

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6575

Untersuchung der elektronischen Struktur von
Hochtemperatursupraleitern und verwandten
Übergangsmetalloxiden mit Nahkanten-
Röntgenabsorptionsspektroskopie

Stefan Gerhold
Institut für Festkörperphysik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2001

Zusammenfassung

Die unbesetzte elektronische Struktur und ihr orbitaler Charakter wurden für ausgewählte Hochtemperatursupraleiter (HTSL) und verwandte Übergangsmetalloxide mit polarisationsabhängiger Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) untersucht.

Obwohl $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) einer der meistuntersuchten HTSL ist, fehlte bisher eine aussagekräftige NEXAFS-Studie über den Einfluss einer Substitution des Kupfers durch andere Übergangsmetalle auf die elektronische Struktur. In dieser Arbeit wurde eine solche Studie an gut charakterisierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristallen durchgeführt. Ladungsträgerverarmung (besonders in den Ketten) stellt sich als überwiegender Grund für die Erniedrigung von T_c heraus; Effekte durch Unordnung können nicht ausgeschlossen werden, magnetische Paarbrechung hingegen spielt keine Rolle. Sauerstoffbeladung unter hohem Druck erhöht mit dem Sauerstoffgehalt auch die Lochkonzentration und T_c . Fe-3d-O-2p-abgeleitete Zustände treten in allen Polarisationsrichtungen wenige eV oberhalb E_F auf. In Y-123 befindet sich Fe bevorzugt in einem trivalenten Zustand; bei Reduktion kann ein Spinübergang beobachtet werden. Da $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristalle nicht entzwillingt werden können, ist die Trennung der Beiträge von Ebenen und Ketten zu den Spektren sehr schwierig. Hier ermöglichen zwillingsarme dünne Filme detailliertere Untersuchungen. Die Selbstabsorptionskorrektur für in Fluoreszenzdetektion gemessene NEXAFS-Spektren wurde für epitaktische dünne HTSL-Filme weiterentwickelt. Die spektroskopische Information von zwillingsarmen dünnen Y-123-Filmen ist – abgesehen von Einflüssen der Restverzwillingung – für einen Bereich optimaler Filmdicken zu derjenigen von entzwilligten Einkristallen äquivalent. Deshalb wurde die NEXAFS-Untersuchung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ mit Spektren entsprechender zwillingsarmer dünner Filme erweitert.

An dem strukturell mit den HTSLn verwandten System $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ wurde die Entwicklung der unbesetzten elektronischen Struktur mit x insbesondere in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs untersucht. Die NEXAFS-Spektren spiegeln die meisten strukturellen Änderungen gut wider; ferner lässt sich durch die Hubbard-artige Aufspaltung eines Bandes an E_F beobachten, dass Korrelationseffekte mit steigendem Ca-Gehalt durch Bandverengungen gegenüber Sr_2RuO_4 zunehmende Bedeutung erlangen.

Sowohl die undotierten CuO_2 -Ebenen der HTSL als auch die Ketten und Leitern in $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, das bei hoher Ca-Konzentration unter Druck supraleitend wird, sind niedrigdimensionale Spin-1/2-Systeme mit bekannter elektronischer Struktur. Von dem kupferfreien niedrigdimensionalen Spin-1/2-System $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind die magnetischen Eigenschaften zwar gut untersucht, aber die zugrunde liegende elektronische Struktur war bis jetzt noch unbekannt. Mit polarisationsabhängiger NEXAFS an der V-2p- und O-1s-Kante wurde die unbesetzte Zustandsdichte von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Einkristallen erstmals detailliert untersucht; die Resultate bestätigen, dass $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ keine Spin-Leiter, sondern eine Spin-Kette ist.

Investigation of the electronic structure of high-temperature superconductors and related transition metal oxides with near-edge x-ray absorption spectroscopy

Abstract

The unoccupied electronic structure and its orbital character has been studied with polarization-dependent near-edge x-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) for selected high-temperature superconductors (HTSC) and related transition metal oxides.

Although $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) is arguably the best-investigated HTSC a conclusive NEXAFS study on how partial substitution of Cu by other transition metals affects the electronic structure has sorely been missing. The study presented here on a series of well characterized $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ single crystals shows that the cause for T_c suppression is not at all magnetic pair breaking but charge carrier depletion, primarily in the chains; effects from disorder cannot be excluded. Annealing at high oxygen pressure increases along with oxygen content both the hole concentration and T_c . Fe $3d$ - O $2p$ -derived states contribute prominently to the spectra for all polarizations a few eV above E_F . Iron prefers a trivalent state in Y-123; upon reduction a spin transition can be observed. As $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ single crystals cannot be detwinned it is very difficult to distinguish between contributions from planes and chains to the spectra. In this situation thin films grown with a reduced degree of twinning (“twin-poor”) allow more detailed investigations. An extended self-absorption correction was developed for fluorescence yield NEXAFS on epitaxial HTSC thin films. Its application to twin-poor Y-123 thin films demonstrates that (apart from the effect of residual twins) the spectral information is equivalent to that of detwinned single crystals for a range of optimum film thicknesses, and this in turn allows to augment the NEXAFS study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ with spectra for corresponding twin-poor thin films.

The system $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ is structurally related to the HTSCs; the development of its unoccupied electronic structure with x was investigated in this work, with emphasis on the metal-insulator transitions. The NEXAFS spectra reflect well most changes in the crystal structure; furthermore, the Hubbard-like splitting of a near- E_F band can be observed for increasing Ca content, showing directly that correlation effects become more pronounced due to band narrowing.

The undoped CuO_2 planes of the HTSCs as well as the chain and ladder units in $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ – a superconductor for high Ca content and high pressure – are low-dimensional spin-1/2 systems with reasonably well understood electronic structure. For the copper-free low-dimensional spin-1/2 system $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ only the magnetic properties, not the underlying electronic structure have up to now been studied in any detail. Here, the unoccupied density of states of single-crystalline $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ was explored for the first time by polarization-dependent NEXAFS at the V $2p$ and the O $1s$ edges; the results confirm that $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ is not a spin ladder but a spin chain.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Elektronische Struktur von Übergangsmetalloxiden	5
2.1 Modelle	5
2.1.1 Ionische Modelle	5
2.1.2 Cluster-Modelle	8
2.1.3 Bandstrukturrechnungen	10
2.1.4 Intermediäre Modelle	11
2.2 Das Hubbard-Modell	14
2.2.1 Ein-Band-Hubbard-Modell	14
2.2.2 Zusammenhang mit dem t - J -Modell	16
2.2.3 Drei-Band-Hubbard-Modell	17
2.2.4 Klassifizierung von Übergangsmetalloxiden	18
2.2.5 Zhang-Rice-Singulett	19
2.3 Dotierungsverhalten	20
2.3.1 Modellvorstellung zur Dotierung	20
2.3.2 Übersicht über das Dotierungsverhalten	21
3 Röntgenabsorptionsspektroskopie	25
3.1 Grundlegende Betrachtungen	25
3.1.1 Einleitende Bemerkungen	25
3.1.2 Der Hamilton-Operator	28
3.1.3 Das Übergangsmatrixelement	29
3.1.4 Auswahlregeln	31
3.1.5 Effekte durch das Rumpfloch	33
3.1.6 Multiplett-Effekte	34
3.2 Experimentelles	35
3.2.1 Auswahl der Strahlungsquelle	35

3.2.2	Synchrotronstrahlungsquellen	36
3.2.3	Strahlrohre und der „Dragon“-Monochromator	40
3.2.4	Detektionsmethoden	42
3.2.5	Experimentelle Details	48
3.2.6	Probenpräparation	51
3.3	Selbstabsorptionskorrekturen	53
3.3.1	Standardmethode	53
3.3.2	Dünne Filme	58
3.3.3	Dicht benachbarte Absorptionskanten	59
4	Dünne Filme von Hochtemperatursupraleitern	63
4.1	Ausgangsfragestellung	63
4.2	Zwillingsarmes Y-123	65
4.2.1	Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften	65
4.2.2	Charakterisierung der dünnen Filme	68
4.2.3	NEXAFS-Spektren und ihre Korrektur	69
4.2.4	Diskussion	74
4.3	Bi-2223	75
4.3.1	Charakterisierung der Bi-2223-Filme	75
4.3.2	NEXAFS-Spektren und ihre Korrektur	77
4.3.3	Diskussion	80
4.4	Schlussfolgerungen	82
5	YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_y	85
5.1	Einführung	85
5.1.1	Stand der Forschung	85
5.1.2	Motivation der NEXAFS-Untersuchungen	91
5.2	Probencharakterisierung	92
5.3	NEXAFS-Ergebnisse	96
5.3.1	Bemerkungen zu Experimenten und Auswertung	96
5.3.2	O-1s-Spektren	98
5.3.3	Cu-2p-Spektren	108
5.3.4	Fe-2p-Spektren	112
5.4	Diskussion	114
5.4.1	Dotierungsverhalten	114
5.4.2	O-1s- und Cu-2p-Spektren	119
5.4.3	Bemerkungen zu den Fe-2p-Spektren	122
5.5	Schlussfolgerungen	126
6	Ca_{2-x}(Sr,La)_xRuO₄	129
6.1	Motivation und Überblick	129
6.1.1	Was macht die 214-Ruthenat-Familie interessant?	129

6.1.2	Sr ₂ RuO ₄	130
6.1.3	Das Phasendiagramm von Ca _{2-x} Sr _x RuO ₄	133
6.1.4	Lanthansubstitution in Ca-214: Ca _{2-x} La _x RuO ₄	137
6.1.5	Motivation der NEXAFS-Untersuchungen	139
6.2	NEXAFS-Ergebnisse	140
6.2.1	Ca _{2-x} Sr _x RuO ₄	140
6.2.2	Ca _{2-x} La _x RuO ₄	144
6.3	Analyse und Diskussion	147
6.3.1	Analysemethode	147
6.3.2	Analyseergebnisse	151
6.3.3	Diskussion der Analyseergebnisse	152
6.4	Schlussfolgerungen und Ausblick	164
7	(VO)₂P₂O₇	167
7.1	Einführung	167
7.1.1	Allgemeines	167
7.1.2	Kristallstruktur	167
7.1.3	Magnetische Eigenschaften von VOPO	170
7.1.4	Motivation der NEXAFS-Messungen	172
7.2	NEXAFS-Ergebnisse	174
7.2.1	Die Spektren	174
7.2.2	Vergleich mit Literaturdaten	178
7.3	Diskussion	181
7.3.1	Peakzuordnungen	181
7.3.2	Austauschpfade	184
7.4	Schlussfolgerungen	186
8	Zusammenfassung	189
	Literaturverzeichnis	191

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Kristallfeldaufspaltung	7
2.2	Schema von Molekülorbitalen	9
2.3	Aufspaltung eines Bandes bei Korrelationen	13
2.4	Aufspaltung in LHB und UHB	15
2.5	Zaanen-Sawatzky-Allen-Diagramm	18
2.6	Übersicht über das Dotierungsverhalten	21
3.1	Streuverhalten in EXAFS und NEXAFS	26
3.2	Schema der Anregung in XAS	27
3.3	Übersichtsskizze eines Speicherrings (BESSY I)	36
3.4	Skizze zur Synchrotronstrahlung	37
3.5	Zur Dauer des Lichtblitzes eines Elektrons im Speicherring	38
3.6	Intensitätsverteilung von Synchrotronstrahlung	39
3.7	Prinzip des Strahlrohraufbaus	41
3.8	Spektren eines energieauflösenden Fluoreszenzdetektors	47
3.9	Prinzipskizze des Probenhalters	50
3.10	Strahlgeometrie	54
3.11	Simulation von Selbstabsorptionseffekten	55
4.1	Kristallstruktur von Y-123	66
4.2	Orientierung eines (105)-Films	68
4.3	O-1s-Spektren von SrTiO ₃	69
4.4	Normierte O-1s-Spektren der Y-123-Filme	70
4.5	Korrigierte O-1s-Spektren der Y-123-Filme	72
4.6	Cu-2p-Spektrum eines Y-123-Films	73
4.7	Zwillingssimulationen von O-1s-Spektren der Y-123-Filme	74
4.8	Kettenspektren der Y-123-Filme	75
4.9	Kristallstruktur von BSCCO	76
4.10	Normierte O-1s-Spektren der Bi-2223-Filme	78
4.11	Dickenabhängigkeit der Bi-2223-Filmspektren	78
4.12	Korrigierte O-1s-Spektren der Bi-2223-Filme	79
4.13	Vergleich von Bi-2212- und Bi-2223-Spektren	80
4.14	Bi-2212- und Bi-2223-Spektren aus der Literatur	80
4.15	Bi-2201-Spektren aus der Literatur	81

5.1	O-1s-Spektren polykristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	99
5.2	O-1s-Spektren einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	100
5.3	O-1s-Pulversimulationen einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	101
5.4	O-1s-Spektren einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	102
5.5	O-1s-Spektren poly- und einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	103
5.6	O-1s-Spektren einkristalliner reduzierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	104
5.7	Normierte O-1s-Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen	105
5.8	Korrigierte O-1s-Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen	106
5.9	O-1s-Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen und -Einkristallen	107
5.10	Kettenspektren der $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filme	107
5.11	Cu-2p-Spektren einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	109
5.12	Cu-2p-Spektren einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	110
5.13	Cu-2p-Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen	111
5.14	Fe-2p-Spektren einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	112
5.15	Fe-2p-Spektren einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	113
5.16	Fe-2p-Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen	114
5.17	Skizze zur Berechnung der Lochzahlen bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$	115
5.18	Gesamtlochzahlen in Abhängigkeit von x	118
5.19	Berechnete „branching ratios“ für Übergangsmetalloxide	124
6.1	Kristallstruktur von Sr_2RuO_4	131
6.2	Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	134
6.3	Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$	138
6.4	O-1s-Spektren von Sr_2RuO_4	141
6.5	O-1s-Spektren von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	142
6.6	Vergleich der Sr_2RuO_4 -Spektren mit Literaturdaten	143
6.7	Abgetrennte Nahkantenspektren von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	145
6.8	O-1s-Spektren von $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$	146
6.9	Breite und Asymmetrie der gefitteten Peaks	151
6.10	Fitergebnisse für $\mathbf{E} a, b$	152
6.11	Fitergebnisse für $\mathbf{E} c$	153
6.12	Gefittete Peakpositionen	155
6.13	Spektrales Gewicht	158
6.14	Skizze zum Bandaufspaltungsmodell in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	163
7.1	Kristallstruktur von VOPO	168
7.2	Einfluss der Detektorjustage auf die V-2p-/ O-1s-Spektren von VOPO	175
7.3	Vergleich korrigierter FY-Spektren mit unkorrigierten FY- und TEY-Spektren von VOPO	176
7.4	Korrigierte NEXAFS-Spektren von VOPO für $\mathbf{E} a, \mathbf{E} b$ und $\mathbf{E} c$	177
7.5	Vergleich einer NEXAFS-Pulversimulation mit EELS-Daten von VOPO	178
7.6	NEXAFS-Spektren von Vanadiumoxiden	180

7.7	Winkelabhängige V_2O_5 -NEXAFS-Spektren	181
7.8	Kristallfeldaufspaltung in VOPO	184
7.9	Superaustauschpfade im Leitermodell für VOPO	185
7.10	Superaustauschpfade im Kettenmodell für VOPO	186

Tabellenverzeichnis

3.1	Spezielle Übergangsmatrixelemente	32
4.1	Strukturdaten von Y-123	67
4.2	Gruppen der korrigierten Y-123-Filmspektren	71
4.3	Kenndaten der Bi-2223-Filme	77
5.1	Charakterisierung der untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben	93
5.2	Strukturdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ aus Neutronendiffraktion	94
5.3	Strukturdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ aus Röntgendiffraktion	95
5.4	Aus NEXAFS-Spektren ermittelte Lochzahlen der untersuchten Proben	116
5.5	Analyse der Lochzahlen, Ermittlung der Eisenvalenz	119
5.6	Fe-2 <i>p</i> -„branching ratios“	125
6.1	Strukturdaten von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$	135
6.2	Zuordnung von spektralen Strukturen zu Orbitalen für Sr_2RuO_4	154
7.1	Strukturdaten von VOPO	169
7.2	Mittlere V–O-Bindungslängen in VOPO	169
7.3	Zuordnung von spektralen Strukturen zu V–O-Orbitalen in VOPO	182
7.4	Zuordnung von spektralen Strukturen zu P–O-Orbitalen in VOPO	183

Abkürzungsverzeichnis

AEY	Engl.: Auger electron yield; oberflächenempfindlichste Messmethode in XAS. Siehe auch: FY, TEY
ARPES	Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie, engl.: angle resolved photoemission spectroscopy. Siehe auch: ARUPS, ResPES, UPS, XPS
ARUPS	Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie, engl.: angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy. Siehe auch: ARPES, ResPES, UPS, XPS
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH; auch als Abkürzung für den Speicherring selbst verwendet.
Bi-2201	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$. Siehe auch: BSCCO
Bi-2212	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Siehe auch: BSCCO
Bi-2223	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Siehe auch: BSCCO
BSCCO	Abkürzung für die Serie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) von HTSLn. Siehe auch: Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223
BZ	Brillouin-Zone; Wigner-Seitz-Elementarzelle des reziproken Gitters
Ca-214	Ca_2RuO_4 , siehe auch: O-Ca-214, S-Ca-214, Sr-214
CCD	Engl.: charge coupled device; ergibt zusammen mit einem Objektiv eine einfache Video-Kamera.
CI	Engl.: configuration interaction; eine Modellvorstellung zum Verständnis der elektronischen Struktur einiger Übergangsmetalloxide.
DFT	Dichtefunktionaltheorie; bildet eine sehr erfolgreiche Grundlage für Bandstrukturechnungen.
dHvA	de Haas-van Alphen (-Effekt)
DOS	Zustandsdichte, engl.: density of states

E	Formelzeichen für den Vektor des elektrischen Feldes
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse, engl.: energy dispersive x-ray analysis; wird üblicherweise in einem REM oder TEM durchgeführt. Siehe auch: WDX
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl.: electron energy loss spectroscopy
E_F	Fermi-Energie
EPR	Engl.: electron paramagnetic resonance (spectroscopy). Siehe auch: ESR
ESR	Elektronenspinresonanz(spektroskopie), engl.: electron spin resonance (spectroscopy). Siehe auch: EPR
EXAFS	Engl.: extended x-ray absorption fine structure. Siehe auch: NEXAFS, XANES, XAS
FR	Fehrenbacher-Rice (-Zustände)
FWHM	Halbwertsbreite, engl.: full width at half maximum
FY	Fluoreszenzdetektion, engl.: fluorescence yield; volumensensitive Messmethode in XAS. Siehe auch: AEY, TEY
GGA	Engl.: generalized gradient approximation; wird im Rahmen von DFT-Bandstrukturrechnungen verwendet.
HPGe	Hochreines Germanium, engl.: high purity Ge
HRTEM	Hochauflösende TEM, engl.: high resolution transmission electron microscopy
HTSL	Hochtemperatursupraleiter
LCAO	Engl.: linear combination of atomic orbitals; eine Näherungsmethode zur Berechnung von Molekülorbitalen und Bandstrukturen.
LDA	Engl.: local density approximation; wird bei DFT-Bandstrukturrechnungen angewendet.
LHB	Unteres Hubbard-Band, engl.: lower Hubbard band. Siehe auch: UHB
MCA	Vielkanalanalysator, engl.: multi channel analyzer; zur Verwendung in Detektorelektroniken. Siehe auch: SCA

MO	Molekülorbital(e)
ND	(Elastische) Neutronenstreuung, engl.: neutron diffraction; dient zur Strukturuntersuchung.
Nd-123	NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} . Siehe auch: SE-123
NEXAFS	Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl.: near-edge x-ray absorption fine structure. Siehe auch: EXAFS, XANES, XAS
NMR	Engl.: nuclear magnetic resonance (spectroscopy)
NQR	Engl.: nuclear quadrupole resonance (spectroscopy)
NLSL	Engl.: National Synchrotron Light Source; betreibt zwei Speicherringe zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung am Brookhaven National Laboratory, USA.
O-Ca-214	Ca ₂ RuO _{4+δ} ; Ca-214 mit Sauerstoffüberschuss. Siehe auch: Ca-214, S-Ca-214
pDOS	Partielle Zustandsdichte, engl.: partial density of states
Pr-123	PrBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} . Siehe auch: SE-123
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
ResPES	Resonante Photoemissionsspektroskopie. Siehe auch: ARPES, ARUPS, UPS, XPS
RBS	Engl.: Rutherford backscattering
RF	Radiofrequenz
SCA	Einkanalanalysator, engl.: single channel analyzer; zur Verwendung in Detektorelektroniken. Siehe auch: MCA
S-Ca-214	Stöchiometrisches Ca-214. Siehe auch: Ca-214, O-Ca-214
SE	Seltene Erden, auch Lanthanide
SE-123	Oberbegriff für die gesamte zu YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} verwandte Verbindungsreihe SEBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} , in der Y durch SE ersetzt ist. Siehe auch: Nd-123, Pr-123, Y-123
SIC	Engl.: self-interaction correction; bewirkt eine Verbesserung von LDA-Bandstrukturechnungen für korrelierte Systeme.
Si(Li)	Mit Li gedriftetes Si

SQUID	Engl.: superconducting quantum interference device; hochempfindliches Gerät zur Messung von magnetischem Fluss, basiert auf dem Josephson-Effekt.
Sr-214	Sr_2RuO_4 . Siehe auch: Ca-214
SRRC	Engl.: Synchrotron Radiation Research Center; betreibt einen Speicherring zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung in Hsinchu, Taiwan.
STO	SrTiO_3
T_c	Allgemeine Abkürzung für kritische Temperatur (eines Phasenübergangs). Bezeichnet in dieser Arbeit speziell die Temperatur des Übergangs in die supraleitende Phase. Siehe auch: T_C , T_{MI} , T_N
T_C	Curie-Temperatur; kritische Temperatur für das Einsetzen ferromagnetischer Ordnung. Siehe auch: T_c , T_{MI} , T_N
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TEY	Engl.: total electron yield; Messmethode in XAS. Siehe auch: AEY, FY
TG	Thermogravimetrie
TM	Übergangsmetall, engl.: transition metal
T_{MI}	Abkürzung für die kritische Temperatur eines Metall-Isolator-Übergangs. Siehe auch: T_c , T_C , T_N
T_N	Néel-Temperatur; kritische Temperatur für das Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung. Siehe auch: T_c , T_C , T_{MI}
TTL	Transistor-Transistor-Logik; Norm, die die Spannungswerte für die logische Null bzw. die logische Eins festlegt.
UHB	Oberes Hubbard-Band, engl.: upper Hubbard band. Siehe auch: LHB
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Valenzband-Photoemissionsspektroskopie, engl.: ultraviolet photoemission spectroscopy. Siehe auch: ARPES, ARUPS, ResPES, XPS
UV	Ultraviolett(er Spektralbereich elektromagnetischer Strahlung)
vHS	van-Hove-Singularität; entsteht an einem Sattelpunkt der Dispersion in einem zweidimensionalen System.

