch die eingestrahlte Energie hervorgerufenen transversalen Anregungen im Festkörper, wie z. B. Intra- und Interbandübergänge oder Phononen, und ist die mit Vorliebe verwendete optische Kenngröße zur Untersuchung dieser Prozesse. Im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ geht die optische Leitfähigkeit in die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 über.

Der Imaginärteil σ_2 hingegen ist der im Vergleich zur einfallenden Welle um 90° phasenversetzte Strom und beschreibt somit die Abschirmströme im Festkörper, die ein Eindringen der elektromagnetischen Welle verhindern. In der Praxis wird allerdings in diesem Fall anstatt σ_2 auch häufig der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 betrachtet.

2.4 Richtungsabhängigkeit

Für anisotrope Materialien wie den Hochtemperatursupraleitern sind die vorgestellten Kenngrößen richtungsabhängig, d.h. sie stellen Tensoren 2. Stufe dar. Diese können immer diagonalisiert werden, wobei allerdings ein Zusammenfallen der Hauptachsen der Tensoren mit den Kristallachsen nur dann erreicht werden kann, wenn die Symmetrie des Kristalles orthorhombisch oder höher ist [35]. Damit verschwinden die gemischten Glieder des Tensors und die übrig bleibenden Diagonalelemente sind die Komponenten der betrachteten Größe entlang der a-, b- oder c-Achse. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, durch polarisationsabhängige Messungen die optischen Eigenschaften des Kristalls entlang einer Kristallachse aufzulösen, wobei das \mathbf{E} -Feld parallel zu dieser Achse orientiert ist. Anders ausgedrückt gibt z.B. nur in diesem Fall eine Messung $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ausschließlich die Materialeigenschaften entlang der c-Achse wieder und beinhaltet nicht die Beiträge der übrigen Kristallachsen.

Für die untersuchten Proben ist diese Bedingung immer erfüllt, da es sich zum einen um Einkristalle handelt und zum anderen die Einheitszelle für den untersuchten Sauerstoffgehalt orthorhombische Symmetrie aufweist.

2.5 Auswertemodelle

2.5.1 Drude-Lorentz- und Drude-Modell

Die klassischen Modelle zur Analyse der optischen Spektren von Festkörpern sind das Drude-Lorentz- bzw. Drude-Modell. Das Drude-Lorentz-Modell wird zur Beschreibung von gebundenen Ladungsträgern und Interbandübergängen verwendet, das Drude-Modell wird auf freie Ladungsträger in Metallen angewandt.

Drude-Lorentz-Modell

Ausgangspunkt des Drude-Lorentz-Modells ist die Vorstellung, dass der elektrische Feldvektor $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ der einfallenden Strahlung eine gebundene Ladung der effektiven Masse m^* und Ladung q zu erzwungenen Schwingungen anregt, wobei die Ladung aufgrund ihrer Bindung eine rücktreibende Kraft $m\nu_{TO}^2\mathbf{r}$ erfährt und die Bewegung durch verschiedene Streuprozesse eine Dämpfung γ .^{*} Die Bewegung der Ladung wird somit durch einen gedämpften harmonischen Oszillator („Lorentz-Oszillator“) beschrieben [34]:

$$m^* \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m^* \nu_{TO}^2 \mathbf{r} = q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2.11)$$

Durch die Auslenkung der Ladung wird im Kristall eine elektrische Polarisation \mathbf{P} induziert

$$\mathbf{P} = nq\mathbf{r} \quad (2.12)$$

wobei n die Zahl der Oszillatoren pro Einheitsvolumen darstellt. Zur Berechnung der dielektrischen Funktion benötigt man nun noch eine Beziehung zwischen Polarisation \mathbf{P} und elektrischem Feld \mathbf{E} , für die in linearer Näherung gilt

$$\mathbf{P} = \chi_{el}\epsilon_0\mathbf{E} = (\tilde{\epsilon} - 1)\epsilon_0\mathbf{E} \quad (2.13)$$

Eine Kombination der Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) ergibt schließlich den Drude-Lorentz-Ausdruck für die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}_{geb}$ gebundener Ladungen

$$\tilde{\epsilon}_{geb}(\nu) = 1 + \frac{\nu_p^2}{\nu_{TO}^2 - \nu^2 - i\gamma\nu} \quad (2.14)$$

$$\nu_p^2 = \frac{nq^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (2.15)$$

mit ν_p als Plasmafrequenz. Im Falle von Ionenschwingungen ist dies die Ionenplasmafrequenz mit n als Ionenkonzentration. Abb. 2.1 zeigt verschiedene optische Kenngrößen berechnet nach Drude-Lorentz.

In den bisherigen Überlegungen wurde angenommen, dass es im Kristall nur eine Sorte von Lorentz-Oszillator gibt. In der Regel sind es jedoch mehrere, da z. B. im Kristall mehrere Atomsorten vorkommen. Die Beiträge der einzelnen Oszillatoren

^{*} γ ist die zeitliche Streurrate. Die unten eingeführte räumliche Streurrate Γ ist mit der zeitlichen über $\gamma = 2\pi c\Gamma$ verknüpft.

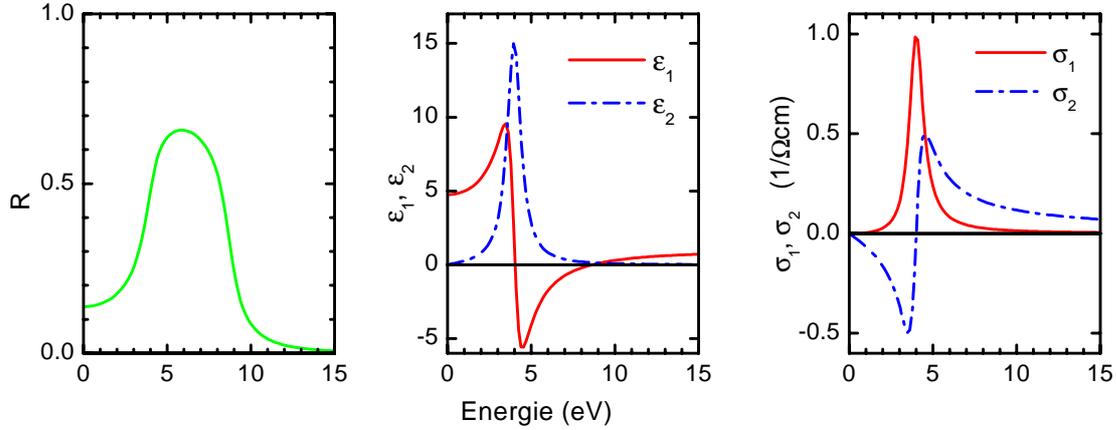


Abbildung 2.1: Reflektivität R , Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ und der dynamischen Leitfähigkeit σ nach dem Drude-Lorentz-Modell ($\hbar\nu_{TO} = 4 \text{ eV}$, $\hbar\gamma = 1 \text{ eV}$, $(\hbar\nu_p)^2 = 60 \text{ eV}^2$).

sind additiv, so dass der verallgemeinerte Ausdruck für $\tilde{\epsilon}_{geb}$ lautet

$$\tilde{\epsilon}_{geb} = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\nu_{pi}^2}{\nu_{TOi}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_i} \quad (2.16)$$

$$\nu_{pi}^2 = \frac{n_i q_i^2}{\epsilon_0 m_i^*} \quad (2.17)$$

$$(2.18)$$

Der Beitrag ϵ_{∞} zur dielektrischen Funktion rührt von Anregungsprozessen her, die weit oberhalb der betrachteten Frequenzen stattfinden. n_i , q_i und m_i^* sind die Konzentration, die Ladung und die effektive Masse der am i -ten Oszillator beteiligten Ladungsträger.

Häufig wird in diesem Zusammenhang auch der Begriff der dimensionslosen Oszillatorstärke S_i verwendet, die wie folgt definiert ist

$$S_i = \frac{\nu_{pi}^2}{\nu_{TOi}^2} \quad (2.19)$$

und beschreibt, wie stark die Antwort des Systems auf das angelegte Feld ist.

Zuletzt noch eine Bemerkung zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung. In den bisherigen Überlegungen wurde angenommen, dass die Phononen wechselwirkungsfrei agieren, was die beschriebene Lorentz-Form der Kurven ergibt. Wie wir in den Kapiteln 5 - 7 sehen werden, tritt aber bei den HTSL häufig der Fall ein, dass die

Phononen keine symmetrische, sondern eine asymmetrische Kurvenform aufweisen (Abb. 2.2), was auf eine Wechselwirkung der Phononen mit dem elektronischen Hintergrund hindeutet. Asymmetrische Linienformen können jedoch nicht mit der oben eingeführten Drude-Lorentz-Funktion beschrieben werden; es muss daher in diesem Fall ein anderer Weg beschritten werden. Hierfür stehen im Prinzip zwei Möglichkeiten zur Auswahl: das Fano-Modell [36] oder ein phänomenologisches Modell, das zuerst von Reedyk *et al.* [37] verwendet wurde. Im Fano-Modell hat die optische Leitfähigkeit die Form

$$\sigma_1(\omega) = A \frac{x + q^2}{1 + x^2} \quad (2.20)$$

$$x = \frac{\omega - \omega_{TO_i}}{\Gamma_i} \quad (2.21)$$

im phänomenologischen Modell

$$\sigma_1(\omega) = \text{Re } \sigma(\omega) = \text{Re} \frac{1}{60} \sum_i \frac{S_i \omega \omega_{TO_i}^2}{\Gamma \omega + i(\omega_{TO_i}^2 - \omega^2)} e^{i\Theta_i} \quad (2.22)$$

wobei der Faktor Θ_i der Asymmetrie Rechnung trägt und für $\Theta_i = 0$ wieder die gewöhnliche Lorentz-Form ergibt.

In Analogie zu verschiedenen anderen Publikationen [31–33, 37] wurde in dieser Arbeit zur Beschreibung asymmetrischer Phononenmoden das phänomenologische Modell verwendet, da es insbesondere bei der Anwendung auf HTSL-Spektren zwei Vorteile gegenüber dem Fano-Modell hat: Erstens kann hier im Unterschied

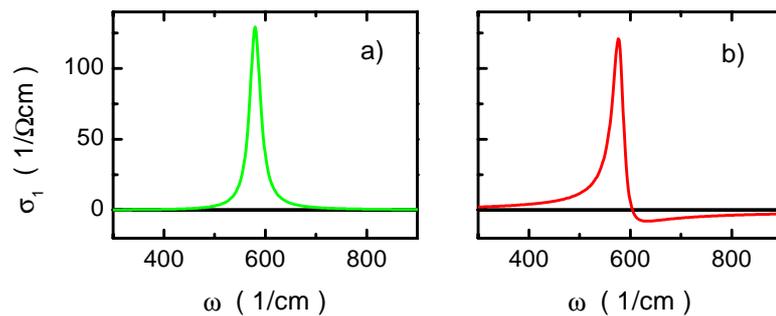


Abbildung 2.2: Einfluss einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die Linienform von Phononen. a) keine Wechselwirkung: symmetrische Lorentz-Kurve, b) mit Wechselwirkung: asymmetrische Kurvenform, die nicht durch eine Lorentz-Kurve beschrieben werden kann.

zum Fano-Modell eine Oszillatorstärke verwendet werden, so dass ein Vergleich zwischen symmetrischen und asymmetrischen Moden möglich ist. Zweitens weisen in den HTSL einige Phononen bei Raumtemperatur zwar eine symmetrische Form auf, werden aber mit fallender Temperatur asymmetrisch. Mit der Fano-Form können jedoch nur die asymmetrischen Kurven beschrieben werden, wohingegen für symmetrische Kurven weiterhin das Lorentz-Modell verwendet werden muss. Zur Beschreibung dieser Moden ist somit das phänomenologische Modell geeigneter, da es durch Variation von Θ_i einen fließenden Übergang von symmetrischem zu asymmetrischem Verhalten ermöglicht.

Drude-Modell

Freie Ladungsträger erfahren im Unterschied zu gebundenen keine rücktreibende Kraft, weswegen sich das Drude-Modell als Spezialfall der Drude-Lorentz-Beschreibung mit $\nu_{TO} = 0$ ergibt. Man erhält somit für die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}_{frei}$ der freien Ladungsträger

$$\tilde{\epsilon}_{frei} = \epsilon_{\infty} - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + i\nu\gamma} \quad (2.23)$$

wobei ν_p diesmal die Plasmafrequenz der freien Ladungsträger ist (Abb. 2.3).

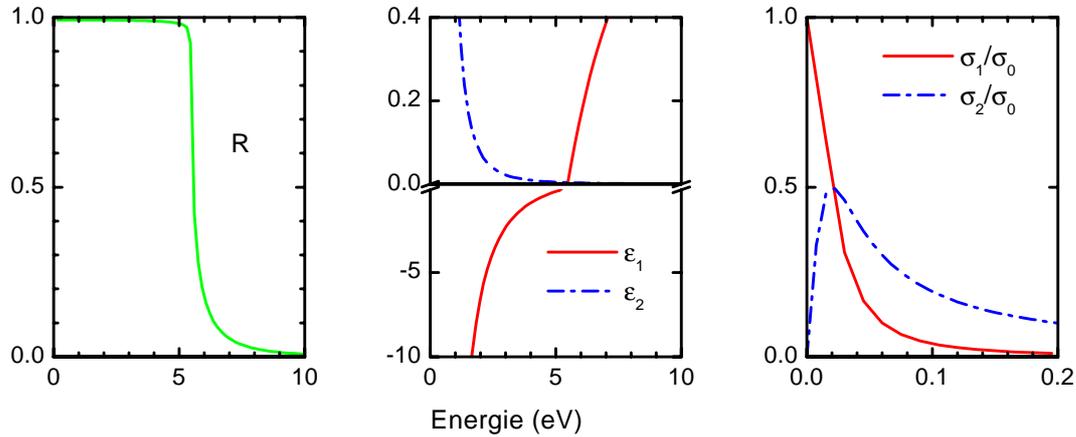


Abbildung 2.3: Reflektivität R , Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ und der dynamischen Leitfähigkeit σ nach dem Drude-Modell ($\hbar\gamma = 0.02 \text{ eV}$, $(\hbar\nu_p)^2 = 30 \text{ eV}^2$). Man beachte die unterschiedliche Skalierung der positiven und negativen vertikalen Achse für ϵ , sowie den stark eingeschränkten Energiebereich im Schaubild für σ .

f-Summenregel

Ein wichtiges Instrument zur Bestimmung der Plasmafrequenz stellt die f-Summenregel bzw. Oszillatorstärken-Summenregel dar

$$\int_0^{\infty} \sigma_1(\nu) d\nu = \frac{\pi\epsilon_0}{2} \sum_i \nu_{TO_i}^2 S_i = \frac{\pi\epsilon_0 \nu_p^2}{2} \quad (2.24)$$

ν_p umfasst hierbei alle Prozesse im Kristall, die durch die einfallende Strahlung angeregt werden. Häufig ist man jedoch nur an einer bestimmten Art von Prozessen interessiert, z. B. den Anregungen der freien Ladungsträger. In diesem Fall erstreckt sich das Integral in (2.24) nicht bis ∞ , sondern nur bis zu einer Grenzfrequenz ω , bis zu der der betrachtete Prozess abgeschlossen ist. Multipliziert man zusätzlich mit dem Volumen der Einheitszelle V_{EZ} und rechnet in räumliche Frequenzen um, so erhält man einen Ausdruck für das spektrale Gewicht $N(\omega)$

$$N(\omega) \frac{m}{m^*} = \frac{4mcV_{EZ}}{e^2} \int_0^{\omega} \sigma_1(\omega') d\omega' \quad (2.25)$$

wobei m die freie Elektronenmasse ist. $N(\omega) \frac{m}{m^*}$ entspricht damit der Zahl der Ladungsträger, die bis zur Frequenz ω zur Leitfähigkeit beitragen.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist allerdings, dass die nicht berücksichtigten Prozesse entweder energetisch so weit entfernt sind, dass ihr Einfluss nicht mehr spürbar ist, oder dass ihr Beitrag auf eindeutige Art und Weise abgezogen werden kann.

2.5.2 Das verallgemeinerte Drude-Modell

Schon früh wurde bei der Analyse von HTSL-Spektren in der Orientierung $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ klar, dass diese nicht mit dem im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Drude-Modell beschrieben werden können [29]. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich darin, dass im Drude-Modell eine konstante Streurrate Γ verwendet wird, die zur Beschreibung des Mittleren Infrarot (MIR) große Werte annehmen muss, wohingegen die Anpassung an die FIR-Daten (FIR: Fernes Infrarot) kleine Werte erfordert (Abb. 2.4). Zur Auswertung der Spektren werden deswegen zwei verschiedene Modelle verwendet: das Zwei-Komponenten-Modell und das Einkomponentenmodell [29].

Im Zwei-Komponenten-Modell wird angenommen, dass es in den HTSL zwei Typen von Ladungsträgern gibt: freie Ladungsträger, die die Gleichstromleitfähigkeit bestimmen und für $T < T_c$ das supraleitende Kondensat bilden, und gebundene Ladungsträger, die die Absorption im MIR bewirken. Die freien Ladungsträger haben wie im klassischen Drude-Modell eine Streurrate, die unabhängig von ω , aber abhängig von der Temperatur T ist. Sie sorgen damit für die T -Abhängigkeit der

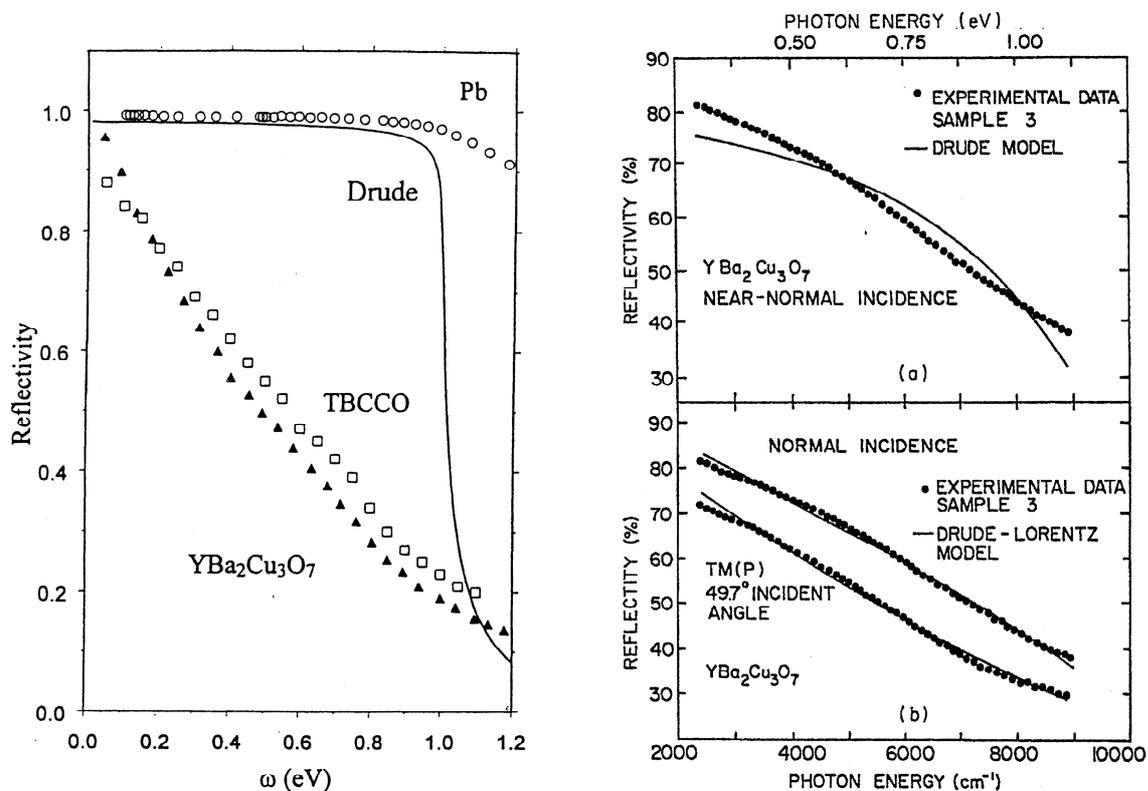


Abbildung 2.4: Zusammenbruch des Drude-Modells bei der Beschreibung von HTSL. Das linke Bild zeigt einen Vergleich einer Drude-Funktion ($\omega_p = 1 \text{ eV}$, $\Gamma = 0.01 \text{ eV}$) mit Reflektivitätsdaten von Y123 und einem Supraleiter auf Thallium Basis [4]. Während die Daten für eine Blei-Probe bis zu einer Energie von 1 eV durch die Drude-Funktion beschrieben werden können, zeigt die Reflektivität der HTSL in diesem Bereich einen linearen Abfall, der zur Beschreibung eine weitaus größere Streurrate als $\Gamma = 0.01 \text{ eV}$ erfordert. Im Bild rechts oben mussten deswegen bei dem Versuch der Anpassung des Drude-Modells an Ellipsometrie-Daten unrealistisch hohe Streuraten gewählt werden [38]; der Abfall der Reflektivität kann dennoch nicht beschrieben werden. Die Übereinstimmung wird besser, wenn ein Zweikomponentenmodell verwendet wird (rechtes unteres Bild, die beiden Kurven entsprechen Messungen mit unterschiedlichem Einfallswinkel des Lichts).

optischen Spektren, wohingegen sich die gebundenen Ladungen in einem breiten, nahezu temperaturunabhängigen Band befinden. Die dielektrische Funktion ist in diesem Modell eine Summe aus einem Drude-Anteil und Lorentz-Oszillatoren.

Im Einkomponentenmodell bzw. generalisierten Drude-Modell gibt nur eine Sorte von Ladungsträgern, die für die spektralen Eigenschaften im FIR und MIR verantwortlich sind. Der wesentliche Aspekt dieses Modells ist, dass für die Streu-

rate eine Frequenzabhängigkeit angenommen wird, was sich folgendermaßen begründet: Erstens erfordert das simple Drude–Modell, dass auf das betrachtete System eine Quasiteilchenbeschreibung angewandt werden kann, was aber für die Klasse der Hochtemperatursupraleiter möglicherweise nicht der Fall ist [39]. Zweitens setzt eine konstante Streurrate rein elastische oder quasielastische Streuprozesse voraus, wohingegen inelastische Streuprozesse, hervorgerufen z.B. durch starke Kopplung des Elektronensystems an ein bosonisches Anregungsspektrum, eine Frequenz- bzw. Energieabhängigkeit der Streurrate bewirken. Selbst im Rahmen einer Quasiteilchenbeschreibung ist in diesem Falle das Drude–Modell nicht mehr gültig und es muss eine frequenzabhängige Streurrate $\Gamma(\omega)$ verwendet werden.

Die Einführung einer Frequenzabhängigkeit erfordert allerdings aus Kausalitätsgründen, dass $\Gamma(\omega)$ nun als Realteil einer komplexen Größe $G(\omega)$ angenommen wird [40–42]

$$G(\omega) = \Gamma(\omega) - i\omega\lambda(\omega) \quad (2.26)$$

$G(\omega)$ wird als Memory–Funktion bezeichnet und ersetzt die frequenzunabhängige Streurrate im gewöhnlichen Drude–Modell. Der Faktor $\lambda(\omega)$ im Imaginärteil beschreibt, wie die effektive Masse der Elektronen durch die inelastische Wechselwirkung, die auch die Frequenzabhängigkeit von $\Gamma(\omega)$ bewirkt, verändert („renormalisiert“) wird:

$$m^*(\omega) = m^*(1 + \lambda(\omega)) \quad (2.27)$$

m^* ist die effektive (Band–)Masse der Elektronen ohne die inelastische Wechselwirkung.

Die Leitfähigkeit im generalisierten Drude–Modell lautet somit

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{A\omega_p^2}{G(\omega) - i\omega} \quad (2.28)$$

$$= \frac{A\omega_p^2}{\Gamma(\omega) - i\frac{m^*(\omega)}{m^*}\omega} \quad (2.29)$$

Berechnet werden können die frequenzabhängige Streurrate und die Massenrenormalisierung mit Hilfe der experimentell bestimmten Größen σ_1 , σ_2 und ω_p

$$\Gamma(\omega) = A\omega_p^2 \frac{\sigma_1(\omega)}{\sigma_1^2(\omega) + \sigma_2^2(\omega)} \quad (2.30)$$

$$\frac{m^*(\omega)}{m^*} = A \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{\sigma_2(\omega)}{\sigma_1^2(\omega) + \sigma_2^2(\omega)} \quad (2.31)$$

In der Anfangszeit der Hochtemperatursupraleitung wurde vor allem das Zwei–Komponenten Modell verwendet, wovon in den letzten Jahren allerdings zugunsten

des Einkomponentenmodells abgerückt wurde. Im Übrigen ist bei den meisten Theorien zur Erklärung der Hochtemperatursupraleitung die Frequenzabhängigkeit der Streurate ein zentraler Punkt. Beispiele hierfür sind die Modelle „Marginal Fermi-liquid“ von Varma *et al.* [43] und Littlewood und Varma [44], „Nested Fermi-liquid“ von Ruvalds [4] oder „Nearly Antiferromagnetic Fermi Liquid“ von Monthoux und Pines [45].

Zur Analyse der Spektren mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ wurde daher auch im Rahmen dieser Arbeit das Einkomponentenmodell verwendet; vor seiner Anwendung müssen jedoch von den gemessenen Spektren alle eventuell vorhandenen Interbandvorgänge abgezogen werden, da dieses Modell nur für Intra-bandprozesse freier Ladungsträger gültig ist.

2.6 Optische Eigenschaften von Supraleitern

In diesem Abschnitt soll kurz auf die optischen Eigenschaften von Supraleitern eingegangen werden, wobei wir uns allerdings fürs Erste auf den „schmutzigen Grenzfall“ („dirty limit“) beschränken wollen, d. h. die freie Weglänge l ist sehr viel kleiner als die Kohärenzlänge ξ des Supraleiters.*

Betrachten wir zunächst einen klassischen BCS-Supraleiter mit Energielücke $E_g = \hbar\nu_g$. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass sich beim Eintritt in die supraleitende Phase Cooper-Paare bilden, wobei das Potential dieser Paarung durch Δ beschrieben wird. $2\Delta(T)$ ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Cooper-Paar bei der Temperatur T aufzubrechen, und für den vorliegenden Fall gilt $\hbar\nu_g = 2\Delta$. Für $0 < T \leq T_c$ können daher mit Energien $\hbar\nu \leq \Delta(T)$ nur die ungepaarten Elektronen angeregt werden. Deren Konzentration ist kleiner als im normalleitenden Zustand, als Folge nimmt σ_1 ab (Abb. 2.5 a). Bei $T = 0$ schließlich sind alle Elektronen innerhalb der Energielücke zu Cooper-Paaren kondensiert und $\sigma_1 = 0$ für $\hbar\nu \leq \Delta(0)$. Da die Gesamtzahl der Ladungsträger jedoch erhalten ist, erfordert die Summenregel (2.24), dass das spektrale Gewicht S , das durch $\sigma_1 = 0$ im Bereich der Energielücke im Vergleich zum normalleitenden Zustand verschwindet, an anderer Stelle wieder auftaucht. Mathematisch geschieht dies in Form einer δ -Funktion bei $\omega = 0$:

$$\sigma_1 = S\delta(\omega) \quad , \quad 0 \leq \hbar\nu \leq 2\Delta(0) \quad (2.32)$$

wobei S sich aus der „fehlenden Fläche“ zwischen $\sigma_{1_{nl}}$ und $\sigma_{1_{sl}}$ berechnet

$$S = \int_0^\infty \sigma_{1_{nl}}(\omega) - \sigma_{1_{sl}}(\omega) d\omega = A \frac{\pi n_s e^2}{2 m} = A \frac{\pi}{2\mu_0 \lambda_L^2} \quad (2.33)$$

*Prinzipiell sind die nachfolgenden Überlegungen auch für den „extrem anomalen Grenzfall“ gültig, für den $l \gg \delta$, wobei δ die Skintiefe ist. Dieser Fall tritt aber nur bei sehr tiefen Temperaturen und sehr reinen Proben auf.

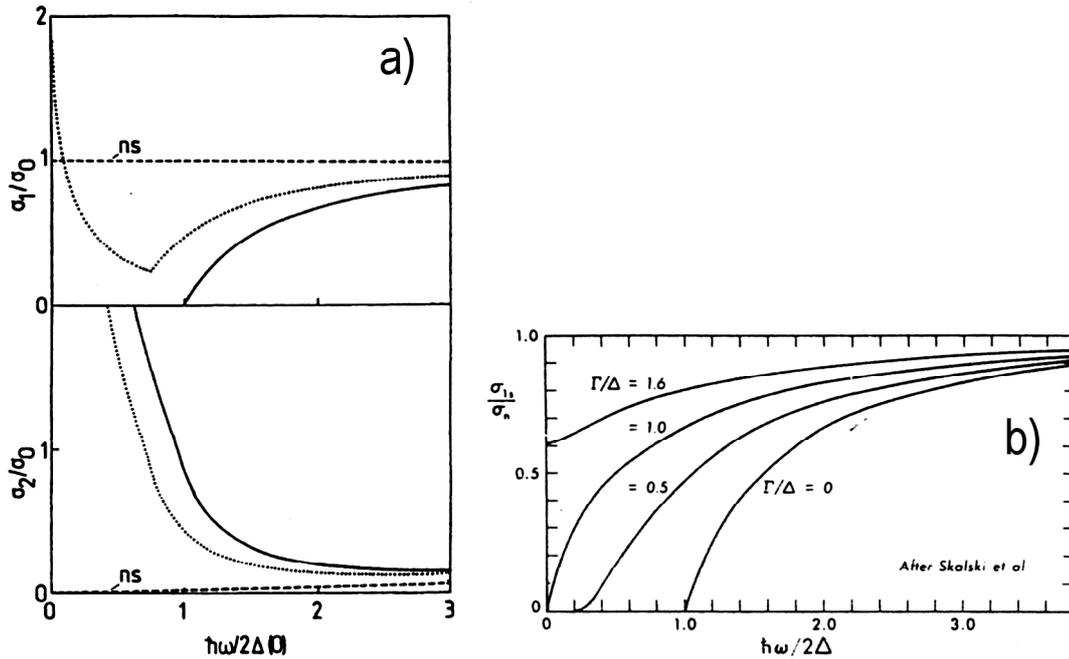


Abbildung 2.5: a) σ_1 und σ_2 eines BCS-Supraleiters mit Energielücke im schmutzigen Grenzfall ($T_c = 90\text{ K}$) nach Schützmann [40]. Für die Temperatur $T = 0$ (durchgezogene Linie) sind alle Elektronen im Bereich $\hbar\omega \leq 2\Delta(0)$ gepaart und es finden keine Anregungen statt, d. h. $\sigma_1 = 0$. Für $T = 70\text{ K}$ (gepunktet) gibt es Absorption durch thermisch angeregte ungepaarte Elektronen; die gestrichelte Linie entspricht dem normalleitenden Zustand. b) Beispiel für einen BCS-Supraleiter mit magnetischen Verunreinigungen, der dadurch keine Energielücke hat („gapless superconductor“) nach Ref. [46]; größere Werte für Γ entsprechen dabei einer höheren Konzentration an Verunreinigungen. Für alle Kurven gilt $T = 0$, da es aber in dem Bereich $0 \leq \hbar\omega \leq 2\Delta$ ungepaarte Elektronen gibt, findet auch hier Absorption statt, d. h. $\sigma_1 \neq 0$. Ohne magnetische Verunreinigungen ($\Gamma = 0$) erhält man wieder die Kurve für $T = 0$ aus a).

mit n_s als der Konzentration der an der Paarung beteiligten Elektronen und λ_L als London'scher Eindringtiefe. Physikalisch stellt die δ -Funktion die Energie dar, die der Supraleiter von einem von außen angelegten dc-Feld ($\nu = 0$) absorbiert, um damit den Suprastrom im Leiter zu beschleunigen [47]. Aus der Bedingung $\sigma_1(\nu_g) = 0$ lässt sich also die Energielücke $\Delta = \nu_g/2$ bestimmen.

σ_2 andererseits divergiert mit $1/\nu$ für $\nu \rightarrow 0$, was zusammen mit der Bedingung $\sigma_1 = 0$ zur Folge hat, dass der Supraleiter für $T = 0$ und im Bereich der Energielücke ein Eindringen des elektromagnetischen Feldes in den Leiter vollständig verhindert und somit ideal reflektiert mit $R = 1$.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich für einen Supraleiter ohne Energielücke („gapless superconductor“). Für BCS-Supraleiter tritt dieser Fall z.B. ein, wenn im Supraleiter magnetische Verunreinigungen vorhanden sind, die die Cooper-Paare aufbrechen und so für ungepaarte Elektronen sorgen. Für diese Materialien gibt es zwar ebenfalls eine Paarkorrelation der Elektronen im Bereich $\hbar\nu \leq 2\Delta$, allerdings existieren auch bei $T = 0$ ungepaarte Elektronen. In diesem Fall ist also $2\Delta \neq \hbar\nu_g$, da $\Delta(T)$ weiterhin die Paarungsenergie misst, ν_g hingegen die tatsächlich vorhandene Energielücke. Ab einer gewissen Konzentration von magnetischen Verunreinigungen stellt sich der „gapless“-Zustand ein, d. h. $\nu_g = 0$, obwohl $\Delta \neq 0$. Dies hat zur Folge, dass auch bei $T = 0$ die optische Leitfähigkeit $\sigma_1 \neq 0$ (Abb. 2.5 b)).

Verlässt man den schmutzigen Grenzfall, so ergibt sich auch für Supraleiter mit Energielücke ein Problem, diese optisch zu bestimmen. Dies sei anhand von Abb. 2.6 erläutert, das von Ref. [48] übernommen wurde. Hier wird ein Supraleiter, der sich im bisher betrachteten „dirty limit“ befindet, mit einem Supraleiter im reinen Grenzfall („clean limit“: $l \gg \xi$) verglichen. Bei letzterem ergibt sich das Problem der experimentellen Bestimmung der Energielücke dadurch, dass seine Reflektivität bereits im normalleitenden Zustand sehr hoch, d. h. nahe 1 ist. Der Unterschied zu $R = 1$ im supraleitenden Zustand ist daher fast unmessbar klein. Umgekehrt verhält es sich mit der optischen Leitfähigkeit: Aufgrund der geringen Streurrate γ im normalleitenden Zustand ist der größte Teil des spektralen Gewichts der Drude-Funktion um $\nu = 0$ herum konzentriert, d. h. σ_1 ist bis zur Frequenz ν_g bereits so stark abgefallen, dass der Unterschied zu $\sigma_1 = 0$ im supraleitenden Zustand nicht mehr festgestellt werden kann.

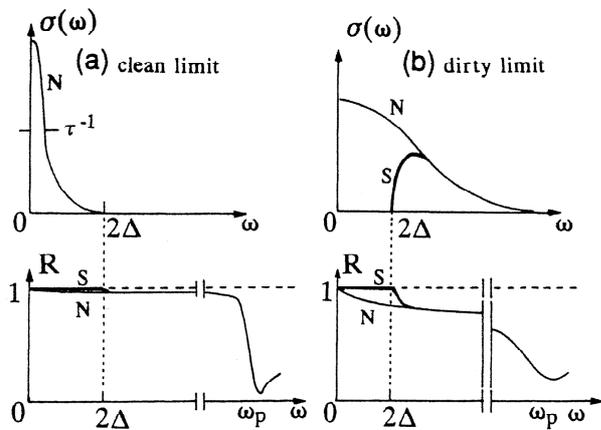


Abbildung 2.6: Optische Leitfähigkeit und Reflektivität eines Supraleiters im a) reinen Grenzfall mit $l \gg \xi$ und b) schmutzigen Grenzfall $l \ll \xi$ (nach Ref. [48]). Im reinen Grenzfall ist die Leitfähigkeit (Reflektivität) im normalleitenden Zustand bei 2Δ bereits so klein (groß), dass der Unterschied zu $\sigma_1 = 0$ ($R = 1$) im supraleitenden Zustand experimentell nicht mehr festgestellt werden kann.

Wie verhalten sich nun HTSL in dieser Hinsicht? — Aufgrund der Anisotropie dieser Materialien sollte hier zwischen Messungen mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ unterschieden werden.

Betrachtet man die optischen Eigenschaften entlang der c -Achse, so scheint hier der schmutzige Grenzfall vorzuliegen [51]; es sollte also möglich sein, die Energielücke zu beobachten. Tatsächlich wird z. B. für sauerstoffreiches Y123 im supraleitenden Zustand eine Unterdrückung von σ_1 für $\omega \leq 600 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet (Abb. 2.7), die mit der Energielücke in Verbindung gebracht werden kann. Nichtsdestotrotz bleibt die Leitfähigkeit für alle Frequenzen endlich und ähnelt damit dem oben beschriebenen Fall der „gapless superconductivity“ [49], obwohl keine magnetischen Verunreinigungen im Material vorhanden sind.

Noch problematischer als bei Messungen $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ist es, in den optischen Spektren für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ eine supraleitende Energielücke zu identifizieren. Für diese Orientierung befindet sich der Supraleiter im sauberen Grenzfall, woraus sich sofort die oben beschriebenen Schwierigkeiten ergeben. Hinzu kommt noch, dass die Bestimmung der Energielücke an die Reflektionsmessungen extrem hohe Anforderungen bezüglich der Messung des Absolutwertes stellt, was insofern schwierig ist, als in diesem Bereich

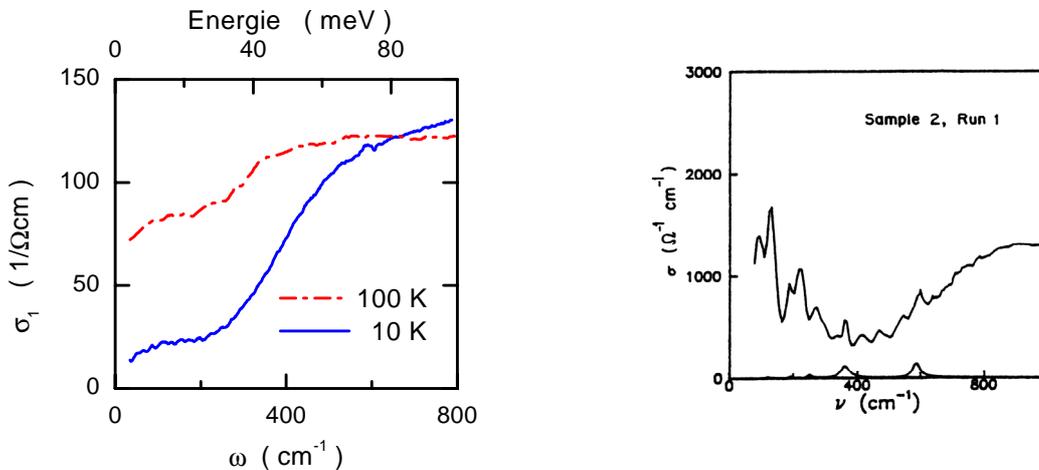


Abbildung 2.7: Optische Leitfähigkeit von HTSL im supraleitenden Zustand. Linkes Bild: c -Achsen-Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ($T_c = 88 \text{ K}$) im normal- und supraleitenden Zustand. Die Daten wurden von [49] übernommen. Rechtes Bild: Optische Leitfähigkeit von Y123 ($T_c = 93 \text{ K}$) entlang der a -Achse bei 2 K , bestimmt durch Pham et al. [50] mittels Absorptionsmessungen. Die kleinen Strukturen direkt oberhalb der Frequenzachse stellen berechnete Beiträge von Phononen dar.

das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung aufgrund der niedrigeren Intensität der verfügbaren Strahlungsquellen relativ schlecht ist. Berücksichtigt man all dies, so verwundert es nicht, dass es zwar eine Reihe von Arbeiten gibt, die Strukturen in ab-Flächen-Spektren als Anzeichen für eine Energielücke Δ interpretierten [29], bis heute aber kein allgemein akzeptierter Wert für Δ existiert. Absorptionsmessungen durch Pham *et al.* [50], die eine weitaus höhere Genauigkeit bezüglich des Absolutwertes vorweisen, zeigen zudem das aus der Orientierung $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ bekannte „gapless“ Verhalten einer endlichen Leitfähigkeit bei allen untersuchten Frequenzen (Abb.2.7).

In beiden Orientierungen stützt das Verhalten der optischen Leitfähigkeit somit die bereits in der Einleitung erwähnte Annahme, dass die HTSL eine Energielücke mit Knoten aufweisen, wodurch sich ungepaarte Elektronen ergeben, die eine Energieabsorption bei allen Energien ermöglichen und dadurch ein völliges Verschwinden von σ_1 verhindern.

2.7 Kramers-Kronig-Transformation

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert, geht bei der Messung der Reflektivität R jegliche Information über die Phasenbeziehung Θ zwischen einfallender und reflektierter Welle verloren. In die Formel (2.2) für R gehen jedoch zwei unbekannte Größen (n und k) ein, so dass die Kenntnis der Phase essentiell ist für die Berechnung aller weiteren optischen Kenngrößen. Sie muss daher auf anderem Wege beschafft werden.

In dieser Arbeit geschah dies mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation. Das Verfahren kann prinzipiell für jede komplexe Funktion $G(z)$ durchgeführt werden, die zum einen kausal ist und zum anderen für $z \rightarrow \infty$ gegen 0 geht, und verbindet den Real- und Imaginärteil dieser Funktion [35]. Im vorliegenden Fall entspricht $G(z)$ dem in Gl. (2.1) eingeführten komplexen Reflexionskoeffizienten

$$\tilde{r}(\omega) = \sqrt{R(\omega)} e^{i\Theta(\omega)} \quad (2.34)$$

$$\ln r(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\Theta(\omega) \quad (2.35)$$

Die entsprechende Kramers-Kronig-Relation zwischen dem Imaginärteil Θ und dem Realteil $\ln \sqrt{R}$ lautet damit [34, 35]:

$$\Theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.36)$$

Unter Zuhilfenahme der Beziehung [52]

$$\tan \Theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1} \quad (2.37)$$

und der Maxwellbeziehung (2.3) lassen sich die dielektrische Funktion und die optische Leitfähigkeit berechnen.

Wie aus Gl. 2.36 ersichtlich, verlangt die Auswertung des Integrals die Kenntnis der Reflektivität R über den gesamten Frequenzbereich $0 \leq \omega \leq \infty$. Da der experimentell zugängliche Frequenzbereich $\omega_u \leq \omega \leq \omega_o$ jedoch naturgemäß immer nur einen Ausschnitt dieses Bereiches darstellen kann, ist es notwendig, die Reflektivität über den gemessenen Bereich hinaus zu niedrigen und hohen Frequenzen hin zu extrapolieren, was zugleich der größte Nachteil einer Reflektivitätsmessung ist.

Die Art der niederfrequenten Extrapolation richtete sich bei den untersuchten Proben nach der Temperatur und der Orientierung des angelegten Feldes. Im normalleitenden Zustand und für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ wurde ein Hagen-Rubens-Verhalten verwendet [34]

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{2A\omega}{\sigma_0}}, \quad (2.38)$$

welches für metallische HTSL als hinreichend gute Extrapolation angesehen wird und die Standard-Extrapolationsmethode sowohl für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ als auch $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ darstellt [24, 25, 29, 53]. Anders als in Y123 treten allerdings im Falle der Nd123-Proben für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ um 150 cm^{-1} und 300 cm^{-1} Kristallfeldanregungen auf, die zusätzlich zum Hagen-Rubens-Verhalten in Form von Lorentz-Oszillatoren berücksichtigt wurden. Nur so konnte ein glatter Übergang von den Extrapolationen zu den Messdaten ermöglicht werden.

Im supraleitenden Zustand wurde ein Zwei-Flüssigkeits-Modell nach van der Marel *et al.* [54] benutzt

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_s^2}{\omega(\omega + i0^+)} - \frac{\omega_p^2 - \omega_s^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}, \quad (2.39)$$

wobei mit ω_s^2 die Plasmafrequenz der supraleitenden Ladungsträger und mit ω_p^2 die der normalleitenden bezeichnet wird. Verschwindet die supraleitende Komponente ω_s , so geht diese Formel wieder in den Hagen-Rubens-Ausdruck über.

Als Extrapolation zu hohen Frequenzen hin wurden bis 25 eV Reflektivitätsdaten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ von Tajima *et al.* [55] verwendet, für noch höhere Frequenzen wurde ein exponentieller Abfall angenommen.

Da die Wahl einer bestimmten Extrapolation eine gewisse Willkür darstellt, soll im Folgenden noch der Einfluss der Form der Extrapolation auf die nach Kramers-Kronig berechnete optische Leitfähigkeit dargestellt werden. Dies wurde am Beispiel zweier Nd123-Proben für beide Orientierungen für zwei verschiedene Extrapolationen durchgeführt. Bei der einen Extrapolation handelte es sich um die oben beschriebene Standardextrapolation, bei den Alternativextrapolationen wurden die

Messdaten für den niederfrequenten Bereich einfach durch eine Konstante zu $\omega = 0$ hin verlängert; die Alternativmethode für den hochfrequenten Bereich bestand darin, die gemessenen Reflektivitätsdaten mit einer exponentiell abfallenden Funktion zu verlängern. Um erfassen zu können, wie stark die jeweilige Alternativmethode das berechnete Ergebnis beeinflusst, wurden nur die Extrapolationen auf der einen Seite des Spektrums verändert; die Extrapolation auf anderen Seite war für beide Methoden dieselbe und entsprach der Standardextrapolation.

Das Ergebnis ist in Abb. 2.8 dargestellt. Für beide Orientierungen zeigt sich, dass die Wahl einer speziellen Niederfrequenz-Extrapolation zwar das Ergebnis für σ_1 im Extrapolationsbereich und den benachbarten Frequenzbereich stark beeinflusst, der höherfrequente Teil des Spektrums jedoch nahezu unverändert bleibt (Abb. 2.8 a) und b)). Für Frequenzen $\omega > 300 \text{ cm}^{-1}$ kann daher die Wahl der Niederfrequenz-Extrapolation in sehr guter Näherung als unerheblich angesehen werden. Kritischer ist der Bereich $50 - 300 \text{ cm}^{-1}$, in dem ein Einfluss der Extrapolation spürbar ist. Für die vorliegende Arbeit ist dies insbesondere für die Zn-haltigen Proben relevant, da anhand dieser der Zusammenhang zwischen der Unterdrückung von σ_1 bei niedrigen Frequenzen und der Entstehung des Absorptionsbandes 450 cm^{-1} diskutiert wird. Da eine falsche Extrapolation hier zu Fehlinterpretationen führen kann, wurden an diesen Proben Messungen des spezifischen Widerstandes durch Y. Sato (Superconductivity Research Lab) durchgeführt [56] und somit die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 bestimmt. Die Extrapolation wird dann so gewählt werden, dass $\sigma_1(\omega = 0)$ möglichst gut σ_0 ergibt, was eine falsche Extrapolation weitestgehend ausschließt. Im Falle der Nd123-Proben wurde auf dieses Verfahren verzichtet, da der betroffene Frequenzbereich bei der Diskussion dieser Proben keine wesentliche Rolle spielt (s. Kap.7).

Stärkeren Einfluss als die Niederfrequenz-Extrapolation hat die Extrapolation zu hohen Frequenzen (Abb. 2.8 c) und d)); hier ist eine Veränderung des berechneten Spektrums bis in den MIR-, für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ sogar in den FIR-Bereich spürbar. Der wichtigste Faktor ist hierbei, dass der exponentielle Abfall der Alternativextrapolation das Spektrum zu früh abschneidet, wobei sich allerdings hauptsächlich der Absolutwert und weniger der qualitative Verlauf der berechneten Spektren verändert. Abhängig vom Frequenzbereich ist somit eine qualitative Diskussion der wesentlichen spektralen Eigenschaften mitunter selbst bei nicht korrekter Hochfrequenz-Extrapolation möglich; für eine quantitative Aussage ist jedoch eine Extrapolation — idealerweise mit Literaturdaten — zu bevorzugen, die sich möglichst weit in den Hochfrequenz-Bereich erstreckt.

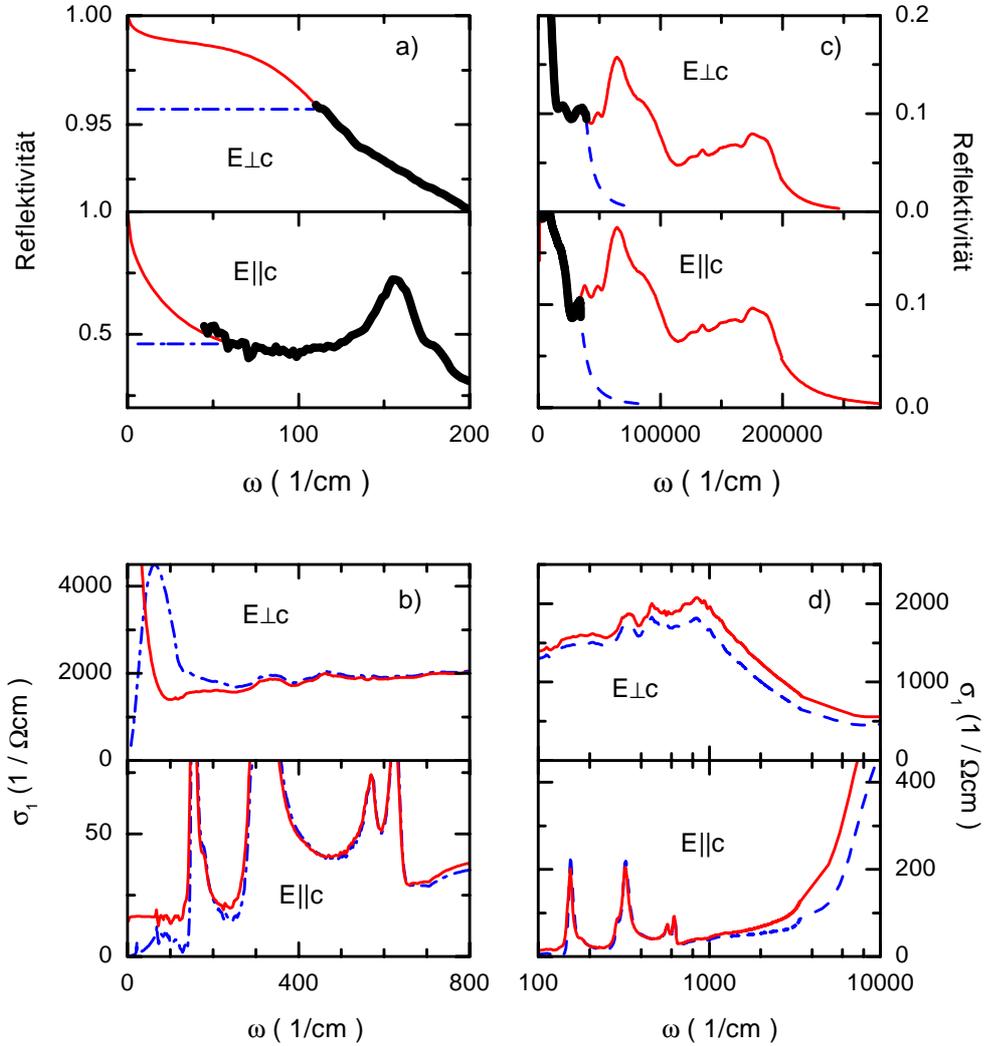


Abbildung 2.8: Einfluss verschiedener Extrapolationen auf die berechnete Leitfähigkeit. Die Messdaten (dicke Linie in a) und c)) für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ stammen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ wurde $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ verwendet ($T = 300 \text{ K}$). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Standardextrapolationen wie im Text beschrieben, die gestrichelten Linien stellen die Alternativextrapolationen dar.

a) Niederfrequenz-Extrapolation; die hochfrequente Extrapolation ist für beide Alternativen dieselbe und entspricht der Standardextrapolation. b) Leitfähigkeiten berechnet aus dem Fall a). c) Hochfrequenz-Extrapolation; die Niederfrequenz-Extrapolation ist die Standardextrapolation. d) Leitfähigkeiten berechnet aus c).

Kapitel 3

Experimentelles

Die für diese Arbeit verwendeten Reflektivitätsmessungen wurden am Superconductivity Research Laboratory (SRL) des International Superconductivity and Technology Center (ISTEC) in Tokio/Japan, am Institut für Technische Physik (ITP), Forschungszentrum Karlsruhe, sowie am Institut für Angewandte Physik (AP) der Universität Karlsruhe durchgeführt. Dabei erstreckten sich die Messungen in Japan auf die Zn-substituierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Kristalle, während das $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -System am ITP und AP untersucht wurden.

Die Reflektivitätsspektren decken den Spektralbereich von $50 \sim 40000 \text{ cm}^{-1}$ ($6.2 \text{ meV} \sim 5 \text{ eV}$) ab, was die Bereiche Fernes, Mittleres und Nahes Infrarot (FIR, MIR und NIR), sowie das sichtbare Licht und das UV umschließt. Um einen so großen Spektralbereich zu untersuchen, ist es notwendig, mehrere verschiedene Kombinationen aus Polarisatoren und Detektoren zu verwenden, wodurch es schwierig ist, das gesamte Spektrum in ein und demselben Spektrometer aufzunehmen.

