



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5801

# **Elektronenspektroskopie an Kupraten und Ruthenaten**

**M. Schmidt**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

Juli 1996

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**  
**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 5801**

**Elektronenspektroskopie an Kupraten und Ruthenaten**

*Michael Schmidt*

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**  
**1996**

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

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

**ISSN 0947-8620**

## Zusammenfassung

Die elektronische Struktur der zu dem Hochtemperatursupraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  isostrukturellen Halooxokupraten und Ruthenaten wurde mittels Photoemissionspektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht.

Die Halooxokupratverbindungen zeichnen sich durch eine hohe Stabilität der stöchiometrischen Phase aus. Im Gegensatz zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sind die Apexplätze mit Chloratomen besetzt.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  besitzt ein Valenzbandmaximum in der Mitte des Quadranten der Brillouinzone ungefähr 0.5 eV unterhalb der Fermienergie. Die Dispersion entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$ -Linie ist in guter Übereinstimmung mit Modellrechnungen für das t-J-Modell. Die Dispersion entlang einer Linie, die  $3^\circ$  parallel zur  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -Linie verläuft, ist der für das t-J-Modell vorhergesagten sehr ähnlich. Die Energieposition dieses Peaks relativ zum Valenzbandmaximum ist dagegen nicht in Übereinstimmung mit den Modellrechnungen. Eine bessere Übereinstimmung kann erzielt werden, wenn man noch einen diagonalen Hüpfterm in das t-J-Modell einführt.

Mit den Röntgenabsorptionmessungen an  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  konnte nachgewiesen werden, daß die unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermienergie vor allem aus Zuständen mit Ru- $4d_{xz,yz,xy}$ -Orbitalen bestehen, die mit O- $2p\pi$ -Orbitalen hybridisiert sind. Der Peak bei einer Photonenenergie von 528.5 eV ist höchstwahrscheinlich den Apex-O-Orbitalen zuzuordnen. Es konnte ein relativ hoher Anteil an Löchern in der Nähe der Fermienergie mit O- $2p_z$ -Charakter gefunden werden. Der Anteil der Löcher mit O- $2p_z$ -Symmetrie in der Nähe der Fermienergie ist ungefähr einen Faktor zwei höher als der Anteil der Löcher in O- $2p_{x,y}$ -Orbitalen. Die Peaks bei höheren Photonenenergien sind durch die Ru- $4d_{3z^2-r^2, x^2-y^2}$ - und O- $2p$ -Orbitale verursacht.

Aus den Photoemissionsmessungen konnte ein Anteil von 80% Ru- $4d$ - und 20% O- $2p$ -Zustände in der Nähe der Fermienergie abgeschätzt werden. Die Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie ist deutlich größer als bei Kupraten. Die Bandbreite des Leitungsbandes ist um mehr als einen Faktor zwei renormiert. Dies veranschaulicht die Bedeutung von Korrelationseffekten in dieser Verbindung.

Mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß drei Bänder die Fermienergie schneiden. Die Fermifläche der beiden Lochtaschen um den  $\bar{X}$ -Punkt stimmt sehr gut mit den LDA-Bandstrukturechnungen überein, während die elektronenartige Fermifläche um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt nur qualitativ der LDA-Bandstrukturechnung entspricht. Die drei Bänder, die die Fermifläche bilden, haben vor allem Ru- $4d_{xy,xz,yz}$ -Charakter. Eines dieser Bänder bildet eine ausgedehnte van-Hove-Singularität 17 meV unterhalb der Fermienergie am  $\bar{M}$ -Punkt. Die van-Hove-Singularität ist in beide zueinander senkrechte Richtungen ausgedehnt. Das Auffinden einer van-Hove-Singularität in einer Verbindung mit einer Sprungtemperatur von 0.93 K stellt einen einfachen Zusammenhang zwischen van-Hove-Singularität und Hochtemperatursupraleitung in Frage.

# Electron spectroscopy on Cuprates and Ruthenates

## Summary

The electronic structure of the halo-oxocuprates and ruthenates, which are isostructural to the high temperature superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , has been investigated with x-ray absorption and photoemission spectroscopy.

The halo-oxocuprates exhibit a very stable stoichiometric phase.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  has a valence band maximum in the middle of the Brillouin-zone approximately 0.5 eV below the Fermi level. The dispersion of this band along the  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$  line agrees quite well with calculations for the t-J model. The dispersion along a line  $3^\circ$  parallel to the  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  line is similar to the dispersion predicted for the t-J model. However, the energy position of this peak relative to the valence band maximum does not agree with the model calculation. Improved agreement can be gained by introducing a diagonal hopping term in the t-J model.

X-ray absorption measurements on  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  indicate that the unoccupied states close to the Fermi level are mainly determined by Ru- $4d_{xz,yz,xy}$  orbitals hybridized with O- $2p\pi$  orbitals. A peak observed at 528.5 eV photon energy is probably related to the apical oxygen sites. A relatively high amount of holes close to the Fermi level have O  $2p_z$  character. The amount of holes close to the Fermi level with O  $2p_z$  character is approximately two times higher than the amount of holes with O  $2p_{x,y}$  character. Peaks at higher photon energy are related to Ru- $4d_{3z^2-r^2,x^2-y^2}$  and O  $2p_\sigma$  orbitals.

The peak at the Fermi level, as seen by Photoemission spectroscopy, has an orbital composition of 80 % Ru  $4d$  and 20 % O  $2p$ . The density of states at the Fermi level is higher than in the cuprates. The band width is renormalized by a factor of two, implying the importance of correlation effects in this compound.

Angle resolved photoemission spectroscopy on  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  shows three bands to cross the Fermi level. The Fermi surface of the two hole pockets at the  $\bar{X}$  point agrees quite well with the LDA bandstructure calculations. However, the electron pocket around  $\bar{\Gamma}$  is only in qualitative agreement with the bandstructure calculations. The bands crossing the Fermi level have mainly Ru- $4d_{xy,xz,yz}$ -character. An extended van Hove singularity was observed 17 meV below the Fermi level at the  $\bar{M}$  point. The singularity is extended in two perpendicular directions about  $\bar{M}$ . The finding of a van Hove singularity in a compound with a transition temperature of 0.93 K questions a simple relationship between a van Hove singularity and high temperature superconductivity.

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Experimentelle Methoden</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1      | Photoemissionsspektroskopie . . . . .                                     | 3         |
| 2.1.1    | Grundlagen . . . . .  | 3         |
| 2.1.2    | Monochromatoren . . . . .   | 8         |
| 2.1.3    | Die Gasentladungslampe . . . . .  | 10        |
| 2.1.4    | Spektrometer . . . . .  | 12        |
| 2.2      | Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .                                 | 13        |
| 2.2.1    | Grundlagen . . . . .  | 14        |
| <b>3</b> | <b>Kuprate</b>  | <b>18</b> |
| 3.1      | Struktur und physikalische Eigenschaften . . . . .                        | 18        |
| 3.1.1    | Kristallstruktur . . . . .  | 18        |
| 3.2      | Theoretische Beschreibung . . . . .                                       | 23        |
| 3.2.1    | Bandstrukturrechnungen . . . . .  | 24        |
| 3.2.2    | Das Hubbard-Modell . . . . .  | 26        |
| 3.3      | Photoemissionsspektroskopie . . . . .                                     | 32        |
| 3.3.1    | Das Valenzband der Halooxokuprate . . . . .                               | 32        |
| 3.3.2    | Das oberste Valenzband von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . . . . . | 41        |
| <b>4</b> | <b>Ruthenate</b>  | <b>46</b> |
| 4.1      | Struktur und physikalische Eigenschaften . . . . .                        | 46        |
| 4.2      | Theoretische Beschreibung . . . . .                                       | 49        |
| 4.3      | Röntgenabsorptionsspektroskopie an $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . . . . .    | 54        |
| 4.4      | Photoemissionsspektroskopie . . . . .                                     | 57        |
| 4.4.1    | Das Valenzband von $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . . . . .                    | 57        |
| 4.4.2    | Das Leitungsband von $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . . . . .                  | 60        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>71</b> |
|          | <b>Literatur</b>  | <b>73</b> |

# Kapitel 1

## Einleitung

Nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung im System  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  durch Bednorz und Müller [1] 1986 setzte eine rege Forschungsaktivität auf diesem Gebiet ein, die durch die Entdeckung weiterer supraleitender Verbindungen mit noch höheren Sprungtemperaturen weiter verstärkt wurde. So wurde 1987  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mit einer Sprungtemperatur von 92K entdeckt [2]. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen hat sich bisher schon auf experimentellem wie auch auf theoretischem Gebiet mit der elektronischen Struktur dieser Kupratverbindungen beschäftigt. Um die Supraleitung zu verstehen, existieren viele Theorien, die auf unterschiedlichen Kopplungsmechanismen zwischen Elektronen und Bosonen beruhen. So wurden als Bosonen neben Phononen auch Magnonen und Polaronen vorgeschlagen. Aber nicht nur die Erklärung der supraleitenden Eigenschaften erwies sich als schwierig. Selbst die Normalleiter-Eigenschaften oberhalb der Sprungtemperatur sind nicht ohne weiteres zu verstehen, wie z.B. der lineare Widerstandsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur für die meisten p-dotierten Kuprate [3]. Es wird allgemein angenommen, daß starke Korrelationen zwischen den Elektronen hierzu ursächlich sind.

Da bis jetzt vor allem die supraleitenden Kupratverbindungen Gegenstand der Forschung waren, erscheint es interessant, auch die elektronische Struktur der undotierten Muttersubstanzen zu untersuchen. Diese sind antiferromagnetische Isolatoren und werden erst bei Dotierung supraleitend. Hierfür bietet sich  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  an. Diese Verbindung ist isostrukturell zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , aber die Apex-Sauerstoffatome werden durch Chloratome ersetzt. Sie läßt sich nur schwer dotieren. Damit erhöht sich die Gewißheit, daß man wirklich die undotierte Muttersubstanz untersucht und die Messungen nicht durch Dotierungseinflüsse verfälscht werden. In dieser Arbeit wurde die Valenzbandstruktur von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  und verwandter Substanzen mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie untersucht. Diese Untersuchungsmethode erlaubt es, die Dispersion der Bänder in der Brillouinzone zu bestimmen. Die Messungen der elektronischen Struktur von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  und der Vergleich mit

Bandstrukturrechnungen zeigen, inwieweit die elektronische Struktur der isolierenden Muttersubstanzen verstanden ist. Diese Messungen wurden am Synchrotron in Stoughton, Wisconsin, an der Ames-Montana-ERG-SEYA-Beamline durchgeführt.

Ein zweites System, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Diese Verbindung ist isostrukturell zum Hochtemperatursupraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , die Cu-Atome sind jedoch durch Ru-Atome ersetzt. Das Interesse an dieser Substanz hat durch die Entdeckung der Supraleitung mit einer Sprungtemperatur von  $T_c=0.93\text{K}$  [4] stark zugenommen. Mit winkelintegrierter Photoemissionsspektroskopie bei verschiedenen Photonenenergien an  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  kann man unter Zuhilfenahme von atomaren Wirkungsquerschnitten Aussagen über den atomaren Charakter von Bändern in der Nähe der Fermienergie treffen. Mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie mittels einer Gasentladungslampe kann die Fermifläche und die Dispersion der Bänder von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  untersucht werden. Diese Messungen wurden an der Photoemissionsanlage in Karlsruhe durchgeführt. Eine weitere Untersuchungsmethode der elektronischen Struktur stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie dar. Mit dieser Untersuchungsmethode kann die projizierte unbesetzte Sauerstoff-Zustandsdichte von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  und die Symmetrie dieser unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermienergie bestimmt werden. Diese Messungen wurden an der Synchrotron Radiation Source (SRS) in Daresbury, England durchgeführt.

# Kapitel 2

## Experimentelle Methoden

### 2.1 Photoemissionsspektroskopie

#### 2.1.1 Grundlagen

Der photoelektrische Effekt wurde bereits 1887 von H. Hertz [5] entdeckt. Die theoretische Erklärung für den photoelektrischen Effekt konnte allerdings erst 1905 durch A. Einstein [6] gegeben werden. Die Photoemissionsspektroskopie beruht auf dem Anregen von Festkörperelektronen mittels Photonen. Ist die Energie der Elektronen relativ zum Fermi-niveau größer als die Austrittsarbeit, so können die Elektronen den Festkörper verlassen. Die Elektronen können danach mit einem Analysator nachgewiesen werden. Mit einem Analysator kann sowohl die Richtung als auch die Energie der Elektronen bestimmt werden. Dies ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

Man weist also die Energie und den Impuls der Elektronen außerhalb des Festkörpers nach, die interessanteren Größen sind aber Energie und Impuls der Elektronen im Festkörper. Falls die Elektronen nicht unelastisch im Festkörper gestreut wurden, gilt für die Energie der Elektronen im Festkörper  $E_B$ :

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \phi_A \quad (2.1)$$

wobei  $h\nu$  die Photonenenergie,  $E_{kin}$  die Energie der Elektronen und  $\phi_A$  die Austrittsarbeit des entsprechenden Festkörpers bezeichnet. Wurden die Elektronen weder unelastisch noch elastisch gestreut, so kann man den Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche relativ einfach berechnen. Durch die Periodizität des Gitters ist der Impuls im Festkörper und außerhalb des Festkörpers parallel zur Festkörperoberfläche bis auf einen reziproken Gittervektor gleich und berechnet sich nach folgender Formel:

$$k_x = 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_{kin}} \sin \vartheta \cos \phi \quad (2.2)$$

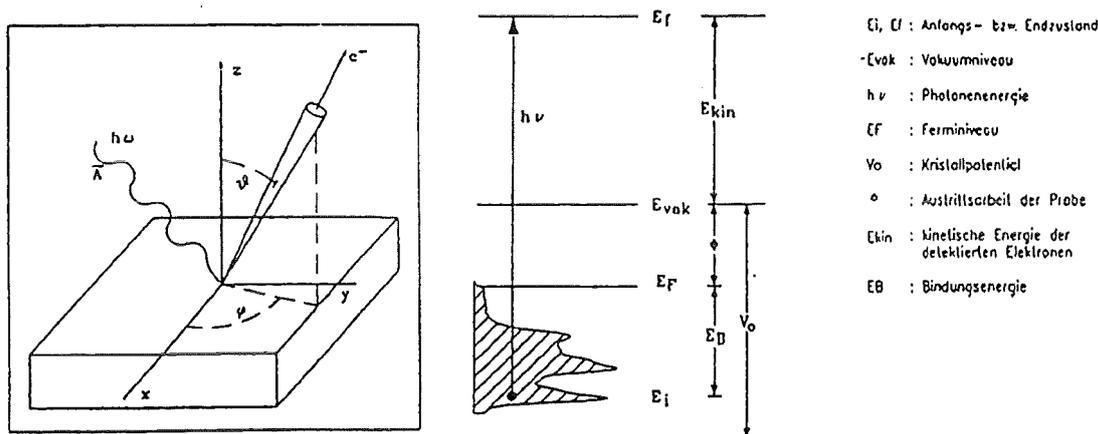


Abbildung 2.1: Linker Teil: Meßgeometrie der energie- und winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie,  $z$  ist die Richtung der Probennormalen, während  $x$  und  $y$  parallel zur Probenoberfläche sind. Rechter Teil: Energieschema für die Photoemission. Der schraffierte Teil stellt die besetzte elektronische Zustandsdichte dar.

$$k_y = 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_{kin}} \sin \vartheta \sin \phi \quad (2.3)$$

Die Winkel sind in Abb. 2.1 definiert. Elastische Streuprozesse im Festkörper, die den Impuls parallel zur Oberfläche ändern, führen zu sogenannten sekundären Mahan-Kegeln [7]. Diese sind aber in der Intensität viel niedriger und werden deshalb im weiteren nicht mehr betrachtet. Um den Impuls senkrecht zur Oberfläche zu berechnen, muß man die zusätzliche Annahme machen, daß die Bänder, die den Endzustand beschreiben, denen eines freien Elektronengas ähnlich sind. Da der Festkörper in  $z$ -Richtung nicht mehr periodisch ist, gilt auch kein Impulserhaltungssatz in der strengen Form wie für den Impuls parallel zur Oberfläche. Der Energie-Impuls Zusammenhang im Festkörper für freie Elektronen lautet

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0 \quad (2.4)$$

Das innere Potential  $V_0$  bezeichnet das Minimum des Valenzbandes. Daraus ergibt sich der Impuls im Kristall senkrecht zur Oberfläche zu:

$$k_z = 0.512 \text{ \AA}^{-1}(\text{eV})^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_{kin} \cos^2 \vartheta + V_0} \quad (2.5)$$

Um den Photoemissionsstrom zu berechnen, benutzt man das Ein-Stufen-Modell, das zuerst von Mahan [7] entwickelt wurde. Dieses Modell ist dem sogenannten Drei-Stufen-Modell [8] überlegen, da es den quantenmechanischen Prozeß zwischen Anfangszustand im Festkörper und Endzustand außerhalb des Festkörpers beschreibt. Das Drei-Stufen-Modell zerlegt dagegen den Prozeß der Photoemission in drei voneinander unabhängige Stufen. Als ersten Prozeß betrachtet man das Anregen des Elektrons im Festkörper, mittels eines Photons, in ein unbesetztes Band oberhalb der Fermienergie. Die zweite Stufe beschreibt den Transport des Elektrons zur Festkörperoberfläche und die dritte Stufe den Übergang des Elektrons vom Festkörper in das Vakuum außerhalb des Festkörpers.

Der Photoemissionsstrom pro Raumwinkel  $d\Omega$  in der Richtung von  $\mathbf{R}$  und mit einer kinetischen Energie zwischen  $E$  und  $E+dE$  ist für das Ein-Stufen-Modell [9–11]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 I(\mathbf{R}; E, \omega)}{d\Omega dE} &= A\sqrt{E} \int d^3 r \int d^3 r' \psi_L^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}; E) H_{int}(\mathbf{r}) \\ &\quad \times [G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E - \hbar\omega + \phi) / 2\pi i] \\ &\quad \times H_{int}(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}, \mathbf{R}; E) \end{aligned} \quad (2.6)$$

wobei  $\psi_L^*$  der zeitumgekehrte LEED (low energy electron diffraction)-Zustand ist,  $A$  ist eine Proportionalitätskonstante. Zur Bestimmung der  $\psi_L^*$  muß man die Schrödingergleichung mit einem Potential lösen, das den Übergang vom Festkörper zum Vakuum beschreibt. Außerdem wird diese Wellenfunktion mit einem exponentiellen Faktor multipliziert, der die mittlere freie Weglänge der Elektronen beschreibt.  $H_{int} \propto \mathbf{A} \mathbf{p}$  ist der Hamiltonian, der die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Photonen beschreibt und  $G^+$  ist die Differenz aus avancierter und retardierter Greenscher-Funktion. Diese Greensche-Funktion ist für das Einteilchenbild angegeben. Die Verallgemeinerung auf ein System von wechselwirkenden Elektronen wird später besprochen:

$$\frac{1}{2\pi i} G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E - \hbar\omega + \phi) = \int d^3 k_\nu \psi_{k_\nu}^*(\mathbf{r}') A_{k_\nu}(E - \hbar\omega + \phi) \psi_{k_\nu}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$A_{k_\nu}(E - \hbar\omega + \phi) = 2\pi \delta(E - \hbar\omega + \phi - E(k_\nu)) \quad (2.8)$$

wobei  $A_{k_\nu}$  die Spektralfunktion ist und  $\psi_{k_\nu}$  ist die Blochfunktion im Festkörper. Man kann nun die Gleichung 2.6 umschreiben:

$$\frac{d^2 I(\mathbf{R}; E, \omega)}{d\Omega dE} = A\sqrt{E} \sum_{k_\nu} A_{k_\nu}(E - \hbar\omega + \phi) \left| \int d^3 r \psi_L^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}; E) H_{int}(\mathbf{r}) \psi_{k_\nu}(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (2.9)$$

Diese Formel erlaubt, die wichtigsten Beiträge zu einem Photoemissionsprozeß zu verstehen. Es gilt die Dipolwahlregel, nur ist diese durch die Hybridisierung der Orbitale nicht mehr so streng wie im atomaren Fall. Insbesondere zeigt diese Formel die Bedeutung der Oberfläche für die Photoemission. Oberflächeneffekte werden vor allem durch das exponentielle Abklingen der  $\psi_L$  im Festkörper verursacht. Da die Elektronen nur eine sehr geringe mittlere freie Weglänge haben (siehe Abb. 2.2), sind Oberflächeneffekte sehr wichtig bei der Interpretation der Photoemissionsspektren. Für eine Photonenenergie von 20 eV ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ungefähr 10 Å. Nach Mahan [7] berücksichtigt man diesen Effekt, indem man  $k_f$ , dem Impuls des Elektrons im Endzustand, einen Imaginärteil gibt. Das Oberflächenpotential spielt dann eine wichtige Rolle, da die Einheitszelle in den Hochtemperatursupraleitern (HTSL) in der c-Richtung größer als 10 Å ist. Nach Mahan kann man das Potential in einen Oberflächenanteil und einen Volumenanteil zerlegen, es kann dann zu Interferenzen zwischen diesen Termen bei unterschiedlichen Photonenenergien kommen. Die Oberflächeneffekte sind in der Rechnung von Shung und Mahan für Na berücksichtigt [12,13]. Es konnte gezeigt werden, daß das Oberflächenpotential in Verbindung mit der kleinen mittleren freien Weglänge das Photoemissionsspektrum deutlich verändert. Damit konnte geklärt werden, warum die Bandbreite des Leitungsbandes in den Photoemissionsdaten bei 2.5 eV liegt, im Gegensatz zu den 3.2 eV aus der Bandstrukturechnung. Die kurze mittlere freie Weglänge führt auch dazu, daß für  $k_\perp$  kein Erhaltungssatz mehr gilt (im Unterschied zu  $k_\parallel$  und folglich Gleichung 2.5 nur noch approximativ richtig ist, so daß die Zuordnung des Elektronenimpulses außerhalb des Festkörpers zu einem Impuls innerhalb des Festkörpers weiter erschwert wird. In den HTSL spielt dies jedoch keine große Rolle, da die Materialien eine schichtartige Struktur haben und so fast keine Dispersion senkrecht zu den Kupferoxidebenen vorhanden ist [48].

Eine weitere wichtige Größe ist die Greensche Funktion bzw. die Spektralfunktion des wechselwirkenden Systems. Diese Definition stellt deshalb eine Verallgemeinerung von Gleichung 2.8 dar. Der Zusammenhang zwischen der Greenschen Funktion und der Spektralfunktion (nach einer Fouriertransformation) ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.10)$$

Die Greensche Funktion ist im Fall starker Korrelationen nützlich, da dann die einzelnen Elektronen nicht mehr unabhängig voneinander sind und Vielteilchen-

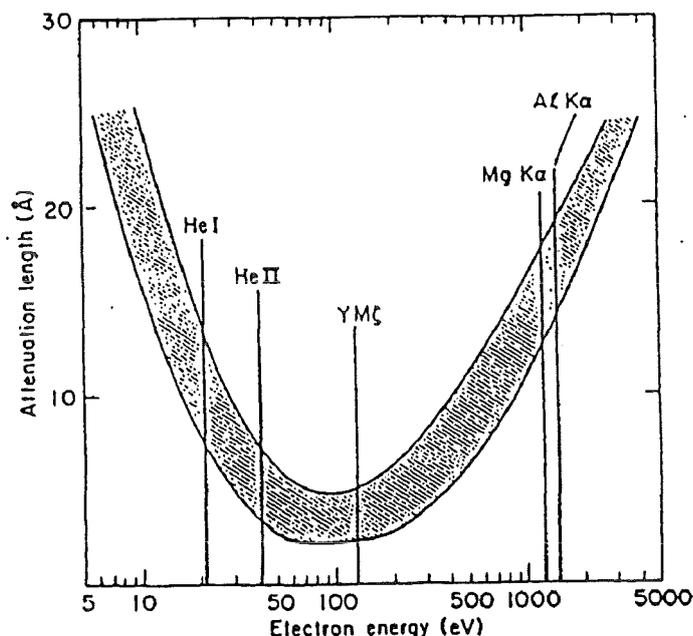


Abbildung 2.2: Universelle Kurve für die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern [8]. Das schraffierte Band umfasst praktisch alle zugänglichen experimentellen Daten. Zusätzlich sind einige typische Photonenenergien, die für die PES verwendet werden, gezeigt.

Effekte eine Rolle spielen. Diese lassen sich durch die komplexe Selbstenergie  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  ausdrücken:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\hbar\omega - E(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, \omega) + i\delta} \quad (2.11)$$

und damit hat die Spektralfunktion folgende Form:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\hbar\omega - E(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2} \quad (2.12)$$

Die Pole dieses Ausdrucks beschreiben teilchenartige Anregungen des Systems (Quasiteilchen). Der Realteil der Selbstenergie führt zu einer Verschiebung der Quasiteilchenenergie im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Bild. Der Imaginärteil beschreibt die endliche Lebensdauer des Quasiteilchens. Der Anteil der Spektralfunktion, der den Quasiteilchen zugeordnet werden kann, bezeichnet man auch als kohärenten Anteil, während die übrigen Anteile als inkohärent bezeichnet werden.

Das Gewicht des kohärenten Anteils wird durch den Renormierungsfaktor  $z$  beschrieben:

$$z = \left(1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)\right)^{-1}; 0 < z \leq 1 \quad (2.13)$$

Die Verbreiterung der Peaks in einem Photoemissionsspektrum ist auf zwei Ursachen zurückzuführen:

Die endliche Lebensdauer des Lochs  $\Gamma_h$ , wie sie durch den Imaginärteil der Selbstenergie beschrieben wird.

Die endliche Lebensdauer des Quasiteilchens  $\Gamma_e$ , das den Festkörper verläßt. Die entsprechende Größe ist die mittlere freie Weglänge des Elektrons.

Den Zusammenhang der gemessenen Peakbreite mit den einzelnen Peakbreiten, erhält man aus folgender Formel [14]:

$$\Gamma_{meas} = \Gamma_h + \left| \frac{v_h^\perp}{v_e^\perp} \right| \Gamma_e \quad (2.14)$$

wobei  $\Gamma$  die entsprechende Lebenszeitverbreiterung ist und  $v_\perp$  die entsprechende Gruppengeschwindigkeit des Lochs bzw. des Elektrons ist. Für zweidimensionale Materialien wie die HTSL ist die Gruppengeschwindigkeit senkrecht zur Ebene sehr klein, so daß man die Peakbreite durch folgende nützliche Formel nähern kann:

$$\Gamma_{meas} = \Gamma_h \quad (2.15)$$

## 2.1.2 Monochromatoren

Man benötigt für die Photoemissionsspektroskopie und die Röntgenabsorptionsspektroskopie Photonen einer bestimmten Energie. Es haben sich in Laufe der Zeit zwei Verfahren durchgesetzt. Das erste Verfahren besteht darin, ein Synchrotron zu benutzen, das eine kontinuierliche Photonenintensität in einem bestimmten Energiebereich liefert, und dann eine bestimmte Energie mit Hilfe eines Monochromators herauszufiltern. Zu diesem Zweck gibt es verschieden Monochromatoren. Diese Arbeit wurde am ERG-SEYA-Monochromator in Stoughton, Wisconsin und am U5.1 Monochromator in Daresbury, England durchgeführt. Die Halooxokuprate wurden in Stoughton, Wisconsin untersucht und die  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Kristalle in Daresbury, England.

Das zweite Verfahren benutzt die Gasentladungslampe bei der Edelgasatome durch Stöße angeregt werden, die dann bei einer bestimmten Energie Photonen abstrahlen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß man nur sehr wenige unterschiedliche Photonenenergien zur Verfügung hat. Im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Photoemissionsanlage in Karlsruhe  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Kristalle mit einer Gasentladungslampe untersucht.