VOPO	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$; ein niedrigdimensionales Spin-1/2-System
VUV	Vakuum-Ultraviolett; hochenergetische (Größenordnung 10 eV bis 100 eV) UV-Strahlung, die von Gasen und kondensierter Materie stark absorbiert wird und sich daher nur im Vakuum über längere Distanzen ausbreiten kann.
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenanalyse, engl.: wavelength dispersive x-ray analysis; wird üblicherweise in einem REM durchgeführt. Siehe auch: EDX
XANES	Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl.: x-ray absorption near-edge spectroscopy. Diese Abkürzung bezeichnet in dieser Arbeit Nahkanten-XAS im harten Röntgenbereich und dient zur Abgrenzung von NEXAFS. Siehe auch: EXAFS, NEXAFS, XAS
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl.: x-ray absorption spectroscopy. Siehe auch: EXAFS, NEXAFS, XANES
XES	Röntgenemissionsspektroskopie, engl.: x-ray emission spectroscopy
XMCD	Magnetischer Zirkulardichroismus, engl.: x-ray magnetic circular dichroism. Siehe auch: XAS
XPS	Rumpfniveau-Photoemissionsspektroskopie, engl.: x-ray photoemission spectroscopy. Siehe auch: ARPES, ARUPS, ResPES, UPS
XRD	Röntgendiffraktion, engl.: x-ray diffraction; dient zur Strukturanalyse.
Y-123	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Siehe auch: SE-123
Y-124	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; ein zu Y-123 verwandter HTSL mit Doppelketten und festem Sauerstoffgehalt.
YBCO	Siehe Y-123
ZR	Zhang-Rice (-Singulett)
ZSA	Zaanen-Sawatzky-Allen (-Diagramm); dient zur Klassifizierung von Übergangsmetalloxiden.

Kapitel 1

Einleitung

Übergangsmetalle (TM) und ihre Verbindungen zeigen ein besonders reichhaltiges Spektrum physikalischer Eigenschaften. Im Periodensystem befinden sie sich in den Nebengruppen der vierten ($3d$ -TM), fünften ($4d$ -TM) und sechsten Periode ($5d$ -TM). Ihre Oxide und die oxidischen Verbindungen, die noch weitere Elemente aus anderen Gruppen des Periodensystems enthalten, zeigen einen sehr breiten Variationsbereich ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften: sie können Isolatoren, Halbleiter, Metalle oder sogar Supraleiter sein, Metall-Isolator-Übergänge (häufig Metall-Nichtmetall-Übergänge) als Funktion der Temperatur, des Druckes oder der chemischen Zusammensetzung aufweisen; sie können diamagnetisch, paramagnetisch, ferromagnetisch, antiferromagnetisch oder ferrimagnetisch sein und diese Eigenschaften ebenfalls durch Temperatur, Druck oder chemische Zusammensetzung variieren. Die Vielfalt ihrer Eigenschaften, die aus der elektronischen Struktur oft im Zusammenwirken mit anderen Effekten resultieren (z. B. Reflektivität, elektrische und thermische Transporteigenschaften, Supraleitung, Piezo- oder Ferroelektrizität, Ferromagnetismus, Magnetwiderstand), bringen auch eine breite Palette technischer Anwendungsmöglichkeiten hervor. Für die physikalische Grundlagenforschung sind viele $3d$ - und einige $4d$ -Übergangsmetalloxide ein fruchtbares Feld zum Studium schmalbandiger korrelierter Systeme, in denen sich die Elektronen nicht mehr wie in „guten Metallen“ nahezu frei bewegen können. In korrelierten Systemen wird die kinetische Energie der Ladungsträger (d -Elektronen) vergleichbar mit der Coulomb-Abstoßung oder sogar kleiner, so dass sie sich „aus dem Weg gehen“ und auf diese Weise ihre Mobilität eingeschränkt wird. Viele der oben beschriebenen elektronischen Eigenschaften werden durch solche Korrelations-effekte hervorgerufen. Neben den elektronischen Eigenschaften wird auch die Vielzahl magnetischer Eigenschaften und Phänomene, die durch die magnetischen Momente der teilgefüllten d -Schalen verursacht werden, intensiv erforscht.

Zu den Übergangsmetalloxiden gehören auch die Hochtemperatursupraleiter (HTSL), die seit ihrer Entdeckung im Jahre 1986 [1] sogar eine der am meisten untersuchten Gruppen von Übergangsmetalloxiden sind. Alle bisher bekannten HTSL sind schichtartig aufgebaut und enthalten CuO_2 -Ebenen als gemeinsames Merkmal. Sie sind im undotierten Zustand antiferromagnetische Isolatoren und erhalten ihre metallischen

und supraleitenden Eigenschaften erst durch Ladungsträgerdotierung; in den meisten Fällen handelt es sich dabei um Lochdotierung. Der Mechanismus der Hochtemperatursupraleitung ist bis heute noch nicht vollständig geklärt.

Wesentlich zum Verständnis ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c von der Ladungsträgerkonzentration, von der Zahl der innerhalb einer Elementarzelle gestapelten CuO_2 -Ebenen, von der chemischen Zusammensetzung, vom Druck oder von der Unordnung in der Kristallstruktur. Polarisationsabhängige Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) ist eine besonders geeignete Methode, um die Lochkonzentrationen auf spezifischen Strukturelementen p -dotierter HTSL-Einkristalle zu messen und so den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Ladungsträgerdotierung zu untersuchen.

Ein in jeder Hinsicht intensiv untersuchtes HTSL-System ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y-123), bei dem die Lochdotierung über den Sauerstoffgehalt ($6 \leq y \leq 7$) eingestellt wird. Mit NEXAFS an entzwilligten Einkristallen konnte bereits früher der unterschiedliche Charakter der *intrinsischen* Löcher an den Kupferatomen der undotierten Ausgangssubstanz ($y = 6,0$) und der *dotierten* Löcher in $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}\text{-O-}2p_{x,y}$ -Orbitalen, die Verteilung der dotierten Löcher auf die spezifischen Struktureinheiten (CuO_2 -Ebenen, CuO -Ketten, Apexsauerstoff; siehe Abbildung 4.1) sowie der enge Zusammenhang zwischen y , Lochkonzentration und T_c nachgewiesen werden [2, 3]. Die Untersuchung einer Dotierung durch Variation von y und gleichzeitige partielle Substitution von Y mit Ca zeigte, dass die Lochkonzentration am Apexsauerstoff wesentlich für T_c ist [3, 4]; dieser Befund steht der weit verbreiteten Vermutung entgegen, dass T_c nur von der Lochkonzentration in der Ebene abhänge [5]. Die Substitution von Y durch seltene Erden (SE) hat keinen großen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften,¹ lediglich Pr-123 ist nicht supraleitend.² Letzteres kann durch die Konkurrenz zwischen den $\text{Cu-}3d\text{-O-}2p$ -artigen Zhang-Rice(ZR)-Zuständen und den $\text{SE-}4f\text{-O-}2p$ -artigen Fehrenbacher-Rice(FR)-Zuständen erklärt werden, die nur im Fall von $\text{SE} = \text{Pr}$ zu einer Umverteilung der Löcher aus den für die Supraleitung wichtigen ZR-Zuständen in die FR-Zustände führt. Diese Ausnahmestellung von Pr-123 in der SE-123-Serie und die Existenz der FR-Zustände wurden mit NEXAFS zum ersten Mal direkt experimentell nachgewiesen [3, 17, 18]. Magnetische Momente von Lanthaniden haben keinen Einfluss auf die Supraleitung, d. h. die Kopplung der CuO_2 -Ebenen an die Lanthanid-Ebene (siehe Abbildung 4.1) ist nur sehr schwach, so dass es nicht zu magnetischer Paarbrechung kommt.

¹Die wesentlichen Effekte einer Substitution des Y mit seltenen Erden sind eine leichte Variation des für die optimale Dotierung benötigten Sauerstoffgehalts und der maximalen Sprungtemperatur: z. B. wird in Y-123 $T_{c,\text{max}} \approx 92$ K für $y \approx 6,93$ und in Nd-123 $T_{c,\text{max}} \approx 95$ K für $y \approx 7,0$ erreicht [6]. Gründe für die geringen Abweichungen sind Änderungen der Atomabstände aufgrund der unterschiedlichen Größe der Lanthaniden und des Yttriums sowie Fehlbesetzungen des SE- und des Ba-Platzes mit der jeweils anderen Spezies und damit einhergehende Änderungen der Sauerstoffordnung in den Ketten.

²Es gibt eine (vermutlich metastabile) Modifikation von Pr-123, die supraleitend ist. Die Ursachen für das Auftreten von Supraleitung in Pr-123 sind noch nicht vollständig geklärt [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16].

Bei der Substitution von Kupfer durch andere Übergangsmetalle wird direkt in die für die Supraleitung verantwortlichen CuO_2 -Ebenen und in die bei Y-123 als Ladungsreservoir dienenden Ketten eingegriffen. T_c wird besonders bei Substitution mit Eisen oder Cobalt schon bei geringen Konzentrationen stark erniedrigt; Sauerstoffbeladung unter hohem Druck führt in diesem Fall zu einer erheblichen (Wieder-) Erhöhung von T_c [19, 20, 21]. Detaillierte NEXAFS-Untersuchungen der Lochkonzentration in Abhängigkeit des TM-Gehaltes und der Sauerstoffbeladung sowie ihres Zusammenhangs mit T_c wurden bisher noch nicht durchgeführt; aus ihnen sind Aufschlüsse darüber zu erwarten, ob die T_c -Unterdrückung bei Fe- oder Co-Substitution nur durch die Veränderung der Lochkonzentration oder auch durch zusätzliche Effekte wie magnetische Paarbrechung verursacht wird. Diese Arbeit enthält eine solche Untersuchung anhand der O-1s- und Cu-2p-NEXAFS-Spektren einer Reihe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristallen. Die Fe-2p-Spektren dieser Kristalle geben darüber hinaus Hinweise auf die in der Literatur diskutierten Spinübergänge an den Eisenionen bei Sauerstoffreduktion.

Um die Lochdotierung für die verschiedenen Struktureinheiten in Y-123 getrennt untersuchen zu können (s. o.), sind zwillingsfreie Einkristalle notwendig. Unglücklicherweise können Y-123-Einkristalle mit TM-Substitution nach der Züchtung nicht oder nur für äußerst niedrige TM-Konzentrationen entzwillingt werden, oberhalb von ca. 5% TM-Substitution wachsen sie sogar tetragonal, so dass auf eine quantitative Trennung der Beiträge der CuO_2 -Ebenen und der Ketten in NEXAFS verzichtet werden muss. Epitaktische dünne Y-123-Filme, die durch ein passend orientiertes Substrat eine Vorzugsorientierung aufgeprägt bekommen, könnten hier weitergehende Informationen liefern. In der Tat ist es in der letzten Zeit gelungen, solche hochorientierten Y-123-Filme herzustellen [22]. Zur Auswertung ihrer in Fluoreszenzdetektion aufgenommenen NEXAFS-Spektren ist eine Erweiterung der Selbstabsorptionskorrekturmethode erforderlich. Für eine Reihe zwillingsarmer reiner Y-123-Filme stimmen die NEXAFS-Ergebnisse (abgesehen von der Restverzwilligung) mit denjenigen von entzwilligten Einkristallen weitgehend überein. Das zwillingsarme Wachstum der dünnen Y-123-Filme bleibt sogar bei einer geringen Eisensubstitution erhalten, so dass dadurch eine wertvolle Ergänzung der Untersuchungen an den verzwilligten und tetragonalen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristallen möglich ist.

Sr_2RuO_4 ist die einzige bisher bekannte Substanz, die die gleiche Kristallstruktur wie ein HTSL ($\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$) besitzt, kein Kupfer enthält und trotzdem supraleitend wird ($T_{c,\text{max}} = 1,5$ K). Die elektronische Struktur und die supraleitenden Eigenschaften weichen aber deutlich von denjenigen der Kupratsupraleiter ab. Die Korrelationseffekte am Ruthenium sind zwar erheblich schwächer ausgeprägt als am Kupfer, aber immer noch stark genug, dass sich Sr_2RuO_4 in der Nähe zu einem Mott-Hubbard-artigen Metall-Isolator-Übergang befindet und dass es eine Konkurrenz zwischen ferro- und antiferromagnetischen Wechselwirkungen gibt. Bei Substitution von Sr mit Ca tritt dann tatsächlich ein Metall-Isolator-Übergang sowie antiferromagnetische Ordnung in der Nähe des Mott-Isolators Ca_2RuO_4 auf; diese Übergänge werden primär durch strukturelle Verzerrungen verursacht. Substitution von Ca mit La in Ca_2RuO_4

führt durch Elektronendotierung und geringe strukturelle Verzerrungen ebenfalls zu einem Isolator-Metall-Übergang und zur Zerstörung der antiferromagnetischen Ordnung. In dieser Arbeit wird untersucht, wie sich die strukturellen Verzerrungen und die Elektronendotierung auf die elektronische Struktur von $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ insbesondere in der Nähe der Metall-Isolator-Übergänge auswirkt. Dabei wird deutlich, dass die Korrelationseffekte mit steigendem Ca-Gehalt an Bedeutung gewinnen.

Niedrigdimensionale Spin-1/2-Systeme sind wegen ihrer außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften eine weitere viel untersuchte Gruppe von Übergangsmetalloxiden. Ihre theoretische Behandlung reicht von den eindimensionalen Spin-Ketten, über die Spin-Leitern bis zu den zweidimensionalen antiferromagnetischen Ebenen. Einige dieser Systeme weisen zusätzlich interessante elektronische Eigenschaften auf: z. B. sind die undotierten CuO_2 -Ebenen der HTSL ein zweidimensionales antiferromagnetisches Spin-1/2-System, das bei Lochdotierung metallisch und supraleitend wird. Ebenso treten metallische und supraleitende Eigenschaften (in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen) in $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ auf, einer Verbindung, die sowohl Leitern als auch Ketten enthält. Eine polarisationsabhängige NEXAFS-Untersuchung der elektronischen Struktur dieses Systems ist vor kurzem veröffentlicht worden [23]. Ein weiteres Beispiel für ein niedrigdimensionales Spin-1/2-System ist $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (VOPO), bei dem lange Zeit kontrovers diskutiert wurde, ob es eine Spin-Leiter oder eine Spin-Kette sei; erst vor kurzem wurde diese Frage mittels Neutronenstreuung zugunsten der Spin-Kette geklärt. Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung sind zwar ausführlich studiert worden, bis jetzt fehlte aber eine aussagekräftige Untersuchung der zugrunde liegenden elektronischen Struktur. Eine polarisationsabhängige NEXAFS-Untersuchung an einkristallinem VOPO in dieser Arbeit klärt den unbesetzten Teil der elektronischen Struktur auf und bestätigt – unabhängig von magnetischen Messungen (!) –, dass VOPO keine Spin-Leiter, sondern eine Spin-Kette ist.

Die dargestellten Zusammenhänge führen zu folgendem Aufbau der Arbeit: In Kapitel 2 wird ein Überblick über theoretische Zugänge zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden gegeben, die für das Verständnis der hier untersuchten Systeme nötig sind. Kapitel 3 befasst sich zunächst mit einer einfachen theoretischen Beschreibung von NEXAFS, geht dann auf wichtige experimentelle Aspekte ein und beschreibt danach im Detail die für die Auswertung der Spektren wichtige Selbstabsorptionskorrektur. Hierbei wird besonderer Wert auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Erweiterungen für dünne Filme und dicht aufeinander folgende Absorptionskanten gelegt. Im Anschluss daran folgen die NEXAFS-Untersuchungen an dünnen HTSL-Filmen ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) in Kapitel 4, am System $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ in Kapitel 5, am System $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ in Kapitel 6 und an $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ in Kapitel 7. Jedes dieser Kapitel enthält eine detaillierte Einleitung über die Eigenschaften des Systems und den aktuellen Stand der Forschung sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Abgerundet wird die Arbeit mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

Kapitel 2

Elektronische Struktur von Übergangsmetalloxiden

In diesem Kapitel soll zunächst ein kurzer Überblick über die wichtigsten Zugänge zur theoretischen Behandlung der Übergangsmetall(TM)-Oxide gegeben werden, danach wird auf das für diese Arbeit besonders wichtige Hubbard-Modell zur Beschreibung korrelierter Elektronen eingegangen, und zum Schluss werden die Auswirkungen von Ladungsträgerdotierung auf spektroskopische Experimente diskutiert.

2.1 Modelle

Es gibt bis jetzt keine einheitliche Theorie zur Beschreibung der elektronischen Struktur und den daraus folgenden Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden. Viele theoretische Zugänge gehen von Extremen aus (echte Isolatoren oder gute Metalle); jedes dieser Modelle eignet sich somit zur Behandlung von Substanzen, die (näherungsweise) solche „extremalen“ Eigenschaften aufweisen (also für isolierende oder metallische Systeme). Daneben gibt es noch andere Zugänge, die die Brücke zwischen den beiden Extremen bilden, indem sie versuchen, zu einem gewissen Grad sowohl die lokalisierenden als auch die delokalisierenden Einflüsse auf die Elektronen zu erfassen und durch entsprechende Parameter zu beschreiben.

Einige der wichtigsten Modelle sollen im Folgenden vorgestellt werden; für detailliertere Informationen wird z. B. auf die Referenzen [24] und [25] verwiesen.

2.1.1 Ionische Modelle

In ionischen Modellen wird im einfachsten Fall angenommen, dass das Übergangsmetalloxid als Ionenkristall vorliegt, in dem die einzelnen Atome (bzw. Ionen) ganzzahlige Ladungen tragen, die ihrem Oxidationszustand entsprechen. Viele isolierende Übergangsmetalloxide können gut durch ionische Modelle beschrieben werden.

Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie beschreibt, wie die mit n Elektronen gefüllten d -Zustände eines TM-Ions durch ihre chemische Umgebung – hier die Sauerstoffliganden – beeinflusst werden. Sie ist ein wichtiges Werkzeug in der Interpretation von spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften von TM-Ionen mit einer d^n -Konfiguration.

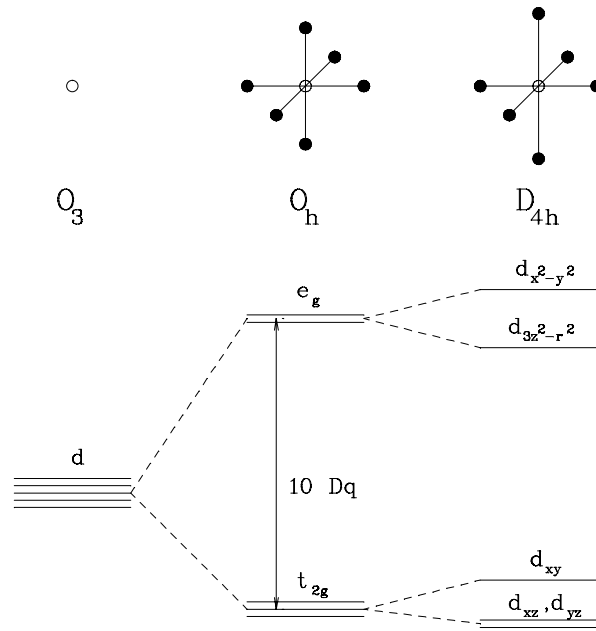
In oktaedrischer Koordination¹ werden die fünf in sphärischer Symmetrie vollständig entarteten d -Orbitale in zwei Untergruppen aufgespalten, die entsprechend ihrer Symmetrie mit t_{2g} (drei Orbitale mit Knotenlinien in Richtung der Liganden) und e_g (zwei Orbitale mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung der Liganden) bezeichnet werden. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Untergruppen ist die Kristallfeldaufspaltung Δ (im oktaedrischen Fall: $\Delta = 10Dq$). Eine weitere Erniedrigung der Symmetrie bewirkt eine (teilweise) Aufhebung der Entartung in den Untergruppen (siehe Abbildung 2.1). Die Kristallfeldtheorie versucht, den Ursprung der Kristallfeldaufspaltung durch rein elektrostatische Effekte der umgebenden Anionen zu erklären; die detailliertere Ligandenfeldtheorie zeigt jedoch, dass die Kristallfeldaufspaltung durch den Überlapp der Orbitale und durch kovalente Wechselwirkungen verursacht ist.

Die elektronische Konfiguration ergibt sich durch Verteilung der n d -Elektronen in die t_{2g} - und e_g -Orbitale unter Berücksichtigung der Hund'schen Regeln. Die Hund'schen Regeln bevorzugen die parallele Ausrichtung der Elektronenspins, weil in diesem Fall die Elektronen so weit wie möglich voneinander entfernt sind und ihre elektrostatische Abstoßung verringert wird. In einem Kristallfeld kommt es zusätzlich auf das Verhältnis zwischen Δ und der Austauschenergie an: Wenn Δ groß gegenüber der Austauschenergie ist, werden zunächst die t_{2g} -Orbitale vollständig aufgefüllt, erst danach die e_g -Orbitale; die Hund'schen Regeln gelten dabei nur in jeder Untergruppe für sich, es entstehen sogenannte „Low-spin“-Konfigurationen. Wenn Δ klein gegenüber der Austauschenergie ist, ist der Energiegewinn größer, wenn zunächst alle fünf d -Orbitale einzeln besetzt werden und erst danach die Paarung von Elektronen beginnt, so dass „High-spin“-Konfigurationen entstehen. Falls Δ und die Austauschenergie ähnlich groß sind oder falls die Symmetrie des Kristallfeldes gegenüber O_h erniedrigt ist, kann es auch zu „Intermediate-spin“-Konfigurationen kommen. Die $4d$ - und $5d$ -TM-Ionen haben normalerweise „Low-spin“-Konfigurationen, da ihre d -Orbitale räumlich weit ausgedehnt sind und daher eine große Kristallfeldaufspaltung aufweisen; die $3d$ -TM-Ionen bevorzugen hingegen die „High-spin“-Zustände (mit Ausnahme von Co^{3+}). Die Stabilisierungsenergie einer elektronischen Konfiguration hat direkte Einflüsse auf die Bindungslängen der TM–O-Bindungen und auf die Ionenradien der TM-Ionen.