Die Messungen wurden daher hauptsächlich an zwei verschiedenen Typen von Apparaturen durchgeführt: Der Bereich fernes bis nahes Infrarot ($50 \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$) wurde in Fourierspektrometern gemessen, der höherfrequente Teil des Spektrums von $3000 - 40000 \text{ cm}^{-1}$ in einem Prismenspektrometer. Beide Apparaturen werden in den nachfolgenden Abschnitten näher vorgestellt.

Es sollte noch erwähnt werden, dass am SRL die Aufnahme des hochfrequenten Spektralbereichs in einem kommerziellen Gitterspektrometer erfolgte, auf das hier aber nicht näher eingegangen wird.

3.1 Das Prismenspektrometer

Wesentliche Teile des Prismenspektrometers wurden vom Institut für Angewandte Physik übernommen, wo es bereits früher für Reflektivitätsmessungen verwendet wurde [57, 58]. Zusätzlich zu den übernommenen Teilen wie Lampen, Monochro-

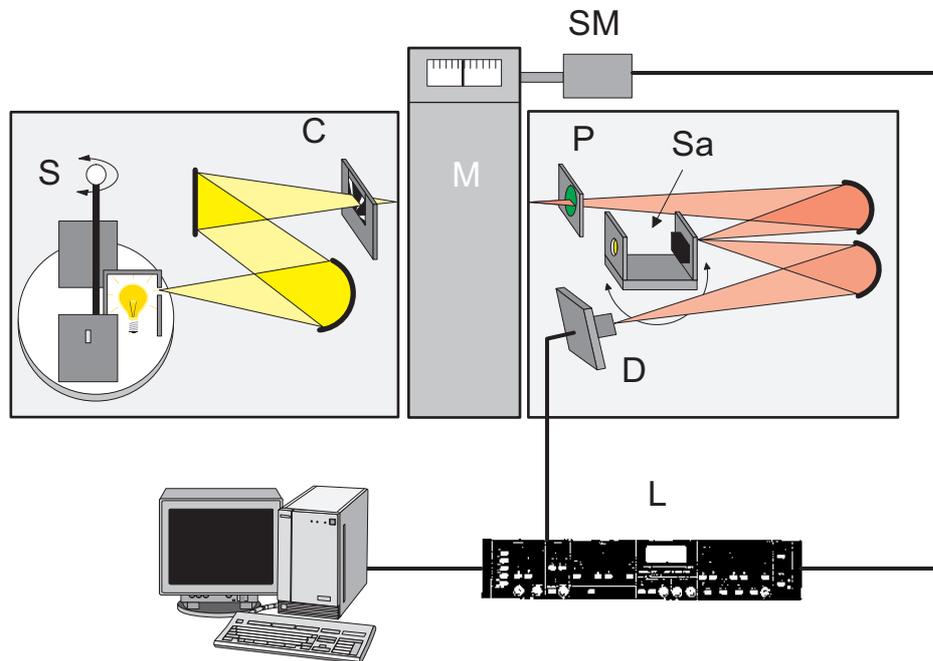


Abbildung 3.1: Aufbau des Prismenspektrometers. *S*: Strahlungsquellen auf Drehtisch, *C*: Lichtchopper, *M*: Monochromator, *SM*: Schrittmotor, *P*: Polarisator, *Sa*: Probe bzw. Referenz, *D*: Detektor, *L*: Lock-In-Verstärker

matoren und optischem Tisch wurde das Spektrometer mit neuen Detektoren und anderen für den Betrieb notwendigen Geräten wie Lichtchopper, Schrittmotor, Polarisatoren und Lock-In-Verstärker ausgestattet. Zudem war es notwendig, ein neues Messprogramm zur Datenerfassung zu schreiben, da das alte Programm nicht mehr vorhanden war. Eine genaue Auflistung der Bauteile des Spektrometers findet sich in Anhang B.

Der schematische Aufbau des Prismenspektrometers ist in Abb. 3.1 zu sehen. Das durch die Strahlungsquellen *S* erzeugte Licht wird durch einen Lichtchopper *C* mit einer bestimmten Choppingfrequenz moduliert und tritt in den Monochromator *M* ein. Das monochromatisierte Licht durchquert anschließend einen Polarisator *P* und wird über einen Spiegel auf einen Halter *Sa* projiziert. An dieser Stelle befindet sich entweder die hinter eine Blende aufgeklebte Probe oder eine Referenz, die benötigt wird, um den Absolutwert der Probenreflektivität R_P zu bestimmen, wobei folgende Beziehung ausgenutzt wird:

$$R_P = \frac{I_P^r}{I^e} \quad \Leftrightarrow \quad R_P = \frac{I_P^r}{I_R^r} \cdot R_R$$

$$R_R = \frac{I_R^r}{I^e}$$

mit I^e als einfallendem Energiestrom; I_P^r und I_R^r sind die reflektierten Energieströme von Probe und Referenz, R_R beschreibt die Reflektivität der Referenz.

Für Frequenzen $\omega \lesssim 14000 \text{ cm}^{-1}$ wurde für als Referenz ein Goldspiegel verwendet, dessen Reflektionsvermögen in diesem Bereich $> 98\%$ ist. Wie aus Abb. 3.2 ersichtlich, fällt das Reflektionsvermögen von Gold jedoch für Frequenzen $> 14000 \text{ cm}^{-1}$ (Wellenlängen $< 700 \text{ nm}$) stark ab, weshalb für diesen Frequenzbereich ein Aluminiumspiegel als Referenz benutzt wurde. Im Falle von Gold kann in guter Näherung $R_P = I_P^r/I_R^r$ angenommen werden, wohingegen bei der Verwendung von Aluminium unbedingt eine Korrektur dieses Wertes bezüglich der Reflektivität von Aluminium vorgenommen werden muss, da diese stark vom idealen Wert 1 abweicht (Abb. 3.2). Das Verwenden einer Referenz hat den Vorteil, dass dadurch äußere Einflüsse auf das gemessene Rohspektrum der Probe wie z. B. die spektralen Eigenschaften der Lichtquellen, des Monochromators und des Detektors, sowie Geometriefaktoren eliminiert werden. Dabei muss allerdings darauf geachtet werden, dass Probe und Referenz exakt gegeneinander justiert sind. Dies wird durch Justierschrauben erreicht, mit denen die Blenden an dem Halter *Sa* befestigt werden. Überprüft werden kann die Justage, indem der reflektierte Lichtfleck auf dem Detektor beobachtet wird: Proben- und Referenzfleck sollte sich an derselben Stelle befinden. Abschließend wird eine Feinjustage unter Beobachtung des Detektorausgangssignals durchgeführt. Probe und Referenz werden durch Drehen des Halters ausgetauscht, wobei die Justierung des Strahlengangs nicht verändert wird. Die Abbildung des Spaltes auf die Probe erfolgt dabei dergestalt, dass das Bild kleiner als die untersuchte Fläche ist; der

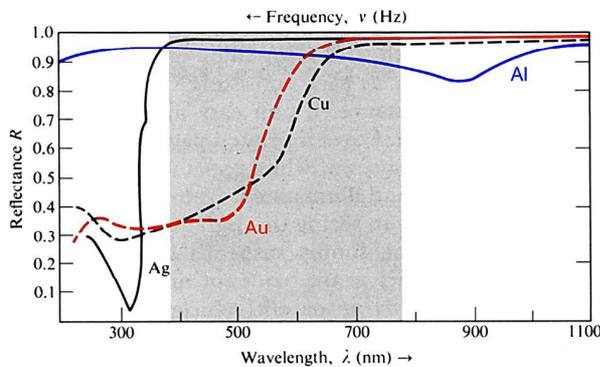


Abbildung 3.2: Reflektivität verschiedener Metalle nach Ref.[59]

Einfallswinkel des Lichts auf die Probe* beträgt etwa 10° .

Das reflektierte Licht wird schließlich über einen zweiten Spiegel dem Detektor D zugeführt und in ein elektrisches Signal umgewandelt, das mit einem Lock-In-Verstärker L gemessen wird, der auf die Choppingfrequenz eingestellt ist. Die Steuerung der Anlage und die Aufnahme der Spektren erfolgt durch einen Computer.

Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die Reproduzierbarkeit liegt bei etwa $\pm 2\%$.

3.2 Die Fourierspektrometer

Sowohl bei den Messungen am SRL als auch am Institut für Angewandte wurde ein Fouriertransformations-Interferometer, kurz Fourierspektrometer, Modell IFS 113V der Firma Bruker verwendet. Dieses Gerät ist mittels einer Vakuumpumpe evakuierbar und mit einem Kryostaten ausgestattet, wodurch Messungen im Temperaturbereich 10 - 300 K möglich sind.

3.2.1 Messprinzip

Im Gegensatz zum Prismenspektrometer, wo die gewünschte Wellenlänge dadurch ausgewählt wird, dass alle übrigen Wellenlängen im Monochromator ausgeblendet werden, wird beim Fourierspektrometer die Intensitätsverteilung des gesamten untersuchten Spektralbereiches gemessen, die wie folgt zustande kommt:

Der von einer Lichtquelle erzeugte, nicht-monochromatische Lichtstrahl wird durch das im Fourierspektrometer befindliche Michelson-Interferometer in zwei Teilstrahlen mit den Intensitäten I aufgespalten, die Wege unterschiedlicher optischer Länge durchlaufen und anschließend interferieren (siehe Abb.3.3). Der unterschiedliche optische Weg bewirkt eine Phasendifferenz der beiden Teilstrahlen und ergibt einen Interferenzbeitrag I_{int} zur Intensität I_{res} des resultierenden Austrittsstrahles. Betrachtet man zunächst als einfallenden Lichtstrahl nur einen monochromatischen Strahl der Frequenz ω , so hat I_{int} die Form

$$I_{int}(\delta) = 2I(1 + \cos(2\pi\omega\delta))$$

mit δ als Differenz der optischen Wege. Da das von den Lichtquellen ausgesandte Licht allerdings nicht-monochromatisch ist, trägt für eine bestimmte Spiegelstellung, sprich festes δ , jede im Lichtstrahl vorhandene Frequenz ω gemäß ihrer $\cos(2\pi\omega\delta)$ -

*Falls im Text nicht anders erwähnt, ist im Folgenden mit „Probe“ sowohl die Probe als auch die Referenz gemeint.

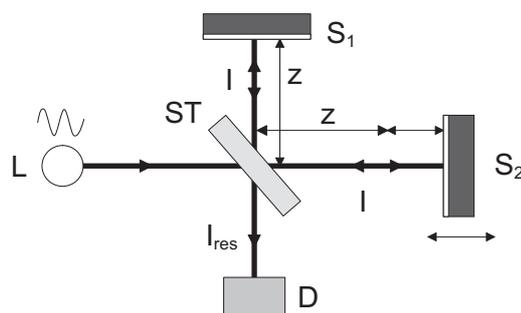


Abbildung 3.3: *Michelson-Interferometer.* Das von der Lichtquelle L ausgesandte Licht der Frequenz ω wird durch den Strahlteiler ST in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität I aufgespalten, die an den Spiegeln S_1 und S_2 reflektiert werden. Da S_1 stationär ist, S_2 hingegen beweglich, durchlaufen die beiden Teilstrahlen Strecken unterschiedlicher Länge. Bei ihrer Zusammenführung am Strahlteiler haben sie somit eine Phasendifferenz $\omega \cdot \delta$ und interferieren. Das sich dadurch ergebende Interferenzmuster in der Intensität I_{res} des resultierenden Strahls kann am Detektor D beobachtet werden.

Abhängigkeit zu I_{int} bei. Es muss also integriert werden:

$$\begin{aligned}
 I_{int}(\delta) &= 2 \int_0^{\infty} A(\omega)I(\omega)(1 + \cos(2\pi\omega\delta)) d\omega \\
 &= 2 \int_0^{\infty} A(\omega)I(\omega) d\omega + 2 \int_0^{\infty} A(\omega)I(\omega) \cos(2\pi\omega\delta) d\omega \\
 &= 2 \int_0^{\infty} A(\omega)I(\omega) d\omega + \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega)I(\omega) \exp(i2\pi\omega\delta) d\omega \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

$$= I_0 + I(\delta) \quad (3.2)$$

wobei $A(\omega)$ eine Größe ist, die das Reflektions- bzw. Transmissionsvermögen des Strahlteilers berücksichtigt, und bei 3.1 ausgenutzt wurde, dass $I(\delta)$ eine gerade Funktion ist. Der δ -abhängige Teil $I(\delta)$ ist die Fouriertransformierte des eigentlich gewünschten Frequenzspektrums $S(\omega) = A(\omega)I(\omega)$ und wird als Interferogramm bezeichnet. $I(\delta)$ enthält also in codierter Form alle Information über das Frequenzspektrum $S(\omega)$ und stellt die Grundlage der Fourier-spektroskopie dar.*

Der eigentliche Messvorgang besteht somit darin, dass das Interferogramm unter Variation der Spiegelstellung δ des Michelson-Interferometers aufgenommen und anschließend das Frequenzspektrum $S(\omega)$ über die inverse Fouriertransformation

*Für eine ausführlichere Darstellung der Fourier-spektroskopie und den damit verbundenen experimentellen Anforderungen siehe Ref. [40] und [60].

berechnet wird:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \exp(-i2\pi\omega\delta) d\delta \quad (3.3)$$

Der letzte Schritt wird von der Software des Steuerungscomputers des Fourier-spektrometers automatisch durchgeführt.

Aus dieser Art der Messung resultieren zwei Hauptvorteile, aufgrund derer sich ein Fourier-spektrometer insbesondere für Messungen im Infrarotbereich eignet [60] und dort einem Gitter- oder Prismenspektrometer bei gleichem Auflösungsvermögen überlegen ist:

- Fellgett oder Multiplex-Vorteil: Während ein Prismen- oder Gitterspektrometer immer nur Information von einem engen Spektralbereich erhält, erhält ein Fourier-spektrometer beim Durchfahren des Spektrums Information vom gesamten Spektralbereich, was ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis ergibt.
- Jaquinot oder étendue-Vorteil: Dieser beschreibt die Tatsache, dass in einem Fourier-spektrometer eine viel größere Blende verwendet werden kann als der enge Eintrittspalt in einem Gitterspektrometer. Damit ergibt sich in einem Fourier-spektrometer ein weitaus höherer Strahlungsdurchfluss („étendue“). Dies ist zum einen im Infraroten besonders wichtig, da hier kleine Strahlungsintensitäten vorherrschen, zum anderen wird die Messzeit verkürzt.

3.2.2 Aufbau der Fourier-spektrometer

Die Ausstattung beider Spektrometer ist mehr oder weniger identisch (siehe Anhang C), allerdings gibt es leichte Unterschiede im Strahlengang wie in den Abbildungen 3.4 und 3.5 zu sehen ist. Diese betreffen den Probenraum des Spektrometers und werden unten kurz erläutert, während der Interferometerraum mit dem Michelson-Interferometer und die Detektorkammer gleich aufgebaut sind. Der prinzipielle Lichtweg ist wie folgt: Das Licht wird von den Strahlungsquellen $S_1 - S_3$ erzeugt, tritt dann in die Interferometerkammer ein, wo es auf die oben beschriebene Weise moduliert wird. Anschließend gelangt es über diverse Spiegel auf die Probe S_a , die sich im Kryostaten C befindet. Das reflektierte Licht wird schließlich von den Detektoren $D_1 - D_4$ aufgenommen.

Das Fourier-spektrometer am Institut für Angewandte Physik

Da am Spektrometer des AP (Abb. 3.4) neben Reflektivitäts- auch Transmissionsmessungen durchgeführt werden, wird hier für die Reflektivitätsmessungen die von Bruker erhältliche Standard-Reflektionseinheit verwendet. Der Vorteil hierbei ist,

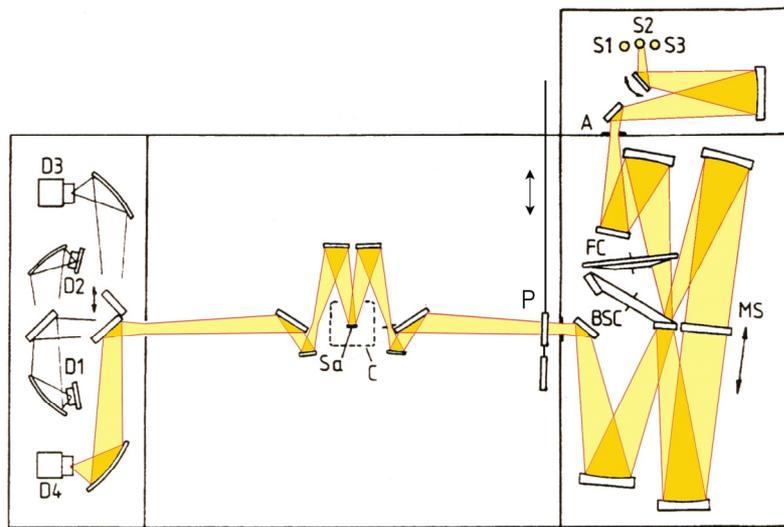


Abbildung 3.4: Strahlengang im Fourierspektrometer Bruker IFS 113V des Instituts für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe. Die Polarisatoren P können von außen gedreht und gegeneinander ausgetauscht werden.

Vorhanden in beiden Spektrometern: $S_1 - S_3$: Strahlungsquellen, FC : Filterwechsler, BSC : Strahlteilerwechsler, MS : Spiegelscanner, A : Blenden, S_a : Probe/Referenz, C : Kryostat, $D_1 - D_4$: Detektoren.

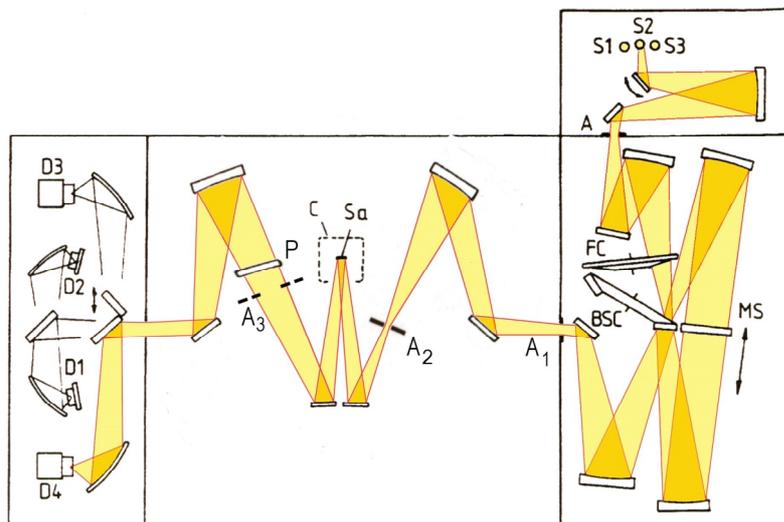


Abbildung 3.5: Strahlengang im IFS 113V des Superconductivity Research Laboratory, Tokio. Die Blende A_3 wird nur bei Messungen im MIR verwendet.

dass der beim Übergang von Reflektions- zu Transmissionsmessungen notwendige Umbau rasch vonstatten geht und sich der Aufwand der Neujustierung der Spiegel in Grenzen hält. Nachteilig ist hierbei allerdings, dass bei dem gewählten Aufbau die Probe überstrahlt wird, d. h. der Lichtfleck („Spot“) größer ist als die Probe. Um die dadurch hervorgerufenen unerwünschten Beiträge des Probenhalters zum Mess-Signal zu minimieren, wurde der Probenhalter mit schwarzem Filz überzogen. Trotz dieser Maßnahme war es jedoch nicht zu verhindern, dass die Genauigkeit des Absolutwertes der Reflektivität nicht besser als $\pm 5 - 10 \%$ ist. Es ist daher im Allgemeinen notwendig, die in diesem Spektrometer aufgenommenen Reflektivitätsdaten bezüglich ihres Absolutwertes zu korrigieren. Hierbei wird so vorgegangen, dass die Daten, die im Prismenspektrometer aufgenommen wurden, als unveränderlich angenommen werden, da für diese der Fehler im Absolutwert weitaus geringer ist. Im Frequenzbereich von $3000 - 7000 \text{ cm}^{-1}$, wo es eine Überlappung mit den im Fourierspektrometer gemessenen Spektren gibt, wird dann für letztere die Anpassung vorgenommen, die in der Regel darin bestand, dass die gemessenen Spektren mit einem konstanten Faktor multipliziert wurden.

Als Referenz dient in diesem Spektrometer ein Goldspiegel. Der Wechsel von Probe und Referenz im evakuierten Kryostaten wird durch einen drehbaren Halter ermöglicht, auf den die beiden Materialien montiert sind (Abb. 3.6a). Die Justierung der Probe gegenüber der Referenz erfolgt wiederum durch Schrauben, allerdings wird die Justage anders als im Prismenspektrometer mithilfe des reflektierten Strahls eines He-Ne-Lasers überprüft. Die Verwendung des Lasers hat den Vorteil, dass die Justierung, die im nicht-evakuierten Kryostaten durchgeführt wird, auch im gepumpten Zustand und bei tiefen Temperaturen vor jeder Messung überprüft

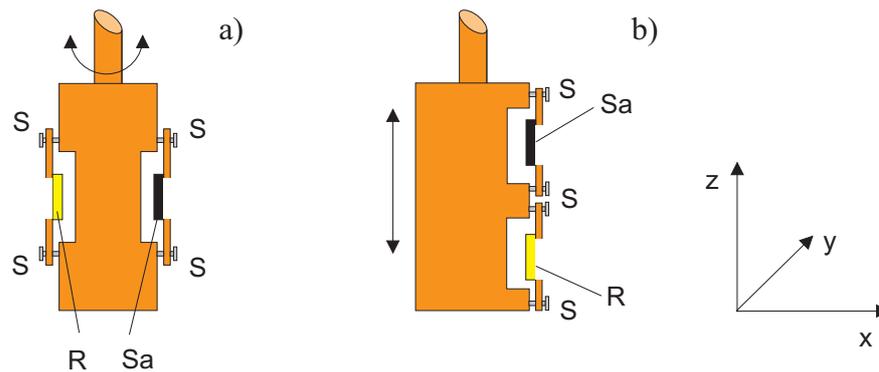


Abbildung 3.6: Probenhalter in den Fourierspektrometern. a) Halter am Institut für Angewandte Physik, b) Halter am Superconductivity Research Laboratory. S sind Justierschrauben, Sa bezeichnet die Probe, R die Referenz.

werden kann.

Zuletzt soll noch erwähnt werden, dass als Verbesserung des Standardaufbaus im Spektrometer eine Vorrichtung angebracht wurde, die es ermöglicht, die Polarisatoren im evakuierten Zustand von außen zu drehen, was die Messzeit deutlich verringert.

Das Fourierspektrometer am Superconductivity Research Laboratory

Im Unterschied zum AP werden an diesem Spektrometer nur Reflektivitätsmessungen durchgeführt, d. h. der Aufbau ist stationär und konnte daher für diese Art Messungen optimiert werden. So wurde hier auf die Standardreflektionseinheit verzichtet, stattdessen wurde der in Abb. 3.5 dargestellte Aufbau gewählt. Damit war es möglich, eine zusätzliche Apertur A_2 an den Ort des Bildes der Eingangsapertur A_1 zu bringen, mit deren Hilfe die Größe des Lichtflecks auf der Probe eingestellt werden kann, so dass ein Überstrahlen verhindert wird. Eine weitere Blende A_3 wird mitunter verwendet, um Reflexe, die an den Kryostatfenstern entstehen, auszublenken. Diese treten vor allem bei Messungen im MIR auf und werden von den hier verwendeten relativ dicken KBr-Fenstern hervorgerufen. Durch leichtes Drehen des Kryostaten lässt es sich jedoch erreichen, dass die Reflexe von Probe und Fenster getrennt werden, wobei letztere dann durch die Blende A_3 herausgefiltert werden und nicht mehr zum Messsignal beitragen.

Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorteil bei dieser räumlich großzügigen Art der Spiegelanordnung ist, dass sowohl bei der Justage als auch im evakuierten Zustand der Lichtfleck auf der Probe beobachtet werden kann, was bei der Verwendung der Bruker-Reflektionseinheit durch deren kompakten Aufbau nicht möglich ist. Dieser Vorteil wird insbesondere bei der Anordnung von Probe und Referenz auf dem Probenhalter ausgenutzt: Als Referenz wird hier ebenfalls ein Goldspiegel verwendet, allerdings werden Probe und Referenz diesmal nicht auf einem Drehhalter befestigt, sondern vertikal übereinander angeordnet (Abb. 3.6b), so dass der Wechsel Probe/Referenz durch Verschieben des Halters in z -Richtung erfolgt. Da der Lichtfleck beobachtet werden kann, ist es möglich durch ein Nachführen des Halters in z -Richtung ein Auswandern des Spots von der Probe zu kompensieren, was entweder beim Evakuieren des Spektrometers oder bei tiefen Temperaturen durch die Kontraktion des Halters entstehen kann.

Aufgrund dieser Vorteile — Vermeidung von Überstrahlung und exakte Positionierung des Spots auf der Probe — ist die in diesem Spektrometer erzielte Genauigkeit des Absolutwertes sehr gut und liegt bei etwa $\pm 1\%$. Bei der Verknüpfung der Teilspektren ist somit nur noch eine minimale gegenseitige Anpassung notwendig.

Kapitel 4

Die Proben

4.1 Probenherstellung, strukturelle Eigenschaften

Die Herstellung der Proben erfolgte im Falle der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristalle (Y123:Zn) durch A. Rykov am SRL, die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Proben (Nd123) wurden durch Th. Wolf am ITP hergestellt. Bei beiden Probentypen handelte es sich um verzwilligte Einkristalle,* allerdings waren die Züchtungsmethoden unterschiedlich wie im Folgenden erläutert.

Die $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Proben wurden nach dem SRL-CP-Verfahren, einem modifizierten Czochralski-Verfahren, gezüchtet [61, 62]. Hierbei werden die Ausgangsmaterialien Y_2O_3 , BaCO_3 und CuO in einen Y_2O_3 -Tiegel eingefüllt und aufgeschmolzen. Anschließend werden ZnO -Pellets hinzugefügt und ebenfalls bei etwa 1030°C geschmolzen. In die Schmelze wird ein Saatkristall, gewöhnlich MgO , eingetaucht, der an einem rotierenden Stab befestigt ist. Dieser wird mit konstanter Geschwindigkeit aus der Schmelze gezogen, wobei am Saatkristall der Y123:Zn-Kristall aufwächst. Auf diese Art und Weise ist es möglich, Einkristalle mit besonders großen Abmessungen in Richtung der c -Achse herzustellen, was mitunter mit dem unten beschriebenen Flussmittelverfahren schwierig ist.† Für die vorliegende Arbeit wurden Kristalle mit den Zn-Konzentrationen $x = 0.006$, $x = 0.013$ und $x = 0.016$ hergestellt, wobei diese Werte durch ICP-Analyse (Inductively Coupled Plasma) bestimmt wurden [63]. Bedingt durch die Züchtungsmethode ist die Form der Kristalle in der Regel konisch mit einer ab-Grundfläche von etwa $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ und

*Unter „Verzwilligung“ versteht man den Effekt, dass sich im Kristall Domänen ausbilden, innerhalb derer eine definierte a - bzw. b -Richtung vorliegt. In den benachbarten Domänen ist diese Richtung jedoch um 90° gedreht; die Domänenwand ist dabei eine (110) -Ebene. Die $[100]$ - bzw. $[010]$ -Richtung eines Kristalls stellt somit immer eine Mischung aus a - und b -Achse dar.

†Für Reflektivitätsmessungen ist es insbesondere im FIR-Bereich notwendig, Probenflächen von etwa $2 \times 2\text{ mm}^2$ zu haben.

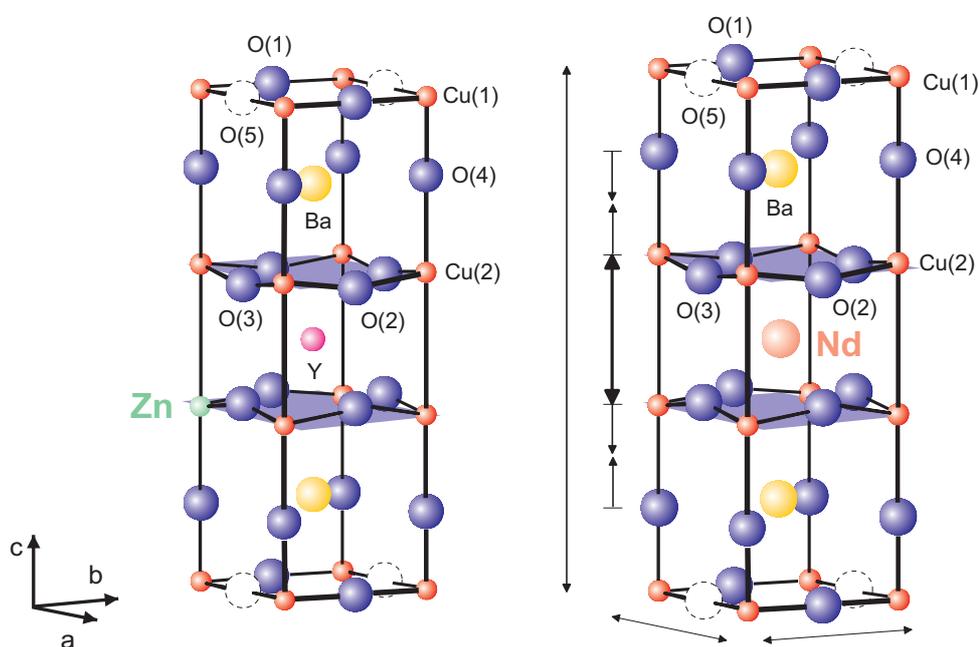


Abbildung 4.1: Einheitszelle von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7.0}$ (links) bzw. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ (rechts). Die Pfeile an der rechten Einheitszelle deuten an, wie sich die entsprechenden Abstände in Nd123 im Vergleich zu Y123 verändert haben. Die O(5)-Plätze sind nur der Vollständigkeit halber eingezeichnet; sie sind jedoch unbesetzt.

einer Abmessung in c -Richtung von ~ 4 nm.

Die so entstandenen **Y123:Zn**-Kristalle besitzen die gleichen charakteristischen Struktureigenschaften wie reines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Abb. 4.1): Ein zentrales Y^{3+} -Ion, umgeben von zwei CuO_2 -Ebenen, die wiederum von zwei BaO_2 -Ebenen eingeschlossen sind. Den Abschluss der Einheitszelle bilden zwei weitere Schichten, die für $y = 6.0$ nur Cu-, für $y > 6.0$ zusätzlich auch O^{2-} -Ionen enthalten. Für $y > 6.3$ besetzen letztere ausschließlich die O(1)-Plätze, wodurch sich entlang der kristallographischen b -Achse die sogenannten CuO-Ketten ausbilden. Dies hat ab einem gewissen Sauerstoffgehalt Auswirkungen auf die Ladungsträgerkonzentration im Kristall, was anhand von Abb. 4.2 erläutert wird: Für niedrige Sauerstoffkonzentrationen nahe $y = 6.0$ findet der Einbau eines Sauerstoffatoms in der Regel an einer Stelle statt, die der Position a) in Abb. 4.2 entspricht, d. h. es wird zwischen zwei Cu(1)-Ionen eingelagert, die keine Sauerstoffionen als Nachbarn haben und daher als Cu^+ vorliegen. Das Sauerstoffatom zieht von den Cu^+ -Ionen je ein Elektron ab, wodurch diese zwar ihren Oxidationszustand in Cu^{2+} ändern, die Ladungsträgerkonzentration im Kristall aber unverändert bleibt. Dies ändert sich, wenn mit zunehmendem Sau-

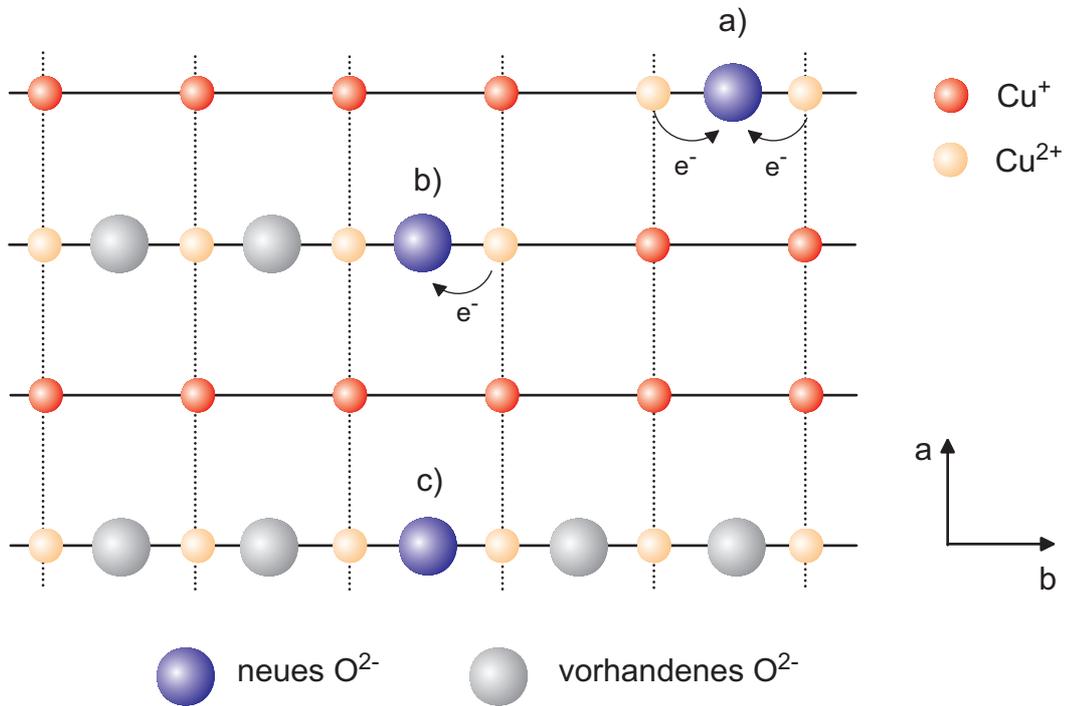


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt einen Schnitt durch eine CuO-Schicht eines $YBa_2Cu_3O_y$ -Kristalls und stellt die Möglichkeiten des Einbaus eines Sauerstoffatoms in diesem System dar: a) das Sauerstoffatom wird zwischen zwei Cu-Ionen eingelagert, die keine Sauerstoffionen als Nachbarn haben, b) eine bereits vorhandene CuO-Kette wird verlängert, c) zwei Kettenstücke werden durch das Sauerstoffatom verbunden.

erstoffgehalt die Zahl der bereits vorhandenen Sauerstoffionen in der CuO-Schicht größer ist und sich die neu ankommendem Sauerstoffatome mehr und mehr an den Positionen b) bzw. c) in Abb. 4.2 einlagern, sprich entweder ein vorhandenes CuO-Kettenfragment durch das neu hinzu kommende Sauerstoffatom verlängert wird oder zwei Kettenfragmente zu einer langen Kette verbunden werden. Im Fall b) kann nur eines der benachbarten Cu(1)-Ionen ein Elektron liefern, das zweite jedoch nicht, da es sich aufgrund der bereits vorhandenen Cu-O-Bindung schon im Zustand Cu^{2+} befindet.* Im Fall c) besitzen beide Cu(1)-Nachbarn bereits den Zustand Cu^{2+} , es kann daher kein Elektron mehr an den Neuankömmling mehr abgegeben werden. In diesen Fällen werden die notwendigen Elektronen den CuO_2 -Ebenen entzogen, wodurch Löcher in den CuO_2 -Energiebändern entstehen. Die Löcher stellen in diesem System die Ladungsträger dar und je häufiger die Fälle b) und c) auftreten, desto

*Der Zustand Cu^{3+} findet aufgrund starker Coulomb-Abstoßung nicht statt.

mehr Löcher werden erzeugt, d. h. die Ladungsträgerkonzentration im Kristall wird erhöht. Treten also erst einmal die Fälle b) und c) ein, so entspricht ein höherer Sauerstoffgehalt einer höheren Ladungsträgerkonzentration.

Bezüglich der Einheitszelle des Y123:Zn-Systems stellt sich nun noch die Frage, an welcher Stelle im Kristall das zweiwertige Zn^{2+} -Ion eingebaut wird. Obwohl es bei der Beantwortung dieser Frage in der Anfangszeit der Hochtemperatursupraleiter Diskrepanzen gab [64, 65], geht man heute davon aus, dass es vornehmlich die Cu(2)-Plätze in den CuO_2 -Ebenen besetzt [20, 65–68], wie in Abb. 4.1 dargestellt. Der Diskussion in Kap. 8 etwas vorgehend soll bereits an dieser Stelle erwähnt werden, dass im Hinblick auf die vorliegende Arbeit folgender Aspekt der Zn-Substitution von besonderer Bedeutung ist: Durch den Einbau von Zn^{2+} -Ionen wird die Ladungsträgerkonzentration im Kristall zumindest für Sauerstoffgehalte $y > 6.5$ nicht verändert, wohl aber die magnetischen Eigenschaften in den CuO_2 -Ebenen in der unmittelbaren Nachbarschaft der eingebauten Ionen [20, 67].

Im Unterschied zu den Y123:Zn-Proben wurden die **Nd123**-Proben nach dem Flussmittelverfahren hergestellt [69]: Die Ausgangsstoffe Nd_2O_3 , BaCO_3 und CuO werden in einem Y-stabilisierten ZrO_2 -Tiegel unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck bei 1030°C kalziniert und aufgeschmolzen. Das Kristallwachstum findet bei dem anschließenden langsamen Abkühlen der Schmelze auf 950°C statt. Bei dieser Temperatur wird die restliche Flüssigkeit dekantiert und die Kristalle werden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Einheitszelle der Nd123-Kristalle entsteht formal aus derjenigen von Y123 durch Ersetzen des Y^{3+} -Ions durch Nd^{3+} (Abb. 4.1). Da Nd^{3+} jedoch einen größeren Ionenradius hat, werden die Gitterparameter im Vergleich zum Y123-System verändert, d. h. es werden sowohl die Abmessungen der a-, b- und c-Achse insgesamt vergrößert als auch die relativen Abstände der einzelnen Ebenen in der Elementarzelle variiert, was sich im Wesentlichen in einer Vergrößerung des Abstandes der CuO_2 -Ebenen von etwa 5%, äußert (Abb. 4.1).

Die Größe des Nd^{3+} -Ions und die dadurch bedingten Veränderungen der Gitterparameter können allerdings beim Kristallwachstum zwei unerwünschte Nebeneffekte hervorrufen, die kurz erwähnt werden sollen und die es zu vermeiden gilt. Der erste dieser Nebeneffekte ist, dass es, anders als in Y123, zu einer $\text{Nd}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ -Fehlbesetzung kommen kann, was aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit der beiden Ionen unmittelbar zu einer Erniedrigung der Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen führt.* Diese Fehlbesetzung kann jedoch durch die oben beschriebene Methode, die Kristalle unter reduziertem Sauerstoffdruck wachsen zu lassen, sehr stark eingeschränkt werden [69]. Der zweite Effekt ist dadurch bedingt, dass in Nd123 die c-Achse fast genau dreimal so lang wie die b-Achse ist, was beim

*Der Einbau eines dreiwertigen anstatt eines zweiwertigen Ions führt zu einer Umverlagerung der Löcher von den CuO_2 -Ebenen hin zum eingebauten Ion. Die Konzentration der Löcher in den Ebenen wird somit verringert.

Wachstum eine mögliche bc-Verzwilligung hervorrufen kann. Hierunter versteht man, dass es bei dem Kristallwachstum zu einer Fehlorientierung der b-Achse in c-Richtung kommt, was durch das Verhältnis der Achsen von 1:3 begünstigt wird. Ein solcher Kristall wäre jedoch für die hier präsentierten polarisationsabhängigen Messungen unbrauchbar, da selbst eine Messung mit Licht polarisiert entlang einer bestimmten Kristallachse immer unerwünschte Beiträge einer anderen Achse enthält, was zwangsläufig zu Fehlinterpretationen führt.

Ein Vorteil des Nd123-Systems ist auf der anderen Seite, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle größer ist als in Y123, was es ermöglicht, trotz des Flussmittelverfahrens Proben mit relativ großen Abmessungen in c-Richtung herzustellen.

Untersucht wurden 2 verschiedene Kristalle mit den Abmessungen ($a \times b \times c$): $3 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ (Bezeichnung W133a) bzw. $3.4 \times 4.3 \times 2.8 \text{ mm}^3$ (W133l). Im Unterschied zum SRL-CP-Verfahren sind hier die Kristalle allerdings quaderförmig, was ihre Vorbereitung für die optischen Messungen erleichtert (s. unten).

4.2 Probenbehandlung

4.2.1 Die $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristalle

Probenbehandlung, Einstellung des Sauerstoffgehaltes

Die $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristalle sind in ihrer konischen Rohform für die optischen Messungen nicht geeignet. Grund hierfür ist, dass für die Reflektivitätsmessungen eine plane Fläche vorliegen muss, die die Achse enthält, entlang derer die Polarisation des elektrischen Feldes \mathbf{E} erfolgt. Im Falle der Y123:Zn-Proben ist dies die c-Achse. Es war daher notwendig, von den Rohkristallen geeignete Stücke abzuschneiden. Hierfür wurden die Rohkristalle auf einem Goniometerkopf montiert und in einem Laue-System so ausgerichtet, dass anschließend mit einer Diamantsäge Schnitte durch den Kristall erfolgen konnten, die exakt parallel zur c-Achse verliefen. Auf diese Weise wurden von den Rohkristallen mehrere Scheiben abgeschnitten (Abb. 4.3), die dann einer Sauerstoffbehandlung unterworfen wurden. Da die Anomalien in den optischen Spektren Zn-freier Proben besonders deutlich bei einer Sauerstoffkonzentration von $y = 6.6$ auftreten (s. Kap. 5), wurde versucht, diesen Sauerstoffgehalt einzustellen, um den Einfluss der Zn-Substitution auf die Anomalien gut beobachten zu können. Hierzu wurden in einem ersten Beladungsschritt Pellets aus reinem Y123 bei 620°C für etwa 200 h unter Sauerstoff beladen und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Die Pellets waren danach supraleitend mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 60 \text{ K}$, was für einen Sauerstoffgehalt von $y = 6.6$ erwartet wird. Die Pellets wurden pulverisiert und zusammen mit

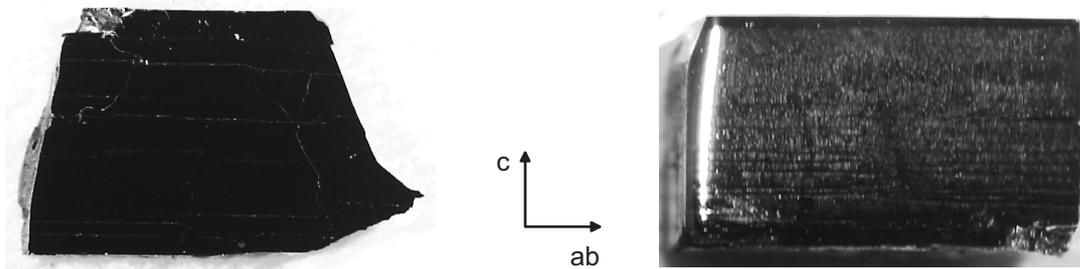


Abbildung 4.3: $(a,b)c$ -Fläche zweier untersuchter Proben nach dem Polieren. Links: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.994}\text{Zn}_{0.006})_3\text{O}_{6.6}$, rechts: $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$.

dem zu beladenden $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristall in ein Quarzröhrchen gefüllt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Menge des Pulvers sehr viel größer war als die Masse des Einkristalls (Pulvermenge ~ 10 g). Das Röhrchen wurde evakuiert und in diesem Zustand durch Abschmelzen verschlossen. Der eigentliche Beladungsvorgang bestand aus einem Tempern der Proben für mehrere Tage bei 550°C , dem sich ein langsames Abkühlen auf Raumtemperatur anschloss. Die wesentliche Idee bei dieser Vorgehensweise ist dabei die Annahme, dass sich zwischen dem Pulver und den Proben derselbe Sauerstoffgehalt einstellt, überdies wird dem Sauerstoff in der Probe Zeit gegeben, sich zu ordnen, wodurch Inhomogenitäten in der Sauerstoffverteilung vermieden werden.

Nach der Sauerstoffbehandlung wurden die für die Reflektivitätsmessungen ausgewählte Fläche der Kristalle poliert, um eine optisch glatte Oberfläche zu erhalten. Hierzu wurde in einem ersten Schritt ein Gemisch aus Al_2O_3 -Pulver und Glykol verwendet, die abschließende Feinpolitur erfolgte mit Schleifpapier der Körnung $0.1\ \mu\text{m}$.

Charakterisierung

Da die am SRL zur Verfügung stehenden Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Proben alle nicht-zerstörungsfrei waren, konnte der Sauerstoffgehalt des $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristalls zunächst nur indirekt bestimmt werden. So wurde zum einen der Sauerstoffgehalt des Pulvers mittels iodometrischer Titration bestimmt, unter der Annahme, dass der Sauerstoffgehalt y von Pulver und Probe derselbe ist. Zum anderen wurde zusätzlich zur Probe ein reiner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Einkristall mitbeladen, der als Eichkristall diente und anhand dessen kritischer Temperatur T_c der Erfolg der Beladung überprüft wurde. Hierbei wird ausgenutzt, dass ein empirisch gefundener Zusammenhang $T_c(y)$ existiert, wie er z. B. von Schlachter *et al.* [70] veröffentlicht wurde, der es erlaubt, von der kritischen Temperatur auf den Sauerstoffgehalt zu schließen. Das T_c der Zn-haltigen Probe konnte hierfür hingegen

nicht verwendet werden, da weder gewährleistet war, dass es bei dem untersuchten Sauerstoffgehalt einen linearen Zusammenhang zwischen der Unterdrückung der Sprungtemperatur und dem Zn-Gehalt x gibt,* noch eine zu $T_c(y)$ äquivalente Eich-tabelle $T_c(y = 6.6, x)$ zur Verfügung stand. Bestimmt wurde T_c durch Messung der ac-Suszeptibilität in einem Feld von $H = 0.01$ mT und bei einer Frequenz von $f = 1000$ Hz. Als Resultat ergab sich, dass die Zn-haltigen Kristalle mit $x = 0.006$ und $x = 0.013$ bei 39 K bzw. 18 K supraleitend wurden, mit Übergangsbreiten von 4.8 K und 7.2 K (10% - 90% des vollen Übergangs). Die T_c -Werte der Eichkristalle lagen für diese Beladungen bei 59 K bzw. 58.6 K, was zum einen anzeigt, dass beide Beladungen bezüglich des Sauerstoffgehaltes sehr gut übereinstimmen, zum anderen, dass der gewünschte Zielsauerstoffgehalt $y = 6.6$ offenbar erreicht wurde (s. $T_c(y)$ -Zusammenhang in Ref. [70]). Bestätigt wurde dies schließlich durch Neutronenstreuuntersuchungen an einem der Zn-haltigen Kristalle ($x = 0.006$) durch P. Schweiss (Institut für Festkörperphysik (IFP)). Die Untersuchung wurde am Vierkreis-Diffraktometer 5C₂ des ORPHEE-Reaktors[†] durchgeführt und ergab für diese Probe einen Sauerstoffgehalt von $y = 6.61$ [71]. Die Sauerstoffbeladung für den dritten Kristall mit $x = 0.016$ hingegen resultierte in einem niedrigeren Sauerstoffgehalt als erwartet; hier wies der Eichkristall nur ein T_c von 52 K auf, was einem Sauerstoffgehalt von $y = 6.5$ entspricht [70]. Die Zn-haltige Probe war bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 5 K nicht supraleitend.

Die Ergebnisse sowohl der Zn-haltigen als auch der Eichkristalle sind in Tab. 4.1 auf S. 44 zusammengefasst.

4.2.2 Die NdBa₂Cu₃O_y-Kristalle

Probenbehandlung, Einstellung des Sauerstoffgehaltes

Bei den Nd123-Proben ist ein Schneiden aufgrund ihrer an den Kristallachsen orientierten Quaderform nicht notwendig (Abb. 4.3). Auch erfolgte die Sauerstoffbeladung der Kristalle diesmal nicht in einem evakuierten Röhrchen, sondern entweder unter einem fließendem Sauerstoff/Argon-Gemisch in den am ITP vorhandenen Rohröfen oder unter hohem Druck in einem Autoklaven. Eine Beschreibung dieser Apparaturen findet sich in Ref. [72]. Je nach dem gewünschten Sauerstoffgehalt werden hierbei verschiedene Sauerstoffpartialdrücke bzw. Temperaturen eingestellt. Die entsprechende Kombination aus Druck und Temperatur richtet sich dabei nach Isobaren von Lindemer *et al.* [73]. Wie beim Züchtungsprozess kann es auch bei der Sauerstoffbeladung bei unvorsichtiger Vorgehensweise zu einer Nd/Ba-Fehlbesetzung kommen

*Ein solcher linearer Zusammenhang würde es ermöglichen, vom T_c der Zn-haltigen auf das einer Zn-freien Probe und damit auf den Sauerstoffgehalt zurückzurechnen.

[†]Laboratoire Léon Brillouin, CE Saclay, Laboratoire Commun CEA-CNRS

[74]. Da dieses Problem vor allem bei Temperaturen $>400^\circ\text{C}$ auftritt [74, 75], wurden nur Beladungstemperaturen unterhalb dieser Temperatur gewählt. Am Ende einer jeden Beladung wurden die Proben schließlich in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

Wie schon im Falle der Y123:Zn-Proben wurde nach der Beladung eine Fläche der Kristalle poliert, wobei diesmal zum Vorschleifen SiC-Schleifpapier unterschiedlicher Körnung und im letzten Schleifprozess Diamantspray von $0.25\ \mu\text{m}$ Korngröße verwendet wurde.

Charakterisierung

Insgesamt wurden drei verschiedene Sauerstoffkonzentrationen eingestellt: $x = 6.99$ für die Probe W133a und $x = 6.96$ bzw. $x = 6.74$ für W133l. Die Bestimmung der ersten beiden Sauerstoffgehalte erfolgte dabei unter Zuhilfenahme der Beladungskurven nach Lindemer *et al.* [73], deren Gültigkeit durch Neutronenstreuexperimente an im ITP hergestellten Nd123-Referenzproben bestätigt wurde [76]. Der dritte Wert $x = 6.74$ wurde direkt mittels Neutronenstreuung bestimmt. Letztere ergab weiterhin, dass in den untersuchten Kristallen keine bc-Verzwilligung vorliegt und dass es im Rahmen der Messgenauigkeit keine Nd/Ba-Fehlbesetzung gibt. Auf den letzten Punkt wird allerdings noch einmal bei der Diskussion der c-Achsen-Leitfähigkeit der Nd123-Kristalle eingegangen (Kap. 7). Zusätzlich zu den Neutronenstreuexperimenten wurden am ITP durch B. Obst EDX-Untersuchungen an den Kristallen durchgeführt, die die Reinheit der Kristalle bezüglich Fremdatomen wie Al^{3+} oder Sr^{3+} bestätigten, allerdings ebenfalls ergaben, dass etwa 8 at% der Nd-Plätze mit Y besetzt sind. Ursache hierfür ist eine Korrosion des Y-stabilisierten Tiegels während der Wachstumsphase der Kristalle. Als unmittelbare Auswirkung dieser Y/Nd-Substitution weisen die untersuchten Proben ein höheres T_c auf als vergleichbare Y-freie Nd123-Kristalle [76, 77]. Von dieser T_c -Erhöhung abgesehen, dürfte jedoch die Y-Substitution für die vorliegende Arbeit unerheblich sein.

Die Bestimmung von T_c erfolgte diesmal durch Messung der spezifischen Wärme durch U. Tutsch [78]. Für $x = 6.99$ ergibt sich ein T_c von 95.5 K, für $x = 6.96$ und $x = 6.74$ tritt Supraleitung bei 93.5 K bzw. 57.4 K ein. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse findet sich ebenfalls in Tab. 4.1.

Da die Diskussion der Ergebnisse der optischen Messungen am Nd123-System in Kapitel 7 einen Vergleich mit den Ergebnissen entsprechender Y123-Proben erfordert, muss nun noch geklärt werden, was entsprechende Y123-Proben sind. Da die wesentlichen Eigenschaften beider Systeme sowohl im normalleitenden als auch im supraleitenden Zustand nach weithin akzeptierter Meinung durch die Ladungsträgerkonzentration n in den CuO_2 -Ebenen bestimmt werden, wollen wir unter „entsprechenden Proben“ Proben mit demselben n verstehen. Wie oben erläutert, wird

die Ladungsträgerkonzentration aber stark von dem Ausmaß bestimmt, in dem sich die Cu(1)–O(1)–Ketten ausbilden, d. h. die mittlere Länge der Ketten ist ein Maß für die Ladungsträgerkonzentration im Kristall. Sowohl optische Messungen durch Widder [58] als auch NQR–Untersuchungen durch Lütgemeier *et al.* [79] deuten darauf hin, dass die Tendenz, CuO–Ketten zu bilden, in Y123 und Nd123 unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Es ist damit im Allgemeinen so, dass Y123– bzw. Nd123–Proben trotz gleichen Sauerstoffgehalts eine unterschiedliche Ladungsträgerkonzentration und damit unterschiedliche optische Eigenschaften besitzen. Um einen korrekten Vergleich durchführen zu können, ist es also notwendig zu wissen, welche Y123–Probe dieselbe Ladungsträgerkonzentration wie eine Nd123–Probe bekannten Sauerstoffgehaltes hat. Zu diesem Zweck wurde Abb. 4.4 herangezogen, die Ref. [79] entnommen wurde, und einen Vergleich der in Y123 bzw. Nd123 gefundenen mittleren Kettenlängen zeigt. Die eingezeichneten horizontalen Linien entsprechen den von uns untersuchten NdBa₂Cu₃O_y–Proben mit $y = 6.74$ und $y = 6.96$ und man findet, dass diese Proben bezüglich der Ladungsträgerkonzentration äquivalent zu YBa₂Cu₃O_y–Proben mit $y \approx 6.5$ bzw. $y \approx 6.8$ sind. Die NdBa₂Cu₃O_{6.99}–Probe wurde nicht eingezeichnet, da für diesen Sauerstoffgehalt zum einen in Ref. [79] keine Datenpunkte existieren, zum anderen sowohl für Y123 als auch Nd123 im Grenzfall $y \rightarrow 7.0$ eine Ausbildung von „unendlich langen“ Ketten erwartet wird. Die NdBa₂Cu₃O_{6.99}–Probe sollte sich also bezüglich ihrer Ladungsträgerkonzentration wie eine Y123–Probe desselben Sauerstoffgehaltes verhalten.