### Der ERG-SEYA Monochromator

Der ERG-Seya Monochromator wurde von Olson [15] geplant und am Synchrotron Radiation Center in Stoughton/Wisconsin gebaut. Ziel war es, eine kombinierte Beamline aufzubauen, die den Energiebereich zwischen 5eV und 1 keV abdeckt. Dieses Ziel wurde mit einem extended range grasshopper (ERG)-Monochromator [16] für hohe Energien und einem 2m-Seya-Monochromator [17] für niedrige Energien erreicht. Ein schematisches Layout der Beamline ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

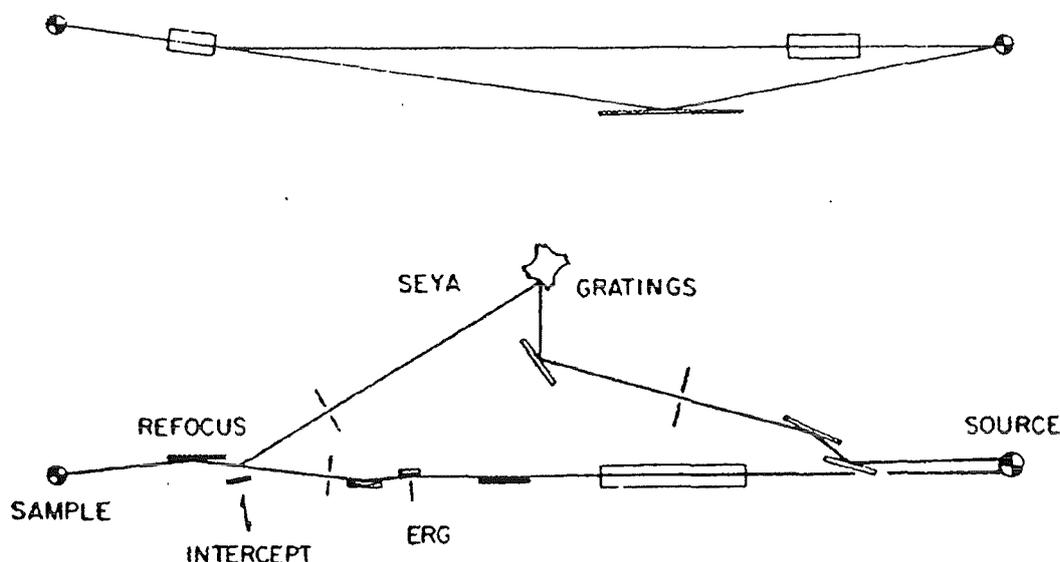


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der ERG-SEYA Beamline, mit einer Ansicht von oben (obere Abbildung) und einer Ansicht von der Seite (untere Abbildung).

Die Gitter wurden alle aus sphärischem Quarzglas und die Spiegel, mit Ausnahme des letzten ellipsoidalen Spiegels, sind entweder aus ebenem Quarzglas oder aus zylindrisch gebogenem Quarzglas hergestellt. Alle optischen Elemente sind goldbeschichtet. Die beiden Monochromatoren wurden so aufgebaut, daß beide denselben Refokussierungsspiegel benutzen. Deshalb kann das Licht von beiden Monochromatoren auf den selben Probenort fokussiert werden.

Der ERG-Monochromator wurde mit einem Gitter mit einem Krümmungsradius von 2 m und 900 Linien/mm sowie mit einem mit 5 m Radius und 1200 Linien/mm ausgestattet. Die Gitter und der Eintritts- und Austrittsspalt befinden sich auf dem Rowland-Kreis. Das 2m-Gitter deckt dabei den Energiebereich von 40–200 eV ab,

während das 5m Gitter den Energiebereich von 250–1000 eV abdeckt. Der erste horizontale Spiegel ist ein 1m langer zylindrisch gebogener Glasspiegel, der bei  $2^\circ$  streifendem Einfall betrieben wird.

Der Seya-Monochromator kann mit vier verschiedenen Gittern betrieben werden. Die Gitter sind durch Wahl eines bestimmten Blaze-Winkels für einen sehr kleinen Energiebereich optimiert. Dies ermöglicht einen hohen Photonenfluß in diesem Energiebereich. Das 600-l/mm-Gitter ist für den Energiebereich von 5–15 eV optimiert, das 1200-l/mm-Gitter für den Energiebereich von 15–30 eV, das 1800-l/mm-Gitter für den Energiebereich von 18–40 eV und das 2400-l/mm-Gitter für den Energiebereich von 21–40 eV. Die Intensität des 1800-l/mm-Gitters ist höher als die der anderen Gitter über den gesamten Energiebereich von 18–40 eV, so daß im wesentlichen nur dieses Gitter benutzt wurde. Dies ist durch die unterschiedliche Qualität der einzelnen Gitter bedingt. Die Seya-Beamline hat einen sehr hohen Fluß, der einer Netto-Transmission von 0.5–1% entspricht. Der Strahl auf der Probe hat einen Durchmesser von 0.6 mm. Die Auflösung liegt bei einer Photonenenergie von 20 eV und einer Spaltbreite von 200  $\mu\text{m}$  bei 20 meV.

### Die Beamline 5U.1

Diese Beamline befindet sich am Synchrotron in Daresbury, England. Die Undulator-Beamline besteht aus einem 1 Meter langen Undulator mit 10 Perioden und einem planaren Gittermonochromator ohne Eingangsspalt. Der Undulator besteht aus  $\text{SmCo}_5$ -Permanentmagneten mit einem magnetischen Feld von 0.9 T. Die erste Harmonische erhält man mit dem minimalem Undulator-Gap bei 60 eV, wobei auch höhere Energien bis zu 2 kV emittiert werden. Die folgende Darstellung zeigt den Aufbau der Beamline.

Der Monochromator ist im Aufbau dem SX-700-Monochromator ähnlich [18]. Das erste optische Element ist ein 250 mm langer platinbeschichteter Spiegel. Das Gitter hat 1200 l/mm und ist planar. Der fokussierende Spiegel ist sphärisch und ist ebenfalls platinbeschichtet. Die Photonenenergie wird durch Rotation des planaren Spiegels und des Gitters durchfahren. Die bestmögliche Auflösung wird im wesentlichen durch die Ausdehnung der Photonenquelle bestimmt, da kein Eintrittsspalt vorhanden ist. Die typische Auflösung bei 500 eV Photonenenergie und einer Austrittsspaltbreite von 100  $\mu\text{m}$  liegt bei 400 meV.

### 2.1.3 Die Gasentladungslampe

Gasentladungslampen liefern, im Gegensatz zu Synchrotrons, nur bestimmte diskrete Photonenenergien, die durch Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus entstehen. Diese erhält man durch Benutzung von verschiedenen Edelgasen. Das am häufigsten verwendete Edelgas ist Helium, man kann allerdings auch Neon und

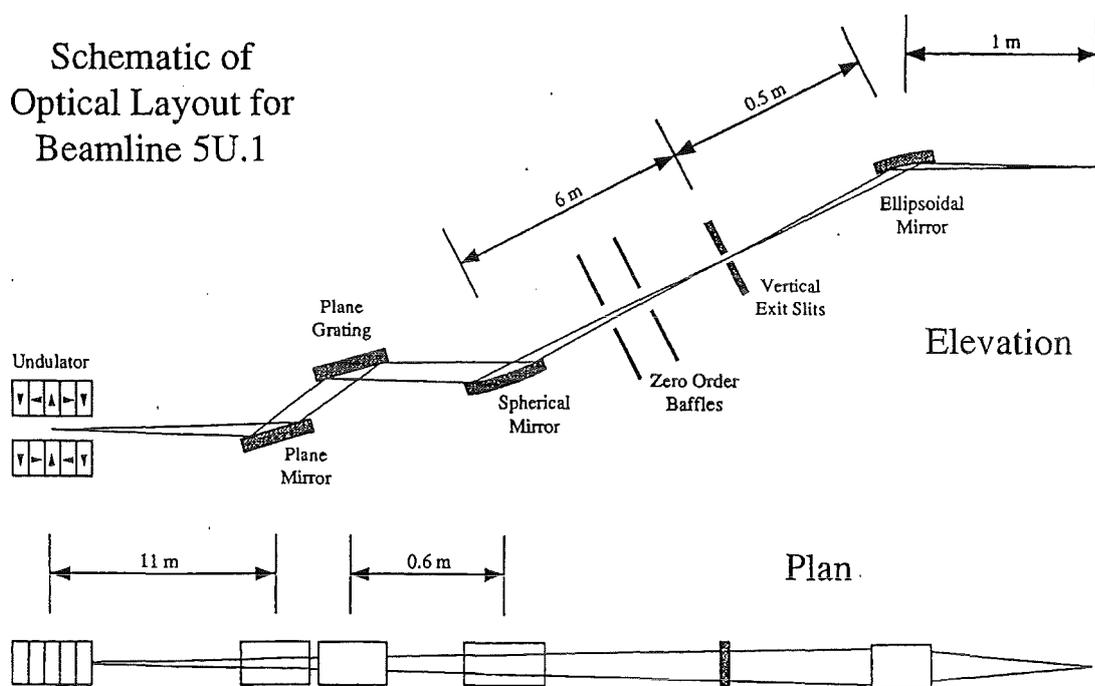


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der optischen Komponenten der Beamline 5U.1. Die obere Abbildung zeigt eine Seitenansicht, während die untere Abbildung eine Draufsicht zeigt.

Argon verwenden. Der typische Druck in der Brennkammer beträgt  $5 \times 10^{-2}$  mbar. Da für diese Anregungsenergien keine geeigneten Fenster mehr vorhanden sind, wird das Licht über eine Kapillare in Richtung der Probe geleitet. Diese Kapillare muß differentiell gepumpt werden, um in der Kammer Ultrahochvakuumbedingungen zu erhalten. Der typische Druck in der Meßkammer während des Betriebs der Gasentladungslampe liegt im Bereich von  $10^{-10}$  mbar. Bei Verwendung von Edelgasen werden die Atome durch Stöße angeregt, so daß man im wesentlichen bei He einen Übergang von He 2p nach He 1s erhält. Dieser Übergang wird auch als He I bezeichnet. Die Energie dieses Übergangs ist 21.22 eV und wird in Form eines Photons abgestrahlt. Es können allerdings auch Übergänge von höheren Atomniveaus auftreten, z.B. He 3p, diese Übergänge sind allerdings nicht so wahrscheinlich und machen nur ungefähr 1% der Intensität aus.

Durch die Stöße zwischen den Edelgasatomen kann es auch zur Ionisierung der Atome kommen. Die Strahlung die diese Atome aussenden besitzt eine andere charakteristische Energie, die einem Übergang von  $\text{He}^+2p$  nach  $\text{He}^+1s$  entspricht. Der Übergang wird mit He II bezeichnet und die entsprechende Photonenenergie beträgt

40.8 eV. Man kann die Intensität dieser Linie erhöhen, indem man den Heliumdurchfluß in der Lampe minimiert. Die Intensität dieser Linie hat aber weniger als 10% der He-I-Intensität. Die Linienbreite ist für He I ungefähr 3 meV während sie für He II bei rund 17 meV liegt.

Für Neon gibt es ebenfalls einen Stoßanregungsprozeß, nur hat man es mit einem Übergang von Ne 3s auf Ne 2p zu tun. Da die Neon-2p-Niveaus um 180 meV aufgespalten sind, hat man eine Satellitenlinie, die sehr nahe an der Hauptlinie liegt. Die Intensität dieser Linie beträgt ungefähr 20 % der Hauptlinie, ist aber von den Entladungsbedingungen abhängig. Die Hauptlinie hat eine Photonenenergie von 16.85eV.

### 2.1.4 Spektrometer

Sowohl in Karlsruhe als auch am Synchrotron wurde ein VSW-(Vacuum Science Workshop)-HA50-Analysator verwendet. Dieser Halbkugelanalysator hat einen Radius von 50 mm und einen Durchmesser von 1mm für Eintritts- und Austrittsblenden. Die Winkelauflösung beträgt  $\pm 1^\circ$ .

Der Analysator ist auf einem Goniometer befestigt, mit der Möglichkeit, sowohl die Winkel in horizontaler Richtung als auch in vertikaler Richtung zu ändern. Dies ermöglicht es, Punkte in der gesamten Brillouinzone zu untersuchen, ohne die Position der Probe zu verändern. Der Analysator besteht aus einem Eingangslinsensystem, das die Elektronen auf den Eintrittsspalt des Halbkugelkondensators fokussiert. Die Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie werden vor dem Eintritt in den Halbkugelkondensator auf die Passenergie abgebremst, so daß nur diese Elektronen den Analysator durchlaufen können. Dies ermöglicht es, daß die Energieauflösung des Analysators unabhängig von der kinetischen Energie der Elektronen ist. Am Ende des Halbkugelkondensators sitzt ein Channeltron zum Nachweis der Elektronen. Bei einer Passenergie von 1, 2, 5 und 10 eV wurde die Fermikante eines frisch aufgedampften Goldfilms bei 10 K gemessen. Aus der Verbreiterung der Fermikante kann die Energieauflösung zu 13 meV, 22 meV, 50 meV und 100 meV bestimmt werden.

Die Proben sind am Fuß eines Durchflußkryostaten angebracht, der mit flüssigem Helium betrieben wird. Der Kryostat erlaubt es, Proben bis zu 10 K abzukühlen. Außerdem können die Proben mit einem Widerstandsdraht, der am Kryostaten angebracht ist, auf 450 K erwärmt werden. Weiterhin können die Probenoberflächen in der Meßkammer mit LEED (low energy electron diffraction bzw. niederenergetische Elektronenbeugung) und Augerelektronenspektroskopie bezüglich ihrer Kristallinität und ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert werden. Das LEED dient auch zur Feststellung der Orientierung einkristalliner Proben. Dies ist bei winkelaufgelöster Photoemissionsuntersuchung sehr nützlich. Die ARUPS (angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy)-Meßkammer ist über ein UHV (Ultrahochvakuum)-Transfersystem mit einer Präparationskammer, einer XPS/UPS (x-ray pho-

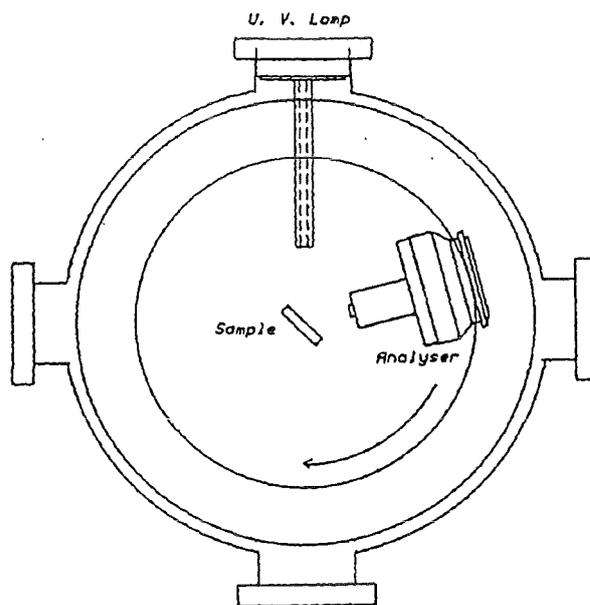


Abbildung 2.5: Schnitt durch die Meßebeine im Karlsruher Photoemissionsspektrometer. Der Analysator ist zusätzlich zur gezeigten horizontalen Richtung auch in vertikaler Richtung schwenkbar.

toemission / ultraviolet photoemission) Meßkammer und einem STM (scanning tunneling microscope / Rastertunnelmikroskop) verbunden.

Da die typischen mittleren freien Weglängen nur bei  $10 \text{ \AA}$  liegen, müssen die Oberflächen speziell präpariert werden. Um saubere Oberflächen bei einkristallinen Proben zu erhalten, werden diese Proben im UHV gespalten. Dazu wird auf der Probenoberfläche ein 1 mm dicker Aluminiumdraht aufgeklebt, der dann im Vakuum abgerissen wird, dabei wird die Probe gespalten.

## 2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenabsorptionsmessungen wurden an  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Kristallen am Synchrotron in Daresbury an der U5.1 Beamline durchgeführt. Diese Beamline wurde bereits im

Abschnitt 2.1.2 besprochen, so daß hier nicht weiter daraufeingegangen werden muß.

### 2.2.1 Grundlagen

Mit NEXAFS (near edge x-ray absorption fine structure) Spektroskopie oder Röntgen-Nahkantenspektroskopie untersucht man die Anregung eines Rumpfelektrons in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie mittels eines Photons. In NEXAFS beschränkt man sich dabei auf die Zustände in der Nähe der Absorptionskante. Der dabei gemessene Absorptionskoeffizient ist durch eine Faltung zwischen der Zustandsdichte des Rumpfniveaus und der unbesetzten Zustandsdichte oberhalb der Fermienergie gegeben. Da die Zustandsdichte des atomaren Rumpfniveaus durch eine Delta-Funktion genähert werden kann, ist der Absorptionskoeffizient in erster Näherung der Zustandsdichte der unbesetzten Zustände proportional. Die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion der Rumpforbitale ist sehr klein, so daß der Anregungsprozeß lokalen Charakter hat. Da die Dipolwahlregeln gelten, gibt das O1s-Spektrum den Anteil der unbesetzten lokalen Zustandsdichte mit O2p-Charakter wieder. Eine schematische Darstellung der Röntgenabsorptionsspektroskopie ist in Abb. 2.6 gegeben.

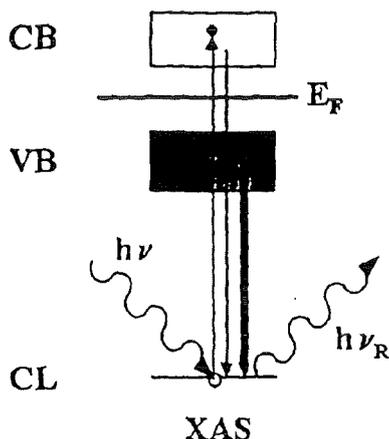


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Anregung eines Elektrons mit einem Photon der Energie  $h\nu$  aus einem Rumpfniveau (CL) in unbesetzte Zustände des Leitungsbands (CB). Der Zerfall des Elektron-Loch Paares führt dann zur Aussendung eines Augerelektrons.

Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  eines Photons mit der Energie  $\hbar\omega$ , das auf eine Probe mit  $N$  Atomen trifft, ist durch Fermis Goldene Regel gegeben [19,20]:

$$\mu(\hbar\omega) = 4\pi^2 e^2 \frac{m}{c} \sum_{i,f} |\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.16)$$

wobei  $H'$  der Hamiltonian ist, der die Elektron-Photon-Kopplung beschreibt.

$$H' = -i\hbar \frac{e}{c} A \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \mathbf{n} \nabla_j \quad (2.17)$$

wobei  $A$  der Betrag des Vektorpotential der monochromatisierten Synchrotronstrahlung ist,  $\mathbf{n}$  ist der Einheitsvektor der Polarisation der Photonen, und  $\mathbf{r}_j$ ,  $-i\hbar \nabla_j$  sind die Orts- und Impulsoperatoren des  $j$ -ten Elektrons.  $\psi_i(r_1, \dots, r_n)$  und  $\psi_f(r_1, \dots, r_n)$  sind die Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen des Festkörpers. Für die hier betrachteten Photonenenergien (500-600 eV) ist der Impuls  $\mathbf{k}$  des einfallenden Photons klein gegenüber der Gitterkonstante, und der exponentielle Faktor in Gleichung 2.17 kann als konstant betrachtet werden. Dadurch reduziert sich  $H'$  zum Dipoloperator. Betrachtet man die weitere Näherung, daß die Wellenfunktion der übrigen Elektronen und des Endzustands  $|f\rangle$  nicht von dem Loch im Rump fzustand verändert werden, kann das Matrixelement in das Matrixelement eines Einelektronenzustands transformiert werden.

$$T_{if} = \langle f | H' | i \rangle \quad (2.18)$$

Benutzt man die Kommutatorbeziehung zwischen  $H_0$  (dem Hamiltonian für den Grundzustand) und  $\mathbf{r}$ , so erhält man:

$$\mu(\hbar\omega) \propto | \langle f | \mathbf{er} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.19)$$

Da das Rumpfniveau keine Dispersion zeigt, beschreibt die  $\delta$ -Funktion in Gl. 2.19 die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände, die durch das Dipolmatrixelement gewichtet werden. Die Wellenfunktionen und der Dipoloperator im Matrixelement von Gl.2.19 kann durch Kugelwellenfunktionen beschrieben werden. Benutzt man das Wigner-Eckart-Theorem, kann das Matrixelement in Clebsch-Gordan-Koeffizienten und ein reduziertes Matrixelement aufgespalten werden. Diese hängt dann nur noch von Drehimpulsquantenzahlen und den Hauptquantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes ab, aber nicht mehr von der magnetischen Quantenzahl  $m$ . Benutzt man die tabellierten Werte der Clebsch-Gordan-Koeffizienten, so kann man die folgenden Beziehungen für die Matrixelemente in Abhängigkeit vom Polarisationsvektor  $\mathbf{n} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta)$  aufstellen:

$$\langle n_i s | H' | n_f p_x \rangle = -M_{if} \cos \theta \cos \phi \quad (2.20)$$

$$\langle n_i s | H' | n_f p_y \rangle = -M_{if} \cos \theta \sin \phi \quad (2.21)$$

$$\langle n_i s | H' | n_f p_z \rangle = -M_{if} \sin \theta \quad (2.22)$$

wobei  $M_{if}$  das reduzierte Matrixelement ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ols-Kanten von tetragonalen Substraten untersucht, so daß man bei Verwendung von

linear polarisiertem Licht mit  $\mathbf{n}=(0,0,1)$  (d.h.  $\theta = 90^\circ$ ) nur in unbesetzte  $p_z$ -Orbitale anregt, während man mit  $\mathbf{n} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$  (d.h.  $\theta = 0^\circ$ ) in  $p_x$ - oder  $p_y$ -Orbitale anregt, die aber im Fall einer tetragonalen Einheitszelle gleich sind.

Die naheliegendste Methode, den Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, ist die Transmissionsmessung. Der totale Absorptionskoeffizient  $\mu_T$ , der aus den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Elemente gebildet wird, läßt sich aus dem Lambert-Beer-Gesetz bestimmen:

$$I(E) = I_0 e^{-\mu_T(E)d} \quad (2.23)$$

wobei  $I(E)$  die Intensität der Röntgenstrahlung nach dem Durchgang durch die Probe ist,  $I_0$  ist die Primärintensität und  $d$  die Dicke der Probe. Da die Absorptionskoeffizienten im Bereich von 500 eV sehr hoch sind, müßte man eine Probe herstellen, deren Dicke kleiner als  $1 \mu\text{m}$  ist. Dies ist aber bei den hier untersuchten Proben nicht möglich, so daß man auf alternative Methoden zur Messung des Absorptionskoeffizienten angewiesen ist.

Wegen dieser Probleme weicht man auf Meßmethoden aus, die nur die Sekundärprozesse beim Zerfall des Elektron-Loch-Paares nachweisen. Durch einen Augerprozeß können beim Zerfall des Elektron-Loch-Paares Elektronen aus dem Leitungsband in das Kontinuum angeregt werden. Dieser Prozeß ist allerdings deutlich unwahrscheinlicher als die indirekten Prozesse, bei denen die Augerelektronen inelastisch gestreut werden. Diese inelastisch gestreuten Elektronen kommen aus einem Bereich von bis zu  $100 \text{ \AA}$  aus dem Festkörper. Damit ist diese Meßmethode, bei der man die sekundär Elektronen mißt, deutlich weniger oberflächenempfindlich als die Photoemission. Allerdings müssen die Oberflächen auch für diese Meßmethode sehr sauber sein, so daß man auch hier die Proben vor dem Messen spalten sollte. Die Elektronen, die den Festkörper verlassen, werden danach mit einem Channeltron oder einem Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen. Abbildung 2.7 zeigt schematisch den Absorptionsprozeß unter Verwendung des total-electron-yield-Modus (TEY).

Der eigentliche Meßvorgang läßt sich in drei Teilschritte zerlegen. Im ersten Schritt dringt ein Röntgenstrahl mit der Primärintensität  $I_0$  in den Festkörper ein und wird dabei auf dem Weg  $z$  zum absorbierenden Atom durch den totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_T(E)$  abgeschwächt. Die Intensität am absorbierenden Atom ist durch folgende Formel gegeben:

$$I_A(E) \propto I_0 e^{-\mu_T(E)z} \quad (2.24)$$

Im zweiten Schritt wird die ankommende Intensität proportional zum Absorptionskoeffizienten  $\mu_A(E)$  dieses Atoms absorbiert.

Im dritten Schritt zerfällt das erzeugte Elektron-Loch-Paar mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit unter Aussendung von Augerelektronen. Die Zerfallswahrscheinlichkeit wird dabei durch  $Y_{TY}$  gegeben. Die Integration von Gl.2.24 über den Abstand  $z$  des

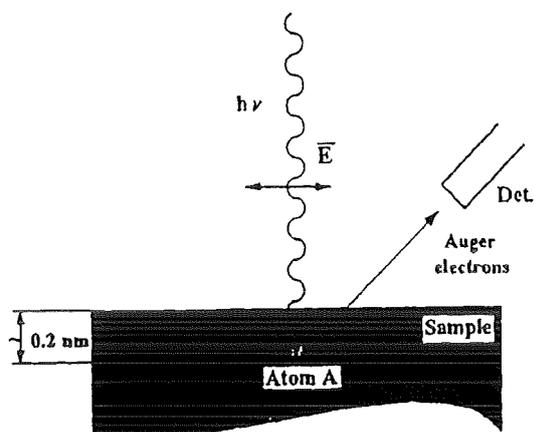


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Absorptionsvorgangs und des Nachweises der Elektronen unter Verwendung des total-electron-yield-Modus.

absorbierenden Atoms zur Probenoberfläche ergibt das für den total-electron-yield Modus nachweisbare Signal.

$$I_{TY} \propto Y_{TY} \mu_A(E) \int_0^D I_0 e^{-\mu_T(E)z} dz \quad (2.25)$$

$$= Y_{TY} I_0 \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E)} (1 - e^{-\mu_T(E)D}) \quad (2.26)$$

$$\approx Y_{TY} I_0 \mu_A(E) D \quad (2.27)$$

Da die Austrittstiefe der Elektronen sehr klein ist kann in Gl.2.27 die Dicke  $D$  sehr klein gewählt werden, so daß die benutzte Näherung für die Exponentialfunktion gerechtfertigt ist.

# Kapitel 3

## Kuprate

### 3.1 Struktur und physikalische Eigenschaften

#### 3.1.1 Kristallstruktur

Die wesentliche Gemeinsamkeit aller HTSL sind die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, die vor allem für den Ladungstransport verantwortlich sind. Die Kupferatome in den  $\text{CuO}_2$  Ebenen sind von 4 Sauerstoffliganden umgeben. Die HTSL kristallisieren in einer schichtartigen Perovskitstruktur. Das Kristallgitter ist entweder tetragonal raumzentriert oder orthorhombisch raumzentriert.

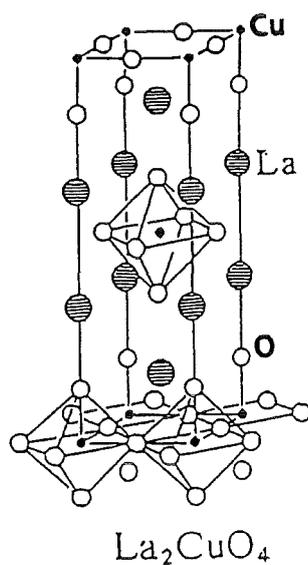


Abbildung 3.1: Die Kristallstruktur von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (T-Phase), die Cu-Atome sind oktaedrisch von O-Atomen umgeben [21].

Im folgenden soll auf die Kristallstruktur einiger typischer Kuprate näher einge-

gangen werden. Das System  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  besitzt zusätzlich zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen noch  $\text{LaO}$ -Ebenen. Die Kristallstruktur von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ist in Abb. 3.1 dargestellt. Über und unter dem zentralen Cu-Atom sitzt jeweils ein weiteres Sauerstoffatom, so daß ein  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder vorliegt. Allerdings sind die Abstände zwischen dem zentralen Kupferatom und den umgebenden Sauerstoffatomen nicht für alle Sauerstoffatome gleich. Zum einen ist der Abstand des Sauerstoffatoms an der Spitze des Oktaeders (Apex-Sauerstoff) zum Cu-Atom größer, als der Abstand der Ebenen-Sauerstoffatome zum Cu, zum anderen kann der Abstand der beiden Ebenen-Sauerstoffatome zum zentralen Cu-Atom unterschiedlich sein. Dies führt zu einer orthorhombischen Verzerrung der ansonsten tetragonalen Einheitszelle. Diese Struktur wird auch als T-Phase bezeichnet.