Es gibt viele Gründe für Abweichungen von der perfekten O_h -Symmetrie des Koordinationsoktaeders: dazu gehören Ionen, die sich aufgrund ihres Radius nicht in die

¹Ein großer Teil der Übergangsmetalloxide hat einen mehr oder weniger stark verzerrten TMO_6 -Oktaeder als zentralen Baustein. Es gibt aber auch pyramidale, tetraedrische und quadratische planare Koordinationspolyeder.

Abbildung 2.1: Schema der Kristallfeldaufspaltung von d -Orbitalen (links) in oktaedrischer (Mitte) und tetragonaler Koordination mit verlängerter z -Achse (Jahn-Teller-Verzerrung, rechts).



ideale Kristallstruktur einfügen, Effekte der chemischen Bindung oder der Jahn-Teller-Effekt. Die Grundlage des Jahn-Teller-Effektes ist das Theorem, dass ein Molekül, dessen Atome sich nicht alle auf einer Geraden befinden und das entartete Orbitale aufweist, seine Symmetrie erniedrigt, um die Orbitalentartung aufzuheben; der damit verbundene Energiegewinn muss größer sein als der Energieaufwand für die strukturelle Verzerrung. Bei oktaedrischer Koordination führt der Jahn-Teller-Effekt zu einer tetragonalen Verzerrung (D_{4h} , siehe Abbildung 2.1) und tritt besonders häufig bei d^4 -„High-spin“- und bei d^9 -Konfigurationen auf, da dort teilbesetzte e_g -Orbitale mit Möglichkeiten zu einer großen Energieabsenkung bei Verzerrung vorhanden sind; er ist aber auch bei teilbesetzten t_{2g} -Orbitalen in einer schwächeren Form möglich.

Für quantitative Vorhersagen müssen neben der Kristallfeldaufspaltung auch die Korrelationen und die Spin-Bahn-Kopplung als intrinsische Störungen im Hamilton-Operator berücksichtigt werden. Die Werte der Parameter zur Beschreibung der Abstoßung der Elektronen sind in Übergangsmetalloxiden kleiner als für entsprechende freie Ionen, da die kovalenten Bindungsanteile zu Ladungsdelokalisierung auf die Liganden und damit zu einer Erniedrigung der effektiven Ladung am Zentralatom führen.

Ladungstransfer und Bandlücken

Anregungen im Kristallfeld betreffen die Umverteilung von Elektronen zwischen verschiedenen d -Orbitalen an einem TM-Atom; Anregungen von Elektronen aus Ligandenzuständen in d -Zustände (oder umgekehrt) bezeichnet man als Ladungstransfer.

Um Bandlücken in Isolatoren abschätzen zu können, sind folgende Betrachtungen hilfreich: Viele Ionen im Festkörper existieren nicht als freie Ionen, sie benötigen das Madelung-Potential von den umgebenden Ionen zur Stabilisierung.

Polarisationseffekte² führen zur energetischen Absenkung leerer Orbitale und zur Anhebung voller Orbitale, Korrelationseffekte spielen dabei ebenfalls eine Rolle, außerdem muss noch die Kristallfeldaufspaltung berücksichtigt werden. Die Ausbildung von Bändern durch den Überlapp der Orbitale verbreitert die Energieniveaus und führt zusammen mit den Polarisationseffekten zu einer Bandlücke, deren Größe erheblich geringer ist als der Abstand zwischen den atomaren Niveaus bei ausschließlicher Berücksichtigung des Madelung-Potentials.

2.1.2 Cluster-Modelle

Eine Weiterentwicklung der ionischen Modelle stellen die Cluster-Modelle dar, in denen Bindungen mit kovalentem Charakter zwischen einer kleinen Gruppe von Atomen (z. B. im typischen TMO_6 -Oktaeder) berücksichtigt werden. Sie sind besonders geeignet, um für nichtmetallische Verbindungen Eigenschaften zu beschreiben, für die Bandstruktureffekte keine Rolle spielen.

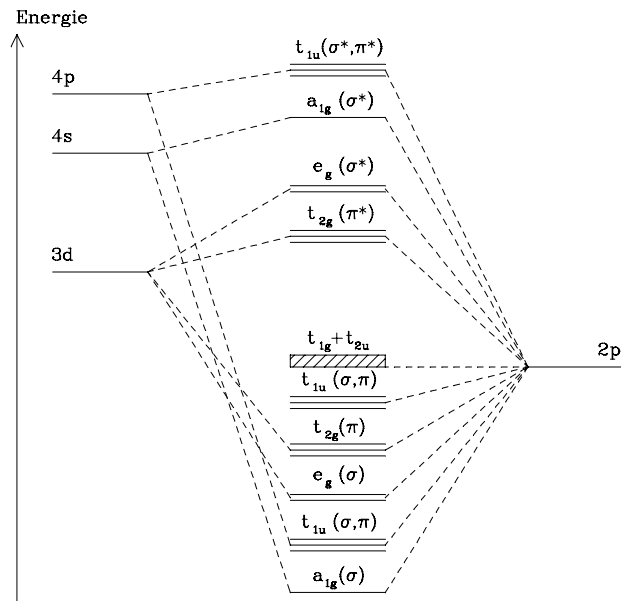
Molekülorbitale (MO)

Genauso wie die Theorie atomarer Orbitale und wie die Theorie der Energiebänder in Festkörpern behandelt die MO-Theorie die Elektronen unabhängig voneinander, die Abstoßung der einzelnen Elektronen muss bei Bedarf durch ein mittleres repulsives Potential gesondert eingearbeitet werden. Der übliche Ansatz zur Berechnung von MOs ist die lineare Kombination von Atomorbitalen (LCAO), die dem „Tight-binding“-Modell der Bandtheorie entspricht. Man erhält so viele MOs, wie man atomare Basisfunktionen benutzt; bei einer hohen Symmetrie des behandelten Clusters können einige MOs energetisch entarten. In partiell ionischen Systemen können die MOs als Atomorbitale betrachtet werden, die durch den kovalenten Bindungsanteil gestört sind.

In einem TMO_6^{n-} -Cluster gibt es σ -artige O-2p-Orbitale, die direkt auf das zentrale TM-Atom gerichtet sind und mit den e_g -Orbitalen oder mit den (i. d. R. unbesetzten) s- und p-Orbitalen des TM-Atoms hybridisieren, und π -artige O-2p-Orbitale, die senkrecht zu den Oktaederachsen stehen und mit den t_{2g} -Orbitalen oder den p-Orbitalen des TM-Atoms hybridisieren. Bei der Mischung eines O-2p- und eines TM-Orbitals entstehen je ein bindendes und ein antibindendes MO. Darüber hinaus gibt es noch nichtbindende Kombinationen von O-2p-Orbitalen ohne Beteiligung von TM-Orbitalen (siehe Abbildung 2.2). Die Zahl der in Abbildung 2.2 gezeichneten Orbitale (27) entspricht genau der Anzahl der O-2p- (18), der TM-3d- (5), der TM-4s- (1) und der

²Polarisationsterme können aufgeteilt werden in einen Anteil, zu dem nur die Leitungselektronen beitragen, und in einen Anteil, bei dem die Verschiebung ganzer Atome wesentlich ist. Der rein elektronische Anteil kann einer Störung des Potentials schnell folgen und trägt zur dielektrischen Funktion bei optischen Frequenzen bei; die Atomrelaxationen sind aufgrund der höheren beteiligten Massen sehr langsam und tragen zur statischen dielektrischen Konstanten bei. Für spektroskopische Übergänge zwischen elektronischen Niveaus spielt die letztere Relaxation keine Rolle, die Übergänge sind „senkrecht“ im Konfigurationsraum (Franck-Condon-Prinzip).

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der MOs in einem TMO_6 -Cluster nach Ref. [25]. Die beteiligten atomaren Orbitale des 3d-TMs und des Sauerstoffs sind links bzw. rechts skizziert, in der Mitte sind die MOs dargestellt. Die Kombinationen sind entsprechend ihres Symmetrieverhaltens und ihres Bindungscharakters bezeichnet.



TM-4p-Orbitale (3) eines TMO_6 -Clusters. Bei einer d^0 -Konfiguration am TM-Atom werden alle 18 bindenden und nichtbindenden MOs von den 36 Elektronen der sechs O^{2-} -Liganden gefüllt, jedes weitere d -Elektron kommt in antibindende Orbitale mit t_{2g} - oder e_g -Symmetrie.

Die MO-Theorie unterstützt einige Aspekte der Ligandenfeldtheorie, wie z. B. das Zustandekommen der Kristallfeldaufspaltung durch die stärkere σ -Hybridisierung der e_g -Orbitale im Vergleich mit der π -Hybridisierung der t_{2g} -Orbitale oder die Abhängigkeit der Bindungslänge von der Zahl der d -Elektronen und ihrer Einordnung in die t_{2g} - und e_g -Orbitale.

Die genaue Berechnung der Energieniveaus in einem Cluster und die Berechnung von elektronischen Anregungen benötigt bereits Techniken, die auch bei Bandstrukturechnungen verwendet werden. Das oben geschilderte anschauliche Bild hat nur qualitativen Charakter und bricht bei einer Quantifizierung zusammen, insbesondere dann, wenn Korrelationseffekte in die Rechnungen einbezogen werden sollen.

„Configuration interaction“-Modell

Das „configuration interaction“ (CI)-Modell umgeht die Schwächen der MO-Theorie bei der Beschreibung von Korrelationseffekten, Ladungstransfer und anderen Wechselwirkungen, die durch Orbitalüberlapp hervorgerufen werden, indem Vielteilchenzustände zu unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen³ anstatt atomarer Orbitale kombiniert werden. Die Ligandenfeldtheorie wird durch die CI-Theorie ebenso gut unterstützt wie durch die MO-Theorie; die besondere Stärke der CI-Theorie gegenüber der MO-

³Für NiO als Beispiel mit einer d^8 -Konfiguration wird die Wellenfunktion für den Grundzustand des Clusters durch eine Linearkombination aus der d^8 -, der $d^9\underline{L}$ - und der $d^{10}\underline{L}^2$ -Konfiguration gebildet, wobei \underline{L} einen Lochzustand an den Liganden bezeichnet.

Theorie liegt in der Berechnung von Anregungen, bei denen ionisierte Zustände auftreten, z. B. in der Photoelektronenspektroskopie.⁴ Allerdings ist die CI-Theorie noch zu grob, um eine wirklich gute Wellenfunktion für einen Cluster zu liefern; daher sollten die Parameter, die im Rahmen des CI-Modells durch Fits an spektroskopische Resultate erhalten werden, nicht als absolute Größen missverstanden werden, die außerhalb des Modells verwendet werden könnten.

2.1.3 Bandstrukturrechnungen

Das Bändermodell ist die Theorie von Elektronen, die sich in einem periodischen Kristallgitter bewegen.

Zur Beschreibung der Bandstruktur in schmalbandigen Übergangsmetalloxiden ist die „Tight-binding“-Näherung geeignet, bei der wie in der MO-Theorie (siehe Abschnitt 2.1.2) Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen (LCAO) zur Konstruktion der Wellenfunktionen im Kristall verwendet werden; in die Koeffizienten der Linearkombinationen geht die periodische Kristallstruktur in Form des Wellenvektors \mathbf{k} der Orbitalanordnung ein. In einer Dimension lautet eine typische LCAO-Wellenfunktion $\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{ikna} \phi_n$ mit den atomaren Wellenfunktionen ϕ_n , wobei der Index n über alle betrachteten Einheitszellen läuft. Die Wellenvektoren müssen aus der ersten Brillouin-Zone (BZ) stammen, so dass jede mögliche Linearkombination genau einmal vorkommt; in einer Dimension bedeutet diese Bedingung $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ mit der Gitterkonstanten a . Wie in der MO-Theorie ergeben sich genau so viele Funktionen $\Psi_{\mathbf{k}}$ wie atomare Orbitale als Basis verwendet wurden, und genauso bilden sie beim Mischen bindende, antibindende und nichtbindende Kombinationen. Am Rand der BZ bilden sich die bindenden und antibindenden, im Zentrum bei $k = 0$ die nichtbindenden Kombinationen; dazwischen findet ein kontinuierlicher Übergang statt, bei dem sich die Bandenergien mit \mathbf{k} ändern (Dispersion). In der Regel werden die O-2s- sowie die TM-s- und TM-p-Orbitale der äußersten Schale zu den Basisfunktionen hinzugenommen. Weiterhin müssen auch der direkte d-d-Überlapp und der direkte Überlapp von Sauerstofforbitalen berücksichtigt werden, die ebenfalls einen Einfluss auf die Bandbreiten haben.

Neben der anschaulichen LCAO-Methode gibt es Approximationen für numerische Bandstrukturrechnungen. Die derzeit gebräuchlichste Methode für Bandstrukturrechnungen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT), in der die Energie eines Vielelektronensystems durch ein Funktional seiner Elektronendichte berechnet wird. Austausch- und Korrelation werden in der DFT im Rahmen der lokalen Dichte-Näherung (LDA) behandelt.

Die Darstellung der Resultate von Bandstrukturrechnungen erfolgt entweder in einem $E(k)$ -Diagramm (Dispersionsrelationen) entlang ausgewählter Hochsymmetrierichtungen in der BZ, in das die berechneten Bänder eingezeichnet werden, oder

⁴Beispielsweise wird für NiO im Gegensatz zu Einelektronentheorien vorhergesagt, dass der energetisch am tiefsten liegende Ionisationszustand eine $d^8 \underline{L}$ -Konfiguration hat, d. h. dass das Elektron vom Sauerstoff und nicht vom Nickel entfernt wird.

durch Auftragung der (partiellen) Zustandsdichte ((p)DOS) gegen die Energie. Die Fermi-Energie E_F wird dabei üblicherweise als Nullpunkt der Energieskala gewählt. In spektroskopischen Experimenten kann die Zustandsdichte etwa durch Photoemission (besetzter Teil) oder durch Röntgenabsorption (unbesetzter Teil) untersucht werden; Banddispersionen sind im besetzten Teil durch winkelaufgelöste Photoemission messbar.

Elektronen in einem Kristallgitter zeigen von freien Elektronen abweichende Eigenschaften; durch die Definition der effektiven Masse (s. u.) können sie aber wie freie Elektronen behandelt werden. Die Dispersionsrelation der Elektronen bestimmt ihre dynamischen Eigenschaften: die Geschwindigkeit der Elektronen ist gegeben durch $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ und die effektive Masse m^* ist ein Tensor zweiten Ranges $\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}$. Breite Bänder führen zu „leichten“ Ladungsträgern hoher Beweglichkeit, und schmale Bänder führen zu „schweren“ Ladungsträgern, die leicht durch Defekte oder Polarisation lokalisiert werden können. Eine negative effektive Masse bedeutet, dass sich die Ladungsträger entgegen der auf sie wirkenden Kraft bewegen. Die dynamischen Eigenschaften der Elektronen beeinflussen die Leitfähigkeit und die dielektrische Funktion, die wiederum das gesamte (optische) spektroskopische Verhalten bestimmt. Viele physikalische Eigenschaften werden zudem von Elektronenzuständen nahe der Fermi-Fläche⁵ verursacht. Die Zustandsdichte direkt an E_F bestimmt z. B. die Leitfähigkeit, den Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme (Sommerfeld-Koeffizient) und den temperaturunabhängigen paramagnetischen Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität (Pauli-Suszeptibilität).

In guten Metallen ist die Annahme, dass sich die Elektronen unabhängig voneinander im Kristall bewegen, durch die Abschirmung gerechtfertigt. Bei vielen schmalbandigen Übergangsmetalloxiden ist die Abschirmung aber nicht ausreichend, und das Bild unabhängiger Elektronen kann nicht mehr aufrecht erhalten werden; häufig bricht das metallische Verhalten komplett zusammen. Es gibt allerdings theoretische Ansätze, Korrelationseffekte, magnetische Eigenschaften (unter Einbeziehung des bisher vernachlässigten Spins) oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen (einschließlich statischer Gitterverzerrungen) im Bandstrukturbild zu beschreiben.

2.1.4 Intermediäre Modelle

Die beiden extremen Zugänge zur Modellierung des Verhaltens von Elektronen in Festkörpern, die in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 für lokalisierte und im Abschnitt 2.1.3 für delokalisierte Elektronen vorgestellt wurden, ergeben zwei völlig unterschiedliche Bilder. Für Systeme mit vollständig gefüllten Schalen sagen beide Zugänge isolierende Eigenschaften voraus. Der Charakter von Elektronen teilgefüllter d -Schalen hingegen

⁵Die Fermi-Fläche ist diejenige Fläche konstanter Energie $E = E_F$ im \mathbf{k} -Raum, die bei $T = 0$ die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt; für $T > 0$ verschmiert diese Grenze. Sie kann theoretisch berechnet und experimentell durch winkelaufgelöste Photoemission oder den de-Haas-van-Alphen-Effekt ausgemessen werden.

differiert stark, je nachdem, ob das System metallisch oder isolierend ist; ähnliches gilt bei Anregungen von Systemen mit gefüllten Schalen. Es existieren verschiedene Modelle, die zwischen den beiden Extremfällen „interpolieren“ und das Wechselspiel zwischen lokalisierenden (Korrelationseffekte, Wechselwirkungen von Elektronen mit Defekten, Verunreinigungen und Gitterschwingungen) und delokalisierenden (Orbitalüberlapp) Einflüssen berücksichtigen.

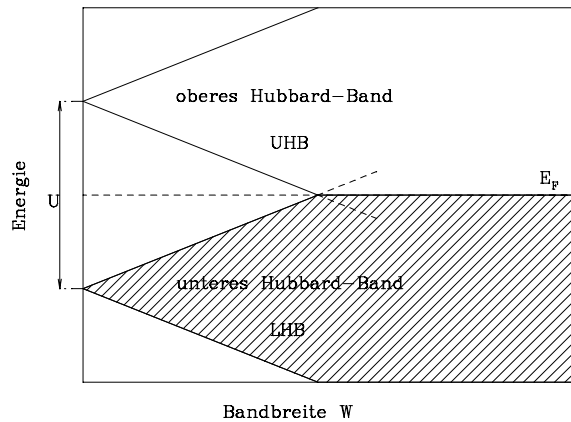
Das Hubbard-Modell

In der Bandtheorie wird die Coulomb-Abstoßung der Elektronen durch ein mittleres effektives Potential beschrieben. Das ist bei guter Abschirmung gerechtfertigt, d. h. in Metallen für Zustände in der Nähe von E_F . In schmalbandigen Systemen oder bei geringer Leitungselektronenkonzentration ist die Abschirmung nicht mehr ausreichend und Korrelationseffekte erlangen Bedeutung: die Elektronen modifizieren ihre Bewegung so, dass sie ihre gegenseitigen Abstoßungskräfte verringern. Dieses Verhalten kann nicht mehr durch eine Wellenfunktion, die von unabhängigen Elektronen ausgeht, beschrieben werden. Im von Mott und Hubbard entwickelten Hubbard-Modell wird die Coulomb-Abstoßung U zwischen zwei Elektronen vernachlässigt, es sei denn, sie befinden sich im selben Orbital. Wenn die Breite W eines d -Bandes geringer ist als U , spaltet das Band in zwei Teilbänder auf: das untere und das obere Hubbard-Band (LHB und UHB); diese können nicht mehr als Einteilchen-Bänder aufgefasst werden. Bei Halbfüllung des d -Bandes erhält man einen Isolator (!), weil das energetisch tiefer liegende LHB voll besetzt ist, das UHB leer ist und beide Teilbänder durch eine Energielücke der Breite $\Delta \approx \frac{U-W}{2}$ getrennt sind. Bei $W \approx U$ beginnen die Teilbänder zu überlappen und für $W > U$ erhält man ein Metall (siehe Abbildung 2.3).

Die Ermittlung von W und U ist nicht einfach. Viele Methoden der Bandstrukturrechnung behandeln die Einflüsse von U nicht korrekt und können deshalb nur ungenaue Auskünfte über die Bandbreiten W geben;⁶ eine experimentelle Ermittlung von W durch Photoemissionsspektroskopie ist ebenfalls mit großen Unsicherheiten behaftet, da die Interpretation der Spektren schwierig ist. Die korrekte Bestimmung von U ist noch problematischer. Zwar kann U in der Gasphase an freien Ionen als Differenz zweier aufeinanderfolgender Ionisationspotentiale gemessen werden; in Festkörpern jedoch werden die U -Werte der freien Ionen durch (unvollkommene) Abschirmungs- und Polarisierungseffekte stark verringert, die sich für spezifische Materialien nicht quantitativ vorhersagen lassen. Die qualitativen Trends der Gasphasen- U -Werte sind aber auch im Festkörper zutreffend: (a) Es gibt eine ansteigende Tendenz von U mit steigender Ordnungszahl, die durch die Orbitalkontraktion verursacht wird. (b) Bei der d^5 -„High-spin“-Konfiguration hat U ein Maximum, da eine elektronische Anregung eine Spinumkehr erfordert.

⁶LDA-Rechnungen mit „Self interaction correction“ (SIC) eignen sich jedoch sehr gut für korrelierte Systeme.