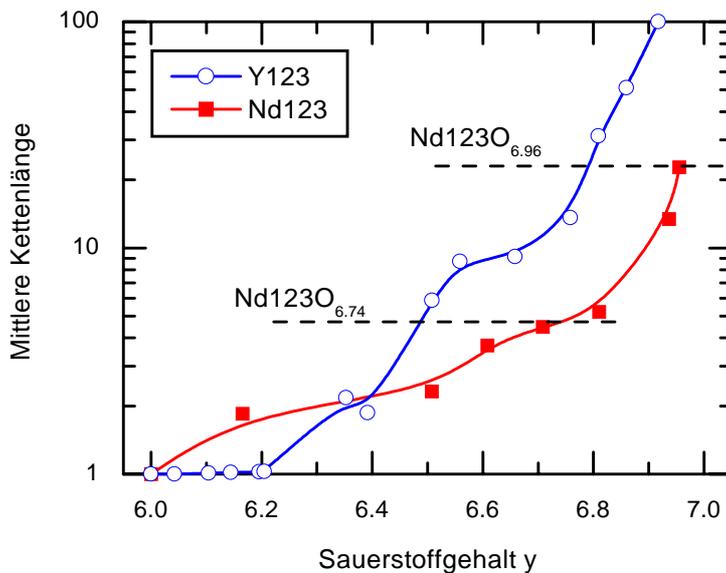


Abbildung 4.4: Mittlere Länge der Cu(1)–O(1)–Ketten für Y123 bzw. Nd123 bestimmt durch NQR nach Lütgemeier *et al.* [79]. Die eingezeichneten horizontalen Linien entsprechen zwei der in dieser Arbeit untersuchten Nd123–Proben mit $y = 6.96$ und $y = 6.74$.

YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O_y								
Name	Zn-Gehalt	O-Gehalt	T_c (K) (Probe)	ΔT_c (K) (10%-90%)	T_c (K) (Eichkristall)	Gitterparameter		
	x	y				a (Å)	b (Å)	c (Å)
ZYBCO8	0.006	6.6	39	4.8	59	3.825	3.874	11.711
ZYBCO3	0.013	6.6	18	7.2	58.6	-	-	-
ZYBCO7	0.016	6.5	< 5	-	52	-	-	-

NdBa₂Cu₃O_y							
Name	Beladungs-		O-Gehalt	T_c (K)	Gitterparameter		
	temperatur (°C)	druck (bar)			y	a (Å)	b (Å)
W133a01	350	158	6.99	95.5	3.855	3.905	11.727
W133101	390	1	6.96	93.5	-	-	-
W133102	380	0.001	6.74	54.7	3.856	3.917	11.766

Tabelle 4.1: *Kenngößen der YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O_y- bzw. NdBa₂Cu₃O_y-Kristalle. Die Werte für die Gitterparameter entstammen Neutronenstreuuntersuchungen durch P. Schweiss.*

Kapitel 5

Optische Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ vorgestellt, wobei insbesondere näher auf die in der Einleitung nur kurz behandelten Anomalien in den optischen Spektren von unterdotierten Proben eingegangen wird.

5.1 Optische Eigenschaften entlang der c-Achse

5.1.1 Reflektivität

Zunächst wollen wir die Reflektivität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Einkristallen entlang der c-Achse für verschiedene Sauerstoffgehalte y betrachten (Abb. 5.1). Die Daten entstammen der Arbeit von Tajima *et al.* [80] und zeigen im linken Bild die Reflektivität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ jeweils bei einer Temperatur $T = 100$ K, d. h. im normalleitenden Zustand, und im supraleitenden Zustand bei $T = 10$ K. Die Reflektivität setzt sich zusammen aus einem elektronischen Beitrag der freien Ladungsträger und mehreren dominanten Spitzen, die die Beiträge von Phononen darstellen, deren Zuordnung zu den entsprechenden Ionen wir bei der nachfolgenden Diskussion der optischen Leitfähigkeit vornehmen. Die Phononenbeiträge sind am deutlichsten sichtbar bei der Probe mit $y = 6.5$, da hier der Anteil der freien Ladungsträger am geringsten ist. Mit wachsender Ladungsträgerkonzentration n von $y = 6.5$ zu $y = 6.9$ nimmt der elektronische Beitrag zur Reflektivität zu, was sich zum einen in einem generellen Anwachsen des Absolutwerts der Reflektivität zeigt und zum anderen dazu führt, dass die Phononenbeiträge aufgrund von Abschirmungseffekten geringer werden.

Ein prominentes Merkmal im supraleitenden Zustand ist die Ausbildung einer Plasmakante bei niederen Frequenzen. Aufgrund der Phononenbeiträge ist diese bei

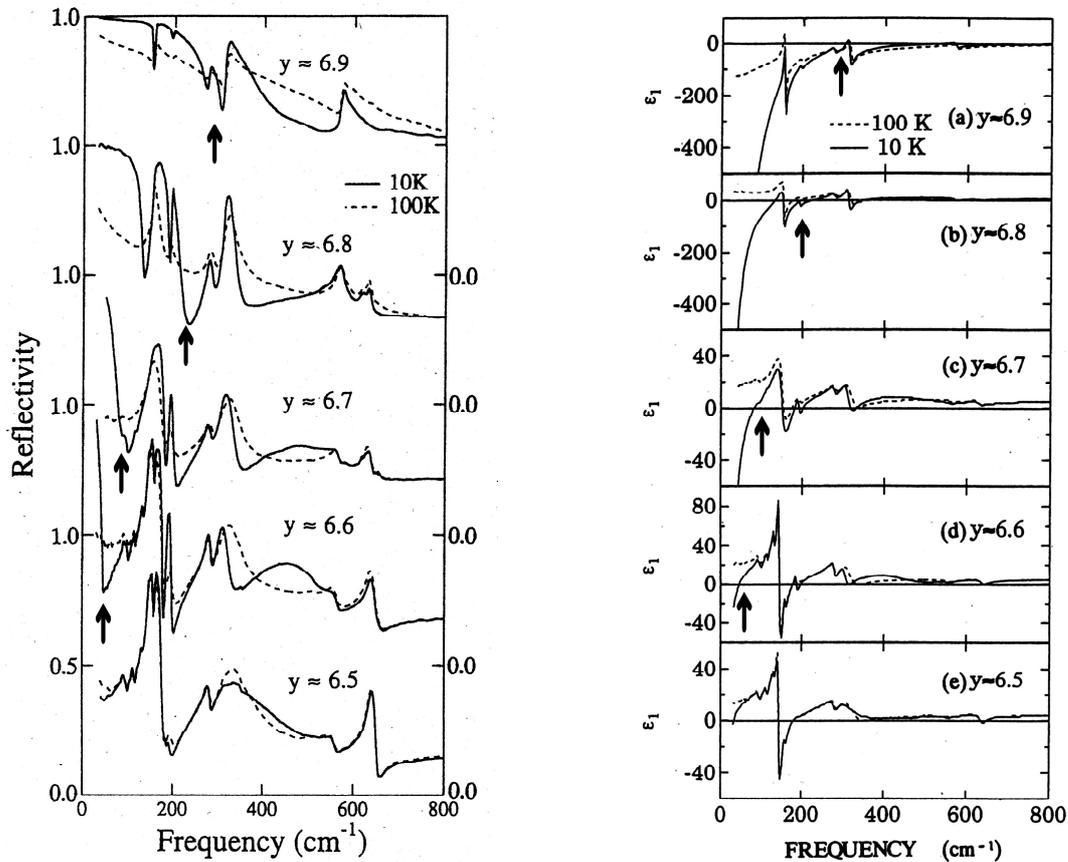


Abbildung 5.1: Reflektivität und der mittels Kramers-Kronig-Transformation berechnete Realteil ϵ_1 der dielektrischen Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen y nach Tajima et al. [80]. Die Daten für $T = 100\text{ K}$ sind im normalleitenden Zustand aufgenommen, bei $T = 10\text{ K}$ sind alle Proben supraleitend. Die bei niederen Frequenzen und bei $T = 10\text{ K}$ auftauchende Plasmakante in der Reflektivität ist auf einen Nulldurchgang von ϵ_1 zurückzuführen; Plasmakante und Nulldurchgang sind durch die Pfeile markiert.

$y = 6.9$ nicht besonders gut zu erkennen, liegt aber etwa bei $\omega_{JP} = 300\text{ cm}^{-1}$.* Die Lage der Kante ist abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n und wandert mit sinkendem n zu niederen Frequenzen hin, d. h. sie verschiebt sich über $\omega_{JP} = 200\text{ cm}^{-1}$ bei $y = 6.8$ zu $\omega_{JP} = 50\text{ cm}^{-1}$ bei $y = 6.6$ und liegt bei $y = 6.5$ vermutlich gerade unterhalb der niedrigsten gemessenen Frequenz. Wie in Kapitel 2.6 erläutert, tritt für einen BCS-Supraleiter im schmutzigen Grenzfall eine solche Reflektivitäts-

*JP steht für „Josephson Plasma“. Erläuterungen hierzu folgen weiter unten im Text.

kante bei der Frequenz $\hbar\omega_g = 2\Delta$ auf, mit Δ als der Supraleitungs-Energielücke und wird hervorgerufen durch die Bedingung $\sigma_1(\omega_g) = 0$. Dies ist für die betrachteten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Proben jedoch nicht der Fall, da hier im Spektrum der optischen Leitfähigkeit σ_1 an der Stelle von ω_{JP} keine besondere Struktur zu erkennen ist, insbesondere nicht $\sigma_1(\omega_{JP}) = 0$ (s. Abschnitt 5.1.2, bzw. Ref. [33] und [80]). Die Reflektivitätskante wird vielmehr durch einen Nulldurchgang des Realteils ϵ_1 der dielektrischen Funktion verursacht, wie aus Abb. 5.1 ersichtlich. Die Reflektivitätskante tritt daher nicht an der Stelle der supraleitenden Energielücke auf, sondern entsteht durch eine kollektive Mode der supraleitenden Ladungsträger, welche auch in anderen HTSL, wie z. B. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [81, 82], beobachtet wird. Die kollektive Mode wird im Allgemeinen als Josephson-Plasmon interpretiert [82], wobei davon ausgegangen wird, dass die HTSL entlang der c-Richtung als eine Serie von zweidimensionalen Supraleitern (= CuO_2 -Ebenen) beschrieben werden können, die über Josephson-Kopplungen miteinander verbunden sind. Aufgrund der geringen Plasmafrequenz des supraleitenden Kondensats in c-Richtung in Verbindung mit großer effektiver Masse [81] oder hoher Streurrate [83] liegt ω_{JP} innerhalb der supraleitenden Energielücke. Hier hat das supraleitende Plasma keine Möglichkeit zu zerfallen und es kommt dadurch zu der beobachteten scharfen Kante im Reflektionsspektrum [82]. Die Lage von ω_{JP} wird durch den Josephson-Strom bzw. die magnetische Eindringtiefe in c-Richtung bestimmt und spiegelt damit direkt die Konzentration des supraleitenden Kondensats wider.

5.1.2 Optische Leitfähigkeit

In diesem Abschnitt werden unter anderem die Anomalien beschrieben, die für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt y im normalleitenden Zustand auftreten und besonders deutlich in der optischen Leitfähigkeit σ_1 beobachtet werden können. Wir beschränken uns dabei weitgehend auf eine Rekapitulation der experimentellen Ergebnisse wichtiger Arbeiten zu diesem Thema, werden aber auch auf die in diesen Veröffentlichungen vorgeschlagenen Interpretationen und vermuteten Abhängigkeiten hinweisen, da deren Klärung bzw. Bestätigung oder Verwerfung im Mittelpunkt dieser Arbeit steht. Eine Diskussion der Anomalien findet somit im Zusammenhang mit den an $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ gefundenen Ergebnissen in den Kapiteln 6 - 8 statt.

Bevor die Anomalien behandelt werden, seien anhand einer Probe mit $y = 6.8$, die die Anomalien nicht zeigt, noch ein paar kurze allgemeine Bemerkungen zur c-Achsen-Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ gemacht (Abb. 5.2). Die Spektren entstammen der Arbeit von Schützmann *et al.* [33] und wurden mittels Kramers-Kronig-Transformation aus den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Reflektivitätsspektren berechnet. Entsprechend den Ergebnissen für die Reflektivität setzt sich

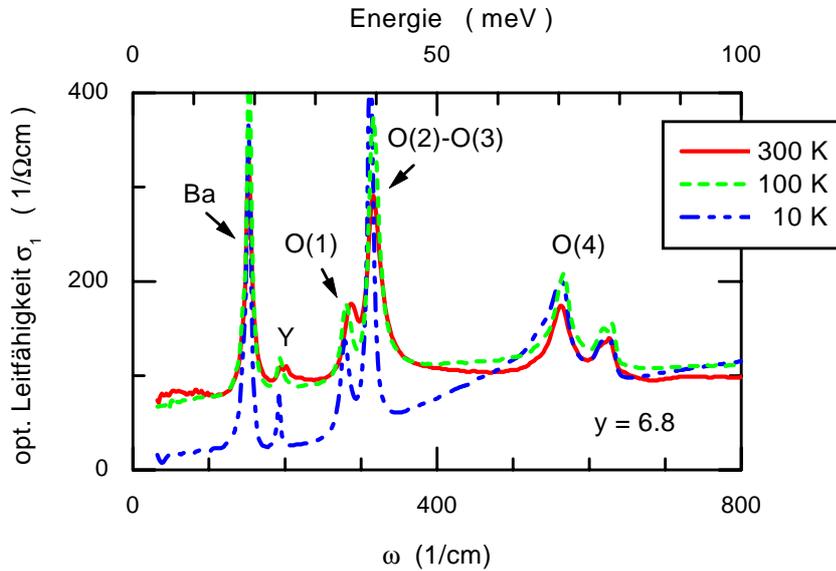


Abbildung 5.2: Optische Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ($T_c = 91\text{ K}$) nach Schützmann et al. [33].

auch die optische Leitfähigkeit aus einem elektronischen Anteil σ_1^{el} und Phononenbeiträgen σ_1^{Ph} zusammen. Betrachtet man z. B. das Raumtemperaturspektrum in Abb. 5.2, so besteht der elektronische Anteil hier aus einem flachen Spektrum, das etwa den Wert $100\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ hat, und den darauf aufgesetzten Spitzen der phononischen Leitfähigkeit.

Der phononische Beitrag σ_1^{Ph} rührt von den Schwingungen der in der Elementarzelle vorhandenen Ionen entlang der c -Achse her. Da es sich dabei um infrarotaktive Moden handelt, beinhaltet normalerweise jede Mode nicht nur die Schwingung eines bestimmten Ions, sondern meist mehrerer verschiedener Ionen der Elementarzelle [32], was insbesondere für die niederfrequenten Moden gilt. Als Beispiel hierfür dienen die in Abb. 5.3 dargestellten sieben infrarotaktiven Moden entlang der c -Achse, die für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nach gruppentheoretischen Überlegungen erwartet werden (nach Referenz [84]). Von diesen sieben Moden werden allerdings in der Regel nur fünf beobachtet, da die niederfrequenteste Mode meist durch freie Ladungsträger abgeschirmt wird und die Mode bei $308\ \text{cm}^{-1}$ stumm ist. Trotz der Tatsache, dass meist mehrere Ionen an den einzelnen Moden beteiligt sind, wird im Allgemeinen nach Litvinchuk et al. [85] folgende Zuordnung der Phononen vorgenommen (Abb. 5.2): Die Mode um $151\ \text{cm}^{-1}$ entspricht der Schwingung des Ba-Ions, gefolgt von der Y-Mode um $198\ \text{cm}^{-1}$ und der Schwingung der O(1)-Kettensauerstoffionen bei $285\ \text{cm}^{-1}$. Das Phonon um $316\ \text{cm}^{-1}$ repräsentiert die sogenannte Biegemode der O(2)-O(3)-Ionen

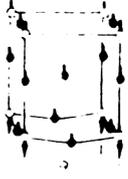
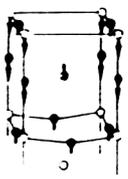
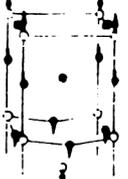
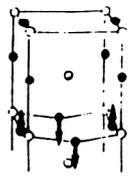
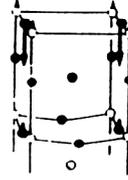
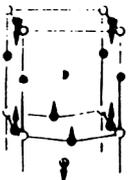
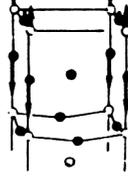
			
B_{1u}			
theory	95(120)	151(183)	196(206)
exp. IR	104(110)	151(188)	191(208)
exp. neutr.	117	153	193
			
308(308)	317(323)	370(417)	531(540)
silent	280(290)	309(348)	563(588)
193	—	303	—

Abbildung 5.3: *c*-Achsenpolarisierte, infrarotaktive Schwingungsmoden für $YBa_2Cu_3O_7$ nach Humlíček et al. [84]. Es werden die nach der Gruppentheorie erwarteten Eigenfrequenzen (in cm^{-1}) mit den durch Infrarot-Messungen (exp. IR) bzw. Neutronenstreuung (exp. neutr.) bestimmten Werten verglichen. Die Zahlen in Klammern geben longitudinal-optische Moden an.

der CuO_2 -Ebenen. Die höchstfrequenten Schwingungen entstehen durch die Bewegung der Apex-Sauerstoffionen $\text{O}(4)$, wobei hier die Zahl der auftretenden Moden vom Sauerstoffgehalt der Probe abhängt. Für $y = 7.0$ wird nur eine Mode um 565 cm^{-1} beobachtet, für Sauerstoffkonzentrationen $6.0 < y < 7.0$ spaltet diese einzelne Mode jedoch in drei Moden auf und bei $y = 6.0$ tritt wiederum nur eine Mode um 643 cm^{-1} auf [33]. Dieses Verhalten der $\text{O}(4)$ -Mode ist auf die unterschiedliche Koordination der $\text{Cu}(1)$ -Ionen, gegen die die Schwingung der $\text{O}(4)$ -Ionen erfolgt, in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt zurückzuführen: Bei $y = 7.0$ bzw. $y = 6.0$ sind die dem $\text{Cu}(1)$ -Platz benachbarten $\text{O}(1)$ -Plätze entweder alle besetzt oder alle leer, es wird daher nur eine $\text{O}(4)$ -Mode beobachtet. Für $6.0 < y < 7.0$ haben die $\text{Cu}(1)$ entweder kein, ein oder zwei Ionen als Nachbarn und die $\text{O}(4)$ -Mode spaltet in 3 Moden auf. Das Verhältnis des spektralen Gewichts dieser Moden hängt vom Sauerstoffgehalt y in der Probe ab und kann daher als Maß für y angesehen werden.

Kommen wir nun zu den Anomalien. Diese werden im Spektrum der stark unterdotierten Probe mit $y = 6.6$ deutlich (Abb. 5.4) und bestehen aus (1) Phononanomalien, (2) Ausbildung eines Absorptionsbandes um 450 cm^{-1} und (3) deutliche Unterdrückung des elektronischen Anteils von σ_1 im normalleitenden Zustand. Auf diese drei Anomalien wird im Folgenden eingegangen.

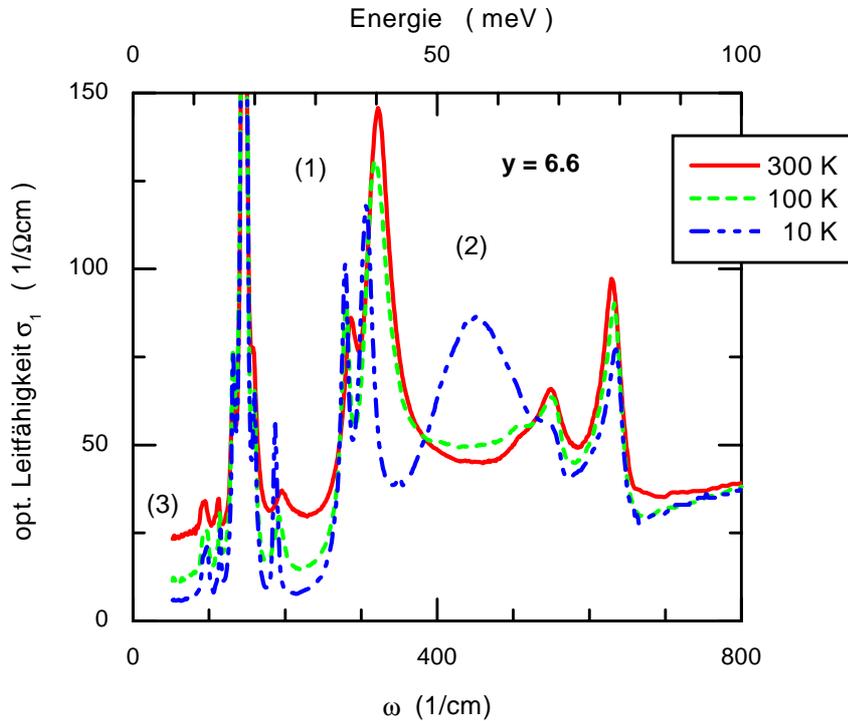


Abbildung 5.4: *Optische Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ($T_c = 59\text{ K}$) nach Schützmann et al. [33]. Im normalleitenden Zustand treten folgende Anomalien auf: (1) Phononenanomalien, (2) Ausbildung eines Absorptionsbandes und (3) Unterdrückung von σ_1 . Details sind im Text beschrieben.*

(1) Phononenanomalien

Die Phononenanomalien bestehen aus einer Verschiebung der Resonanzfrequenz ω_{TO} des Phonons, einer Veränderung seiner Oszillatorstärke S und einer Variation der Breite Γ . Begleitet wird dies gewöhnlich von einer asymmetrischen Linienform der Moden, was eine Wechselwirkung der Phononen mit dem elektronischen Hintergrund nahe legt (vgl. Abschnitt 2.5.1, S. 12).

In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ zeigen im Allgemeinen mehrere Moden dieses Verhalten, insbesondere jedoch diejenigen, an denen Sauerstoffionen beteiligt sind [32]. Am ausgeprägtesten sind hierbei die Veränderungen der Parameter der O(2)–O(3)–Biegemode, wobei es in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt y deutliche Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit dieser Mode gibt: Während in optimal und überdotierten Kristallen nur bei T_c eine drastische Veränderung der Parameter beobachtet wird (Erniedrigung von ω_{TO} für überdotierte Proben; in optimal dotierten Proben kommt es zusätzlich zu einem Verlust an spektralem Gewicht und einer Reduktion von Γ)

[32, 33], treten diese Effekte in unterdotierten Proben teilweise weit oberhalb von T_c auf. Dies kann zwar z. T. bereits aus dem Spektrum der optischen Leitfähigkeit für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ abgelesen werden (Abb. 5.4), wird aber besonders deutlich, wenn man sich die Temperaturabhängigkeit der Phononenparameter selbst anschaut. Hierzu wurden in Abb. 5.5 die Parameter der O(2)–O(3)–Mode für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [86], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ [33] und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ [32] in Abhängigkeit von der Temperatur auf-

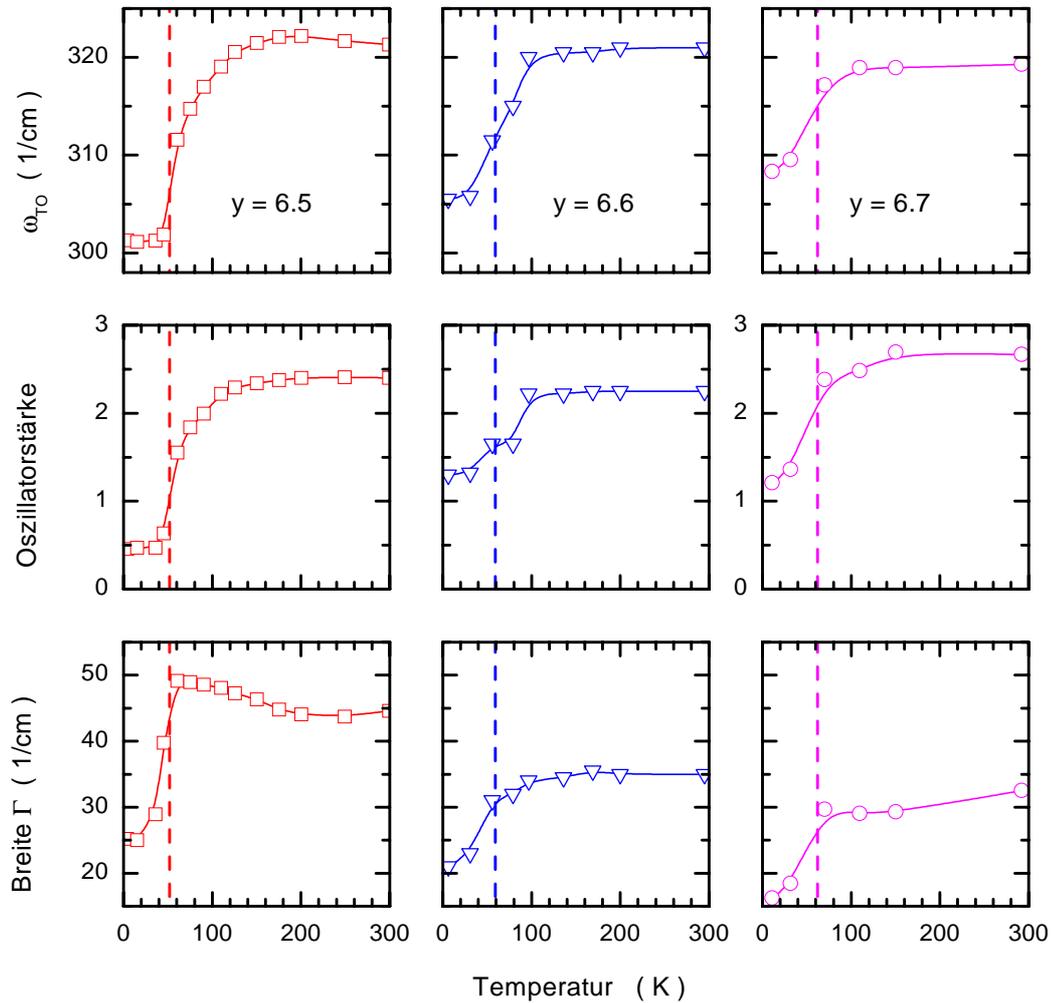


Abbildung 5.5: Resonanzfrequenz ω_{TO} , Oszillatorstärke und Breite Γ der O(2)–O(3)–Biegemode in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ für die Sauerstoffkonzentrationen $y = 6.5$ ($T_c = 52 \text{ K}$) [86], $y = 6.6$ ($T_c = 59 \text{ K}$) [33] und $y = 6.7$ ($T_c = 63 \text{ K}$) [32]. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die supraleitende Sprungtemperatur T_c dar.

getragen. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils die kritische Temperatur T_c der Proben und man erkennt bei Betrachtung der Bilder Folgendes: Erstens werden die Effekte mit fallendem Sauerstoffgehalt immer deutlicher. So verschiebt sich z. B. die Resonanzfrequenz für $y = 6.7$ um $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, für $y = 6.5$ jedoch um $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. Zweitens ist die Temperatur T_{anomal} , bei der die Anomalien beginnen, offenbar nicht mit T_c korreliert; es ist im Gegenteil so, dass für die Probe mit dem niedrigsten T_c von 52 K $T_{anomal} = 150 \text{ K}$ ist, wohingegen $T_{anomal} = 100 \text{ K}$ für $y = 6.7$. Drittens schließlich zeigt die Probe mit $y = 6.5$ ein Verhalten, dass die Anomalien zwar bei T_{anomal} langsam beginnen, bei T_c aber noch einmal deutlich verstärkt werden, was bei den beiden anderen Proben — möglicherweise aufgrund der geringeren Dichte an Messdaten — nicht so deutlich wird. Zu den letzten beiden Punkten ist noch anzumerken, dass hierin auf den ersten Blick eine mögliche Diskrepanz steckt, da einerseits T_{anomal} nicht mit T_c skaliert, was darauf schließen lässt, dass die Anomalien nicht durch die Supraleitung hervorgerufen werden [87], andererseits aber eine Verstärkung der Effekte beim Eintritt in die Supraleitung auftritt, was das Gegenteil zu implizieren scheint [86]. Wir kommen auf diesen Punkt in Kap. 8 zurück.

(2) Das Absorptionsband

Das sich bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ um 450 cm^{-1} ausbildende Absorptionsband zeigt verglichen mit den Phononenanomalien eine sehr ähnliche Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit. Es entwickelt sich etwa bei derselben Temperatur T_{anomal} , d. h. weit oberhalb von T_c . Die Dotierungsabhängigkeit ist in Abb. 5.6 dargestellt, die aus Ref. [31] übernommen wurde. Deutlich sichtbar ändert sich die Lage des Absorptionsbandes in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration: Das Maximum des Bandes verschiebt sich von $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ bei $y = 6.8$ zu $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ bei $y = 6.5$. Gleichzeitig ist das bereits oben besprochene Ergebnis zu erkennen, dass auch die Anomalie der O(2)–O(3)–Mode vom Sauerstoffgehalt der Probe abhängt. Insbesondere die Analogie in der Temperaturabhängigkeit von Phononenanomalien und Absorptionsband waren der Ausgangspunkt für die Interpretation des Absorptionsbandes als ein neu entstandenes Phonon (Homes *et al.* [31, 32]). Unterstützt wurde diese Argumentation durch eine Anwendung der Summenregel (2.25) auf das Absorptionsband und diejenigen Phononen, die Sauerstoff–Schwingungen enthalten. Aus der Bilanz wurde geschlossen, dass das Absorptionsband kein Band, sondern ein Phonon ist, das auf Kosten der Sauerstoffmoden wächst. Als mögliche Ursache für diesen Prozess wurde eine normalerweise in organischen Molekülen beobachtete Elektron–Phonon–Wechselwirkung [88] vorgeschlagen, die dafür sorgt, dass nicht–infrarotaktive Moden infrarotaktiv werden und so die neu entstandene Mode bilden. Interessanterweise wurde in diesem Zusammenhang auch eine mögliche Verbindung dieses Phänomens mit dem in der ab–Leitfähigkeit beobachteten Minimum

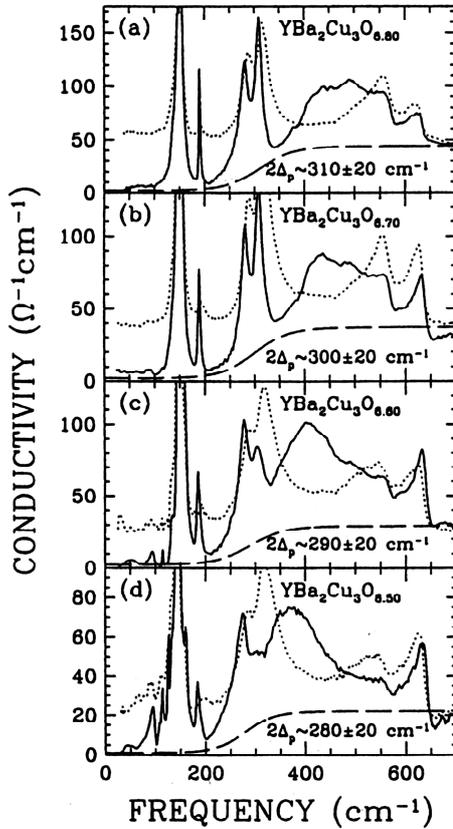


Abbildung 5.6: c -Achsen Leitfähigkeit von $YBa_2Cu_3O_y$ für $y = 6.8, 6.7, 6.6$ und 6.5 nach Homes et al. [31] bei $T = 300\text{ K}$ (gepunktete Linie) und 10 K (durchgezogene Linie). Die Lage des Absorptionsbandes ist dotierungsabhängig, wobei sich das Maximum von $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ bei $y = 6.8$ zu $\sim 380\text{ cm}^{-1}$ bei $y = 6.5$ verschiebt. Die gestrichelten Linien stellen Annahmen über die elektronische Leitfähigkeit nach Abzug der Phononen dar.

um 500 cm^{-1} (s. u.) diskutiert.

(3) Unterdrückung der Leitfähigkeit

Die Unterdrückung der Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand resultiert aus der Unterdrückung der elektronischen Leitfähigkeit σ_1^{el} zu niederen Frequenzen hin wie in Abb. 5.7 dargestellt. Die Daten stammen von Tajima *et al.* [80] und zeigen den elektronischen Anteil σ_1^{el} der optischen Leitfähigkeit σ_1 wie man ihn nach Abzug der Phononenbeiträge erhält, was allerdings eine delikate Aufgabe ist, da dabei gewisse Annahmen über den Verlauf des elektronischen Untergrundes gemacht werden müssen. Betrachten man zuerst einmal nur das Spektrum für $T = 100\text{ K}$, was für alle Proben den normalleitenden Zustand bedeutet, so sieht man, dass dieses zwar für $y = 6.9$ ein Drude-förmiges Verhalten zeigt, mit fallendem Sauerstoffgehalt aber für Frequenzen $\omega \lesssim 700\text{ cm}^{-1}$ unterdrückt wird und schließlich für $\omega \leq 250\text{ cm}^{-1}$ mehr oder weniger frequenzunabhängig verläuft. Wendet man sich dem Temperaturbereich $> 100\text{ K}$ zu, so sieht man, dass die Temperatur, unterhalb der die Unterdrückung erfolgt, weit oberhalb von T_c liegt: für $y = 6.5$ wird bereits das

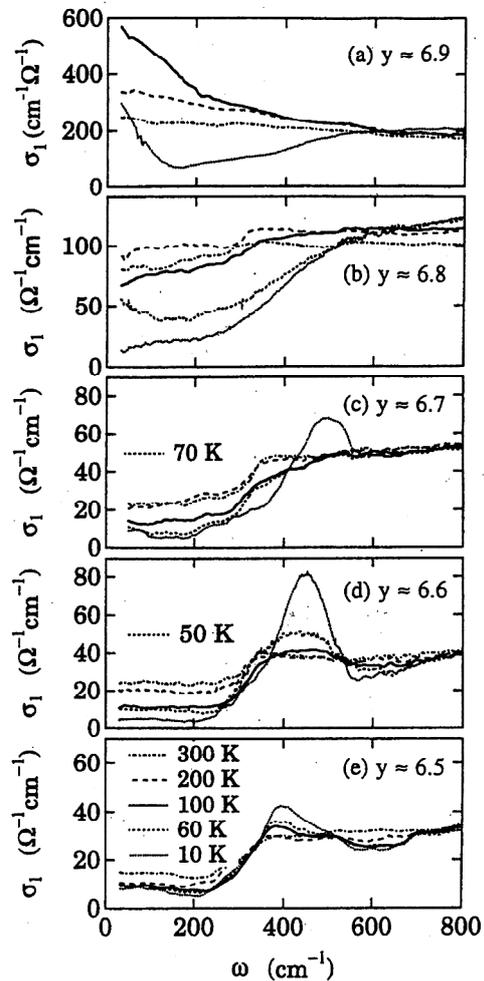


Abbildung 5.7: Elektronischer Anteil der optischen c -Achsen-Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ nach Ref. [80]. Die Natur des Absorptionsbandes wird hier als elektronisch angenommen.

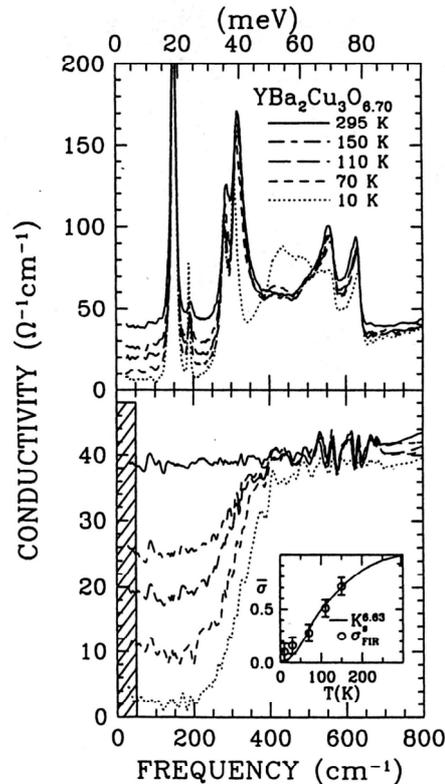


Abbildung 5.8: Optische c -Achsen-Leitfähigkeit σ_1^c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ nach Ref. [32]. Das untere Bild zeigt den elektronischen Anteil, wobei die Natur des Absorptionsbandes als phononisch angenommen und das Band daher abgezogen wurde. Das Nebenbild zeigt einen Vergleich der Leitfähigkeit bei 50 cm^{-1} normiert auf den Wert bei Raumtemperatur (Kreise) mit einer $\text{Cu}(2)$ Knight-Verschiebung (Linie).

200-K-Spektrum unterdrückt. Maskiert wird diese Unterdrückung allerdings durch das Absorptionsband, wodurch ein sehr komplexes spektrales Verhalten entsteht. Diese Form der elektronischen Leitfähigkeit setzt voraus, dass das Absorptionsband als das Resultat einer elektronischen Wechselwirkung betrachtet wird. Eine weitere Möglichkeit ist die von Homes und Mitarbeitern gewählte, nämlich nicht eine elektronische, sondern eine phononische Ursache des Bandes anzunehmen (s. o.). Dies erlaubte es ihnen, das Band von der elektronischen Leitfähigkeit abziehen,

wodurch sie die in Abb.5.8 gezeigte Form der elektronischen Leitfähigkeit erhielten. Dieser Verlauf wurde als „optische Pseudo-Lücke“ interpretiert und es wurde über einen Zusammenhang mit dem Verhalten der Knight-Shift spekuliert. Dieser letzte Aspekt ist in dem Nebenbild in Abb. 5.8 dargestellt.

Wie oben erwähnt, tritt im supraleitenden Zustand an der Stelle der in der Reflektivität beobachteten Kante keine Struktur in der optischen Leitfähigkeit auf, was eine Energielücke bei dieser Frequenz ausschließt; die Reflektivitätskante ist somit dem Josephson-Plasma zuzuschreiben. Die supraleitende Energielücke scheint sich hingegen bei 650 cm^{-1} zu manifestieren, da σ_1 unterhalb dieser Frequenz stark unterdrückt wird. Allerdings hat die optische Leitfähigkeit in Analogie zu den Ausführungen in Abschnitt 2.6 einen endlichen Wert bei allen Frequenzen, was auf ungepaarte Elektronen zurückzuführen ist.

5.2 Optische Eigenschaften senkrecht zur c-Achse

Bezüglich der optischen Eigenschaften senkrecht zur c-Richtung werden wir uns auf ein Phänomen beschränken, nämlich auf eine Stufe um 440 cm^{-1} , die in der Reflektivität beobachtet wird. Diese ist in Abb. 5.9, die der Arbeit von Cooper *et al.* [27] entnommen wurde, für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Kristalle unterschiedlichen Sauerstoffgehaltes dargestellt. Die Stufe ist bei sauerstoffreichen Proben ($T_c = 90\text{ K}$) nur im supraleitenden Zustand zu erkennen, wohingegen sie mit sinkendem Sauerstoffgehalt bereits im normalleitenden Zustand sichtbar ist. Bemerkenswert hierbei ist zum einen, dass dieses Verhalten stark an die Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit der Phononenanomalien erinnert, zum anderen, dass die Frequenz, bei der die Stufe auftritt, in dem gleichen Bereich liegt, in dem sich bei unterdotierten Proben das Absorptionsband in der c-Achsen-Leitfähigkeit entwickelt. Es wurde spekuliert, ob möglicherweise ein Zusammenhang zwischen diesen Phänomenen besteht [32] und schon früh wurde ein Vergleich mit dem Verhalten der Spin-Gitter-Relaxationsrate gezogen [28]. Allerdings ist im Unterschied z. B. zum Absorptionsband die Lage der Stufe bzw. des Minimums offenbar relativ unabhängig vom Sauerstoffgehalt, die Stufe befindet sich für alle Proben etwa bei 440 cm^{-1} . Ähnliche Strukturen wurden außer in Y123 auch in ab-Achsen-Spektren* anderer Kupratsupraleiter gefunden (s. [89] und darin enthaltene Referenzen), allerdings nur, wenn sie an ab-Flächen aufgenommen wurden, d. h. die Welle sich in c-Richtung ausbreitete (Geometrie 1).

*Anm. zur Bezeichnungsweise: Der Ausdruck „ab-Achsen-Spektrum“ wird hier und im Folgenden auf Spektren angewandt, die an verzwilligten Kristallen für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ aufgenommen werden. Da in diesen Kristallen eine Trennung von a- und b-Achse nicht möglich ist, stellen die Spektren immer eine Mischung der Eigenschaften beider Achsen dar. Der später verwendete Ausdruck „(ab),c-Fläche“ bezeichnet aus demselben Grund eine Fläche in diesen Kristallen, deren eine Seite die c-Achse bildet und die andere Seite eine Mischung von a- und b-Achse darstellt.

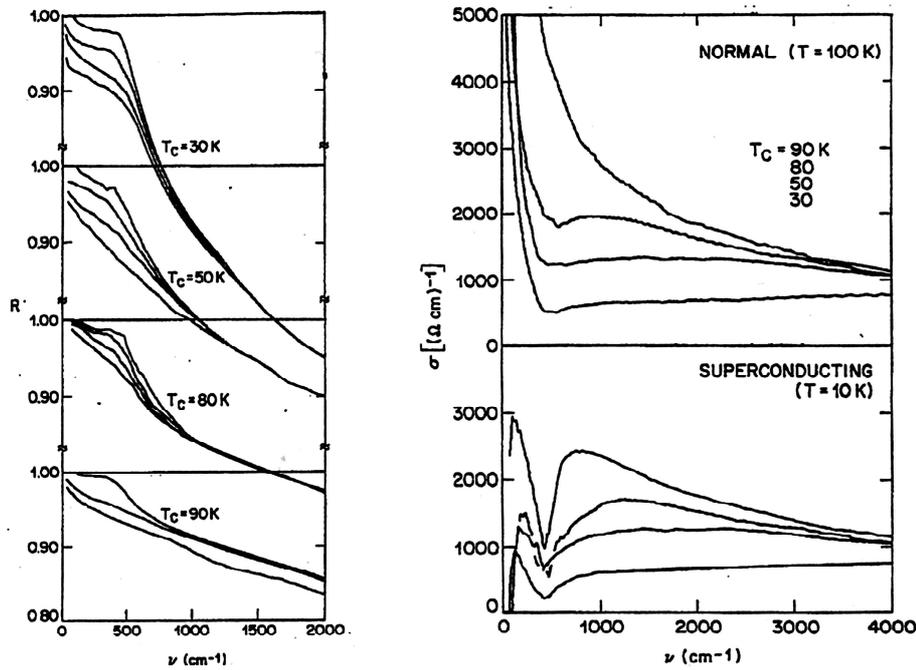


Abbildung 5.9: Links: *ab*-Reflektivität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ für verschiedene Dotierungen (unterschiedliche T_c -Werte) und Temperaturen (jeweils von oben nach unten: $T_c = 30$ K: 10, 100, 150, 250 K; $T_c = 50$ K: 10, 100, 150, 250 K; $T_c = 80$ K: 10, 40, 80, 150 K; $T_c = 90$ K: 20, 100, 200 K) nach Cooper et al. [27]. Bei allen Spektren bildet sich bei tiefen Temperaturen um 440 cm^{-1} eine deutliche Stufe aus. Rechts: Aus der Reflektivität berechnete Leitfähigkeit für $T = 100$ K bzw. $T = 10$ K. Die Stufe in der Reflektivität spiegelt sich in einem Minimum in der Leitfähigkeit wider und ist für sauerstoffarme Proben bereits im normalleitenden Zustand zu erkennen.

Hingegen zeigten dieselben Spektren gemessen an einer (ab),c-Fläche (Geometrie 2) diese Strukturen nicht. Die Struktur wurde als das Resultat einer Kopplung von longitudinal optischen c-Achsen Phononen an das elektronische Kontinuum interpretiert, da diese in Geometrie 2 nicht angeregt werden können [29, 89]. Als Kopplungsmechanismus wurde dabei derselbe Prozess nach Rice [88] vorgeschlagen, der schon im Zusammenhang mit der Ursache des Absorptionsbandes diskutiert wurde (Abschnitt 5.1.2), was in der Tat bedeuten würde, dass beide Strukturen Ausdruck desselben Effekts sind.

Kapitel 6

Optische Eigenschaften von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$

*In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die an den $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Kristalle gewonnen wurden, präsentiert. Die im normalleitenden Zustand beobachtete Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit in unterdotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ist auch in den Zn-haltigen Proben vorhanden, d. h. sie wird durch die Zn-Substitution nicht beeinflusst. Demgegenüber werden die für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ charakteristischen Phononenanomalien und das Absorptionsband durch die Zn-Substitution komplett unterdrückt. Wir schließen daraus, dass die Unterdrückung der Leitfähigkeit ein von den Phononenanomalien und dem Absorptionsband unabhängiger Effekt ist, Phononenanomalien und Absorptionsband aber vermutlich durch denselben Mechanismus hervorgerufen werden. Betreffs des supraleitenden Zustandes wird gezeigt, dass die Zn-Substitution eine paarbrechende Wirkung auf das supraleitende Kondensat hat.**

6.1 Der Einfluss der Zn-Substitution auf die Anomalien

6.1.1 Messergebnisse

Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen die Reflektivität von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$ mit $x = 0, 0.006$ und 0.013 bzw. die von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.5}$ mit $x = 0$ und $x = 0.016$ für vier ausgewählte Temperaturen in der Orientierung $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$; die Daten für $x = 0$ stammen von Schützmann *et al.* [33]. Betrachtet man zunächst die Spektren bei 300 K und 200 K, so sieht man, dass diese fast identisch sind. Die Spektren der Zn-haltigen Kristalle zeigen somit dieselbe Zusammensetzung wie die der Zn-freien:

*Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in den Referenzen [87, 90, 91] veröffentlicht.

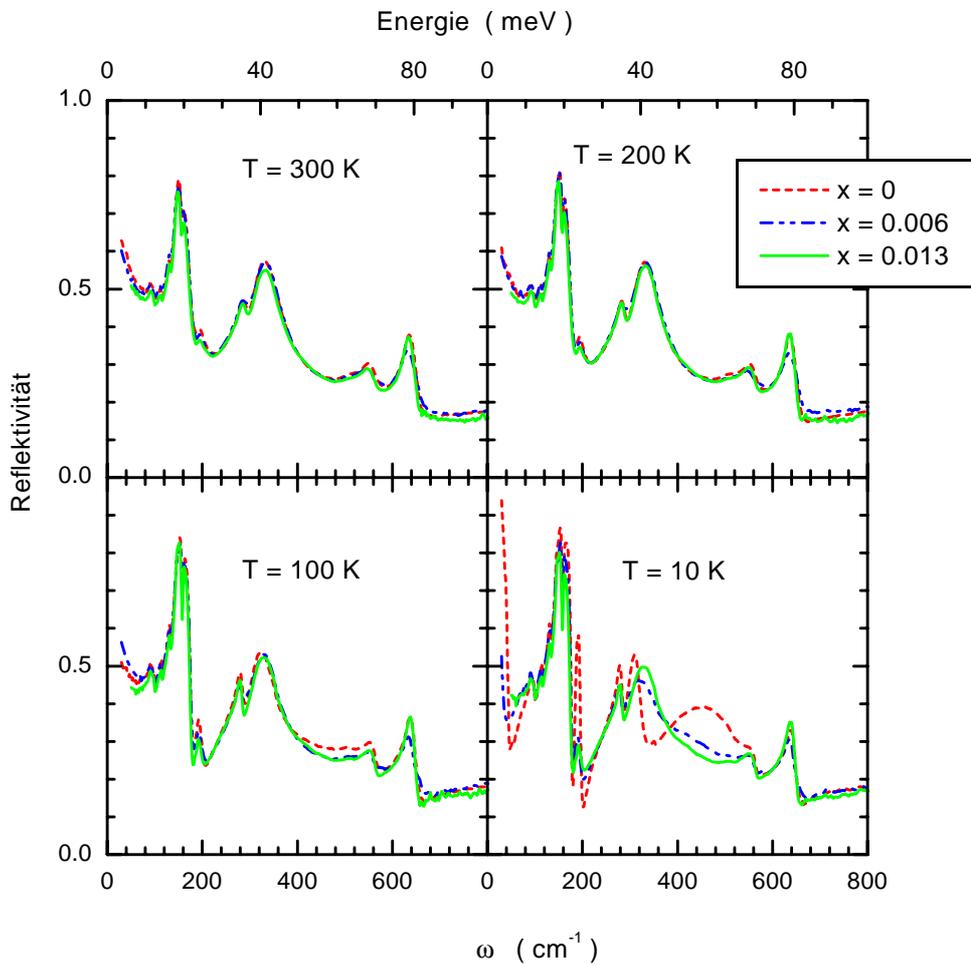


Abbildung 6.1: c -Achsen-Reflektivität von $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{6.6}$ für $x = 0$ [33], $x = 0.006$ und $x = 0.013$ bei vier ausgewählten Temperaturen. Das Absorptionsband um 450 cm^{-1} , das Verhalten der $O(2)$ - $O(3)$ -Mode um 320 cm^{-1} und die Reflektivitätskante bei 50 cm^{-1} für $T = 10\text{ K}$ werden durch die Zn-Substitution stark beeinflusst.

einen kleinen elektronischen Anteil und einen dominanten Beitrag von Phononen. Wie bereits im letzten Kapitel erläutert, stellt das Verhältnis der verschiedenen $O(4)$ -Moden um 600 cm^{-1} ein Maß für den Sauerstoffgehalt der Proben dar, und man sieht, dass dieses Verhältnis insbesondere innerhalb der Serie mit $y = 6.6$ für die verschiedenen Zn-Konzentrationen nahezu dasselbe ist. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die mittels des T_c -Vergleichs der Eichproben und durch Neutronenstreuung gewonnen wurden (Kap. 4.2.1), kann somit aus dem Aufeinanderliegen der Kurven und der Übereinstimmung des spektralen Gewichts der Apex-Sauerstoff-

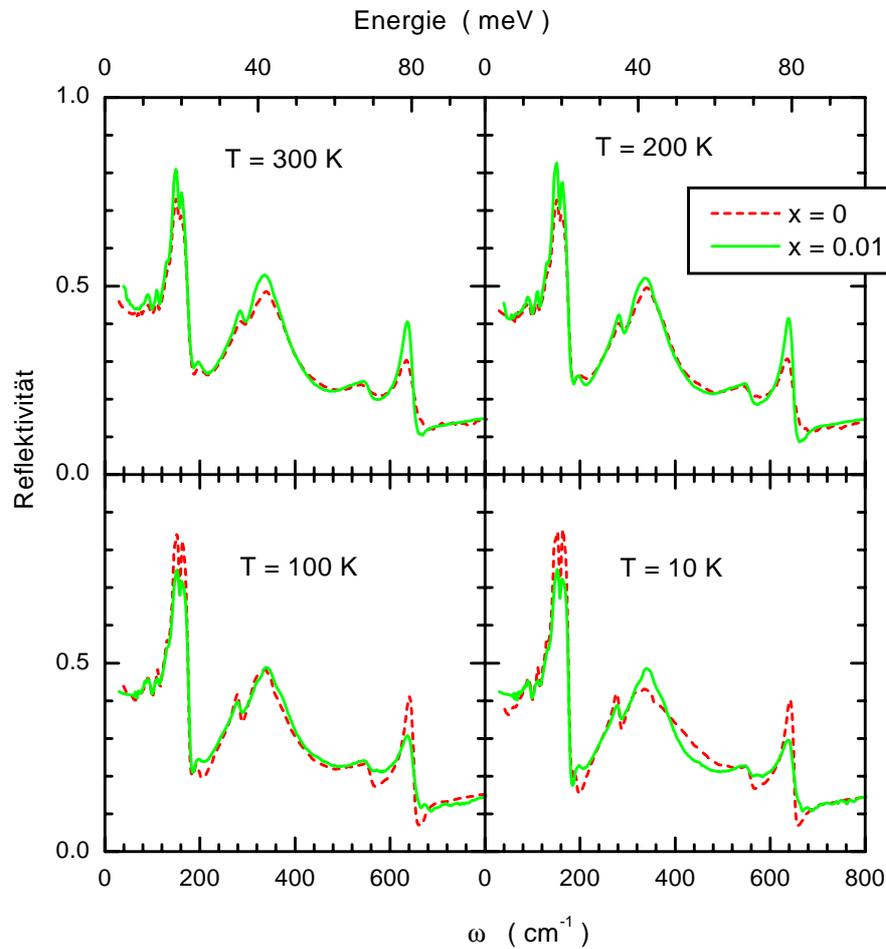


Abbildung 6.2: c -Achsen-Reflektivität von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.5}$ für $x = 0$ [33] und $x = 0.016$. Das für $x = 0$ bei $T = 10\text{ K}$ sichtbare Band um 400 cm^{-1} fehlt in der Zn-haltigen Probe.