Dotiert man dieses System mit Ba oder Sr, so substituieren diese Atome das La. In einem rein ionischen Bild liegt  $\text{La}^{3+}$  vor. Ersetzt man nun  $\text{La}^{3+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  oder durch  $\text{Ba}^{2+}$ , so erhält man Ladungsträger, die in diesem Fall Löcher sind. Bei einer Dotierung von 15% Sr wird ein maximale Sprungtemperatur von 38 K erreicht.

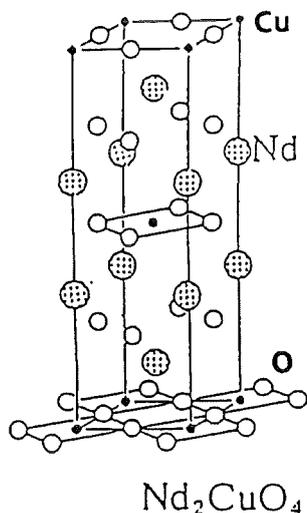


Abbildung 3.2: Die Kristallstruktur von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ( $T'$ -Phase)[21].

Das System  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  gehört zu den sogenannten  $T'$ -Phasen. Im Gegensatz zu den T-Phasen fehlt diesen Phasen das Apex-Sauerstoffatom. Die planaren  $\text{CuO}_2$ -Ebenen sind durch  $\text{NdO}$ -Lagen voneinander getrennt. Dies führt dazu, daß anstatt der  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder nun quadratisch-planare  $\text{CuO}_2$ -Schichten vorliegen. Bei Dotierung von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  werden dreiwertige Nd-Atome durch vierwertige Ce-Atome ersetzt. Dies führt zu einer Elektronendotierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. Die Kristallstruktur von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ist in Abb. 3.2 dargestellt. In Abb. 3.3 sind die Phasen von  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  zu sehen. Die Muttersubstanzen sind antifer-

romagnetische Isolatoren. Der supraleitende Bereich ist in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  deutlich kleiner als in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , auch ist die supraleitende Sprungtemperatur mit 23K niedriger.

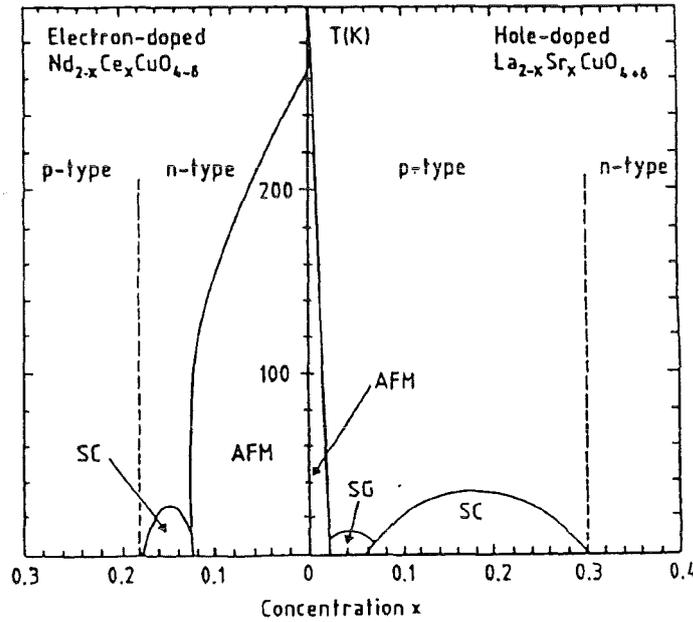


Abbildung 3.3: Gemeinsame Darstellung *n*- und *p*-dotierter Hochtemperatursupraleiter am Beispiel von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  [23].

Ein weiteres sehr interessantes System ist  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . Bei diesem System sind die Apex-Sauerstoffatome durch Chlor ersetzt. Außerdem ersetzt Sr im Vergleich zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die La Atome. Diese Substanz wurde zuerst 1975 von Grande und Müller-Buschbaum hergestellt [24–26]. In einem rein ionischen Bild haben die einzelnen Elemente die Valenzen  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$ , so daß man ähnliche physikalische Eigenschaften wie bei  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  erwartet.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ist isostrukturell zu  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  und hat die tetragonale  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  Struktur. Im Gegensatz zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , das bei tiefen Temperaturen einen Phasenübergang zur orthorhombischen Struktur aufweist [27], ist die tetragonale Struktur von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  mindestens bis zu einer Temperatur von 25 K stabil. Die Gitterparameter sind  $a=3.9625 \text{ \AA}$  und  $c=15.53 \text{ \AA}$  bei Raumtemperatur. Der größere Radius der  $\text{Cl}^-$ -Atome relativ zu den  $\text{O}^{2-}$ -Atomen führt dazu, daß die Sr-Atome sich näher bei der  $\text{CuO}_2$ -Ebene befinden. Die SrCl-Ebenen sind deshalb viel stärker verzerrt als die (La,Sr)O-Ebenen in  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . Auch der Abstand des Apex-Chlor-Atoms zum zentralen Cu ist deutlich größer als der vergleichbare Abstand von Apex-O zu Cu in  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

Die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ist in Abb. 3.4 dargestellt.

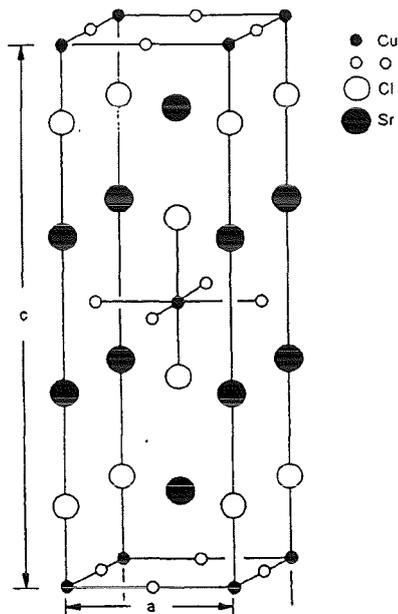


Abbildung 3.4: Die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , die Cl Atome befinden sich an den Apex - Positionen ober- und unterhalb der Cu atome [27].

Da  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  wie  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ein Isolator ist, liegt die Vermutung nahe, daß es ebenfalls ein Antiferromagnet ist. Der Antiferromagnetismus wurde von Vaknin et al. [28] mit Hilfe der Neutronenbeugung untersucht. Die Néeltemperatur beträgt 251 K und die antiferromagnetische Struktur ist sehr ähnlich der von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Aus Zwei-Magnon-Ramanstreuexperimenten erhält man die Nächste-Nachbar- Austauschwechselwirkung  $J=125$  meV [33]. Daß sich  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  wie ein idealer zweidimensionaler Heisenberg-Antiferromagnet verhält, konnten Greven et al. [34] mit Neutronenstreuung nachweisen.

Von Grande und Müller-Buschbaum [24] wurden außerdem  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , bei dem Sr durch Ca ersetzt wird, und  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$  hergestellt, bei dem Cl durch Br ersetzt wird. Beide Verbindungen sind isostrukturell zu  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  und ebenfalls antiferromagnetische Isolatoren.

Erst 1994 ist es gelungen, diese Systeme zu dotieren. Al-Mamouri et al. [29] fanden, daß die Verbindung  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$  supraleitend wird, die Sprungtemperatur liegt bei 46 K. In dieser Verbindung werden Apex-Sauerstoffatome durch F ersetzt. Durch den Überschuß an F wird das System mit Löchern dotiert.

Ähnlich ist die Situation in  $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , das von Hiroi et al. [30] entdeckt wurde. Die Substitution von  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{Na}^+$  führt zu einer Lochdotierung. Die supraleitende Sprungtemperatur liegt bei 26 K. Die Dotierung mit Na führt zu einer Verkleinerung des Cu-O-Bindungsabstands und zu einer Verlängerung des Cu-Cl-

Bindungsabstands [31]. Diese Beobachtung ist konsistent mit einer Substitution von  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{Na}^+$ .

Die Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ist eine der am häufigsten untersuchten Kupratverbindungen. Die undotierte Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ist ein antiferromagnetischer Isolator. Durch Dotieren mit O fügt man zusätzliche Löcher in die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ein, so daß das System ab einer Dotierung von  $x=6.4$  leitend wird. Bei dieser Dotierung tritt ein Phasenübergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase auf [32]. Die orthorhombische Verzerrung kann als Maß für die langreichweitige Ordnung in den  $\text{CuO}$ -Ketten angesehen werden, da die zusätzlichen Sauerstoffatome an den O(1)-Kettenplätzen lokalisiert sind. Die maximale Sprungtemperatur beträgt 92 K bei einer Dotierung von  $x=6.94$  [35]. Im Gegensatz zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist das zentrale Cu(2)-Atom in eine  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden eingebunden. In  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sind alle O(1)-Plätze besetzt, so daß man vollbesetzte  $\text{CuO}$ -Ketten entlang der b-Achse erhält. Die Abb. 3.5 zeigt die Kristallstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

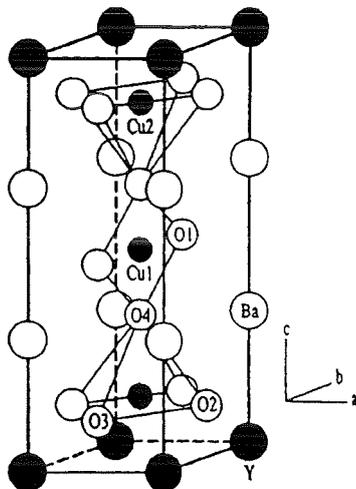


Abbildung 3.5: Die Kristallstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [36]; O(1) bezeichnet den Kettensauerstoff, O(2) und O(3) den Sauerstoff in der Ebene und O(4) den Apex-Sauerstoff.

### 3.2 Theoretische Beschreibung

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in der Nähe von  $E_F$  benötigt man vor allem die Cu-3d und die O-2p-Orbitale. Diese Orbitale hybridisieren miteinander und bilden infolgedessen in einem Festkörper Bänder. Die Art der Hybridisierung und die Aufspaltung der einzelnen Niveaus ist in Abb. 3.6 dargestellt. Durch das Kristallfeld wird die Entartung der Cu-3d und O-2p-Zustände teilweise aufgehoben. Durch eine reine Oktaeder-Anordnung der O-Atome um das zentrale Cu-Atom werden die Niveaus in dreifach entartete  $t_{2g}$  und zweifach entartete  $e_g$ -Niveaus aufgespalten. Durch die Verzerrung des Oktaeders senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, werden die  $t_{2g}$ -Zustände zusätzlich in  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ , die entartet sind, und  $d_{xy}$ -Zustände aufgespalten, während die Zustände mit  $e_g$ -Symmetrie in Zustände mit  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie aufspalten. Diese Zustände hybridisieren dann mit den O-2p-Niveaus, und es bildet sich ein bindendes und ein antibindendes Cu-3d $_{x^2-y^2}$ -O-2p $_{x,y}$ - $\sigma^*$ -Band. Das bindende Band ist dabei energetisch abgesenkt. Setzt man voraus, daß Cu in einer  $3d^9$ -Konfiguration vorliegt, so erhält man, daß das antibindende Cu-3d $_{x^2-y^2}$ -O-2p $_{x,y}$ - $\sigma^*$ -Band halbgefüllt ist und somit die undotierten Kuprate eigentlich leitend sein müßten.

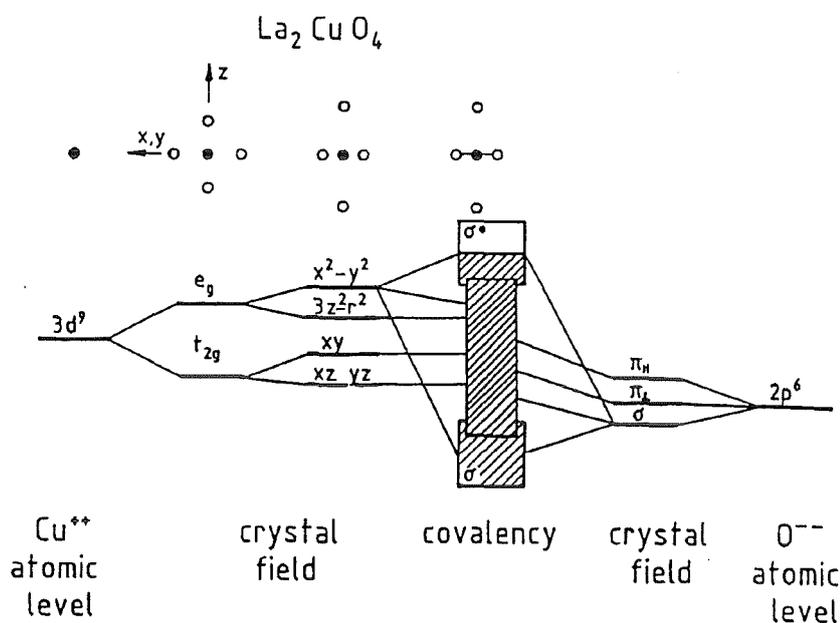


Abbildung 3.6: Kristallfeldaufspaltung der Cu-3d und O-2p-Zustände und der Einfluß der Hybridisierung [37]

### 3.2.1 Bandstrukturrechnungen

Die meisten Bandstrukturrechnungen werden im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung durchgeführt. Bei dieser Näherungsmethode vernachlässigt man starke Korrelationseffekte und behandelt die Elektronen so, als ob sie sich in einem mittleren Feld der umgebenden Elektronen bewegen würden. Der Austauschterm, der aus der Hartree-Fock-Näherung resultiert, ist für numerische Lösungen immer noch zu kompliziert, so daß er als Funktional der lokalen Ladungsdichte genähert wird. Diese Näherung bezeichnet man als lokale-Dichte-Näherung (LDA: local density approximation)[39]. Man erhält eine effektive Einteilchentheorie. Die LDA-Bandstrukturrechnungen ergeben, daß die undotierten Kuprate metallisch sind im Widerspruch zum Experiment. Eine LDA-Rechnung für  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist in Abb. 3.7 dargestellt.

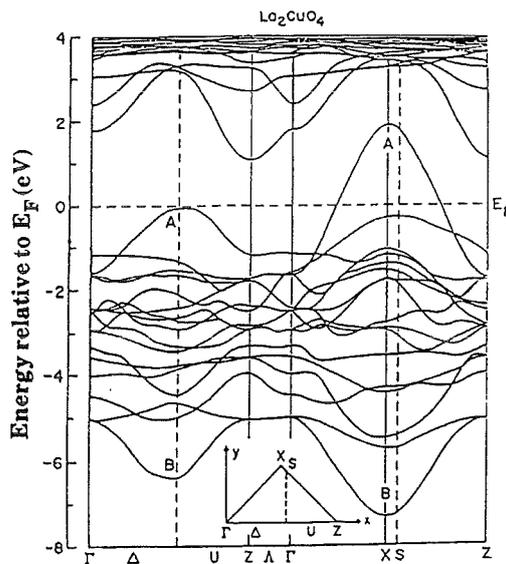


Abbildung 3.7: Bandstruktur von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in LDA Näherung. [38]

Das halbgefüllte Band, das die Fermienergie schneidet, ist das antibindende  $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}\text{-O-}2p_{x,y}\text{-}\sigma^*$ -Band. Die LDA-Rechnungen können das Auftreten des Antiferromagnetismus in den undotierten Verbindungen nicht beschreiben. Das Versagen der LDA-Rechnungen legt die Vermutung nahe, daß starke Korrelationen zwischen den Elektronen vorhanden sind.

Zur Lösung dieses Problems wurden im Rahmen der LDA-Näherung zwei verschiedene Verbesserungen eingebaut. Die erste Verbesserung im Rahmen der LDA-Näherung ist der sogenannte SIC-Ansatz (self interaction correction)[41,42,40]. Dieser Ansatz kompensiert die Änderung der Ladungsdichte durch das von ihr selbst erzeugte Feld und korrigiert damit lediglich einen Fehler der Standard-LDA-Rechnungen. Trotzdem ist es mit dem SIC-Ansatz möglich, die Bandlücke und den Magnetismus in Übergangsmetalloxiden zumindest qualitativ zu berechnen. Im Fall von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

[40,42] wird mit diesem Ansatz die Energielücke und der Antiferromagnetismus qualitativ richtig vorhergesagt.

Die zweite Verbesserung beruht auf dem sogenannten LDA+U-Ansatz, bei dem durch explizites Einführen eines Coulombwechselwirkungsparameters  $U$  in das Energiefunktional die starken Korrelationen besser berücksichtigt werden sollen. Im Fall von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  führt diese Methode ebenfalls zu einem antiferromagnetischen Grundzustand und zu einer Bandlücke [43]. Beim Übergang von LDA zu LDA+U spalten sich aus dem antibindenden Valenzband mit O 2p und Cu 3d Charakter zwei schmale Bänder mit überwiegend Cu-3d-Charakter ab. Das eine Band liegt dabei 7 eV unterhalb der Fermienergie, während das andere 2 eV oberhalb der Fermienergie liegt. Das verbleibende Valenzband mit überwiegend O-2p-Charakter ist durch eine Energielücke von 1.65 eV vom nächsten Band getrennt.

Die Verbesserungen der LDA-Methode können zwar den antiferromagnetischen Grundzustand erklären, allerdings werden Korrelationen bei diesen Methoden nur sehr indirekt berücksichtigt. Wie man Korrelationseffekte besser behandelt wird im nächsten Abschnitt (3.2.2.) gezeigt.

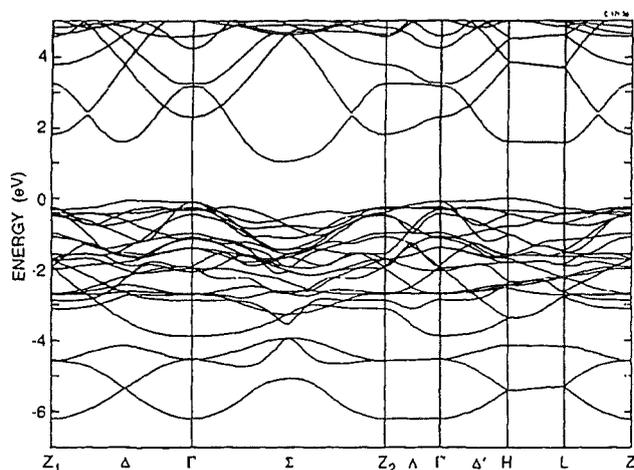


Abbildung 3.8: Bandstruktur von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  in LDA-SIC Näherung. [40]

Die Übereinstimmung der Standard-LDA-Rechnungen mit den Photoemissionsergebnissen für die dotierten Kuprate ist dagegen recht gut. Insbesondere wird die Lage und Größe der Fermioberfläche richtig vorhergesagt.

Für  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  stimmt die LDA-Rechnung von Massida et al. [44] mit den

winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten von Anderson et al. [46] und King et al. [45] recht gut überein. Nicht nur die Fermifläche ist in Übereinstimmung mit der LDA-Rechnung, sondern auch die Dispersion des Leitungsbandes. Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist die Situation etwas schwieriger, da hier nach der LDA-Rechnung von Pickett et al. [47] 4 Bänder die Fermifläche schneiden, so daß die ARUPS-Messungen dies nicht mehr auflösen können. Die Fermifläche ist im Rahmen der Meßgenauigkeit der ARUPS-Messungen von Tobin et al. [48] und Liu et al. [49] in Übereinstimmung mit der LDA-Rechnung. Für  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  wurde von Massida et al. [50] eine LDA-Rechnung ausgeführt. Als wesentliches Ergebnis erhielten sie, daß zusätzlich zu dem antbindenen CuO-Band ein BiO-Band die Fermienergie schneidet. Während die Position des CuO-Bands schon in den ersten Messungen bestätigt wurde [51], gab es lange Zeit widersprüchliche Resultate über das BiO-Band. Dagegen zeigen die Messungen von Dessau et al. [52] und Ding et al. [53], daß dieses Band nicht die Fermienergie schneidet.

### 3.2.2 Das Hubbard-Modell

Während die LDA-Rechnungen die Bandstruktur für die HTSL bei optimaler Dotierung recht gut beschreiben können, ist die Beschreibung der antiferromagnetischen Muttersubstanzen nicht befriedigend. Das Versagen der LDA-Rechnungen im Fall von starken elektronischen Korrelationen liegt an der Vernachlässigung von Coulombkräften zwischen Elektronen, die sich am selben Gitterplatz befinden. Zur Behandlung dieses Problems wurde von Hubbard [54–56] ein Modell entwickelt, das speziell diese Kräfte zwischen den Elektronen beschreibt. Man vernachlässigt dagegen die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen an unterschiedlichen Gitterplätzen. Die Elektronen haben als zusätzlichen Freiheitsgrad die Möglichkeit, von einem Gitterplatz zum nächsten zu hüpfen. Der Hamiltonian für das Ein-Band-Hubbard-Modell lautet dann:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.1)$$

Die Summation  $\langle ij \rangle$  erstreckt sich über nächste Nachbarn. Der erste Term beschreibt das Hüpfen der Elektronen mit einem Hüpfmatixelement  $t$  und der zweite die Coulombwechselwirkung  $U$  von zwei Elektronen am selben Gitterplatz. Dieser Term trägt nur zum Hamiltonian bei, falls je ein Elektron mit Spin auf und Spin ab sich am selben Gitterplatz befindet. Ist  $U \gg t$ , dann verändert dieser Term die Bandstruktur. Das ursprüngliche Band spaltet sich bei Einschalten von  $U$  in zwei Bänder auf. Die Energiedifferenz zwischen diesen Bändern ist ungefähr  $U$ . Die beiden Bänder werden auch oberes und unteres Hubbard-Band genannt. Eine schematisches Bild der Bandstruktur ist in Abb. 3.9 gezeigt. Das obere Band existiert

allerdings nur, falls Doppelbesetzung vorliegt. Dieses Verhalten kann in einem einfachen Einteilchen-Bild nicht beschrieben werden.

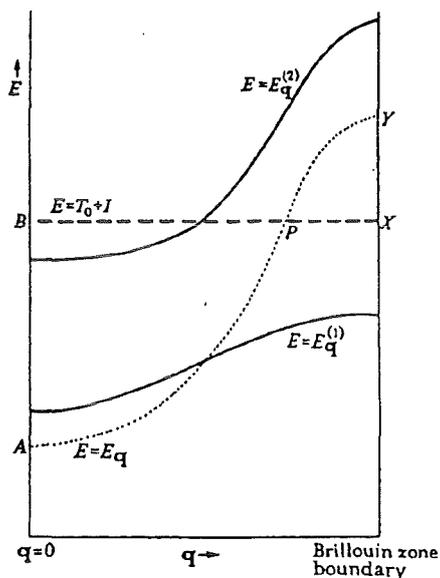


Abbildung 3.9: Eine Pseudo-Bandstruktur für  $U=0$  (gepunktet) und  $U>t$  (durchgezogene Linie) [56]

Das Hubbard Modell war und ist Gegenstand intensiver Forschung. Obwohl es sich um ein recht einfaches Modell handelt, ist es bis heute nur in einer Dimension mit Hilfe des Bethe-Ansatzes [57] und für  $d = \infty$  gelöst worden. Für die wichtigen Fälle  $d = 2$  und  $d = 3$  ist es bisher nicht möglich, das Modell exakt zu lösen, so daß man auf Näherungsverfahren angewiesen ist.

Um die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in den Kupraten zu beschreiben, benötigt man allerdings zwei verschiedene Atomsorten Cu und O. Deshalb ist der Hamiltonian für das 3 Band Hubbard-Modell auch entsprechend komplizierter:

$$\begin{aligned}
 H = & \epsilon_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \epsilon_p \sum_{l\sigma} p_{l\sigma}^\dagger p_{l\sigma} + t_{pd} \sum_{\langle il \rangle \sigma} (d_{i\sigma}^\dagger p_{l\sigma} + h.c.) \\
 & + t_{pp} \sum_{\langle lm \rangle \sigma} (p_{l\sigma}^\dagger p_{m\sigma} + h.c.) + U_{dd} \sum_i n_{di\uparrow} n_{di\downarrow} \\
 & + U_{pp} \sum_l n_{pl\uparrow} n_{pl\downarrow} + U_{pd} \sum_{\langle il \rangle \sigma \sigma'} n_{di\sigma} n_{pl\sigma'} \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

Die  $d_{i\sigma}^\dagger$  ( $d_{i\sigma}$ ) und  $p_{l\sigma}^\dagger$  ( $p_{l\sigma}$ ) sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Löcher in Cu-3d und O-2p-Orbitalen,  $\epsilon_d$  und  $\epsilon_p$  sind die atomaren Lochenergien für die entsprechenden Orbitale,  $t_{pd}$  ist das Hüpfmatrixelement zwischen Cu- und O- Atomen,  $U_{dd}$ ,  $U_{pp}$  und  $U_{pd}$  sind die Coulombwechselwirkungsterme zwischen Löchern am Cu, am O oder zwischen Löchern am Cu und O. Da die meisten HTSL

mit Löchern dotierte CuO-Ebenen besitzen, benutzt man hier das Lochbild. Vernachlässigt man die Terme  $t_{pp}$ ,  $U_{pp}$  und  $U_{pd}$ , so erhält man das Modell von Zaanen, Sawatzky und Allen (ZSA) [58]. Dieses Modell wurde erfolgreich zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden eingesetzt. Zwei verschiedene Arten von Ladungsfluktationen sind möglich:

$$d^n d^n \rightleftharpoons d^{n-1} d^{n+1} \quad (3.3)$$

$$d^n p^m \rightleftharpoons d^{n+1} p^{m-1} \quad (3.4)$$

Die erste Anregung ist eine lokale Anregung, die mit der Coulombenergie  $U_{dd}$  verbunden ist. Die zweite Anregung ist dagegen durch einen Ladungstransfer vom Cu zum O und umgekehrt verursacht, dem eine Energie  $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$  entspricht. Für die Kuprate erhält man nach Hybertsen et al. [59]  $\epsilon = 3.6$  eV,  $t_{pd} = 1.3$  eV und  $t_{pp} = 0.65$  eV und für die Coulombabstoßung  $U_{dd} = 8.8$  eV [60]. Damit ist man im Bereich  $U_{dd} > \Delta$  und  $\Delta > W + w$  im ZSA-Modell, wobei  $w$  die Breite des oberen Hubbard-Bandes und  $W$  die Breite des Liganden-Bandes ist. Eine schematische Darstellung der Bänder in diesem Modell ist in Abb. 3.10 gegeben.

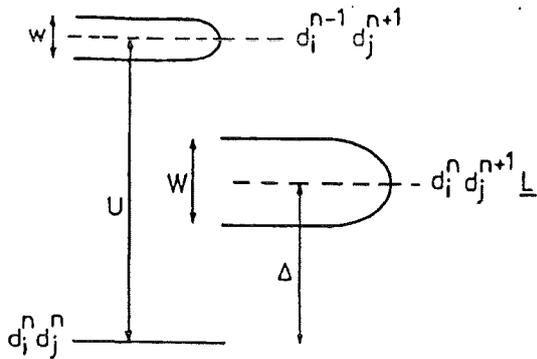


Abbildung 3.10: Die Gesamtenergie in einem schematischen Diagramm. Ausgehend vom Grundzustand  $(d_i^n d_j^n)$  sind zwei Anregungen  $(d_i^{n-1} d_j^{n+1})$  bzw.  $(d_i^n d_j^{n+1} L)$  gezeigt, deren Breite  $w$  eines Cu 3d Hubbard-Bandes bzw. zusätzlich der Weite  $w$  des O 2p Ligandenbandes entspricht.

Durch diese Parameter erhält man im ZSA-Modell einen Ladungstransferisolator für die Kuprate. Dieses Modell gibt also eine einleuchtende Erklärung, warum die undotierten Kuprate Isolatoren sind. Durch Verändern dieser Parameter kann man auch andere Phasen erhalten. Das daraus resultierende Phasendiagramm ist in Abb. 3.11 dargestellt.

Dieses Bild ist allerdings noch nicht ganz richtig, da durch die starken Korrelationen zwischen den Elektronen die elektronische Struktur weiter verändert wird.