Abbildung 2.3: Skizze zur Aufspaltung eines schmalen Bandes korrelierter Elektronen in ein unteres und ein oberes Hubbard-Band (LHB und UHB) in Abhängigkeit der Bandbreite W bei gegebener Coulomb-Abstoßung U . (Nach Ref. [25])



Das Hubbard-Modell wird trotz der groben Näherungen bei der Berücksichtigung der Korrelationen und trotz der oben geschilderten Schwierigkeiten sehr erfolgreich bei der Behandlung magnetischer Isolatoren eingesetzt, insbesondere wenn es um die Beschreibung ihres Dotierungsverhaltens geht. Deshalb ist das Hubbard-Modell auch für die Interpretation vieler Untersuchungen in dieser Arbeit wesentlich und wird in Abschnitt 2.2 noch etwas detaillierter vorgestellt. Das Dotierungsverhalten von verschiedenen Typen isolierender Übergangsmetalloxide ist Gegenstand von Abschnitt 2.3.

Exzitonen

Die Anregung eines Valenzelektrons in einem Isolator führt zu einem Elektron im Leitungsband und zu einem Loch im Valenzband. Diese können sich u. U. als freie Ladungsträger bewegen, häufig bilden sie aber einen wasserstoffartigen gebundenen Zustand, ein Exziton. Die Exzitonenzustände befinden sich energetisch unterhalb der Leitungsbandkante, so dass ihre Signaturen in Spektren schon bei niedrigeren Anregungsenergien als denjenigen von Interbandübergängen auftreten.

Die Bindungsenergien von Exzitonen hängen stark von der Bandstruktur, insbesondere von der Bandbreite und von der Abschirmung ab. Bei leichten Ladungsträgern (breite Bänder) und kleinen Anziehungskräften zwischen Elektron im Leitungsband und Loch im Valenzband (gute Abschirmung) bildet sich ein räumlich ausgedehntes Wannier-Exziton, das sich wie ein in einem Kristallgitter eingebettetes Positronium verhält. Im anderen Extremfall schwerer Ladungsträger (schmale Bänder) und starker Anziehungskräfte (schlechte Abschirmung) bildet sich ein Frenkel-Exziton, das im Wesentlichen an das Atom, an dem es erzeugt wurde, gebunden bleibt; durch die starke Lokalisierung gehen alle Anzeichen von Dispersion der am Übergang beteiligten Bänder verloren. Ein Beispiel für Frenkel-Exzitonen sind $d-d$ -Übergänge zwischen Niveaus, die durch ein Kristallfeld aufgespalten wurden.

In dieser Arbeit werden exzitonische Effekte z. B. an den Cu- $2p$ -NEXAFS-Spektren von Hochtemperatursupraleitern beobachtet.

Zustände von Verunreinigungen

Defekte und Verunreinigungen sind Orte, an denen das periodische Potential des Kristalls gestört ist; sie wirken daher als Streuzentren und erniedrigen die Mobilität der Ladungsträger. In Isolatoren und Halbleitern können sie lokalisierte Zustände in der Bandlücke erzeugen.

Bei sehr hoher Defektdichte können die Verunreinigungszustände nicht mehr isoliert betrachtet werden, sie überlappen und erzeugen ein Band. Allerdings können die einzelnen Zustände dieses Bandes nach wie vor lokalisiert sein (insbesondere in der Nähe der Bandkanten) und sich nicht wie im geordneten Fall über das gesamte Kristallgitter erstrecken (Anderson-Lokalisierung). Je stärker die Unordnung ist, desto stärker werden die Lokalisierungseffekte in dem Band. Die lokalisierten Zustände an den Rändern und die itineranten Zustände in der Mitte des Bandes sind durch eine scharfe Mobilitätskante getrennt. Ladungsträger in lokalisierten Zuständen eines defektreichen Festkörpers können sich durch „variable range hopping“ fortbewegen.

2.2 Das Hubbard-Modell

In diesem Abschnitt sollen einige Aspekte des Hubbard-Modells, das bereits in Abschnitt 2.1.4 vorgestellt wurde, im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten Systeme vertieft werden.

2.2.1 Ein-Band-Hubbard-Modell

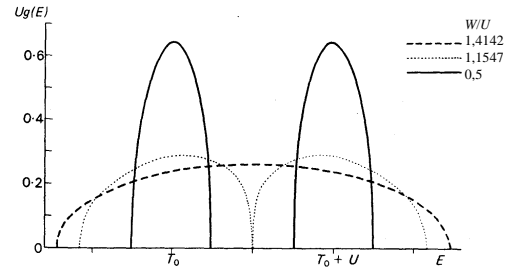
Entscheidend dafür, ob ein halbgefülltes Band metallischen oder isolierenden Charakter hat, ist das Verhältnis aus der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung U zweier Ladungsträger im selben Orbital und der Bandbreite W , die ein Maß für den Energiegewinn durch Delokalisierung der Elektronen ist. Wenn die Korrelationsenergie deutlich größer als die Bandbreite ist, spaltet das halbgefüllte Band in ein (gefülltes) unteres Hubbard-Band (LHB) und ein (leeres) oberes Hubbard-Band (UHB) auf (siehe Abbildungen 2.3 und 2.4).

Anschauliche Beschreibung

Es gibt zwei einfache Modellvorstellungen zur anschaulichen Beschreibung der Elektronenlokalisierung durch Korrelationseffekte [24].

Der erste Zugang geht von einem Metall aus monovalenten Atomen mit je einem s -Elektron in der äußersten Schale aus (z. B. eine Reihe von Wasserstoffatomen mit genügend großem Orbitalüberlapp). Das Leitungsband ist in diesem Fall genau halb gefüllt. Wenn keine Bänder überlappen, sind besetzte und unbesetzte Zustände in diesem Band direkt benachbart: die Elektronen sind delokalisiert und können sich frei bewegen. Nun wird die Gitterkonstante des Kristalls ohne Veränderung des Atomarrangements vergrößert, so dass der Orbitalüberlapp und damit die Bandbreite abnimmt.

Abbildung 2.4: Skizze zur Aufspaltung eines schmalen Bandes korrelierter Elektronen in ein unteres und ein oberes Hubbard-Band (LHB und UHB) in Abhängigkeit vom Verhältnis W/U (aus Ref. [24]). $g(E)$ bezeichnet die Zustandsdichte.



Wenn der Orbitalüberlapp verschwindend gering geworden ist, liegen lokalisierte einfach besetzte s -Zustände an jedem einzelnen Atom vor. Obwohl in einem Bandbild (das in diesem Fall eigentlich nicht mehr zutrifft) das Band noch immer halb gefüllt ist, ist keine metallische Leitfähigkeit mehr möglich.

Der zweite Zugang geht von einem Elektronengas mit internen Wechselwirkungen aus („Jellium“-Modell). Wenn die Elektronendichte erniedrigt und damit der mittlere Abstand zwischen zwei Elektronen erhöht wird, verringert sich das Verhältnis aus kinetischer Energie und potentieller Energie. Für den Fall, dass die potentielle Energie, die die Abstoßungskräfte enthält, dominiert, ordnen sich die Elektronen in einem Kristallgitter an (Wigner-Kristall), d. h. es kommt zu Lokalisierung aufgrund von Korrelationseffekten.

Der Hubbard-Hamiltonian

Zur mathematischen Behandlung des Wechselspiels zwischen Ladungsträgerdelokalisierung und Korrelationseffekten dient der Hubbard-Hamilton-Operator [24]; in der einfachsten Form wird je ein einfach besetztes Orbital pro Atom betrachtet:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,k,\sigma} t_{ik} c_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\sigma} n_{i,-\sigma}. \quad (2.1)$$

Der erste Summand beschreibt das Hüpfen von Elektronen vom Platz k auf den Platz i , wobei die Hüpfamplitude t_{ik} zwischen nächsten Nachbarn normalerweise am stärksten ist. Der zweite Summand beschreibt die Energieerhöhung durch die Coulomb-Abstoßung auf doppelt besetzten Plätzen.

Im Grundzustand sind die Elektronen lokalisiert, an jedem Atom befindet sich eines. Auf diese Art führt das Hubbard-Modell tatsächlich vom Bandmodell, aus dem es abgeleitet werden kann [24], zu einer lokalisierten Beschreibung. Die mittlere Energie des Bandes ist $T_0 = t_{ii}$, die Bandbreite ist $W = 2t_{ik}$.

Unteres und oberes Hubbard-Band

In einem System von N Atomen mit N Elektronen und endlicher Gitterkonstante bevorzugen die Spins an benachbarten Atomen die antiparallele Ausrichtung, d. h. der Grundzustand ist antiferromagnetisch (siehe Abschnitt 2.2.2). Nun soll ein weiteres Elektron mit gegebenem Spinzustand hinzugefügt werden; das geht nur an denjenigen

Plätzen ($N/2$ an der Zahl), an denen das bereits vorhandene Elektron den entgegengesetzten Spin hat. In einem atomaren Bild hat das zusätzliche Elektron die Energie $T_0 + U$. Durch die Wechselwirkung aller $N/2$ möglichen Endzustände, beschrieben durch den Hüpfterm in Gleichung (2.1), bildet sich ein Band mit Schwerpunkt bei $T_0 + U$ aus (UHB), ebenso bildet der Anfangszustand bei T_0 ein Band (LHB); hierbei handelt es sich nicht um gewöhnliche Bänder in einem Einteilchenbild. Solange die Bandbreiten W kleiner sind als die Trennung U der Bandschwerpunkte, bleibt eine Energielücke zwischen den beiden Bändern bestehen; diese schließt sich erst bei ausreichend breiten Bändern (siehe Abbildung 2.3).

Mott'scher Metall-Isolator-Übergang

In einigen Systemen kommt es als Funktion der Gitterkonstante (abhängig von Temperatur, Druck oder chemischem Druck) zu einem abrupten Anstieg der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen; anschaulich lässt sich das durch den Überlapp von LHB und UHB bei einer kritischen Bandbreite (die mit den Bindungslängen verknüpft ist) verstehen. Den Mechanismus kann man sich folgendermaßen vorstellen: Wird im isolierenden antiferromagnetischen Grundzustand des Hubbard-Modells ein Elektron von einem Gitterplatz an einen anderen bewegt, so bedeutet das die Erzeugung eines Lochs im LHB und eines Elektrons im UHB, die zusammen ein Exziton bilden (siehe Abschnitt 2.1.4). Weitere (im Fall eines Bandüberlapps vorhandene) bewegliche Elektronen können die Coulomb-Wechselwirkung abschirmen und die Bindungsenergie des Exzitons abschwächen, das dadurch selbst in zwei bewegliche Ladungsträger zerfallen kann. Dieser Mechanismus wirkt selbstverstärkend und führt dazu, dass bei genügend hoher Ladungsträgerkonzentration die Abschirmlänge kleiner als die Bindungslänge der Exzitonen (welche in der Größenordnung des Bohr'schen Radius liegt) wird und metallische Leitfähigkeit eintritt.

2.2.2 Zusammenhang mit dem t - J -Modell

Der antiferromagnetische Grundzustand ergibt sich im Ein-Band-Hubbard-Modell (siehe Abschnitt 2.2.1) durch Berechnung der Energieeigenwerte. Die Rechnung ist am einfachsten mit einem Cluster aus nur zwei Atomen [26]: Der energetisch am tiefsten liegende Zustand ist ein Singulett; er ist durch eine Energielücke mit dem Wert

$$\delta = \frac{U}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{16t^2}{U^2}} \right) \stackrel{t \ll U}{\approx} -\frac{4t^2}{U} \quad (2.2)$$

vom Triplett-Zustand getrennt. Dabei ist t ein Transferintegral mit einer ähnlichen Bedeutung wie t_{ik} in (2.1), und die letzte Näherung gilt im Fall starker Korrelationen.

Diese Energielücke zwischen Singulett- und Triplett kann durch eine effektive Heisenberg-Wechselwirkung zwischen den beiden betrachteten Atomen mit dem Operator $-\delta (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{1}{4})$ beschrieben werden [26]. Diesen Hamiltonian kann man nun auf

ein größeres System von Atomen ausdehnen, das in erster Näherung als Ansammlung unabhängiger Paare von Spins beschrieben werden kann (t - J -Modell):

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -2J \sum_{i>j} \left(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \frac{1}{4} \right) \\ J &= -\frac{2t^2}{U}.\end{aligned}\tag{2.3}$$

Für ein System von Atomen mit je einem Valenzelektron pro Gitterplatz ist der Hubbard-Hamilton-Operator im Grenzfall starker Korrelationen also äquivalent zu einem Heisenberg-Hamiltonian mit antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung [26].

2.2.3 Drei-Band-Hubbard-Modell

Der Hamilton-Operator (2.1) ist prinzipiell für die Beschreibung von Korrelationseffekten an den TM-Atomen in Übergangsmetalloxiden geeignet. Die Anwendung des Ein-Band-Modells setzt voraus, dass zusätzliche Freiheitsgrade, wie sie etwa durch den Sauerstoff verursacht werden, vernachlässigt werden können. Bei den in dieser Arbeit u. a. behandelten Hochtemperatursupraleitern (HTSLn) handelt es sich aber im undotierten Zustand um Ladungstransfer-Isolatoren, bei denen das O- $2p$ -Valenzband zwischen dem LHB und dem UHB des einfach besetzten Cu- $3d_{x^2-y^2}$ -Bandes liegt. Die energetisch am tiefsten liegenden Anregungen geschehen also vom O- $2p$ -Valenzband ins UHB. Des Weiteren erfolgt die Dotierung mit Löchern in O- $2p$ -artige Zustände. Eine adäquate Beschreibung der CuO₂-Ebenen der HTSL muss also weitere Freiheitsgrade in das Hubbard-Modell einbeziehen [3, 27, 28] (mindestens Folgendes):

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= E_d \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + E_p \sum_{l,\sigma} p_{l\sigma}^\dagger p_{l\sigma} + \\ &+ t_{pd} \sum_{i,l,\sigma} (d_{i\sigma}^\dagger p_{l\sigma} + p_{l\sigma}^\dagger d_{i\sigma}) + t_{pp} \sum_{l,m,\sigma} (p_{l\sigma}^\dagger p_{m\sigma} + p_{m\sigma}^\dagger p_{l\sigma}) + \\ &+ U_{dd} \sum_i d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} + U_{pp} \sum_l p_{l\sigma}^\dagger p_{l\sigma} p_{l,-\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} + \\ &+ U_{pd} \sum_{i,l,\sigma,\sigma'} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} p_{l\sigma'}^\dagger p_{l\sigma'}.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Dabei bezeichnen $d_{i\sigma}$ und $p_{l\sigma}$ Vernichtungsoperatoren für Ladungsträger mit Spin σ in d - bzw. p -Orbitalen am Platz i bzw. l ; ihre hermitesch Konjugierten sind die entsprechenden Erzeugungsoperatoren. E_d und E_p sind demzufolge die Energien eines Ladungsträgers in einem TM- d - bzw. O- $2p$ -Orbital. Die Hüpfmatrixelemente t_{pd} und t_{pp} beschreiben den Überlapp der TM- d - mit den O- $2p$ -Orbitalen bzw. den Überlapp benachbarter O- $2p$ -Orbitale; der Überlapp zwischen benachbarten d -Orbitalen kann vernachlässigt werden, weswegen in Gleichung (2.4) kein Term $t_{dd} \sum_{i,j,\sigma} (d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + H.c.)$ auftritt. Die Terme proportional zu U_{dd} , U_{pp} und U_{pd} berücksichtigen die Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen im gleichen TM- d -Orbital, im gleichen O- $2p$ -Orbital bzw. zwischen benachbarten TM- d - und O- $2p$ -Orbitalen. Die Summen mit den Platzindizes

(i, l) werden über TM–O-Paare nächster Nachbarn, die Summe mit den Platzindizes (l, m) wird über O–O-Paare übernächster Nachbarn ausgeführt.

Dieses Drei-Band-Hubbard-Modell kann Hüpfprozesse zwischen zwei d -Orbitalen ($d^n d^n \leftrightarrow d^{n+1} d^{n-1}$) und den Ladungstransfer von einem Sauerstoff- an einen TM-Platz ($d^n 2p^6 \leftrightarrow d^{n+1} 2p^5 = d^{n+1} \underline{L}$) beschreiben (\underline{L} bezeichnet einen Lochzustand am Liganden). In einem ionischen Bild sind die Energiedifferenzen zwischen dem jeweils links stehenden Grundzustand und dem rechts stehenden angeregten Zustand die Korrelationsenergie U am TM-Platz bzw. die Ladungstransferenergie Δ ; sie sind gegeben durch [29]

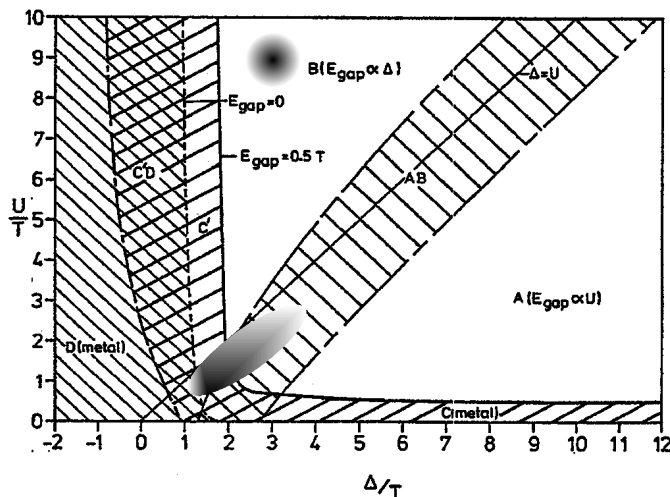
$$\begin{aligned} U &= E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \\ \Delta &= E(d^{n+1} \underline{L}) - E(d^n). \end{aligned} \quad (2.5)$$

In dieser Definition von U sind neben der Coulomb-Wechselwirkung auch die Polarisierung der Umgebung, die Abschirmung und die Spinkonfiguration enthalten.

2.2.4 Klassifizierung von Übergangsmetalloxiden

Die Übergangsmetalloxide (und verwandten nichtoxidischen Verbindungen) lassen sich entsprechend des Verhältnisses von Hubbard- U , Ladungstransferenergie Δ und Bandbreite (bestimmt durch die Hybridisierungs-Wechselwirkung T) in verschiedene Substanzklassen anhand des Zaanen-Sawatzky-Allen(ZSA)-Diagramms [29] einteilen (siehe Abbildung 2.5):

Abbildung 2.5: Zaanen-Sawatzky-Allen(ZSA)-Diagramm zur Klassifizierung von Übergangsmetalloxiden aus Ref. [29]. Zusätzlich eingezeichnet sind die wahrscheinlichen Bereiche für die undotierten HTSL (schattierter Kreis) [29, 30, 31, 32, 33, 34] und für $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr}, \text{La})_x \text{RuO}_4$ (schattierte Ellipse). Für die Ruthenate ist Δ unbekannt, seine Größenordnung kann aber für das d -Band-Metall $\text{Sr}_2 \text{RuO}_4$ anhand von U/T abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 6.1.2).



- (A) Mott-Hubbard-Isolatoren ($\Delta > U > T$): Die Energielücke ist proportional zu U ; sowohl Löcher als auch Elektronen befinden sich in d -Bändern und haben dementsprechend eine hohe effektive Masse. (Beispiel: V_2O_3)
- (B) Ladungstransfer-Isolatoren ($U > \Delta > T$): Die Energielücke ist proportional zur Ladungstransferenergie Δ (und proportional zur Elektronegativität des Anions); die Löcher im Anionenband sind leicht, die Elektronen in den d -Bändern schwer. (Beispiele: CuO, HTSL)
- (AB) Übergangsregion ($U \approx \Delta$): Die $(n - 1)$ -Elektronen-Zustände sind gebunden; die Löcher haben eine mittelgroße Masse, die Elektronen sind schwer. (Beispiel: NiO)
- (C) d -Band-Metalle ($U < \Delta$ und $U < T$): Sowohl Elektronen als auch Löcher sind schwer. (Beispiel: Hochtemperaturphase von V_2O_3)
- (D) p -artige Metalle ($\Delta < T$ und fast immer $U > \Delta$): Die Ladungsträger sind leichte Löcher im Anionenband. (Beispiel: CuS).
- (CD+C'D) Gemischtvalente Metalle ($\Delta \approx T$ und häufig $U > \Delta$): In diesem Bereich finden starke Valenzfluktuationen statt, da die Zustände d^n , $d^{n+1}\underline{L}$, $d^n\underline{L}$ und d^{n+1} alle ein nicht vernachlässigbares Gewicht in der Nähe von E_F haben. In der Region C'D ist die berechnete Energielücke negativ; dieses unphysikalische Resultat könnte seinen Ursprung darin haben, dass in diesem Bereich eine ungleichmäßige Ladungsverteilung im Grundzustand eine niedrigere Energie als eine gleichmäßige Ladungsverteilung hat [29].

2.2.5 Berücksichtigung der Cu- $3d$ -O- $2p$ -Hybridisierung in den Hochtemperatursupraleitern: Das Zhang-Rice-Singulett

Die Hochtemperatursupraleiter (HTSL) sind Übergangsmetalloxide, in denen CuO_2 -Ebenen die elektronischen und magnetischen Eigenschaften bestimmen. Im undotierten Fall haben die Cu^{2+} -Ionen eine $3d^9$ -Konfiguration und damit je ein intrinsisches Loch. Die Cu-O-Koordinationspolyeder (Pyramiden oder Oktaeder) sind elongiert (Jahn-Teller-Verzerrung), so dass das halbbesetzte Band antibindenden Cu- $3d_{x^2-y^2}$ -O- $2p_{x,y}$ - σ -Charakter aufweist. Starke Korrelationseffekte ($U \approx 9$ eV [29, 30, 31, 32, 33, 34]) führen dazu, dass das Cu- $3d_{x^2-y^2}$ -O- $2p_{x,y}$ - σ -Band vollständig in ein LHB und ein UHB mit einer großen Energielücke aufspaltet. Die intrinsischen Löcher des Cu^{2+} sind daher lokalisiert, und die CuO_2 -Ebenen der undotierten HTSL ordnen antiferromagnetisch. Wie oben besprochen sind die undotierten HTSL Ladungstransfer-Isolatoren ($\Delta \approx 3$ eV [30, 32]); bei Dotierung gehen die Löcher also bevorzugt in die O- $2p$ -artigen Zustände und bilden in der Regel keinen Cu^{3+} -Zustand ($3d^8$ ist energetisch ungünstiger als $3d^9\underline{L}$). Die Löcher am Kupfer, die Löcher am Sauerstoff und ihre Wechselwirkung werden im Drei-Band-Hubbard-Modell (siehe Abschnitt 2.2.3) behandelt.