Moden geschlossen werden, dass die Zn-haltigen und Zn-freien Proben in sehr guter Näherung denselben Sauerstoffgehalt haben. Zwei weitere Schlussfolgerungen ergeben sich aus den identischen Beladungsbedingungen der Zn-haltigen und der Zn-freien Proben: Die Zn-Substitution verändert weder die Ladungsträgerkonzentration in den Kristallen, was in Einklang ist mit den Arbeiten von Alloul *et al.* [20] und Mahajan *et al.* [67] an Y123:Zn bzw. den Thermokraft-Messungen von Williams *et al.* [92] am Y124 -System, noch ruft sie strukturelle Veränderungen im Kristall hervor, was sich in der jeweils identischen Phononenstruktur der beiden Probenreihen zeigt. Aufgrund der Sensitivität der Anomalien auf den Sauerstoffgehalt ist dies

eine wesentliche Grundvoraussetzung für die weitere Interpretation.

Wenden wir uns den Temperaturen 100 K und 10 K zu, so zeigen sich verschiedene drastische Effekte des Zn auf den spektralen Verlauf der Reflektivität: Abb. 6.1 demonstriert, wie sich für diese Temperaturen für $x = 0$ das Absorptionsband bei 450 cm^{-1} und die Anomalien der O(2)–O(3)–Mode ausbilden, wohingegen beide Effekte mit wachsendem Zn–Gehalt rasch unterdrückt werden. Sowohl die Phononenanomalie als auch das Absorptionsband werden durch einen Zn–Gehalt von $x = 0.006$ bereits stark beeinflusst und durch $x = 0.013$ offenbar völlig beseitigt. Dasselbe gilt im Prinzip auch für den Sauerstoffgehalt $y = 6.5$ (Abb. 6.2), allerdings können im Reflektivitätsspektrum fast nur die Auswirkungen auf die Ausbildung des Absorptionsbandes bei der tiefsten Temperatur beobachtet werden; die ebenfalls vorhandene Phononenanomalie bzw. das Verschwinden derselben wird erst in dem unten gezeigten Spektrum der optischen Leitfähigkeit deutlich.

Ein letzter Effekt der Zn–Substitution betrifft die Reflektivitätskante, die sich in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ bei 50 cm^{-1} ausbildet (Abb. 6.1, $T = 10 \text{ K}$). Diese Kante wird mit zunehmendem Zn–Gehalt zu niedrigeren Energien hin verschoben, was mit einer Reduktion des supraleitenden Kondensats erklärt werden kann, worauf in Abschnitt 6.2 etwas genauer eingegangen wird.

Aus den Reflektivitätsspektren wurden über Kramers–Kronig–Transformation die Spektren der optischen Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ berechnet, die nicht nur deutlicher als die Reflektivität das Absorptionsband und die Anomalien der Phononen zeigen, sondern anhand derer auch der Einfluss der Zn^{2+} –Ionen auf die in den Zn–freien Proben beobachtete Unterdrückung von $\sigma_1(\omega)$ diskutiert werden kann. Abb. 6.3 zeigt wiederum einen Vergleich der Zn–haltigen und der Zn–freien Probe des Sauerstoffgehalts $y = 6.6$ für drei Temperaturen, Abb. 6.4 den entsprechenden Fall für $y = 6.5$. Wie schon bei den Reflektivitätsspektren ist auch hier deutlich zu beobachten, wie das Absorptionsband durch den Einbau der Zn^{2+} –Ionen drastisch unterdrückt wird. Dasselbe gilt für die Anomalie der Biegemode der Ebenensauerstoffionen, was im Unterschied zum Reflektivitätsspektrum diesmal auch für den Sauerstoffgehalt $y = 6.5$ beobachtet werden kann (Abb. 6.4): Während das Phonon für $x = 0$ mit fallender Temperatur stark einbricht, ist von diesem Einbruch für den Zn–Gehalt $x = 0.016$ nichts mehr zu sehen.

Im krassen Gegensatz zu der Sensitivität des Absorptionsbandes und der Phononenanomalie gegenüber der Zn–Substitution steht dagegen die Insensitivität der bereits im normalleitenden Zustand vorhandenen Unterdrückung der Leitfähigkeit. Bei beiden untersuchten Sauerstoffkonzentrationen liegen die $\sigma_1(\omega)$ –Spektren bei Frequenzen um 800 cm^{-1} und im Frequenzbereich $< 200 \text{ cm}^{-1}$ für alle Zn–Konzentrationen mehr oder weniger aufeinander, die Unterdrückung der Leitfähigkeit ist somit dieselbe für alle Proben und wird nicht beeinflusst durch den Einbau der Zn^{2+} –Ionen, was jüngst durch optische Messungen von Fukuzumi *et al.* [93] bestätigt

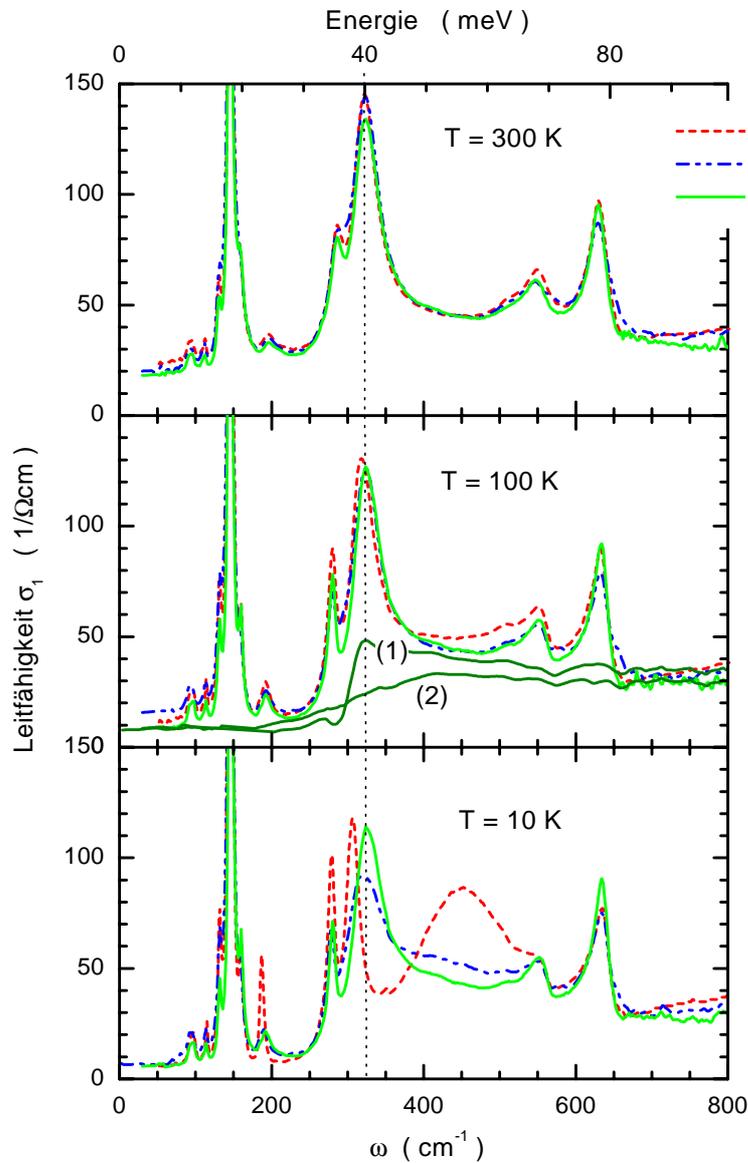


Abbildung 6.3: *Optische Leitfähigkeit von $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{6.6}$ für $x = 0$ [33], $x = 0.006$ und $x = 0.013$. Mit wachsendem Zn-Gehalt wird die Anomalie der $O(2)$ - $O(3)$ -Mode um 320 cm^{-1} (Verschiebung der Resonanzfrequenz und Verlust an spektralem Gewicht) und die Ausbildung des Absorptionsbandes um 450 cm^{-1} unterdrückt. Die bereits im normalleitenden Zustand vorhandene Unterdrückung der Leitfähigkeit zu niederen Frequenzen hin bleibt jedoch auch in den Zn-haltigen Proben bestehen. Die bei $T = 100\text{ K}$ eingezeichneten Kurven (1) und (2) stellen zwei unterschiedliche Annahmen über den Verlauf der elektronischen Leitfähigkeit dar (Details s. Text).*

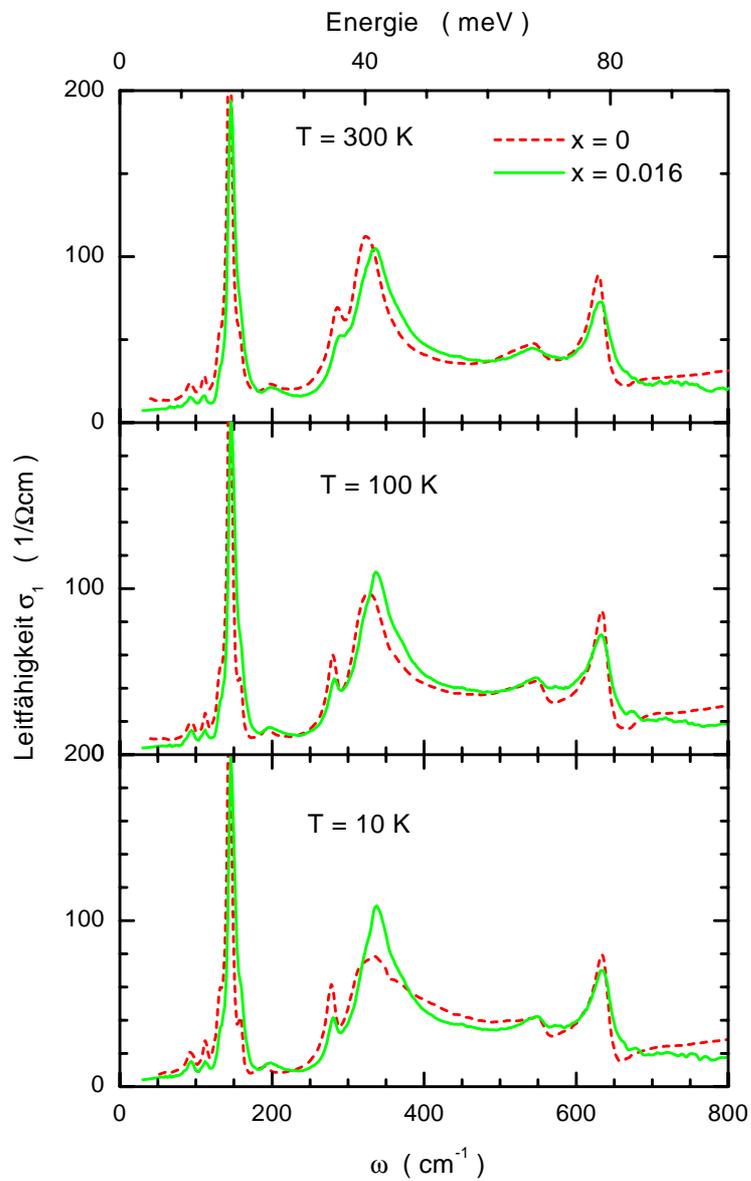


Abbildung 6.4: *Optische Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.5}$ für $x = 0$ [33] und $x = 0.016$. Wie im Falle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ (Abb. 6.3) werden das Absorptionsband und die Anomalie der $O(2)$ - $O(3)$ -Mode durch die Zn-Substitution beeinflusst, die Unterdrückung der Leitfähigkeit hingegen nicht.*

wurde. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da ja eines der Ziele dieser Arbeit ist, die gegenseitige Abhängigkeit der Anomalien zu klären. Durch die Zn-Substitution ist es offenbar gelungen, eine erste Trennung durchzuführen: Wir können schließen, dass die Unterdrückung der Leitfähigkeit offenbar weder mit der Entstehung des Absorptionsbandes noch mit den Anomalien der Sauerstoffbiegemode direkt verknüpft ist, sondern ein in dieser Hinsicht unabhängiges Phänomen darstellt. Insbesondere kann ein Szenario ausgeschlossen werden, in dem das spektrale Gewicht des Absorptionsbandes aus der niederfrequenten Region $\lesssim 200 \text{ cm}^{-1}$ stammt, d. h. das durch die Unterdrückung der Leitfähigkeit frei gewordene spektrale Gewicht wird nicht in das Absorptionsband verschoben. In dieser Hinsicht verhält sich das System Y123 somit völlig anders als z. B. das Schwer-Fermionen-System URu₂Si₂. In letzterem unterdrückt eine durch Spin-Dichte-Wellen hervorgerufene Pseudo-Energielücke ebenfalls die Leitfähigkeit, das frei gewordene spektrale Gewicht wird aber direkt oberhalb der Energielücke angehäuft [94].

Um den Einfluss der Zn-Substitution auf die Phononenanomalien noch etwas detaillierter erfassen zu können, wurde versucht, die Phononenbeiträge im Leitfähigkeitsspektrum mit Drude-Lorentz-Kurven bzw. im Falle asymmetrischer Kurvenformen mit der Form (2.22) von S. 13 anzupassen und so die Phononenparameter Resonanzfrequenz ω_{TO} , Oszillatorstärke S und Linienbreite Γ der verschiedenen Moden zu bestimmen.

An dieser Stelle sei allerdings darauf hingewiesen, dass eine Auswertung dieser Art gewisse Risiken birgt, was sich an zwei Punkten festmachen lässt. Erstens sollte man sich bei der Verwendung der asymmetrischen Form mit $\Theta \neq 0$ darüber im Klaren sein, dass die auf diese Weise gewonnene Oszillatorstärke aufgrund der Wechselwirkung mit elektronischen Anregungen nicht das „reine“, wechselwirkungsfreie Phonon ($\Theta = 0$) repräsentiert, sondern immer nur das Gesamtsystem Phonon/elektronische Partneranregungen. Eine Veränderung der Oszillatorstärke ist somit nicht notwendigerweise auf eine Veränderung des „reinen“ Phonons zurückzuführen, sondern kann auch dadurch entstehen, dass sich der Beitrag des elektronischen Partners verändert, sei es durch eine Modifikation der Kopplung oder sei es durch einen Wegfall oder ein Hinzukommen von Partneranregungen.

Zweitens impliziert die Anpassung der Phononenmoden immer eine gewisse Annahme über den Verlauf des elektronischen Untergrundes σ_1^{el} , wie er nach Abzug der Phononenbeiträge entsteht. Diese Annahme ist wenig kritisch, falls der elektronische Beitrag flach und strukturlos verläuft, kann aber zu erheblichen Problemen führen, falls sich die elektronische Leitfähigkeit im betrachteten Frequenzbereich stark verändert. Ein Blick auf die Spektren in Abb. 6.3 und 6.4 zeigt, dass außerhalb des Frequenzbereichs $200 < \omega < 350 \text{ cm}^{-1}$ die Annahme eines einigermaßen strukturlosen Untergrundes wohl gerechtfertigt ist, dass dies aber innerhalb dieses Bereichs, in dem die Resonanzfrequenzen der O(1)- bzw. O(2)-O(3)-Mode liegen,

möglicherweise nicht mehr der Fall ist. Eine unglückliche Annahme des elektronischen Untergrunds mag somit zu Phononenparametern führen, die Anlass zu Fehlinterpretationen geben.

Aufgrund dieser Problematik wurde die Anpassung der Moden für zwei unterschiedlich angenommene Verläufe des elektronischen Untergrundes σ_1^{el} durchgeführt. Zwei repräsentative Vertreter dieser Verläufe sind basierend auf dem Spektrum der $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.987}\text{Zn}_{0.013})_3\text{O}_{6.6}$ -Probe in Abb. 6.3 für $T = 100$ K eingezeichnet. Im Verlauf (1) wird angenommen, dass zwischen 200 cm^{-1} und 350 cm^{-1} eine scharfe, stufenartige Struktur in der elektronischen Leitfähigkeit σ_1^{el} existiert, was einer Pseudoenergielücke ähneln würde, wie sie z. B. von Homes *et al.* [30, 31] propagiert wird. Verlauf (2) hingegen nimmt zwar ebenfalls eine Unterdrückung von σ_1^{el} an, allerdings in einer im Vergleich zu (1) deutlich abgemilderten Form. Von diesen Annahmen ausgehend wurden in beiden Fällen die Sauerstoffmoden $> 500\text{ cm}^{-1}$ mit dem asymmetrischen Modell mit $\Theta \approx 0.4$ angepasst und die Moden $< 200\text{ cm}^{-1}$ mit Lorentz-Kurven. Um den Verlauf (1) zu erhalten, wurde die O(2)-O(3)-Mode ebenfalls mit einer Lorentz-Kurve beschrieben, der Verlauf (2) erforderte hingegen eine Anpassung dieser Mode durch eine asymmetrische Kurvenform mit $\Theta \approx -0.29$.

Ohne auf die Details jeder Mode einzugehen, lässt sich zusammenfassend sagen, dass in beiden Fällen (1) und (2) die Parameter fast aller Moden mit Ausnahme der O(2)-O(3)-Biegeschwingung durch die Zn-Substitution zwar z. T. leichte Veränderungen in den Absolutwerten erfahren, ihre Temperaturabhängigkeit jedoch nicht beeinflusst wird. Deutlichere Unterschiede sind im $\omega_{TO}(T)$ -Verlauf der Y- bzw. einer O(4)-Mode festzustellen, wo in den Zn-freien Proben bei $T = T_c$ eine abrupte Änderung der Parameter beobachtet wird, welche in den Zn-haltigen Proben fehlt.* Diese Änderung ist jedoch offensichtlich mit dem Eintritt in die supraleitende Phase verknüpft und die Unterschiede zwischen den Parametern der Zn-freien und Zn-haltigen Proben sind daher der Absenkung von T_c in letzteren zuzuschreiben.

Hinsichtlich der Anomalien der O(2)-O(3)-Biegemode, die ihren Ursprung im normalleitenden Zustand haben, zeigen sich hingegen in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt drastische Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Parameter, was aufgrund der Reflektivitäts- bzw. Leitfähigkeitsspektren auch zu erwarten ist. Dies ist für die Proben mit $y = 6.6$ in Abb. 6.5 dargestellt und wird mit den bereits in Abb. 5.5 auf S. 51 gezeigten Werten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ nach Schützmann *et al.* [33] verglichen. Die mit „(1)“ bzw. „(2)“ bezeichneten Schaubilder geben dabei die Ergebnisse wieder, wie man sie unter der Annahme der entsprechenden elektronischen Leitfähigkeit erhält. Bei gleichem Zn-Gehalt spiegelt sich der Einfluss des unterschiedlichen elektronischen Untergrunds insbesondere in einem unterschiedlichen

*Ein grafischer Vergleich der unter Annahme von Verlauf (1) gewonnenen Temperaturabhängigkeit der Parameter der 6 stärksten Moden von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.987}\text{Zn}_{0.013})_3\text{O}_{6.6}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ [33] findet sich in Abb. D.1, Anhang D.

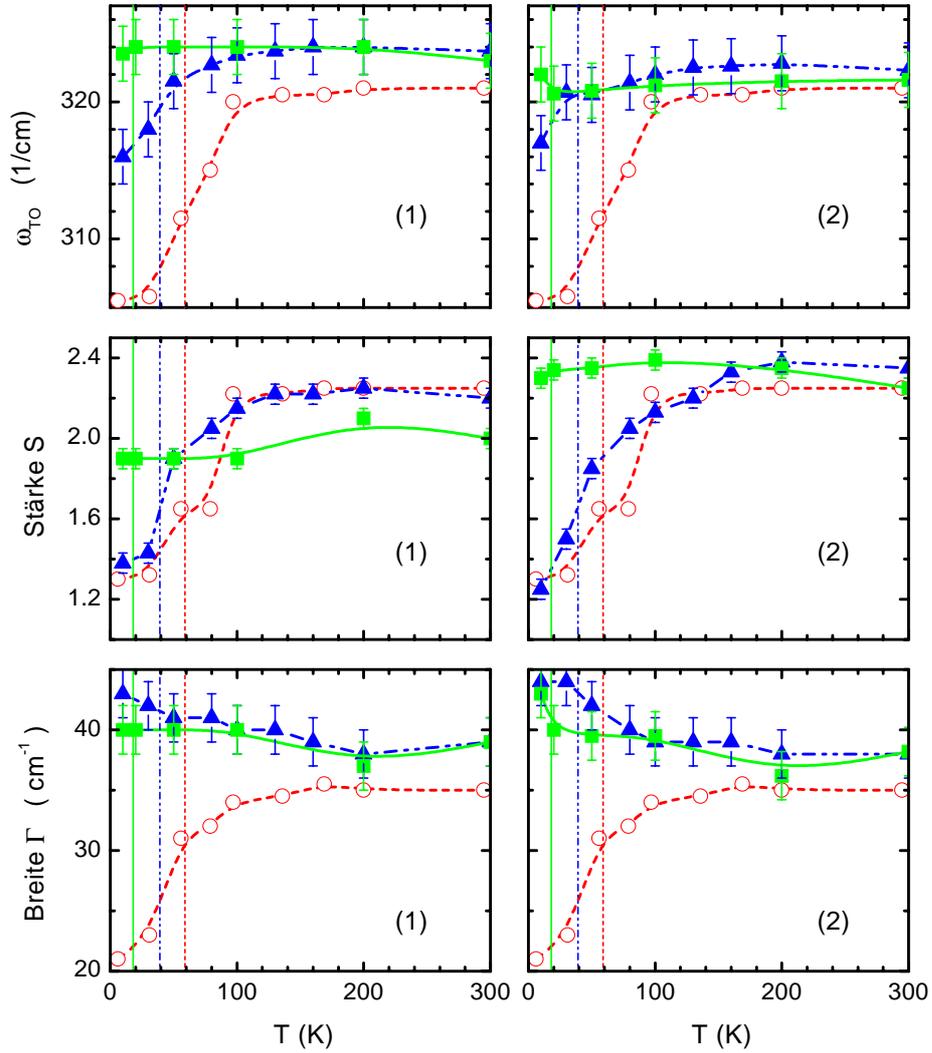


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz ω_{TO} , Oszillatorstärke S und Breite Γ der $O(2)$ - $O(3)$ -Biegemode von $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{6.6}$ für $x = 0$ (\circ) [33], $x = 0.006$ (\blacktriangle) und $x = 0.013$ (\blacksquare). Die mit (1) bzw. (2) bezeichneten Schaubilder stellen die Parameter dar, wie sie sich bei unterschiedlich angenommenem Verlauf des elektronischen Untergrundes ergeben (vgl. Abb. 6.3). Die vertikalen Linien geben die T_c -Werte der jeweiligen Probe an.

Absolutwert der Oszillatorstärke wider, was, wie erwähnt, eine quantitative Analyse in Form von Summenregeln schwierig macht. Weitaus wichtiger für die vorliegende Arbeit ist jedoch die Erkenntnis, dass trotz dieser quantitativen Unterschiede die

Temperaturabhängigkeit der korrespondierenden Größen in den Schaubildern (1) und (2) offenbar qualitativ dieselbe ist. Ungeachtet des unterschiedlich angenommenen elektronischen Untergrundes findet man, dass das Weicherwerden der Mode und der Verlust an spektralem Gewicht mit wachsendem Zn-Gehalt geschwächt bzw. nahezu beseitigt wird. Wir wollen in diesem Zusammenhang festhalten, dass sich damit sowohl die Phononenanomalien als auch das Absorptionsband gegenüber der Zn-Substitution in völlig analoger Weise verhalten wie die mittels NMR gefundene Anomalie der Spin-Gitter-Relaxationsrate $(T_1T)^{-1}$ [18]: sie werden im reinen Material beobachtet, verschwinden aber im Zn-substituierten. Allerdings sollte ebenfalls erwähnt werden, dass sich die hier präsentierten infrarotaktiven Moden in dieser Hinsicht offenbar von Raman-aktiven unterscheiden. So werden zumindest in dem System $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ sowohl in reinem [95, 96] als auch in Zn-substituiertem Material [97] Phononenanomalien gefunden, d. h. das anomale Verhalten dieser Moden wird durch die Zn-Substitution nicht beeinflusst.

6.1.2 Folgerungen aus der Zn-Substitution

Welche Schlüsse bezüglich der Ursache der Phononenanomalien und des Absorptionsbandes kann man nun aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen ziehen?

Zunächst stellt man fest, dass das Verschwinden beider Anomalien in den Zn-haltigen Proben im Widerspruch zu dem steht, was man normalerweise erwarten würde, wenn man Verunreinigungen oder Störungen in ein System einbringt. In diesen Fällen zeigen die optischen Spektren der gestörten Systeme meist ein komplexeres Verhalten als die der ungestörten, was z. B. auf neue Absorptionsbande oder auf eine Aufspaltung vorhandener Moden zurückzuführen ist [98]. Im Falle der Zn-substituierten Proben wird jedoch mehr oder weniger das Gegenteil beobachtet: Obwohl einige Moden, insbesondere die niederfrequenten, mitunter eine Schulter oder leicht asymmetrisches Verhalten zeigen, was auf eine Aufspaltung hindeutet, verschwinden das Absorptionsband und die Anomalie der O(2)-O(3)-Mode, d. h. das Spektrum wird eher einfacher als komplizierter. Der Einfluss des Zink auf die Anomalien kann also nicht als ein Verunreinigungs- oder Störeffekt interpretiert werden.

In Abschnitt 5.1.2 wurde erwähnt, dass das Absorptionsband in verschiedenen Publikationen als neues Phonon interpretiert wurde [31, 32]. Ein wesentlicher Punkt in der Argumentationskette der Autoren ist hierbei die zweimalige Anwendung der Oszillatorstärken-Summenregel auf die Sauerstoffmoden (O(1)-, O(2)-O(3)- und Apexmoden): Einmal bei Raumtemperatur, bei der noch kein Absorptionsband zu sehen ist, und noch einmal bei tiefen Temperaturen, wenn sich das Band ausgebildet hat und die Phononen weniger spektrales Gewicht besitzen. Die Differenz beider Werte ergab eine Übereinstimmung mit dem spektralen Gewicht der 450 cm^{-1} -

Struktur, woraus geschlossen wurde, dass die Struktur ein neues Phonon ist, das auf Kosten der betrachteten Sauerstoffmoden wächst. Obwohl das gleichzeitige Auftreten der Phononenanomalien und des Absorptionsbandes in den Zn-freien und ihr simultanes Verschwinden in den Zn-haltigen Proben auch unserer Meinung nach nahe legt, dass beide Phänomene eine gemeinsame Ursache haben, stimmen wir jedoch dieser Phononen-Interpretation nicht zu, sondern schlagen eine *elektronische* Ursache für die Anomalien vor. Um dies zu unterstützen, werden im Folgenden einige Argumente ins Feld geführt, die die Phononeninterpretation schwächen.

Zuerst sollte noch einmal wiederholt werden, dass abgesehen von der O(2)-O(3)-Mode die anderen Sauerstoffmoden keine signifikante Änderung ihrer Parameter in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt zeigen (s. Anhang D, Abb. D.1), das Absorptionsband hingegen schon. Das Ergebnis von Homes *et al.*, dass das spektrale Gewicht der Apex- bzw. O(1)-Moden teilweise in das Absorptionsband transferiert wird, kann somit nicht bestätigt werden, da in diesem Fall mit dem Verschwinden des Bandes auch eine Veränderung dieser Moden erwartet werden würde. Überdies ist die 450 cm^{-1} -Struktur zu breit, um ein einfaches Phonon zu sein, sie müsste vielmehr aus mehreren Phononen bestehen. Es ist jedoch zu vermuten, dass bei einem Prozess, bei dem sich gleich mehrere neue infrarotaktive Phononen entwickeln, auch Raman-aktive Moden entstehen, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass eine der „regulären“ O(2)-O(3)-Biegeschwingungen Raman-aktiv ist. Dies kann jedoch nicht bestätigt werden: Am SRL von Misochko und Tajima [99] durchgeführte Raman-Untersuchungen an unterdotiertem Y123 ergaben keinen Hinweis auf solche neuen Moden.

Unsere Hauptargumente gegen die Interpretation der Struktur um 450 cm^{-1} als ein Phonon sind im Wesentlichen jedoch dieselben, die bereits oben bei der Kritik der Anpassung der Phononen mit Modellfunktionen angeführt wurden. Wie erwähnt, ist einer der größten Unsicherheitsfaktoren bei einer Analyse mit Hilfe der Summenregel der vermutete Verlauf des elektronischen Untergrundes, was unmittelbare Auswirkungen auf die den Phononen zugewiesene Oszillatorstärke hat. Hat man die Phononenbeiträge abgezogen, ist zudem offenbar ebenso entscheidend, wie die resultierende elektronische Leitfähigkeit insbesondere in dem Bereich $200 - 400\text{ cm}^{-1}$ weiter interpretiert wird. Homes *et al.* führten hier einen stufenartigen Verlauf ein, den sie als optische Pseudoenergielücke interpretierten, betrachteten weiterhin das Absorptionsband als ein unabhängiges Phänomen und berechneten unter dieser Annahme das zugehörige spektrale Gewicht des Bandes. Einen anderen Weg beschritten hingegen Bernhard *et al.* [86] in einer jüngeren Arbeit. Analysiert wurde ein durch Ellipsometrie gewonnenes Leitfähigkeitsspektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, das in seinem Verlauf sehr ähnlich ist wie das von Homes *et al.* untersuchte. Allerdings wurde hier als generischer elektronischer Untergrund ein linearer Verlauf ohne Pseudo-Energielücke angenommen, was zur Folge hat, dass ein Teil des spektra-

len Gewichts, das bei Homes *et al.* der Stufenfunktion zugeordnet wurde, nun dem Absorptionsband zugeschlagen wird. Bernhard *et al.* führten anschließend ebenfalls eine Analyse des spektralen Gewichts der Phononen und des Bandes durch, kamen aber im Unterschied zu Homes *et al.* zu dem Schluss, dass die Abnahme des spektralen Gewichts der Phononen nicht ausreicht, um das Band zu erklären, sondern dass zumindest 40-50% des Gewichts des Bandes elektronischer Natur sein muss. Der Grund für diese unterschiedlichen Schlussfolgerungen ist einzig und allein die unterschiedliche Interpretation des elektronischen Untergrundes und dies zeigt, wie vorsichtig in dieser Hinsicht vorgegangen werden muss.

Des Weiteren wurde oben bereits darauf hingewiesen, dass selbst bei einer korrekten Wahl des Untergrundes ein Transfer von Oszillatorstärke vom Phonon in das Absorptionsband nicht zwangsläufig zu dem Schluss führen muss, dass die Ursache des Bandes phononisch ist, falls eine Kopplung des Phonons mit Anregungen elektronischer Natur vorliegt. In diesem Fall enthält die Oszillatorstärke phononische und elektronische Beiträge, eine Veränderung im Spektrum der gekoppelten elektronischen Anregungen zieht damit konsequenterweise eine Veränderung der Oszillatorstärke nach sich. Mathematisch ausgedrückt führt dies zu einer Veränderung („Renormierung“) der Phononenselbstenergie und möglicherweise zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz bzw. Veränderung der Phononenbreite Γ . Letzteres kann z. B. dadurch hervorgerufen werden, dass sich durch die Veränderung im elektronischen Anregungsspektrum zusätzliche Zerfallskanäle für das Phonon ergeben, was die Breite Γ vergrößert, oder Kanäle wegfallen, was Γ verringert. Als Beispiel hierfür sei die von Zeyher und Zwicknagl [100] berechnete Veränderung der Parameter eines an das Elektronensystem gekoppelten Phonons erwähnt, falls das System supraleitend wird: Phononen, deren Resonanzfrequenzen knapp unterhalb der Energielücke liegen, werden weicher und schärfer, Phononen mit einer Lage etwas oberhalb der Energielücke dagegen härter und breiter.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Phononenanomalien und das Absorptionsband das Resultat desselben Mechanismus sind, welcher jedoch nicht notwendigerweise phononischer Natur sein muss, sondern durchaus auf eine Veränderung im elektronischen Anregungsspektrum zurückgeführt werden kann. Diese Veränderung mag darin bestehen, dass in Abhängigkeit von der Temperatur eine Umverteilung des spektralen Gewichts bereits vorhandener elektronischer Anregungen stattfindet oder dass neue Anregungen entstehen bzw. wegfallen.

Welche Art von Elektron–Phonon–Wechselwirkung könnte man sich dabei vorstellen? — In dieser Arbeit werden wir auf zwei Modelle eingehen, die uns hierfür als vielversprechende Kandidaten erscheinen. Die Modelle werden detailliert in Kapitel 8 besprochen, wo der Versuch unternommen wird, sowohl die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse als auch die des nächsten Kapitels, das sich mit dem Nd123–System beschäftigt, im Rahmen dieser Modelle zu erklären. Deswegen wird hier nur

kurz die jeweils zugrunde liegende Idee beschrieben und ansonsten auf Kapitel 8 verwiesen.

Das erste Modell ist das Bilayer-Plasmon-Modell, das von Grüninger bzw. van der Marel und Mitarbeitern zur Erklärung des Absorptionsbandes vorgeschlagen [101–103] und jüngst von Munzar *et al.* erweitert wurde [104, 105]. Das Bilayer-Plasmon-Modell setzt dabei im Wesentlichen an der Anisotropie der betrachteten Systeme an, wobei die entscheidende strukturelle Voraussetzung das Vorhandensein von CuO_2 -Doppelschichten („Bilayers“) in der Elementarzelle ist. Die Anisotropie spiegelt sich darin wider, dass die CuO_2 -Schichten untereinander schwach gekoppelt sind, wodurch sich ein inkohärenter Ladungstransport in c -Richtung ergibt. Rechnet man die optischen Eigenschaften eines solchen System aus, so ergibt sich eine transversale Plasamode, die in kohärenten Systemen nicht auftritt. Diese neue Plasmaschwingung kann in der optischen c -Achsenleitfähigkeit beobachtet werden und wird von den Autoren mit dem Absorptionsband identifiziert. Die zusätzliche Berücksichtigung lokaler Feldeffekte auf die Phononen ermöglicht schließlich nach Munzar *et al.* die Erklärung der beobachteten Phononenanomalien.

Das zweite Modell, das in der vorliegenden Arbeit als Alternative zum Bilayer-Plasmon-Modell vorgeschlagen wird, wollen wir als Spin-Wechselwirkungs-Modell bezeichnen. In diesem Bild wird die Idee aufgegriffen, dass die beobachteten Anomalien durch eine Wechselwirkung zwischen den in den optischen Experimenten angeregten Ladungen mit kurzreichweitigen antiferromagnetischen Spinkorrelationen hervorgerufen werden. Diese Spinkorrelationen bestimmen das Spektrum der im System vorhandenen Spinanregungen, d.h. den Imaginärteil der dynamischen Spinsuszeptibilität $\chi''(\omega)$ und damit letztendlich die Spin-Gitter-Relaxationsrate $(T_1 T)^{-1}$. Im Spin-Wechselwirkungsbild wird also davon ausgegangen, dass das Verhalten von $(T_1 T)^{-1}$ und das der c -Achsenleitfähigkeit σ_1^c korreliert sind, worüber bereits von Litvinchuk *et al.* [95] im Zusammenhang mit den von ihnen beobachteten Phononenanomalien spekuliert wurde. Obwohl meines Wissens nach im Moment kein allgemeines mikroskopisches Modell existiert, in dem eine solche Spin-basierende Kopplung erklärt wird, wurde von Normand *et al.* [106, 107] im Rahmen des t - J -Modelles der Versuch unternommen, die Anomalien Raman- und infrarotaktiver Moden durch eine Spin-Phonon-Wechselwirkung zu erklären. Ausgangspunkt ist hierbei, dass die t - und J -Terme im Hamiltonoperator durch die schwingenden Ionen modifiziert werden, was umgekehrt zu einer Veränderung der Phononenselbstenergie und damit zu den beobachteten Frequenzverschiebungen führt.

Abschließend noch eine Bemerkung zur Unterdrückung der Leitfähigkeit, die ja zumindest für die untersuchten Konzentrationen nicht durch die Zn-Substitution beeinflusst wird. Aus diesem Verhalten kann gefolgert werden, dass dieses Phänomen nicht durch denselben Mechanismus hervorgerufen wird, der die Phononenanomalien und das Absorptionsband verursacht. Oder, etwas vorsichtiger ausgedrückt, es kann

im Spin–Wechselwirkungsbild zumindest ausgeschlossen werden, dass die Ursache der Unterdrückung der Leitfähigkeit eine Kopplung an dieselben Spinanregungen ist, die die beiden anderen Anomalien hervorrufen. Eine Kopplung an andere Spinanregungen mag hingegen möglich sein. So zeigt z. B. die ^{89}Y Knight–Verschiebung in Zn–substituiertem Y123 dasselbe Verhalten wie die Unterdrückung der Leitfähigkeit, d. h. sie wird nicht durch die Zn–Substitution beeinflusst [18, 20, 67]. Während $(T_1T)^{-1}$ jedoch mit der dynamischen Spinsuszeptibilität verknüpft ist, tastet die Knight–Verschiebung die statische ab [108] und möglicherweise liegt hierin der entscheidende Unterschied.

6.2 Die paarbrechende Wirkung der Zn^{2+} –Ionen

Anhand der Reflektivitätsspektren wird nun noch auf einen weiteren Effekt der Zn–Substitution eingegangen, der ausschließlich für $T < T_c$ auftritt und das Verhalten der in diesem Zustand auftauchenden Reflektivitätskante bei niedrigen Energien betrifft. Erläutert werden kann dies für die bisher vorgestellten Proben jedoch nur für $y = 6.6$, da die Kante für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ bereits so weit zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben ist, dass sie sich unterhalb des Messbereichs befindet. Im Falle von $y = 6.6$ hingegen liegt die Reflektivitätskante für $x = 0$ etwa bei 50 cm^{-1} und ist für $x = 0.006$ noch ansatzweise am unteren Rand des Messbereiches zu erkennen (Abb. 6.1). Das Spektrum für $x = 0.013$ weist schließlich im Messbereich keine Reflektivitätskante mehr auf. Wesentlich ausgeprägter aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration wird dasselbe Verhalten allerdings in den c–Achsen–Reflektivitätsspektren sauerstoffreicher $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ –Einkristalle beobachtet, weswegen an dieser Stelle zusätzlich ein Spektrum einer ebenfalls von uns untersuchten $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.987}\text{Zn}_{0.013})_3\text{O}_{6.92}$ –Probe ($T_c = 65\text{ K}$) gezeigt wird, auf die aber im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr näher eingegangen wird.* Die Reflektivität dieser Probe im supraleitenden Zustand ($T = 10\text{ K}$) ist in Abb. 6.6a dargestellt und wird mit der einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ –Probe verglichen ($T_c = 89\text{ K}$), die Ref. [33] entnommen wurde. Es ist klar zu erkennen, wie die Reflektivität, die in der reinen Probe für $\omega < 200\text{ cm}^{-1}$ nahe 1 ist, in der Zn–haltigen Probe im selben Frequenzbereich weitaus niedriger verläuft. Wie im letzten Kapitel erläutert, wird als Ursache der Reflektivitätskante die Ausbildung eines Josephson–Plasmas angenommen; eine Unterdrückung dieser Kante in den Zn–haltigen Proben kann daher als das Resultat einer Zerstörung des Josephson–Plasmas interpretiert werden.

Ein hierzu konformes Ergebnis liefert eine Betrachtung der optischen Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ der Proben (Abb. 6.6b und 6.6c): $\sigma_1(\omega)$ wird für die reine Probe un-

*Eine detailliertere Beschreibung der optischen Eigenschaften sauerstoffreicher Zn–substituierter Proben findet sich in den Referenzen [90, 109, 110].

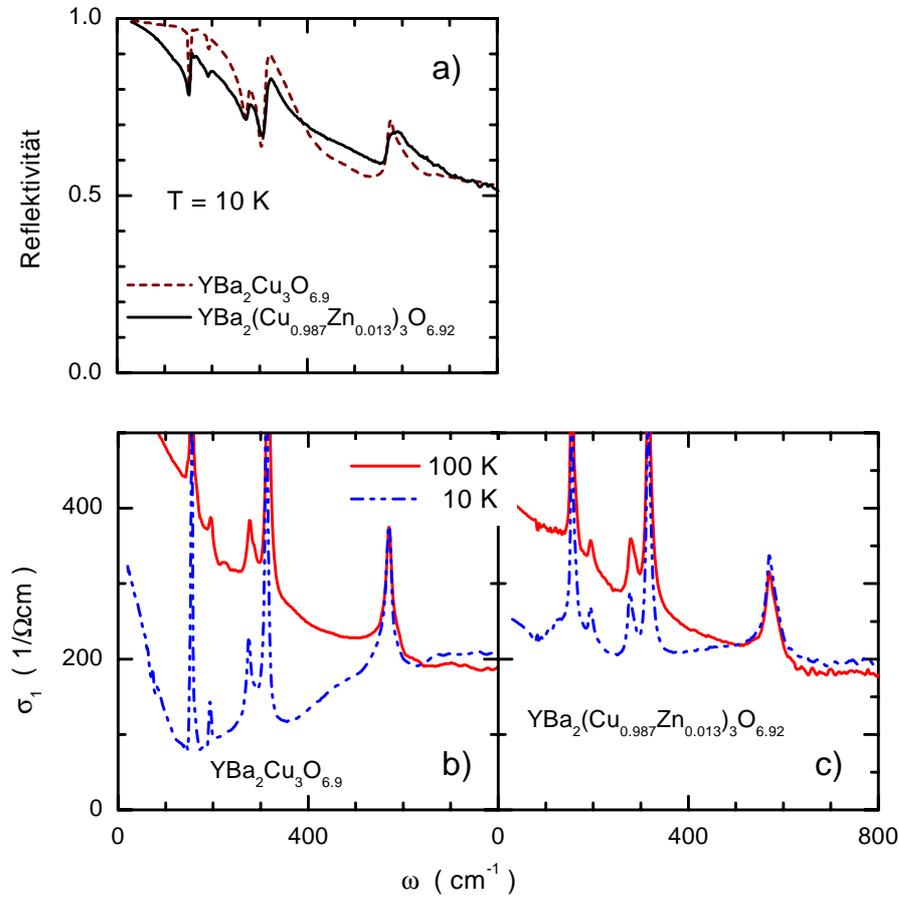


Abbildung 6.6: Oben: Reflektivität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ($T_c = 89\text{ K}$) nach Ref. [33] verglichen mit $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.987}\text{Zn}_{0.013})_3\text{O}_{6.92}$ ($T_c = 65\text{ K}$) bei $T = 10\text{ K}$. Man beachtete die für $\omega < 200\text{ cm}^{-1}$ deutlich niedriger verlaufende Reflektivität der Zn-substituierten Probe.

Unten: Optische Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ der Proben aus a) für 100 und 10 K. Im supraleitenden Zustand wird σ_1 in der Zn-haltigen Probe weitaus weniger unterdrückt als in der Y123-Probe, was auf eine Reduktion des supraleitenden Kondensats zurückzuführen ist.

terhalb von 600 cm^{-1} stark unterdrückt, wohingegen diese Unterdrückung im Falle des $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.987}\text{Zn}_{0.013})_3\text{O}_{6.92}$ -Kristalls bei weitem nicht so ausgeprägt ist, was auf einen höheren Anteil an nicht gepaarten Ladungsträgern in dieser Probe hindeutet. Quantitativ erfasst werden kann dieser Effekt durch Anwendung der Summenregel (2.33) von S. 18 auf die Spektren von Abb. 6.6b und 6.6c. Als Resultat erhält man für die Probe mit $x = 0.013$ bei 10 K eine London'sche Eindringtiefe von $\lambda_L \approx 1730\text{ nm}$, wohingegen für die Probe mit $x = 0$ ein Wert von $\lambda_L \approx 1200\text{ nm}$ angegeben wird [51]. Umgerechnet in n_s , der Konzentration der an der Paarung beteiligten Ladungsträger,

bedeutet dies, dass $n_s(x = 0.013)/n_s(x = 0) = 0.48$. Durch die Zn-Konzentration von $x = 0.013$ wurde also die Zahl der gepaarten Ladungsträger auf etwa die Hälfte des Wertes für $x = 0$ abgesenkt, was sehr gut mit den Ergebnissen von Myon-Spin-Rotationsmessungen (μ SR) an $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ durch Bernhard *et al.* [111] übereinstimmt. Sowohl die unterdrückte Reflektivitätskante als auch die weniger abgesenkte Leitfähigkeit spiegeln somit eine Verringerung des supraleitenden Kondensats in den Zn-haltigen Proben wider, was auf eine starke paarbrechende Wirkung der eingebauten Zn^{2+} -Ionen zurückgeführt werden kann. Dies ist im Einklang mit verschiedenen anderen Untersuchungen an Zn-substituiertem Y123, z. B. Messungen der spezifischen Wärme [112, 113], des Oberflächenwiderstandes [114] oder der bereits zitierten Eindringtiefe [111]. Die paarbrechende Wirkung von nichtmagnetischem Zn^{2+} kann als weiterer Hinweis für die d-Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters angesehen werden, da für diesen Paarungszustand im Unterschied zum konventionellen s-Zustand auch nichtmagnetische Störstellen zu Paarbrechungseffekten führen [111, 115]. Andererseits zeigen neuere optische Messungen durch Wang *et al.* [116, 117] mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ an Zn-substituiertem Y123, dass dieses Bild zumindest für dieses System vielleicht doch etwas korrigiert werden muss, da zwar ebenfalls eine Unterdrückung des supraleitenden Kondensats gefunden wurde, diese aber offenbar anisotrop entlang der einzelnen Kristallachsen erfolgt, was nicht mit einem reinen d-Wellen-Zustand erklärt werden kann.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Zn^{2+} -Substitution eines Teils der Kupferatome in den CuO_2 -Ebenen von unterdotiertem $YBa_2Cu_3O_y$ dazu führt, dass die Anomalien der O(2)-O(3)-Biegemode und die Ausbildung des Absorptionsbandes unterdrückt werden, die in Y123 bereits im normalleitenden Zustand ihren Anfang nehmen. Das gleichzeitige Verschwinden beider Phänomene lässt darauf schließen, dass beide durch denselben Mechanismus hervorgerufen werden, der wahrscheinlich elektronischer Natur ist. Für diesen Mechanismus wurden zwei Kandidaten vorgeschlagen, nämlich das Bilayer-Plasmon-Modell und das Spin-Wechselwirkungsmodell, die allerdings erst in Kapitel 8 genauer behandelt werden. Das letztere Modell wird unter anderem durch einen Vergleich mit dem Verhalten der Anomalie der Spin-Gitter-Relaxationsrate in Y123 motiviert, die ebenfalls durch Zn-Substitution rasch beseitigt wird.

Auffällig gegensätzlich hierzu verhält sich die ebenfalls im Normalzustand beobachtete Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit, die durch die Zn-Substitution nicht beeinflusst wird. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Unterdrückung der Leitfähigkeit ein Phänomen ist, das nicht korreliert ist mit der Entstehung des

Absorptionsbandes bzw. den Phononenanomalien.

Schließlich kann in den Y123:Zn-Proben eine Reduktion des supraleitenden Kondensats beobachtet werden, die dazu führt, dass das bei niedrigen Energien auftretende Josephson-Plasmon zerstört wird, was sich in einer weniger ausgeprägten Kante im Reflektivitätsspektrum manifestiert.

Kapitel 7

Optische Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

*In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ für die Orientierungen $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ behandelt. In der Orientierung $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ zeigt sich in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ bei 450 cm^{-1} ein Maximum, das dem Absorptionsband in unterdotiertem Y123 ähnelt. Das Maximum zeigt in seinem Verhalten allerdings gewisse Unterschiede verglichen mit dem Absorptionsband, was Anlass zu Spekulationen über seine Natur gibt. Im Gegensatz hierzu wird in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ bei tiefen Temperaturen eindeutig ein Absorptionsband beobachtet, das von einer starken Anomalie der $O(2)$ – $O(3)$ –Biegemode begleitet wird. Für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ sind in den optischen Spektren zahlreiche Strukturen zu erkennen, die für Frequenzen unterhalb von 300 cm^{-1} mit nicht vollständig abgeschirmten Phononen und Kristallfeldanregungen in Verbindung gebracht werden können. Oberhalb von 300 cm^{-1} tritt ebenfalls um 450 cm^{-1} eine Stufe in der Reflektivität auf, die einem Minimum in der optischen Leitfähigkeit und einem Maximum in der frequenzabhängigen Streurate entspricht.**

7.1 Eigenschaften parallel zur c -Achse

7.1.1 Reflektivität

Abb. 7.1 zeigt die c -Achsen-Reflektivität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$; der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ -Kristall konnte aufgrund seiner relativ kleinen Abmessung entlang der c -Achse in dieser Orientierung nicht untersucht werden. Die Zusammensetzung der Spektren ist analog zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, d. h. es gibt einen elektronischen Untergrund und zusätzliche Beiträge, die von den Gitterschwingungen herrühren.

*Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind teilweise in Referenz [118] veröffentlicht.

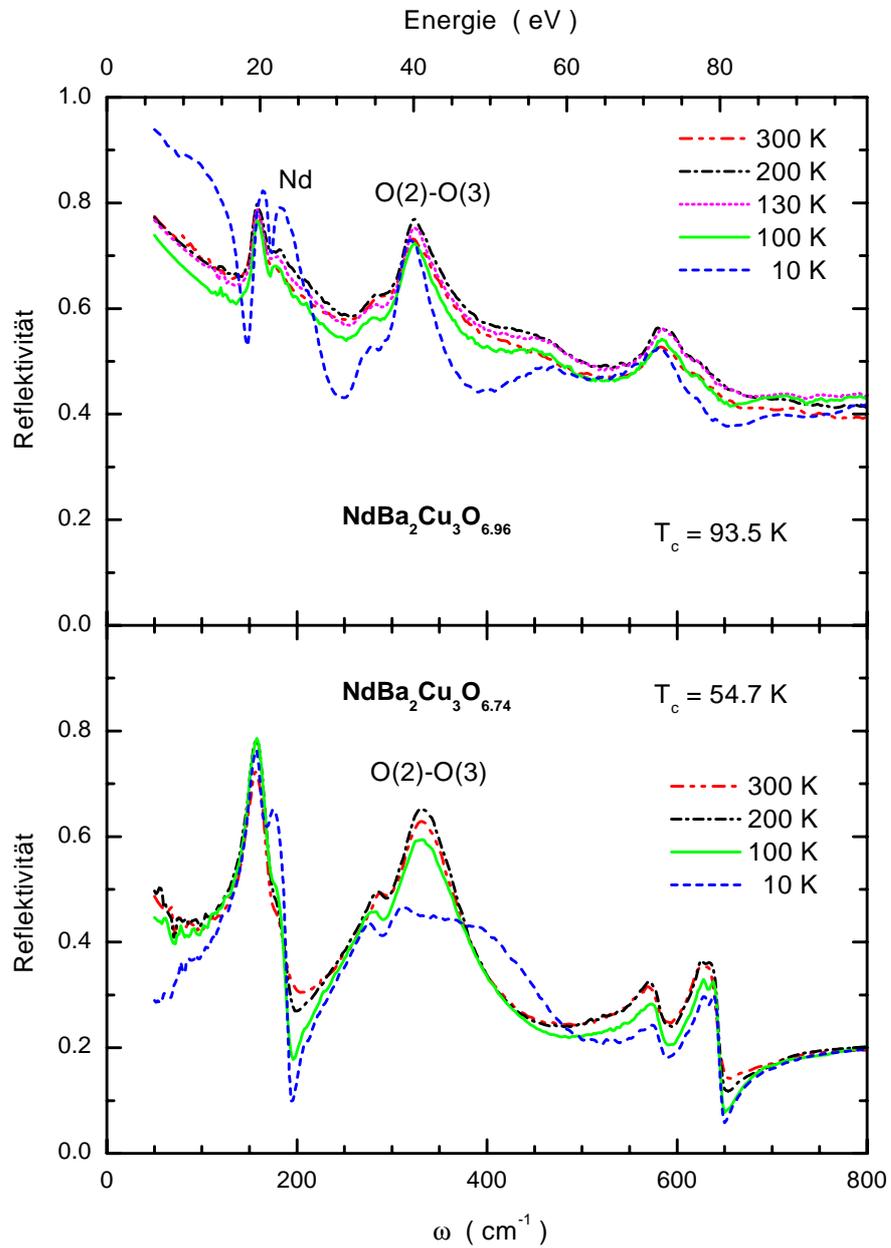


Abbildung 7.1: Reflektivität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

Auch die Zuordnung der einzelnen Moden erfolgt auf dieselbe Weise wie in Kap. 5, allerdings mit dem Unterschied, dass in diesem System die Nd^{3+} -Mode aufgrund der größeren Masse der Nd^{3+} -Ionen gegenüber der Y^{3+} -Mode in Y123 um etwa 15 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben ist und damit bei Raumtemperatur um 180 cm^{-1} liegt.