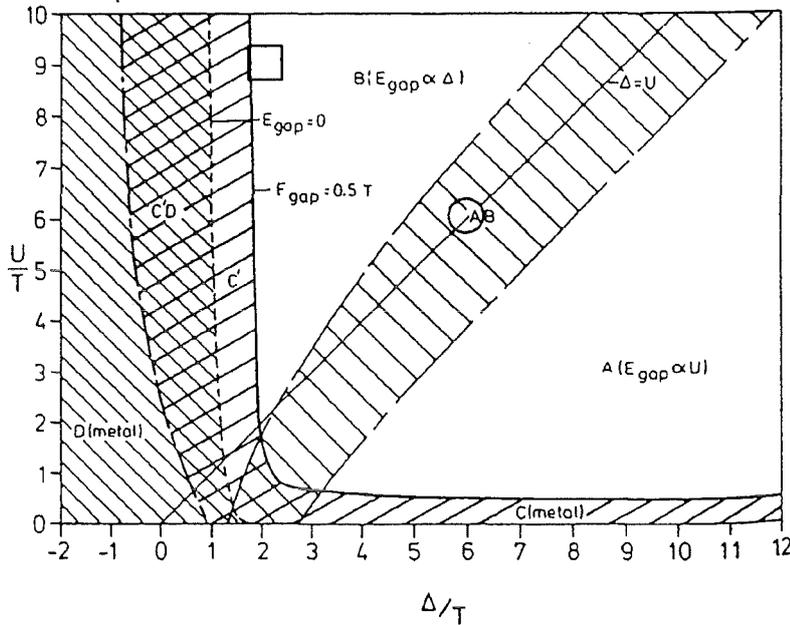


Abbildung 3.11: Das ZSA-Phasendiagramm. Der in etwa den Kupraten entsprechende Bereich ist durch  $\square$  gekennzeichnet [58].

Dies wurde zuerst von Zhang und Rice [61] entdeckt. Sie konnten zeigen, daß ein Singulett-Zustand zwischen den Löchern am Cu und am O zu einer Energieabsenkung führt. Dieses sogenannte Zhang-Rice-Singulett spielt in der Beschreibung der Kuprate eine wichtige Rolle. Zhang und Rice konnten weiter zeigen, daß zur Beschreibung dieses Singulettzustands das 3-Band-Hubbardmodell auf ein t-J-Modell abgebildet werden kann. Das t-J-Modell beschreibt dann das Hüpfen des Zhang-Rice-Singulett auf dem  $\text{CuO}_2$  Gitter. Das t-J-Modell ist ein 1-Band-Modell und entspricht bei Vernachlässigung des Hüpfparameters t dem Heisenbergmodell. Durch Anwendung der Methode der exakten Diagonalisierung mit kleinen  $\text{CuO}_2$ -Clustern konnten verschiedene Autoren zeigen, daß sich eine Korrelationsstruktur (Zhang-Rice-Singulett) an der Oberkante des Valenzbandes bildet [62][63][64]. Analytisch wurde dieses Problem von Unger und Fulde behandelt[65]. Sie benutzten dabei eine Projektionstechnik mit einer Kumulantenentwicklung. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Clusterrechnungen. Der Hamiltonian für das t-J-Modell lautet:

$$H = P_0 - t \sum_{\langle ij \rangle} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c.) P_0 + J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (3.5)$$

Die  $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{j\sigma}$ ) sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Zhang-Rice Singulett, die  $P_0$  sind Projektionsoperatoren, die garantieren, daß jeder Gitterplatz maximal einfach besetzt wird, und die  $S_i$  sind Spinoperatoren.

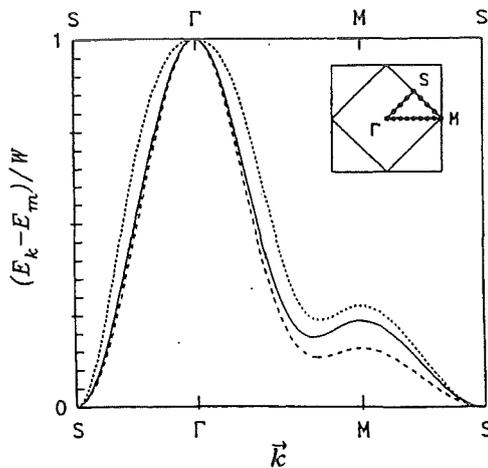


Abbildung 3.12: Dispersionsrelation  $E_k$  des Quasiteilchenbandes relativ zu  $E_m = (\pi/2, \pi/2)$  und normiert mit der Bandbreite  $W$  entlang der Symmetrielinien in der antiferromagnetischen Brillouinzone für ein quadratisches Gitter. Limes großes  $J$  (durchgezogene Linie),  $J=0.01$  (gepunktete Linie),  $J=0.8$  (gestrichelte Linie) [66]

Interessant ist die Untersuchung der undotierten Modelle, wobei sich das Hauptaugenmerk auf das t-J-Modell richtet, da es im Vergleich zum 3-Band-Hubbard Modell einfacher ist, aber trotzdem die relevanten physikalischen Aspekte wie z. B. das Zhang-Rice-Singulett richtig beschreibt. Die Spektralfunktion für die Bewegung eines Lochs im antiferromagnetischen Hintergrund wurde von Martinez und Horsch [66] berechnet. Sie benutzten dabei ein Verfahren, das von Schmitt-Rink et al. [67] vorgeschlagen wurde. Dazu wird der Heisenberg-Teil des Hamiltonians mittels einer Holstein-Primakoff-Transformation näherungsweise diagonalisiert und der Hüpfterm wird dann störungstheoretisch mittels der Bornschen Näherung behandelt. Die Ergebnisse sind konsistent mit denen von exakten Diagonalisierungsstudien [68][69]. Wenn man Matrixelementeffekte vernachlässigt, lassen sich diese Ergebnisse direkt mit Photoemissionspektren vergleichen, denn mit dieser Näherung ist der Photoemissionsstrom proportional der Loch-Spektralfunktion. Die Ergebnisse zeigen einen schmalen Quasiteilchen-Peak, der sich deutlich vom inkohärenten Untergrund unterscheidet. Die Bandbreite skaliert im Fall starker Kopplung mit der Austauschwechselwirkung  $J$  und nicht mit dem Hüpffparameter  $t$  wie im unkorrelierten Fall.

Die Dispersion des Quasiteilchens ist für den Fall eines quadratischen Gitters in Abb. 3.12 gezeigt. Das Quasiteilchen hat die minimale Bindungsenergie am S-Punkt  $(\pi/2, \pi/2)$ .

Dieses Bild ist auch dann noch richtig, wenn die Temperatur oberhalb der Néel-Temperatur liegt. In diesem Fall führen die antiferromagnetischen Fluktuationen dazu, daß sich die Dispersion des Quasiteilchenbandes nur unwesentlich ändert [70]. Ein schematisches Bild der Brillouinzone einer tetragonal raumzentrierten Struktur in der einige HTSL kristallisieren, ist in Abb. 3.13 gezeigt. Die obere Abbildung zeigt die drei dimensionale Brillouinzone, während die untere die Projektion auf die Oberflächenzone zeigt. Die Oberflächen-Brillouinzone entspricht der Brillouinzone eines quadratischen Gitters.

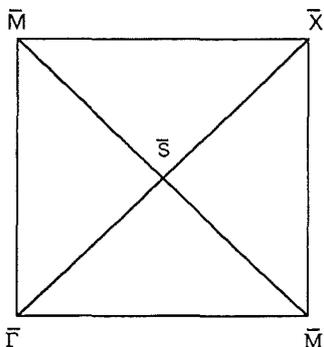
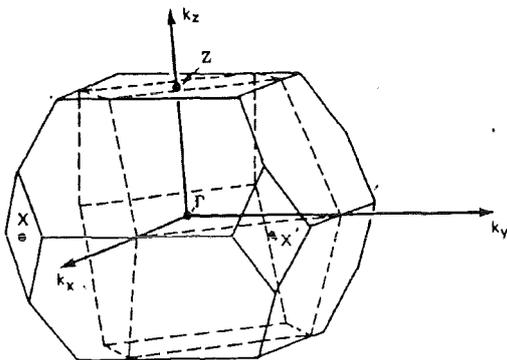


Abbildung 3.13: Tetragonal raumzentrierte Brillouinzone und die projizierte Oberflächenbrillouinzone.

### 3.3 Photoemissionsspektroskopie

Seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung wurde viel Arbeit investiert, um die elektronische Struktur dieser Materialien zu verstehen. Bis jetzt wurden die meisten winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen (ARUPS) an dotierten Materialien vorgenommen. Für die undotierten Substanzen wurden bis jetzt vor allem winkelintegrierte Photoemissionsmessungen (UPS) durchgeführt. UPS-Messungen an  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  wurden von Anderson et al. [46] ausgeführt. Cummins und Egdell [71] untersuchten  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Eine winkelaufgelöste Untersuchung der undotierten Substanzen ist sehr interessant, da das Verständnis der undotierten Substanzen einen ersten Test für die Theorien zur Beschreibung der dotierten HTSL darstellt. Diese Theorien müssen sowohl den antiferromagnetischen Grundzustand der Muttersubstanz als auch das metallische Verhalten bei Dotierung richtig beschreiben. Nur wenig ist über den Metall-Isolatorübergang in Kupraten bekannt. Es ist z.B. nicht bekannt, wie sich die Fermifläche mit der Dotierung herausbildet. Auch die Dispersion des Quasiteilchenpeaks ist interessant, da es Berechnungen zur Spektralfunktion im t-J-Modell gibt. Dies wurde bereits im letzten Abschnitt (3.2.2) näher behandelt.

Die Messungen wurden am Synchrotron Radiation Center der Universität von Wisconsin an der Iowa State University/Montana State University ERG/SEYA-Beamline durchgeführt. Ein VSW-HA50-Spektrometer wurde benutzt mit einer Auflösung von 100 meV und einer Winkelauflösung von  $\pm 1^\circ$ . Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da sich die Proben bei niedrigen Temperaturen zu stark aufladen. Die  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ -,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ -,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ -Einkristalle wurden am Ames-Laboratorium hergestellt [28]. Die Orientierung der Proben wurde mit Hilfe der Lauerückstreuung bestimmt. Danach wurden die Proben so auf den Kryostaten geschraubt, daß die a-Achse horizontal ausgerichtet war. Der Einfallswinkel der Photonen relativ zur Probennormalen betrug  $45^\circ$ . Die Synchrotronstrahlung ist horizontal polarisiert. Die Messungen wurden bei einem Druck von  $4\text{-}8 \times 10^{-11}$  mbar ausgeführt. Die Oberflächen blieben ungefähr 5 Tage stabil unter diesen Bedingungen.

#### 3.3.1 Das Valenzband der Halooxokuprate

Die folgenden Ergebnisse wurden unter der Annahme ausgewertet, daß in  $k_z$ -Richtung eine vernachlässigbare Dispersion vorliegt. Diese Bedingung ist in den Kupraten erfüllt, wie man aus LDA-Rechnungen und Photoemissionsmessungen weiß [48]. Die Abbildung 3.14 zeigt die Valenzband-Photoemissionsspektren, die mit verschiedenen Photonenenergien aufgenommen wurden.

Die Proben wurden so orientiert, daß nur Elektronen detektiert wurden, die senkrecht aus dem Kristall kommen. Dies entspricht dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der Oberflächen-Brillouin-Zone. Wenn man nun die Photonenenergie ändert, so ändert man

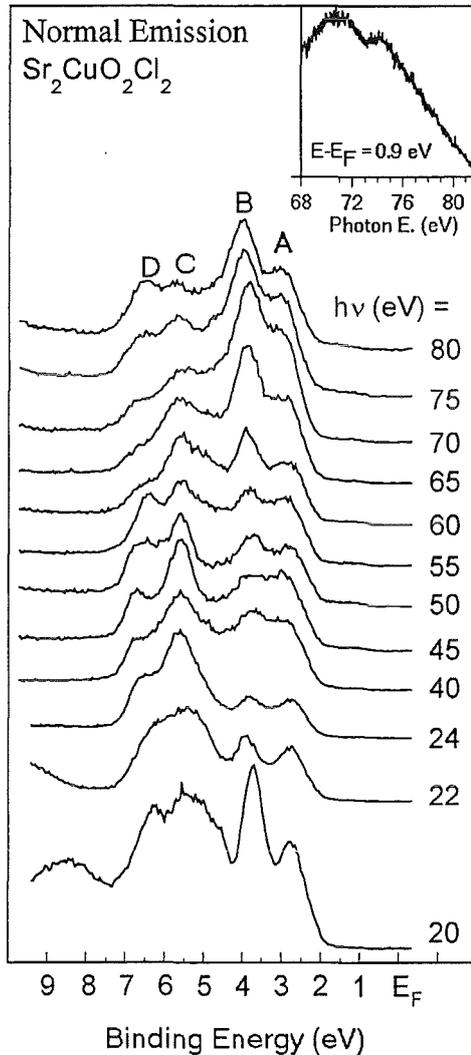


Abbildung 3.14: Energieverteilungskurven als Funktion der Photonenenergie  $h\nu$  im Bereich von 20 bis 80 eV. Die Struktur E ist durch ein Cl  $M_1VV$  Augerübergang verursacht. Die Spektren ab 40 eV sind um den Faktor 3 vergrößert. Das Innenbild zeigt ein CIS Spektrum des Valenzbandes bei einer Energie von 0.9 eV unterhalb der Fermienergie.

einerseits  $k_z$  und andererseits die Endzustände, die bei dem jeweiligen Übergang erreicht werden können. Nimmt man für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  an, daß die Dispersion in  $k_z$  Richtung vernachlässigbar ist, so erhält man im wesentlichen Effekte die durch die Photoionisation und durch die Übergänge in andere Endzustände bestimmt sind. Außerdem können noch Oberflächeneffekte eine wichtige Rolle spielen, die durch die geringe Austrittstiefe der Elektronen verursacht sind. Diese hängen ebenfalls von der Photonenenergie ab, da sich mit der Photonenenergie auch die kinetische Energie der Elektronen ändert und damit auch deren mittlere freie Weglänge. Bemerkenswert ist das starke Anwachsen von Struktur B bei einer Photonenenergie von 70 eV. Das Intensitätsmaximum befindet sich bei 70 eV und liegt deutlich unterhalb der Cu-3p-Resonanz, die bei den meisten Kupraten bei 74 eV liegt [72]. Da diese Struktur über einen größeren Energiebereich eine größere Intensität hat,

spricht dies eigentlich für einen Effekt, der vom atomaren Wirkungsquerschnitt der Photoionisation abhängt. Eine Möglichkeit ist, daß dieser Effekt durch den atomaren Wirkungsquerschnitt von Chlor bedingt ist [73], der in diesem Bereich ein Maximum besitzt. Das Intensitätsmaximum von Peak C bei 45 eV ist wahrscheinlich auf das Cu-3d-Wirkungsquerschnittmaximum in diesem Energiebereich zurückzuführen. Es ist jedoch nicht möglich, alle Intensitätsänderungen der Struktur C mit Wirkungsquerschnittsänderungen zu erklären. Dies deutet auf Endzustandseffekte hin, die nur durch sehr aufwendige numerische Rechnungen z.B. im Rahmen des Ein-Stufen-Modells behandelt werden können. Die Struktur D zeigt auch sehr starke Intensitätsänderungen, die wahrscheinlich auf Endzustandseffekte zurückzuführen sind. Der Einfluß von Endzustandseffekten ist ebenfalls durch die Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  bekannt [48]. Die Struktur bei 1 eV in dieser Verbindung zeigt sehr starke Intensitätsänderungen mit der Photonenenergie. Tobin et al. [48] haben dies mit der Intensitätsvariation der Oberflächenzustände in Kupfer verglichen [74][75]. Zusammenfassend muß man jedoch feststellen, daß die Intensitätsabhängigkeiten als Funktion der Photonenenergie nicht einfach zu verstehen sind, und nur im Rahmen von numerischen Rechnungen näherungsweise beschrieben werden können. Das obere Bild in Abbildung 3.14 zeigt ein constant-initial-stateSpektrum (CIS). Bei dieser Art der Messung wird die Photonenenergie und die kinetische Energie gleichzeitig geändert, so daß der Anfangszustand immer derselbe ist (d.h. die gleiche Bindungsenergie hat) und man nur den Endzustand ändert. Dieses Spektrum entspricht einem Schnitt durch Spektren entlang einer Bindungsenergie von 0.9 eV. Der Vorteil dieser Art der Messung ist, daß man die Photonenenergie in einem vertretbaren Zeitaufwand in sehr kleinen Schritten ändern kann, so daß man auch kleine Änderungen in der Intensität sehen kann. Diese Struktur in der Nähe von  $\bar{\Gamma}$  nur sehr schwach ausgeprägt, in anderen Bereichen in der Brillouinzone ist diese Struktur deutlicher zu sehen. Man kann den typischen Abfall der Intensität bei 73 eV erkennen. Dies ist auf eine Antiresonanz zurückzuführen, wie sie auch schon in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [72] nachgewiesen wurde. Der Resonanzprozeß wird durch zwei unterschiedliche Photoemissionsprozesse ermöglicht. Der erste Prozeß ist der normale Photoemissionsprozeß, bei dem ein Elektron aus einer Cu-3d-Schale angeregt wird und danach den Festkörper verläßt.

$$3d^n \rightarrow 3d^{n-1}\epsilon_k \quad (3.6)$$

$\epsilon_k$  bezeichnet dabei das Elektron, das den Festkörper verlassen hat. Der andere Photoemissionsprozeß wird gerade dann möglich, wenn die Energie des einfallenden Photons der Bindungsenergie eines Rumpfelektrons entspricht (hier Cu 3p). Dann kann zuerst dieses Elektron angeregt werden, das entstehende Loch kann durch ein Valenzelektron aufgefüllt werden, das dann wiederum seine Energie über einen Augerprozeß an ein Valenzbandelektron abgibt. Dieses Elektron kann danach den Festkörper verlassen. Der Photoemissionsprozeß läßt sich wie folgt beschreiben:

$$3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1} \rightarrow 3p^6 3d^{n-1} \epsilon_k \quad (3.7)$$

Da die beiden Photoemissionsprozesse gleichzeitig möglich sind, kann es zur Quanteninterferenz zwischen ihnen kommen. Diese Art der Resonanz wurde zuerst von Fano [76] theoretisch berechnet. Fano konnte die charakteristischen Linienformen in Abhängigkeit eines einzigen Parameters erklären. Man kann mit diesem Modell von einer Resonanz, also eine Erhöhung der Intensität, bis zu einer Antiresonanz, also einer Erniedrigung der Intensität, alle möglichen Zwischenstufen beschreiben. Für die Kuprate konnte von Gunnarsson et al. [77] gezeigt werden, daß es in der Nähe der Fermienergie zu einer Antiresonanz kommt. Der Vergleich der experimentellen CIS-Spektren von  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  mit den theoretisch berechneten Linienformen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

In Abbildung 3.15 sind die Energieverteilungskurven für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  Richtung bei einer Photonenenergie von 24 eV gezeigt. Die Winkel an jedem Spektrum sind durch folgenden Formel mit dem Betrag des Impulses in der Ebene verbunden.

$$k_{\parallel} = 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_k} \sin \alpha \quad (3.8)$$

wobei  $\alpha$  den Winkel zwischen dem Elektron und der Oberflächennormalen bezeichnet, und  $E_k$  ist die kinetische Energie der Elektronen in eV. Für die Berechnung des Impulses wurde angenommen, daß die Austrittsarbeit von Probe und Analysator gleich sind.

Die Dispersion dieser Strukturen wurde mit der LDA-Rechnung von Mattheis [78] verglichen. Eine Abbildung der LDA-Bandstruktur im Vergleich mit den Meßergebnissen ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Die Bandstrukturrechnung ist für die ähnliche Substanz  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt worden. Ein Vergleich dieser verschiedenen Substanzen ist deshalb möglich, da die Ca- bzw. Sr-Bänder vor allem oberhalb der Fermienergie liegen. Dies wird auch durch eine zweite Bandstrukturrechnung von Novikov et al. [79] bestätigt. Diese Autoren haben sowohl für  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  als auch  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  die LDA Rechnung durchgeführt und fanden weitgehende Übereinstimmung der Bandstruktur. Allerdings wurde nur ein 4 eV kleiner Bereich um die Fermienergie dargestellt. Zur Erhärtung der These, daß die Dispersion sich durch die Substitution von Ca durch Sr nicht stark ändert, wurden ebenfalls Messungen an  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt (Abbildung 3.16). Um eine bessere Übereinstimmung mit den Meßergebnissen zu bekommen, haben wir die Fermienergie in der LDA-Rechnung um 1.5 eV nach oben verschoben. Dieses Vorgehen führt zu einer qualitativen Übereinstimmung der Dispersion von Struktur A mit der Bandstrukturrechnung. Die Fermienergie wird in der Bandstrukturrechnung nicht richtig berechnet, da diese Rechnungen einen metallischen Zustand vorhersagt, während die undotier-

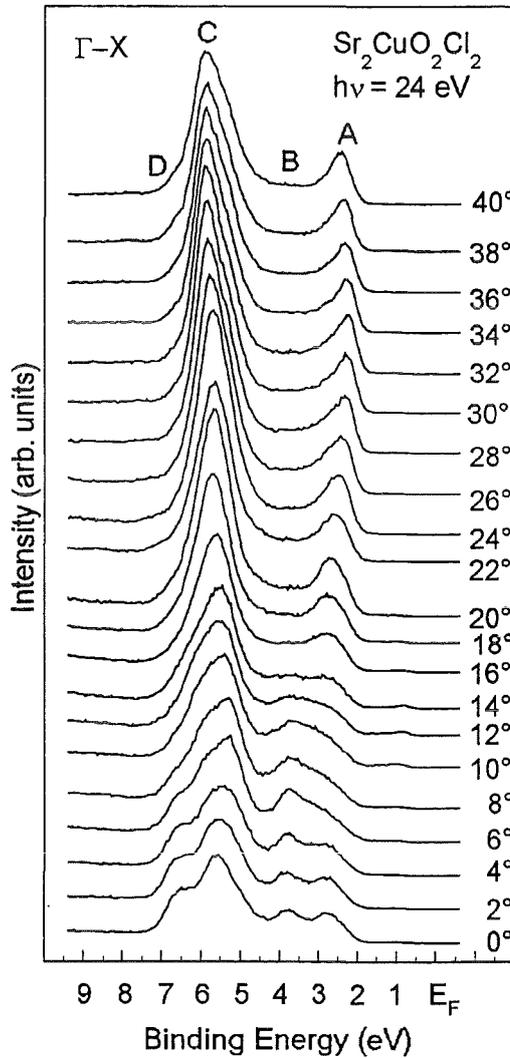


Abbildung 3.15: Energieverteilungskurven für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  Richtung bei einer Photonenenergie von 24 eV. Die eindeutig identifizierbaren Strukturen sind mit A bis D bezeichnet.

ten Kuprate Isolatoren sind.

Um die genaue Position des  $\bar{X}$ -Punktes zu berechnen, benutzt man Formel 3.8. Die Position des  $\bar{X}$ -Punktes ist aber für unterschiedliche kinetische Energien der Elektronen verschieden. Mit einer Gitterkonstante von  $3.88 \text{ \AA}$  und einer Bindungsenergie von 2.5 eV (entspricht der Position von Peak A) liegt  $\bar{X}$  bei  $33^\circ$ . Bei einer Bindungsenergie von 6 eV (Peak C) liegt er bei  $37.5^\circ$ .

Die Struktur A in Abbildung 3.15 ist der Fermienergie  $E_F$  in der Nähe des  $\bar{X}$  Punktes am nächsten. Die Dispersion zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{X}$  ist ungefähr 0.5 eV. Dies ist auch der wichtigste Unterschied zwischen den Messungen und der Bandstrukturrechnung. Das antibindende  $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}\text{-O-}2p\sigma$ -Band steht im Widerspruch zu den Messungen. Die Struktur B verschwindet in der Nähe von  $\bar{X}$ . Dies deutet auf eine Dispersion

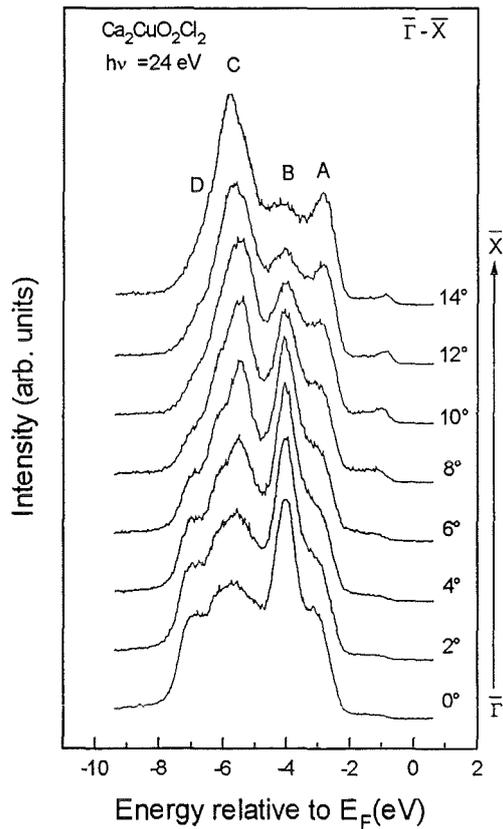


Abbildung 3.16: Energieverteilungskurven für  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  Richtung bei einer Photonenenergie von 24 eV. Die klar identifizierbaren Strukturen sind mit A bis D bezeichnet.

dieser Struktur in die Richtung der Fermienergie hin, so daß man ab  $16^\circ$  diese beiden Strukturen nicht mehr voneinander unterscheiden kann. Die Bänder, die diesen beiden Strukturen entsprechen, sind am  $\bar{X}$ -Punkt der Fermienergie am nächsten. Es handelt sich dabei um eine Gruppe von 5 Bändern, die wir hier allerdings nicht auflösen können. Die Dispersion der Struktur A ist in Übereinstimmung mit der Bandstrukturrechnung. Der Abstand zwischen Struktur A und C am  $\bar{X}$ -Punkt ist 3.5 eV und stimmt somit mit der LDA-Rechnung überein. Dieser Abstand ist durch die Energiedifferenz der Cu-3d- und Cl-3p-Zustände begründet. Die Struktur C bewegt sich von der Fermienergie weg, wenn man von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{X}$  geht. Auch bei dieser Struktur kann man einzelne Bänder nicht auflösen. Es besteht eine Ähnlichkeit zwischen der Dispersion in der Bandstrukturrechnung und der Dispersion dieses Peaks. Eine weitere Struktur befindet sich nur ungefähr 0.9 eV unterhalb der Fermienergie, und ist am ausgeprägtesten bei ungefähr  $14^\circ$ . Diese Struktur wird später noch ausführlicher diskutiert werden.

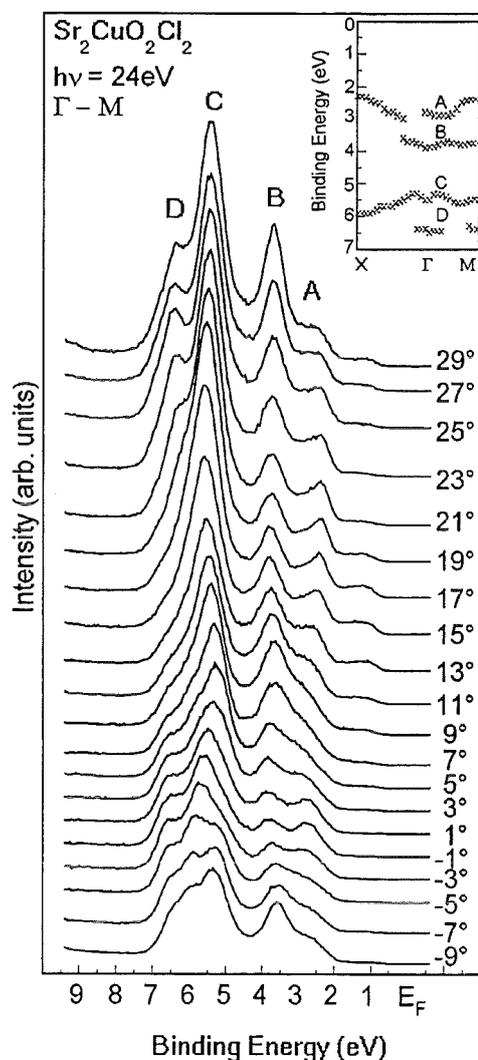


Abbildung 3.17: Energieverteilungskurven für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$  Richtung bei einer Photonenenergie von 24 eV. Die klar identifizierbaren Strukturen sind mit A bis D bezeichnet.