Zhang und Rice konnten zeigen, dass die Cu-O-Hybridisierung dazu führt, dass ein dotiertes Loch auf die vier Sauerstoffatome einer CuO_4 -Plakette⁷ verteilt wird und

⁷Die CuO_4 -Plakette ist der Baustein der CuO_2 -Ebene; jedes Cu-Atom hat in der Ebene vier Sauerstoffatome in quadratisch planarer Konfiguration als nächste Nachbarn.

einen Singulett-Zustand mit dem intrinsischen Loch am Kupfer bildet [35]. Dieses sogenannte Zhang-Rice(ZR)-Singulett ist itinerant im Gitter der Cu^{2+} -Ionen und kann wie ein Loch in einem Ein-Band-Hubbard-Modell, das nur die Kupferplätze enthält, beschrieben werden. Ein ZR-Singulett hat keine magnetische Wechselwirkung mit Cu- $3d$ -Löchern.

2.3 Dotierungsverhalten von Übergangsmetalloxiden

2.3.1 Modellvorstellung zur Dotierung korrelierter Systeme

In einem Halbleiter (z. B. Silizium) mit einem gefüllten Valenz- und einem leeren Leitungsband geschieht Dotierung durch lokalisierte Störstellen, die als Elektronenakzeptoren bzw. -donatoren wirken und ein Loch im Valenzband bzw. ein Elektron im Leitungsband erzeugen. Das spektrale Gewicht für die Entfernung bzw. Hinzufügung von Elektronen in Spektroskopieexperimenten (z. B. Photoemission bzw. Röntgenabsorption) aus dem Valenz- bzw. in das Leitungsband ist proportional zur Zahl der besetzten bzw. unbesetzten Zustände. In korrelierten Systemen treten zusätzliche Effekte, z. B. Transfer spektralen Gewichts auf.

Um den wesentlichen Unterschied im Dotierungsverhalten korrelierter Isolatoren gegenüber klassischen Halbleitern zu erkennen, betrachtet man wieder das Modell der linearen Kette von N Wasserstoffatomen (siehe Abschnitt 2.2.1), die weit genug voneinander entfernt sind, um ein Mott-Hubbard-Isolator zu sein [33]. Jedes Atom besitzt ein Elektron; das LHB ist daher vollständig gefüllt und das UHB ist leer, d. h. das spektrale Gewicht für Elektronenentfernung und für Elektronenaddition entspricht jeweils N Zuständen. Nun wird ein Loch in diese Kette dotiert, d. h. ein Elektron entfernt. Es gibt nun $N - 1$ einfach besetzte Plätze und damit $N - 1$ verschiedene Möglichkeiten, ein Elektron aus dem LHB zu entfernen oder das UHB zu besetzen; die spektralen Gewichte für die Elektronenentfernung aus dem LHB und für die Elektronenaddition in das UHB haben entsprechend der Lochdotierung abgenommen. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, ein Elektron in dem vollständig unbesetzten Orbital hinzuzufügen, nämlich mit positiver oder negativer Spinquantenzahl. Das Fermi-Niveau befindet sich dadurch im LHB, das jetzt auch spektrales Gewicht für Elektronenaddition enthält, und zwar entsprechend zwei Zuständen pro dotiertem Loch. Es hat also ein Transfer von spektralem Gewicht für Elektronenaddition aus dem UHB (Skala hoher Energien, einige eV) ins LHB (Skala niedriger Energien, direkt an E_F) stattgefunden [33]. Der Fall einer Elektronendotierung kann analog behandelt werden, dabei ergibt sich ein Transfer spektralen Gewichts vom LHB ans UHB.

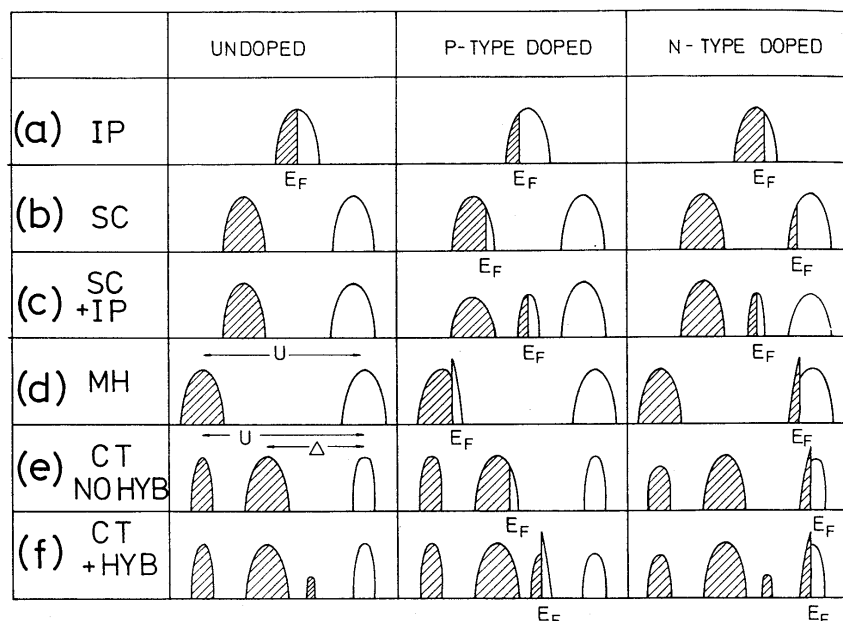
2.3.2 Übersicht über das Dotierungsverhalten verschiedener Typen von Übergangsmetalloxiden

Die ursprünglichen Ideen zum Dotierungsverhalten von Mott-Hubbard- und von Ladungstransfer-Isolatoren stammen von Eskes *et al.* [33]. Fink *et al.* [36] haben das Dotierungsverhalten für verschiedene Typen isolierender Übergangsmetalloxide mit Schwerpunkt auf den HTSLn vergleichend dargestellt.

Die wesentlichen Aspekte des Dotierungsverhaltens sollen anhand von Abbildung 2.6 besprochen werden: sie skizziert sowohl den undotierten Fall (linke Spalte) als auch die Fälle von Lochdotierung (mittlere Spalte) oder Elektronendotierung (rechte Spalte).

Dotierungsatome sind Störstellen und stellen Streuzentren für die Ladungsträger dar. Die erste Zeile (a) behandelt ein halbgefülltes Band, wie es sich für unabhängige Teilchen in einer LDA-Bandstrukturrechnung ergibt. Solange die Störung durch die Dotierungsatome klein ist, wird bei Loch- bzw. Elektronendotierung das Fermi-Niveau

Abbildung 2.6: Übersicht aus Ref. [36] über das Dotierungsverhalten von Metallen, Halbleitern und korrelierten Übergangsmetalloxiden ausgehend von halber Füllung (undotiert, links) zu Lochdotierung (Mitte) bzw. Elektronendotierung (rechts). Reihe (a) beschreibt ein Modell unabhängiger Teilchen, wie es in LDA-Bandstrukturrechnungen behandelt wird, (b) behandelt den klassischen Halbleiter mit geringem Streuquerschnitt der Dotierungsatome und (c) den Fall mit starkem „Impurity“-Potential, das E_F an den Dotierungszuständen „pinnt“. In den Reihen (d) bis (f) werden drei korrelierte Systeme behandelt, nämlich der Mott-Hubbard-Isolator (d) sowie der Ladungstransfer-Isolator ohne (e) und mit (f) Hybridisierung zwischen TM- d - und O- $2p$ -Valenzzuständen. Das spektrale Gewicht für die Elektronenentfernung ist schattiert, dasjenige für die Elektronenaddition ist weiß eingezeichnet; im Fall nichtkorrelierter Systeme (a) bis (c) entspricht es den Einteilchen-Zustandsdichten.



innerhalb dieses Bandes zu geringeren bzw. höheren Energien verschoben, die spektralen Gewichte ändern sich entsprechend der Anzahl der dotierten Ladungsträger.

In Zeile (b) wird der klassische Halbleiter betrachtet. Er hat im undotierten Fall ein gefülltes Valenz- und ein leeres Leitungsband. Solange der Streuquerschnitt der Dotierungsatome nicht zu groß ist, wird sich das Fermi-Niveau bei Loch- bzw. Elektronendotierung in das Valenz- bzw. Leitungsband bewegen. Die spektralen Gewichte ändern sich entsprechend der Dotierung x .

Im Spezialfall (c) wird angenommen, dass die Streupotentiale der Dotierungsatome („Impurity“-Potentiale) so groß sind, dass E_F an den (lokalisierten) Akzeptor- bzw. Donatorzuständen zwischen Valenz- und Leitungsband „gepinnt“ wird. Dotierung mit Löchern bzw. Elektronen bewirkt dann eine entsprechende Abnahme des spektralen Gewichts von Valenz- bzw. Leitungsband, ohne dass sich die Lage von E_F ändert.

Das Bild ändert sich grundlegend beim Übergang auf die korrelierten Isolatoren (Mott-Hubbard- und Ladungstransfer-Isolatoren) – die spektralen Gewichte in Abbildung 2.6 (d) bis (f) repräsentieren dann keine klassischen Zustandsdichten unabhängiger Teilchen mehr.

Beim Mott-Hubbard-Isolator (d) führt im undotierten Fall die starke Korrelation dazu, dass das halbbesetzte Band in ein LHB und ein UHB aufspaltet (siehe Abschnitt 2.2.1). Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erläutert, wird bei Dotierung mit Löchern bzw. Elektronen (Konzentration x) das Fermi-Niveau ins LHB bzw. ins UHB bewegt. Die Erzeugung von Löchern bzw. das Hinzufügen von Elektronen führt dazu, dass manche Plätze gar nicht bzw. doppelt besetzt sind (Konzentration x). An diesen Plätzen muss zur Hinzufügung bzw. Entfernung von Elektronen U nicht aufgebracht werden, so dass das zugehörige spektrale Gewicht direkt an E_F erscheint; da es für jeden dieser Plätze wegen der Spinquantenzahl je zwei Möglichkeiten zur Hinzufügung bzw. Entfernung von Elektronen gibt, wird das entsprechende spektrale Gewicht um $2x$ anwachsen, während es im UHB bzw. LHB normal um x abnimmt. Es gibt also einen Transfer spektralen Gewichts von der Skala hoher Energien (einige eV) auf die Skala niedriger Energien (direkt an E_F). Der Mott-Hubbard-Isolator verhält sich symmetrisch bezüglich Loch- oder Elektronendotierung, solange die Abweichung von der Halbfüllung gering bleibt. Im Ladungstransfer-Isolator (e) befindet sich das O-2p-Valenzband zwischen dem LHB und dem UHB. Im hypothetischen Fall von vernachlässigbarer Hybridisierung zwischen den TM- d - und den O-2p-Zuständen und bei vernachlässigbarer Korrelation im O-2p-Valenzband führt eine Lochdotierung dazu, dass sich das Fermi-Niveau im O-2p-Valenzband befindet, in dem sich die Löcher wie in einem Halbleiter bewegen können. Ladungsträgerkonzentration und spektrales Gewicht verändern sich mit x , es gibt keinen Transfer spektralen Gewichts vom UHB ins O-2p-Valenzband. Bei Elektronendotierung jedoch fallen die Korrelationseffekte am Kupfer ins Gewicht und es kommt wie beim Mott-Hubbard-Isolator zu einem Transfer spektralen Gewichts vom LHB ans UHB (Abnahme am LHB mit x , Zunahme am UHB mit $2x$). Im Ladungstransfer-Isolator ohne Hybridisierung gibt es also eine fundamentale Asymmetrie zwischen Loch- und Elektronendotierung.

Durch Hybridisierung zwischen den TM- d - und den O- $2p$ -Zuständen im Ladungstransfer-Isolator (f) wird dem Valenzband TM- d -Charakter und dem UHB O- $2p$ -Charakter beigemischt; es kann sogar zur Ausbildung weiterer Zustände zwischen Valenzband und UHB kommen. Das Modell des Ladungstransfer-Isolators mit Hybridisierung wird dadurch auf ein effektives Mott-Hubbard-Modell (mit geringeren Anregungsenergien) abgebildet. Bei Lochdotierung gibt es jetzt einen Transfer spektralen Gewichts vom UHB an die Oberkante der O- $2p$ -artigen Valenzzustände (z. B. ZR-Singulett in den HTSLn), wobei das spektrale Gewicht für Elektronenaddition an E_F durch αx mit $1 \leq \alpha \leq 2$ je nach Stärke der Hybridisierung gegeben ist. Des Weiteren ist α abhängig vom Grad der Dotierung; bei kleinem x ist $\alpha \approx 2$, und je größer x wird, desto dichter ist α bei 1 [33]. Bei dem ZR-Singulett der HTSL ist $\alpha > 1$, so dass dessen spektrales Gewicht für Elektronenadditionsspektroskopie (z. B. NEXAFS) deutlich stärker ansteigt als dasjenige des UHB abnimmt. Bei Elektronendotierung ist das spektrale Gewicht an der Unterkante des UHB auch bei Berücksichtigung der Hybridisierung überwiegend Cu- $3d$ -artig und der Transfer spektralen Gewichts findet zwischen dem LHB und dem UHB statt.

Kapitel 3

Röntgenabsorptionsspektroskopie

3.1 Grundlegende Betrachtungen

3.1.1 Einleitende Bemerkungen

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) werden Elektronen aus Zuständen mit Bindungsenergien $\gtrsim 100$ eV durch Absorption eines Röntgenquants in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie (E_F) angeregt. Gemessen wird der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ als Funktion der Energie der eingestrahlten Photonen. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wird in zwei Bereiche eingeteilt: den Nahkantenbereich (NEXAFS) zwischen 0 und ca. 50 eV oberhalb der Absorptionsschwelle und den darüber liegenden Bereich des EXAFS. Im Nahkantenbereich erhält man aus $\mu(E)$ Informationen über die unbesetzte elektronische Bandstruktur oder über den Oxidationszustand des absorbierenden Atoms und die Grundzustandssymmetrie seiner lokalen Umgebung (siehe Abschnitte 3.1.3 und 3.1.6); der EXAFS-Bereich hingegen gibt Aufschluss über die Koordinationszahl des absorbierenden Atoms und die Abstände zu seinen nächsten und übernächsten Nachbaratomen [37, 38].

In diesem Abschnitt wird zunächst der Unterschied zwischen NEXAFS und EXAFS etwas genauer behandelt, danach werden der Anregungsvorgang und die Zerfallskanäle inklusive der Zeitdauern der beteiligten Prozesse qualitativ beschrieben. In den nächsten Abschnitten folgt eine einfache Betrachtung des Hamilton-Operators, des Übergangsmatrixelements und der Dipolauswahlregeln der Röntgenabsorption. Den Abschluss bilden Ausblicke auf Vielteilcheneffekte, die in der hier geschilderten einfachsten Theorie nicht enthalten sind.

EXAFS und NEXAFS

Der Unterschied zwischen EXAFS und NEXAFS ist im energieabhängigen Streuverhalten des „Photoelektrons“ begründet (siehe Abbildung 3.1). Wenn die Energie $\hbar\omega$ des einfallenden Photons die Schwellenenergie E_0 eines speziellen Rumpfniveaus über-

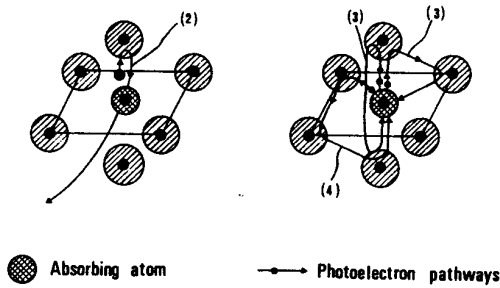


Abbildung 3.1: Skizze zum Einfach- bzw. Mehrfachstreuverhalten im EXAFS- (links) bzw. NEXAFS-Bereich (rechts) aus Ref. [40].

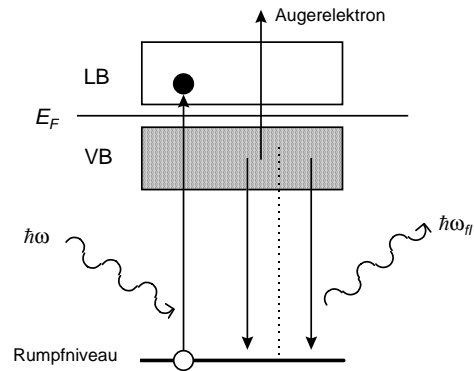
schreitet, kann es absorbiert werden und ein (virtuelles) „Photoelektron“ mit der Energie $\hbar\omega - E_0$ erzeugen. Es hat den Impuls $\hbar k = \sqrt{2m^*(\hbar\omega - E_0)}$, wodurch ihm eine Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m^*(\hbar\omega - E_0)}}$ zukommt (m^* ist die effektive Masse). Im EXAFS-Bereich dominiert die Vorwärtsstreuung, so dass für die theoretische Analyse die Annahme eines einzelnen Rückstreuvorgangs pro Photoelektron gerechtfertigt ist;¹ die Interferenz der auslaufenden Welle des Photoelektrons mit seiner Rückstreuwelle gibt Informationen über die Richtung und die Abstände der Streuzentren (nächste und übernächste Nachbaratome) vom angeregten Atom [37, 38, 39]. Im NEXAFS-Bereich ist die Situation komplizierter. Wenn intra-atomare Korrelationseffekte durch die Ausbildung von Bändern (Valenz- und Leitungsbänder) dominiert werden und wenn die Erzeugung von Exzitonen vernachlässigt werden kann, befindet sich das Photoelektron in einem delokalisierten Zustand, bei dem Vielfachstreuung an den Atomen der Umgebung dominiert [38, 39, 40]. Diese geht mit einer Modifikation der Wellenfunktion des Photoelektrons einher und gibt wichtige Informationen über die Bandstruktur. Durch aufwändige Analysen lassen sich aus dem NEXAFS-Bereich eines XAS-Spektrums auch strukturelle Informationen über Bindungswinkel oder Multi-Atom-Korrelationen gewinnen [38]. Die Relation zwischen der Wellenlänge des Photoelektrons und dem interatomaren Abstand hängt mit dem Streuverhalten zusammen: im NEXAFS-Bereich ist λ größer als der interatomare Abstand, im EXAFS-Bereich kleiner.

Besonders im weichen Röntgenbereich (zwischen 200 und 1200 eV) weisen NEXAFS-Spektren scharfe und i. d. R. intensive Strukturen auf; im harten Röntgenbereich ist die Lebensdauererweiterung so groß, dass die Spektren „ausschmieren“. Der EXAFS-Bereich eines Spektrums zeichnet sich durch breite Modulationen mit geringer Amplitude des ansonsten mit steigender Energie monoton abfallenden Absorptionskoeffizienten aus. Dieser Bereich klingt im weichen Röntgenbereich zu schnell ab, um gut auswertbare Spektren zu ergeben, so dass EXAFS normalerweise im harten Röntgenbereich (z. B. an den K -Kanten der Übergangsmetalle) durchgeführt wird.²

¹Genaue theoretische Beschreibungen von EXAFS erfordern die Berücksichtigung von Mehrfachstreuung [39].

²Für eine gute Analyse benötigt man Wellenzahlen bis zur Größe von mindestens 10 \AA^{-1} , d. h. der EXAFS-Bereich muss sich über mindestens 380 eV erstrecken.

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Absorption eines Röntgenquants durch ein Elektron in einem Rumpfniveau und des anschließenden strahlungslosen oder strahlenden Zerfalls des Rumpfloches.



Anregung, Lebensdauern und Zerfallskanäle

Abbildung 3.2 skizziert die wesentlichen Prozesse bei der NEXAFS-Spektroskopie. Ein Röntgenquant bekannter Energie $\hbar\omega$, die größer als die Schwellenenergie E_0 ist, trifft auf die Probe und regt ein Elektron aus einem Rumpfniveau in einen unbesetzten Zustand des Leitungsbandes (LB) an; das Loch im Rumpfniveau wird durch ein Elektron aus dem Valenzband (VB) wieder aufgefüllt, der Übergang kann strahlungslos durch Aussendung eines Auger-Elektrons oder strahlend durch Emission eines Fluoreszenzphotons mit Energie $\hbar\omega_{fl}$ geschehen. Die Fluoreszenzeffizienz und die Augereffizienz [41] geben die Wahrscheinlichkeiten für den strahlenden und den strahlungslosen Zerfall an; dadurch ist die Zahl der emittierten Fluoreszenzphotonen und Augerelektronen proportional zur Zahl der angeregten Rumpfelektronen. Die Anzahl angeregter Rumpfelektronen ist durch die Übergangsrate (siehe Abschnitt 3.1.3) gemäß Fermis Goldener Regel bestimmt und proportional zum Absorptionskoeffizienten. Dadurch ist der Nachweis der Augerelektronen oder der Fluoreszenzphotonen ebenso geeignet zur Messung des Absorptionskoeffizienten wie die direkte Messung der Transmission (siehe auch Abschnitt 3.2.4).

Falls sich die Potentiale des Rumpflochs während der Lebensdauer des angeregten Elektrons ändern, kann das erhebliche Einflüsse auf das Übergangsmatrixelement haben; deshalb ist eine Abschätzung der typischen Zeitskalen bei einem NEXAFS-Experiment nötig. Sie sind [42]:

für den Anregungsprozess: 10^{-17} bis 10^{-18} s;

für die Lebensdauer τ des Rumpflochs: 10^{-14} bis 10^{-15} s;

für die Lebensdauer eines Kontinuum-Zustands: 10^{-16} bis 10^{-17} s.

D. h. die Anregung ist ein senkrechter Übergang im Sinne des Franck-Condon-Prinzips, und ein angeregtes Elektron in einem ungebundenen Zustand zerfällt erheblich schneller als das Rumpfloch, so dass es sich in einem konstanten Potential befindet. Die Lebensdauer eines gebundenen angeregten Zustands ist erheblich länger als alle anderen hier aufgeführten Zeitspannen.