Betrachten wir $R(\omega)$ der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe und hier zunächst die Beiträge der Schwingungen der O(4)-Ionen um 600 cm^{-1} . Es fällt auf, dass fast keine Aufspaltung zu sehen ist, was den hohen Sauerstoffgehalt der Probe widerspiegelt. Ein Vergleich mit den in Abb. 5.1 dargestellten Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ zeigt jedoch, dass trotz dieses hohen Sauerstoffgehaltes das Spektrum von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ bezüglich des Absolutwertes generell niedriger verläuft als das von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mit $y = 6.9$, der höchsten Sauerstoffkonzentration in Abb. 5.1. Überdies sind die Phononenbeiträge im Spektrum der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe weitaus deutlicher zu sehen, als in dem von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Die Phononen sind also weniger durch den elektronischen Hintergrund abgeschirmt und das Spektrum ähnelt in dieser Hinsicht eher dem von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$. Schon aus diesen qualitativen Überlegungen lässt sich schließen, dass die Ladungsträgerkonzentration in den Nd123-Proben zumindest für $y < 7.0$ niedriger ist als in Y123-Kristallen desselben Sauerstoffgehaltes. Die optischen Messungen bestätigen damit den Vergleich, der in Kap. 4 zwischen Nd123 und Y123 anhand der durch NQR bestimmten mittleren Kettenlänge durchgeführt wurde. Die geringe Ladungsträgerkonzentration manifestiert sich im Übrigen auch im Verhalten der Reflektivitätskante, die sich im supraleitenden Zustand ausbildet. Die Kante liegt offenbar bei einer Frequenz, die ebenfalls vergleichbar ist mit derjenigen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ -Probe, was durch den Verlauf des Realteils $\epsilon_1(\omega)$ der dielektrischen Funktion bestätigt wird. Dieser ist in Abb. 7.2 dargestellt und es zeigt sich, dass der Nulldurchgang von $\epsilon_1(\omega)$, der die Reflektivitätskante verursacht, etwa bei 220 cm^{-1} liegt, was gut mit dem Wert für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ übereinstimmt (vgl. Abb. 5.1).

Nach den bisher aufgezeigten Gemeinsamkeiten mit der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ -Probe wird nun der wesentliche Unterschied im Verhalten der Spektren im Frequenzbereich um 450 cm^{-1} behandelt. Überraschend bildet sich hier im Spektrum von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ eine Struktur aus, die in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ -Probe vollständig fehlt. Die energetische Lage dieser Struktur ist etwa dieselbe wie die des Absorptionsbandes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ (s. Kap. 5 und 6), allerdings zeigt sie in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ insofern eine neue Qualität als sie im gesamten untersuchten Temperaturbereich auftritt, also auch schon bei Raumtemperatur. Dies ist ein völlig anderes Verhalten als es die anderen Systeme zeigen, in denen bisher in diesem Frequenzbereich ein Absorptionsband beobachtet wurde, wie z.B. Y123 [30–33], Ca-dotiertes Y123 [119] oder Y124 [53], da es sich dort immer erst bei Temperaturen unterhalb von etwa 160 K entwickelt. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass offenbar keine Anomali-

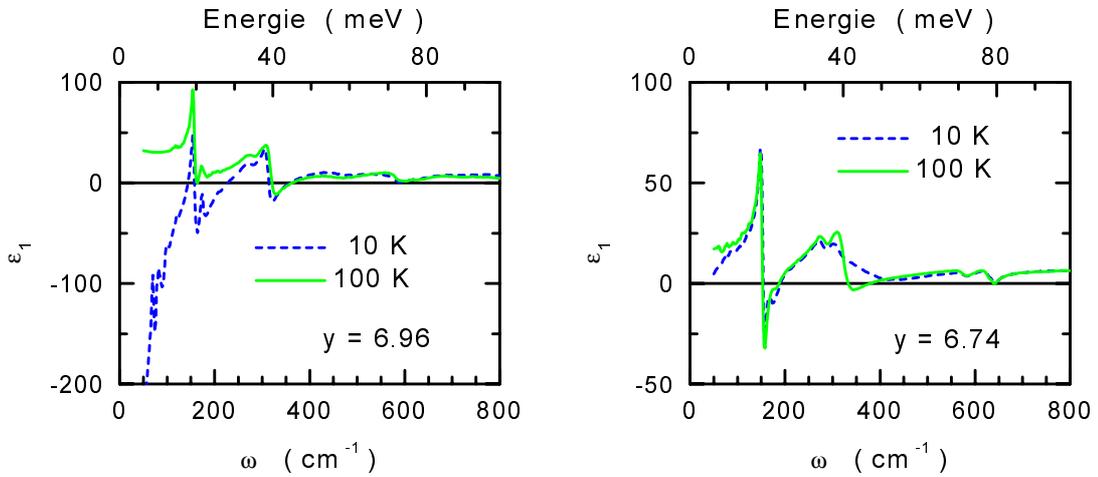


Abbildung 7.2: Realteil ϵ_1 der dielektrischen Funktion von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ im normal- und supraleitenden Zustand. Für $y = 6.96$ tritt im supraleitenden Zustand ($T = 10 \text{ K}$) um 220 cm^{-1} ein Nulldurchgang auf, der in der Reflektivität (Abb. 7.1) eine Kante hervorruft. Für $y = 6.74$ ist dieser Nulldurchgang vermutlich zu Frequenzen unterhalb des Messbereiches verschoben; es tritt keine Reflektivitätskante auf. Die Nulldurchgänge von ϵ_1 um 150 und 320 cm^{-1} sind auf Phononen zurückzuführen.

en der O(2)–O(3)–Biegemode um 320 cm^{-1} zu sehen sind.* Hier liegt also offenbar ein Verhalten vor, das die Frage aufwirft, ob die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ –Struktur und das Absorptionsband dasselbe Phänomen sind. Wir kommen darauf unten zurück.

Wendet man sich der Reflektivität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ zu, so kann hier im Prinzip wiederholt werden, was oben bezüglich der Äquivalenz der optischen Messungen und der NQR–Ergebnisse von Lütgemeier *et al.* gesagt wurde: Die durch NQR bestimmte mittlere Cu(1)–O(1)–Kettenlänge weist darauf hin, dass $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ vergleichbar ist mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ (Abb. 5.1); dies wird bestätigt durch die Ähnlichkeit der Reflektivitätsspektren beider Systeme. Konsequenterweise wird damit in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ im untersuchten Frequenzbereich auch keine Reflektivitätskante bzw. kein Nulldurchgang von $\epsilon_1(\omega)$ beobachtet. Des Weiteren tritt in dieser Probe um 380 cm^{-1} ebenfalls eine auffällige Signatur auf, wobei es allerdings im Vergleich zu der 450-cm^{-1} –Struktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ einige Unterschiede gibt: Erstens ist sie zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben, was andererseits nach den an Y123 gefundenen Ergebnissen auch nicht unbedingt überrascht (s. Kap. 5), zweitens wird die Struktur diesmal nur im supraleitenden Zustand bei 26 K deutlich. Da ihre Lage fast mit der Resonanzfrequenz des O(2)–O(3)–Phonons zusammenfällt, kann aber nicht

*Eine quantitative Analyse der Phononen folgt unten.

geschlossen werden, dass sie tatsächlich nur im supraleitenden Zustand auftritt; es ist vielmehr durchaus möglich, dass sie auch schon bei höheren Temperaturen vorhanden ist, allerdings durch das Phonon verdeckt wird. Drittens ist vor allem im supraleitenden Zustand, wenn die Struktur besonders gut entwickelt ist, eine starke Anomalie des besagten O(2)–O(3)–Phonons zu erkennen: Dieses bricht offenbar völlig zusammen, was im krassen Gegensatz zu seinem Verhalten in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ steht. Zusammenfassend lässt sich also für diese Probe sagen, dass die beobachtete Struktur sich insgesamt wie das Absorptionsband in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ verhält und daher im Unterschied zu $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ eindeutig mit diesem identifiziert werden kann.

7.1.2 Optische Leitfähigkeit und Phononenparameter

Absorptionsband, Phononenverhalten

Wie schon im Falle der Zn-substituierten Proben wurde auch diesmal die optische Leitfähigkeit mittels Kramers–Kronig–Transformation berechnet.

Die Abbildungen 7.3 und 7.4 zeigen die Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ verglichen mit den Spektren entsprechender $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ - bzw. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ -Kristalle nach Ref. [33]. Gehen wir auf die Hauptmerkmale ein:

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$: Lässt man zunächst den Bereich um 450 cm^{-1} außer Betracht, so verläuft der elektronische Anteil der c-Achsen-Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ bei Raumtemperatur ähnlich flach wie der von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ und beträgt etwa $130\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Mit fallender Temperatur nimmt dieser elektronische Anteil bis zu einer Temperatur von etwa 130 K über den gesamten betrachteten Frequenzbereich generell zu. Diese Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit mit fallender Temperatur entspricht einem metallischen Verhalten, allerdings bleibt das Spektrum dabei genauso flach wie bei Raumtemperatur, ein Drude-artiger Anstieg der Leitfähigkeit zu niederen Frequenzen hin fehlt. Dies deutet auf eine hohe Dämpfung, d. h. eine große Streurrate der an der elektronischen Leitfähigkeit beteiligten Ladungsträger hin.

Für Temperaturen $T_c < T < 130\text{ K}$ wird der elektronische Beitrag unterhalb einer Frequenz von etwa 800 cm^{-1} allmählich unterdrückt. Betrachtet man die Kurve für $T = 100\text{ K}$, so sieht man, dass dies zu einer Pseudo-Energielücke in der optischen Leitfähigkeit führt, die zwar nicht ganz so ausgeprägt ist wie in stark unterdotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mit $y \lesssim 6.6$, aber doch stärker als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$. Im supraleitenden Zustand schließlich wird die Leitfähigkeit aufgrund der supraleitenden Energielücke noch mehr abgesenkt, wobei diese Absenkung ebenfalls bei 800 cm^{-1} beginnt; die bereits im normalleitenden Zustand beginnende Unterdrückung von $\sigma_1(\omega)$ setzt sich

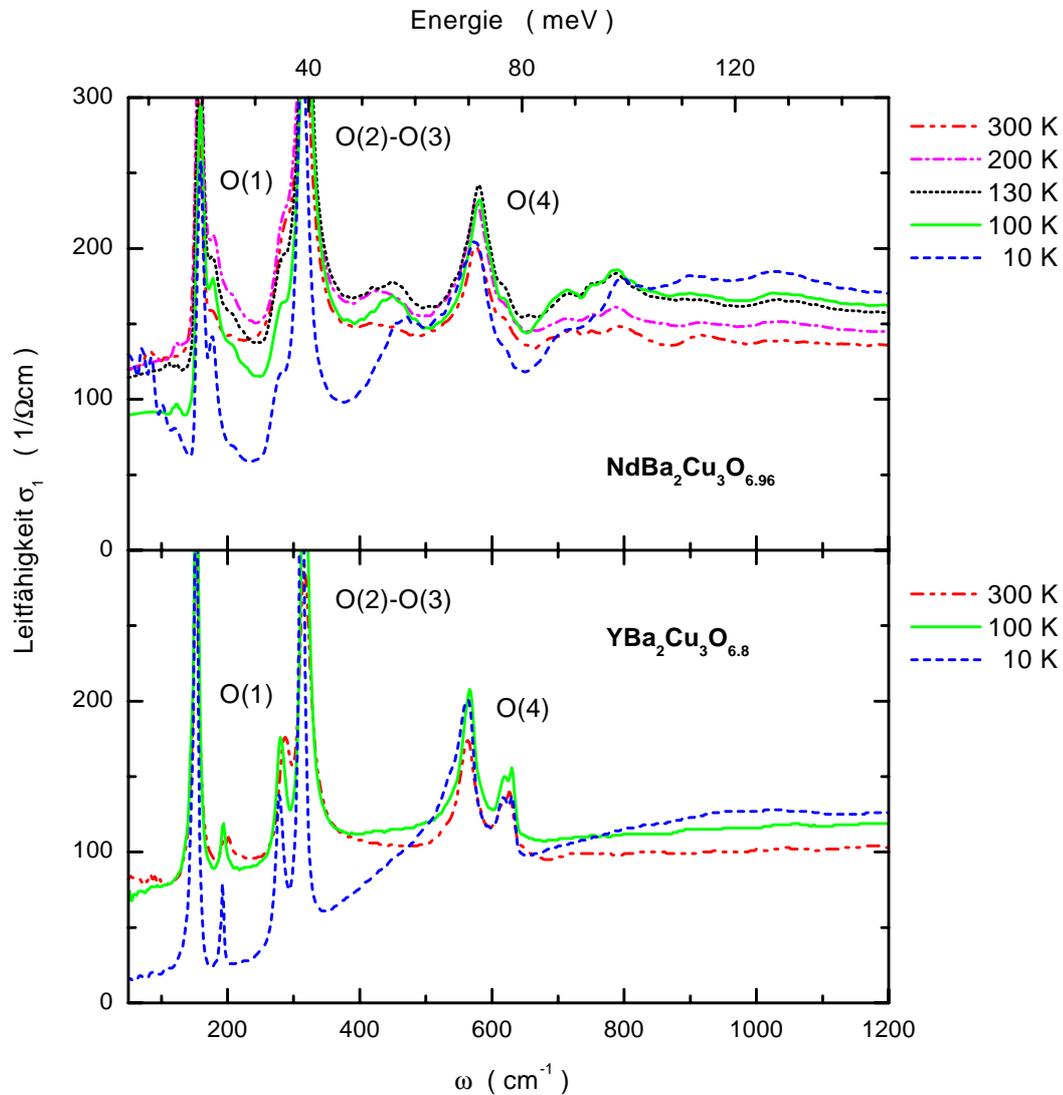


Abbildung 7.3: Optische Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ verglichen mit derjenigen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ [33]. In beiden Proben übersteigt $\sigma_1(\omega)$ bei 10 K im Frequenzbereich $800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ das Spektrum $\sigma_1(\omega)$ bei 100 K. Während für die Nd123-Probe jedoch bei allen Temperaturen eine markante Struktur um 450 cm^{-1} vorhanden ist, ist hiervon in der Y123-Probe nichts zu sehen.

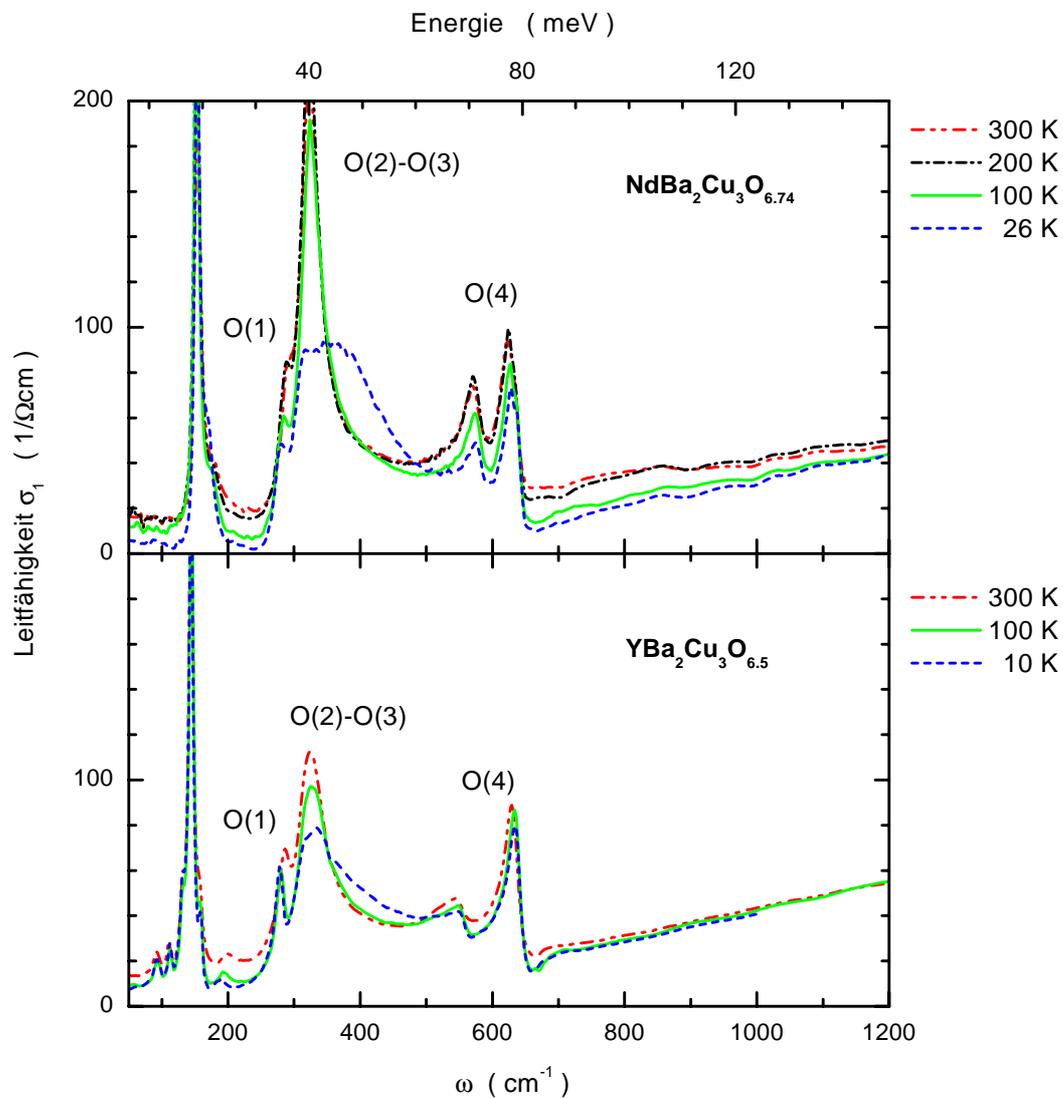


Abbildung 7.4: Optische Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) verglichen mit derjenigen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [33]. Beide Proben zeigen ein sehr ähnliches Verhalten: Ein im supraleitenden Zustand besonders deutliches Absorptionsband um 380 cm^{-1} und einen starken Einbruch des O(2)-O(3)-Phonons.

damit nahtlos fort im supraleitenden Zustand. Hierbei fallen zwei weitere Dinge auf: Zum einen steigt $\sigma_1(\omega)$ für $\omega < 150 \text{ cm}^{-1}$ wieder an, womit sich $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ zwar von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ unterscheidet, aber dasselbe Verhalten zeigt, das in hochbeladenen Y123-Proben beobachtet wird [80]. Das Ansteigen von $\sigma_1(\omega)$ für $\omega \rightarrow 0$ wird auf ungepaarte Ladungsträger zurückgeführt, die ein Drude-Verhalten zeigen. Zum anderen übersteigt $\sigma_1(\omega)$ für $T = 10 \text{ K}$ im Bereich $\omega > 800 \text{ cm}^{-1}$ das Spektrum für 100 K , einer Temperatur knapp oberhalb von T_c , und fällt mit diesem wieder bei $\omega \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ zusammen, was allerdings in Abb. 7.3 nicht mehr dargestellt ist. Auch in dieser Beziehung verhält sich die Probe wie eine sauerstoffreiche Y123-Probe, wie unter anderem der Vergleich mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ (Abb. 7.3) bzw. mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zeigt [101, 102]. Insbesondere der letzte Punkt verdient Beachtung, da das Überschwingen der Leitfähigkeit im Bereich $800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ in hochdotierten Proben eine zentrale Rolle in dem von Grüninger und Mitarbeitern vorgeschlagenen Bilayer-Plasmon-Modell zur Erklärung des Absorptionsbandes spielt. Wir kommen hierauf in Kap. 8 bei der Diskussion der Modelle zur Erklärung des Absorptionsbandes zurück, halten aber an dieser Stelle fest, dass mit $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ offenbar ein System vorliegt, in dem sowohl das Überschwingen der Leitfähigkeit als auch eine Struktur um 450 cm^{-1} beobachtet wird.

Wie oben erwähnt, stellt diese Struktur den herausragenden Unterschied zwischen den $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ - und den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ -Spektren dar. In Übereinstimmung mit den Reflektivitätsspektren fehlt diese Mode in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ völlig (Abb. 7.3), während sie in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ bereits bei Raumtemperatur schwach zu erkennen ist; mit fallender Temperatur wird sie allerdings rasch deutlicher. Obwohl die energetische Lage des Schwerpunkts der Mode mit 450 cm^{-1} vergleichbar ist mit der Stelle, an der das Absorptionsband in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ auftaucht, scheint die Struktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ schärfer zu sein, erstreckt sich also nicht über einen so breiten Frequenzbereich wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$. Wie erwähnt, gibt es in diesem Zusammenhang einen weiteren Unterschied im Vergleich zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$: Während die Entstehung des Bandes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ von einem starken Verlust an spektralem Gewicht der O(2)-O(3)-Biegemode begleitet wird, ist von einem Verlust dieser Art in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ nichts zu sehen.

Um dies noch etwas genauer erfassen zu können, wurde wiederum eine numerische Anpassung der Moden vorgenommen, wobei aufgrund der Kurvenform meist das asymmetrische Modell verwendet werden musste. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sämtliche Phononen mit dem elektronischen Hintergrund wechselwirken; die Zusammenfassung der Parameter aller Moden findet sich in Abb. D.2 in Anhang D.

Die elektronische Leitfähigkeit, wie sie sich nach Abzug der Phononenbeiträge ergibt, ist in Abb. 7.5 dargestellt und die Phononenparameter der Moden mit Sauerstoffbeteiligung wurden in Abb. 7.6 reproduziert. In Abb. 7.5a ist noch einmal schön

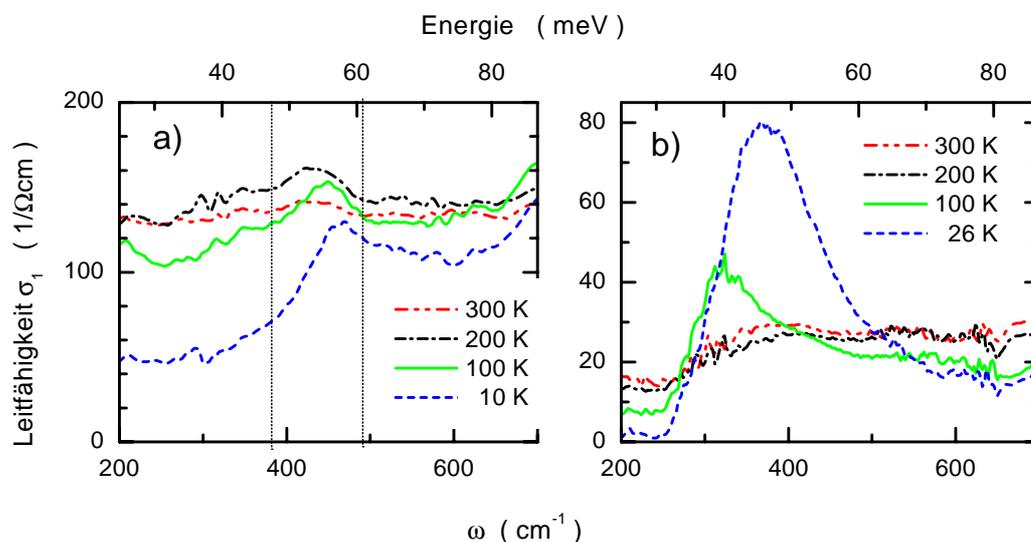


Abbildung 7.5: Elektronische Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ für a) $y = 6.96$ und b) $y = 6.74$.

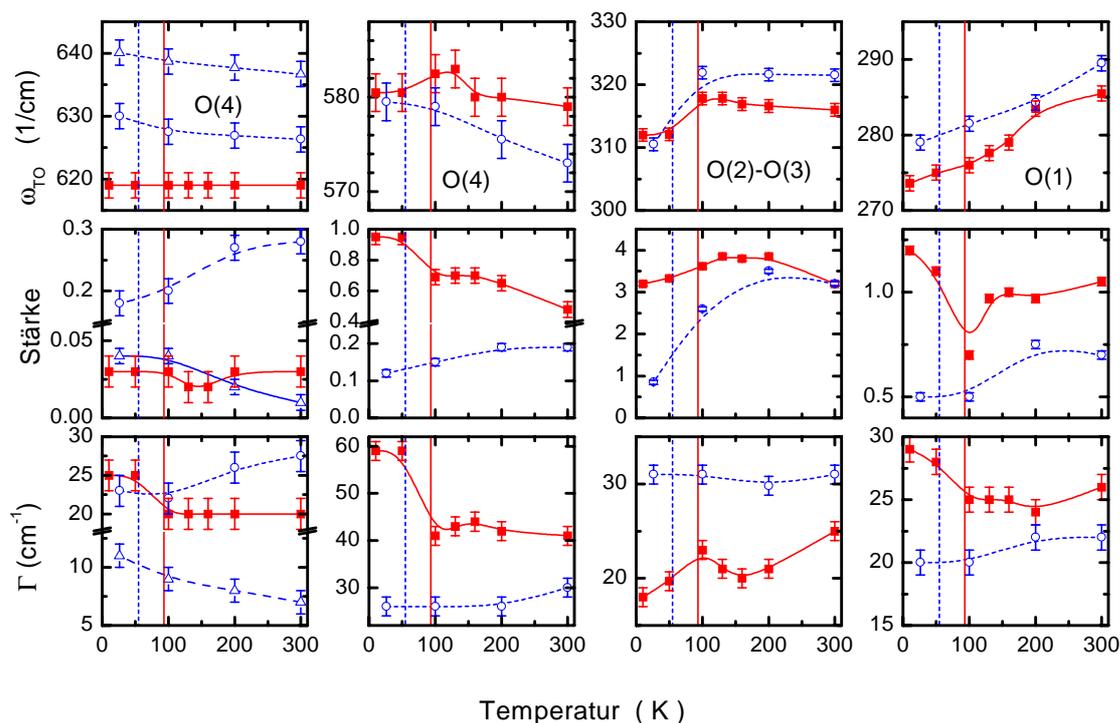


Abbildung 7.6: Parameter der Moden mit Sauerstoffbeteiligung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mit $y = 6.96$ (geschlossene Symbole) und $y = 6.74$ (offene Symbole). Die vertikalen Linien bezeichnen jeweils die kritische Temperatur T_c der entsprechenden Probe.

zu sehen, wie die Struktur oberhalb von T_c mit sinkender Temperatur langsam herauswächst, wobei sie allerdings hauptsächlich in der Höhe und weniger in der Breite variiert, was durch die beiden vertikalen Linien angedeutet ist. Im supraleitenden Zustand ändert sich dies: Während die untere Grenzfrequenz des Absorptionsbandes offenbar weiterhin nicht beeinflusst wird, erstreckt sich die Struktur nun zu etwas höheren Frequenzen als im normalleitenden Zustand.

Bezüglich der Parameter der Moden mit Sauerstoffbeteiligung (Abb. 7.6) lässt sich sagen, dass sich die Wechselwirkung der Moden mit dem elektronischen Hintergrund zwar in einer zum Teil deutlichen Änderung der Parameter mit der Temperatur zeigt, allerdings finden diese Änderungen meist beim Übergang in den supraleitenden Zustand statt und zeigen keinerlei Korrelationen mit der Temperaturabhängigkeit der 450-cm⁻¹-Struktur. Im Speziellen zeigt keine der Sauerstoffmoden in NdBa₂Cu₃O_{6.96} einen Verlust an Oszillatorstärke oberhalb von $T = 130$ K, mit dem man das Anwachsen der Struktur in diesem Temperaturbereich erklären könnte.

Wie kann man nun die oben beschriebenen Beobachtungen interpretieren? — Wie angedeutet, gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten: Entweder man betrachtet die 450 cm⁻¹-Mode in NdBa₂Cu₃O_{6.96} als eine neue Struktur, die nicht mit dem in YBa₂Cu₃O_{6.6} beobachteten Absorptionsband in Verbindung gebracht werden sollte, oder man identifiziert beide Strukturen als ein und dasselbe Phänomen. Für beide Positionen lassen sich Argumente finden, wie im Folgenden erläutert wird.

Für die These, dass es sich um unabhängige Phänomene handelt, sprechen im Wesentlichen zwei Überlegungen. Zum einen weist die Mode in NdBa₂Cu₃O_{6.96} eine andere Temperaturabhängigkeit auf, da sie bereits bei hohen Temperaturen entsteht und für Temperaturen $T < T_c$ eine weniger drastische Änderung zeigt, als man dies von dem Band in Y123 gewohnt ist. Zum anderen sind auch in den optischen Leitfähigkeitsspektren von Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba₂Cu₃O₇ um 450 cm⁻¹ Strukturen zu beobachten, die eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen von NdBa₂Cu₃O_{6.96} haben [120]. In dem Pr-dotierten Material wurden gleichzeitig starke Defekte an etwa 20% der Cu(1)-Plätze nachgewiesen [121], so dass es sich bei den beobachteten Strukturen wahrscheinlich um neue, durch die Defekte hervorgerufenen Phononenmoden handelt. Obwohl ähnliche Defekte an den Cu(1)-Plätzen der Nd123-Verbindungen aufgrund der durchgeführten Neutronenstreuexperimente und des Verschwindens der Struktur in derselben Probe nach Reduktion des Sauerstoffgehaltes auf $y = 6.74$ ausgeschlossen werden können, mag die Mode in NdBa₂Cu₃O_{6.96} trotzdem durch Unordnung im Kristall hervorgerufen werden. Auslöser für eine solche Unordnung könnte z. B. die schon angesprochene, im Nd123-System mitunter auftretende Nd/Ba-Fehlbesetzung sein, was ein etwas delikater Punkt ist. Einerseits gibt es auch hierfür keine Hinweise durch die Neutronenstreuexperimente, deren untere Nachweisgrenze für eine solche Fehlbesetzung bei etwa 1% liegt [71], andererseits zeigen die unten be-

sprochenen Kristallfeldanregungen, dass sie möglicherweise doch vorhanden ist. Unter der Annahme, dass insbesondere die Phononen mit O(4)- und O(1)-Beteiligung sehr sensitiv auf eine Störung dieser Art sind, kann man nun argumentieren, dass die beobachtete Struktur sich möglicherweise aus mehreren Sauerstoff-Defektmoden zusammensetzt. Nicht von der Hand zu weisen ist jedenfalls, dass sämtliche Sauerstoffmoden in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ eine größere Linienbreite aufweisen als die entsprechenden Moden in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ [33], d. h. den Phononen stehen zusätzliche Zerfallskanäle zur Verfügung, was obige Interpretation einer Defektstruktur unterstützt.

Wäre aber aufgrund der Neutronenstreuexperimente eine Fehlbesetzung in der Tat auszuschließen, so ist die Struktur vielleicht doch mit dem Absorptionsband in unterdotiertem Y123 zu identifizieren. Zudem ist in der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ -Probe auch bei hohen Temperaturen, wenn sich das Absorptionsband noch nicht ausgebildet hat, keinerlei Anzeichen einer ähnlichen Defektmode zu erkennen.* Dies verwundert etwas, da der Sauerstoffgehalt zwar niedriger ist, aber immer noch hoch genug, um auch in dieser Probe einen Effekt erwarten zu können. Überdies zeigt die Struktur insofern ein vertrautes Verhalten, als sie in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ bei einer höheren Frequenz als in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ auftritt, im Einklang mit der Dotierungsabhängigkeit des Absorptionsbandes in Y123.

Die Frage nach der Natur der Struktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ muss also nach wie vor offen bleiben; hier sind zusätzliche Messungen notwendig. Ein möglicher Schritt wäre z. B., Nd123 zu untersuchen, in dem ein Teil der ^{16}O -Ionen durch ^{18}O ersetzt wurden. Setzt sich die Struktur wirklich aus Defektmoden mit Sauerstoffbeteiligung zusammen, so sollte sich die Sauerstoffsubstitution in einer Verschiebung der Struktur zu niedrigeren Frequenzen hin äußern.

Unter dem Vorbehalt der eben geführten Diskussion sei abschließend bemerkt, dass die Annahme, dass die Struktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ identisch mit dem Absorptionsband ist, die schon im Rahmen der Diskussion der Y123:Zn-Ergebnisse geäußerte Vermutung bestätigt würde, dass das Absorptionsband nicht auf Kosten der Phononen wächst. Nach der im letzten Kapitel mit Hilfe der Zn-substituierten Proben gewonnenen Erkenntnis, dass die Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit ein Phänomen darstellt, das unabhängig ist von der Entstehung des Absorptionsbandes und den Phononenanomalien, wäre es mit Hilfe der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe gelungen, eine weitere Trennung der Anomalien vorzunehmen: Auch das Absorptionsband und die Phononenanomalien sind nicht in dem Sinne ursächlich miteinander verknüpft, dass spektrales Gewicht der Phononen in das Absorptionsband verschoben wird. Anders ausgedrückt kann es zwar vorkommen, dass beide Phänomene gleichzeitig auftauchen (Y123) oder gleichzeitig verschwinden (Y123:Zn), was darauf hinweist, dass sie von demselben Mechanismus hervorgerufen werden, aber es wäre offenbar

*Zur Erinnerung: Bei der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ - und der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ -Probe handelt es sich um denselben Kristall.

wie in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ auch möglich, dass ein Absorptionsband entsteht, ohne dass Phononenanomalien in Form eines Verlusts an spektralem Gewicht auftreten. Dies ließe vermuten, dass der Mechanismus in Nd123 in einer im Vergleich zu Y123 modifizierter Form vorliegt; bis zur endgültigen Identifikation der Struktur muss diese Aussage jedoch als Spekulation betrachtet werden.

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$: Vergleicht man die Leitfähigkeitsspektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ in Abb. 7.4 so sieht man, dass sich diese in beiden Systemen nahezu identisch verhalten: Beginnend bei 300 K nimmt der elektronische Anteil der Leitfähigkeit kontinuierlich ab, wobei die Spektren allerdings eine nur sehr schwache Temperaturabhängigkeit zeigen, was auch in Abb. 7.5 abgelesen werden kann. Bei Raumtemperatur beträgt der elektronische Anteil für Frequenzen $> 400 \text{ cm}^{-1}$ etwa $30 \Omega\text{cm}^{-1}$, für $\omega \rightarrow 0$ erfolgt jedoch wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ für alle untersuchten Temperaturen eine Unterdrückung der elektronischen Leitfähigkeit. Aufgrund dieser bereits im normalleitenden Zustand stark abgesenkten Leitfähigkeit fällt daher auch die Absenkung im supraleitenden Zustand weitaus schwächer aus als in sauerstoffreichen Proben. Im Unterschied zu $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ zeigt $\sigma_1(\omega)$ im supraleitenden Zustand allerdings kein Überschwingen, d. h. das Spektrum bei $T = 26 \text{ K}$ übersteigt in der Regel nicht die im normalleitenden Zustand gemessenen Spektren. Die spektakuläre Ausnahme bildet hierbei der Frequenzbereich $300 - 550 \text{ cm}^{-1}$, in dem sich in diesem Fall das Absorptionsband ausbildet. Im Unterschied zu der Struktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ ist dieses Band in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ jedoch erst unterhalb von 100 K, aber noch im normalleitenden Zustand präsent, wie ein Blick auf den Verlauf der elektronischen Leitfähigkeit zeigt (Abb. 7.5); dies bestätigt die anhand der Reflektivitätsspektren geäußerte Vermutung, dass es zwar im normalleitenden Zustand vorhanden ist, aber durch das O(2)–O(3)–Phonon verdeckt wird. In $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ erscheint das Band sehr viel breiter als die 450 cm^{-1} –Struktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ und erstreckt sich bei 100 K etwa von $280 - 490 \text{ cm}^{-1}$, wobei dies aber aufgrund der bereits beschriebenen Schwierigkeiten bei der Annahme des Verlaufs der elektronischen Leitfähigkeit ohne Band nur eine vorsichtige Abschätzung sein kann. Im supraleitenden Zustand wird das Band breiter und erstreckt sich bei unverändertem niederfrequentem Fußpunkt bis etwa 580 cm^{-1} . Gleichzeitig nimmt es für diese Temperatur auch drastisch an Stärke zu, so dass der Unterschied des spektralen Gewichts im normalleitenden und im supraleitenden Zustand verglichen mit $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ weitaus deutlicher ausfällt.

Ähnlich spektakulär verhält sich die O(2)–O(3)–Mode, die in Verbindung mit der Entstehung des Bandes einen vehementen Verlust an Oszillatorstärke von 3.5 bei 200 K auf 0.85 bei 26 K erfährt (Abb. 7.6).

Kristallfeldanregungen

An dieser Stelle soll auf eine Eigenheit des Nd123-Systems eingegangen werden, die in Y123 nicht beobachtet wird, nämlich die in Nd123 vorhandenen Kristallfeldanregungen (KF). Diese werden auch in den unten besprochenen optischen Eigenschaften senkrecht zur c -Achse auftauchen und treten im Allgemeinen in denjenigen 123-Systemen auf, in denen das Y^{3+} -Ion ganz oder teilweise durch ein Seltenerdion mit nicht gefüllter Schale ersetzt wird. In Y123 selbst gibt es keine Kristallfeldanregungen, da Y^{3+} die Edelgaskonfiguration des Kryptons, d. h. abgeschlossene Schalen besitzt, wohingegen Nd^{3+} eine Xe $4f^3$ -Konfiguration vorweist. Im Kristallfeld der Nachbarionen erfolgt eine Energieaufspaltung der f -Niveaus und durch das einstrahlte elektromagnetische Feld sind dann entsprechende Anregungen möglich; die Art der Aufspaltung hängt dabei entscheidend von der Anordnung der Nachbarionen und dem daraus resultierenden Kristallfeld am Ort des Nd^{3+} -Ions ab.

Im bisherigen Verlauf dieser Arbeit wurde schon mehrmals die Problematik einer Nd/Ba-Fehlbesetzung in Nd123 angesprochen und es zeigt sich, dass die Kristallfeldanregungen möglicherweise ein sehr sensitives Mittel sind, um eine solche Fehlbesetzung zu erkennen. Abb. 7.7 zeigt noch einmal die optische Leitfähigkeit von $NdBa_2Cu_3O_{6.96}$ und $NdBa_2Cu_3O_{6.74}$ bei tiefen Temperaturen, wo die Kristallfeldanregungen am deutlichsten sind. Die ebenfalls eingezeichneten vertikalen Linien kennzeichnen Frequenzen Infrarot-erlaubter Kristallfeldanregungen, wie sie von Martin *et al.* [122] für $NdBa_2Cu_3O_6$ berechnet wurden. Gemäß dieser Arbeit gibt es zwei Serien von Linien, wobei die eine Serie entsteht, wenn es keine Nd/Ba-Fehlbesetzung gibt („reguläre KF“) und die andere, wenn sich Nd^{3+} -Ionen auf Ba-Plätzen befinden („Defekt-KF“). Im betrachteten Frequenzbereich ist jede Serie mit zwei Linien vertreten. Da die Frequenzen der „regulären“ Kristallfeldanregungen jedoch nahezu mit den Resonanzfrequenzen der Ba- bzw. O(1)-Mode zusammenfallen, kann allein anhand von Abb. 7.7 nicht gesagt werden, ob diese Anregungen auftreten oder nicht. Bei der numerischen Anpassung der Phononenmoden zeigt sich jedoch, dass insbesondere die Ba- und die Nd-Mode der $NdBa_2Cu_3O_{6.96}$ -Probe mit fallender Temperatur eine immer asymmetrischere Linienform mit Θ bis zu -0.75 bei $T = 10\text{ K}$ und eine starke Variation ihrer Parameter zeigen (vgl. Abb. D.2). In $NdBa_2Cu_3O_{6.74}$ ist diese Asymmetrie weniger stark ($\Theta \approx -0.18$) und die Parameter variieren schwächer mit der Temperatur. Dies deutet auf eine Kopplung dieser Moden mit dem elektronischen Hintergrund hin, wobei die schwächeren Effekte in $NdBa_2Cu_3O_{6.74}$ auf einen geringeren elektronischen Anteil aufgrund der niedrigeren Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden können. Die zunehmende Asymmetrie der Moden mit fallender Temperatur lässt zudem darauf schließen, dass sich der elektronische Beitrag, der dies verursacht, mit fallender Temperatur verstärkt. Der Grund für die Variation der Phononenparameter ist somit vermutlich eben die

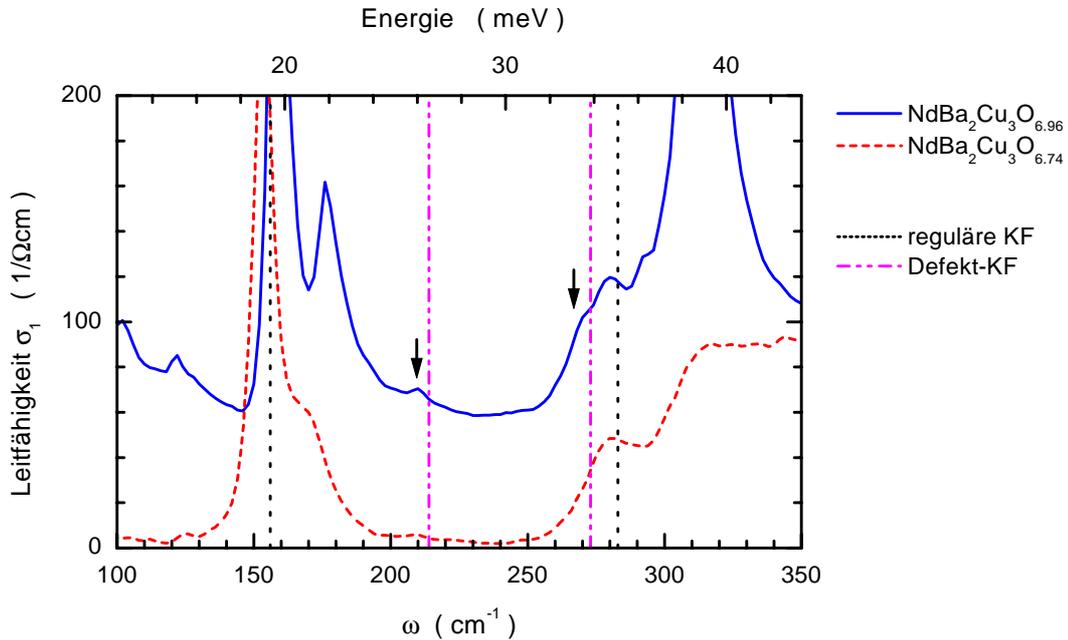


Abbildung 7.7: Optische Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ bei $T = 10\text{ K}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ bei $T = 26\text{ K}$. Die vertikalen Linien entsprechen Positionen, an denen nach Martin *et al.* [122] Kristallfeldanregungen (KF) für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ erwartet werden, wobei „reguläre KF“ die Anregungsfrequenzen sind, die ohne Nd/Ba-Fehlbesetzung zustande kommen und „Defekt-KF“ diejenigen, die bei einer Fehlbesetzung auftreten. In $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ sind in der Nähe dieser „Defekt-Frequenzen“ zwei schwache Strukturen zu erkennen (Pfeile), die möglicherweise durch entsprechende Kristallfeldanregungen hervorgerufen werden. Die Stellen, an denen die „regulären“ Anregungen stattfinden, sind durch Phononen maskiert und daher hier nicht zu erkennen.

von Martin *et al.* prognostizierte Kristallfeldanregung bei 156 cm^{-1} , die mit fallender Temperatur aufgrund geringerer thermischer Verschmierung schärfer ist und mit sinkender Ladungsträgerkonzentration weniger gut beobachtet werden kann.

Nicht verdeckt durch Phononen werden in Abb. 7.7 jedoch die beiden Frequenzen, die den Defekt-Kristallfeldanregungen entsprechen. Vor allem im Falle der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe sieht man in der Nähe dieser Frequenzen zwei schwache Strukturen (Pfeile in Abb. 7.7), die möglicherweise als Defekt-Kristallfeldanregungen interpretiert werden können. Wie oben diskutiert, bedeutet dies natürlich, dass es in den untersuchten Nd123-Proben vielleicht doch eine leichte Nd/Ba-Fehlbesetzung gibt, die dann allerdings unter der Nachweisgrenze, der in Kap. 4 beschriebenen Neutronenstreuuntersuchungen liegen müsste.

7.2 Eigenschaften senkrecht zur c-Achse

Die in diesem Abschnitt besprochenen Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ senkrecht zur c-Achse, d. h. parallel zu den ab-Ebenen, unterscheiden sich einerseits zum Teil deutlich von den bisher vorgestellten Ergebnissen, die sämtlich für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ erzielt wurden, andererseits werden wir sehen, dass auch in dieser Orientierung Phänomene auftauchen, die möglicherweise mit den Anomalien der c-Achsen-Spektren korreliert sind. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass alle Kristalle verzwillingt waren. Die Messungen an der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ -Probe konnten deshalb ohne Polarisator an einer ab-Fläche durchgeführt werden. Die Messungen für die beiden übrigen Sauerstoffkonzentrationen erfolgten unter Verwendung eines Polarisators an denselben (ab),c-Flächen, an denen schon die im vorhergehenden Abschnitt präsentierten c-Achsen-Spektren aufgenommen wurden.

7.2.1 Mittleres Infrarot

Um die an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ gewonnenen Ergebnisse besser einschätzen zu können, werden wie bisher Vergleiche mit dem Y123-System vorgenommen, wie z. B. in Abb. 7.8, wo die Reflektivität der drei untersuchten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Proben mit $y = 6.99, 6.96$ und 6.74 bei $T = 100 \text{ K}$ mit drei Y123-Spektren verglichen werden, die von Orenstein *et al.* [25] übernommen wurden. Die Y123-Spektren wurden dabei ebenfalls an verzwillingten Einkristallen aufgenommen, für die jedoch von den Autoren keine Sauerstoffkonzentrationen, sondern nur die T_c -Werte angegeben wurden, die 90, 80 und 50 K betragen.

Beide Systeme zeigen den für HTSL charakteristischen langgezogenen Abfall der Reflektivität im mittleren und nahen Infrarot, der nicht mit einer Drude-Funktion beschrieben werden kann (vgl. Abschnitt 2.5.2). Der Abfall erfolgt bis zu einer Frequenz von etwa 10000 cm^{-1} , oberhalb der das Spektrum abflacht. Obwohl es der langgezogene Abfall eigentlich verbietet, von einer Reflektivitäts„kante“ zu sprechen, könnte man versucht sein, in Analogie zu gewöhnlichen Drude-Metallen den Schwellenwert $\omega_s = 10000 \text{ cm}^{-1}$ als eine Art Plasmaminimum in der Reflektivität anzusehen. Wohingegen allerdings in konventionellen Metallen ein solches Minimum an der Stelle der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_p/\sqrt{\epsilon_\infty}$ auftritt, die proportional zur Ladungsträgerkonzentration ist, zeigen die HTSL in diesem Punkt ein abweichendes Verhalten, welches ebenfalls charakteristisch für diese Materialklasse ist. Es besteht darin, dass sich der Schwellenwert von 10000 cm^{-1} nicht mit der Dotierung ändert, sondern unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist, was besonders ausgeprägt im System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ beobachtet wird [123]. Nach einem Vorschlag von Tajima [124] kann die Ursache der Verankerung des „Minimums“ möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass die HTSL-Systeme mit wachsen-

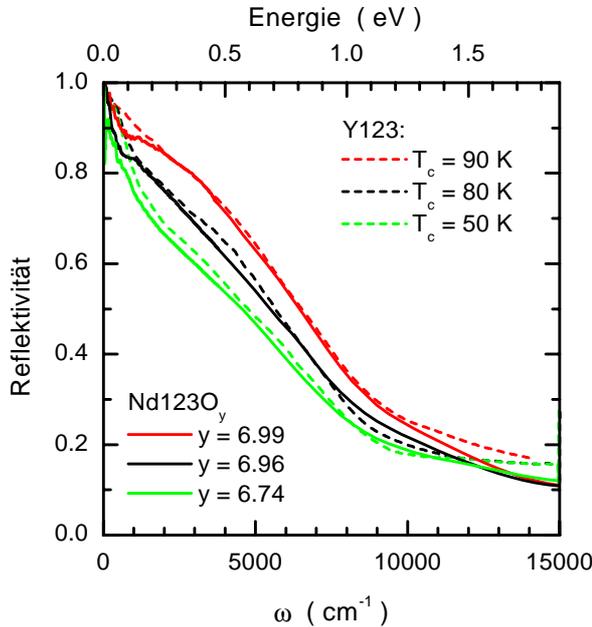


Abbildung 7.8: Reflektivität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ und Y123 nach Orenstein et al. [25] für $E \perp c$ bei $T = 100 \text{ K}$. In Ref. [25] wurden für die Y123-Proben keine Sauerstoffkonzentrationen angegeben, die Proben können daher nur durch ihre T_c -Werte charakterisiert werden.

der Dotierung von einem Ladungsträger-Isolator mit nahezu halb gefülltem Band in ein metallisches System übergehen. Dadurch kommt es einerseits zu einer Zunahme der Fermienergie, andererseits aber zu einer Abnahme der Zustandsdichte an der Fermikante, was zu der nur schwachen Abhängigkeit der Plasmafrequenz von der Ladungsträgerkonzentration führt.

Die Position des Schwellenwertes ω_s ist also kein gutes Maß für die Ladungsträgerkonzentration; letztere äußert sich vielmehr in der unterschiedlichen Steigung, mit der die Reflektivität für $\omega < \omega_s$ mit fallender Frequenz ansteigt: Die Spektren verlaufen flacher mit niedrigerer Ladungsträgerkonzentration. Abb. 7.8 zeigt des Weiteren, dass jeweils die Reflektivitätsspektren $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}/\text{Y123}(T_c = 90 \text{ K})$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}/\text{Y123}(T_c = 80 \text{ K})$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}/\text{Y123}(T_c = 50 \text{ K})$ zumindest für Frequenzen $\omega > 2000 \text{ cm}^{-1}$ recht gut übereinstimmen, was konsistent ist mit den Ergebnissen für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und den NQR-Resultaten in Abb. 4.4 auf S. 43. Damit ist nicht nur entlang der c -Achse, sondern auch in den CuO-Ketten bzw. CuO₂-Ebenen die Ladungsträgerkonzentration in den $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Kristallen niedriger als in Y123-Proben desselben Sauerstoffgehalts. In diesem Zusammenhang kann auch das Verhalten der Nd123- und Y123-Spektren im Frequenzbereich $1000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ interpretiert werden. Betrachtet man die Reflektivität der Y123-Proben mit den beiden höchsten T_c -Werten und die von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$, so sieht man, wie sich in den Spektren in diesem Bereich eine Schulter entwickelt, die jedoch im Spektrum der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe deutlich schwächer ausgebildet ist. Optische

Untersuchungen an zwillingsfreien Domänen von Y123 bzw. entzwilligten Y123-Einkristallen ergaben, dass diese Schulter auf Beiträge der CuO-Ketten zurückzuführen ist [117, 125, 126]. Basov *et al.* [126] schlugen vor, dass hierbei insbesondere das Ausmaß der Ordnung der CuO-Ketten eine Rolle spielt, wobei Proben mit einer größeren Kettenordnung eine stärker entwickelte Schulter in der Reflektivität zeigen. Diese Interpretation auf Abb. 7.8 angewandt, würde bedeuten, dass die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ - und die Y123-Probe mit $T_c = 90$ K in recht guter Näherung dieselbe Kettenordnung aufweisen, die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe mit einem T_c von 93.5 K aber sogar eine noch geringere als der Y123-Kristall mit 80 K Übergangstemperatur. Nimmt man einmal an, dass die 90 K-Probe von Orenstein *et al.* [25] ebenfalls einen Sauerstoffgehalt nahe $y = 7.0$ hat,* so würde dieses Verhalten einmal mehr die NQR-Messungen von Lütgemeier *et al.* [79] bestätigen: Für Sauerstoffkonzentrationen nahe $y = 7.0$ herrscht im Nd123- bzw. Y123-System mehr oder weniger dieselbe Kettenordnung vor, wohingegen diese Ordnung in Nd123 mit sinkendem Sauerstoffgehalt rasch zerstört wird, sprich es bilden sich stark fragmentierte Kettenstücke aus. Im stark unterdotierten Zustand, wie er in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ bzw. Y123 mit $T_c = 50$ K vorliegt, sind die Ketten dann in beiden Systemen so sehr fragmentiert, dass die Reflektivitätsschulter dementsprechend unterdrückt ist und sich die Spektren in ihrem Verlauf zwischen 1000 und 4000 cm^{-1} wieder weitestgehend angleichen.

Größere Abweichungen im spektralen Verlauf der in Abb. 7.8 dargestellten Proben gibt es schließlich zu niedrigen Frequenzen hin. Hier scheint die Reflektivität der Nd123-Kristalle im Allgemeinen niedriger zu verlaufen als die der Y123-Vergleichssubstanzen, was auf einen geringeren Anteil an freien Ladungsträgern im Nd123 hindeutet.