Vergleicht man die Spektren von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  (Abbildung 3.15) und  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  (Abbildung 3.16), erkennt man, daß sie in wesentlichen Punkten übereinstimmen. Die Dispersion der Peaks A-D von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ist sehr ähnlich. Die Valenzbandbreite ist allerdings bei  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ungefähr 6 eV, während sie in  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  6.5 eV beträgt. Auch sind die relativen Peakhöhen unterschiedlich. Bei  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ist am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt Peak C am höchsten, während es in  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  Peak B ist. Die Valenzbandbreite ist in Übereinstimmung mit der LDA-Rechnung wenn man von dem bindenden und antibindenden Cu-3d-O-2p $\sigma$ -Bändern absieht, die das Valenzbandmaximum und -minimum in der LDA-Rechnung markieren. Diese Bänder werden in der Bandstrukturrechnung durch die Vernachlässigung von Korrelationseffekten nicht richtig beschrieben.

In Abbildung 3.17 ist die Valenzbanddispersion von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -

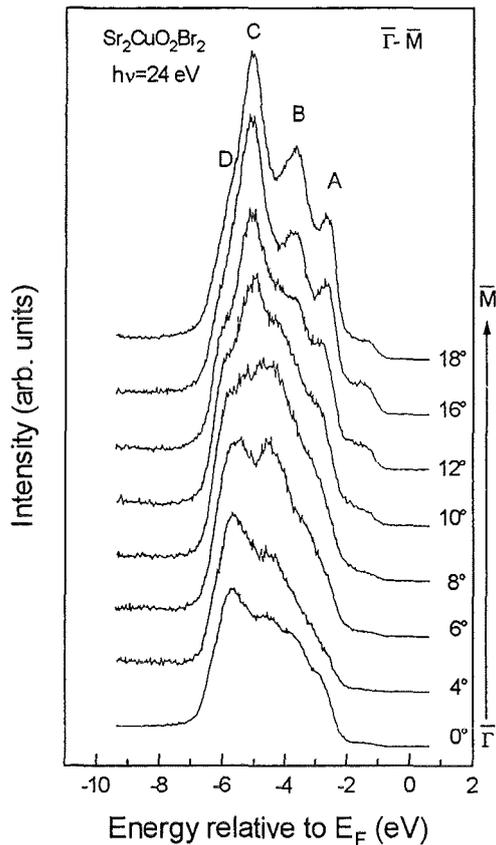


Abbildung 3.18: Energieverteilungskurven für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$  Richtung bei einer Photonenenergie von 24 eV. Die klar identifizierbaren Strukturen sind mit A bis D bezeichnet.

Linie gezeigt. Bei einer Bindungsenergie von 2.5 eV entspricht  $22.5^\circ$  dem  $\bar{M}$ -Punkt und bei einer Bindungsenergie von 6.5 eV entspricht  $26^\circ$  dem  $\bar{M}$ -Punkt. Geht man von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{M}$ , dispergiert die Struktur A ungefähr 0.5 eV in Richtung der Fermienergie. Vergleicht man diese Bänder mit der Bandstrukturechnung, so erhält man, daß sie Zustände mit Cu-3d- und O-2p $\pi$ -Elektronen beinhalten. Die Dispersion ist in Übereinstimmung mit der LDA-Rechnung. Im Gegensatz dazu zeigt die Struktur B nur eine kleine Dispersion von 150 meV und ist ungefähr bei  $9^\circ$  der Fermienergie am nächsten. Aus dem Vergleich mit der Bandstrukturechnung erhält man, daß diese Struktur wahrscheinlich vor allem durch Cl-3p- Zustände verursacht wird. Die Struktur C dispergiert nur um 200 meV. In der Nähe von  $\bar{\Gamma}$  kann man mindestens einen weiteren Peak an der Schulter von Struktur C beobachten. Die Asymmetrie der Intensität dieses Peaks um  $\bar{\Gamma}$  ist vermutlich durch Polarisierungseffekte verursacht. Eine vollständige Dispersionsanalyse von Struktur D ist nicht möglich. Man kann diese Struktur nur in der Nähe von  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  eindeutig identifizieren, da sie dann zu

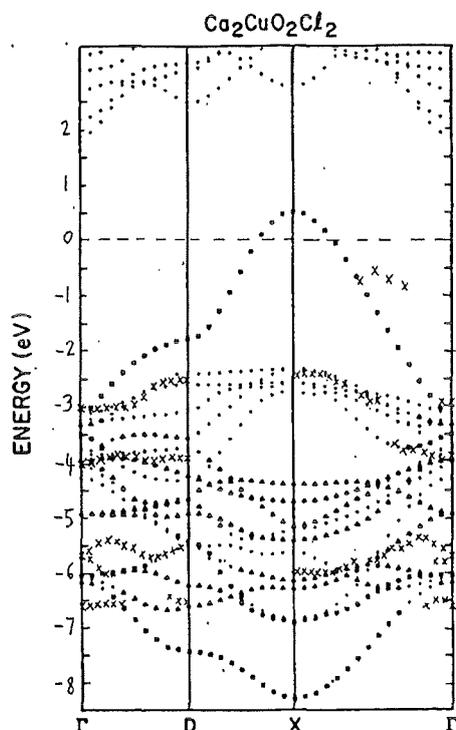


Abbildung 3.19: LDA Rechnung für  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  im Vergleich zur gemessenen Dispersion in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  (Kreuze).

höheren Bindungsenergien dispergiert. Auch diese Struktur kann nicht ohne weiteres mit der Bandstrukturechnung in Übereinstimmung gebracht werden. Eine weitere Struktur bei 1 eV Bindungsenergie hat ein Intensitätsmaximum zwischen  $15^\circ$  und  $17^\circ$ . Die Dispersion dieses Peaks wird später noch genauer untersucht werden.

In Abbildung 3.18 ist die Valenzbanddispersion von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  Linie gezeigt. Die Breite des Valenzbandes ist nur 5.5 eV im Vergleich zu 6 eV bei  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Bandstrukturechnung, da die Br-4p-Zustände bei kleinerer Bindungsenergie liegen. Im Mittel haben sie dieselbe Energie wie die O-Atome in der Ebene. Die Cl-3p-Zustände liegen dagegen ungefähr 0.5 eV tiefer. Geht man von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{M}$ , dispergieren die Strukturen A und B um 0.5 eV in Richtung der Fermienergie. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt hat Peak D die höchste Intensität und dispergiert dann in Richtung von Peak B. Die Struktur C ist in der Nähe von  $\bar{\Gamma}$  nur sehr schwach ausgeprägt. Der 1 eV-Peak hat wiederum seine maximale Intensität bei  $16^\circ$ . Zusammenfassend kann man sagen, daß die Dispersion in qualitativer Übereinstimmung mit  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ist, aber starke Unterschiede in der relativen Intensität der einzelnen Strukturen vorhanden sind.

### 3.3.2 Das oberste Valenzband von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

Im folgenden konzentrieren wir uns auf einen sehr kleinen Energiebereich (1.5 eV) unterhalb der Fermienergie. Da die Spektren nicht nur entlang von Symmetrielinien aufgenommen wurden, wurde eine andere Bezeichnung für die Richtung, aus der die Elektronen kommen, verwendet:

$$k_x = 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_k} \sin \phi \quad (3.9)$$

$$k_y = 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_k} \sin \theta \quad (3.10)$$

In Abbildung 3.20 ist die Valenzbanddispersion von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$ -Linie gezeigt.

Bei ungefähr  $6^\circ$  ist es möglich, einen Peak zu erkennen, der auf einem breiten Untergrund sitzt. Dieser Peak ist der Fermienergie am  $\bar{S}$ -Punkt am nächsten. Der Abstand zur Fermienergie ist aber immer noch rund 0.6 eV. Bei größeren Winkeln verliert dieser Peak sehr schnell an Intensität. Es ist aber eindeutig, daß sich dieser Peak, wenn man von  $\bar{S}$  nach  $\bar{X}$  geht, von der Fermienergie entfernt. Die starke Asymmetrie in der Intensität kann entweder durch Endzustandseffekte oder durch eine sich stark ändernde Spektralfunktion erklärt werden. Endzustandseffekte können deshalb eine große Rolle spielen, da die Dispersion des Anfangszustandes vom Endzustand verschieden sein kann, da für den Anfangszustand die antiferromagnetische Brillouinzone (siehe Abb. 3.12) entscheidend ist, für den Endzustand dagegen nicht. Die Spektralfunktion des Hubbard-Modells bei mittleren Kopplungsstärken zeigt eine Asymmetrie in der Intensitätsverteilung um den  $\bar{S}$ -Punkt. Dies wurde mit Monte Carlo Rechnungen nachgewiesen. Die Dispersion dieses Peaks ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von Wells et al. [80]. Diese Autoren untersuchten allerdings nur einen 2 eV schmalen Energiebereich entlang dreier Symmetrielinien. Die Dispersion dieses Peaks ist in Übereinstimmung mit den meisten Rechnungen für das t-J-Modell und das Hubbard-Modell. Bei diesen Rechnungen wurde die Spektralfunktion bestimmt, die bei Vernachlässigung von Matrixelementeffekten dem Photoemissionsstrom entspricht. Die Austauschwechselwirkung J konnte von Tokura et al. [33] mit Hilfe von Zwei-Magnon-Ramanstreuung bestimmt werden. Sie beträgt  $125 \pm 6$  meV. Nimmt man für den Hüpfparameter  $t=1$  eV, so erhält man ein Verhältnis von  $J/t=0.125$ . Bei diesem Verhältnis der Kopplungskonstanten ist die Bandbreite im wesentlichen proportional zu J. Es gilt  $W=1.5 J$  [66]. Die Bandbreite ist also unabhängig vom Hüpfen und skaliert nur mit der Wechselwirkungskonstante J. Im unkorrelierten Fall würde sie dagegen direkt proportional zum Hüpfparameter t sein. Mit diesen Werten erhält man aus den Modellrechnungen eine Dispersion von ungefähr 260 meV. Die experimentelle Dispersion beträgt ungefähr 350 meV entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{S}$ . Die Rechnungen für das t-J-Modell und das Hubbard-Modell sagen alle voraus, daß der Quasiteilchenpeak am  $\bar{S}$ -Punkt der Fermienergie am nächsten

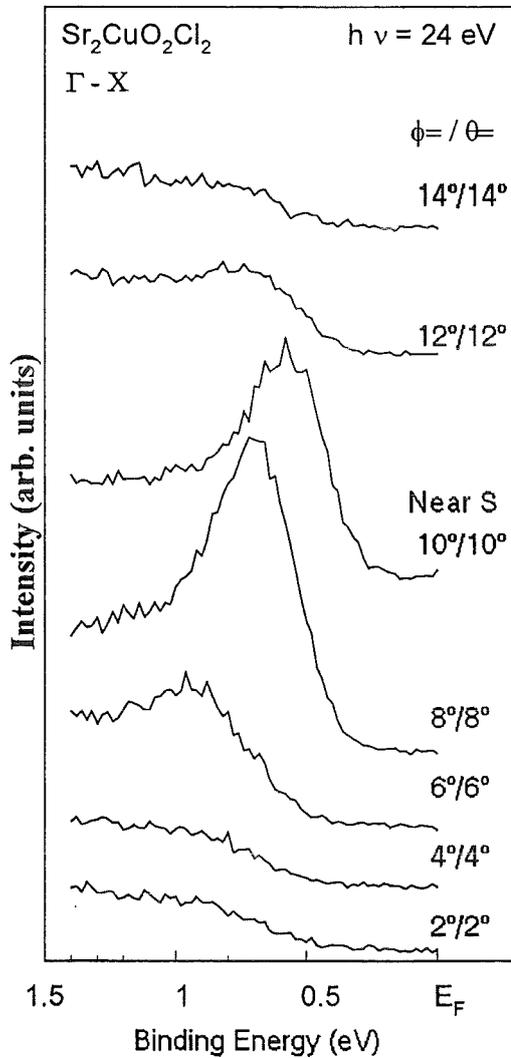


Abbildung 3.20: Energieverteilungskurven für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  Richtung bei einer Photonenenergie von 24 eV. Für einen 1.5 eV schmalen Bereich unterhalb der Fermienergie.

sein soll, in Übereinstimmung mit unserem Experiment. Diese Rechnungen wurden jedoch alle bei  $T=0$  ausgeführt, so daß der Vergleich mit  $T=300$  K nicht unbedingt zwingend ist. Igarachi und Fulde [70] konnten zeigen, daß die Dispersion auch oberhalb der Néeltemperatur dieselbe ist, da hier kurzreichweitige antiferromagnetische Fluktuationen vorhanden sind. Diese konnten von Greven et al. [34] mittels Neutronenstreuung nachgewiesen werden. Die Korrelationslänge bei 300 K beträgt ungefähr 100 Gitterabstände.

Entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Linie ist keine Dispersion zu beobachten. Dagegen sind sehr große Intensitätsunterschiede festzustellen. Der Peak hat ein Intensitätsmaximum bei  $16^\circ$ . Dies entspricht der Position in der Brillouinzone, bei der Rechnungen für das t-J-Modell finden, daß der Quasiteilchenpeak der Fermienergie am nächsten ist. Aller-

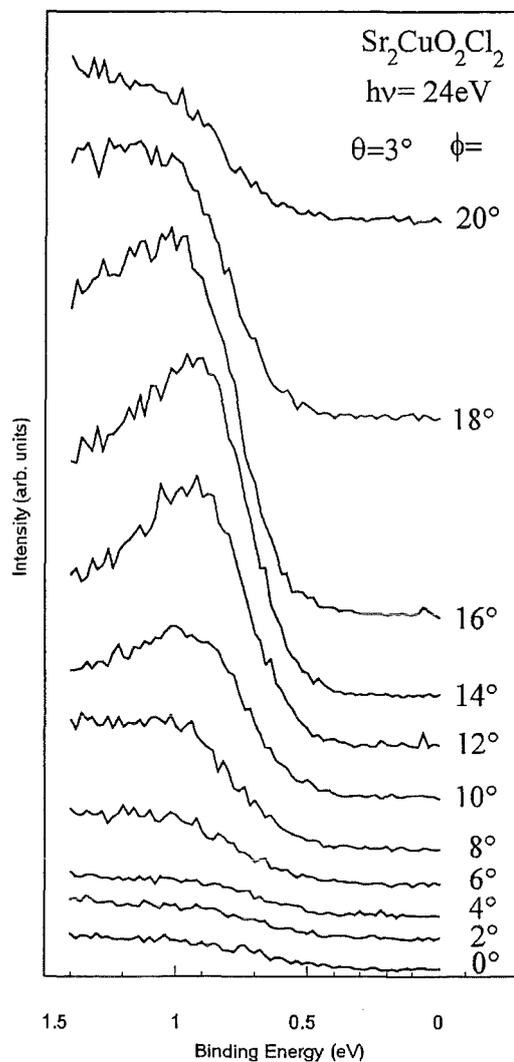


Abbildung 3.21: Energieverteilungskurven für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  parallel zur  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$  Richtung bei einer Photonenenergie von 24 eV. Für einen 1.5 eV schmalen Bereich unterhalb der Fermienergie.

dings liegt die berechnete Position des Peaks nur ungefähr 50 meV unterhalb dem Valenzbandmaximum. Im Experiment ist die Position dagegen zumindestens 400 meV unterhalb des Valenzbandmaximums.

Da es nicht klar ist, ob der Quasiteilchenpeak entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Linie dispergiert oder sich lediglich die Intensität ändert, haben wir die Dispersion  $3^\circ$  parallel zur  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ -Linie untersucht (Abbildung 3.21). Entlang dieser Linie ist es eindeutig, daß der Peak um ungefähr 100 meV dispergiert. Er ist der Fermienergie bei ungefähr  $14^\circ$  am nächsten und befindet sich aber ungefähr 400 meV unterhalb des Valenzbandmaximums. Das Intensitätsmaximum liegt bei  $16^\circ$ . Nazarenko et al. [81] haben versucht, die im Vergleich zum t-J-Modell unterschiedliche Dispersion mit Hilfe eines nichtdiagonalen Hüpfparameters  $t'$  zu erklären. Sie erhielten als Ergebnis, daß

man entlang  $\bar{\Gamma}\text{-}\bar{M}$  mit einer geeigneten Wahl von  $t'$  die experimentellen Daten sehr gut beschreiben kann.

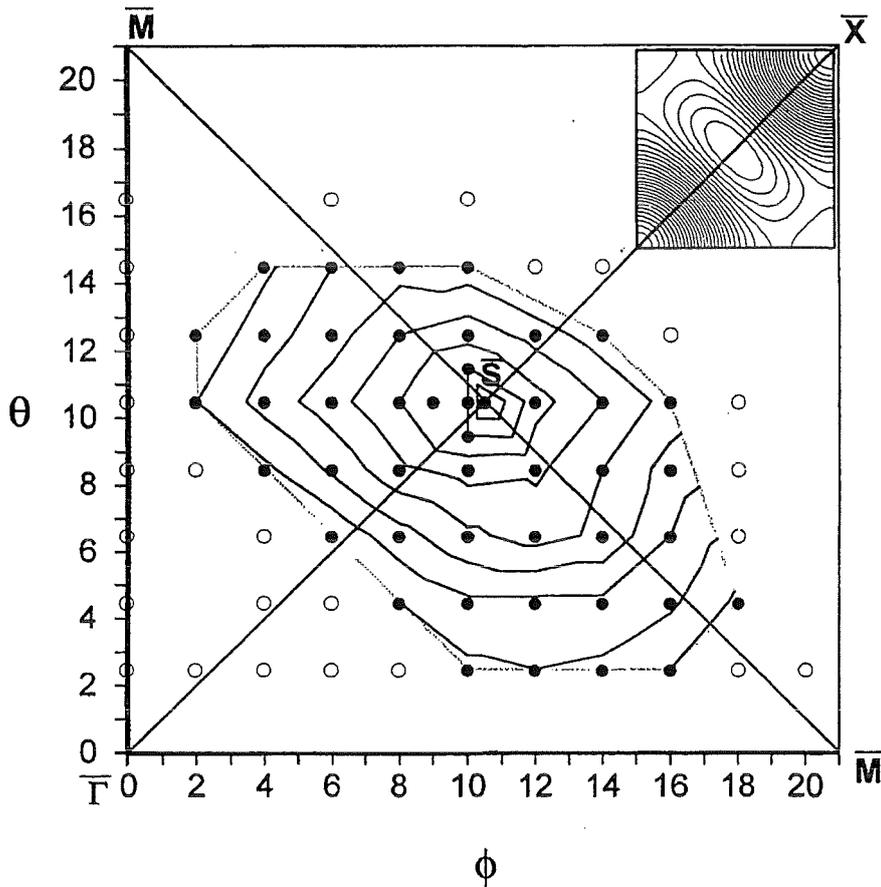


Abbildung 3.22: Höhenlinienplot des Quasiteilchen-Peaks für  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ; die Differenz der Höhenlinien ist  $50 \text{ meV}$ . Schwarze Punkte bezeichnen Positionen in der Brillouinzone, bei denen wir einen Peak eindeutig identifizieren konnten, während bei offenen Kreisen eine eindeutige Peakidentifizierung nicht möglich war. Das eingesetzte Bild rechts oben zeigt die Quasiteilchendispersion für das  $t$ - $J$ -Modell mit  $J/t=0.1$  [66]. Der Abstand der Höhenlinien beträgt ungefähr  $10 \text{ meV}$

Abbildung 3.22 zeigt den Höhenlinienplot des Quasiteilchen-Peaks in der gesamten Brillouinzone. Man erkennt, daß die Dispersion nicht symmetrisch um den  $\bar{S}$ -Punkt ist. Sie ist entlang der  $\bar{M}\text{-}\bar{S}\text{-}\bar{M}$ -Linie deutlich größer als entlang der  $\bar{X}\text{-}\bar{S}\text{-}\bar{X}$ -Linie. Dies ist in Übereinstimmung mit Rechnungen für das  $t$ - $J$ -Modell, die als eingesetztes Bild gezeigt sind. Die Dispersion wurde dabei mittels einer von Martinez und Horsch [66] verwendeten Fitfunktion berechnet ( $J/t=0.1$ ):

$$E(k) = 0.052(\cos k_x + \cos k_y)^2 + 0.012(\cos(2k_x) + \cos(2k_y)) \quad (3.11)$$

Die berechnete Dispersion stimmt qualitativ sehr gut mit der gemessenen überein, allerdings konnte experimentell die Dispersion des Quasiteilchenpeaks nicht in der gesamten Brillouinzone bestimmt werden. Es ist auch deutlich zu sehen, daß der Quasiteilchenpeak vor allem unterhalb der  $\bar{M}$ - $\bar{S}$ - $\bar{M}$ -Linie sehr ausgeprägt ist, so daß die Bestimmung der Dispersion hier sehr einfach ist.

# Kapitel 4

## Ruthenate

### 4.1 Struktur und physikalische Eigenschaften

Die Substanz  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  wurde bereits 1959 entdeckt [82]. Allerdings gelang es erst 1992 Lichtenberg *et al.*, Einkristalle mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens zu züchten [83]. Die Kristalle haben eine tetragonal raumzentrierte Gitterstruktur mit  $a=b=3.87 \text{ \AA}$  und  $c=12.74 \text{ \AA}$  und sind isostrukturell zur Hochtemperaturphase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Gitterstruktur bleibt tetragonal bis unterhalb von  $0.35 \text{ K}$  [84] und zeigt keinen Phasenübergang zur orthorhombischen Phase wie in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  im Vergleich mit  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

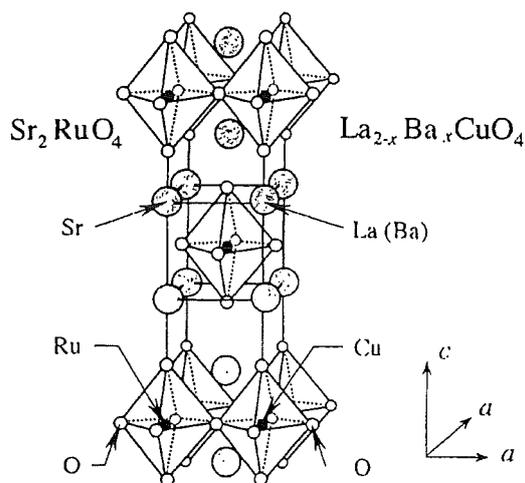


Abbildung 4.1: Die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , die Ru-Atome sind oktaedrisch von O-Atomen umgeben [4].

Der wesentliche Unterschied zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist, daß in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  die Cu-O-Ebenen durch Ru-O-Ebenen ersetzt sind. Der RuO<sub>6</sub>-Oktaeder ist ebenfalls verzerrt. Der

Abstand von Ru zum Sauerstoffatom in der Ebene O(I) beträgt  $1.93 \text{ \AA}$ , während der Abstand vom Ru zum Apex- Sauerstoffatom O(II)  $2.061 \text{ \AA}$  ist. In  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  beträgt der Abstand  $\text{Cu-O(I)}=1.89 \text{ \AA}$  und der Abstand  $\text{Cu-O(II)}=2.41 \text{ \AA}$ . Die Verzerrung des Oktaeders ist in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  27.5 %, während sie in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  nur 6.7 % beträgt. In Abbildung 4.2 ist der Widerstandsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur parallel zu den Ru-O Ebenen und senkrecht dazu dargestellt.

Abbildung 4.2: Der Widerstand von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  parallel und senkrecht zur ab-Ebene [4].

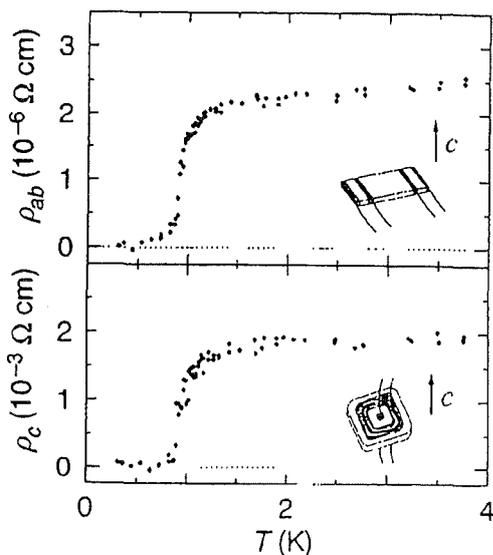
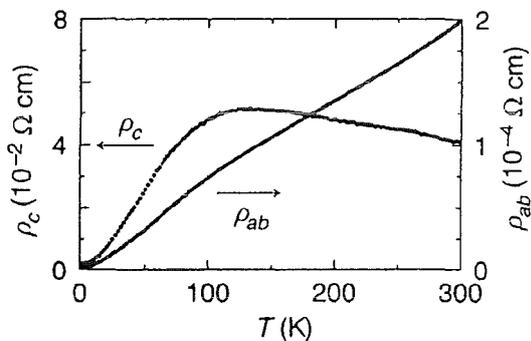


Abbildung 4.3: Der Widerstand von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  parallel und senkrecht zur ab-Ebene in der Nähe der supraleitenden Sprungtemperatur [4].

Die Widerstandsverhältnisse sind  $\rho_{ab}/\rho_c=220$  bei 290 K und 850 bei 2 K. Der Widerstand ist also sehr anisotrop und zeigt senkrecht zur Ebene einen Übergang

von einem nichtmetallischen zu einem metallischen Verhalten bei ungefähr 130 K. Unterhalb von 25 K kann das Widerstandsverhalten gut durch eine quadratische T-Abhängigkeit beschrieben werden, wie man es für eine Fermiflüssigkeit erwartet. Oberhalb von 25 K ist das Widerstandsverhalten nahezu linear. Abbildung 4.3 zeigt das Widerstandsverhalten um 1 K.

Man erkennt, daß der Widerstand für  $T=0.93$  K gegen null geht. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der Realteil der ac-Suszeptibilität, folglich wird die Probe bei dieser Temperatur supraleitend. Die Entdeckung der Supraleitung in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  durch Maeno *et al.* [4] stellt ein wichtiges Ergebnis dar, denn dies ist der erste Perovskit-Supraleiter, der isostrukturell zu einem Kuprat-Hochtemperatursupraleiter ist und keine Cu-O-Ebenen enthält.

Der Hall-Koeffizient wurde von Shirakawa *et al.* [85] und Mackenzie *et al.* [86]

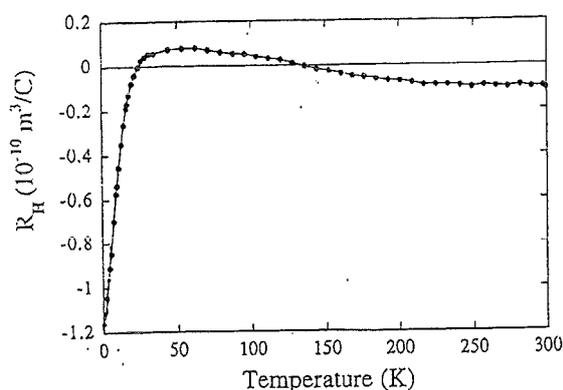


Abbildung 4.4: Der Hallkoeffizient von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  als Funktion der Temperatur. [86]

gemessen und ist als Funktion der Temperatur in Abbildung 4.4 gezeigt. Der Hallkoeffizient zeigt eine sehr starke Abhängigkeit von der Temperatur. Zwischen 25 K und 130 K ist er positiv und wird für Temperaturen unterhalb von 25 K und oberhalb von 130 K negativ. Dieses Verhalten kann nur verstanden werden, wenn man zwei verschiedene Arten von Ladungsträgern annimmt, nämlich Elektronen und Löcher, die jeweils unterschiedliche Mobilität besitzen.

Die magnetische Suszeptibilität ist durch einen sehr großen, von der Temperatur unabhängigen Wert von  $\chi_0 = 9.7 \times 10^{-4}$  e.m.u mol $^{-1}$  charakterisiert. Der Sommerfeld-Koeffizient, der den von der Temperatur linear abhängigen Koeffizienten für die spezifische Wärme angibt, ist  $\gamma = 39$  mJK $^{-2}$ mol $^{-1}$  [4]. Beide Koeffizienten sind deutlich gegenüber denen von  $\text{RuO}_2$  erhöht, das als normales d-Band-Metall angesehen wird [89].

Durch Substitution von Ru durch Ir kann man einen Metall-Isolator-Übergang her-



die Größe der Aufspaltung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Niveaus nicht ohne weiteres bestimmt werden kann. Da nur 4 Elektronen am Ru vorhanden sind, würde man in diesem einfachen ionischen Bild unter Einbeziehung der Hundschen-Regeln die  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Niveaus dreifach auffüllen und das  $d_{xy}$  Niveau einfach. Im Gegensatz hierzu sind die Kuprate zu sehen, bei denen im wesentlichen alle Niveaus bis zum  $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}$ -Niveau besetzt sind.