Aufgrund der Unschärferelation erfahren die Strukturen in den Spektren eine lorentzartige Lebensdauererweiterung ($\Delta E = 2\Gamma = \hbar/\tau$); typische Werte für ΔE sind 0,2 eV an der O-1s-Kante und 0,6 eV an der Cu-2p-Kante [43].

3.1.2 Der Hamilton-Operator der Röntgenabsorption

Zur quantenmechanischen Beschreibung der Röntgenabsorption dient der Hamilton-Operator des Festkörpers in Anwesenheit eines äußeren elektromagnetischen Feldes. Die Behandlung ist semiklassisch in dem Sinne, dass die quantenmechanische Natur des Photons außer Acht gelassen und die übliche minimale Kopplung gewählt wird (das Vektorpotential koppelt an den Impulsoperator). Zusätzlich wird die Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem äußeren Magnetfeld betrachtet:

$$\mathcal{H} = \frac{[\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}]^2}{2m} + V(r) - g_s \frac{q}{2mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.1)$$

$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ ist der Impulsoperator, $V(r)$ das Potential des Festkörpers und \mathbf{A} das Vektorpotential des äußeren elektromagnetischen Feldes; m ist die Masse, q die Ladung, \mathbf{S} der Spinoperator und g_s der gyromagnetische Faktor des Elektrons. \mathbf{B} bezeichnet ein äußeres Magnetfeld, worin die oszillierende Magnetfeldkomponente des eingestrahlten Lichtfeldes enthalten ist. In der Coulomb-Eichung ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) ergibt sich aus (3.1):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (3.2)$$

mit dem ungestörten Anteil des Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \quad (3.3)$$

und dem Störhamiltonian

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{q}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - g_s \frac{q}{2mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{2mc^2} A^2. \quad (3.4)$$

Bei schwachen Feldern ($A^2 \ll \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$) kann der Term proportional zu A^2 in Gleichung (3.4) vernachlässigt werden. Die folgende Abschätzung zeigt, dass auch der zweite Summand in \mathcal{H}_1 vernachlässigt werden kann. Für den Eigenwert des Gesamtspinoperators gilt $S \approx \hbar$, und für den Eigenwert des Impulsoperators $p \approx \frac{\hbar}{a_{\text{Bohr}}}$ mit $a_{\text{Bohr}} = 0,5 \text{ \AA}$. Das Magnetfeld des Lichtfeldes kann aufgrund der Beziehung $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ zu $B \approx kA$ abgeschätzt werden. Bei Abwesenheit anderer äußerer Magnetfelder und bei den im Röntgenbereich vorliegenden Wellenlängen λ von einigen nm (langwelliger Grenzfall) gilt dann:

$$\frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}} \approx \frac{Ap}{\hbar k A} \approx \frac{\lambda}{a_{\text{Bohr}}} \gg 1. \quad (3.5)$$

Der Störhamiltonian aus Gleichung (3.4) lautet damit bei einem Ansatz ebener Wellen:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{i\hbar q}{mc} \cdot A \cdot \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot \nabla, \quad (3.6)$$

wobei \mathbf{e} ein Einheitsvektor in Polarisationsrichtung ist. Im hier zutreffenden langwelligeren Grenzfall kann eine Potenzreihenentwicklung des Exponentialfaktors in (3.6) bereits nach dem konstanten Term abgebrochen werden. Der Störhamiltonian ist also der bekannte Operator für elektrische Dipolübergänge:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{i\hbar q}{mc} \cdot A \cdot \mathbf{e} \cdot \nabla. \quad (3.7)$$

3.1.3 Das Übergangsmatrixelement

Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ ist proportional zur Übergangsrate, die durch Fermis Goldene Regel bestimmt ist:

$$\mu(\hbar\omega) \propto \sum_{f,i} |M_{f,i}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (3.8)$$

Das Matrixelement $M_{f,i} = \langle f | \mathcal{H}_1 | i \rangle$ wird mit dem Dipol-Hamiltonian (3.7) berechnet. Die Anfangs- und Endzustände sind Vielteilchen-Wellenfunktionen des Festkörpers; bei $T = 0$ ist $|i\rangle$ der ungestörte Grundzustand des Systems, die Endzustände $|f\rangle$ sind durch ein Loch in einem Rumpfniveau und ein angeregtes Elektron charakterisiert.

Man kann $|i\rangle$ und $|f\rangle$ durch Einteilchenzustände³ in nichtrelativistischer Näherung im lokalen Koordinatensystem des Atoms (τ) unter Verwendung eines Bandbildes für die Endzustände beschreiben [44]:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \Phi_{c,\tau,l_c,m_c}(\mathbf{r}) = R_{c,n_c,l_c}(r) \cdot Y_{l_c,m_c}(\theta, \phi) \\ |f\rangle &= \Psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}, \tau) = \sum_{l,m} a_{\tau,\mathbf{k},\lambda,l,m} \cdot R_{\tau,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi), \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei die Wellenfunktionen in Radialanteil $R(r)$ und Winkelanteil, beschrieben durch Kugelfunktionen $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, separiert wurden. Der Rumpfniveauzustand Φ_c ist durch seine Hauptquantenzahl n_c und seine Drehimpulsquantenzahlen l_c und m_c charakterisiert; der Blochzustand $\Psi_{\mathbf{k},\lambda}$ zum Wellenvektor \mathbf{k} und Bandindex λ hingegen besteht aus einer Überlagerung von Orbitalen mit unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen l und m , deren Gewichte durch die Blochkoeffizienten $a_{\tau,\mathbf{k},\lambda,l,m}$ gegeben sind. Die Summe über alle Endzustände in Formel (3.8) geht in eine Summe über alle Wellenvektoren und Bandindizes der unbesetzten Blochzustände über:

$$\mu(\hbar\omega) \propto \sum_{\mathbf{k},\lambda} |M_{f,i}|^2 \cdot \delta(\epsilon_{\mathbf{k},\lambda} - \epsilon_c - \hbar\omega) \cdot (1 - f(\epsilon_{\mathbf{k},\lambda})) \quad (3.10)$$

mit

$$M_{f,i} = \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k},\lambda}^*(\mathbf{r}, \tau) \cdot \mathcal{H}_1 \cdot \Phi_{c,\tau,l_c,m_c}(\mathbf{r}). \quad (3.11)$$

$\epsilon_{\mathbf{k},\lambda}$ ist die Energie des Blochzustandes, und ϵ_c ist die Energie des Rumpfniveaus. Die Fermi-Verteilungsfunktion $f(\epsilon_{\mathbf{k},\lambda})$ im Ausdruck (3.10) stellt sicher, dass nur unbesetzte Zustände bei der Summation berücksichtigt werden. Die Ausdehnung der Rumpfniveaus Φ_c ist auf die Umgebung des Atoms beschränkt. Das Rumpfelektron kann also nur in Blochzustände $\Psi_{\mathbf{k},\lambda}$ angeregt werden, deren beteiligte Wellenfunktionen einen ausreichenden Überlapp mit Φ_c haben, so dass der Übergang *lokal* in der Umgebung des betrachteten Atoms stattfindet [44].

³Abschirmung und andere durch die Störung verursachte Vielteilcheneffekte werden vernachlässigt [44].

Setzt man die Wellenfunktionen (3.9) in den Ausdruck (3.11) für das Übergangsmatrixelement ein, so erhält man [44]:

$$M_{f,i} = \sum_{l,m} a_{\tau,\mathbf{k},\lambda,l,m}^* \cdot M_{l_c,m_c,l,m} \quad (3.12)$$

mit

$$M_{l_c,m_c,l,m} = \int d\mathbf{r} Y_{l,m}^*(\theta, \phi) R_{\tau,l}^*(r) \cdot \mathcal{H}_1 \cdot R_{c,n_c,l_c}(r) Y_{l_c,m_c}(\theta, \phi). \quad (3.13)$$

Einsetzen des umgeschriebenen Matrixelements (3.12) in Gleichung (3.10) ergibt für den Absorptionskoeffizienten [44]:

$$\mu(\hbar\omega) \propto (1 - f(\epsilon_{\mathbf{k},\lambda})) \cdot \sum_{l,l',m,m'} M_{l_c,m_c,l',m'}^* M_{l_c,m_c,l,m} \cdot A_{l,m,l',m'}^{(\tau)}(\epsilon_c + \hbar\omega) \quad (3.14)$$

mit der Bloch'schen Spektralfunktion

$$A_{l,m,l',m'}^{(\tau)}(\epsilon_c + \hbar\omega) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} a_{\tau,\mathbf{k},\lambda,l,m}^* a_{\tau,\mathbf{k},\lambda,l',m'} \cdot \delta(\epsilon_c + \hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k},\lambda}), \quad (3.15)$$

deren Diagonalelemente ($l = l'$; $m = m'$) die *in Drehimpulskomponenten zerlegten lokalen partiellen Zustandsdichten* sind [44].

Das Bandstrukturbild ist für konkrete Berechnungen von NEXAFS-Spektren von Vorteil, und es beinhaltet viele physikalische Aspekte, die im anschaulicheren Hartree-Fock-Bild fehlen. Allerdings wird in letzterem der Aspekt der Lokalität besonders deutlich und die Herleitung der Dipolauswahlregeln (siehe Abschnitt 3.1.4) einfacher, weshalb hier die Röntgenabsorption auch noch im Hartree-Fock-Bild geschildert werden soll. In diesem werden $|i\rangle$ und $|f\rangle$ durch je ein antisymmetrisiertes Produkt (Slater-Determinanten) von Einteilchenwellenfunktionen beschrieben [3, 38]:

$$\begin{aligned} |i, \mathbf{k}\rangle &= \Phi_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}) \\ &= \sqrt{N!} \sum_P (-1)^P [\phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_{N-1}(\mathbf{r}_{N-1})] \\ |f, \mathbf{k}\rangle &= \Psi_f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_f) \\ &= \sqrt{N!} \sum_P (-1)^P [\psi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_{N-1}(\mathbf{r}_{N-1}) \psi_f(\mathbf{r}_f)]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

In der Notation der Wellenfunktionen in Gleichung (3.16) wurde bereits eingebaut, dass sich in diesem Bild die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustands nur in der Besetzung von zwei Einteilchenzuständen unterscheiden: im Einteilchen-Rump fzustand $|i\rangle = \phi_i$ ist ein Elektron entfernt und im Einteilchen-Endzustand $|f\rangle = \psi_f$ ist ein Elektron in Anwesenheit eines Rumpfloches hinzugefügt worden. P bezeichnet den Eigenwert des Permutationsoperators bei der Berechnung der Slater-Determinanten. Gleichung (3.8) für den Absorptionskoeffizienten modifiziert sich in diesem Fall zu [3]:

$$\mu(\hbar\omega) \propto \sum_{f,i} |M_{f,i}|^2 \cdot Z_{f,i}(\hbar\omega) \quad (3.17)$$

mit der kombinierten Zustandsdichte

$$Z_{f,i}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{\hbar\omega=E_f-E_i} \frac{df_\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}}[E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})]|}. \quad (3.18)$$

Da die Zustandsdichte des Anfangszustandes mit einer Deltafunktion genähert werden kann, reduziert sich die kombinierte Zustandsdichte zur Dichte der Endzustände. Das Matrixelement

$$\begin{aligned} M_{f,i} &= \langle f, \mathbf{k} | \mathcal{H}_1 | i, \mathbf{k} \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi_f^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_f) \cdot \mathcal{H}_1 \cdot \Phi_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

faktoriert durch Einsetzen der Slater-Determinanten aus Gleichung (3.16):

$$M_{f,i} = \langle f | \mathcal{H}_1 | i \rangle \sum_P (-1)^P [\langle 1 | i_1 \rangle \cdots \langle N-1 | i_{N-1} \rangle], \quad (3.20)$$

wobei Überlappintegrale von Einteilchen-Wellenfunktionen der „passiven“ Elektronen

$$\langle j | i_j \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}) \cdot \phi_{i_j}(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

und ein Einteilchen-Matrixelement $\langle f | \mathcal{H}_1 | i \rangle$ der am Übergang direkt beteiligten Zustände auftreten. In einem sehr lokalen Bild werden die Wellenfunktionen der „passiven“ Elektronen durch den Übergang und durch die Anwesenheit des Rumpflochs nicht beeinflusst, so dass die Überlappintegrale Kronecker-Symbole ergeben ($\langle j | i_j \rangle = \delta_{j,i_j}$) und das Matrixelement tatsächlich zu einem Einteilchen-Matrixelement wird:

$$M_{f,i} = \langle f | \mathcal{H}_1 | i \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \cdot \mathcal{H}_1 \cdot \phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.22)$$

Sowohl der Ansatz im Bandstrukturmodell als auch der Hartree-Fock-Ansatz kommen qualitativ zu der gleichen Aussage, dass NEXAFS die *lokale unbesetzte Endzustandsdichte*, gewichtet durch das Übergangsmatrixelement $M_{f,i}$ misst. Aufgrund der Lokalität können NEXAFS-Spektren in einem atomaren Bild interpretiert werden.

3.1.4 Auswahlregeln

Die bei der Röntgenabsorption gültigen Auswahlregeln lassen sich am einfachsten unter Verwendung des im Hartree-Fock-Ansatz hergeleiteten Übergangsmatrixelements (3.22) beschreiben [3, 38]. Dazu werden zur Notation des Polarisationsvektors \mathbf{e} in Gleichung (3.7) Kugelkoordinaten verwendet und man erhält:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \frac{i\hbar q}{mc} \cdot A \cdot \left[\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \right] \\ &= \frac{i\hbar q}{mc} \cdot A \cdot \left[\frac{1}{2} \sin \theta e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{1}{2} \sin \theta e^{-i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \right]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Ferner gilt

$$\begin{aligned}
Y_{1,1}(\nabla) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
Y_{1,-1}(\nabla) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
Y_{1,0}(\nabla) &= \frac{\partial}{\partial z}.
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Setzt man nun (3.23) in (3.22) ein und beachtet dabei (3.24), so erhält man für das Übergangsmatrixelement den folgenden Ausdruck [3, 38]:

$$M_{f,i} = \frac{4\pi i\hbar q}{3 mc} \cdot A \sum_{m=-1}^1 (-1)^m Y_{1,m}(\theta, \phi) \langle n_f L_f | Y_{1,-m}(\nabla) | n_i L_i \rangle, \tag{3.25}$$

wobei die Anfangs- und Endzustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ durch ihre Haupt- und Gesamtdrehimpulsquantenzahlen n_i und L_i bzw. n_f und L_f charakterisiert werden.

Das „bracket“ wird unter Verwendung des Wigner-Eckart-Theorems weiter ausgewertet [38], wozu es in Radial- und Winkelanteil aufgespalten wird. Zur Auswertung des Winkelanteils müssen die Drehimpulsquantenzahlen $(1, -m)$ und L_f des Differentialoperators bzw. des Endzustandes auf die Drehimpulsquantenzahlen L_i des Anfangszustandes projiziert werden, was auf die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle l_f m_f; 1, -m | l_i m_i \rangle$ führt. Der Radialteil wird mit den Vorfaktoren zu einem effektiven Matrixelement $\overline{M}_{f,i}$ zusammengefasst, so dass man für (3.25) folgenden Ausdruck erhält:

$$M_{f,i} = \overline{M}_{f,i} \sum_{m=-1}^1 (-1)^{m+l_f-l_i-m_f-m_i} Y_{1,m}(\theta, \phi) \langle l_f m_f; 1, -m | l_i m_i \rangle. \tag{3.26}$$

$\langle n_f p_x \mathcal{H}_1 n_i s \rangle$	$= -\overline{M}_{f,i} \sin \theta \cos \phi$
$\langle n_f p_y \mathcal{H}_1 n_i s \rangle$	$= -\overline{M}_{f,i} \sin \theta \sin \phi$
$\langle n_f p_z \mathcal{H}_1 n_i s \rangle$	$= -\overline{M}_{f,i} \cos \theta$
$\langle n_f d_{xy} \mathcal{H}_1 n_i p_x \rangle$	$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \overline{M}_{f,i} \sin \theta \sin \phi$
$\langle n_f d_{x^2-y^2} \mathcal{H}_1 n_i p_x \rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} \overline{M}_{f,i} \sin \theta \cos \phi$
$\langle n_f d_{xz} \mathcal{H}_1 n_i p_x \rangle$	$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \overline{M}_{f,i} \cos \theta$
$\langle n_f d_{3z^2-r^2} \mathcal{H}_1 n_i p_x \rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} \overline{M}_{f,i} \sin \theta \cos \phi$
$\langle n_f d_{xy} \mathcal{H}_1 n_i p_y \rangle$	$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \overline{M}_{f,i} \sin \theta \cos \phi$
$\langle n_f d_{x^2-y^2} \mathcal{H}_1 n_i p_y \rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} \overline{M}_{f,i} \sin \theta \sin \phi$
$\langle n_f d_{yz} \mathcal{H}_1 n_i p_y \rangle$	$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \overline{M}_{f,i} \cos \theta$
$\langle n_f d_{3z^2-r^2} \mathcal{H}_1 n_i p_y \rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} \overline{M}_{f,i} \sin \theta \sin \phi$
$\langle n_f d_{xz} \mathcal{H}_1 n_i p_z \rangle$	$= -\overline{M}_{f,i} \cos \theta \cos \phi$
$\langle n_f d_{yz} \mathcal{H}_1 n_i p_z \rangle$	$= -\overline{M}_{f,i} \sin \theta \sin \phi$
$\langle n_f d_{3z^2-r^2} \mathcal{H}_1 n_i p_z \rangle$	$= -\sqrt{\frac{2}{3}} \overline{M}_{f,i} \cos \theta$

Tabelle 3.1: Übergangsmatrixelemente für Dipolübergänge aus s - und p -Zuständen bei linear polarisiertem Licht [3, 38].

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten verschwinden nur dann nicht, wenn die Bedingungen $|l_f - l_i| = 0, \pm 1$ und $m_f = m_i + m$ erfüllt sind; da der Dipoloperator \mathcal{H}_1 im Ortsraum ungerade Parität besitzt, können nur Übergänge zwischen Zuständen ungleicher Parität im Ortsraum stattfinden; zusammengenommen ergeben sich die bekannten Dipolauswahlregeln

$$\begin{aligned} l_f &= l_i \pm 1 \\ m_f &= m_i + m \end{aligned} \tag{3.27}$$

Für linear polarisiertes Licht und Übergänge zwischen s - und p - bzw. zwischen p - und d -Zuständen ergeben sich aus Gleichung (3.26) die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Übergangsmatrixelemente.

Die Dipolauswahlregeln haben eine zentrale Bedeutung für polarisationsabhängige NEXAFS-Messungen; einkristalline Proben erlauben in diesem Fall die winkelaufgelöste Messung der unbesetzten elektronischen Struktur. Für Details der experimentellen Durchführung wird auf Abschnitt 3.2.5 verwiesen.

3.1.5 Effekte durch das Rumpfloch

Bis hierher wurden in der Beschreibung der Röntgenabsorption Auswirkungen des Rumpfloches vernachlässigt außer der Tatsache, dass die Wellenfunktionen des Endzustands in Anwesenheit des Potentials des Rumpfloches zu berechnen sind. Im einfachsten Fall kann das Rumpfloch wie eine Verunreinigung behandelt werden, die zu einer lokalen Relaxation der elektronischen Zustände in Reaktion auf das attraktive Potential des Rumpfloches führt; eine detailliertere Beschreibung berücksichtigt die Multiplett-Effekte, die es hervorruft [38, 45].⁴ Beides ergibt eine Verzerrung der Spektren, da die lokale Zustandsdichte modifiziert wird. Wenn die Energie der Störung größer als die Valenzbandbreite ist, insbesondere dann, wenn die Abschirmung wie in Isolatoren und Halbleitern nur schwach ist, kann es zu exzitonischen Effekten kommen, bei denen das angeregte Elektron sich in einem wasserstoffartigen gebundenen Zustand befindet (siehe Abschnitt 2.1.4 und Ref. [38]). Selbst in Metallen können „virtuelle“ Exzitonen auftreten, die zwar keine Bindungsenergie, aber eine nicht verschwindende Oszillatorstärke haben [38].

Exzitonische Effekte können in dieser Arbeit in den Cu- $2p$ -Spektren der untersuchten Hochtemperatursupraleiter gefunden werden (egal, ob im isolierenden oder im metallischen Zustand): Der Nahkantenbereich bildet in diesem Fall nicht das detaillierte Multiplett-Spektrum ab, sondern besteht aus einem sehr intensiven und strukturarmen Peak, in dem das gesamte spektrale Gewicht vereinigt ist; falls mehrere Peaks auftreten, so gehören sie zu unterschiedlichen formalen Valenzzuständen des Kupfers.

⁴Im Fall korrelierter Systeme haben das Potential des Rumpfloches und die Korrelationsenergie in etwa die gleiche Größe, aber gegensätzliche Auswirkungen in XAS; daher löschen sich ihre Effekte nahezu aus [45].

3.1.6 Multiplett-Effekte

Das Einteilchenbild zur Behandlung der Röntgenabsorption führt bei Systemen mit schmalen Bändern, bei denen Korrelationseffekte eine wichtige Rolle spielen, zu Schwierigkeiten [38]; dazu gehören Lanthanid- oder Übergangsmetalloxide und verwandte Verbindungen. In diesen Systemen muss die Konkurrenz zwischen den lokalisierenden Effekten der Korrelationen und den delokalisierenden Effekten der Hybridisierung berücksichtigt werden. Bandstruktur-Rechnungen werden in diesem Fall sehr kompliziert. In vielen korrelierten Systemen startet die theoretische Behandlung mit dem Hartree-Fock-Ansatz (siehe Abschnitt 3.1.3), wobei die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden muss [38, 45]; letztere führt zu Niveau-Aufspaltungen und erlaubten Übergängen zwischen diversen Subniveaus (Multipletts). Die Wechselwirkungen mit den umgebenden Atomen (Liganden) werden im Rahmen der Kristallfeldtheorie behandelt, das bedeutet eine Reduktion von isotroper Symmetrie (Gruppe O_3) auf die Symmetrie der lokalen Umgebung (z. B. oktaedrisch, O_h , oder tetragonal, D_{4h}); dabei wird als wesentlicher zusätzlicher Parameter die Energie der Kristallfeldaufspaltung ($10Dq$ im oktaedrischen Fall) eingeführt und durch Fits der berechneten an die experimentellen Spektren bestimmt [38, 45, 46]. Dies führt zu einer anderen Kopplung von Anregungskanälen als im Einteilchen-Fall und damit zu anderen Feinstrukturen in den Spektren [38]. Während für die $M_{4,5}$ -Kanten der Lanthanide die atomaren Multiplett-Rechnungen zur Beschreibung der experimentellen Spektren ausreichend sind, müssen bei den $L_{2,3}$ -Kanten der $3d$ -Übergangsmetalle Kristallfeld-Multiplett-Rechnungen angewendet werden [38]; häufig muss sogar noch ein Ladungstransfer zwischen Zentralatom und den Liganden berücksichtigt werden (Ladungstransfer-Multipletts).⁵ Für die $O-1s$ -Kanten der oxidischen Verbindungen sind jedoch Bandstrukturrechnungen die beste Wahl zur theoretischen Beschreibung der Spektren [45].