7.2.2 Fernes Infrarot

Zur Analyse des Verhaltens im FIR ist in Abb. 7.9 die Temperaturabhängigkeit der Reflektivitätsspektren aufgetragen und in Abb. 7.10 die der entsprechenden optischen Leitfähigkeit. Aufgrund der weitaus höheren Konzentration der in a- bzw. b-Richtung angeregten Ladungsträger verglichen mit der Konzentration der Ladungsträger für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ sind in diesen Spektren die elektronischen Beiträge dominierend. Dies gilt insbesondere für die Spektren der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ -Probe, was sich in einer generell hohen Reflektivität von > 0.9 bzw. einer Leitfähigkeit um $3000\ \Omega\text{cm}^{-1}$ äußert. Mit sinkendem Sauerstoffgehalt nimmt der elektronische Beitrag ab und die Reflektivität/Leitfähigkeit wird geringer. Bei allen Proben ist jedoch in der Leitfähigkeit

*Diese Annahme erscheint einigermaßen gerechtfertigt, berücksichtigt man die von den Autoren angegebene Sauerstoff-Beladungszeit von mehreren Wochen bei 450°C und die Tatsache, dass die Kristalle in einem ZrO_2 -Tiegel hergestellt wurde, was normalerweise eine geringe Verunreinigung der Kristalle mit Fremdatomen impliziert.

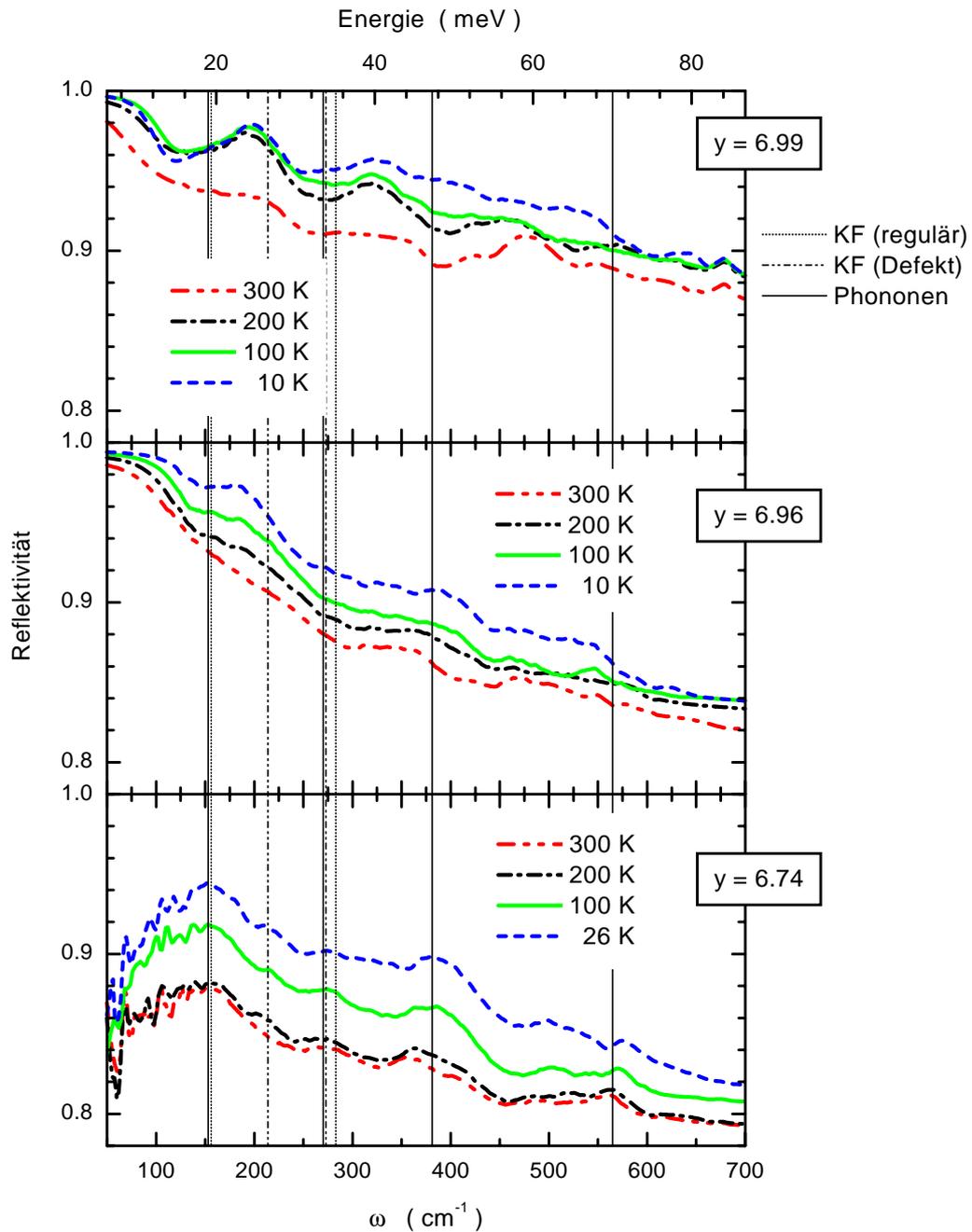


Abbildung 7.9: Temperaturabhängigkeit der Reflektivität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in der Orientierung $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Die vertikalen Linien stellen zum einen die Positionen der von Martin et al. [122] für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ berechneten Kristallfeldanregungen dar (vgl. Abschnitt 7.1.2), zum anderen die Eigenfrequenzen von a - bzw. b -Achsen Phononen, die von Humlíček et al. [84] für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ berechnet wurden.

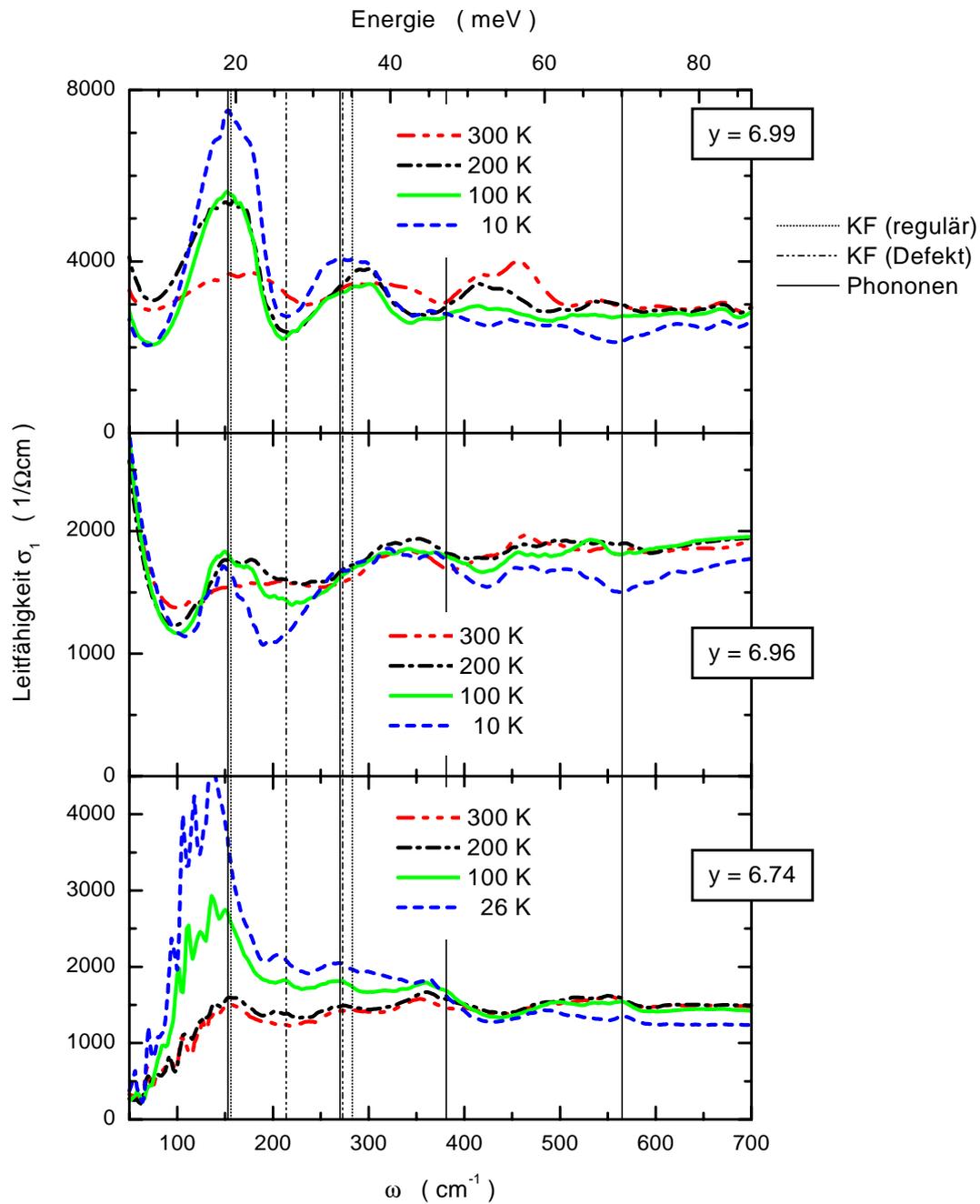


Abbildung 7.10: Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Die vertikalen Linien entsprechen den Linien in Abb. 7.9.

kaum ein Drude-Verhalten zu beobachten, vielmehr ist der spektrale Verlauf eher flach, wobei dieser flache Verlauf bei verschiedenen Frequenzen durch diverse Strukturen moduliert wird.

Im Folgenden wird der Versuch unternommen, diese Strukturen zu identifizieren. Unterstützend sollen hierbei die vertikalen Linien wirken, die in Abb. 7.9 und 7.10 eingezeichnet wurden. Sie stellen zum einen die Positionen der bereits oben besprochenen Kristallfeldanregungen dar, zum anderen theoretische Resonanzfrequenzen von a- bzw. b-Achsen-Phononen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, die der Arbeit von Humlíček *et al.* [84] entnommen wurden. Es zeigt sich, dass einige der Strukturen entweder auf eine von beiden Anregungen oder auf beide Anregungen zusammen zurückgeführt werden können.

Die Strukturen um 380 und 560 cm^{-1} schreiben wir Phononen zu, da sie mit sinkender Ladungsträgerkonzentration deutlicher werden und sehr gut mit den für Y123 berechneten bzw. beobachteten Werten übereinstimmen [84, 102, 127]. Hierbei beinhalten die Moden nach gruppentheoretischen Überlegungen hauptsächlich Bewegungen der Cu(2)- und O(2,3)-Ionen, wie von Grüninger [102] durch optische Messungen an Isotopen-substituiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ bestätigt wurde; die niederfrequenteren weist zusätzlich noch Schwingungen der O(1)-Ionen auf. Des Weiteren ist in den (ab,c)-Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ eine schwache Struktur um 214 cm^{-1} zu erkennen. Dies ist genau dieselbe Frequenz, bei der auch in den c-Achsen-Spektren der optischen Leitfähigkeit ein leichtes Maximum auftritt (s. Abb. 7.7), wo als mögliche Ursache eine der Kristallfeldanregungen vorgeschlagen wurde, die aufgrund einer möglichen Nd/Ba-Fehlbesetzung zustande kommen. Man könnte also das Verhalten der (ab,c)-Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ ebenfalls in diese Richtung interpretieren, allerdings würden sich die Spektren in dieser Orientierung dann in gewisser Weise etwas anders verhalten als für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$: Für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ist diese „Defekt-Struktur“ in den Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ stärker ausgeprägt als in denjenigen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$, wohingegen die Struktur für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ in der Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ nicht auftritt.

Spektralbereich $\omega < 300\text{ cm}^{-1}$: Ein besonders auffälliges Verhalten zeigen die optischen Spektren im Frequenzbereich $< 300\text{ cm}^{-1}$. Betrachtet man das Reflektivitätsspektrum von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, so sieht man, dass sich um 150 cm^{-1} und 250 cm^{-1} Stufen in der Reflektivität ausbilden, die in ähnlicher, etwas abgeschwächterer Form auch in sauerstoffreichem Y123 beobachtet werden [29, 127]. Da an diesen Stellen Schwingungsmoden der Seltenerd- bzw. O(4)-Ionen liegen [84, 102], wurden sie unter anderem als das Resultat einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung interpretiert [127], deren Natur aber nicht näher beschrieben wurde. Wendet man sich den Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ zu, so fällt auf, dass man eigentlich nicht mehr von einer Stufenstruktur in der Reflektivität sprechen kann, sondern dass sich an die-

sen Stellen leichte Minima ausbilden, die Maxima in der Leitfähigkeit entsprechen. In den $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ -Spektren hingegen sind die Strukturen um 250 cm^{-1} nahezu verschwunden, wohingegen sich die Reflektivitätsstufe bei 150 cm^{-1} in ein Maximum verwandelt hat, was in der Leitfähigkeit ein Maximum um 137 cm^{-1} herum ergibt. Dies ist stärker ausgebildet als in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ und zu einer etwas niedrigeren Frequenz hin verschoben.

Wie kann man dieses komplexe Verhalten verstehen? — Folgt man der Argumentation von Bazhenov [127] und nimmt eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Ursache an, so könnte man sich ein Szenario vorstellen, in dem die im Nd123-System im Unterschied zu Y123 vorhandenen Kristallfeldanregungen eine besondere Rolle spielen. Es ist anzunehmen, dass sie in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ aufgrund der hohen Ladungsträgerzahl besonders dominant sind, und, wie anhand der c -Achsen-Spektren gezeigt wurde, liegen sowohl zwei der „regulären“ als auch der „Defekt-KF“ gerade in der Nähe von 150 cm^{-1} bzw. 250 cm^{-1} ; zusätzlich befinden sich an dieser Stelle die Resonanzfrequenzen einer Nd- bzw. O(4)-Mode.* Die sich in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ anstatt der Reflektivitätsstufen ausbildenden Minima könnte man daher dahingehend verstehen, dass in Nd123 die zugrunde liegende Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch die Kristallfeldanregungen noch verstärkt wird, was zu erhöhter Absorption führt und in der Reflektivität nicht nur eine Stufe, sondern ein Minimum hervorruft. Mit sinkender Ladungsträgerkonzentration nimmt der unterstützende Einfluss der KF-Anregungen ab, das Phonon erfährt nur noch die Abschirmung durch den elektronischen Hintergrund und die Struktur um 250 cm^{-1} wird schwächer. In $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ schließlich verhalten sich die Phononen wie in stark unterdotiertem Y123 nahezu unbeeinflusst und die Stufen verwandeln sich sowohl im Reflektivitäts- als auch im Leitfähigkeitsspektrum in die gewohnten Maxima.

Während dieses Szenario für das spektrale Verhalten um 250 cm^{-1} noch recht plausibel erscheint, bereitet das starke Maximum um 137 cm^{-1} im Leitfähigkeitsspektrum von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ jedoch insofern größere Schwierigkeiten, als es beträchtliches spektrales Gewicht enthält, das viel zu groß erscheint, um als Phonon interpretiert werden zu können. Dies gilt insbesondere, wenn man es mit den Phononen im Frequenzbereich $> 300\text{ cm}^{-1}$ vergleicht. Eine vielversprechende Alternativerklärung ergibt sich, wenn man Arbeiten von Basov *et al.* an Zn-substituiertem Y124 [128] bzw. mit He^+ -Ionen bestrahltem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ [129] betrachtet. Beiden Untersuchungen gemein ist, dass in ein wohlgeordnetes Ausgangssystem durch Zn-Substitution bzw. Bestrahlung kontrolliert Unordnung eingebracht wurde. Es zeigt sich, dass in der optischen Leitfähigkeit mit zunehmender Unordnung ein Maximum bei einer Frequenz um 100 cm^{-1} herum entsteht, das in den geordneten Ausgangssubstanzen vollständig fehlt. Bemerkenswerterweise ähneln die von Basov

*Die Kristallfeldanregungen sind dieselben, die wahrscheinlich auch in der Orientierung $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ für die starke Temperaturabhängigkeit der Parameter der Ba- bzw. Nd-Mode verantwortlich sind.

et al. gezeigten Spektren sehr stark denjenigen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$, wobei das Maximum auf einen gebundenen Zustand der Ladungsträger zurückgeführt wird. Vorschläge zur Interpretation dieses gebundenen Zustandes umfassen dabei zum einen eine Lokalisierung der Ladungsträger in der Nähe eines Metall-Isolator-Übergangs [128], zum anderen eine Verankerung von kollektiven Moden im Rahmen des „bad metal“-Modells der HTSL von Emery und Kivelson [130]. Sowohl für Y123 als auch für Y124 wird dabei betont, dass der beobachtete Effekt allein auf eine Unordnung in den CuO_2 -Ebenen zurückzuführen ist und die Ketten hierbei keine Rolle spielen.

Angewandt auf die Leitfähigkeitsspektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ würde diese Interpretation das Maximum um 137 cm^{-1} weitaus besser als das Phononenbild erklären, insbesondere sein enormes spektrales Gewicht. Dies würde aber auch bedeuten, dass dieses System aller Voraussicht nach in der Ebene eine beträchtliche Unordnung vorweist, die ausschlaggebend für das beobachtete Maximum ist.

Gewisse Schwierigkeiten gibt es jedoch auch in diesem Bild, zumindest wenn man das Verhalten aller drei Nd123-Proben in diesem Frequenzbereich auf dieselbe Ursache, nämlich die Unordnung zurückführen will. Wie in Abb. 7.10 zu sehen ist, ist in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ das Maximum um 155 cm^{-1} stark ausgeprägt, wird in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ bei derselben Frequenz schwächer und taucht dann wieder besonders stark in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ um 137 cm^{-1} auf. Um dieses Verhalten mit Unordnung erklären zu können, müsste diese also in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ besonders groß, in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ deutlich kleiner und in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ wieder viel größer sein. Dies ist schwer vorstellbar, zumal die Charakterisierung mittels Neutronenstreuung keinen Hinweis hierauf liefert [71]. Zudem ist in den Arbeiten von Basov *et al.* eine große Unordnung auch immer mit einem drastischen Abfall von T_c verknüpft, wohingegen die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ -Probe eine hohe kritische Temperatur von 95.5 K aufweist. Im Moment tendieren ich daher eher dazu, die 155 cm^{-1} und die 137 cm^{-1} -Struktur als verschiedene Phänomene anzusehen. Das Verhalten um 155 cm^{-1} in den beiden sauerstoffreichen Proben wollen wir tatsächlich maßgeblich auf den Einfluss der Kristallfeldanregungen zurückführen, wobei ein gewisser Unordnungsbeitrag aber nicht ausgeschlossen werden kann. Die 137 cm^{-1} -Struktur der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ -Probe hingegen könnte durchaus das Resultat einer intrinsischen Unordnung sein, ohne allerdings sagen zu können, ob diese Unordnung nun tatsächlich nur in den CuO_2 -Ebenen vorliegt, oder ob hierzu auch die CuO-Ketten beitragen. Diese Vorstellung wäre im Einklang mit den Resultaten der am ITP durchgeführten kalorischen Messungen an Nd123 durch Tutsch *et al.* [131], in denen in Nd123 eine raschere Unterdrückung des supraleitenden Kondensats verglichen mit Y123 gefunden wird: Liegt wirklich die von Basov *et al.* [128] prognostizierte Lokalisierung der Ladungsträger aufgrund von Unordnung vor, so nehmen diese nicht an der Bildung von Cooper-Paaren teil und das supraleitende Kondensat wird stärker unterdrückt als in einem System ohne oder mit nur geringer Unordnung.

Abschließend sollte noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass ein wichtiger Punkt bei all den oben aufgeführten Interpretationen zur Erklärung des spektralen Verhaltens für Frequenzen $< 300 \text{ cm}^{-1}$ ist, dass unabhängig vom Modell, das nun letztendlich zur Erklärung herangezogen wird, der spektrale Verlauf *oberhalb* von 300 cm^{-1} nicht beeinflusst wird. Dies ist z. B. auf eindeutige Art und Weise in den Spektren der geordneten und ungeordneten Systeme in den Referenzen [128] und [129] zu sehen, wo der spektrale Verlauf trotz der zum Teil beträchtlichen Unterschiede im niederfrequenten Bereich für $\omega > 300 \text{ cm}^{-1}$ praktisch unverändert bleibt. Insbesondere werden durch eine mögliche Lokalisierung keine neuen Strukturen in diesem Frequenzbereich erzeugt, was essentiell ist für die nachfolgende Diskussion der spektralen Eigenschaften von Nd123 für $350 \leq \omega \leq 650 \text{ cm}^{-1}$.

Spektralbereich $> 300 \text{ cm}^{-1}$: Das Augenmerk soll also nun für den Rest des Kapitels den spektralen Eigenschaften in diesem Frequenzbereich gelten. Hier bildet sich in den Reflektivitätsspektren mit sinkendem Sauerstoffgehalt um 450 cm^{-1} eine Stufe aus, die mit fallender Temperatur deutlicher wird. In der optischen Leitfähigkeit werden zumindest für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,74}$ aus den Stufen Minima, die sich ebenfalls mit fallender Temperatur verstärken. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,99}$ zeigt ein leicht unterschiedliches Verhalten: Hier ist in der Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand um 450 cm^{-1} ein Maximum zu erkennen, das zwar ebenfalls mit sinkender Temperatur verschwindet, ein Minimum ist bei $T = 10 \text{ K}$ jedoch höchstens ansatzweise vorhanden. Betrachtet man $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,74}$, so sieht man, dass das Minimum mit abnehmendem Sauerstoffgehalt offenbar etwas breiter wird. Ausgehend von der Kurve bei 100 K erstreckt es sich in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ etwa von $400 - 450 \text{ cm}^{-1}$, in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,74}$ von $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich zeigen die Leitfähigkeitsspektren der beiden Proben mit dem höchsten Sauerstoffgehalt noch ein ungewöhnliches Verhalten um 560 cm^{-1} , wo die Resonanzfrequenz einer der $\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$ -Moden liegt. Dieses besteht darin, dass sich an der Stelle der Resonanzfrequenz des Phonons mit fallender Temperatur nicht wie gewohnt ein Maximum entwickelt, sondern ebenfalls ein Minimum.

Wie in Kapitel 5.2 erläutert, wurden vergleichbare Beobachtungen auch an einer Reihe von anderen Hochtemperatursupraleitern gemacht, wie z. B. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ oder auch $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, allerdings sämtlich in einer Messgeometrie, die äquivalent ist zu der, in der auch die Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,99}$ aufgenommen wurden: Die Messungen erfolgten an ab-Flächen, wobei das Licht in c-Richtung eingestrahlt wurde, d. h. der Wellenvektor \mathbf{k} des Lichts war parallel zur c-Achse (Geometrie 1). Spektren, in denen die optischen Eigenschaften entlang der ab-Richtung an (ab,c)-Flächen aufgenommen wurden ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, Geometrie 2), zeigten diese Minima oder „Antiresonanzen“ jedoch offenbar nicht [89, und darin enthaltene Referenzen]. Ein Vergleich der c-Achsen Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon^c)$ mit

der optischen Leitfähigkeit σ_1^{ab} gemessen in Geometrie 1 ergab dabei in Ref. [89], dass die Maxima der Verlustfunktion mit den Minima in der Leitfähigkeit übereinstimmen.* Aus dieser Übereinstimmung und dem Fehlen der Minima in σ_1^{ab} -Spektren gemessen in Geometrie 2 wurde geschlossen, dass die Minima auf eine Kopplung des elektronischen Kontinuums an c-Achsen-polarisierte, durch den \mathbf{k} -Vektor des Lichts angeregte longitudinal optische Phononen (LO_c) zurückzuführen sind, da eine solche Kopplung nur in Geometrie 1 erlaubt ist, in Geometrie 2 jedoch nicht. Aus demselben Grund wurde eine in dieser Geometrie erlaubte Kopplung an LO_b -Phononen als schwach oder vernachlässigbar angesehen.

In gewisser Weise widerspricht dies den an $NdBa_2Cu_3O_y$ gewonnenen Ergebnissen: Während die Probe mit $y = 6.99$ in Geometrie 1 gemessen wurde und die so erzielten Ergebnisse somit konform mit Ref. [89] sind, wurden die Spektren der beiden anderen Proben in Geometrie 2 bestimmt. Nach obiger Argumentation dürften in dieser Orientierung keine Minima zu beobachten sein, da hier nur eine Kopplung an longitudinale Moden in a- bzw. b-Richtung erlaubt ist. Da in der Tat aber Minima beobachtet werden, gibt es nun zwei mögliche Schlussfolgerungen: Entweder ist obige Interpretation der Kopplung des Elektronensystems an longitudinale Moden falsch oder eine solche Kopplung ist in Nd123 stärker ausgebildet als z. B. in Y123 und umfasst hier auch longitudinale Moden, die in ab-Richtung polarisiert sind. Um diese zu überprüfen, wurde für $NdBa_2Cu_3O_{6.96}$ und $NdBa_2Cu_3O_{6.74}$ die Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon^{ab})$ in ab-Richtung berechnet und in Abb. 7.11 mit den von Abb. 7.10 übernommenen Leitfähigkeiten verglichen.* Es zeigt sich, dass die Minima in den Leitfähigkeitsspektren tatsächlich an den Stellen auftreten, an denen die Verlustfunktionen Maxima vorweisen. Es ist daher durchaus möglich, dass in Nd123 anders als in Y123 tatsächlich eine nicht zu vernachlässigende Ankopplung von longitudinal optischen Moden in ab-Richtung an das elektronische Kontinuum in diese Richtung vorliegt, die zu den beobachteten Antiresonanzen führt. Es sei allerdings dahingestellt, ob es sich bei diesen longitudinalen Moden tatsächlich um Phononen handelt oder eher um Anregungen elektronischer Natur.

Es sieht also danach aus, dass die Ladungsträger in diesem System stark mit Anregungen welcher Art auch immer wechselwirken bzw. Streuprozesse durchführen. Eine geeignete Größe zur Untersuchung dieser Vorgänge sollte somit die frequenz-

*Die Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ hat Maxima an den Stellen longitudinaler Eigenfrequenzen und beschreibt den Energieverlust, den ein Teilchen beim Durchqueren eines Festkörpers erfährt [34].

*Bei der Berechnung der Verlustfunktionen wurde von den dielektrischen Funktionen ein Drude-Beitrag abgezogen, um die Effekte zu verdeutlichen. Hierzu wurden die Werte verwendet, die aus der im Rahmen der Kramers-Kronig-Transformation durchgeführten niederfrequenten Extrapolation der Reflektivitätsdaten stammen. Es sei darauf hingewiesen, dass die im Text besprochenen Strukturen auch schon vor der Korrektur vorhanden sind und keine Artefakte darstellen, die aus dieser Korrektur resultieren.

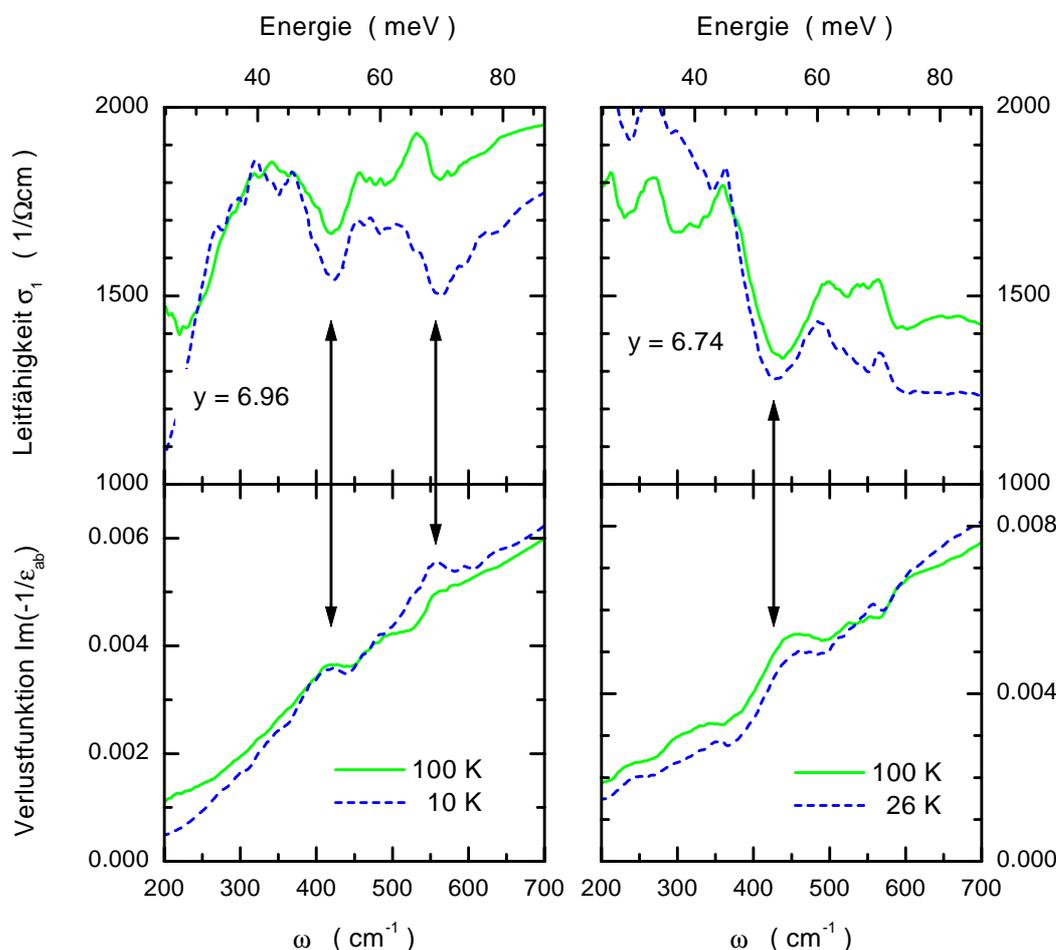


Abbildung 7.11: *Optische Leitfähigkeit von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ verglichen mit der Verlustfunktion in ab-Richtung $\text{Im}(-1/\epsilon_{ab})$ für $y = 6.96$ (linke Reihe) und $y = 6.74$ (rechte Reihe). Wie mit den Pfeilen angedeutet, fallen die ungewöhnlichen Minima in der optischen Leitfähigkeit mit den Maxima in der Verlustfunktion zusammen und sind deswegen möglicherweise auf eine Kopplung des elektronischen Untergrundes an longitudinal optische Moden zurückzuführen.*

abhängige Streurrate $\Gamma_{ab}(\omega)$ sein, die im Rahmen des generalisierten Drude-Modells aus dem Real- und Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit berechnet wurden (vgl. Abschnitt 2.5.2). Die Streurrate ist in Abb. 7.12 für alle drei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Proben für drei ausgewählte Temperaturen dargestellt, wobei die Nebenbilder jeweils noch einmal das 100-K-Spektrum in einem größeren Frequenzbereich bis 3000 cm^{-1} zeigen. Für Frequenzen oberhalb von 1000 cm^{-1} zeigen die Spektren den in den HTSL

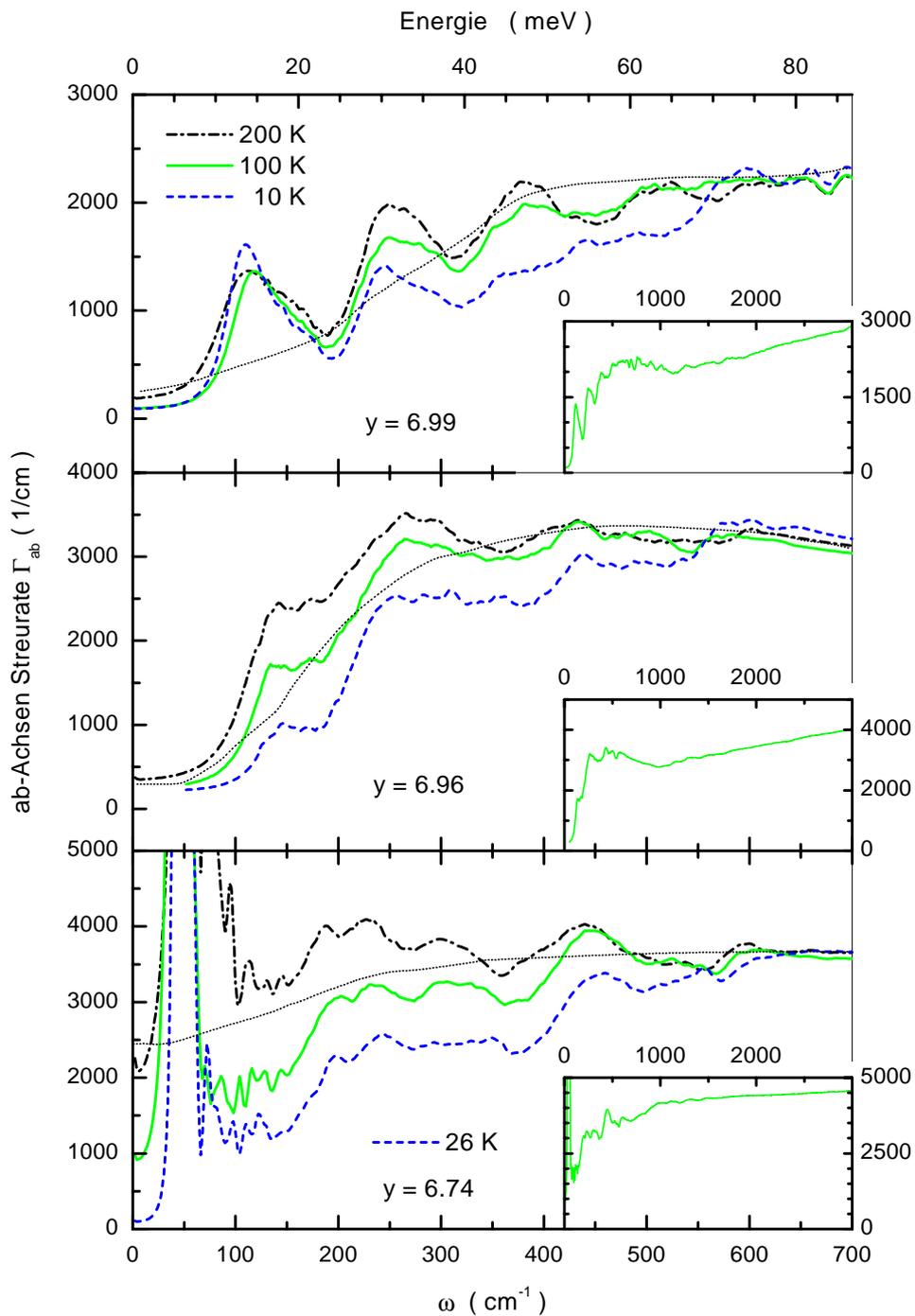


Abbildung 7.12: Frequenzabhängige Streureate von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in ab -Richtung. Die Bedeutung der dünnen gepunkteten Linie ist im Text beschrieben; die Nebenbilder geben die Streureate für $T = 100\text{ K}$ in einem größeren Frequenzbereich an.

in diesem Frequenzbereich normalerweise beobachteten linearen Verlauf mit der Frequenz [11, 39, 42, 117, 132, 133]. Unterhalb von 1000 cm^{-1} weicht die Streurrate von diesem linearen Verhalten ab, wobei sie in den beiden sauerstoffreichen Kristallen sogar wieder leicht ansteigt, gefolgt von einem starken Abfall im Frequenzbereich $\omega < 500 \text{ cm}^{-1}$; im Falle von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ erfolgt dieser Abfall bereits bei 1000 cm^{-1} . Im supraleitenden Zustand findet schließlich eine weitere Unterdrückung der Streurrate unterhalb einer Frequenz von 600 cm^{-1} statt.

Die Ursache dieses Verlaufs der Streurrate für Frequenzen $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ kann für die untersuchten Proben nicht eindeutig geklärt werden, da es sich um verzwilligte Kristalle handelt, d. h. die in Abb. 7.12 aufgetragene Streurrate stellt ein Gemisch aus der Streurrate in den CuO_2 -Ebenen und in den CuO -Ketten dar. Allerdings geben Untersuchungen verschiedener anderer Gruppen gewisse Hinweise: So zeigen optische Messungen an unverzwilligtem Y123 [39] bzw. an Material ohne CuO -Ketten [133], dass die mit den CuO_2 -Ebenen verknüpfte Streurrate in optimal dotierten Proben oberhalb von T_c auch für niedrige Frequenzen linear verläuft und im supraleitenden Zustand unterdrückt wird. In der unterdotierten Phase findet diese Unterdrückung jedoch bereits im normalleitenden Zustand unterhalb einer Temperatur T^* statt, wobei sowohl die Frequenz ω_g , unterhalb der die Unterdrückung stattfindet, als auch T^* offenbar nach neuesten Ergebnissen an $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ mit T_c skalieren und ω_g mit der Pseudoenergielücke in Verbindung gebracht wird [132]. Optische Messungen von Wang *et al.* [117] an entzwilligtem Y123 zeigen jedoch, dass auch die Streurrate, die mit der b-Achse verknüpft ist und die Beiträge der CuO -Ketten enthält, zu niedrigeren Frequenzen hin unterdrückt wird, mit einem Verlauf $\sim \omega^2$. Ein Vergleich mit diesen Ergebnissen lässt darauf schließen, dass in den Nd123-Proben vermutlich Letzteres die Ursache für die Abweichungen von $\Gamma_{ab}(\omega)$ vom linearen Verhalten ist. Die endgültige Bestätigung hierfür kann aber nur an zwillingsfreien Proben gewonnen werden.

Zu diesem generellen Verhalten von $\Gamma_{ab}(\omega)$ kommt für Nd123 eine Feinstruktur hinzu, die die Interpretation der Spektren erschwert. Um es für den Leser etwas einfacher zu machen, wurde deshalb für jede Probe ein Verlauf eingezeichnet, wie das Spektrum ohne die Feinstruktur aussehen könnte (dünne gepunktete Linie). Dieser angenommene Verlauf gilt jeweils für $T = 200 \text{ K}$ und wurde unter anderem durch die Ergebnisse von Liu *et al.* [42] an verzwilligten Y123-Einkristallen motiviert. Im Folgenden wird auf die Abweichungen der Nd123-Spektren von diesem idealisierten Verlauf im Bereich $350 - 500 \text{ cm}^{-1}$ eingegangen; auf eine Diskussion der Abweichungen für alle übrigen Frequenzen wird hingegen verzichtet, da deren mögliche Ursachen bereits oben anhand der Reflektivitäts- und Leitfähigkeitsspektren behandelt wurden. Legt man den idealisierten Verlauf der gepunkteten 200-K-Kurve zugrunde, so sieht es so aus, als ob es um 450 cm^{-1} ein Minimum in der Streurrate gibt. Dieses verschwindet mit sinkender Temperatur und bei $T = 10 \text{ K}$ deutet

sich sogar ein ganz schwaches Maximum an. Offenbar nehmen also in diesem Energiebereich die Streuprozesse mit fallender Temperatur zu. Ein ähnliches Verhalten ist um 550 cm^{-1} zu erkennen. In $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ ist um 450 cm^{-1} bei 200 K kein Minimum mehr zu erkennen, allerdings bildet sich auch hier an dieser Stelle mit fallender Temperatur ein Maximum aus, das sich etwa auf den Bereich $405 - 460\text{ cm}^{-1}$ erstreckt. In $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ schließlich kann bei derselben Frequenz auch bei 200 K ein Maximum beobachtet werden, das sich zu tiefen Temperaturen hin verstärkt und deutlich breiter ist als in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$; es beginnt zwar ebenfalls bei 400 cm^{-1} , reicht aber bis etwa 500 cm^{-1} . Zusätzlich deutet sich in diesem Material um 360 cm^{-1} ein Minimum an.

Vergleicht man das gerade eben beschriebenen Verhalten mit dem Verhalten der Anomalien in den c -Achsen-Spektren, so findet man große Ähnlichkeiten sowohl was den Frequenzbereich als auch was die Temperaturabhängigkeit betrifft. Es kann also spekuliert werden, dass beides dieselbe Ursache hat. Hierauf gehen wir im nächsten Kapitel ein.

7.3 Zusammenfassung

Die optischen Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ zeigen sowohl für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ als auch $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ größtenteils ein Verhalten, das dem von Y123-Proben mit einem niedrigeren Sauerstoffgehalt entspricht, was zu der Schlussfolgerung führt, dass Nd123 bei gleichem Sauerstoffgehalt eine niedrigere Ladungsträgerkonzentration aufweist als Y123. Dabei ergibt sich, dass die Sauerstoffkonzentrationen, die jeweils gewählt werden müssen, um für Nd123 und Y123 ähnliche Spektren zu erhalten, sehr gut mit denen übereinstimmen, die man erhält, wenn man einen Vergleich der mittleren CuO-Kettenlänge in beiden Systemen macht. Für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ besteht dabei im supraleitenden Zustand das gemeinsame Verhalten für Proben hoher Ladungsträgerkonzentration z. B. im Vorhandensein eines Josephson-Plasmas und einem „Überschwingen“ der optischen Leitfähigkeit über die Spektren im normalleitenden Zustand für Frequenzen im Mittleren Infrarot. Weitere Gemeinsamkeiten finden sich für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, wo die Spektren wiederum im MIR einen sehr ähnlichen Verlauf ergeben, wenn man von Beiträgen absieht, die auf die CuO-Ketten zurückzuführen sind.

Neben den Gemeinsamkeiten gibt es allerdings auch Unterschiede zwischen beiden Systemen. An erster Stelle ist hier eine Struktur zu nennen, die sich in den c -Achsen-Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ um 450 cm^{-1} ausbildet und die in einer bezüglich der Ladungsträgerkonzentration äquivalenten Y123-Probe nicht beobachtet wird. Im Unterschied zu dem in unterdotiertem Y123 in diesem Frequenzbereich beobachteten Absorptionsband entsteht die Struktur schon bei hohen Temperaturen und zeigt unterhalb von T_c eine weniger drastische Änderung. Die Natur dieser

Struktur ist noch ungeklärt, wobei manches darauf hindeutet, dass es sich um Phononenmoden handelt, die durch Defekte hervorgerufen werden.

Verlässt man $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ und geht über zu $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$, so sieht man, dass diese Probe sich nahezu identisch wie eine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ -Referenzprobe verhält: Ein Absorptionsband entwickelt sich bei tiefen Temperaturen und ist begleitet von einer starken Anomalie des O(2)-O(3)-Phonons.

In der Orientierung $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ können für Frequenzen $< 300 \text{ cm}^{-1}$ mehrere Strukturen beobachtet werden, die größtenteils auf nicht abgeschirmte Phononen und den in diesem System vorhandenen Kristallfeldanregungen zurückzuführen sind. Überdies zeigt die Probe mit $y = 6.74$ um 137 cm^{-1} in den optischen Spektren eine Struktur, die möglicherweise von einer im Material vorhandenen Unordnung hervorgerufen wird. Um 450 cm^{-1} ist in allen untersuchten Proben eine Stufe in der Reflektivität zu erkennen, die in der optischen Leitfähigkeit ein Minimum und in der frequenzabhängigen Streurrate ein Maximum ergibt. Insbesondere Letzteres spricht dafür, dass das Elektronensystem in diesem Energiebereich stark mit anderen Anregungen wechselwirkt. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Streurrate ergibt, dass die Streuprozesse mit sinkender Temperatur zunehmen.

Ausgehend von den Ähnlichkeiten in der Temperaturabhängigkeit und dem nahezu identischen Frequenzbereich, in dem die Anomalien für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ beobachtet werden, ist zu vermuten, dass die Ursache für beide Anomalien dieselbe ist.

Kapitel 8

Interpretation

In diesem Kapitel werden zwei Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe versucht wird, einen Teil der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Anomalien in den optischen Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bzw. deren Unterdrückung in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ zu erklären. Hierbei handelt es sich zum einen um das Bilayer-Plasmon-Modell, das von Grüninger et al. vorgestellt und von Munzar et al. erweitert wurde, zum anderen um ein Spin-Wechselwirkungsbild, das wir als Alternative hierzu vorschlagen. Letzteres interpretiert die Anomalien als das Resultat einer Wechselwirkung des Elektronensystems mit im Material auftretenden kurzreichweitigen Spin-Anregungen, den sogenannten antiferromagnetischen Korrelationen.

8.1 Das Bilayer-Plasmon-Modell

Wie erwähnt, wurde das Bilayer-Plasmon-Modell von Grüninger *et al.* [101, 102] bzw. van der Marel und Tsvetkov [103] entwickelt und von Munzar *et al.* [104, 105] erweitert. Es dient einzig dazu, das Absorptionsband, das sich in den c-Achsen-Spektren von HTSL entwickelt, zu erklären, versucht also nicht, einen Zusammenhang dieser Anomalie mit den Anomalien in den ab-Spektren herzustellen. Die Erweiterung von Munzar *et al.* berücksichtigt überdies den Effekt lokaler elektrischer Felder auf Phononenmoden, im Speziellen auf die O(2)-O(3)-Biegemode, wodurch es möglich ist, die Anomalien dieser Moden im Rahmen des Bilayer-Modells quantitativ zu erfassen.

Ausgangspunkt der Überlegungen von Grüninger und van der Marel ist die Schichtstruktur der HTSL und der daraus resultierenden, zum Teil beträchtlichen Anisotropie der Materialien. Hinzu kommt die Tatsache, dass das Absorptionsband bisher ausschließlich in HTSL mit mindestens zwei CuO_2 -Ebenen gefunden wurde. In Zwei- und Mehrschichtmaterialien liegt die Situation vor, dass sich das Material im Prinzip aus Stapeln von CuO_2 -Ebenen zusammensetzt, die untereinander

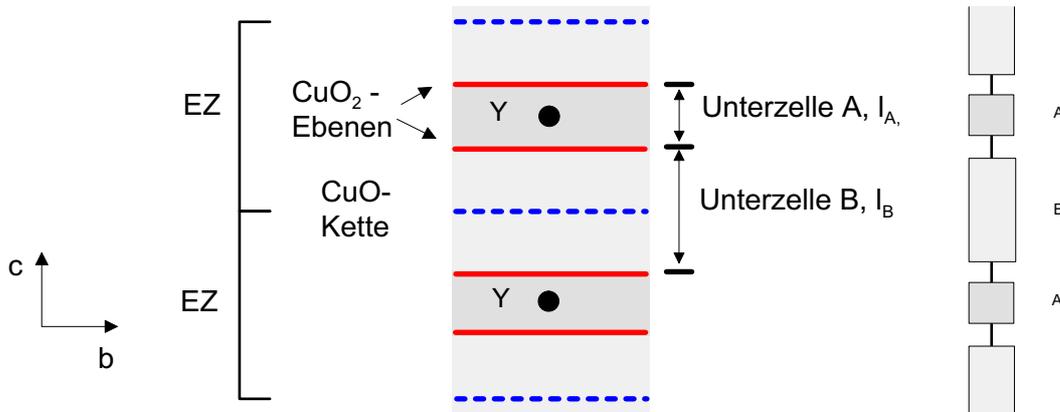


Abbildung 8.1: Unterteilung zweier *Y123*-Einheitszellen (*EZ*) in die Unterzellen *A* und *B* nach dem *Bilayer-Plasmon-Modell* von Grüninger et al. [101], wobei l_A und l_B die räumliche Ausdehnung der Unterzellen in *c*-Richtung bezeichnen. Die durchgezogenen horizontalen Linien stellen die *CuO₂*-Ebenen dar, die gestrichelten die *CuO*-Ketten. Die *BaO*-Schichten, die sich jeweils zwischen einer Kette und einer Ebene befinden, wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

abwechselnd stärker und schwächer gekoppelt sind. Um diesem Bild Rechnung zu tragen, wurde von den Autoren die Einheitszelle von *Y123* in zwei Unterzellen unterteilt, wie anhand von Abb. 8.1 erläutert wird. Gezeigt wird ein Schnitt entlang der *c*-Achse von zwei stilisierten Einheitszellen (*EZ*), die abwechselnd in die Unterzellen *A* und *B* aufgeteilt werden. Die *A*-Unterzellen umfassen dabei jeweils eine *CuO₂*-Doppelschicht („bilayer“) mit dem dazwischen eingeschlossenen *Y*-Ion. Die Unterzellen *B* sind die Bereiche zwischen den Doppelschichten, die sich von einer *CuO₂*-Ebene in einer Elementarzelle über eine *CuO*-Kette bis zu der nächsten *CuO₂*-Ebene in der benachbarten Elementarzelle erstrecken. Die räumliche Ausdehnung der Unterzellen in *c*-Richtung ist durch die Längen l_A und l_B beschrieben, wobei $l_A + l_B = l_c$ mit l_c als Länge der Elementarzelle in *c*-Richtung gilt.

Essentiell ist in diesem Modell, dass sich die Ladungsträger entlang der *c*-Richtung nicht frei bewegen können, sondern auf die *CuO₂*-Ebenen beschränkt sind. Im normalleitenden Zustand entspricht dies der Bedingung, dass ihre freie Weglänge in *c*-Richtung kleiner ist als die jeweiligen Abstände l_A und l_B . Im supraleitenden Zustand gilt dasselbe für die *c*-Achsen Kohärenzlänge ξ_c . Insbesondere bedeutet diese Annahme, dass die Bewegung der Elektronen selbst zwischen den *CuO₂*-Doppelschichten inkohärent ist, was eine sehr starke Einschränkung ist.

Sind diese Bedingungen jedoch erfüllt, so kann zum einen die Impedanz in *c*-Achsen-Richtung ρ_c als Reihenschaltung der Impedanzen ρ_A und ρ_B der Einzelzel-

len beschrieben werden, wie in Abb. 8.1 angedeutet wird. Zum anderen können den Zellen entsprechend ihrer Ladungsträgerkonzentration zwei unterschiedliche Plasmafrequenzen $\omega_{P,A}$ und $\omega_{P,B}$ zugeordnet werden. Berücksichtigt man zunächst nur das Elektronensystem und setzt für die Unterzellen jeweils eine dielektrische Funktion in Drude-Form an, so erhält man für die c -Achsen-Impedanz $\rho_c(\omega)$ folgenden Ausdruck:

$$\rho_c(\omega) = \frac{i\omega}{2\pi c\epsilon_0} \left(\frac{l_A}{l_c} \frac{1}{1 - \frac{\omega_{P,A}^2}{\omega^2 + i\Gamma_A\omega}} + \frac{l_B}{l_c} \frac{1}{1 - \frac{\omega_{P,B}^2}{\omega^2 + i\Gamma_B\omega}} \right) \quad (8.1)$$

Eine genauere Untersuchung dieses Ausdrucks ergibt, dass durch die Reihenschaltung eine neue transversale Mode entsteht, die nicht auftaucht, wenn die Leitfähigkeiten addiert werden würden, sprich eine Parallelschaltung vorläge. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn der Transport entlang der c -Achse nicht wie oben beschrieben inkohärent, sondern kohärent erfolgt, d. h. der Einschluss der Ladungsträger in die CuO_2 -Ebenen aufgehoben ist. Als anschauliche Vorstellung der so entstandenen neuen Mode wurde vorgeschlagen, sie als eine gegenphasige Schwingung der beiden Plasmonen in den Unterzellen zu betrachten, wobei diese Anregung aufgrund ihres transversalen Charakters in der optischen Leitfähigkeit beobachtet werden kann.

In den bisherigen Überlegungen wurden weder die Veränderungen der dielektrischen Funktion beim Eintritt in die supraleitende Phase noch die Beiträge von Phononen berücksichtigt. Tut man dies, so muss der Ausdruck 8.1 durch eine allgemeinere Formel ersetzt werden:

$$\rho_c(\omega) = \sum_i \frac{l_i/l_c}{\sigma_i + \sigma_L - i2\pi c\epsilon_0\omega} \quad , \quad i = A, B \quad (8.2)$$

$$\sigma_i(\omega) = \frac{i\omega_{s,i}^2}{\omega} + \frac{i\omega_{n,i}^2}{\omega + i\Gamma_i} \quad (8.3)$$

wobei in σ_L die Beiträge zusätzlicher Lorentz-Oszillatoren wie z. B. Phononen enthalten sind. Die σ_i beschreiben die elektronischen Leitfähigkeiten mit $\omega_{s,i}$ und $\omega_{n,i}$ als den Plasmafrequenzen der supraleitenden und der normalleitenden Ladungsträger.

Aufbauend auf dieses grundlegende Modell, besteht die Erweiterung von Munzar *et al.* darin, dass das elektrische Feld in der Probe nicht als homogen angenommen wird, sondern dass noch zusätzlich lokale Korrekturen berücksichtigt werden. Diese lokalen Felder wirken auf die Ionen, die an den Phononenmoden beteiligt sind und eine Variation der Felder führt in diesem Bild zu den beobachteten Phononanomalien, die damit quantitativ beschrieben werden können. Ein Beispiel für solche lokalen Felder ist in Abb. 8.2 dargestellt, das Ref. [104] entnommen wurde. Die hier eingezeichneten lokalen Felder sind dabei diejenigen, die auf die Sauerstoff-

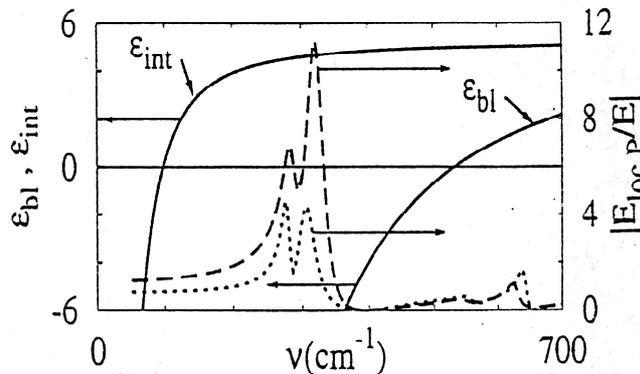


Abbildung 8.2: Dielektrische Funktion innerhalb (ϵ_{int} , Unterzelle A) und zwischen den Doppelschichten (ϵ_{bl} , Unterzelle B) nach Ref. [104]. Die Doppelstrukturen sind die lokalen elektrischen Felder $E_{loc}P$, die auf die Sauerstoffionen in den CuO_2 -Ebenen wirken, bei Raumtemperatur (gestrichelt) und bei 4 K (gepunktet).

fatome der CuO_2 -Ebenen wirken; berechnet wurden sie für Raumtemperatur und für eine Temperatur im supraleitenden Zustand. Beim Eintritt in die supraleitende Phase werden die lokalen Felder offenbar stark verringert, was sich in einer starken Renormalisierung der Phononenparameter äußert und so zu den beobachteten Frequenzverschiebungen bzw. Veränderungen im spektralen Gewicht führt.