Zwei Bandstrukturrechnungen zu  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  sind bisher veröffentlicht worden [87,88]. In Abbildung 4.6 ist die LDA-Bandstruktur von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  dargestellt.

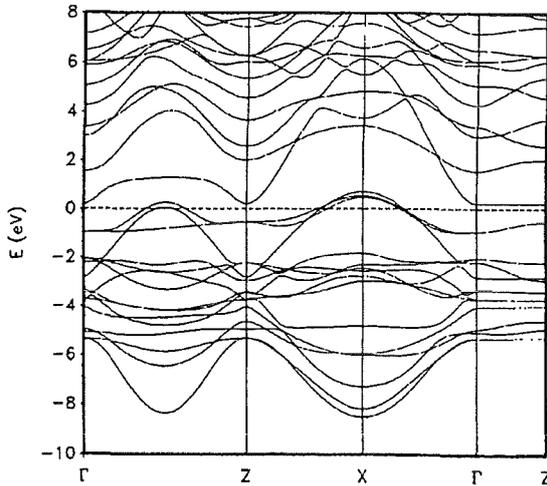
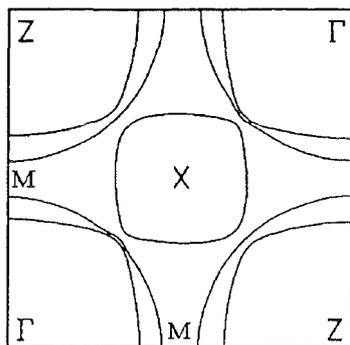


Abbildung 4.6: Bandstruktur von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [88].

Man erkennt, daß drei Bänder die Fermienergie schneiden. Dies sind die antibindenden Bänder mit Ru- $4d_{xy}$ -,  $4d_{xz}$ - und  $4d_{yz}$ -Charakter, die mit den O- $p\pi$ -Orbitalen hybridisiert sind. Durch die Hybridisierung der einzelnen Orbitale kommt es zu einer teilweisen Besetzung der Ru- $4d_{xy}$ -Orbitale. Die Zustandsdichte an der Fermienergie ist 4.13 Zustände/eV. Vergleicht man diesen Wert mit den gemessenen für den Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma$  und die Suszeptibilität  $\chi_0$ , so erhält man  $\gamma_{exp}/\gamma_{band}=3.8$  und  $\chi_{exp}/\chi_{band}=6.9$ . Die Werte sind deutlich gegenüber den aus der Bandstrukturrechnung erhaltenen Werten erhöht. Dies kann z.B. an einer deutlich höheren effektiven Masse der Quasiteilchen liegen, die durch Korrelationseffekte verursacht wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die Suszeptibilität durch Spinfluktuationen erhöht wird. Der entsprechende Stoner-Faktor wurde von Oguchi [87] im Rahmen der lokalen Spindichte-Approximation berechnet. Er erhielt eine Vergrößerung der Suszeptibilität von 5.4 gegenüber dem LDA-Wert. Die Bandstrukturrechnung zeigt eine nur kleine Dispersion entlang  $k_z$ , wie man entlang der  $\Gamma$ -Z-Richtung erkennt, so daß man sich für die Photoemissionsmessungen auf die projizierte Brillouinzone

beschränken kann.

Abbildung 4.7: Fermifläche von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [88].



Die Abbildung 4.7 zeigt die berechnete Fermifläche von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [88]. Die Bandstrukturrechnung sagt zwei elektronenartige Zylinder voraus, die um den  $\Gamma$ -Punkt zentriert sind und 1 bzw. 1.28 Elektronen enthalten. Der lochartige Zylinder um den X-Punkt enthält 1.72 Elektronen oder 0.28 Löcher. Dies entspricht den 4 Elektronen, die am Ru vorhanden sind. Die Bandstrukturrechnung [88] sagt weiterhin voraus, daß eine van-Hove-Singularität am M-Punkt 60 meV oberhalb der Fermienergie liegt.

Im folgenden werden weitere Ruthenatverbindungen behandelt.  $\text{SrRuO}_3$  hat eine quasi-kubische Perovskitstruktur, die ebenfalls auf  $\text{RuO}_6$ -Oktaedern beruht. In einem rein ionischen Bild hat man auch hier  $\text{Ru}^{4+}$  Ionen vorliegen, so daß die  $t_g$  Orbitale mit 4 Elektronen gefüllt sind. Interessanterweise zeigt  $\text{SrRuO}_3$  einen ferromagnetischen Phasenübergang bei 160 K. Die Verbindungen  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  und  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  kristallisieren in der kubisch flächenzentrierten Struktur. Diese Verbindungen besitzen wiederum  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder. In einem einfachen ionischen Bild würde  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$  und  $\text{O}^{2-}$  vorliegen. Dies führt wieder zu einer Füllung der  $t_g$ -Orbitale mit vier Elektronen.

In Abbildung 4.8 sind die UPS-Valenzbandspektren dieser Ruthenatverbindungen gezeigt [96]. Man kann erkennen, daß die Zustandsdichte an der Fermienergie von  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  zu  $\text{CaRuO}_3$  abnimmt.  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ist dann sogar ein Isolator. Das Auftreten des nichtmetallischen Verhaltens zeigt, daß starke Korrelationseffekte zwischen den Elektronen in  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  vorhanden sein müssen. Eine breite Struktur ist bei ungefähr 1.5 eV Bindungsenergie in  $\text{CaRuO}_3$  und  $\text{SrRuO}_3$  zu sehen. Diese Struktur wurde von den Autoren auf Endzustandseffekte zurückgeführt. Sie ist aber, wie man in Kapitel 4.4 sehen wird, einer Verunreinigungsstruktur in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  sehr ähnlich. Dies deutet darauf hin, daß die von den Autoren benutzte Methode, die

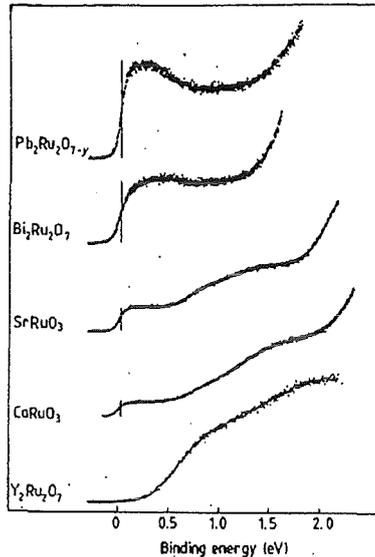


Abbildung 4.8: UPS-Spektren von Ruthenaten unter Verwendung von He-I-Photonen. [96].

Probenoberflächen zu reinigen, nämlich die Proben auf  $600^\circ\text{C}$  in einer Sauerstoffatmosphäre zu heizen, nicht ausreichend war, um eine saubere Oberfläche zu erhalten.

Abbildung 4.9 zeigt das Ru-3d- und Sr-3p-Rumpfniveau-Spektrum von  $SrRuO_3$  [96]. Jedes der Ru- $3d_{3/2}$ - und Ru- $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus ist aufgespalten. Dieser Effekt kann mit dem Modell von Kotani und Toyazawa [98] erklärt werden. Wenn die Wechselwirkung zwischen Rumpfniveau und Valenzband größer als die Leitungsbandbreite ist, kann eines der Valenzorbitale aus dem Valenzband herausgelöst werden. Dieses Niveau liegt unterhalb der Fermienergie. Dieser lokalisierte Zustand kann dann mit einem Elektron besetzt werden. Die zwei unterschiedlichen Endzustände entsprechen den Situationen, daß dieser Zustand mit einem Elektron besetzt ist oder leer ist. Diese beiden unterschiedlichen Endzustände werden als abgeschirmter (s) und nicht abgeschirmter Endzustand (u) bezeichnet.

Das Auftreten eines solchen lokalisierten Endzustandes ist ein Hinweis auf eine relativ kleine Leitungsbandbreite und eine große Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rumpfniveau-Loch und Valenzband.

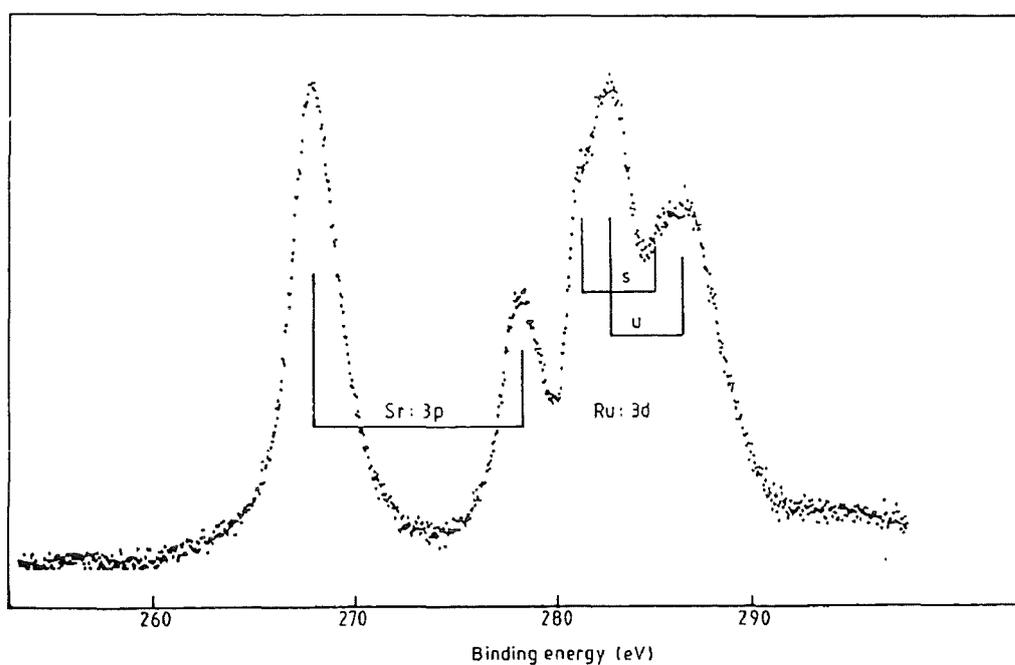


Abbildung 4.9: *Sr-3p- und Ru-3d-XPS-Spektrum von SrRuO<sub>3</sub>, aufgenommen mit Mg-K<sub>α</sub>-Strahlung. Abgeschirmte (s) und nicht abgeschirmte (u) Endzustände sind in der Abbildung gekennzeichnet [96].*

### 4.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie an $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

O-1s-NEXAFS wurde an der Synchrotron Radiation Source (SRS), Daresbury Laboratory gemessen. Es wurde der total electron yield mode (TEY) benutzt, und die Elektronen wurden mit Hilfe eines Channeltrons detektiert. Die Spektren wurden auf den Emissionsstrom  $I_0$  eines Goldnetzes, das sich im Strahlengang hinter dem letzten Spiegel befand, normiert. Die Auflösung des Monochromators bei einer Photonenenergie von 530 eV betrug 400 meV. Die  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Einkristalle wurden in einem Vakuum von  $3 \times 10^{-10}$  mbar gespalten, da die TEY-Methode mit einer mittleren freien Weglänge der Elektronen von ungefähr 50-100 Å als oberflächenempfindlich angesehen werden muß (siehe auch Kapitel 2.2). Abbildung 4.10 zeigt die O-1s-NEXAFS-Spektren von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$  für drei Orientierungen der Probenoberfläche zum Polarisationsvektor.

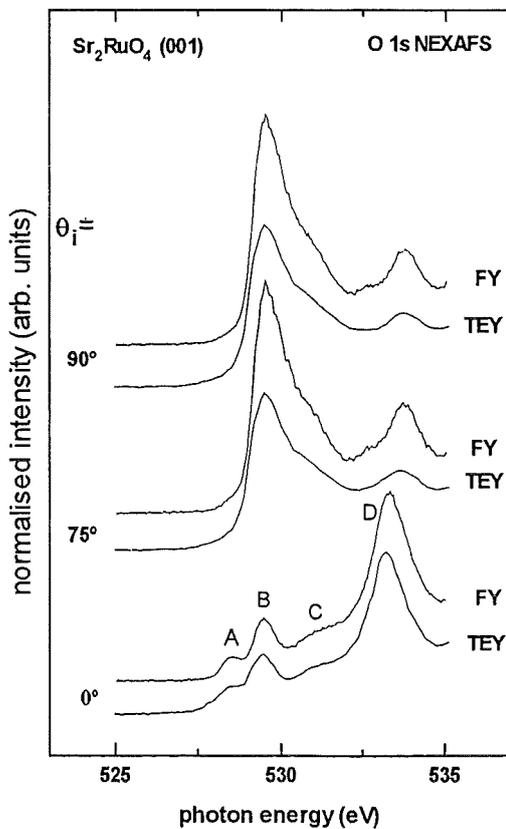


Abbildung 4.10: O 1s NEXAFS an  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  mit TEY- und FY-Methode. Die Winkel  $\theta_i$  bezeichnen den Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Oberflächennormale. Die Peaks A-D werden im Text diskutiert.

Zusätzlich sind zum Vergleich fluoreszenz-yield(FY)-Spektren gezeigt [97], die an der Dragon-Beamline in Brookhaven aufgenommen wurden. Die FY-Spektren stimmen in den relativen Peakhöhen mit den TEY-Spektren überein. Dagegen ist die Peakhöhe der FY-Spektren für  $\theta_i = 75^\circ, 90^\circ$  unterschiedlich. Dies deutet auf ein Normierungsproblem hin, das auf dem Untergrund in den TEY-Spektren beruht. Deshalb werden für quantitative Vergleiche im folgenden die FY-Spektren benutzt. Bei  $\theta_i = 0^\circ$  ist die Polarisationsrichtung des Lichts parallel zu den  $\text{RuO}_2$ -Ebenen. Da die Dipolauswahlregel gilt werden Elektronen in dieser Orientierung vom O-1s-Rumpfniveau in unbesetzte Zustände mit O- $2p_{x,y}$ -Charakter angeregt. Bei einem Winkel von  $\theta_i = 90^\circ$  werden die Elektronen dagegen vom O-1s-Rumpfniveau in unbesetzte O- $2p_z$ -Zustände angeregt. Das Spektrum mit  $\theta_i = 90^\circ$ , das experimentell nicht zugänglich ist, wurde aus den  $\theta_i = 0^\circ$  und  $\theta_i = 75^\circ$  Spektren berechnet. Peak A ist bei einer Photonenenergie von 528.5 eV bei  $\theta_i = 0^\circ$  deutlich ausgeprägter als bei  $\theta_i = 90^\circ$ . Das spektrale Gewicht dieses Peaks ist jedoch sehr klein im Verhältnis zu den übrigen Strukturen. Das spektrale Gewicht von Peak B bei einer Orientierung von  $\theta_i = 90^\circ$  ist um einen Faktor vier höher als die entsprechende Komponente in der Ebene. Die Zustände bei  $\theta_i = 90^\circ$  entsprechen den O- $2p_z$ -Orbitalen wohingegen die Orbitale bei  $\theta_i = 0^\circ$  den unbesetzten O- $2p_{x,y}$ -Orbitalen entsprechen. Da wir für eine gegebene Polarisation des Lichts nur die Hälfte der Orbitale mit  $p_x$ - und  $p_y$ -Symmetrie detektieren, ist das tatsächliche Verhältnis von Zuständen senkrecht zur Ebene zu parallel zur Ebene zwei zu eins. In einem einfachen Bild würde man annehmen, daß die Fermienergie bei 528 eV liegt, und daß die O- $2p_{x,y}$ -Orbitale mit den Ru- $4d_{xy}$ -Orbitalen hybridisiert sind. Peak B bei  $\theta_i = 90^\circ$  würde dann mit den O- $2p_z$ -Orbitalen identifiziert, die mit den Ru- $4d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen hybridisiert sind. Das spektrale Gewicht von Peak B ist jedoch achtmal höher, als das von Peak A und die Bandstrukturechnungen sagen ein viel höheres spektrales Gewicht an den Sauerstoffplätzen in der Nähe der Fermienergie voraus als bei höheren Energien. Diesen offensichtlichen Widerspruch kann man dadurch lösen, indem man annimmt, daß die Fermienergie an den Sauerstoffplätzen in der Ebene O(1) bei 529 eV liegt. Aus dieser Annahme folgt, daß Peak B direkt an der Fermienergie liegt und damit eine deutlich höhere Zustandsdichte vorhanden ist. Dann entsteht aber die Frage, wie man den Peak A erklären kann. Eine mögliche Erklärung wäre, daß Peak A dem Apex Sauerstoffatom O(2) zuzuordnen ist. Die Bindungsenergie des O(2)-1s-Rumpfniveaus ist, nach der LDA Rechnung von Singh [88], 1.5 eV kleiner als die des O(1)-1s-Rumpfniveaus. Daraus ergibt sich, daß auch unterhalb von 529 eV unbesetzte Zustände sein können, die von O(2) Sauerstoffplätzen stammen können. Nimmt man an, daß die O(2)- $2p_{x,y}$ -Orbitale mit den Ru- $4d_{xz}$ -  $4d_{yz}$ -Orbitalen hybridisiert sind, so erhält man einen Beitrag in der Ebene, der Peak A erklären würde. Diese Hybridisierung ist nach den Bandstrukturechnungen nur sehr gering. Dies könnte die niedrige Intensität von Peak A im Vergleich zu Peak B erklären. Die große Anzahl an Löchern mit  $p_z$ -Charakter, die die hohe Intensität von Peak

B senkrecht zur Ebene hervorrufen, sind wahrscheinlich durch  $O(1)-2p\pi$ -Zustände verursacht, die mit Ru- $4d_{xz}$ - $4d_{yz}$ -Orbitalen hybridisiert sind. Die Bandstrukturrechnungen sagen voraus, daß die Bänder mit Ru- $4d_{xz}$ - $4d_{yz}$ -Orbitalen die Fermienergie schneiden. Diese Bänder bilden deshalb den Hauptanteil von Peak B senkrecht zur Ebene. Der Beitrag von Peak B in der Ebene kann durch Löcher mit  $O(1)-2p\pi$ -Charakter erklärt werden, die mit Ru- $4d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen hybridisiert sind. Peak C kann durch Ru- $4d\gamma(4d_{3z^2-r^2}, 4d_{x^2-y^2})$ -Zustände erklärt werden, die mit  $O-2p\sigma$ -Orbitalen hybridisiert sind, da er sowohl einen Anteil in der Ebene als auch einen Anteil senkrecht zu den Ebenen besitzt. Spektrales Gewicht bei höheren Photonenenergien ist schwieriger einzelnen Orbitalen zuzuordnen. Der Anteil der Struktur D in der Ebene ist durch Ru- $4d_{x^2-y^2}-O-p\sigma$ -Orbitale verursacht, während der Anteil senkrecht zur Ebene von Ru- $4d_{3z^2-r^2}-O-p\sigma$ -Orbitale hervorgerufen wird. Der Peak in der Ebene befindet sich bei 533.3 eV, während er außerhalb der Ebene bei 533.8 eV liegt.

Ein oberes Hubbard-Band konnte in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  nachgewiesen werden [92,93], in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ist allerdings ein eindeutiger Nachweis nicht möglich. Dies kann mit einer geringeren Korrelationsenergie in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  erklärt werden, die noch nicht zu einer Aufspaltung in oberes und unteres Hubbard-Band führt. Ein oberes Hubbard-Band kann durch starke Korrelationen zwischen Löchern oder Elektronen an Ru-Plätzen entstehen.

## 4.4 Photoemissionspektroskopie

### 4.4.1 Das Valenzband von $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

Die Abbildung 4.11a zeigt die Photoemissionsspektren bei einer Photonenenergie von 60 und 110 eV für den gesamten Valenzbandbereich und die totale Zustandsdichte aus der LDA Bandstrukturrechnung von Singh [88].

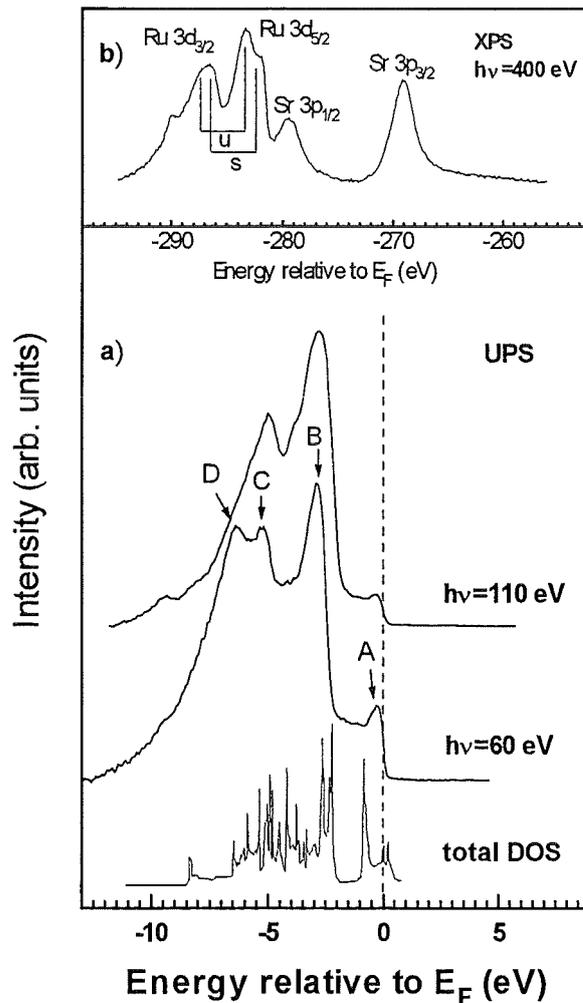


Abbildung 4.11: a) UPS Spektrum des Valenzbandes von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  mit 60 eV und 110 eV Photonenenergie. Die Hauptstrukturen sind als A bis D bezeichnet. Die totale Zustandsdichte aus der Bandstrukturrechnung von Singh [88] ist unten gezeigt. Das obere Bild b) zeigt das XPS Spektrum der Ru 3d und Sr 3p Rumpfniveaus mit einer Photonenenergie von 400 eV. Die Lage der abgeschirmten (s) und nicht abgeschirmten Endzustände (u) sind in der Abbildung gekennzeichnet.

Diese Spektren wurden ebenfalls am SRS Daresbury aufgenommen. Es wurde ein VSW-HA100-Spektrometer verwendet. Die Gesamtauflösung (Monochromator

und Analysator) betrug ungefähr 200 meV. Diese Spektren wurden sofort nach dem Spalten der Probe aufgezeichnet. Ein Shirley-Untergrund wurde abgezogen, um das Spektralgewicht, das den Sekundärelektronen entspricht zu entfernen. Die gesamte Valenzbandbreite ist ungefähr 9 eV und damit etwas größer als die berechnete Valenzbandbreite. Peak A bei  $E_F$  ist ungefähr 700 meV breit. Da wir jedoch keine einzelnen Bänder auflösen können, ist die Breite dieses Peaks nur ein sehr schlechtes Maß für die Breite des besetzten Teils des Leitungsbandes. Die Strukturen A und B sind durch ein Intensitätstal von 1.3 eV Breite voneinander getrennt. Die Bandstrukturrechnung sagt voraus, daß die Zustände in der Nähe der Fermienergie der besetzte Teil der Ru- $d\epsilon$ -( $4d_{xy}$ ,  $4d_{xz}$ ,  $4d_{yz}$ )- und O- $2p\pi$ -Bänder sind. Die Breite von Peak A wie auch das Intensitätstal sind im wesentlichen in Übereinstimmung mit der Bandstrukturrechnung, wie man in Abbildung 4.11a sehen kann. Aber das Intensitätsminimum ist in der Bandstrukturrechnung deutlich niedriger als in den gemessenen Spektren. Im Gegensatz zu dem Spektrum, das mit einer Photonenenergie von  $h\nu=60$  eV aufgenommen wurde, hat das Spektrum bei  $h\nu=110$  eV einen deutlich kleineren Peak an der Fermienergie im Verhältnis zum Valenzband. Um einen quantitativen Wert über die Zustandsdichte an der Fermienergie  $N(E_F)$  zu bekommen, benutzen wir das Spektrum mit  $h\nu=60$  eV, da hier die Photoionisationswirkungsquerschnitte  $\sigma_{Ru4d}(h\nu = 60\text{eV}) \approx 4.1$  Mb von Ru und  $\sigma_{O2p}(h\nu = 60\text{eV}) \approx 3.9$  Mb von O sehr ähnlich sind [94]. Die Zustandsdichte berechnet sich nach folgender Formel:

$$N(E_F) = \frac{24\sigma_{Ru4d}(h\nu) + 4\sigma_{O2p}(h\nu)}{I_V} \times \frac{I_F}{x\sigma_{Ru4d}(h\nu) + (1-x)\sigma_{O2p}(h\nu)} \quad (4.1)$$

wobei  $I_V$  die Fläche unter dem Valenzband und  $I_F$  die Amplitude in der Nähe der Fermienergie ist,  $x$  ist das Verhältnis von Ru- zu O-Zuständen an der Fermikante. Dabei wurde angenommen, daß das Valenzband aus 4 Ru- $4d$ -Elektronen und 24 O- $2p$ -Elektronen besteht. Die Sr-Zustände wurden vernachlässigt, da sie vor allem oberhalb der Fermienergie liegen. Da die Wirkungsquerschnitte von Ru und O bei  $h\nu=60$  eV sehr ähnlich sind, geht das Verhältnis von Ru zu O an der Fermienergie nicht in die Formel ein, so daß man direkt aus dem  $h\nu=60$ -eV-Spektrum erhält, daß  $N(E_F)=1.4$  Zustände/(eV Einheitszelle) ist. Ein auf eine ähnliche Art aus Photoemissionsmessungen an  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  [95] abgeleiteter Wert für die Zustandsdichte an der Fermienergie ist viermal kleiner als der für  $Sr_2RuO_4$  abgeleitete Wert. Benutzt man nun das Spektrum bei  $h\nu=110$  eV mit den Wirkungsquerschnitten  $\sigma_{Ru4d}(h\nu = 110\text{eV}) \approx 0.1$  Mb von Ru und  $\sigma_{O2p}(h\nu = 110\text{eV}) \approx 0.9$  Mb und die experimentell abgeleitete Zustandsdichte, so erhält man ungefähr 80% Ru- $d$ - und 20 % O- $2p$ -Zustände in der Nähe der Fermienergie. Dies steht im Gegensatz zu den Kupraten, bei denen dieses Verhältnis 20% Cu- $3d$ - und 80% O- $2p$ -Zustände an der Fermienergie beträgt [95]. Obwohl unser Wert für die Zusammensetzung der Zustände in der Nähe der Fermienergie nur eine sehr grobe Abschätzung ist, zeigt

er doch, daß die Zustände an der Fermienergie vor allem Ru-4*d*-Charakter haben in Übereinstimmung mit der Bandstrukturrechnung. Während die Strukturen B und C keine starke Abhängigkeit von der Photonenenergie zeigen, ändert sich die Intensität von Struktur D bei  $h\nu = 110$  eV um einen Faktor zwei. Dies kann entweder durch den reduzierten Wirkungsquerschnitt von Ru 4*d* bei dieser Photonenenergie oder durch Endzustandseffekte verursacht sein.

Das Bild 4.11b zeigt das XPS-Spektrum der Ru-3*d*- und Sr-3*p*-Rumpfniveaus, die mit einer Photonenenergie von 400 eV und einer Auflösung von 400 meV aufgenommen wurden. Jedes der Ru-3*d*<sub>3/2</sub>- und Ru-3*d*<sub>5/2</sub>-Rumpfniveaus ist aufgespalten. Dieses Spektrum ist demjenigen von SrRuO<sub>3</sub> [96] sehr ähnlich, dementsprechend kann auch die Interpretation übernommen werden. Das Aufspalten der Rumpfniveaus kann mit dem Modell von Kotani und Toyazawa [98] erklärt werden. Wenn die Rumpfniveau-Valenzband-Coulombwechselwirkung größer als die Leitungsbandbreite ist, kann eines der Valenzorbitale aus dem Leitungsband unter die Fermienergie verschoben werden. Dieser lokalisierte Zustand kann dann mit einem Elektron besetzt werden. Die zwei unterschiedlichen Endzustände entsprechen der Situation, daß dieser Zustand mit einem Elektron besetzt ist oder leer ist. Diese beiden unterschiedlichen Endzustände werden als abgeschirmter ("screened", s) und nicht abgeschirmter Endzustand ("unscreened", u) bezeichnet. Das Auftreten eines solchen lokalisierten Endzustandes ist ein Hinweis auf eine relativ kleine Leitungsbandbreite und eine große Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rumpfniveau-Loch und Valenzband.