NEXAFS an schmalbandigen Systemen erlaubt also Rückschlüsse auf die Grundzustands-Konfiguration (Valenz, Spinzustand und Symmetrie) und auf den Grad der Hybridisierung zwischen lokalisierten und itineranten elektronischen Zuständen [38, 45]. Aufgrund der Empfindlichkeit der Spektren auf den Spin-Zustand des Zentralatoms kann mit zirkular polarisiertem Licht der magnetische Zirkulardichroismus im Bereich der Röntgenabsorption (XMCD) ausgemessen werden, woraus das gesamte magnetische Moment und seine Aufspaltung in den Bahndrehimpuls- und den Spin-Anteil bestimmt werden können.

⁵Endzustandseffekte können die Hüpfparameter t_{pd} und damit auch die Kristallfeldaufspaltung $10Dq$ sowie die Korrelationsenergie U_{dd} gegenüber dem Grundzustand verändern. Sie sind wichtig zur genauen Beschreibung der Spektren, ihre Behandlung beruht aber weitgehend auf empirischen Befunden [45].

3.2 Experimentelles

Jedes spektroskopische Experiment besteht aus drei wesentlichen Einheiten:

- (i) Die Strahlungsquelle zusammen mit der „Beleuchtungseinrichtung“ zur Erzeugung der gewünschten Elementaranregungen in der untersuchten Probe.
- (ii) Die (geeignet präparierte) Probe selbst.
- (iii) Eine Detektionseinrichtung zum direkten oder indirekten Nachweis der untersuchten Anregung.

Diese drei Einheiten sollen in diesem Abschnitt für ein typisches NEXAFS-Experiment beschrieben werden; in einigen Unterabschnitten wird außerdem auf spezielle Details dieser Arbeit eingegangen.

3.2.1 Auswahl der Strahlungsquelle

Die für NEXAFS-Experimente benötigte Röntgenstrahlung muss zur energieaufgelösten Messung des Absorptionskoeffizienten monochromatisch sein und gleichzeitig über ein breites Wellenlängenintervall variiert werden können. Folglich ist eine Röntgenquelle mit einem kontinuierlichem Spektrum und nachgeschaltetem Monochromator erforderlich.

Für NEXAFS-Experimente an Übergangsmetallverbindungen und Hochtemperatursupraleitern ist der sogenannte weiche Röntgenbereich mit Photonenenergien von ca. 200 eV bis ca. 1200 eV aus mehreren Gründen von besonderem Interesse: (a) In diesem Energiebereich liegen die *K*-Kanten der üblichen Ligandenatome aus der zweiten Periode (B, C, N, O, F) und die *L*- und *M*-Kanten der Übergangsmetalle (TM) und der Lanthaniden. Aus den entsprechenden Rumpfniveaus können Elektronen durch Dipolübergänge direkt in die an den chemischen Bindungen beteiligten „Orbitale“ angeregt werden (z. B. O $1s \rightarrow$ O $2p$ oder TM $2p \rightarrow$ TM $3d$), so dass die Symmetrie und die Dichte der (für viele physikalische Eigenschaften besonders wichtigen) unbesetzten Zustände knapp oberhalb E_F bestimmt werden können. Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, sind die *K*-Kanten der Liganden aus der zweiten Periode besonders geeignet, die unbesetzte Zustandsdichte in einem Bandstrukturbild zu untersuchen, und die *L*-Kanten der $3d$ -Übergangsmetalle eignen sich zur Untersuchung von Valenz und Grundzustandssymmetrie des TM-Ions [45, 46]. (b) Die Lebensdauererweiterungen der erwähnten Anregungen sind gering (ca. 0,1 bis 0,7 eV) [43], so dass die unbesetzte Zustandsdichte mit hoher Auflösung untersucht werden kann.⁶

Die zwei wichtigsten Arten von Röntgenquellen mit einem kontinuierlichen Spektrum im weichen Röntgenbereich sind Röntgenröhren (Bremsstrahlungsspektrum) und Synchrotrons. Da die spektrale Flussdichte (Anzahl der ausgesandten Photonen pro

⁶An den *K*-Kanten der $3d$ -Übergangsmetalle, die im harten Röntgenbereich bei einigen keV liegen, könnten die interessierenden Zustände nur durch „verbotene“ $1s \rightarrow 3d$ Übergänge mit entsprechend geringer Übergangswahrscheinlichkeit erreicht werden; darüberhinaus bewirkt die größere Lebensdauererweiterung ein Ausschmieren der Feinstruktur in den Spektren.

Sekunde, mm^2 Quellpunktgröße und 0,1% Bandbreite ($\Delta\lambda/\lambda = 10^{-3}$) des Bremsstrahlungsspektrums von Röntgenröhren um einige Größenordnungen zu niedrig für die Aufnahme von NEXAFS-Spektren mit ausreichendem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist, ist das Synchrotron praktisch die einzige Strahlungsquelle. Im Folgenden sollen einige wesentliche Aspekte von Synchrotronstrahlungsquellen besprochen werden; die Darstellung ist angelehnt an die Referenzen [47, 48, 49].

3.2.2 Synchrotronstrahlungsquellen

In Synchrotronstrahlungsquellen werden Elektronen auf relativistische Energien beschleunigt, wo sie dann in einem Speicherring auf horizontalen Bahnen zirkulieren. Der Speicherring besteht aus gekrümmten und geraden Abschnitten; in den gekrümmten Sektionen wird der Elektronenstrahl durch dipolare Ablenkmagnete (engl.: bending magnets) umgelenkt; in den geraden Sektionen zwischen zwei Ablenkmagneten befinden sich quadrupolare und sextupolare Magnete zur Fokussierung des Elektronenstrahls

Abbildung 3.3: Skizze eines typischen Speicherrings der zweiten Generation (BESSY I). Eingezeichnet sind die Ablenkmagnete, die quadrupolaren und sextupolaren Fokussiermagnete, die RF-Kavität zum Ausgleich des Energieverlusts, Strahlrohransätze und die Stelle, an der die Elektronen injiziert werden [47].

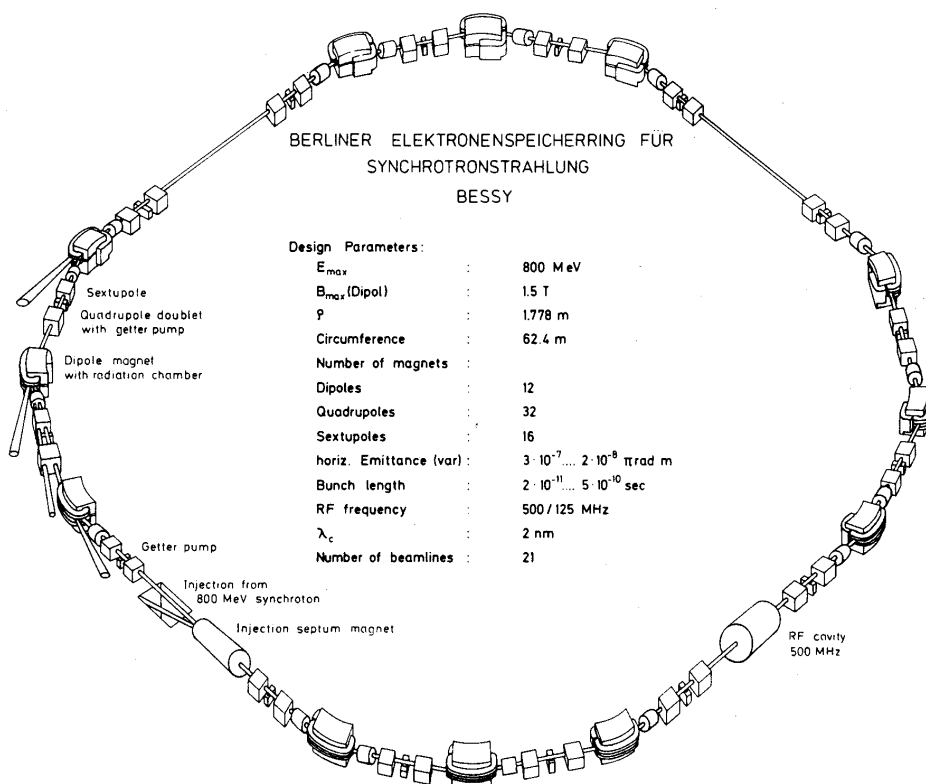
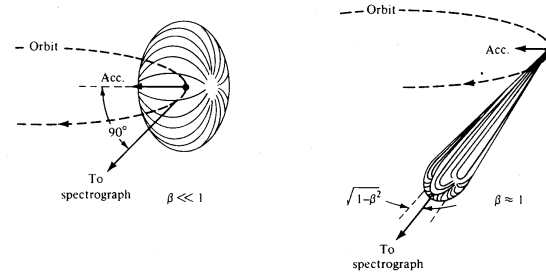


Abbildung 3.4: Abstrahlung einer auf einer Kreisbahn beschleunigten Ladung im klassischen Fall (links) und im ultrarelativistischen Fall der Synchrotronstrahlung (rechts) [47].



(siehe Abbildung 3.3). An den Ablenkmagneten wird nutzbare Synchrotronstrahlung erzeugt; zusätzlich befinden sich (vornehmlich) an Strahlungsquellen der dritten Generation in den geraden Abschnitten Wiggler und Undulatoren („insertion devices“), die besonders intensive bzw. besonders brillante Synchrotronstrahlung erzeugen. Die Abgabe von Synchrotronstrahlung bewirkt einen Energieverlust der Elektronen im Speicherring, der bei jedem Umlauf in einer Radiofrequenz (RF)-Kavität ausgeglichen werden muss. Diese befindet sich in einem geraden Segment des Speicherrings; große Speicherringe mit hoher Energie besitzen mehrere RF-Kavitäten. Das elektrische Feld ist dabei parallel zur Umlaufrichtung der Elektronen gerichtet, und seine Frequenz entspricht einem Vielfachen der Umlauffrequenz. Auf diese Weise wird der Energieverlust der Elektronen pro Umlauf ausgeglichen; gleichzeitig wird ihre Energie auf den Sollwert stabilisiert, denn die Phase des elektrischen Feldes in der Kavität ist so eingestellt, dass Elektronen mit der korrekten Energie keine Nettobeschleunigung erfahren, aber dass zu energiereiche bzw. zu energiearme Elektronen bedingt durch den Zeitpunkt ihres Eintreffens eine andere Phasenlage des Feldes erfahren und eine Abbremsung bzw. Nachbeschleunigung resultiert. Ein Nebeneffekt davon ist, dass die Elektronen im Speicherring kleine Pakete („bunches“) bilden, die dazu führen, dass die Synchrotronstrahlung in vielen kurzen „Blitzen“ abgegeben wird. Wenn sich nur ein „bunch“ im Speicherring befindet, werden zeitaufgelöste Experimente auf einer Skala einiger Nanosekunden möglich.

Essentiell für den Betrieb eines Speicherrings ist Ultrahochvakuum im Bereich von einigen 10^{-10} mbar, um eine lange Lebensdauer und eine hohe Stabilität des Strahls zu gewährleisten. Diese Anforderung gilt auch für diejenigen Teile der am Speicherring angesetzten Strahlrohre (siehe Abschnitt 3.2.3), die mit dem Speicherring ein gemeinsames Vakuumsystem bilden. Trotz UHV, Ausgleich des Energieverlusts bei jedem Umlauf und gut ausgelegten Ablenk- und Refokussiermagneten kommt es vor, dass Elektronen mit Restgas oder mit der Wand stoßen und dadurch dem Strahl verloren gehen. Eine intrinsische Begrenzung der Lebensdauer eines „bunches“ sind Stöße der Elektronen untereinander, die Impulscomponenten der transversalen Oszillationen in longitudinale Impulscomponenten transformieren können (Touschek-Effekt); wenn der longitudinale Impuls der Elektronen nach dem Stoß zu groß oder zu klein für eine erfolgreiche Energiestabilisierung in der RF-Kavität ist, gehen sie verloren [48]. Aus diesen Gründen muss der Strahl im Speicherring von Zeit zu Zeit aus einem parallel

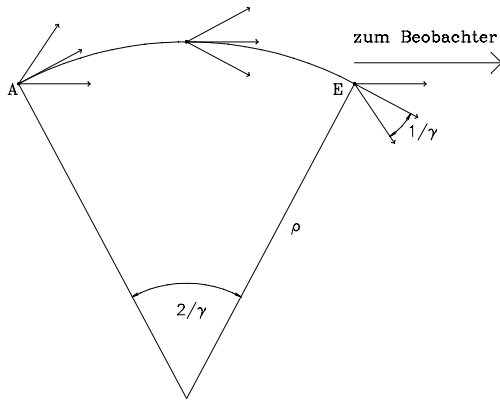


Abbildung 3.5: Skizze zur Berechnung der von einem stationären Beobachter gesehenen Dauer eines Lichtblitzes, der von einem Elektron im Speicherring stammt.

betriebenen Booster-Synchrotron aufgefrischt werden. Das Booster-Synchrotron erhält seinerseits die Elektronen aus einer Elektronenkanone mit anschließendem Linearbeschleuniger injiziert.

Die Erzeugung und die elementaren Eigenschaften von Synchrotronstrahlung lassen sich mit der Maxwell'schen Elektrodynamik beschreiben und verstehen. Jede beschleunigte Ladung strahlt elektromagnetische Wellen ab. Beim klassischen Hertz'schen Dipol hat die Strahlung eine Intensitätsverteilung proportional zu $\sin^2 \theta$, wobei θ den Winkel zwischen Beschleunigungsrichtung und Emissionsrichtung bezeichnet; der klassische Dipol strahlt also am stärksten senkrecht zur Beschleunigungsrichtung. Die Elektronen im Speicherring müssen aufgrund ihrer hohen Energie im ultrarelativistischen Grenzfall $\gamma \equiv \frac{E}{m_0 c^2} \gg 1$ behandelt werden (die Energie E liegt für typische Synchrotronstrahlungsquellen zwischen 0,8 und 6 GeV, während die Ruheenergie $m_0 c^2$ des Elektrons nur 511 keV beträgt). In diesem Fall führt die Lorentztransformation vom Bezugssystem des Elektrons, in dem die Strahlung die klassische Winkelverteilung hat, ins Bezugssystem des Beobachters zu einer starken Bündelung der Strahlung in eine Keule, die entlang des Impulsvektors des Elektrons gerichtet ist und deren halber Öffnungswinkel $1/\gamma$ beträgt (siehe Abbildung 3.4).⁷ Ein stationärer Beobachter empfängt die Strahlung, die das Elektron auf einem Bogen mit Winkel $2/\gamma$ abgibt (siehe Abbildung 3.5). Wenn das Kreisbahnsegment AE den Krümmungsradius ρ hat, benötigt das Elektron die Zeitspanne $\frac{2\rho}{\gamma\beta c}$, um die Strecke zu durchlaufen, wobei $\beta = \frac{v}{c} = \sqrt{1 - \frac{1}{\gamma^2}}$ ist (im ultrarelativistischen Grenzfall gilt $\beta \rightarrow 1$). Zur Berechnung der Dauer des vom Beobachter empfangenen Strahlungsblitzes ist folgendes zu beachten: die von A ausgesendete Strahlung muss die Kreissehne vom Anfangspunkt A zum Endpunkt E des betrachteten Segments durchlaufen, während die zuletzt ausgesendete Strahlung vom Endpunkt E des Kreisbogens direkt zum Beobachter gelangt; da die Sehne AE immer kürzer ist als der Bogen AE und da das Licht noch geringfügig schneller als die Elektronen ist, überholt die Strahlung in jedem Fall das Elektron, so dass die Behandlung der Ex-

⁷Der volle Öffnungswinkel $2/\gamma$ der „Strahlungskeule“ gilt exakt nur bei der kritischen Wellenlänge. Bei kleineren Wellenlängen wird die Keule noch enger, bei größeren Wellenlängen ist sie weiter ausgedehnt.

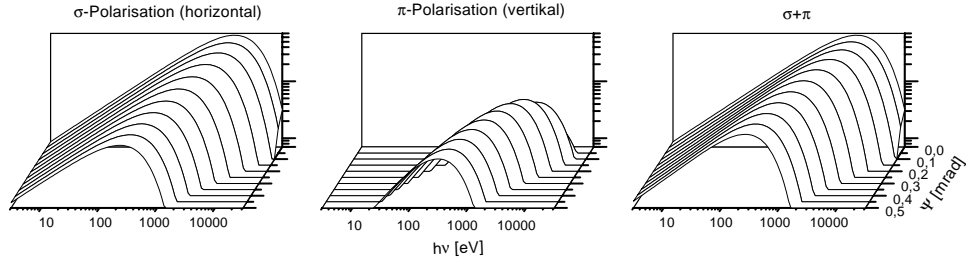


Abbildung 3.6: Intensitätsverteilung von Synchrotronstrahlung eines Ablenkmagneten in Abhängigkeit von ihrer Energie im Bereich von 30 eV bis 30 keV und von Ψ im Bereich von 0 bis 0,5 mrad für die horizontal polarisierte Komponente (links), die vertikal polarisierte Komponente (Mitte) und ihre Summe (rechts). Die logarithmische z-Achse gibt die Anzahl der Photonen pro Sekunde, mrad^2 und 0,1% Bandbreite im Bereich von $7 \cdot 10^{11}$ bis $7 \cdot 10^{13}$ an. Für die Berechnung wurden Parameter des Röntgenrings der NSLS angenommen ($E = 2,58$ GeV, Magnetfeld der Ablenkmagnete 1,22 T, entsprechend einer kritischen Energie von 5,4 keV), allerdings wurde der Strahlstrom mit 500 mA höher als im üblichen Betrieb angesetzt [50].

trepunkte den gesamten Bereich dazwischen einschließt. Der Beobachter empfängt den Lichtblitz also nicht während der gesamten Zeit, die das Elektron braucht, um den Kreisbogen AE zu durchlaufen, sondern nur während der Zeit $\frac{\rho}{c} \left[\frac{2}{\gamma\beta} - 2 \sin \frac{1}{\gamma} \right] \approx \frac{4\rho}{3c\gamma^3}$. Eine genauere Herleitung ergibt für die Zeitdauer des Lichtblitzes $\tau \approx \frac{2\rho}{3c\gamma^3}$.⁸ Gemäß der Fourier-Beziehung $\Delta\omega \cdot \Delta\tau = 1$ ist die Frequenzverteilung dieses Lichtblitzes durch ein kontinuierliches Spektrum mit der kritischen Frequenz $\omega_c \approx \frac{3c\gamma^3}{2\rho}$ gegeben; die Hälfte der Strahlungsleistung wird bei Frequenzen unterhalb ω_c abgestrahlt, die andere Hälfte oberhalb ω_c ; das Intensitätsmaximum wird (für $\Psi = 0$) bei ω_c erreicht (siehe Abbildung 3.6).

Die abgegebene Strahlung ist aus zwei linear polarisierten Anteilen zusammengesetzt, deren Polarisationsvektoren parallel und senkrecht zur Ebene des Speicherrings ausgerichtet sind; sie haben eine gegenseitige Phasenverschiebung von $\pi/2$, d. h. die Strahlung ist elliptisch polarisiert. In der Ebene des Speicherrings ($\Psi = 0$) ist die horizontale Komponente (σ) maximal und die vertikale Komponente (π) verschwindet, d. h. in der Ebene des Speicherrings ist die Strahlung vollständig linear polarisiert. Je größer der Winkel Ψ zwischen Beobachtungsrichtung und Elektronenbahn wird, desto größer wird der Anteil zirkularer Polarisation; allerdings nimmt die Intensität der Strahlung mit wachsendem Ψ aufgrund der engen Bündelung in Richtung des Elektronenimpulses ab (siehe Abbildung 3.6).

Die kritische Energie (siehe oben) bestimmt die spektrale Verteilung der abgegebenen Strahlung; sie hängt von der Betriebsenergie und der Größe des Speicherrings

⁸Der Experimentator sieht immer die Gesamtheit der Lichtblitze, die von allen Elektronen in einem „bunch“ abgegeben werden; da ein „bunch“ wenige cm lang ist, dauert ein typischer Lichtpuls ca. 100 ps.

ab. Das Design eines Speicherrings gibt also schon seinen hauptsächlichen Verwendungszweck zu erkennen: Speicherringe bei niedriger Energie eignen sich weniger gut zur Erzeugung harter Röntgenstrahlung und haben hauptsächlich Strahlrohre für den Weichröntgen-, Vakuum-UV-, und Infrarot-Bereich, während Speicherringe mit einer hohen Energie eher für Anwendungen im harten Röntgenbereich ausgelegt sind. Ein Beispiel hierfür ist die NSLS, die zwei Speicherringe (der zweiten Generation) hat: einen kleinen VUV-Ring bei 0,8 GeV und einen großen Röntgenring bei 2,5 GeV. Bei Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation wird zur Erhöhung der Strahlstabilität und der Lebensdauer grundsätzlich eine Energie von wenigen GeV gewählt, dennoch weisen sie aufgrund eines optimierten Designs eine höhere Brillanz im weichen Röntgenbereich auf als spezielle VUV-Quellen der zweiten Generation; ein Beispiel hierfür ist das SRRC.