Dieses Modell klingt sehr vielversprechend, allerdings war es im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr möglich, versuchsweise eine numerische Anpassung an die Daten der Nd123-Proben vorzunehmen. Die einzigen bisher veröffentlichten numerischen Anpassungen stammen daher von Grüninger *et al.* bzw. Munzar *et al.* für das System Y123 und um zu zeigen, dass sich in diesem Fall die gemessenen Daten offenbar sehr gut durch das Modell beschreiben lassen, sollen die Abbildungen 8.3 und 8.4 dienen. Hier wurden zwei Beispiele von numerischen Anpassungen von Ref. [104] für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.55}$ und von Ref. [101] für hochdotiertes Y123 übernommen; die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten ist exzellent. Gehen wir noch etwas näher auf Abb. 8.4 ein: Wie aus den Formeln (8.1) und (8.3) ersichtlich, ist die Lage des Absorptionsbandes abhängig von der Ladungsträgerkonzentration in den Unterzellen, was die Dotierungsabhängigkeit des Bandes erklärt. Nach der Interpretation von Grüninger *et al.* wird daher das Absorptionsband — die gegenphasige Schwingung der Plasmonen in diesem Bild — nicht nur in unterdotierten Proben, sondern auch in optimal und überdotierten beobachtet, was in Abb. 8.4 versucht wird zu demonstrieren. Danach liegt diese Mode bei Proben mit hohem Sauerstoffgehalt bei Frequenzen zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} , ist aufgrund des höheren Absolutwertes von σ_1 deutlich breiter und manifestiert sich in einem Überschwingen der Leitfähigkeit im supraleitenden Zustand über die Spektren im normalleitenden. Mit sinkender Ladungsträgerkonzentration wird erwartet, dass die Mode zu niedrigeren Frequenzen wandert und schärfer wird, bis sie schließlich in stark unterdotierten Proben um 450 cm^{-1} erscheint.

Dies ist nun ein allerdings ein Punkt, der diskussionswürdig ist. Ruft man sich

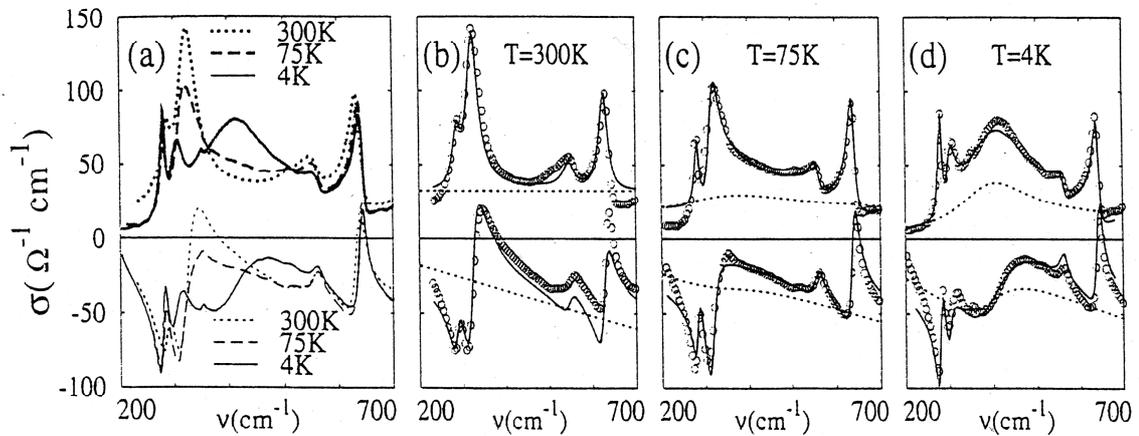


Abbildung 8.3: Numerische Anpassung von σ_1 und σ_2 einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.55}$ -Probe nach Munzar et al. [104]. Die obere Reihe gibt σ_1 wieder, die untere σ_2 . Bild a) zeigt die Messwerte für drei verschiedene Temperaturen, in b) - d) wird ein Vergleich dieser Daten (Kreise) mit den Ergebnissen der numerischen Anpassung nach dem erweiterten Bilayer-Modell (Linien) durchgeführt.

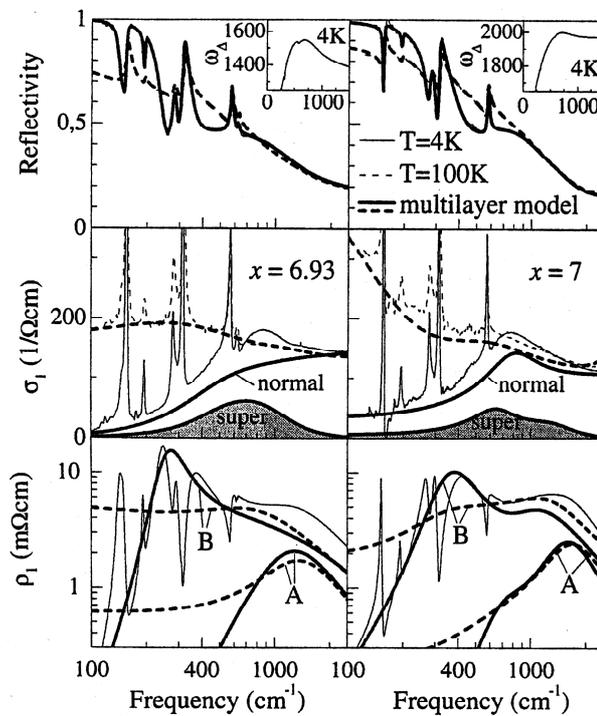


Abbildung 8.4: Beispiel für eine numerische Anpassung optischer Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6.93$ (linke Spalte) und $x = 7.0$ (rechts) nach dem Bilayer-Modell [101]. Die dicken Linien sind jeweils das Resultat der Anpassung, die dünnen stellen die Messwerte dar. In den Spektren von σ_1 sind die Beiträge der normal- und der supraleitenden Ladungsträger getrennt eingetragen, in den Schaubildern der Impedanzen ρ_1 die Anteile der Unterelemente A und B.

noch einmal Abb. 7.3 von S. 79 ins Gedächtnis, wo die optische c -Achsen-Leitfähigkeit der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe mit derjenigen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ verglichen wird, so wird man sich erinnern, dass beide Proben im Frequenzbereich 1000 – 1600 cm^{-1} im supraleitenden Zustand ein Überschwingen der Leitfähigkeit über die Spektren im normalleitenden Zustand zeigen. Dies ist dasselbe Verhalten wie das der Spektren in Abb. 8.4, und entspricht im Bilayer-Modell der gegenphasigen Plasmonschwingung. Ein mögliches Problem liegt auf der Hand, wenn man die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Spektren betrachtet, in denen *zusätzlich* die Struktur um 450 cm^{-1} vorhanden ist. Nimmt man an, dass diese Struktur tatsächlich mit dem Absorptionsband identisch ist, so liegt hier naturgemäß eine Inkonsistenz mit der Vorstellung vor, dass das Absorptionsband um 450 cm^{-1} in unterdotiertem Y123 dieselbe Mode ist wie das Überschwingen in hochdotierten Proben um 1000 cm^{-1} . Solange die Natur der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Struktur jedoch nicht eindeutig geklärt ist, kann zumindest anhand der Spektren der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ -Probe die Interpretation von Grüninger *et al.* nicht mit letzter Konsequenz ausgeschlossen werden. Andererseits zeigen offenbar auch bislang unveröffentlichte Messungen von Bernhard [121] an mäßig unterdotiertem Y123, dass möglicherweise tatsächlich das Absorptionsband und das Überschwingen der Leitfähigkeit nebeneinander her existieren; Letzteres müsste somit auf andere Ursache zurückgeführt werden. Die Gültigkeit der Interpretation von Grüninger *et al.* [101] bezüglich der Äquivalenz beider Moden darf also zumindest angezweifelt werden, vor allem wenn man bedenkt, dass die Annahme eines inkohärenten Transports zwischen den CuO_2 -Ebenen mit wachsender Ladungsträgerkonzentration sicher immer fragwürdiger wird. Andererseits stellt jedoch selbst ein eventueller Zusammenbruch dieses Modells für optimal und überdotierte Proben seine Anwendbarkeit auf unterdotierte Proben nicht notwendigerweise in Frage.

Auf die Ursache des Verschwindens dieser Mode in Zn-substituiertem Y123 wird in den oben zitierten Arbeiten nicht im Detail eingegangen, ein Argument ist aber auf jeden Fall, dass zum einen die von den Zn^{2+} -Ionen hervorgerufene erhöhte Streurrate dazu führt, dass die Mode unbeobachtbar breit wird, zum anderen, dass das supraleitende Kondensat zerstört wird, das ja in diesem Modell die Ausbildung der Mode unterstützt.

8.2 Spin-Wechselwirkungsbild

In diesem Bild wird der Versuch unternommen, die beobachteten Anomalien in den optischen Spektren dadurch zu erklären, dass es eine Wechselwirkung zwischen den durch das elektromagnetische Feld angeregten Ladungsträgern und Spinanregungen im Material gibt. Hierzu ist es notwendig, zunächst die Spinanregungen vorzustellen, was im nächsten Abschnitt geschehen wird.

8.2.1 Spinanregungen in Y123

Die in diesem Abschnitt besprochenen Eigenschaften von Spinanregungen stellen eine knappe und nur unvollständige Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Gruppen dar, wie sie durch inelastische Neutronenstreuung (INS) an Y123-Proben gewonnen wurden. Die Auswahl der wiedergegebenen Ergebnisse erfolgte im Hinblick auf ihre Relevanz für die weitere Interpretation; eine ausführliche Darstellung findet sich z. B. in den Übersichtsartikeln von Regnault *et al.* [134] und Bourges [135].

Antiferromagnetische Phase

Wie alle anderen physikalischen Eigenschaften sind auch die Spinordnung bzw. die Spinanregungen stark vom Dotierungsgrad der Proben abhängig. Beginnt man mit undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, so hat man es mit einer Substanz zu tun, die einen antiferromagnetisch geordneten Isolator darstellt. An der antiferromagnetischen Ordnung nehmen dabei nur die Cu^{2+} -Ionen in den CuO_2 -Ebenen teil, da die $\text{Cu}(1)$ -Ionen eine abgeschlossene 3d-Schale haben und damit kein magnetisches Moment besitzen. Die Art der Ordnung ist in Abb. 8.5 dargestellt: Die $\text{Cu}(2)$ -Spins liegen antiferromagnetisch angeordnet in den CuO_2 -Ebenen, weitere antiferromagnetische Kopplungen bestehen zwischen den benachbarten Ebenen einer CuO_2 -Doppelschicht und zwischen zwei CuO_2 -Ebenen über eine CuO -Kette hinweg, wodurch drei wesentliche Energieskalen in Form der Austauschwechselwirkungen J , J_b und J' definiert werden [134]. J beschreibt den Superaustausch zwischen den nächsten $\text{Cu}(2)$ -Nachbarn innerhalb einer CuO_2 -Ebene, J_b ist die Kopplungskonstante innerhalb

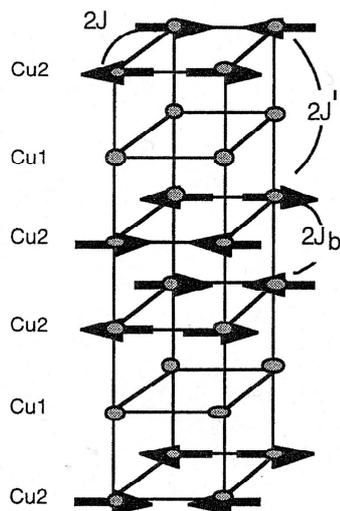


Abbildung 8.5: Antiferromagnetische Ordnung der $\text{Cu}(2)$ -Spins in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ nach Regnault *et al.* [134].

einer CuO_2 -Doppelschicht („intra-bilayer“) und J' diejenige zwischen zwei Doppelschichten („inter-bilayer“). J ist dabei mit etwa 101 meV am größten, die beiden anderen Energieskalen sind jeweils um zwei Größenordnungen niedriger: $J_b \approx 11$ meV, $J'/J \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Die Néel-Temperatur der antiferromagnetischen Ordnung ist ebenfalls dotierungsabhängig und wird mit zunehmendem Sauerstoffgehalt kleiner bis sie schließlich bei einem Sauerstoffgehalt von $y \approx 6.4$ verschwindet und für größere Sauerstoffkonzentrationen nicht mehr von einer antiferromagnetischen Phase mit einer langreichweitigen Ordnung gesprochen werden kann. In der antiferromagnetischen Phase sind die Anregungen wohldefiniert; es handelt sich dabei um Magnonen. Eine Besonderheit der Doppelschichtmaterialien, wie z. B. Y123, besteht im Vergleich mit Einschichtern darin, dass durch die intra-bilayer Austauschwechselwirkung J_b die Entartung zwischen Elektronenzuständen gerader und ungerader Symmetrie aufgehoben wird und man deswegen zwei optische (gerade) und zwei akustische (ungerade) Magnonenzweige definieren kann, die durch eine Energielücke getrennt sind. Letztere beträgt etwa 60 meV an der Stelle des Impulsvektors $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$,* welcher den Wellenvektor des antiferromagnetischen Zonenzentrums in den CuO_2 -Ebenen darstellt [136]. Als zusätzliche Konsequenz der Anisotropie erfolgt eine weitere Aufspaltung sowohl der optischen als auch der akustischen Paare in Moden, die in einer CuO_2 -Ebene verlaufen, und solche senkrecht dazu. Sowohl die akustischen als auch die optischen Magnonen wurden mittels INS für Y123 nachgewiesen [12, 136–138].

Spinanregungen bei $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$

Verlässt man die antiferromagnetische Phase und wendet sich der metallischen für Sauerstoffkonzentrationen $y > 6.4$ zu, so stellen die Spinanregungen keine Magnonen mehr dar, sondern können nur noch als kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen beschrieben werden. Wie schon die Magnonen, so sind auch die antiferromagnetischen Korrelationen in Y123 um den Impulsvektor $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ herum konzentriert, mit einer Kurvenform, die im Allgemeinen nicht Lorentz-artig ist [135]. In der metallischen Phase gibt es ebenfalls gerade und ungerade Anregungen, wobei die geraden eine Energie-Anregungslücke von etwa 53 meV zeigen, was zur Folge hatte, dass bis vor wenigen Jahren hauptsächlich die ungeraden Anregungen untersucht wurden. Da diese besonders stark um \mathbf{Q} herum auftreten, beschäftigte sich eine ganze Reihe von INS-Experimenten mit der Energie-, Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit der ungeraden Anregungen an diesem speziellen Punkt in der Brillouin-Zone [12, 13, 135, 139–145]. Zusammenfassend können die Ergebnisse anhand von Abb. 8.6 beschrieben werden, die dem Artikel von Bourges [135] entnom-

*Dies ist die Darstellung von \mathbf{Q} in Einheiten von a und b , den Gitterkonstanten der strukturellen Elementarzelle. Wird \mathbf{Q} in den reziproken Gittereinheiten $(H, K) = (2\pi q_x/a, 2\pi q_y/b)$ ausgedrückt, so beträgt sein Wert $(1/2, 1/2)$.

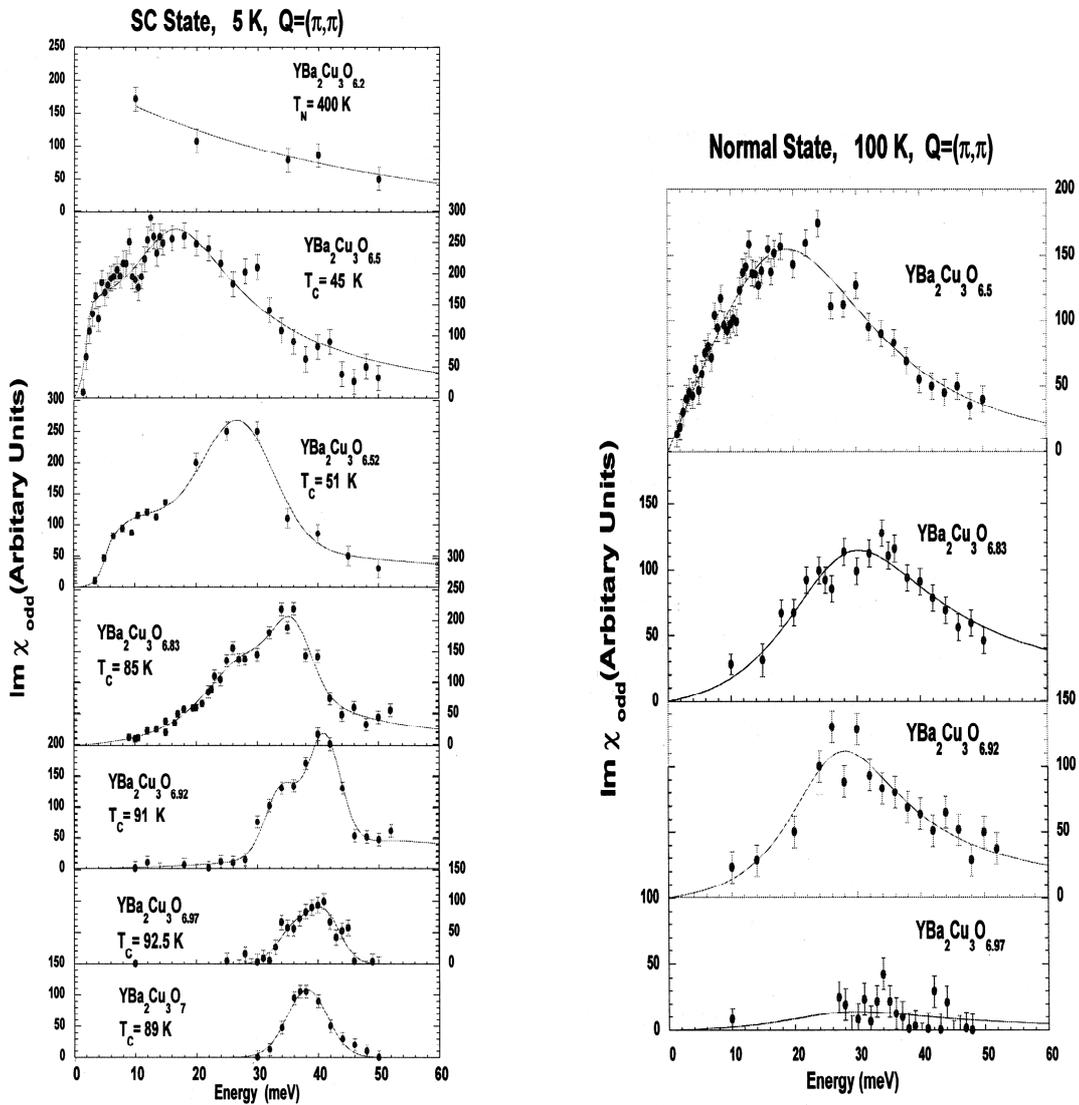


Abbildung 8.6: Imaginärteil der ungeraden dynamischen Spinsuszeptibilität am antiferromagnetischen Zentrum $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ von Y123 unterschiedlicher Dotierung für $T = 5 \text{ K}$ (supraleitender Zustand) und $T = 100 \text{ K}$ (normalleitend) nach Bourges [135]. Die Kurven sind zwar in willkürlichen Einheiten aufgetragen, allerdings wurden sie alle auf dieselbe Art und Weise normiert, so dass ein Vergleich der Absolutwerte möglich ist.

men wurde. Dargestellt ist die Dotierungsabhängigkeit des Imaginärteils $\chi''(\mathbf{Q}, \omega) = \text{Im}\chi(\mathbf{Q}, \omega)$ der dynamischen Suszeptibilität an der Stelle des Vektors \mathbf{Q} , wobei $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ die an diesem Punkt in der Brillouin-Zone möglichen Spinanregungen in

Abhängigkeit von der Energie beschreibt. Es zeigt sich, dass die Spinanregungen für überdotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ im supraleitenden Zustand auf eine Spitze („Peak“) um $E_r = 39$ meV herum reduziert sind, die im normalleitenden Zustand verschwindet. Das Entstehen dieses Peaks scheint also eindeutig mit der Supraleitung gekoppelt zu sein und er wird gewöhnlich als „magnetischer Resonanzpeak“ bezeichnet. Mit sinkender Dotierung verschiebt sich dieser Resonanzpeak zunächst zu einer etwas höheren Energie ($E_r = 41$ meV) in optimal dotierten Proben, wandert aber dann in unterdotierten Proben in Richtung niedriger Energien, wobei E_r mit T_c skaliert [135]. In unterdotierten Proben ist er nicht mehr so eindeutig zu erkennen wie in optimal- bzw. überdotierten, da sich das Anregungsspektrum drastisch ändert: Es besteht nicht mehr nur aus dem Resonanzpeak, sondern es kommt ein weiterer Beitrag hinzu, der sich sowohl im supra- wie auch insbesondere im normalleitenden Zustand über einen weiten Energiebereich erstreckt. Dass der Resonanzpeak trotzdem noch vorhanden ist, kann jedoch durch eine Differenzbildung der Anregungsspektren im normal- und supraleitenden Zustand nachgewiesen werden [143–145]. Nichtsdestotrotz nimmt seine Stärke mit sinkender Dotierung ab, während gleichzeitig das spektrale Gewicht der Anregungen abseits der Resonanz rasch zunimmt. Schließlich sollte noch erwähnt werden, dass sich im supraleitenden Zustand eine Lücke im Spinanregungsspektrum ausbildet, die im normalleitenden Zustand verschwindet. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ erstreckt sich diese Lücke bis etwa 30 meV, wird aber mit der Dotierung ebenfalls kleiner. In unterdotierten Proben manifestiert sie sich in der Regel in einer relativ scharfen Stufe in den Spektren für $T = 5$ K.

Abschließen soll diesen Abschnitt eine Bemerkung über den Einfluss von Verunreinigungen, im Speziellen Zink, auf die Spektren von $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$. Ein Blick auf Abb. 8.7, die aus der Veröffentlichung von Sidis *et al.* [146] stammt, zeigt, dass in der Zn-substituierten Probe offenbar im Energiebereich um 40 meV Spinanregungen wegfallen, wohingegen im niederenergetischen Bereich, in dem die Zn-freie Probe eine Anregungslücke hat, neue Anregungen entstehen. Diese sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die eingebauten Zn^{2+} -Ionen in ihrer Nachbarschaft die magnetische Struktur verändern und lokale magnetische Momente induzieren, worauf bereits in Kap. 4.1 hingewiesen wurde.

Lokale Spinsuszeptibilität $\chi''(\omega)$

Nachdem sich die bisherigen Betrachtungen ausschließlich auf die Anregungen bei \mathbf{Q} bezogen, wenden wir uns nun dem Spinanregungsspektrum $\chi''(\omega)$ zu, das aufgrund einer Integration über alle Impulsvektoren (q_x, q_y) der CuO_2 -Ebenen alle Beiträge der Brioullin-Zone enthält:

$$\chi''(\omega) = \frac{\int d^2q \chi''(\mathbf{q}, \omega)}{\int d^2q} \quad (8.4)$$

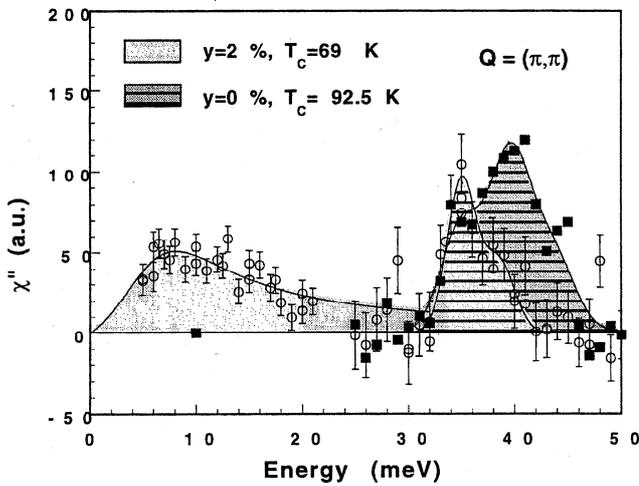


Abbildung 8.7: $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_3\text{O}_{6.97}$ bei $T = 10.5 \text{ K}$ nach Ref. [146]. Die Kurve der Zn-freien Probe ist dieselbe, wie die in Abb. 8.6 für diesen Sauerstoffgehalt dargestellte. Durch die Zn-Substitution wird in dem Energiebereich um 40 meV spektrales Gewicht entfernt, wohingegen im niederenergetischen Bereich, in dem die Zn-freie Probe eine Anregungslücke hat, neue Anregungen entstehen.

$\chi''(\omega)$ wird als lokale Suszeptibilität bezeichnet und erfährt in jüngerer Zeit in mehreren Veröffentlichungen eine verstärkte Aufmerksamkeit, wobei sich die Untersuchungen bisher allerdings hauptsächlich auf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -Proben mit einem Sauerstoffgehalt von $6.5 \leq y \leq 6.7$ beschränken [145, 147–149]. Als Beispiele für die Temperatur- und Energieabhängigkeit der lokalen Spinsuszeptibilität mögen die Abbildungen 8.8, 8.9 und 8.10 dienen, die aus den Referenzen [145, 147, 148] stammen. Im Unterschied zu den meisten im letzten Abschnitt zitierten Arbeiten werden in diesen jüngeren Arbeiten auch die Anregungen gerader Symmetrie untersucht, da der betrachtete Energiebereich zu Energien $> 50 \text{ meV}$ hin ausgedehnt wurde. Wie aus den Abbildungen 8.8 - 8.10 ersichtlich, weisen letztere bei allen Temperaturen eine Anregungslücke auf, oberhalb der sich ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Maximum ausbildet. Dieses Maximum verstärkt sich mit fallender Temperatur graduell, wobei zumindest nach den Arbeiten von Bourges *et al.* [147] und Fong *et al.* [145] dieser graduelle Anstieg auch durch den Eintritt der Supraleitung nicht beeinflusst wird.

Charakteristisch für die Temperaturabhängigkeit der ungeraden Anregungen ist die Ausbildung einer Art Höckerstruktur in der lokalen Suszeptibilität mit fallender Temperatur. Die beiden Maxima, die den Höcker bilden, entstehen dabei in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur, wo sie noch nicht beobachtet werden (Abb. 8.10), und T_c . Zu beachten ist, dass sich das niederenergetische Maximum bei einer höheren Temperatur ausbildet als das höherenergetische, beide nehmen jedoch im normalleitenden Zustand mit fallender Temperatur graduell an Stärke zu. Beim Eintritt in die supraleitende Phase tritt eine weitere, diesmal eher abrupte Verschärfung der Struktur ein (Abb. 8.9). Die energetische Lage der Maxima scheint abhängig von der Dotierung zu sein; sie verschiebt sich mit steigender Ladungs-

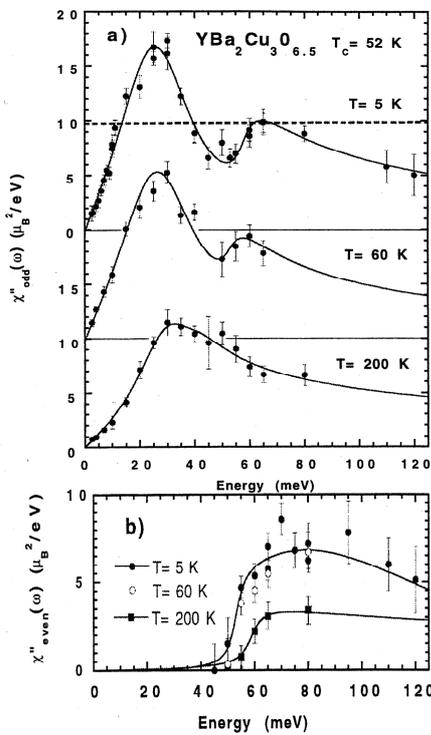


Abbildung 8.8: Energieabhängigkeit der lokalen Suszeptibilität gerader und ungerader Spinanregungen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ($T_c = 52 \text{ K}$) nach Bourges et al. [147].

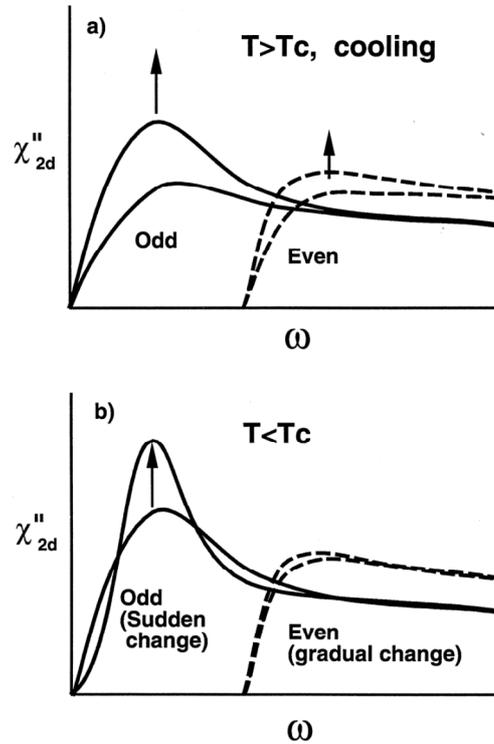


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Spektrums der lokalen Spinsuszeptibilität gerader und ungerader Anregungen in Y123 nach Fong et al. [145].

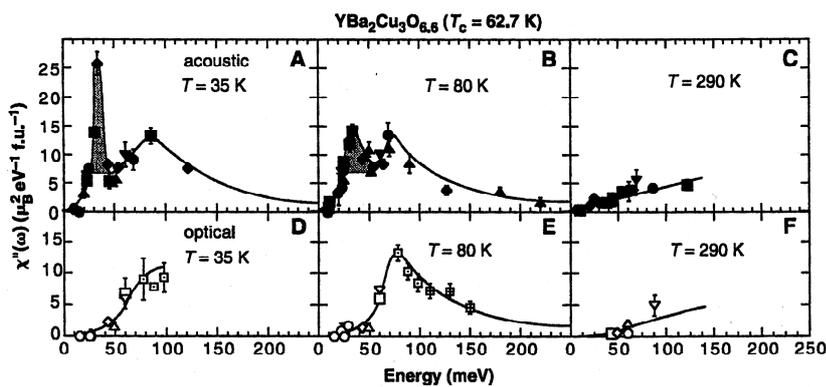


Abbildung 8.10: Lokale Spinsuszeptibilität ungerader (acoustic) und gerader (optic) Spinmoden in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ($T_c = 62.7 \text{ K}$) nach Dai et al. [148].

trägerkonzentration zu höheren Energien. Sowohl was die Temperatur- als auch was die Dotierungsabhängigkeit betrifft, verhält sich also $\chi''(\omega)$ ähnlich $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ und es sieht so aus, als ob — abgesehen von dem höherenergetischen Maximum — die Hauptbeiträge zu $\chi''(\omega)$ tatsächlich von $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ kommen. Beim höherfrequenten Maximum ist dies aber offenbar nicht der Fall, da es nur in $\chi''(\omega)$ und nicht in $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ beobachtet wird [145]. Es scheint also seine Ursache darin zu haben, dass die magnetische Antwort des Systems nicht mehr auf den kommensurablen Punkt \mathbf{Q} beschränkt ist, sondern sich auch auf andere, inkommensurable Impulsvektoren in der Brillouin-Zone erstreckt. Laut Bourges [135] impliziert dies, dass sich die Spinanregungen in den CuO_2 -Ebenen nun in Form von Fluktuationen über kleine Bereiche bewegen, im Unterschied zu dem Verhalten der Magnonen in der antiferromagnetischen Phase, die sich wohldefiniert durch den Kristall ausbreiten.

Bezüglich der Ursache dieses Verhaltens der lokalen Spinsuszeptibilität bzw. der Frage, ob und inwieweit die hieraus gewonnenen Ergebnisse für das Verständnis der Hochtemperatursupraleitung relevant sind, kann nur gesagt werden, dass dies einer der Punkte ist, die im Moment äußerst kontrovers diskutiert werden und es den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, diese Diskussion hier zu wiederholen. Um hiervon nur einen kleinen Eindruck zu vermitteln, seien jedoch kurz einige der Ideen und Überlegungen erwähnt, die bisher in diesem Zusammenhang angeführt wurden. So wurde der im supraleitenden Zustand auftauchende Resonanzpeak z. B. als Konsequenz einer d-Symmetrie des Ordnungsparameters angesehen, unterstützt möglicherweise durch starke Coulomb-Wechselwirkung, als eine Teilchen-Teilchen bzw. Teilchen-Loch Anregung oder als das Resultat lokalisierter Elektronen zwischen Ladungstreifen [145, und darin enthaltene Referenzen]. Des Weiteren wurde das Verhalten der Spinsuszeptibilität im Rahmen des generischen Phasendiagramms der HTSL interpretiert, wobei die Lücke im Spektrum der geraden Anregungen mit einer Paarung von Teilchen oberhalb von T_c und der Resonanzpeak in den ungeraden Anregungen mit der Ausbildung eines kohärenten, langreichweitigen Ordnungsparameters in der supraleitenden Phase in Verbindung gebracht wurde [150]. Ein ähnlicher Versuch eine Verbindung zwischen den Spinanregungsspektren und der Pseudogap-Phase bzw. der supraleitenden Phase der HTSL herzustellen, wurde von Dai *et al.* [148] durchgeführt, indem sie über thermodynamische Relationen die spezifische Wärme aus der lokalen Spinsuszeptibilität der ungeraden Anregungen berechneten und mit tatsächlich gemessenen Verläufen verglichen; hieraus wurde geschlossen, dass die Spinfluktuationen möglicherweise tatsächlich der Mechanismus der Supraleitung in den HTSL sind.

Ebenso unverstanden wie der Resonanzpeak ist das Maximum, das sich im Spektrum der ungeraden Anregungen bereits im normalleitenden Zustand entwickelt. Von Fong *et al.* [145] wurde darauf hingewiesen, dass die Lage dieses Maximums eine neue Energieskala definiert, die sich von der Austauschwechselwirkung J der anti-

ferromagnetischen Phase unterscheidet. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine Dämpfung der Spinanregungen sein, wie sie z. B. in einer in der letzten Zeit heftig diskutierten Spin–Ladungs–Streifenphase auftreten kann* [151]. Die neue Energieskala ist proportional zu $J\xi/a$, wobei ξ eine Korrelationslänge ist, die die Streifenphase charakterisiert, und a die Gitterkonstante ist.

Die oben beschriebene Temperatur– und Dotierungsabhängigkeit der Höckerstruktur und nicht zuletzt der Energiebereich, in dem sie auftritt, war nun ausschlaggebend für unseren Vorschlag, eine Verbindung zwischen dieser Struktur und den Anomalien in den optischen Spektren zu knüpfen, wie im nächsten Abschnitt dargestellt wird.

8.2.2 Wechselspiel von Spin und Ladung

Im Folgenden wird also auf die Idee eingegangen, dass die Anomalien, die in den Spinanregungsspektren beobachtet werden, eng verwandt sind mit den Anomalien der optischen Spektren, die Ladungsanregungen beschreiben. Es handelt sich hierbei um die Vorstellung, dass Spin– und Ladungsanregungen gleichsam ein Wechselspiel eingehen und die Anomalien in beiden Spektren somit nicht unabhängige Phänomene, sondern Ausdruck desselben Mechanismus sind: Sie bilden sozusagen die zwei Seiten einer Medaille. Es sei jedoch vermerkt, dass es in diesem Abschnitt nur darum geht, diese postulierte Verwandtschaft der Phänomene noch etwas herauszustreichen, es ist nicht die Ambition dieser Arbeit den dahinter stehenden Mechanismus (die „Medaille“) zu erklären: Dies kann nur das Ziel weiterführender theoretischer Untersuchungen sein.

Aus zwei Gründen wollen wir uns dabei auf das Verhalten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ und das von unterdotiertem Y123 konzentrieren. Erstens gibt es nur für unterdotierte Y123–Proben Messungen der lokalen Spinsuszeptibilität und zweitens herrscht bezüglich der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ –Probe die in Kap. 7 beschriebene Unsicherheit über die Natur der beobachteten Effekte, so dass auf eine Interpretation in diese Richtung verzichtet wird.

Unterdotierte Proben

Wie gesagt, beruht die Idee, dass die Anomalien in den optischen Spektren der HTSL verknüpft sind mit den Anomalien in den Suszeptibilitätsspektren im Wesentlichen

*Theorien der sog. „Streifenordnung“ gehen davon aus, dass es in den HTSL zu einer Trennung von Spin und Ladung kommt, wobei beide Größen in sich abwechselnden Streifen angeordnet sind. Diese Streifen können entweder fluktuieren, stellen dabei also dynamische Korrelationen dar, oder sind statisch, falls es geeignete Verankerungszentren gibt. Ob und inwieweit diese Streifen eine Bedeutung für die Supraleitung haben, ist allerdings im Moment noch nicht klar, sondern Gegenstand intensiver Forschung.

darauf, dass beide sowohl in ihrer Dotierungs- als auch in ihrer Temperaturabhängigkeit eine große Ähnlichkeit aufweisen und zudem noch in nahezu demselben Energiebereich auftreten. Um diesen Punkt noch etwas deutlicher zu machen, sollen im Folgenden die Ergebnisse der optischen und der Neutronenstreuexperimente genauer miteinander verglichen werden. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass es in dieser Hinsicht natürlich optimal wäre, wenn es in der Literatur Untersuchungen beider Art an ein und derselben Probe gäbe, was leider nicht der Fall ist. Wir sind daher gezwungen, Daten von Proben zu vergleichen, von denen wir annehmen, dass sie eine sehr ähnliche Ladungsträgerkonzentration vorweisen, leichte Unterschiede zwischen den Proben sind aber sicherlich vorhanden. Erschwerend kommt hinzu, dass zumindest nach unserem Wissensstand bisher keine INS-Experimente an Nd123-Kristallen veröffentlicht wurden; die optischen Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ können daher nur mit den an Y123 gewonnenen INS-Spektren verglichen werden.

In Abb. 8.11 wird dies für zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ -Proben und den $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ -Kristall durchgeführt, deren Ladungsträgerkonzentration in etwa übereinstimmen sollte. Verglichen werden die lokale Spinsuszeptibilität $\chi''(\omega)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ mit einem T_c von 52 K, die c-Achsen-Leitfähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ mit $T_c = 44$ K und die in Kapitel 7 besprochene c-Achsen-Leitfähigkeit bzw. die Ebenen-Streurate $\Gamma_{ab}(\omega)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$. Die Daten für die Spinsuszeptibilität stammen dabei von Bourges *et al.* [147] und sind identisch mit den in Abb. 8.8 gezeigten Spektren, die Spektren der optischen Leitfähigkeit von Y123 wurden der Arbeit von Schützmann *et al.* [33] entnommen.

Betrachtet man zunächst die linke Reihe der Schaubilder, so sieht man, dass tatsächlich in der Nähe der Energien, bei denen sich in der ungeraden Spinsuszeptibilität das lokale Minimum und das höherenergetische Maximum ausbildet, die Phononanomalien und das Absorptionsband in den c-Achsen-Spektren entstehen. Gleichzeitig tritt in der Ebenen-Streurate das Maximum um 450 cm^{-1} auf. Obwohl eine eindeutige Zuordnung der magnetischen und der optischen Anomalien sicher nicht gegeben ist, schlagen wir folgendes Szenario vor: Berücksichtigt man erstens die Streuung der Datenpunkte in den INS-Experimenten (vgl. Abb. 8.8 und 8.10) bzw. deren Energieauflösung von 4 - 5 meV [142], zweitens, dass sowohl die optischen als auch die magnetischen Anomalien bezüglich ihrer energetischen Lage eine starke Dotierungsabhängigkeit aufweisen, und drittens, dass die Daten an verschiedenen Proben gewonnen wurden, so erscheint es durchaus legitim, die Spinspektren und die optischen Spektren etwas gegeneinander zu verschieben. Dies wird in der rechten Reihe von Abb. 8.11 demonstriert, wo die Spektren der lokalen Suszeptibilität gegenüber den Originalspektren um 70 cm^{-1} ($\approx 8.7 \text{ meV}$) zu niedrigeren Energien hin verschoben wurden; die optischen Spektren wurden nicht verändert. Nun stimmt das Minimum in der lokalen Suszeptibilität sehr gut mit der Resonanzfrequenz der O(2)-O(3)-Biegemode überein, die einen starken Verlust an spektralem Gewicht zeigt; in

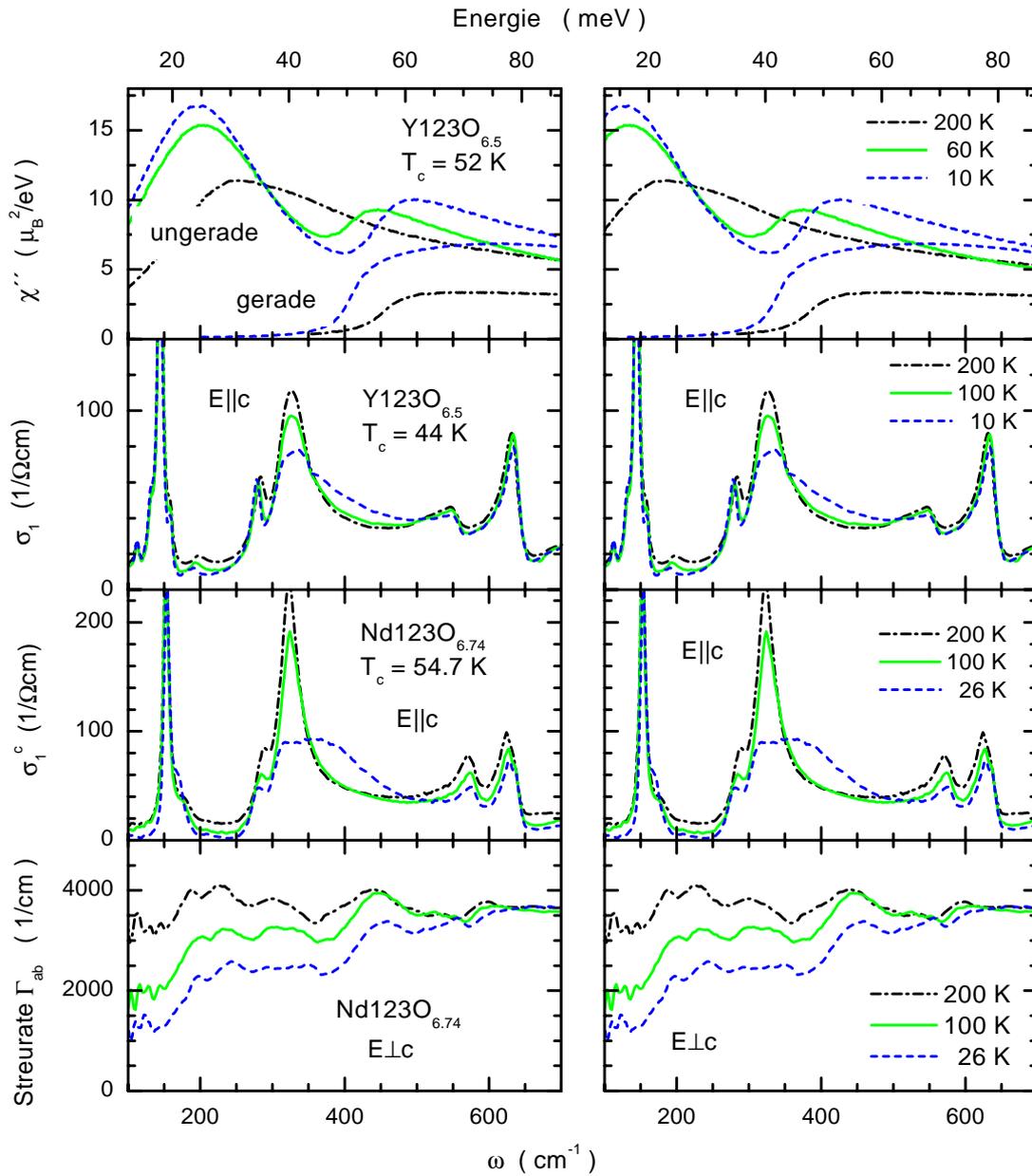


Abbildung 8.11: *Linke Reihe: Vergleich der lokalen Spinsuszeptibilität von $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ [147] mit der optischen c -Achsen-Leitfähigkeit von $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ [33] und der c -Achsen-Leitfähigkeit bzw. der CuO_2 -Ebenen-Streureate Γ_{ab} von $NdBa_2Cu_3O_{6.74}$.*

Rechte Reihe: Derselbe Vergleich wie links, mit dem Unterschied, dass das Spin-Anregungsspektrum um 70 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben wurde; die optischen Spektren sind unverändert.

der ab-Streureate verwischt dagegen das bei dieser Energie liegende und bei 200 K noch relativ deutliche Minimum. Das höherenergetische Maximum in $\chi''(\omega)$ kommt andererseits in dem Frequenzbereich zu liegen, in dem sich das Absorptionsband entwickelt bzw. die ab-Ebenen-Streureate ein kleines Maximum zeigt. In diesem zugegebenermaßen recht einfachen Bild sieht es also so aus, als ob der Mechanismus, der das Minimum in der Spinsuszeptibilität verursacht, gleichzeitig verantwortlich ist für den Verlust des spektralen Gewichts des Phonons und der Auslöser für das höherenergetische Suszeptibilitätsmaximum auch das Absorptionsband und das Maximum in der Streureate bewirkt. Ein und dieselbe Ursache ruft damit offenbar in ab- und c-Richtung genau entgegengesetzte Effekte hervor: Während in c-Richtung ein Maximum im Spinanregungsspektrum mit einem positiven Effekt in Form einer erhöhten Leitfähigkeit verknüpft ist, bewirkt dasselbe Maximum in ab-Richtung einen negativen Effekt in Form einer erhöhten Streureate, was die Leitfähigkeit verringert; mit dem Minimum in $\chi''(\omega)$ verhält es sich gerade umgekehrt.

Bezüglich des Verhaltens der optischen Spektren in den Ebenen sind die hier gerade dargestellten Schlussfolgerungen konform mit den Ergebnissen jüngerer theoretischer Arbeiten von Munzar *et al.* [152, 153]. Hier wurde ebenfalls eine Kopplung zwischen den Ladungsträgern und den ungeraden Spinanregungen angenommen, woraus theoretische Verläufe der optischen Leitfähigkeit berechnet wurden, die sehr gut die gemessenen Spektren reproduzieren. Es wurde geschlossen, dass der Verlauf der optischen Leitfähigkeit weitgehend durch inelastische Streuung der Ladungsträger mit antiferromagnetischen Spinfluktuationen erklärt werden kann.

Wenden wir uns dem niederenergetischen Maximum der Spinanregungen zu. Es stellt sich die Frage, ob auch sein Einfluss in den optischen Spektren sichtbar wird. Die Antwort ist zwiespältig, je nachdem ob das Phononen- oder das Elektronensystem zu Rate gezogen wird. Betrachtet man nur das Verhalten der niederenergetischen Phononen, so gibt es Anhaltspunkte diese Frage zu bejahen. Gemäß Abb. 8.11 liegt das Spinanregungsmaximum für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ im Bereich der Resonanzfrequenzen der Ba- und Y-Moden und ein Blick auf die von Schützmann *et al.* [33] veröffentlichten Parameter dieser Moden zeigt, dass selbige tatsächlich eine gewisse Temperaturabhängigkeit für $T < 200$ K zeigen, die möglicherweise mit einer Kopplung der Moden an die Spinanregungen in Verbindung gebracht werden kann. Dieses Verhalten ist übrigens noch ausgeprägter im Falle der ebenfalls untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ -Probe (Abb. 7 und 8 in Ref. [33] bzw. Abb. D.1 in dieser Arbeit), wo beide Moden unterhalb von 200 K einen abrupten Zuwachs an spektralem Gewicht zeigen, der sehr wohl mit dem starken Anwachsen des Spinmaximums korrespondieren könnte. Auch die Ba- und die Nd-Mode der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ -Probe zeigen eine Variation mit der Temperatur, die auf eine Kopplung mit dem elektronischen Hintergrund hindeutet, allerdings muss man hier vorsichtig sein. Zum einen ist für diese Probe die Zahl der Messpunkte relativ gering, zum anderen liegen bei dersel-

ben Energie Kristallfeldanregungen, so dass selbst im Falle einer Kopplung nicht eindeutig zugeordnet werden kann, woran diese denn nun erfolgt.

In der elektronischen Leitfähigkeit wurde auf der anderen Seite im Frequenzbereich $< 300 \text{ cm}^{-1}$ nie ein Absorptionsband beobachtet, obwohl man dies auf den ersten Blick vielleicht doch erwarten würde, wenn das niederenergetische Spinanregungsmaximum mit fallender Dotierung über diesen Bereich hinwegwandert. Man kann natürlich argumentieren, dass es nur einen engen Bereich in der Ladungsträger- bzw. Sauerstoffkonzentration gibt, in dem das niederenergetische Maximum genau in dem Intervall $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$ zu liegen kommt und so ein Absorptionsband hervorruft, welches nicht durch Phononen maskiert ist und deswegen eindeutig identifiziert werden kann. Eine relativ triviale Erklärung wäre somit, dass bisher einfach noch keine Proben untersucht wurden, in denen dies der Fall ist.

Es gibt jedoch auch weniger triviale Überlegungen. Zum einen ist dies der Frequenzbereich, in dem der elektronische Anteil der optischen Leitfähigkeit in Form einer Pseudoenergielücke stark unterdrückt wird, d. h. es stehen entweder nur so wenige Ladungsträger für eine Wechselwirkung mit den Spinanregungen zur Verfügung, dass etwaige Effekte zu schwach sind, um beobachtet werden zu können, oder es existieren aufgrund der Pseudoenergielücke einfach keine freien Zustände, in die die Teilchen gestreut werden könnten, so dass eine Wechselwirkung ausbleibt.

Ein völlig anderer Ansatzpunkt, das in diesem Bereich fehlende Absorptionsband zu erklären, ist, davon auszugehen, dass es für Frequenzen $< 300 \text{ cm}^{-1}$ tatsächlich keine Kopplung zwischen den Spinanregungen und den an der optischen Leitfähigkeit beteiligten Ladungsträgern gibt. Auch wenn man diesen Weg beschreitet, bieten sich verschiedene Erklärungen an. Die erste ist, dass man eine energie- bzw. frequenzabhängige Kopplung zwischen Spin und Ladung annimmt. Diese energieabhängige Kopplung wäre besonders effektiv für Frequenzen oberhalb von 300 cm^{-1} , müsste aber in dem Energiebereich darunter rasch an Stärke verlieren, so dass es zu keiner Wechselwirkung zwischen Ladung und Spin kommt, obwohl genügend Spinanregungen zur Verfügung stünden. Dies ist allerdings eine Hypothese, für die wir im Moment keinen Beleg liefern können.