Das XPS-Spektrum wurde ungefähr drei Stunden nach dem Spalten der Probe aufgenommen und zeigt eine Schulter in der Ru-3*d*-Rumpfniveau Region bei ungefähr 290 eV. Diese Schulter ist wahrscheinlich durch Kontamination der Probenoberfläche zu erklären. Sechs Stunden nach dem Spalten ist dieser Peak weiter gewachsen, aber der Rest des Spektrums bleibt nahezu unverändert. Deshalb wird die kleine Kontaminationsstruktur die Interpretation unserer Spektren nicht verfälschen. Ebenfalls nach mehreren Stunden kann man die Entstehung von neuen Peaks im Valenzband beobachten, die durch Kontamination der Oberfläche verursacht sind. Das Intensitätstal zwischen Peak A und B wird aufgefüllt und führt zu einem breiten Peak bei 1.5 eV Bindungsenergie. Zur selben Zeit verschwindet der Peak bei  $E_F$  und ein Peak bei 9.5 eV Bindungsenergie entsteht. Der breite Peak bei 1.5 eV Bindungsenergie, der eindeutig durch die Kontamination der Oberfläche verursacht ist, wurde früher als Anzeichen für ein unteres Hubbard Band angesehen [100].

### 4.4.2 Das Leitungsband von $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

Die winkelaufgelösten Photoemissionsspektren wurden in Karlsruhe an einer VSW-Anlage mit einer Energieauflösung von 100 bzw. 22 meV aufgenommen und einer Winkelauflösung von  $\pm 1^\circ$ , die einer  $k$  Auflösung von  $0.06 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. Die Proben wurden mit Hilfe der Lauebeugung orientiert, und in der Meßkammer wurde die relative Orientierung der Probe mit einer CCD-Kamera festgestellt. Nach Beendigung der Messungen wurde die Probenorientierung mittels LEED (low energy electron diffraction) überprüft. Die Proben wurden auf 10 K abgekühlt und dann *in situ* gespalten. Der Druck in der Meßkammer betrug  $3 \times 10^{-11}$  mbar. Die Spektren der  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  Proben zeigten bei diesem Druck erst nach 12 Stunden Kontaminationsveränderungen. Abbildung 4.12 zeigt die winkelaufgelösten Photoemissionsspektren entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  Linie. Diese Spektren wurden mit einer Auflösung von 100 meV aufgenommen. Es wurde die Ne I Linie verwendet, die Satellitenlinie bei 16.67 eV wurde für diese Spektren abgezogen. Die Photonenenergie betrug 16.85 eV, die Photonen wurden mittels einer Gasentladungslampe erzeugt (siehe Kap.2.1.2).

Die Winkel  $(\theta, \phi)$ , die an jeder Energieverteilungskurve angezeigt sind, werden durch folgende Beziehung definiert:

$$k_x = 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_k} \sin \theta \quad (4.2)$$

$$k_y = 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_k} \sin \phi \quad (4.3)$$

und  $E_k$  ist die kinetische Energie der Elektronen. Die Bandstrukturechnungen sagen voraus, daß drei Bänder die Fermienergie schneiden und das Minimum dieser Bänder bei  $\bar{\Gamma}$  liegt. Wenn wir entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -Linie gehen, können wir die Dispersion dieser Bänder bestimmen. Man kann einen breiten Peak ungefähr 1 eV unterhalb  $E_F$  sehen. Einen weiteren Peak, der stärker ausgeprägt ist, kann man bei 0.4 eV feststellen. Wenn man diese Peaks mit der Bandstrukturechnung vergleicht kann man sehen, daß die Bandbreite des besetzten Teils dieser beiden Bänder mindestens um einen Faktor zwei kleiner als in der LDA-Rechnung ist. Dies deutet auf Korrelationseffekte hin, die die effektive Masse der Quasiteilchen vergrößern. Der Peak bei 0.4 eV ist eigentlich aus zwei Bändern zusammengesetzt, die wir besser auflösen können, wenn wir in Richtung von  $\bar{M}$  gehen. Eines dieser Bänder dispergiert von 0.4 eV Bindungsenergie bei  $\bar{\Gamma}$  näher zu  $E_F$  und schneidet die Fermienergie bei ungefähr  $18^\circ$ . Diesen Effekt kann man allerdings in den hochauflösenden Spektren besser erkennen, die später gezeigt werden. Das zweite Band dispergiert kaum und bleibt entlang der gesamten  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -Linie bei einer Bindungsenergie von 0.4 eV. Die Dispersion beider Bänder ist in qualitativer Übereinstimmung mit der Bandstrukturechnung, wenn man von der um einen Faktor zwei reduzierten Bandbreite absieht. Das dritte Band, das bei einer Bindungsenergie von 1 eV am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu sehen ist, dispergiert näher zur Fermienergie, wenn man in Richtung von  $\bar{M}$  geht. Obwohl wir dieses Band nicht

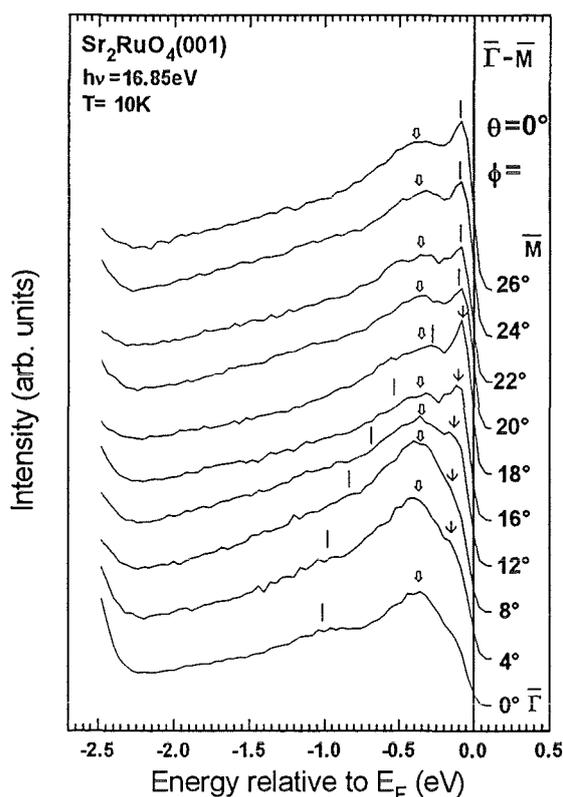


Abbildung 4.12: ARUPS Spektren von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -Linie, mit Ne-I-Photonen aufgenommen. Unterschiedliche Bänder sind durch unterschiedliche Symbole in Anlehnung an die Bandstrukturrechnung gekennzeichnet.

über den gesamten Bereich von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{M}$  verfolgen können, erscheint es plausibel, daß dieses Band bei  $22^\circ$  in die Nähe von  $E_F$  dispergiert ist. Von  $22^\circ$  bis zum  $\bar{M}$ -Punkt bleibt dieses Band bei dieser Energie stehen. Wir werden später sehen, daß dieses Band zu einer ausgedehnten van-Hove-Singularität um den  $\bar{M}$ -Punkt führt. Wie bereits vorher erwähnt wurden UPS- und XPS-Messungen von Cox et al. [96] an einer Serie von ternären Rutheniumoxiden durchgeführt. Sie fanden heraus, daß die Ru-4d-Bandbreite in der Reihe  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y} > \text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 > \text{SrRuO}_3 > \text{CaRuO}_3 > \text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  abnimmt. In  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ist die Korrelationsenergie  $U$  größer als die Ein-Elektronen-Bandbreite, und diese Substanz ist ein Isolator mit einer lokalisierten  $t_{2g}$ -Konfiguration. Im Vergleich hierzu liegt  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  in einem Bereich, in dem Elektronenkorrelationen zwar wichtig sind, wie man z.B. an der reduzierten Leitungsbandbreite erkennen kann. Aber die starken Korrelationen führen noch nicht zu einem Metall-Isolator-Übergang.

Für die folgenden Spektren beschränken wir uns auf einen nur 150 meV schmalen Bereich unterhalb der Fermienergie. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 22 meV gemessen. Die Satellitenlinie von Ne I bei 16.67 eV liefert in dem schmalen Energiebereich der Spektren keinen Beitrag.

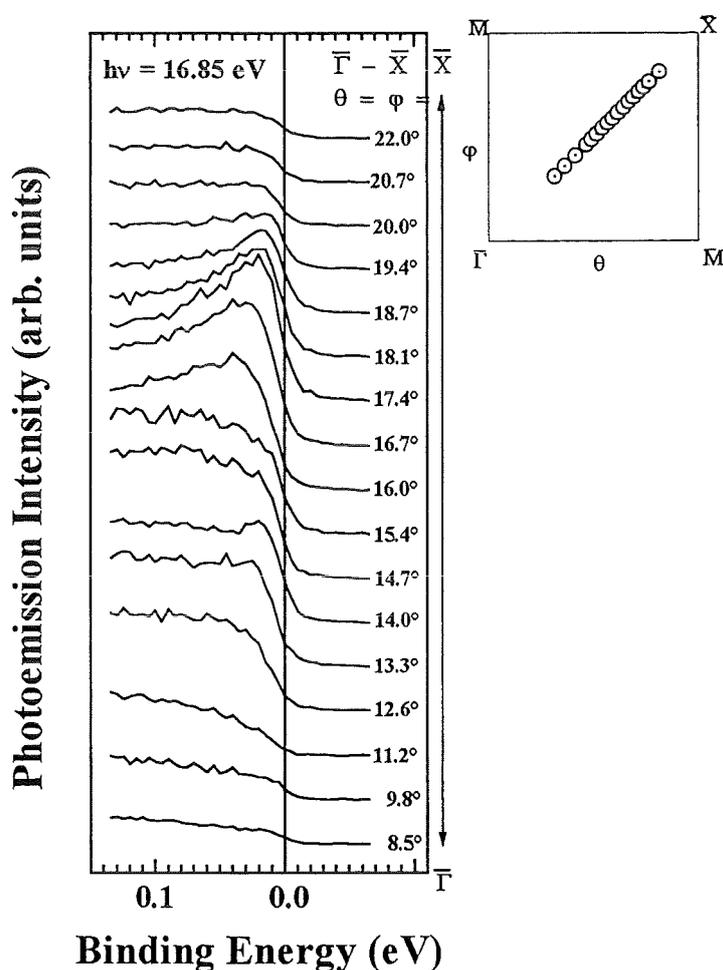


Abbildung 4.13: Winkelaufgelöstes Photoemissionsspektrum von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$ -Linie aufgenommen mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 16.85$  eV

Die Abbildung 4.13 zeigt die Spektren entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$ -Linie. Startet man vom untersten Spektrum und geht zu Spektren mit größeren Winkeln, so kann man bei  $(\theta, \phi) = 12.6^\circ / 12.6^\circ$  einen Peak aus dem Untergrund hervortreten sehen, der bei  $(\theta, \phi) = 14^\circ / 14^\circ$  zur Fermienergie dispergiert ist.

Ein Schneiden der Fermienergie kann zwischen einem Winkel von  $(\theta, \phi)=14^\circ/14^\circ$ , bei dem die Kante des Peaks ungefähr an der Fermienergie liegt und einem Winkel von  $(\theta, \phi)=14.7^\circ/14.7^\circ$ , bei dem der Peak seine Intensität fast vollständig verloren hat, beobachtet werden.

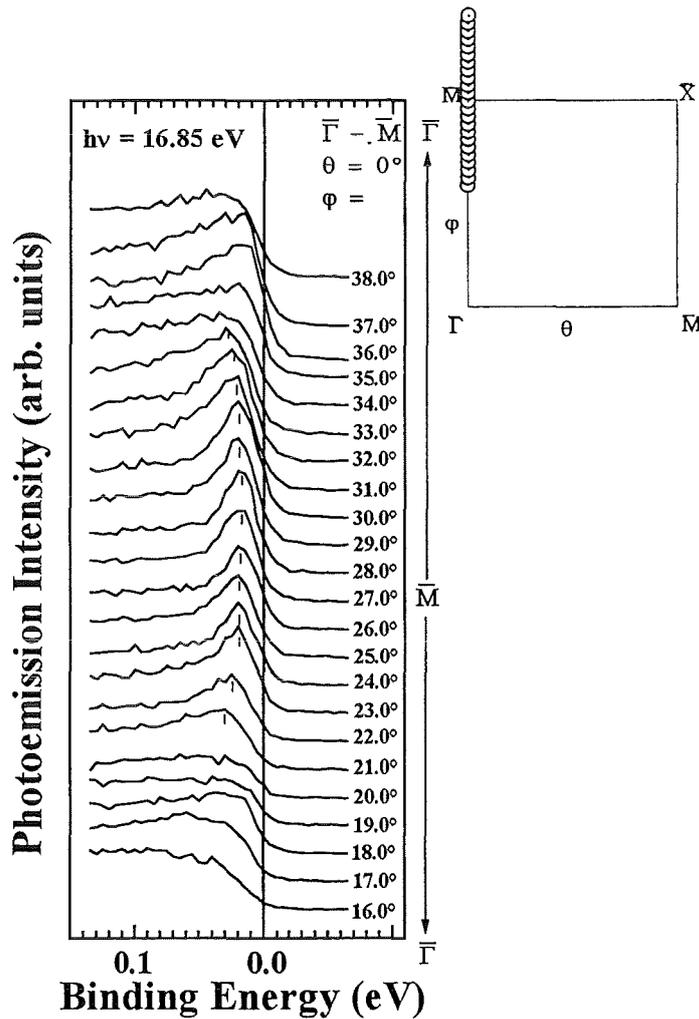


Abbildung 4.14: Winkelaufgelöstes Photoemissionsspektrum von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  entlang der  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ -Linie, aufgenommen mit einer Photonenenergie von  $h\nu=16.85 \text{ eV}$

Bei  $(\theta, \phi)=16^\circ/16^\circ$  beginnt ein anderer Peak, der eine höhere Intensität hat, in Richtung der Fermienergie zu dispergieren. Diese Struktur zeigt ein komplizierteres Verhalten bei  $(\theta, \phi)=18.1^\circ/18.1^\circ$  hat sie einen Teil der Intensität verloren, aber dispergiert immer noch näher zur Fermienergie.

Erst zwischen  $18.7^\circ/18.7^\circ$  und  $19.4^\circ/19.4^\circ$  kreuzt dieses Band die Fermienergie. Die Abbildung 4.14 zeigt die Spektren entlang der  $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$  Linie. Eine nicht so ausgeprägte Struktur schneidet die Fermienergie bei  $(\theta, \phi)=0^\circ/19^\circ$ .

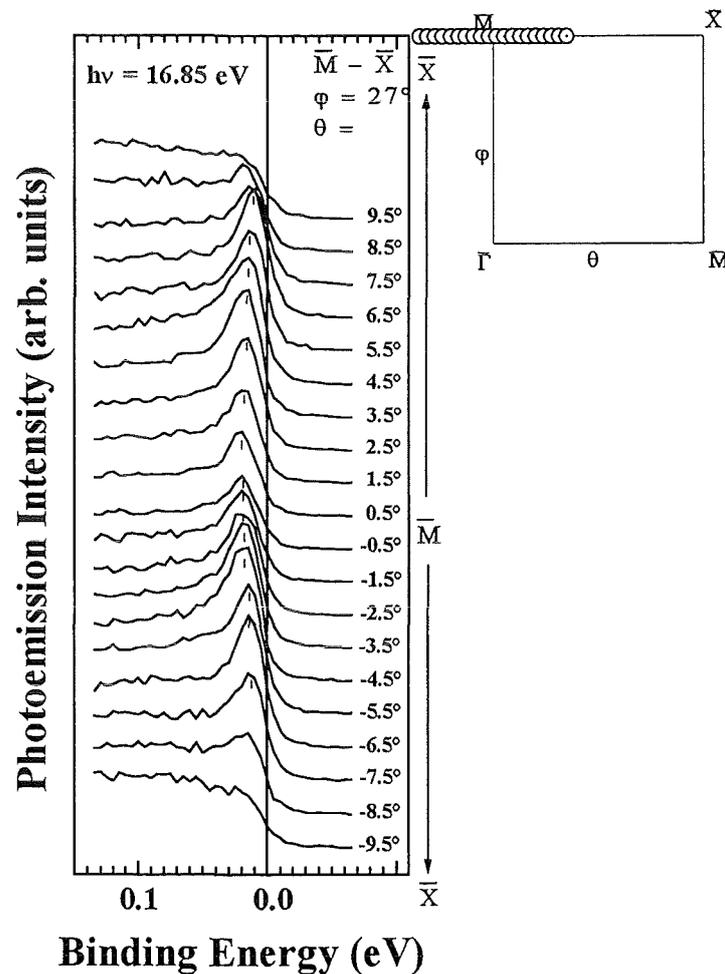


Abbildung 4.15: Winkel aufgelöstes Photoemissionsspektrum von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  entlang der  $\bar{M}-\bar{X}$ -Linie, aufgenommen mit einer Photonenenergie von  $h\nu=16.85 \text{ eV}$

Eine deutlich sichtbare Struktur kreuzt die Fermienergie bei  $(\theta, \phi)=0^\circ/35^\circ$ . Diese Struktur entspricht derjenigen bei  $(\theta, \phi)=0^\circ/19^\circ$ , da der  $\bar{M}$ -Punkt ein Symmetriepunkt ist. Ein zweiter Peak kann bei  $(\theta, \phi)=0^\circ/21^\circ$  von Untergrund unterschieden werden und dispersiert bei  $(\theta, \phi)=0^\circ/23^\circ$  in die Nähe der Fermienergie.

Für die Winkel zwischen  $(\theta, \phi) = 0^\circ/23^\circ$  und  $0^\circ/30^\circ$  bleibt dieser starke Peak in der Nähe der Fermienergie, ohne diese zu schneiden.

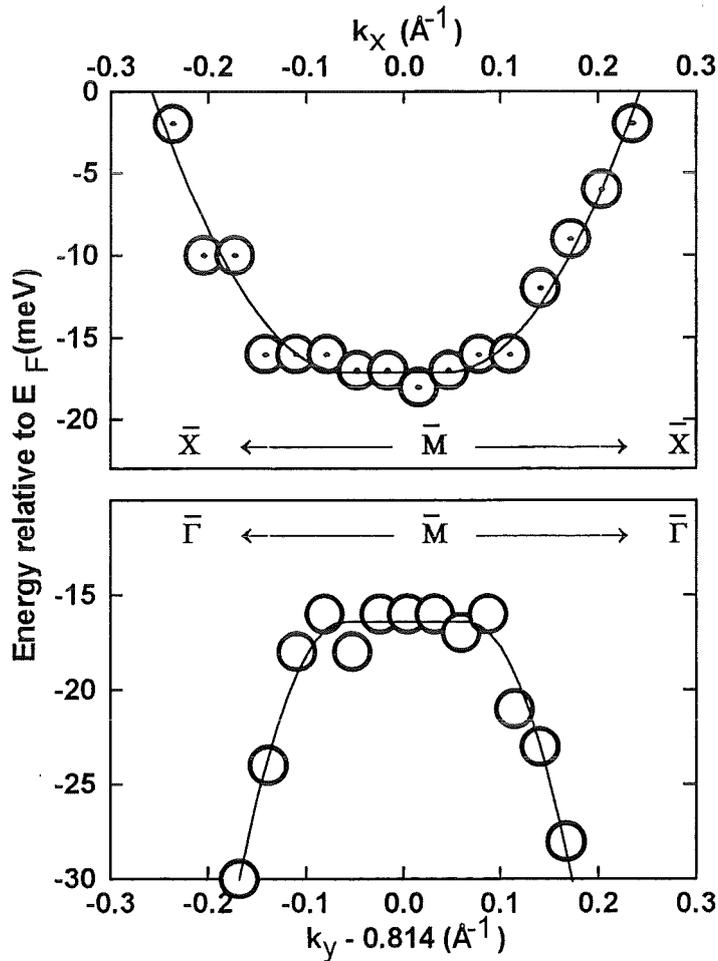


Abbildung 4.16: Van-Hove-Singularität um den  $\bar{M}$ -Punkt in der projizierten Brillouin Zone entlang a)  $\bar{X}-\bar{M}-\bar{X}$  und b)  $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$ . Die Kreise bezeichnen die Peakpositionen, die durch eine Fitprozedur erhalten wurden. Die durchgezogene Linie veranschaulicht die Dispersion. Der  $\bar{M}$ -Punkt befindet sich bei  $k_x = 0$  und  $k_y = 0.814 \text{ \AA}^{-1}$ .

Dann dispergiert dieser Peak wieder weg von der Fermienergie, wenn man sich weiter von  $\bar{M}$  entfernt. Die Abbildung 4.15 zeigt die Spektren entlang der  $\bar{X}-\bar{M}-\bar{X}$ -Linie. Derselbe Peak (markiert durch Striche) zeigt wiederum keine Dispersion in einem Bereich von  $(\theta, \phi) = -4.5^\circ/0^\circ$  bis zu  $4.5^\circ/27^\circ$ . Dieser Peak dispergiert jetzt jedoch näher zur Fermienergie, wenn wir uns vom  $\bar{M}$ -Punkt entfernen. Da die Spektren um den  $\bar{M}$ -Punkt symmetrisch sind entsprechen sich die Punkte  $(\theta, \phi) = \pm 8.5^\circ/27^\circ$  bei denen ein Schneiden der Fermienergie beobachtet werden kann.

Abbildung 4.16 zeigt die Dispersion dieses Bandes um den  $\bar{M}$ -Punkt entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ - $\bar{\Gamma}$  und entlang der  $\bar{X}$ - $\bar{M}$ - $\bar{X}$ -Richtung. Die Peakpositionen wurden durch eine

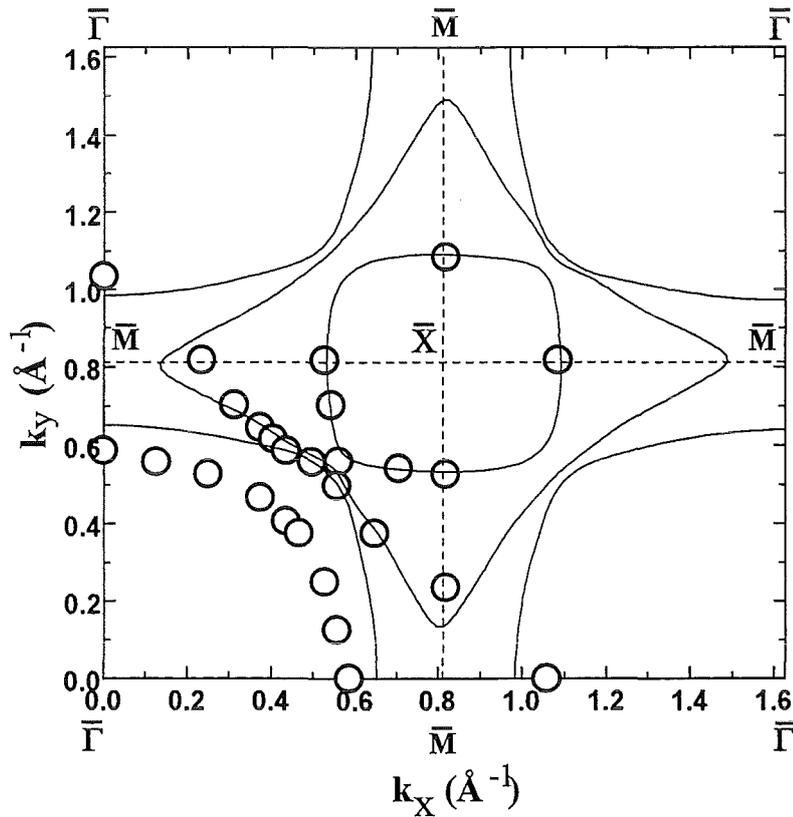


Abbildung 4.17: Gemessene Fermifläche von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Die Kreise entsprechen den ARUPS-Daten, und ihre Größe entspricht in etwa der Auflösung. Die durchgezogene Linie entspricht der Fermifläche aus der Bandstrukturrechnung von Singh [88]. Die berechnete Fermienergie wurde um 77 meV nach oben verschoben, um die van-Hove-Singularität der Bandstrukturrechnung mit der experimentell bestimmten in Übereinstimmung zu bringen. Die daraus resultierende Fermifläche wurde der projizierten Brillouinzone überlagert.

einfache Regressionsfunktion bestimmt: Ein Produkt einer Fermifunktion und einer Lorentzfunktion, die die intrinsische Lebenszeitverbreiterung des Quasiteilchens berücksichtigt, wurde mit einer Gaußfunktion gefaltet, die die Auflösung des Spektrometers widerspiegelt. Außerdem wurde ein Shirley-Untergrund verwendet, um Sekundärelektronen zu berücksichtigen. Die Regressionsfunktion stimmte sehr gut mit den experimentellen Spektren überein.

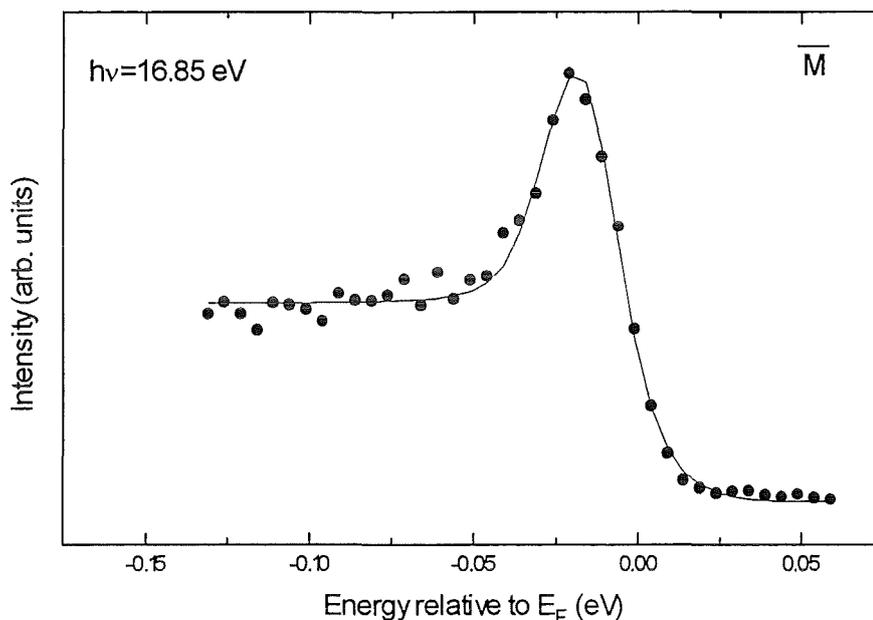


Abbildung 4.18: Vergleich von gemessenem Spektrum am  $\bar{M}$ -Punkt (Punkte) und dem gefitteten Spektrum (durchgezogene Linie), einem Produkt aus einer Fermifunktion ( $T=10\text{ K}$ ) und einer Lorentzfunktion (Linienbreite  $10\text{ meV}$ , Peakposition  $16\text{ meV}$ ), die mit einer Gaußfunktion (Halbwertsbreite= $22\text{ meV}$ ) gefaltet wurde.

Die Dispersion dieses Bandes charakterisiert einen Sattelpunkt im  $E, \mathbf{k}$  Raum, d.h. ein Minimum entlang einer Richtung und ein Maximum entlang der dazu senkrechten Richtung. Solch einen Sattelpunkt nennt man van-Hove-Singularität (vHs) [101]. Der Sattelpunkt liegt  $17\text{ meV}$  unterhalb der Fermienergie und ist über  $0.2\text{ \AA}^{-1}$  in beiden Richtungen ausgedehnt. Dies ist das erste Mal, daß ein Sattelpunkt gefunden wurde, der sich in beide Richtungen ausdehnt in beide Richtungen hat. Die Zustandsdichte kann man über die Dispersion  $E(\mathbf{k})$  nach folgender Formel berechnen [102]:

$$N(E) \propto \int_S dS \frac{1}{|\nabla E(\mathbf{k})|} \quad (4.4)$$

Die Integration erstreckt sich im Dreidimensionalen über die Fläche mit der konstanten Energie  $E$  und im Zweidimensionalen nur über die entsprechende Linie. Die Art der Singularität ist mit der Dimension des Problems verknüpft. In drei Dimensionen führt eine van-Hove-Singularität lediglich zu einer Unstetigkeit in der Ableitung der

Zustandsdichte. Eine einfache van-Hove-Singularität im Zweidimensionalen führt dagegen zu einer logarithmischen Singularität in der Zustandsdichte:

$$N(E) \propto \ln |E(\mathbf{k}) - E_{vHs}| \quad (4.5)$$

Ist die van-Hove-Singularität entlang der Richtung ausgedehnt, entlang der das Band sein Minimum hat, so ist die Divergenz der Singularität stärker:

$$N(E) \propto \ln(E(\mathbf{k}) - E_{vHs}); \quad (E > E_{vHs}) \quad (4.6)$$

$$N(E) \propto (E_{vHs} - E(\mathbf{k}))^{-1/2}; \quad (E < E_{vHs}) \quad (4.7)$$

Ist die van Hove Singularität entlang der Richtung ausgedehnt, entlang der das Band sein Maximum hat, so ist die Divergenz der Singularität:

$$N(E) \propto (E(\mathbf{k}) - E_{vHs})^{-1/2}; \quad (E > E_{vHs}) \quad (4.8)$$

$$N(E) \propto \ln(E_{vHs} - E(\mathbf{k})); \quad (E < E_{vHs}) \quad (4.9)$$

Ist die van Hove Singularität entlang beider Richtungen ausgedehnt, so findet man folgende Divergenz der Singularität:

$$N(E) \propto |E(\mathbf{k}) - E_{vHS}|^{-1/2} \quad (4.10)$$

In unserem Fall divergiert die Zustandsdichte also wie  $|E(\mathbf{k}) - E_{vHs}|^{-1/2}$ . Geht man von einer einfachen BCS Theorie aus, und hat eine Singularität in der Zustandsdichte, so kann man sehr hohe  $T_c$  Werte erreichen.

Die Fermifläche von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Kreise bezeichnen die Positionen in der projizierten Brillouin-Zone, an denen die Bänder die Fermienergie schneiden. Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis der LDA-Bandstrukturrechnung [88] dar. In dieser Rechnung wurde eine van Hove Singularität 60 meV oberhalb der Fermienergie vorhergesagt. Um die berechneten mit den experimentellen Werten zu vergleichen, haben wir die Fermienergie um 77 meV nach oben geschoben. Hierdurch können wir die Position der experimentellen van-Hove-Singularität mit der theoretischen in Übereinstimmung bringen. Ein Verschieben der Fermienergie kann durch eine unterschiedliche Dotierung verursacht sein, wie Singh [88] gezeigt hat. Um die van-Hove-Singularität in die Nähe der Fermienergie zu verschieben, benötigt man zusätzlich 0.2 Elektronen pro Elementarzelle. Dies würde einer Stöchiometrie von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_{3.90}$  entsprechen. Da die Bandstrukturrechnung dann 4.2 Elektronen pro Ru vorhersagt, müßte man diese Elektronen aus der Fläche des besetzten Teils der Brillouinzone erhalten, wenn man annimmt, daß einem Band

|  | $T_c(K)$ | $\rho_{ab}(T)$ | $E_{vHS}(meV)$ |
|--|----------|----------------|----------------|
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub> [103]  | 92       | linear         | <10            |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> [103][104]   | 82       | linear         | 19             |
| Bi <sub>2</sub> (Sr <sub>0.97</sub> Pr <sub>0.03</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>6+<math>\delta</math></sub> [105] | 10       | linear         | < 30           |
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> CuO <sub>8+<math>\delta</math></sub> [52][106]                   | 83       | linear         | < 30           |
| Nd <sub>1.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> CuO <sub>4</sub> [45]  | 25       | quadratisch    | 350            |
| Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>   | 0.93     | linear         | 17             |

Tabelle 4.1: Die Tabelle vergleicht  $T_c$ , die Temperaturabhängigkeit des Widerstands in der Ebene  $\rho_{ab}(T)$  und die Energieposition der van Hove Singularität relativ zur Fermienergie  $E_{vHS}$  der fünf Kupratsupraleiter und Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>.

zwei Elektronen entsprechen. Wir haben gefunden, daß drei Bänder die Fermienergie schneiden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Bandstrukturechnungen, bei denen ebenfalls drei Bänder mit Ru- $4d_{xy}$ -,  $4d_{xz}$ -,  $4d_{yz}$ -Charakter die Fermienergie schneiden. Die beiden Lochtaschen um den  $\bar{X}$ -Punkt stimmen sehr gut mit der Bandstrukturechnung überein. Berechnet man die Füllung der entsprechenden Bänder durch Integration des Bereiches in der Brillouinzone in dem Zustände besetzt sind, so erhält man, daß sie mit 1.5 bzw. 1.8 Elektronen gefüllt sind. Die elektronenartige Fermifläche zeigt dagegen Abweichungen von der Bandstrukturechnung, hat aber immer noch eine sehr ähnliche Topologie. Das entsprechende Band ist mit 0.7 Elektronen gefüllt. Addiert man die Anzahl der Elektronen so erhält man 4 Elektronen pro Ru. Dies entspricht genau der erwarteten Valenz von Ru<sup>4+</sup> und deutet darauf hin, daß es sich wirklich um Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> handelt und nicht um eine sauerstoffdefizitäre Probe. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Bandstrukturechnungen die Position der Fermienergie nicht korrekt beschreiben. An der experimentellen Fermioberfläche erkennt man, daß entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$  Richtung zwei Bänder die Fermienergie in sehr kleinem Abstand voneinander schneiden. Dies erklärt das komplizierte Verhalten des Peaks zwischen  $(\theta, \phi)=18.1^\circ/18.1^\circ$  und  $19.4^\circ/19.4^\circ$ .

ARUPS-Messungen konnten eine Sattelpunkt-Singularität in verschiedenen Kupratsupraleitern nachweisen. So wurden van Hove Singularitäten in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (Y123) [103], YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (Y124) [103][104], Bi<sub>2</sub>(Sr<sub>0.97</sub>Pr<sub>0.03</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>6+ $\delta$</sub>  (Bi2201) [105], Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>8+ $\delta$</sub>  (Bi2212) [52,106] und Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> (NCCO) [45] entdeckt. Die Tabelle 4.1 vergleicht  $T_c$ , die Temperaturabhängigkeit des Widerstands in der Ebene  $\rho_{ab}(T)$  und die Energieposition der van-Hove-Singularität (relativ zur Fermienergie) der fünf Kupratsupraleiter und Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>.

Alle Substanzen außer NCCO weisen eine van Hove Singularität sehr nahe der Fermienergie auf und besitzen ein lineares Widerstandsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur. NCCO hat jedoch ein quadratisches Widerstandsverhalten und eine van-Hove-Singularität 350 meV unterhalb der Fermienergie [107–109]. Ver-

gleicht man die Ergebnisse von Tabelle 4.1, so scheint es eine allgemeine Beziehung zwischen einer van Hove Singularität in der Nähe der Fermienergie und einem linearem Widerstandsverhalten als Funktion der Temperatur zu geben. Dieser Zusammenhang wurde zuerst von Lee und Read [110] theoretisch gezeigt. Einen direkten Zusammenhang zwischen einem hohen  $T_c$  und einer van-Hove-Singularität in der Nähe der Fermienergie scheint es nicht zu geben. Eine ausgedehnte van-Hove-Singularität wurde von mehreren Autoren zur Erklärung der hohen Sprungtemperaturen in Kupratsupraleitern herangezogen [111]–[117]. Diese Erklärung der hohen supraleitenden Sprungtemperatur in einigen Kupraten steht jedoch im Widerspruch zu den niedrigen Sprungtemperaturen, die in Bi2201 und  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  beobachtet wurden, da diese Substanzen ebenfalls eine ausgedehnte van-Hove-Singularität in der Nähe der Fermienergie besitzen. Man kann darüber spekulieren, ob  $T_c$  stark von der Ausdehnung der van-Hove-Singularität abhängt, da die Ausdehnung der van-Hove-Singularität in Bi2201 geringer ist als in Y123, Y124 und Bi2212. In  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ist die van-Hove-Singularität sogar in zwei Richtungen ausgedehnt. Man kann allerdings nicht ausschließen, daß  $T_c$  in Bi2201 und  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  durch andere Effekte erniedrigt wird. Für  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  können dies ferromagnetische Spinfluktuationen sein, die  $T_c$  deutlich unterdrücken.  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  liegt in der Nähe eines ferromagnetischen Phasenübergangs. [90][91] Man kann auch spekulieren, daß die antiferromagnetischen Fluktuationen in den HTSL die Sprungtemperatur erhöhen, während die ferromagnetischen Fluktuationen in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  paarbrechend sind. Auf jeden Fall lassen die niedrigen  $T_c$ 's in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  und Bi2201 die Schlußfolgerung zu, daß es keine einfache Verbindung zwischen einer ausgedehnten van-Hove-Singularität in der Nähe der Fermienergie und einem hohen  $T_c$  gibt.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Die Verbindungen  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$  sind isostrukturell zur Hochtemperaturphase von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und wie diese antiferromagnetische Isolatoren. Da diese Substanzen sehr schwierig zu dotieren sind, bieten sie auf der anderen Seite die Sicherheit, daß man wirklich die undotierten Kupratverbindungen studiert. Aus den ARUPS-Messungen lernt man, daß die Valenzbänder dieser drei Verbindungen einander sehr ähnlich sind; lediglich die Peakintensitäten sind unterschiedlich. Die Dispersion der Valenzbandstrukturen bei höheren Bindungsenergien stimmt qualitativ mit der LDA-Bandstrukturrechnung überein. Allerdings sagt die Bandstrukturrechnung ein antibindendes CuO-Band voraus, das die Fermienergie schneiden soll, im Widerspruch zu unseren Messungen, die eindeutig zeigen, daß kein Band die Fermienergie schneidet. Da die meisten Modellrechnungen auf Basis des t-J und Hubbard Modells den undotierten Fall besser behandeln können, stellen die undotierten Kupratverbindungen einen guten Test für diese Modelle und der damit verbundenen Näherungsmethoden dar. Die untersuchten Halooxokupratverbindungen haben alle ein Valenzbandmaximum in der Mitte des Quadranten der Brillouinzone. Die Dispersion entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$ -Linie ist in guter Übereinstimmung mit Modellrechnungen für das t-J-Modell. Die Dispersion entlang der  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -Linie ist sehr schwierig zu bestimmen, aber  $3^\circ$  parallel zu dieser Linie läßt sich die Dispersion des Quasiteilchenpeaks wieder sehr gut verfolgen. Die Dispersion entlang dieser Linie ist der für das t-J-Modell vorhergesagten sehr ähnlich. Die Energieposition dieses Peaks relativ zum Valenzbandmaximum ist dagegen nicht in Übereinstimmung mit den Modellrechnungen. Dieses Problem kann allerdings gelöst werden, wenn man noch einen diagonalen Hüpfterm in das t-J-Modell einführt. Das Auftreten des Valenzbandmaximums in der Mitte des Quadranten stellt natürlich die Frage: Wie wird sich die Fermifläche bei Dotierung entwickeln? Modellrechnungen sagen voraus, daß sich bei kleiner Dotierung die Fermifläche zuerst als Lochtasche um den  $\bar{S}$ -Punkt entwickelt. Dieser interessanten Frage kann mit der Synthetisierung von supraleitenden Halooxokupraten in weiteren Studien nachgegangen werden.

An der zu dem Hochtemperatursupraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  isostrukturellen Ruthe-  
natverbindung  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  wurden Röntgenabsorptionsmessungen und Photoemissi-  
onmessungen durchgeführt. Mit den Röntgenabsorptionsmessungen konnte nach-  
gewiesen werden, daß die unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermienergie vor  
allem aus Zuständen mit Ru- $4d_{xz,yz,xy}$ -Orbitalen bestehen, die mit O- $2p\pi$ -Orbitalen  
hybridisiert sind. Der Peak bei einer Photonenenergie von 528.5 eV ist höchstwah-  
rscheinlich den Apex-O-Orbitalen zuzuordnen. Es konnte ein relativ hoher Anteil an  
Löchern in der Nähe der Fermienergie mit O- $2p_z$ -Charakter gefunden werden. Der  
Anteil der Löcher mit O- $2p_z$ -Symmetrie in der Nähe der Fermienergie ist ungefähr  
einen Faktor zwei höher als der Anteil der Löcher in O- $2p_{x,y}$ -Orbitalen. Die Peaks  
bei höheren Photonenenergien sind durch die Ru- $4d_{3z^2-r^2,x^2-y^2}$ - und O- $2p$ -Orbitale  
verursacht. Es konnte jedoch kein oberes Hubbard-Band wie z.B. in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ge-  
funden werden.

Aus den Photoemissionsmessungen konnte ein Anteil von 80% Ru- $4d$ - und 20% O-  
 $2p$ -Zustände in der Nähe der Fermienergie abgeschätzt werden. Dies steht im Ge-  
gensatz zu den Kupratsupraleitern, bei denen die Zustände in der Nähe der Fermi-  
energie eine Zusammensetzung von ungefähr 80% O  $2p$  und 20% Cu  $3d$  haben. Die  
Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie ist deutlich größer als bei Kupraten.  
Die Bandbreite des Leitungsbandes ist um mehr als einen Faktor zwei renormiert.  
Dies veranschaulicht die Bedeutung von Korrelationseffekte in dieser Verbindung.  
Die deutlich erhöhte effektive Masse der Quasiteilchen kann zumindestens teilweise  
die beobachteten Werte für die Suszeptibilität und für die spezifische Wärme er-  
klären.

Mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß drei  
Bänder die Fermienergie schneiden. Die Fermifläche der beiden Lochtaschen um den  
 $\bar{X}$ -Punkt stimmt sehr gut mit den LDA-Bandstrukturechnungen überein, während  
die elektronenartige Fermifläche um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt nur qualitativ der LDA-Band-  
strukturechnung entspricht. Die drei Bänder, die die Fermifläche nach der LDA-  
Bandstrukturechnung bilden, haben vor allem Ru- $4d_{xy,xz,yz}$ -Charakter. Eines dieser  
Bänder bildet eine ausgedehnte van-Hove-Singularität 17 meV unterhalb der Fermi-  
energie am  $\bar{M}$ -Punkt. Die van-Hove-Singularität ist in beide zueinander senkrechte  
Richtungen ausgedehnt. Das Auffinden einer van-Hove-Singularität in einer Verbin-  
dung mit einer Sprungtemperatur von 0.93 K stellt einen einfachen Zusammenhang  
zwischen van-Hove-Singularität und Hochtemperatursupraleitung in Frage.

## Literatur

- [1] J. G. Bednorz und K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 188 (1986)
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburin, C. J. Torag, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. O. Wang und C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987)
- [3] H. Takagi, B. Battlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski un W. F. Peck, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2975 (1992)
- [4] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S, Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz und F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994)
- [5] H. Hertz, *Ann. Phys.***17** 983 (1887)
- [6] A. Einstein, *Ann. Phys.***31** 132 (1905)
- [7] G.D. Mahan, *Phys. Rev.* **2** 4334 (1970)
- [8] L. Ley und C.Cardona, *Photoemission in Solids 1*, Springer Verlag
- [9] C. Caroli , D. Lederer-Rosenblatt, B. Roulett und D. Saint James, *Phys. Rev.***13** 2452 (1975)
- [10] P.J. Feibelman und D. E. Eastman, *Phys. Rev.***10** 4932 (1974)
- [11] G. Jezequel und I. Pollini, *Phys. Rev.***41** 1327(1990)
- [12] K.W.K. Shung, B.E. Sernelius und G.D. Mahan,*Phys. Rev. B* **36**, 4499 (1987)
- [13] K.W.K. Shung und G.D. Mahan,*Phys. Rev. B* **38**, 3856 (1988)
- [14] N.V. Smith, P. Thiry und Y. Petroff, *Phys. Rev. B* **47**, 15476 (1993)
- [15] C.G. Olson, *Nucl. Instr. and Meth.* **266** , 205 (1988)
- [16] S.L. Hubert, J.P. Stott, F.C. Brown and N.C. Lien, *Nucl. Instr. and Meth.* **208**, 43 (1983)
- [17] J.A.R. Samson, "Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy", John Wiley & Sons 1967
- [18] H. Petersen, *Opt. Comm.* **40**, 402 (1982)
- [19] D. D. Vvedensky, in "Unoccupied Electronic States", Editors: Fuggle/Inglesfield, Springer, Berlin, (1992), (p. 139)

- [20] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander und M. Knupfer, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994)
- [21] Y. Tokura, H. Takagi und S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989)
- [22] J. Torrance, A. Bezinge, A. I. Nazzari, T. C. Huang, S. S. P. Parkin, D. T. Keane, S. J. La Placa, P. M. Horn und G. A. Held, *Phys. Rev. B* **40** 8872 (1989)
- [23] C. C. Almasan und M. B. Maple, "Chemistry of High Temperature Superconductors", World Scientific Singapore, 1991, S. 205
- [24] B. Grande und H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417**, 68 (1975)
- [25] H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 674 (1977)
- [26] B. Grande, H. Müller-Buschbaum und M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 120 (1977)
- [27] L. L. Miller, X. L. Wang, S. X. Wang, C. Stassis, D. C. Johnston, J. Faber und C.-K. Loong, *Phys. Rev. B* **41**, 1921 (1990)
- [28] D. Vaknin, S. K. Sinha, C. Stassis, L. L. Miller und D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **41**, 1926 (1990)
- [29] M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves und M. Slaski, *Nature* **369**, 382 (1994)
- [30] Z. Hiroi, N. Kobayashi und M. Takano, *Nature* **371**, 139 (1994)
- [31] D. N. Argyriou, J. D. Jorgensen, R. L. Hitterman, Z. Hiroi, N. Kobayashi und M. Takano, Vorabdruck
- [32] R. J. Cava, B. Battlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher und L. W. Rupp, *Physica C* **156**, 523 (1988)
- [33] Y. Tokura et al., *Phys. Rev. B* **41**, 11657 (1990)
- [34] M. Greven, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, M. A. Kastner, B. Keimer, M. Matsuda, G. Shirane und T. R. Thurston, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1096 (1994)
- [35] D. C. Johnston, S. K. Sinha, A. J. Jakobson und J. M. Newsam, *Physica C* **153-155** 572 (1988)
- [36] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl und P. Blacha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990)
- [37] K. C. Hass, in *Solid State Physics*, Vol. 42, Ed: H. Ehrenreich, D. Turnbull, Academic Press, Orlando, 1989, Seite 213

- [38] L. F. Mattheis, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1028 (1987)
- [39] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1193 (1965)
- [40] A. Svane, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1900 (1992)
- [41] A. Svane und O. Gunnarson, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1148 (1990)
- [42] Z. Szotek, W. M. Temmermann, und H. Winter, *Phys. Rev. B* **47**, 4029 (1993)
- [43] M. T. Czyzyk und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994)
- [44] S. Massidda, N. Hamada, J. Yu und A. J. Freeman, *Physica C* **157**, 571 (1989)
- [45] D. M. King, Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. S. Marshall, E. R. Ratner, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3159 (1993)
- [46] R. O. Anderson, R. Claessen, J. W. Allen, C. G. Olson, C. Janowitz, L. Z. Liu, J.-H. Park, M. B. Maple, Y. Dalichaouch und M. C. de Andrade, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3163 (1993)
- [47] W. E. Pickett, R. E. Cohen und H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **42**, 8764 (1990)
- [48] J. G. Tobin, C. G. Olson, C. Gu, J. Z. Liu, F. R. Solal, M. J. Fluss, R. H. Howell, J. C. O'Brien, H. B. Radowski und P. A. Sterne, *Phys. Rev. B* **45** 5563 (1992)
- [49] R. Liu, B. W. Veal, A. P. Paulikas, J. W. Downey, H. Shi, C. G. Olson, C. Gu, A. J. Arko und J. Joyce, *Phys. Rev. B* **45** 5614 (1992)
- [50] S. Massidda, J. Yu und A. J. Freeman, *Physica C* **152**, 251 (1988)
- [51] C. G. Olson, R. Liu, D. W. Lynch, R. S. List, A. J. Arko, B. W. Veal, Y. C. Chang, P. Z. Jiang und A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* **42**, 381 (1990)
- [52] D. S. Dessau, Z.-X. Shen, D. M. King, D. S. Marshall, L. W. Lombardo, P. H. Dickinson, J. DiCarlo, C. H. Park, A. G. Loeser, A. Kapitulnik und W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2781 (1993)
- [53] H. Ding, J. C. Campuzano, A. F. Bellman, T. Yokoya, M. R. Norman, M. Randeria, T. Takahashi, H. Takayama-Yoshida, T. Mochiku, K. Kadowaki und G. Jennings, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2784 (1995)
- [54] J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **276**, 238 (1963)
- [55] J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. A* **277**, 237 (1964)

- [56] J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A **281**, 401 (1964)
- [57] H. A. Bethe, Z. Physik **71**, 205 (1931)
- [58] J. Zaanen, G. A. Sawatzky und J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985)
- [59] M. S. Hybertsen, M. Schlüter und N. E. Christensen, Phys. Rev. B **39**, 9028 (1989)
- [60] E. S. Eskes und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **44**, 9656 (1991)
- [61] F. C. Zhang und T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988)
- [62] P. Horsch, Helv. Phys. Acta **63**, 345 (1990)
- [63] W. Stephan und P. Horsch, Phys. Rev. Lett. **66**, 2258 (1991)
- [64] J. Wagner, W. Hanke und S. Scalapino, Phys. Rev. B **43**, 10517 (1990)
- [65] P. Unger und P. Fulde, Phys. Rev. B **47**, 8947 (1993)
- [66] G. Martinez und P. Horsch, Phys. Rev. B **44**, 317 (1991)
- [67] S. Schmitt-Rink, C. M. Varma, und A. E. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **60**, 2793 (1988)
- [68] K. J. von Sczepanski, P. Horsch, W. Stephan und M. Ziegler, Phys. Rev. B **41**, 2067 (1990)
- [69] E. Dagatto, R. Joynt, A. Moreo, S. Bacci und E. Gagliano, Phys. Rev. B **41**, 9049 (1990)
- [70] Jun-ichi Igarachi und P. Fulde, Phys. Rev. B **48**, 998 (1993)
- [71] T. R. Cummins and R. G. Egdell, Phys. Rev. B **47** 446 (1993)
- [72] Z. X. Shen, J. W. Allen, J. J. Yeh, J. S. Kang, W. Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M. B. Maple, Y. D. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, J. Z. Sun and T. H. Geballe, Phys. Rev. B **36**, 8414 (1987)
- [73] J. J. Yeh und I. Lindau, Atomic Dat. Nucl. Tab. **32**, 1 (1985)
- [74] S. D. Kevan, K. G. Stoffel und N. V. Smith, Phys. Rev. B **31**, 3348 (1985)
- [75] S. G. Louie, P. Thiry, R. Pinchauchx, Y. Petroff, D. Chandris und J. Lecante, Phys. Rev. Lett. **44**, 549 (1980)
- [76] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)

- [77] O. Gunnarsson, J. W. Allen, O. Jepsen, T. Fujiwara, O. K. Anderson, C. G. Olson, M. B. Maple, J. S. Kang, L. Z. Liu, J. H. Park, R. O. Anderson, W. P. Ellis, R. Liu, J. T. Markert, Y. Dalichaouch, Z.X. Shen, P. A. P. Lindberg, B. O. Wells, D. S. Dessau, A. Borg, I. Lindau und W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **41**, 4811 (1990)
- [78] L. F. Mattheis, *Phys. Rev. B* **42**, 354 (1990)
- [79] D. L. Novikov, A. J. Freeman und J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 6675 (1995)
- [80] B. O. Wells, Z. X. Shen, A. Matura, D. M. King, M. A. Kastner, M. Greven und R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 964 (1995)
- [81] A. Nazarenko, K. J. Vos, S. Haas, E. Dagotto und R. J. Gooding, Vorabdruck
- [82] J. J. Randall und R. J. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2629 (1959)
- [83] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Manhart und D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1138 (1992)
- [84] T. Vogt und D. J. Buttrey, *Phys. Rev. B* **52**, 9843 (1995)
- [85] N. Shirakawa, K. Murata, Y. Nishihara, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg und N. Hamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1072 (1995)
- [86] A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, A. J. Diver, S. R. Julian, Y. Maeno, S. Nishizaki und T. Fujita, eingereicht bei *Phys. Rev. B*
- [87] T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **51**, 1385 (1995)
- [88] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **52**, 1358 (1995)
- [89] B. C. Passenheim und D. C. McCollum, *J. chem. Phys.* **51**, 320 (1969)
- [90] R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J.J. Krajewski, W. F. Peck, L. W. Rupp und C. H. Chen, *Phys. Rev. B* **49**, 11890 (1994)
- [91] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. Krajewski, W. F. Peck und L. W. Rupp, *Phys. Rev. B* **49**, 11890 (1994)
- [92] E. Pellegrin, N. Nücker, J. Fink, S. L. Molodtsov, A. Guttierrez, E. Navas, O. Strelbel, Z. Hu, M. Domke, G. Kaindl, S. Uchida, Y. Nakamura, J. Markl, M. Klauda, G. Saemann-Ischenko, A. Krol, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **47**, 3354 (1993)

- [93] C. T. Chen, L. H. Tjeng, J. Kwo, H. L. Kao, P. Rudolf, F. Sette und R. M. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2543 (1992)
- [94] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Dat. Nucl. Tab.* **32**, 1 (1985)
- [95] A. J. Arko, R. S. List, R. J. Bartlett, S.-W. Cheong, Z. Fisk, J. D. Thompson, C. G. Olson, A.-B. Yang, R. Liu, C. Gu, B. W. Veal, J. Z. Liu, A. P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, J. C. Campuzano, J. E. Schirber and N. D. Shinn, *Phys. Rev. B* **40**, 2268 (1989)
- [96] P. A. Cox, R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett and C. C. Naish, *J. Phys. C* **16**, 6221 (1983)
- [97] M. Schmidt, T. R. Cummins, M. Bürk, D. H. Lu, N. Nücker, S. Schuppler und F. Lichtenberg (eingereicht *Phys. Rev. B*, 1996)
- [98] A. Kotani und Y. Toyazawa, *J. Phys. Soc. Japan* **37**, 912 (1974)
- [99] D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg and J. G. Bednorz (eingereicht 1995)
- [100] I. H. Inoue, Y. Aiura, Y. Nishihara, Y. Haruyama, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, *Proceedings of the VUV 11 conference, 1995, Tokyo*
- [101] L. van Hove, *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953)
- [102] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*
- [103] K. Gofron, J. C. Campuzano, H. Ding, C. Gu, R. Liu, B. Dabrowski, B. W. Veal, W. Cramer und G. Jennings, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1193 (1993)
- [104] K. Gofron, J. C. Campuzano, A. A. Abrikosov, M. Lindroos, A. Bansil, H. Ding, D. Koelling und B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3302 (1994)
- [105] D. M. King, Z. X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, W. E. Spicer, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3298 (1994)
- [106] J. Ma, C. Quitman, R. J. Kelley, P. Almeras, H. Berger, G. Margaritondo und M. Onellion, *Phys. Rev. B* **51**, 3832 (1995)
- [107] C.C. Tsuei *et al.*, *Physica C* **161**, 415 (1989)
- [108] Y. Hidaka und M. Suzuki, *Nature* **338**, 635 (1989)
- [109] S. J. Hagen, J. C. Peng, Z.Y. Li und R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **43**, 13606 (1991)

- [110] P. A. Lee und N. Read, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2691 (1987)
- [111] J. E. Hirsch und D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2732 (1986)
- [112] R. S. Markiewicz, *J. Phys. Cond. Matt.* **2**, 665 (1990)
- [113] C. C. Tsuei, D. M. Newns, C. C. Chi und P. C. Pattnaik, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2724 (1990)
- [114] P. C. Pattnaik, C. C. Kane, D. M. Newns und C. C. Tsuei, *Phys. Rev. B* **45**, 5714 (1992)
- [115] D. M. Newns, H. R. Krishnamurthy, P. C. Pattnaik, C. C. Tsuei und C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1264 (1992)
- [116] C. C. Tsuei, C. C. Chi, D. M. Newns, P. C. Pattnaik und M. Däumling, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2134 (1992)
- [117] A. A. Abrikosov, J. C. Campuzano und K. Gofron, *Physica C* **256**, 73 (1993)