Als zweite Erklärung könnte man sich überlegen, dass unter Umständen auch die Natur der Spinanregungen bei der Kopplung eine Rolle spielt. So scheint das höherenergetische Maximum in der lokalen Suszeptibilität eindeutig von inkommensurablen Beiträgen in der Brillouin-Zone herzurühren und möglicherweise findet eine Kopplung der Ladungsträger nur an diese Art von Spinanregungen statt. Es scheint zumindest so, dass diese inkommensurablen Beiträge mit wachsender Ladungsträgerkonzentration schwächer werden und sich zu höheren Energien hin verschieben [145], was sowohl die Dotierungsabhängigkeit des Absorptionsbandes als auch die Tatsache erklären würde, dass es in optimal- und überdotierten Proben nicht beobachtet

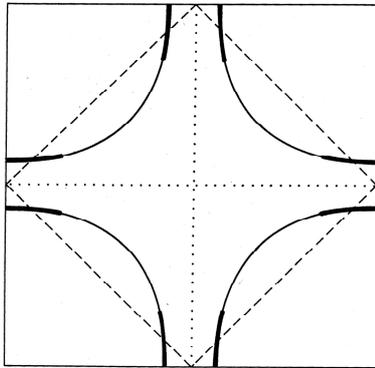


Abbildung 8.12: Bereiche „heißer“ und „kalter“ Quasiteilchen auf der Fermifläche von HTSL nach Pines [154]. Die horizontale Achse stellt die $(\pi, 0)$ -Richtung der Brillouin-Zone dar, die vertikale $(0, \pi)$. Die gestrichelten Linien beschreiben die magnetische Brillouin-Zone, die gekrümmten die Fermifläche. Die „heißen Punkte“ (hot spots) der Fermifläche sind die Zonen, wo die Fermifläche die magnetische Brillouin-Zone schneidet (dicke Linien), die „kalten“ die restlichen Bereiche.

wird.*

Ein dritter Erklärungsversuch weicht von den bisherigen insofern ab, als er ein Zwei-Komponenten-Modell bemüht, während die anderen eher einem Einkomponentenbild der Ladungsträger entsprachen, wobei allerdings ähnlich wie bei einer energieabhängigen Kopplung eine stark anisotrope Wechselwirkung angenommen wird. Hierzu betrachten wir die bereits zitierte Arbeit von Munzar und Mitarbeitern* [152] in Verbindung mit der „Nearly Antiferromagnetic Liquid (NAFL)“-Theorie von Pines [154] bzw. Monthoux und Pines [45]. Der Ansatzpunkt von Munzar *et al.* besteht darin, die Ladungsträger in einen Drude-Anteil und einen MIR-Anteil aufzuteilen, wobei die Ladungsträger, die den Drude-Anteil ausmachen, den niederfrequenten Teil des Spektrums bestimmen, wohingegen der MIR-Anteil die Wechselwirkung mit den Spinanregungen eingeht. Dieses Bild ist konform mit der NAFL-Theorie, die davon ausgeht, dass es eine „Zwei-Klassen-Gesellschaft“ unter den Ladungsträgern gibt: Heiße Teilchen, die sich an den sogenannten „hot spots“ der Fermifläche befinden, und kalte Teilchen (Abb. 8.12), wobei die „hot spots“ die Stellen im Impulsraum sind, an denen die Fermifläche die magnetische Brillouin-Zone schneidet, d. h. die Bereiche um $(\pi, 0)$ bzw. $(0, \pi)$. Die kalten Teilchen erfahren die normalen Wechselwirkungen einer Fermi-Flüssigkeit (\rightarrow Drude-Anteil), die heißen jedoch starke Wechselwirkungen mit den zahlreichen Spinanregungen um (π, π) [154]. Mit dieser Vorstellung kann man nun argumentieren, dass der Spektralbereich $\omega < 300 \text{ cm}^{-1}$ hauptsächlich von den normalen, „kalten“ Ladungsträgern dominiert wird, die mit den Spinanregungen keine Wechselwirkung eingehen, selbst wenn diese vorhanden sind; konsequenterweise wird in diesem Bereich kein Absorptionsband

*Dieses Nichtvorhandensein des Bandes in sauerstoffreichen Proben ist natürlich nur dann erfüllt, wenn man sich nicht die Ansicht von Ref. [101] zu eigen macht und das Überschwingen der Leitfähigkeit im supraleitenden Zustand als das Band interpretiert; vgl. S. 106.

*Nicht zu verwechseln mit der Arbeit über das bilayer-Plasmon-Modell.

beobachtet. Der Bereich höherer Frequenzen beinhaltet hingegen die „heißen“ Ladungsträger. Letztere wechselwirken stark mit den Spinanregungen und könnten so für $\omega > 300 \text{ cm}^{-1}$ das Absorptionsband erzeugen. Allerdings sollte hierzu abschließend bemerkt werden, dass in den in Ref. [152] durchgeführten Berechnungen zur ab-Leitfähigkeit ein kohärenter Transport angenommen wird, was in c-Richtung sicher nicht der Fall ist. Es ist daher unklar, ob dieses Modell ohne Schwierigkeiten auf den c-Achsen Transport angewandt werden kann.

Bisher wurde noch nicht auf die in Abb. 8.11 ebenfalls eingetragenen Spinanregungen gerader Symmetrie eingegangen. Ihr Einfluss in dem Szenario einer Spin-Ladungs-Korrelation ist noch nicht klar. Während ihre Temperaturabhängigkeit zumindest in der von Bourges *et al.* [147] und Fong *et al.* [145] beschriebenen Form eines von T_c nicht beeinflussten, graduellen Anwachsens eher dafür spricht, dass sie nicht im Zusammenhang mit den Phononenanomalien und dem Absorptionsband stehen, die sich bei T_c noch einmal verstärken, scheinen die von Dai *et al.* [148] gefundenen geraden Anregungen ein unterschiedliches Temperaturverhalten zu zeigen (vgl. Abb. 8.10). Im Unterschied zu den Arbeiten von Bourges *et al.* und Fong *et al.* ist hier in dem Spektrum oberhalb von T_c ein Maximum zu erkennen, das im supraleitenden Zustand wieder verschwindet. Um diese Frage zu klären, sind jedoch weitere Messungen notwendig. Auffällig ist zumindest, dass die Anregungslücke der geraden Anregungen etwa bei der Energie einsetzt, wo auch die Unterdrückung des elektronischen Anteils der c-Achsen-Leitfähigkeit („optische Pseudolücke“) zu beginnen scheint. Überdies erinnert die Temperaturabhängigkeit der geraden Anregungen in ihrer kontinuierlichen Form stark an diejenige, mit der die Entwicklung der optischen Pseudolücke erfolgt, was alles in allem die interessante Spekulation zulässt, dass die „optische Pseudolücke“ im Zusammenhang mit der Anregungslücke der geraden Spinanregungen steht. In gewisser Weise würde dies möglicherweise die Idee von Mourachkine [150] unterstützen, der letztere mit der „Pseudolücken-Phase“ der HTSL in Verbindung bringt.

Y123:Zn

Bezüglich des Verhaltens der Zn-substituierten Proben lässt sich sagen, dass auch dieses im Rahmen des Spin-Wechselwirkungsbildes verstanden werden kann. Obwohl es bisher keine Daten über lokale Spinsuszeptibilitäten von Zn-substituiertem Y123 gibt, liefert doch Abb. 8.7 den Schlüssel zum Verständnis: Offenbar geht durch die Zn-Substitution spektrales Gewicht gerade in dem Energiebereich verloren, in dem die Anomalien in den optischen Spektren von Y123 entstehen. Mit anderen Worten, es fallen in diesem Energiebereich Spinanregungen weg, bzw. der Mechanismus, der sie verursacht wird schwächer oder verschwindet und da wir davon ausgehen, dass dies derselbe Mechanismus ist, der die Anomalien im Spektrum der Ladungsanre-

gungen verursacht, sollten auch diese verschwinden: Dies entspricht dem Verhalten der optischen Spektren in Zn-substituiertem Y123.* Nimmt man z. B. der Einfachheit halber als konkreten Mechanismus eine Spin-Ladungs-Streuung an, so ist ein Wegfall von Spinanregungen gleichbedeutend mit dem Wegfall des Streupartners des geladenen Teilchen und die aus dieser Wechselwirkung resultierenden Phänomene verschwinden.

Resümee und abschließende Bemerkungen

Dieses Kapitel abschließend lässt sich also sagen, dass im Spin-Wechselwirkungsbild die Frage, ob und in welcher Form in den optischen Spektren Anomalien auftreten, im Wesentlichen durch die Form des Spinanregungsspektrums bestimmt wird. Gute Übereinstimmung in der Energie- und Temperaturabhängigkeit optischer Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ bzw. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ und entsprechender Spektren der lokalen Suszeptibilität von Spinanregungen ungerader Symmetrie lässt darauf schließen, dass es einen Mechanismus gibt, der ursächlich ist für das Verhalten *beider* Größen. Dieser besagte Mechanismus scheint energieabhängig zu sein und/oder anisotrop im Impulsraum zu verlaufen, hat aber offenbar eine genügend große Stärke, um die beobachteten Anomalien hervorrufen zu können. Unterstützt wird diese Vorstellung zum einen durch theoretische Arbeiten von Munzar *et al.* [152, 153], die zumindest in der Lage sind, optische Leitfähigkeitsspektren für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ unter Annahme von inelastischer Spin-Ladungs-Streuung zu reproduzieren. Zum anderen zeigen die jüngst von Carbotte *et al.* [155] und Schachinger und Carbotte [156, 157] veröffentlichten Ergebnisse, dass es eine starke Ankopplung der Ladungsträger an die Spinfluktuationen gibt. In diesen Arbeiten wurde aus der optischen Leitfähigkeit von Y123 die Elektron-Spin-Spektralfunktion $I^2\chi(\omega)$ bestimmt, die analog zur Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2F(\omega)$ die Kopplungsstärke von Elektronen an Spinanregungen beschreibt, und es wurde geschlossen, dass die Kopplung stark genug ist, um die Übergangstemperatur Probe von 91 K zu erzeugen. Obwohl sich diese Untersuchungen nur mit den Eigenschaften in der Ebene beschäftigen und die Ergebnisse sicher nicht 1:1 auf die c-Achsen-Eigenschaften übertragen lassen, erscheint es doch unwahrscheinlich, dass sich eine starke Elektron-Spin-Wechselwirkung in der ab-Ebene nicht auch in den c-Achsen-Spektren bemerkbar macht.

Ein wichtiger Punkt scheint das Vorhandensein von CuO_2 -Doppelschichten zu sein, denn nur dann werden in der lokalen Spinsuszeptibilität $\chi''(\omega)$ zwei Maxima beobachtet, von denen das höherenergetische vermutlich im Zusammenhang steht

*Es wird hierbei vorausgesetzt, dass sich die Spinsuszeptibilität der in dieser Arbeit untersuchten $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$ -Proben in dieser Hinsicht genauso verhält, wie die in Abb. 8.7 von $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.97}$ dargestellte.

mit der Ausbildung des Absorptionsbandes im Bereich $400 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$, während der auslösende Mechanismus für das Minimum in $\chi''(\omega)$ auch die Anomalie der O(2)–O(3)–Mode verursacht.

Dieser der Spin–Ladungs–Kopplung zugrunde liegende Mechanismus ist allerdings noch weitgehend unverstanden. Obwohl auf den vorangegangenen Seiten mitunter als konkrete Wechselwirkung ein Spin–Ladungs–Streuprozess erwähnt wurde, muss dies nicht notwendigerweise die einzige Möglichkeit einer Kopplung sein. Hilfreich mag in dieser Hinsicht die Annahme einer Streifenphase sein, in der es im Kristall zu einer Trennung von Ladung und Spin kommt, wobei sich ladungs- und spinreiche Gebiete in Form von Streifen ausbilden. Im Allgemeinen sind diese Streifen jedoch nicht statischer Natur, sondern dynamisch korreliert, was möglicherweise die Form des Spinanregungsspektrums bestimmt. Starke Unterstützung erhält diese Vorstellung durch die INS–Experimente von Mook und Doğan [158, 159], die in unterdotiertem Y123 Anzeichen dafür finden, dass es zusätzlich zu den magnetischen Anregungen Ladungsinhomogenitäten gibt, was für eine dynamische Streifenphase spricht. Besonders interessant ist dabei, dass diese Ladungsinhomogenitäten bei $(\pi, 0)$ und $(0, \pi)$ gefunden werden, den „hot spots“ im NAFL–Modell. Dies könnte somit ein erster Hinweis sein, wie man sich eventuell das Wechselspiel von Spin und Ladung vorstellen kann: Beim Entstehen der Streifenphase bilden sich Spin- und Ladungsinhomogenitäten aus, wobei sich letztere an den „hot spots“ der Fermifläche befinden und damit naturgemäß stark mit den Spinanregungen wechselwirken. Berücksichtigt man zusätzlich, dass laut Andersen *et al.* [160] gerade die Ladungsträger um $(\pi, 0)$ und $(0, \pi)$ maßgeblich zum c–Achsen–Transport beitragen, so liegt es auf der Hand, dass sich ein Einfluss der Spinanregungen in diesen Spektren deutlich bemerkbar macht und zu den beobachteten Anomalien führt.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ - und $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ -Einkristallen untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf den spektralen Eigenschaften im Fernen und Mittleren Infrarot lag. Auslöser hierfür war die Tatsache, dass in unterdotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in diesem Frequenzbereich sowohl für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ als auch $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ anomale Phänomene beobachtet werden, deren Ursache und gegenseitige Abhängigkeit ungeklärt war. Im Speziellen handelt es sich dabei in den c -Achsen-Eigenschaften um Phononenanomalien, ein Absorptionsband und eine niederfrequente Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit, während in den Reflektivitätsspektren der ab -Flächen eine Stufe beobachtet wird.

Die an $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ in der Orientierung $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass die Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit durch die Zn-Substitution nicht beeinflusst wird, wohingegen die Anomalien der Biegemode der $\text{O}(2)$ - $\text{O}(3)$ -Ionen und das Absorptionsband mit steigendem Zn-Gehalt rasch unterdrückt werden. Hieraus kann geschlossen werden, dass die beiden letzten Anomalien insofern nicht ursächlich mit der Unterdrückung der Leitfähigkeit verknüpft sind, als das durch die Unterdrückung der Leitfähigkeit frei gewordene spektrale Gewicht nicht in das Absorptionsband verlagert wird. Die Unterdrückung der Leitfähigkeit ist in diesem Sinne ein unabhängiges Phänomen, wohingegen die Phononenanomalien und das Absorptionsband dieselbe Ursache haben.

Die Zn-Substitution führt weiterhin zu einer starken Reduktion des supraleitenden Kondensats, was auf eine paarbrechende Wirkung der Zn^{2+} -Ionen zurückgeführt wird. Als unmittelbare Folge verschiebt sich die durch ein Josephson-Plasmon hervorgerufenen Kante in den Reflektivitätsspektren zu niedrigeren Frequenzen.

Das Nd123-System weist im Vergleich zu Y123 eine unterschiedliche Ordnung der CuO-Ketten auf. Dies resultiert bei gleichem Sauerstoffgehalt in einer niedrigeren Ladungsträgerkonzentration in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, was sich in der Form der optischen Spektren äußert. Vergleicht man für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ die Spektren von Nd123 mit denjenigen von

Y123–Proben gleicher Ladungsträgerkonzentration, so findet man ein nahezu identisches Verhalten hinsichtlich der durch das Josephson–Plasmon hervorgerufenen Reflektivitätskante und der Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit. Als weitere Gemeinsamkeit treten im stark unterdotierten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ ein Absorptionsband und Phononenanomalien auf, die sich in ihrer Temperaturabhängigkeit äquivalent zu einer Y123–Referenzprobe verhalten.

Im Unterschied hierzu wird in der untersuchten sauerstoffreichen $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ –Probe um 450 cm^{-1} eine Struktur beobachtet, die in der Y123–Referenzprobe nicht vorhanden ist und deren Natur noch nicht geklärt ist. Allerdings deutet manches darauf hin, dass es sich dabei um neue Phononenmoden handelt, die durch Defekte im Kristall hervorgerufen wurden. Die Beobachtung dieser Struktur und gewisser Kristallfeldanregungen, die auf eine Nd/Ba–Fehlbesetzung in der Probe hindeuten, zeigen die Sensitivität der optischen Untersuchungen auf diese Art von Defekten und lassen die FIR–Spektroskopie als geeignete Untersuchungsmethode hierfür erscheinen.

Für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ werden in den Nd123–Spektren mehrere Strukturen beobachtet, die mit nicht abgeschirmten Phononen bzw. Kristallfeldanregungen identifiziert werden können. Wie in Y123 tritt in dieser Orientierung des Weiteren zwischen 400 und 500 cm^{-1} eine Stufe in der Reflektivität auf, die in der optischen Leitfähigkeit ein Minimum und in der frequenzabhängigen Streurate ein Maximum ergibt, wobei diese Strukturen mit sinkender Ladungsträgerkonzentration deutlicher werden. Es wird geschlossen, dass dies auf eine Ankopplung des Elektronensystems an Anregungen longitudinaler Natur zurückzuführen ist.

Für die in c –Richtung beobachteten Effekte stehen zwei Erklärungsmöglichkeiten zur Disposition. Die erste wurde von Grüninger und Mitarbeitern vorgeschlagen und interpretiert das Absorptionsband und die Phononenanomalien als das Resultat einer transversalen Schwingung zweier Plasmonen in der Einheitszelle. Die zweite wird durch einen Vergleich der optischen Spektren mit Spektren der lokalen Spinsuszeptibilität motiviert, wobei letztere der Literatur entnommen wurden. Beide zeigen Strukturen, die eine ähnliche Dotierungs–, Temperatur– und Energieabhängigkeit vorweisen, was den Schluss nahe legt, dass sie von derselben Ursache hervorgerufen werden. Dies resultiert darin, dass sich die Ladungs– und Spinanregungen nicht unabhängig voneinander verhalten können, sondern sich gegenseitig beeinflussen. Der zugrunde liegende Mechanismus ist noch ungeklärt, die beobachteten Effekte könnten aber das Resultat einer inhomogenen Verteilung von Spin und Ladung sein, wie sie z. B. in einer Streifenphase vorliegt.

Anhang A

Verwendete Abkürzungen

FIR	:	Fernes Infrarot ; umfasst in etwa den Frequenzbereich $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$, wobei es hierzu allerdings keine feste Definition gibt und in der Literatur insbesondere die obere Grenze zum Teil zwischen 200 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} schwankt. Gleiches gilt für das MIR und NIR.
MIR	:	Mittleres Infrarot , etwa $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
FIR	:	Fernes Infrarot , etwa $4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$
HTSL	:	Hochtemperatursupraleiter
Y123, YBCO	:	Materialsystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$
Nd123	:	Materialsystem $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$
Y123:Zn	:	Materialsystem $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$
NMR	:	Nuclear Magnetic Resonance
INS	:	Inelastic Neutron Scattering
ITP	:	Institut für Technische Physik , Forschungszentrum Karlsruhe
SRL/ISTEC	:	Superconductivity Research Laboratory/ International Superconductivity Technology Center
AP	:	Institut für Angewandte Physik , Universität Karlsruhe

Anhang B

Komponenten des Prismenspektrometers

Strahlungsquellen

Halogenlampe	2500 - 33300 cm^{-1}
Deuteriumlampe	3870 - 50000 cm^{-1}

Doppelmonochromatoren

CaF ₂	1300 - 2500 cm^{-1}
Flintglas	4000 - 28070 cm^{-1}
Quarzglas	10000 - 50000 cm^{-1}

Polarisatoren

CaF ₂	1100 - 10000 cm^{-1}
Glan-Taylor	4000 - 40000 cm^{-1}

Detektoren (Peltier-gekühlt)

InAs-Diode	2700 - 9000 cm^{-1}
InGaAs-Diode	6200 - 11500 cm^{-1}
Si-Diode	10000 - 40000 cm^{-1}

Anhang C

Komponenten der Fourierspektrometer

Strahlungsquellen

Hg-Lampe	FIR
SiC-Globar	MIR
Wolframlampe	NIR

Strahlteiler

Polyethylen unterschiedlicher Dicke	FIR
KBr	MIR
CaF ₂	NIR

Polarisatoren

Polyethylen	FIR
KRS-5	MIR
BaF ₂ (AP)	NIR
Quarz (SRL)	NIR

Detektoren

Si-Bolometer, lHe-gekühlt	FIR
DTGSM (SRL)	MIR
DTGSL (AP)	MIR
MCT, lN ₂ -gekühlt	MIR
InSb, lN ₂ -gekühlt (SRL)	NIR

Die Komponenten, die nur am Superconductivity Research Lab bzw. am Institut für Angewandte Physik vorhanden waren, sind durch SRL bzw. AP gekennzeichnet.

Anhang D

Zusammenfassung aller Phononenparameter

Auf den nächsten Seiten findet sich eine Zusammenstellung der für $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ - bzw. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ gefundenen Parameter der stärksten Phononenmoden.

Abbildung D.1: *Resonanzfrequenz ω_{TO} , Oszillatorstärke und Breite Γ der 6 stärksten c-Achsen Moden in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$ für $x = 0$ (○) nach Schützmann et al. [33] und $x = 0.013$ (■).*

Abbildung D.2: *Resonanzfrequenz ω_{TO} , Oszillatorstärke und Breite Γ der c-Achsen Moden in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ für $y = 6.96$ (geschlossene Symbole) und $y = 6.74$ (offene Symbole).*

Abb. D.1

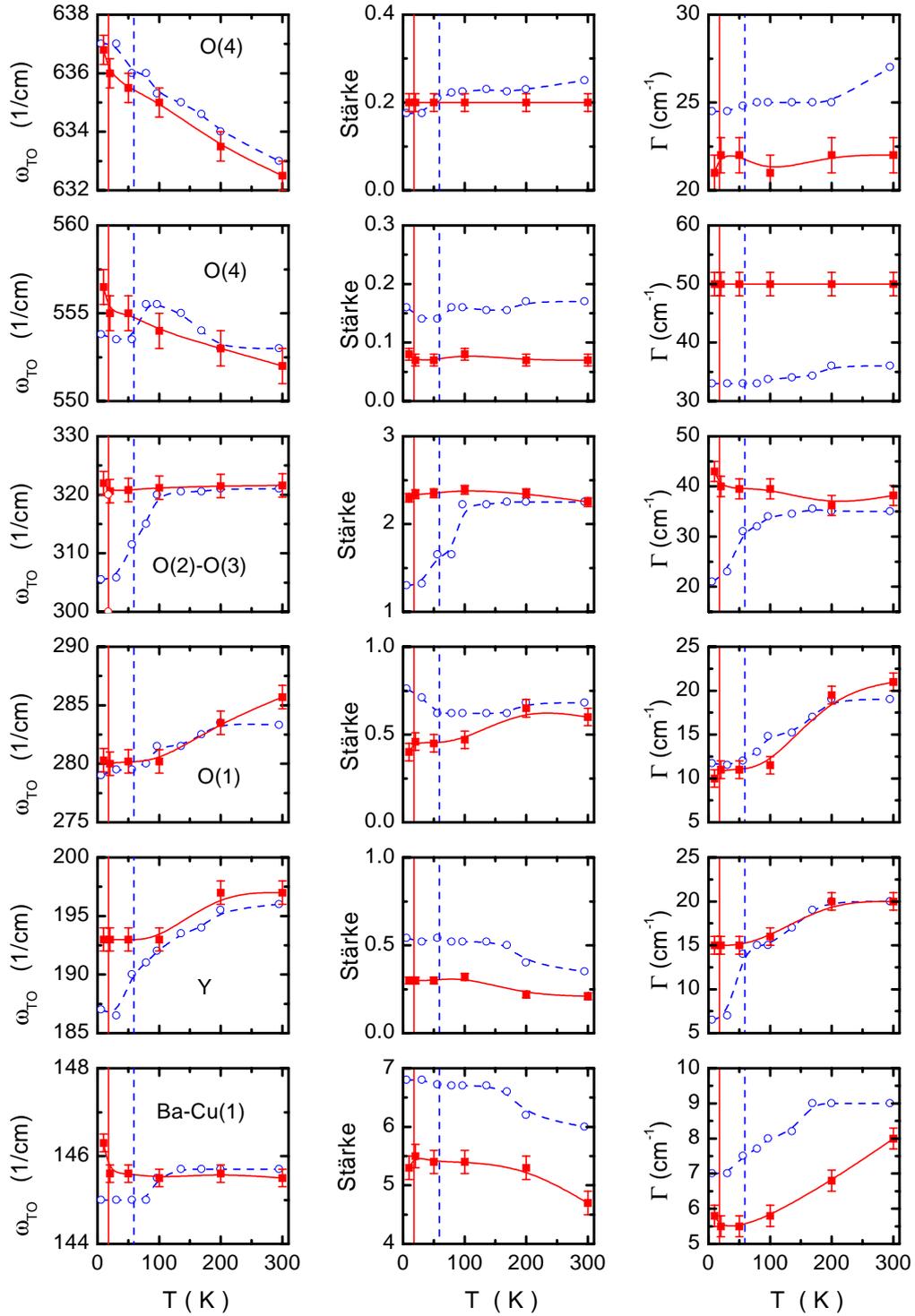
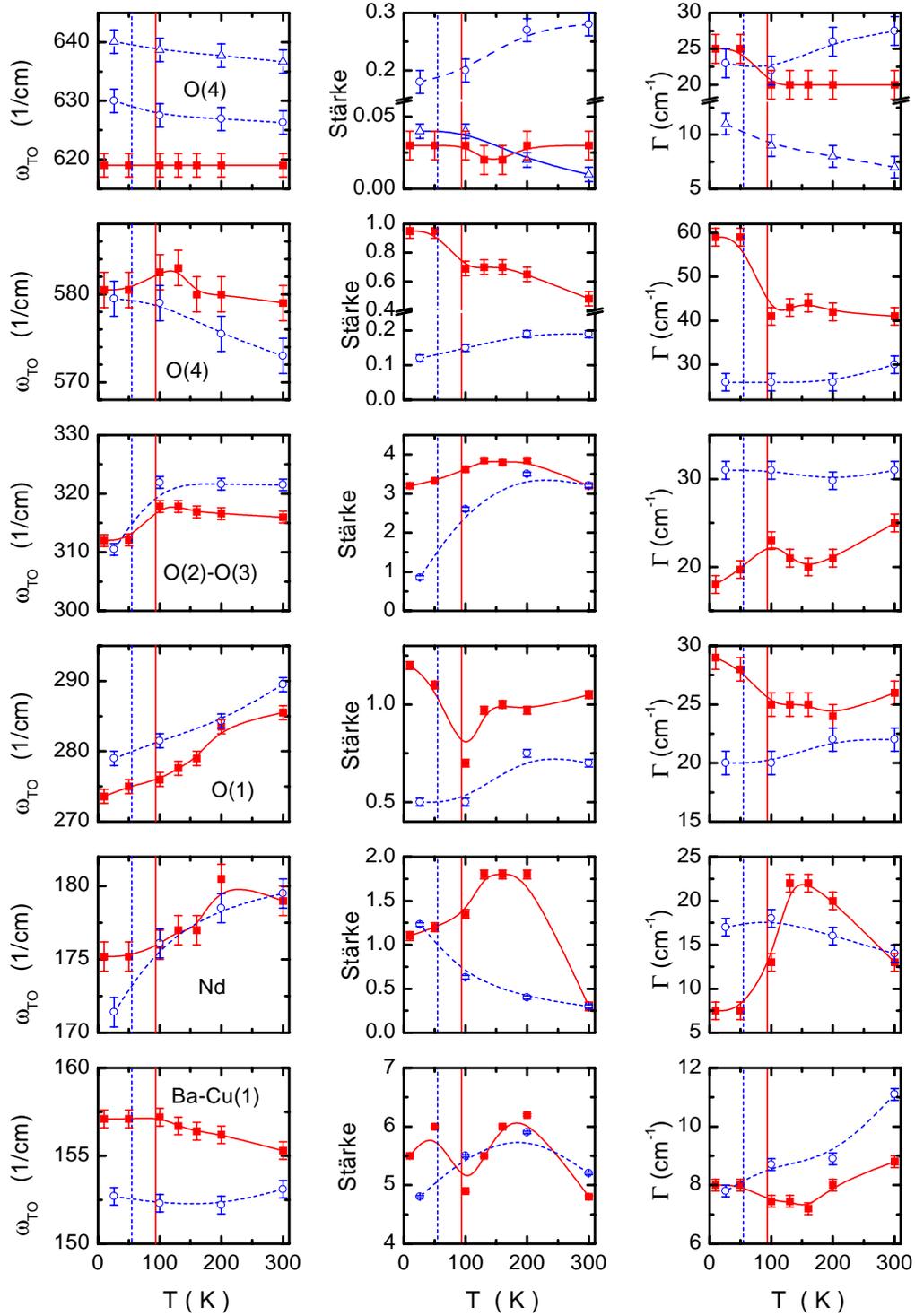


Abb. D.2



Literaturverzeichnis

- [1] J. A. Martindale, S. E. Barrett, K. E. O Hara, C. P. Slichter, W. C. Lee und D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **47**, 9155 (1993).
- [2] D. J. Scalapino, *Phys. Rep.* **250**, 329 (1995).
- [3] S. E. Barrett, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice und D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **41**, 6283 (1990).
- [4] J. Ruvalds, *Supercond. Sci. Technol.* S. 905 (1996).
- [5] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang und K. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999 (1993).
- [6] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, A. G. Loeser und C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).
- [7] T. P. Deveraux, D. Einzel, B. Stadlober, R. Hackl, D. H. Leach und J. J. Neumeier, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 396 (1994).
- [8] J. F. Annett, N. Goldenfeld und A. J. Leggett, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors V*, herausgegeben von D. M. Ginsberg, Kap. 6, S. 375–461 (World Scientific, 1996).
- [9] D. J. Van Harlingen, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 515 (1995).
- [10] M. Gurvitch und A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987).
- [11] T. Timusk und B. Statt, *Rep. Progr. Phys.* **62**, 61 (1999).
- [12] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J. Y. Henry und G. Lapertot, *Physica C* **185-189**, 86 (1991).
- [13] J. M. Tranquada, P. M. Gehring, G. Shirane, S. Shamoto und M. Sato, *Phys. Rev. B* **46**, 5561 (1992).

-
- [14] B. J. Sternlieb, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Sato und S. Shamoto, *Phys. Rev. B* **47**, 5320 (1993).
- [15] R. E. Walstedt und W. W. Warren, Jr., *Science* **248**, 1082 (1990).
- [16] W. W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennert, R. J. Cava, R. Tycko, R. F. Bell und G. Dabbagh, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1193 (1989).
- [17] M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk und K. C. Ott, *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- [18] G. Zheng, T. Odaguchi, T. Mito, Y. Kitaoka, K. Asayama und Y. Kodama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2591 (1993).
- [19] K. Kakurai, S. Shamoto, T. Kiyokura, M. Sato, J. M. Tranquada und G. Shirane, *Phys. Rev. B* **48**, 3485 (1993).
- [20] H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco und J. Arabski, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3140 (1991).
- [21] T. Ito, K. Takenaka und S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).
- [22] K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **50**, 6534 (1994).
- [23] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, W. Y. Liang und J. M. Wade, *J. of Superconductivity* **7**, 243 (1994).
- [24] Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Field, G. Koren und A. Gupta, *Phys. Rev. B* **41**, 11237 (1990).
- [25] J. Orenstein, G. A. Thomas, A. J. Millis, S. L. Cooper, D. H. Rapkine, T. Timusk, L. F. Schneemeyer und J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **42**, 6342 (1990).
- [26] S. L. Cooper, D. Reznik, A. Kotz, M. A. Karlow, R. Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, J. Giapintzakis und D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **47**, 8233 (1993).
- [27] S. L. Cooper, G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, T. Timusk, A. J. Millis, L. F. Schneemeyer und J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **40**, 11358 (1989).
- [28] L. D. Rotter, Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Field, U. W. Welp, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, Y. Fang, K. G. Vandervoort und S. Fleshler, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2741 (1991).

-
- [29] D. B. Tanner und T. Timusk, in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors III*, herausgegeben von D. M. Ginsberg, Kap. 5, S. 363 (World Scientific, 1992).
- [30] C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn und W. N. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1645 (1993).
- [31] C. C. Homes, T. Timusk, D. A. Bonn, R. Liang und W. N. Hardy, *Physica C* **254**, 265 (1995).
- [32] C. C. Homes, T. Timusk, D. A. Bonn, R. Liang und W. N. Hardy, *Can. J. Phys.* **73**, 663 (1995).
- [33] J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto, Y. Sato und R. Hauff, *Phys. Rev. B* **52**, 13665 (1995).
- [34] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998).
- [35] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, Inc. (London) Ltd., 1972).
- [36] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [37] M. Reedyk, T. Timusk, J. S. Xue und J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **49**, 15984 (1994).
- [38] Y. Watanabe, Z. Z. Wang, S. A. Lyon, D. C. Tsui, N. P. Ong, J. M. Tarascon und P. Barboux, *Phys. Rev. B* **40**, 6884 (1989).
- [39] A. V. Puchkov, D. N. Basov und T. Timusk, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10049 (1996).
- [40] J. Schützmann, *YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Hochtemperatursupraleiter: Fern-Infraroteigenschaften und Verwendung als Reflektoren von Fabry-Perot Resonatoren*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (1992).
- [41] T. Timusk und D. B. Tanner, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, herausgegeben von D. M. Ginsberg, S. 339–407 (World Scientific, 1989).
- [42] H. L. Liu, M. A. Quijada, A. M. Zibold, Y.-D. Yoon, D. B. Tanner, G. Cao, J. E. Crow, H. Berger, G. Margaritondo, L. Forró, B.-H. O, J. T. Markert, R. J. Kelly und M. Onellion, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 239 (1999).

-
- [43] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams und A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
- [44] P. B. Littlewood und C. M. Varma, *J. Appl. Phys.* **69**, 4979 (1991).
- [45] P. Monthoux und D. Pines, *Phys. Rev. B* **49**, 4261 (1994).
- [46] M. Tinkham, in *Far-Infrared Properties of Solids*, herausgegeben von S. Mitra und S. Nudelman, S. 223, NATO Advanced Study Institute held in Delft, Netherlands, August 5 - 23, 1968 (Plenum Press, New York - London, 1970).
- [47] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, 1975).
- [48] S. I. Uchida, *Hyperfine Interactions* **105**, 47 (1997).
- [49] S. Tajima, J. Schützmann, S. Miyamoto, I. Terasaki, Y. Sato und R. Hauff, *Phys. Rev. B* **55**, 6051 (1997).
- [50] T. Pham, M. W. Lee und H. D. Drew, *Phys. Rev. B* **44**, 5377 (1991).
- [51] J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto und S. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 174 (174).
- [52] G. Harbeke, in *Optical Properties of Solids* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London, 1972).
- [53] D. N. Basov, T. Timusk, B. Dabrowski und J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **50**, 3511 (1994).
- [54] D. van der Marel, H. U. Habermeier, D. Heitmann, W. König und A. Wittlin, *Physica C* **176**, 1 (1991).
- [55] S. Tajima, H. Ishii, T. Nakahashi, T. Takagi, S. Uchida, M. Seki, S. Suga, Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami, K. Oka und H. Unoki, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 475 (1989).
- [56] Y. Sato (unveröffentlicht).
- [57] K. Widder, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1992).
- [58] K. Widder, *Optische Untersuchungen von Kuprat- und Karbid-Supraleitern*, Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (1995).
- [59] E. Hecht, *Optics*, S. 113, zweite Aufl. (Addison-Wesley Publishing Company, 1987).

- [60] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* (Academic Press, 1972).
- [61] Y. Yamada und Y. Shiohara, *Physica C* **217** (1993).
- [62] X. Yao, K. Ohtsu, S. Tajima, H. Zama, F. Wang und Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* **11**, 1120 (1996).
- [63] S. Tajima, private Mitteilung (1995).
- [64] J. T. Markert, Y. Dalichaouch und M. B. Maple, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, herausgegeben von D. M. Ginsberg, Kap. 6, S. 265–337 (World Scientific, 1989).
- [65] L. H. Greene und B. G. Bagley, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, herausgegeben von D. M. Ginsberg, Kap. 8, S. 509–569 (World Scientific, 1990).
- [66] H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, H. Asano, K. Shimizu, H. Morikawi, H. Maruyama, Y. Kuroda und H. Yamazaki, *Physica C* **157**, 483 (1989).
- [67] A. V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin und J. F. Marucco, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3100 (1994).
- [68] F. Bridges, G. Li, J. B. Boyce und T. Claeson, *Phys. Rev. B* **48**, 1266 (1993).
- [69] T. Wolf, A.-C. Bornarel, H. K pfer, R. Meier-Hirmer und B. Obst, *Phys. Rev. B* **56**, 6308 (1997).
- [70] S. I. Schlachter, W. H. Fietz, K. Grube, T. Wolf, B. Obst, P. Schweiss und M. Kl aser, *Physica C* **328**, 1 (1999).
- [71] P. Schweiß, private Mitteilung (1998).
- [72] K.-P. Weiss, *Die Übergangstemperatur von $Nd_{1-z}Y_zBa_2Cu_3O_x$ unter hydrostatischem Druck*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1999).
- [73] T. B. Lindemer, E. D. Specht, P. M. Martin und M. L. Flitcroft, *Physica C* **255**, 65 (1996).
- [74] M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Shiohara und S. Tanaka, *Physica C* **259**, 295 (1996).
- [75] T. Wolf, private Mitteilung (1996).

- [76] U. Tutsch, P. Schweiss, R. Hauff, B. Obst, T. Wolf und H. Wühl, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 951 (1999).
- [77] A. Erb, J.-Y. Genoud, M. Dhalle, F. Marti, E. Walker und R. Flükiger, *Applied Superconductivity 1997, Proceedings of EUCAS 1997, the third European Conference on Applied Superconductivity* S. 1109 (1997).
- [78] U. Tutsch (unveröffentlicht).
- [79] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, C. Niedermayer, I. Heinmaa und Y. Baikov, *Physica C* **267**, 191 (1996).
- [80] S. Tajima, J. Schützmann, S. Miyamoto, I. Terasaki, Y. Sato und R. Hauff, *Phys. Rev. B* **55**, 6051 (1997).
- [81] K. Tamasaku, Y. Nakamura und S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1455 (1992).
- [82] S. Uchida, K. Tamasaku und S. Tajima, *Phys. Rev. B* **53**, 14558 (1996).
- [83] J. H. Kim, H. S. Somal, M. Czyzyk, D. van der Marel, A. Wittlin, A. M. Gerrits, V. H. M. Duijn, N. T. Hien und A. A. Menovsky, *Physica C* **247**, 297 (1995).
- [84] J. Humlíček, A. P. Litvinchuk, W. Kress, B. Lederle, C. Thomsen, M. Cardona, H.-U. Habermeier, I. E. Trofimov und W. König, *Physica C* **206**, 345 (1993).
- [85] A. P. Litvinchuk, C. Thomsen und M. Cardona, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, herausgegeben von D. Ginsberg, Kap. 6, S. 375–469 (World Scientific, 1994).
- [86] C. Bernhard, D. Munzar, A. Golnik, C. T. Lin, A. Wittlin, J. Humlíček und M. Cardona, *Phys. Rev. B* **61**, 618 (2000).
- [87] R. Hauff, S. Tajima, W.-J. Jang und A. I. Rykov, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4620 (1996).
- [88] M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 36 (1976).
- [89] M. Reedyk und T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2705 (1992).
- [90] R. Hauff, S. Tajima, W.-J. Jang und Y. Sato, in *Advances in Superconductivity VIII*, herausgegeben von H. Hayakawa und Y. Enomoto, S. 155 (Springer-Verlag, Tokyo, 1996).

-
- [91] R. Hauff, S. Tajima, W.-J. Jang und A. I. Rykov, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 779 (1996).
- [92] G. V. M. Williams, J. L. Tallon, R. Meinhold und A. Jànossy, *Phys. Rev. B* **51**, 16503 (1995).
- [93] Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **61**, 627 (2000).
- [94] D. A. Bonn, J. D. Garrett und T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1305 (1988).
- [95] A. P. Litvinchuk, C. Thomsen und M. Cardona, *Solid State Commun.* **83**, 343 (1992).
- [96] M. Käll, A. P. Litvinchuk, P. Berastegui, L.-G. Johansson und L. Börjesson, *Physica C* **225**, 317 (1994).
- [97] M. Käll, A. P. Litvinchuk, L. Börjesson, P. Berastegui und L.-G. Johansson, *Phys. Rev. B* **53**, 3566 (1996).
- [98] M. Balkanski, in *Optical Properties of Solids*, herausgegeben von F. Abeles, Kap. 8, S. 529–651 (North-Holland Publishing Company, 1972).
- [99] O. V. Misochko und S. Tajima (unveröffentlicht).
- [100] R. Zeyher und G. Zwicknagl, *Z. Phys. B* **78**, 175 (1990).
- [101] M. Grüninger, D. van der Marel, A. A. Tsvetkov und A. Erb, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1575 (2000).
- [102] M. Grüninger, *Of Spin and Charge in the Cuprates*, Doktorarbeit, Rijksuniversiteit Groningen (1999).
- [103] D. van der Marel und A. Tsvetkov, *Czech. J. Phys.* **46**, 3165 (1996).
- [104] D. Munzar, C. Bernhard, A. Golnik, J. Humlíček und M. Cardona, *Solid State Commun.* **112**, 365 (1999).
- [105] D. Munzar, C. Bernhard, A. Golnik, J. Humlíček und M. Cardona, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1049 (1999).
- [106] B. Normand, H. Kohno und F. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **53**, 856 (1996).
- [107] B. Normand, H. Kohno und H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3903 (1995).

- [108] C. H. Pennington und C. P. Slichter, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, herausgegeben von D. Ginsberg, Kap. 5, S. 269–367 (World Scientific, 1990).
- [109] S. Tajima, R. Hauff, W.-J. Jang, A. Rykov, Y. Sato und I. Terasaki, *J. Low Temp. Physics* **105**, 743 (1996).
- [110] S. Tajima, R. Hauff und W.-J. Jang, *Spectroscopic Studies of Superconductors* **2696**, 24 (1996).
- [111] C. Bernhard, J. L. Tallon, C. Bucci, R. D. Renzi, G. Guidi, G. V. M. Williams und C. Niedermayer, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2304 (1996).
- [112] R. Ahrens, *Einfluß von Zn- und Fe-Dotierungen auf supraleitende Eigenschaften des Systems YBa₂Cu₃O_{7- δ}* , Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (1990).
- [113] J. W. Loram, K. A. Mirza und P. F. Freeman, *Physica C* **171**, 243 (1990).
- [114] D. A. Bonn, S. Kamal, K. Zhang, R. Liang, D. J. Baar, E. Klein und W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **50**, 4051 (1994).
- [115] P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett* **71**, 1887 (1993).
- [116] N. L. Wang, S. Tajima, R. Hauff, A. I. Rykov und T. Mimura, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2018 (1998).
- [117] N. L. Wang, S. Tajima, A. I. Rykov und K. Tomimoto, *Phys. Rev. B* **57**, R11081 (1998).
- [118] R. Hauff, M. Göppert, B. Obst, T. Wolf, P. Schweiss und H. Wühl, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1013 (1999).
- [119] C. Bernhard, R. Henn, A. Wittlin, M. Kläser, T. Wolf, G. Müller-Vogt, C. T. Lin und M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1762 (1998).
- [120] C. Bernhard (unveröffentlicht).
- [121] C. Bernhard, private Mitteilung (2000).
- [122] A. A. Martin, T. Ruf, M. Cardona, S. Jandl, D. Barba, V. Nekvasil, M. Diviš und T. Wolf, *Phys. Rev. B* **59**, 6528 (1999).
- [123] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura und S. Tajima, *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).

-
- [124] S. Tajima, *Superconductivity Review* **2**, 125 (1997).
- [125] B. Koch, H. P. Geserich und T. Wolf, *Solid State Commun.* **71**, 495 (1989).
- [126] D. N. Basov, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, B. Dabrowski, M. Quijada, D. B. Tanner, J. P. Rice, D. M. Ginsberg und T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 598 (1995).
- [127] A. V. Bazhenov, *Sov. Phys. JETP* **75**, 566 (1992).
- [128] D. N. Basov, B. Dabrowski und T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2132 (1998).
- [129] D. N. Basov, A. V. Puchkov, R. A. Hughes, T. Strach, J. Preston, T. Timusk, D. A. Bonn, R. Liang und W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **49**, 12165 (1994).
- [130] V. J. Emery und S. A. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3253 (1995).
- [131] U. Tutsch, P. Schweiss, R. Hauff, B. Obst, T. Wolf und H. Wühl, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 951 (1999).
- [132] J. J. McGuire, M. Windt, T. Startseva, T. Timusk, D. Colson und V. Viallet-Guillen, *cond-mat/9912338* (1999).
- [133] D. N. Basov, R. Liang, B. Dabrowski, D. A. Bonn, W. N. Hardy und T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4090 (1996).
- [134] L. P. Regnault, P. Bourges und P. Burlet, in *Neutron Scattering in Layered Copper-Oxide Superconductors*, herausgegeben von A. Furrer, S. 85–134 (Kluwer Academic Publishers, 1998).
- [135] P. Bourges, in *The gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors*, herausgegeben von J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna und S. Wolf, S. 349–371, NATO ASI Series Vol. 371 (Plenum Press, New York and London, 1997).
- [136] D. Reznik, P. Bourges, H. F. Fong, L. P. Regnault, J. Bossy, C. Vettier, D. L. Milius, I. A. Aksay und B. Keimer, *Phys. Rev. B* **53**, R14741 (1996).
- [137] J. M. Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto und M. Sato, *Phys. Rev. B* **40**, 4503 (1989).
- [138] S. Shamoto, M. Sato, J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb und G. Shirane, *Phys. Rev. B* **48**, 13817 (1993).

-
- [139] L. P. Regnault, P. Bourges, P. Burlet, J. Y. Henry, J. Rossat-Mignod, Y. Sidis und C. Vettier, *Physica C* **235-240**, 59 (1994).
- [140] H. A. Mook, M. Yethiraj, G. Aeppli, T. E. Mason und T. Armstrong, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3490 (1993).
- [141] H. F. Fong, B. Keimer, D. Reznik, D. L. Milius und I. A. Aksay, *Phys. Rev. B* **54**, 6708 (1996).
- [142] P. Bourges, L. P. Regnault, Y. Sidis, J. Bossy, P. Burlet, C. Vettier, J. Y. Henry und M. Couach, *Europhys. Lett.* **38**, 313 (1997).
- [143] H. F. Fong, B. Keimer, D. L. Milius und I. A. Aksay, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 713 (1997).
- [144] B. Keimer, H. F. Fong, S. Lee, D. L. Milius und I. A. Aksay, *Physica C* **282-287**, 232 (1997).
- [145] H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, D. L. Milius, I. A. Aksay und B. Keimer, *cond-mat/9910041* (1999).
- [146] Y. Sidis, P. Bourges, B. Hennion, L. P. Regnault, R. Villeneuve, G. Collin und J. F. Marucco, *Phys. Rev. B* **53**, 6811 (1996).
- [147] P. Bourges, H. F. Fong, L. P. Regnault, J. Bossy, C. Vettier, D. L. Milius, I. A. Aksay und B. Keimer, *Phys. Rev. B* **56**, R11439 (1997).
- [148] P. Dai, H. A. Mook, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, R. D. Hunt und F. Doğan, *Science* **284**, 1344 (1999).
- [149] S. M. Hayden, G. Aeppli, P. Dai, H. A. Mook, T. Perring, S.-W. Cheong, Z. Fisk, F. Doğan und T. E. Mason, *Physica B* **241-243**, 765 (1998).
- [150] A. Mourachkine, *cond-mat/9911418* (1999).
- [151] J. M. Tranquada, *Physica C* **282**, 166 (1997).
- [152] D. Munzar, C. Bernhard und M. Cardona, *Physica C* **312**, 121 (1999).
- [153] D. Munzar, C. Bernhard und M. Cardona, *Physica C* **317**, 547 (1999).
- [154] D. Pines, in *The Gap Symmetry and Fluctuations in High- T_c Superconductors*, herausgegeben von J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna und S. A. Wolf, S. 111–142, NATO ASI Series Vol. 371 (Plenum Press, New York and London, 1998).

-
- [155] J. P. Carbotte, E. Schachinger und D. N. Basov, *Nature* **401**, 354 (1999).
- [156] E. Schachinger und J. P. Carbotte, *preprint* (2000).
- [157] E. Schachinger und J. P. Carbotte, *cond-mat/0002283* (2000).
- [158] H. A. Mook und F. Doğan, *Nature* **401**, 145 (1999).
- [159] H. A. Mook, F. Doğan und B. C. Chakoumakos, *cond-mat/9811100* (1998).
- [160] O. K. Andersen, A. I. Lichtenstein, O. Jepsen und F. Paulsen, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1573 (1995).

Veröffentlichungsliste

Während dieser Doktorarbeit sind folgende Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge entstanden:

- *Doping and temperature dependence of c-axis optical phonons in YBa₂Cu₃O_y single crystals*,
J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto, Y. Sato und R. Hauff,
Phys. Rev. B **52**, 13665 (1995).
- *c-Axis Optical Spectra of Zn-Doped YBa₂Cu₃O_x Single Crystals*,
R. Hauff, S. Tajima, W.-J. Jang und Y. Sato,
in *Advances in Superconductivity VIII*, herausgegeben von H. Hayakawa und Y. Enomoto, S. 155 (Springer, 1996).
- *Optical Study of the Zn-substitution Effect on Phonon Anomalies and Spin Gap in Underdoped YBa₂Cu₃O_y*,
R. Hauff, S. Tajima, W.-J. Jang und A.I. Rykov,
J. Low Temp. Phys. **105**, 779 (1996).
- *Zn-substitution Effects on the Normal Optical Conductivity and the Superconducting Gap*,
S. Tajima, R. Hauff, W.-J. Jang, A. Rykov, Y. Sato und I. Terasaki,
J. Low Temp. Phys. **105**, 743 (1996).
- *Zn-substitution effects on the optical conductivity of YBa₂Cu₃O_y*,
S. Tajima, R. Hauff und W.-J. Jang,
Spectroscopic Studies of Superconductors (SPIE) **2696**, 24 (1996).
- *Optical Study on Phonon Anomalies and Spin Gap in YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O_{6.6}*,
R. Hauff, S. Tajima, W.-J. Jang und A.I. Rykov,
Phys. Rev. Lett. **77**, 4620 (1996).
- *Optical Study of c-axis charge dynamics in YBa₂Cu₃O_y: Carrier self-confinement in the normal and the superconducting states*,

- S. Tajima, J. Schützmann, S. Miyamoto, I. Terasaki, Y. Sato und R. Hauff, *Phys. Rev. B* **55**, 6051 (1997).
- *Optical Study of Pair-Breaking Effect in Zn-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* , N.L. Wang, S. Tajima, R. Hauff, A.I. Rykov und T. Mimura, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2018 (1998).
 - *In-Plane and Out-of-Plane Optical Properties of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystals close to $x = 7.0$* , R. Hauff, M. Göppert, B. Obst, Th. Wolf, P. Schweiss und H. Wühl, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1013 (1999)
 - *Calorimetric Investigation of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystals*, U. Tutsch, P. Schweiss, R. Hauff, B. Obst, Th. Wolf und H. Wühl, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 951 (1999)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Helmut Wühl für die Übernahme des Hauptreferats und für seine Unterstützung während meiner Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Claus Klingshirn danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ganz besonderer Dank gilt Dr. Setsuko Tajima, die mich während meiner Zeit am SRL so glänzend betreut und mich in das komplexe und faszinierende Gebiet der Optik eingeführt hat. Arigato gozaimashita!

Nicht weniger tief stehe ich in der Schuld von Dr. Jürgen Schützmann, mit dem ich leider nur wenige Monate zusammenarbeiten konnte, bevor er seine Zelte in Tokio abbrach. Nichtsdestotrotz konnte ich in dieser Zeit reichlich von dem immensen Wissen dieses Hexers am Fourierspektrometer profitieren. Danke!

Wie wäre wohl diese Arbeit ausgegangen, wenn es nicht einen Markus Göppert gäbe? Obwohl er sicher oft wie auf Nadeln gesessen haben muss, lehnte er es nie ab, wenn ich mit meinen Proben auftauchte und die Hoffnung äußerte, wieder einmal sein Spektrometer belegen zu können. Nur diesem Langmut und seiner immensen Hilfsbereitschaft ist es zuzuschreiben, dass die Messungen an den Nd123-Proben zu einem glücklichen Ende geführt werden konnten. Auch Dir sage ich danke, Markus!

Eine Arbeit wie diese steht und fällt mit der Qualität der Proben, die untersucht werden können. Mein herzlicher Dank gilt deswegen Dr. Alexander „Sascha“ Rykov und Dr. Thomas Wolf für ihre ausgezeichnete Arbeit und die daraus resultierenden Einkristalle.

Dr. Bernhard Obst und Dr. Peter Schweiss danke ich für die sorgfältige Charakterisierung der Proben mittels EDX bzw. Neutronenstreuung, ohne die sich eine Interpretation meiner Messungen sicher ungleich schwieriger, wenn nicht gar unmöglich gestaltet hätte.

Des Weiteren danke ich Herrn Günther Scheiber für seine freundliche Unterstützung bei der Übernahme des Prismenspektrometers.

Wenn man für längere Zeit in ein Land geht, das einem bis dato relativ unbekannt ist und dessen Sprache man nicht spricht, wie es bei mir mit Japan der Fall war, kann es zu mannigfaltigen Schwierigkeiten kommen. Die Tatsache, dass sich diese Schwierigkeiten während meines Aufenthaltes auf ein Minimum beschränkten, ist sicher nicht zuletzt auf die tatkräftige Unterstützung der Mitarbeiter des SRL zurückzuführen, die sich auf alle Lebenslagen erstreckte. Einen ganz besonderen Beitrag dafür, dass sich meine Zeit in Tokio so angenehm gestaltete und mir immer unvergesslich sein wird, leisteten Minako Oka (danke für die Stones-Karte!), Kuramochi-san, Sato-san und Miura-san, vor denen ich mich verbeuge. Auch meine Kollegen und Freunde Roman Puźniak, Gustavo Alvarez und Michael Becht trugen ihren Gutteil dazu bei, dass das SRL mehr als nur ein Forschungszentrum war.

Keiko, aishiteruyo!!

Dank gebührt auf jeden Fall auch allen Mitgliedern der Grundlagengruppe am ITP, die für jene freundschaftliche und angenehme Atmosphäre sorgten, die es ein Vergnügen machte, diese Arbeit durchzuführen. Ohne die anderen in den Schatten stellen zu wollen, möchte ich hierbei Kai Grube und Sonja Schlachter zu den „*primi inter pares*“ erheben: Physikalischer Sachverstand und Humor, Karikaturen und Kallauer, Doktorhut-Sessions, das Erkunden geheimnisvoller Webseiten und literweise Milch in einer Bierkneipe ergaben eine Mischung, die schwer vergessen, aber leicht vermisst werden kann. Und nicht zuletzt ihr beide wart es, die so manch trockenen Konferenzaufenthalt mit Leben erfüllten...

Last but not least möchte ich mich bei meinem Vater bedanken, der mich sowohl während des Studiums als auch während der Doktorarbeit unterstützte und immer hinter mir stand, selbst in der für ihn sicher nicht einfachen Zeit meines Japanaufenthaltes.