3.2.3 Strahlrohre und der „Dragon“-Monochromator

Die Synchrotronstrahlung muss vom Ort ihrer Entstehung zum Ort der Probe geleitet werden, dabei muss sie in den allermeisten Fällen monochromatisiert und fokussiert werden. Dies geschieht durch die Strahlrohre, die innerhalb eines Vakuumsystems alle notwendigen optischen Komponenten beinhalten und gleichzeitig den bei UV- und Röntgenstrahlung erforderlichen Strahlenschutz bieten. Strahlrohre werden für spezielle experimentelle Anforderungen bezüglich Energiebereich und Abbildungseigenschaften konstruiert. Ihre wesentlichen Elemente sollen in diesem Abschnitt am Beispiel eines speziell für den weichen Röntgenbereich konstruierten Strahlrohres mit dem „Dragon“-Monochromator erläutert werden. Realisiert sind solche Strahlrohre z. B. an der NSLS (U4B)⁹ oder am SRRC (BL11A).

Die Konstruktion eines Monochromators für den weichen Röntgenbereich ist nicht einfach. (Doppel-) Kristallmonochromatoren, die im harten Röntgenbereich eingesetzt werden und die Wellenlängen durch Bragg-Reflexion an geeigneten Netzebenen separieren, haben zu kleine Gitterkonstanten für die verhältnismäßig großen Wellenlängen des weichen Röntgenbereichs und weisen außerdem eine zu hohe Absorption in diesem Energiebereich auf; organische oder anorganische Kristalle mit großen Gitterkonstanten halten die hohe Strahlenbelastung nicht aus [51]. Daher müssen optische Gitter mit hoher Liniendichte verwendet werden (eine optimale Kombination aus Gittereffizienz und Auflösung für den Energiebereich zwischen 400 eV und 1200 eV wird bei ca. 1200 Linien/mm erreicht). Die Reflektivitätseigenschaften der Platin- oder Goldschicht auf den Spiegeln und Gittern erfordern den Betrieb bei extrem streifenden Einfallswinkeln (ca. 2° bis 4° zwischen Strahl und Oberfläche). Diese Bedingung macht höchste Präzision in der Fertigung der optischen Komponenten, ihrer Positionierung und Verstellung notwendig, um Abbildungsfehler zu minimieren und die Transmission des Strahlrohres zu optimieren. Der Dragon-Monochromator [51, 52, 53] kombiniert einen hohen Photonenfluss mit einer hohen Energieauflösung ($E/\Delta E \approx 10^4$) und ar-

⁹Dort wurden die (meisten) NEXAFS-Experimente dieser Arbeit durchgeführt.

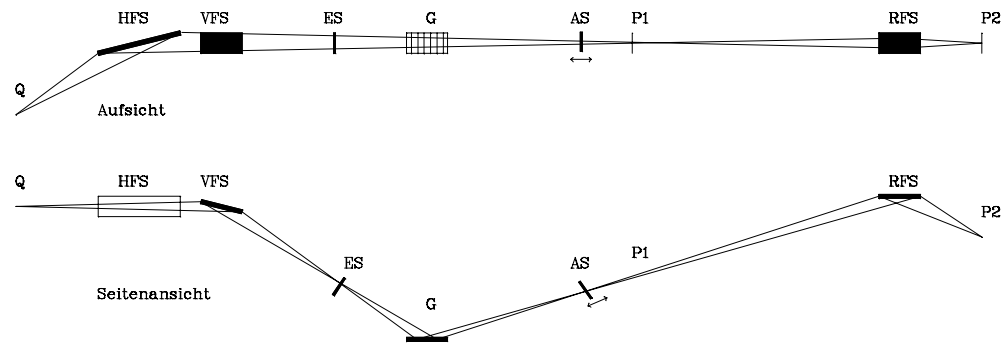


Abbildung 3.7: Schema eines Strahlrohrs mit Dragon-Monochromator (nach Ref. [53]). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Längen nicht maßstäblich und die Winkel stark übertrieben dargestellt.

beitet sehr zuverlässig; er kommt mit einer minimalen Anzahl optischer Komponenten zwischen Ein- und Austrittsspalt aus und es kommen nur sphärisch geformte fokussierende Elemente zum Einsatz, da diese mit der höchsten Präzision angefertigt werden können.

Anhand der Skizze in Abbildung 3.7 sollen der Strahlengang und die Funktionsweise eines Strahlrohrs mit Dragon-Monochromator erläutert werden. Die Synchrotronstrahlung hat ihren Quell„punkt“ (Q) in einem Ablenkmagneten und geht von dort in einem divergenten Strahlenbündel aus. Das Licht durchläuft zunächst ein Paar sphärischer Spiegel in der sogenannten Kirkpatrick-Baez-Anordnung zur Fokussierung; der erste ist der horizontale Fokussierspiegel (HFS) und bildet den Quellpunkt in der horizontalen Ebene auf den ersten Probenort (P1) ab, der zweite ist der vertikale Fokussierspiegel (VFS) und bildet den Quellpunkt in der vertikalen Ebene auf den Eintrittsspalt (ES) ab. Die Spiegel sind wegen der durch Strahlungsabsorption verursachten Wärmeentwicklung wassergekühlt. Der vertikale Fokussierspiegel ist höhenverstellbar, um über die Einstellung von Ψ die Polarisations-eigenschaften der Strahlung auszuwählen. Die vertikale Akzeptanz wird durch einen Spalt zwischen dem vertikalen Fokussierspiegel und dem Eintrittsspalt eingestellt, was zur Selektion des Polarisationsgrades dient (an U4B typischerweise 0,44 mrad bei $\Psi = 0$ für 97% lineare Polarisation). Die horizontale Akzeptanz wird durch einen Spalt direkt vor dem Gitter eingeschränkt, um das Gitter definiert auszuleuchten und Streulicht zu vermeiden. Hinter dem Eintrittsspalt, der zusammen mit dem Spalt zur Einstellung der vertikalen Akzeptanz die Strahlrichtung definiert, befindet sich das sphärische Gitter (G) des Monochromators, es beugt das Licht und fokussiert es gleichzeitig in vertikaler Richtung auf den Austrittsspalt (AS), der zur Selektion der gewünschten Wellenlänge aus dem gebeugten Spektrum dient. Das Gitter wird in positiv erster Ordnung und mit einem konstanten Winkel von 174° zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl betrieben; es wird zur Auswahl der Wellenlänge um eine horizontale Achse senkrecht zum Strahlengang gedreht. Zur Abdeckung eines möglichst breiten Wellenlängenbereichs dienen Gitter mit Lini-

endichten zwischen 300 und 1200 Linien/mm, die *in situ* gewechselt werden können. Der Fokuspunkt des Gitters ist wellenlängenabhängig: zur Optimierung der Energieauflösung muss der Austrittsspalt in die Nähe des vertikalen Fokus gefahren werden.¹⁰ Die Energieauflösung setzt sich aus Beiträgen des Gitters (Abbildungsfehler, Anzahl der ausgeleuchteten Linien), der vertikalen Akzeptanz, der Breite von Ein- und Austrittsspalt und der Abweichung der Position des Austrittsspalt von seiner optimalen Position zusammen. Die variablen Spalthöhen sollten so eingestellt werden, dass der Beitrag von Ein- und Austrittsspalt zur gesamten Energieauflösung gleich ist.¹¹ Eine Abweichung zwischen tatsächlicher und optimaler Position des Austrittsspalt ist bei NEXAFS-Messungen unkritisch, wenn seine Position für die Energien des eigentlich interessierenden Nahkantenbereichs in den Spektren optimiert und dort (zur Vermeidung von Intensitätsschwankungen) fixiert wird. Kurz hinter dem Austrittsspalt befindet sich der erste Probenort (P1), auf den der Quellpunkt durch den horizontalen Fokussierspiegel abgebildet wird. In vertikaler Richtung ist der Strahl an P1 nicht mehr fokussiert, deshalb darf die Distanz zwischen Austrittsspalt und Probenort nicht zu groß sein. Hinter dem ersten Probenort divergiert das Strahlenbündel; es wird durch einen toroidalen Refokussierspiegel (RFS) sowohl horizontal als auch vertikal auf den zweiten Probenort (P2) abgebildet. In der Praxis lässt sich am zweiten Probenort ein in beiden Dimensionen deutlich kleinerer Strahlfleck als am ersten Probenort erzielen (ca. $2 \cdot 1 \text{ mm}^2$ anstatt ca. $8 \cdot 3 \text{ mm}^2$); die Photonenflussdichte wird durch die Verringerung des Strahlquerschnitts weit stärker erhöht als sie durch die zusätzliche Reflexion am Refokussierspiegel herabgesetzt wird. Daher ist der zweite Probenort vorzuziehen, wenn kleine Strahlflecken für die Messungen erforderlich sind.

3.2.4 Detektionsmethoden

Zum Nachweis der Röntgenabsorption haben sich im Wesentlichen drei Detektionsmethoden etabliert (siehe dazu auch Abbildung 3.2):

- (i) Transmissionsmessung,
- (ii) Messung des „total electron yield“ (TEY) und
- (iii) Fluoreszenzdetektion (FY).

Während die Transmissionsmessung eine direkte Nachweismethode ist, sind TEY und FY indirekte Nachweismethoden. Im Folgenden sollen die einzelnen Methoden mit ihren Vor- und Nachteilen einander gegenübergestellt werden, wobei der Schwerpunkt auf der hier (fast ausschließlich) verwendeten Fluoreszenzdetektion liegt.

¹⁰Für die Energie, bei der der Austrittsspalt dem Gitter am nächsten steht (minimale Fokusposition), findet eine 1:1-Abbildung des Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt statt.

¹¹Dabei wird gleichzeitig die optimale Transmission eingestellt. In der Nähe der minimalen Fokusposition sind die Öffnungen von Ein- und Austrittsspalt nahezu gleich.

Transmissionsmessungen

Transmissionsmessungen liefern (im Prinzip) bei bekannter Probendicke d direkt den totalen Absorptionskoeffizienten der Probe bei der eingestrahlten Photonenenergie gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$I(E) = I_0(E) \cdot \exp[-\mu_T(E)d] \quad \Rightarrow \quad \mu_T(E) = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{I_0(E)}{I(E)}. \quad (3.28)$$

Zur Messung genügt eine Photodiode hinter der Probe und eine gleichzeitige Messung der einfallenden Strahlintensität $I_0(E)$. Abgesehen davon, dass das komplette (normalerweise strukturlose) Untergrundsignal entfernter Absorptionskanten mit aufgenommen wird, treten theoretisch keine weiteren Komplikationen auf. Um ein kräftig strukturiertes Signal zu erhalten, sollte die Probendicke eine Absorptionslänge nicht überschreiten ($\mu_T(E)d \lesssim 1$). Praktisch macht diese Bedingung Transmissionsmessungen im weichen Röntgenbereich nahezu unmöglich, denn bei den hier untersuchten Übergangsmetalloxiden beträgt die Absorptionslänge nur ca. 100 nm. Von der zu untersuchenden Probe müsste mit einem Ultramikrotom ein Dünnschnitt hergestellt werden (siehe Abschnitt 3.2.6). Dies ist zwar prinzipiell möglich, es lässt sich aber nicht vermeiden, dass die Dünnschnitte feine Risse bekommen, durch die das eingestrahlte Licht ungeschwächt hindurchtreten kann; die Absorptionskoeffizienten sind dann nicht mehr korrekt zu ermitteln. Außerdem weisen solche Dünnschnitte eine ziehharmonikaartige Struktur auf, die zu einer Mosaizität der Kristallstruktur von etwa 20° führt [54] und dadurch polarisationsabhängige Untersuchungen der unbesetzten elektronischen Struktur an einkristallinen Proben vereitelt. Im harten Röntgenbereich, in dem die Absorptionskoeffizienten deutlich kleiner sind, ist die Transmissionsmessung hingegen sehr gebräuchlich.

„Total electron yield“

Die Messung des TEY ist eine indirekte Nachweismethode der Röntgenabsorption. Sie beruht darauf, dass das bei der Absorption erzeugte Loch in einem Rumpfniveau strahlungslos unter Aussendung eines Auger-Elektrons rekombinieren kann (siehe Abschnitt 3.1.1). Die meisten Auger-Elektronen treten nicht ungestreut aus der Probe aus, sondern erzeugen durch inelastische Stöße mit anderen Elektronen im Kristall eine Lawine von Sekundärelektronen, die die Probe verlassen. Die Zahl der Auger-Elektronen ist gemäß der Augereffizienz [41] proportional zum Absorptionskoeffizienten, was näherungsweise auch für den TEY gilt [46]. Der Nachweis des TEY kann mittels Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron) oder über Messung des Nachladestroms auf die Probe erfolgen.

Die Vorteile des sehr gebräuchlichen TEY liegen darin, dass er experimentell einfach und preiswert zu realisieren ist und dass das Signal kaum verfälschenden Einflüssen unterliegt. Die Methode hat allerdings auch Nachteile. Zum einen muss die Probe ausreichend leitfähig sein: bei Isolatoren bildet sich eine ernstzunehmende Potentialdifferenz zwischen bestrahlten und unbestrahlten Teilen der Probe aus, was zu nicht

reproduzierbaren Intensitätsschwankungen und eventuell zu Energieverschiebungen der beobachteten Strukturen in den Spektren führt. Zum anderen beträgt die Informationstiefe bei Übergangsmetalloxiden und verwandten Verbindungen typischerweise nur 4 nm [46], so dass TEY den oberflächensensitiven Messmethoden zuzurechnen ist und eine entsprechende Oberflächenpräparation im Ultrahochvakuum direkt vor der Messung (insbesondere an der O-1s-Kante) erforderlich macht (siehe dazu auch Abschnitt 3.2.6). Ein dritter Nachteil von TEY ist, dass (wie der Name sagt) alle den Festkörper verlassenden Elektronen nachgewiesen werden, d. h. das gesamte Untergrundsignal von den anderen Absorptionskanten wird mit aufgenommen. Diese Verschlechterung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses wird aber durch die hohe Quantenausbeute zum Teil wieder aufgehoben und man erhält rauscharme Spektren i. d. R. in einer verhältnismäßig kurzen Zeit.

Eine aufwändigere „electron yield“-Variante ist der exklusive Nachweis der Augerelektronen (AEY), die eine definierte Energie haben, mit einem Elektronenenergieanalysator. Dieses Verfahren reduziert zwar den Untergrund und umgeht mögliche verfälschende Einflüsse einer eventuellen Energieabhängigkeit bei der Erzeugung der Sekundärelektronen, kann aber nur sehr geringe Zählraten aufweisen. AEY ist bei der NEXAFS-Spektroskopie nicht gebräuchlich; aufgrund seiner nochmals gesteigerten Oberflächenempfindlichkeit (Informationstiefe ca. 2 nm) gegenüber TEY wird AEY aber für beabsichtigt oberflächensensitive Experimente benötigt.

Fluoreszenzdetektion

Das Rumpfloch kann auch durch einen strahlenden Übergang unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons aufgefüllt werden. Die Zahl der Fluoreszenzphotonen ist gemäß der Fluoreszenzeffizienz [41] wie die Zahl der Auger-Elektronen proportional zum Absorptionskoeffizienten, wodurch sich FY zu einem indirekten Nachweis der Röntgenabsorption eignet. Es gibt verschiedene Betriebsarten der Fluoreszenzdetektion: entweder Verwendung eines positiv vorgespannten „multi channel plates“ mit einem negativ gepolten Gitter als Vorsatz zur Abstoßung von Ionen und Elektronen oder die Verwendung von Dioden ohne oder mit anschließender Analyseelektronik. In den ersten beiden Fällen tritt genauso wie bei der Transmission und beim TEY der volle Untergrund auf. Da die Quantenausbeuten im Fall von leichten und mittelschweren Elementen bei FY deutlich niedriger sind als bei TEY, ist auf eine untergrundarme Messung gesteigerter Wert zu legen. Die erreicht man durch die charakteristischen Fluoreszenzenenergien der Absorptionskanten in Verbindung mit einer energieaufgelösten Messung unter Verwendung spezieller Halbleiterdioden mit anschließenden Verstärkern und Diskriminatoren, wie weiter unten genauer erläutert wird.

Die Vorteile der Fluoreszenzdetektion sind die Untergrundarmut bei entsprechend aufwändigem Nachweisverfahren, wodurch FY zur Untersuchung verdünnter Proben besonders geeignet ist, und die gegenüber allen anderen Nachweisverfahren deutlich erhöhte Informationstiefe. Sie beträgt bei den hier untersuchten Materialien typischer-

weise zwischen 50 nm und knapp über 100 nm. Aufgrund dieser hohen Informationstiefe ist FY nicht mehr von einer atomar sauberen Oberfläche abhängig, so dass die Anforderungen an die Oberflächenpräparation geringer als bei TEY-Techniken sind (siehe Abschnitt 3.2.6). Dadurch werden richtungsabhängige Untersuchungen an schwer oder nur undefiniert spaltbaren Einkristallen, an dünnen Filmen etc. möglich. Ein Nachteil bei FY ist das Auftreten von Selbstabsorptionseffekten, die die Spektren verzerren und korrigiert werden müssen; dieses Problem und die Korrekturmöglichkeiten werden ausführlich in Abschnitt 3.3 behandelt.

Der Rest dieses Unterabschnitts behandelt Details der energieaufgelösten Fluoreszenzdetektion [55]; eine ausführlichere Darstellung befindet sich in Ref. [56].

Die Halbleiterdioden bestehen aus hochreinem Germanium (HPGe) oder aus mit Lithium gedriftetem Silizium (Si(Li)) mit einer breiten Zone extremer Ladungsträgerverarmung. Auf der Oberfläche jeder Diode ist eine dünne Elektrode aufgedampft,¹² die Unterseite der Diode bildet die zweite Elektrode; zwischen den leitfähigen Elektroden und der Verarmungszone befinden sich Diffusionsbarrieren zum Schutz der Verarmungszone. An die Elektroden wird eine Spannung von einigen hundert Volt angelegt, die die Ladungsträgerverarmung in der isolierenden Schicht (im Messbetrieb) stabilisiert.

Trifft nun ein hochenergetisches Photon (Energie $\hbar\omega$) auf die Diode, erzeugt es in der Verarmungszone ein Elektron-Loch-Paar, das durch die angelegte Spannung sofort zu den Elektroden „abgesaugt“ wird und normalerweise nicht rekombinieren kann; auf dem Weg zu den Elektroden erzeugt das Elektron-Loch-Paar durch inelastische Prozesse weitere Elektron-Loch-Paare und „thermalisiert“ sich dabei. Die mittlere Energie ($\bar{\epsilon}_{np}$) der schließlich nach vielen Kollisionen resultierenden Elektron-Loch-Paare beträgt bei HPGe 2,96 eV und bei Si(Li) 3,62 eV [56]. Sie ist größer als die Bandlücke, da während der Thermalisierung auch andere inelastische Prozesse als die Paarerzeugung stattfinden; das Material mit der breiteren Bandlücke hat aber auch das höhere $\bar{\epsilon}_{np}$. Die Zahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare (N) ist ein Maß für die Energie des eingefallenen Photons ($N = \frac{\hbar\nu}{\bar{\epsilon}_{np}}$).¹³ Da die Erzeugung der einzelnen Elektron-Loch-Paare pro Photon nicht völlig unkorreliert stattfindet, gehorcht ihre Verteilungsfunktion einer modifizierten Poisson-Statistik, bei der die Standardabweichung durch $\sigma = \sqrt{fN}$ mit dem Fano-Faktor f gegeben ist, der für HPGe und für Si(Li) 0,12 beträgt.

¹²Für Detektoren, die im weichen Röntgenbereich eingesetzt werden sollen, muss die obere Elektrode dünn genug sein, damit die Photonen ungestört in die Verarmungszone penetrieren können, und sie muss dick genug sein, um einen kleinen Widerstand zu haben, damit sie nicht unnötig zum Rauschen beiträgt.

¹³Zum Schutz der Dioden vor schwacher Lichteinstrahlung, die Elektron-Loch-Paare erzeugen kann und dadurch ein immenses Rauschen verursacht, wird häufig eine dünne Folie aus 150 bis 200 nm Aluminium auf ca. 100 nm Spezialkunststoff (Mylar) über dem Detektorkopf angebracht (sog. Fenster). Für Photonenenergien unterhalb 500 eV muss allerdings „fensterlos“ gemessen werden; in diesem Fall ist bei angelegter Hochspannung absolute Dunkelheit erforderlich.

Jedes einfallende Photon erzeugt also einen seiner Energie entsprechenden Ladungspuls (ca. 100 bis 350 Elektronen im Weichröntgenbereich), der von einem ladungsempfindlichen Vorverstärker in einen Spannungspuls umgewandelt wird. Das Ausgangssignal des Vorverstärkers ist aufgrund seiner integrierenden Eigenschaften treppenförmig und muss von Zeit zu Zeit bei Erreichen einer Maximalspannung auf Null zurückgesetzt werden. Das Auftreten einer Stufe in $U(t)$ ist ein Signal für das Auftreffen eines Photons, die Höhe der Stufe ist ein Maß für die Energie des Photons. Ein Hauptverstärker formt das stufenförmige Signal durch ein Bandpassfilter zu zeitlich aufeinanderfolgenden Spannungspulsen um;¹⁴ das Zurücksetzen des Vorverstärkers darf der Hauptverstärker nicht weiterverarbeiten. Die Pulsform kann durch geeignete Auslegung der Tiefpassglieder entweder dreieckig oder in Form einer Gauß-Funktion gestaltet werden, wobei die Erzeugung der Dreiecksfunktion zwar länger dauert, aber in der anschließenden Verarbeitung ein überproportional geringeres Rauschen als die Gauß-Funktion bietet.¹⁵ Die vom Hauptverstärker geformten Pulse können nun weiterverarbeitet werden.

Ein Einkanalanalysator (SCA) misst die Amplituden der Pulse und lässt nur solche Pulse zur Umwandlung in TTL-Pulse für einen angeschlossenen Zähler durch, deren Amplitude zwischen einer Minimal- und einer Maximalspannung liegt. Die Werte dieses „Fensters“ können von außen vorgegeben werden; da die Pulsamplitude der Photonenenergie entspricht, wird eine „energieaufgelöste“ (zumindest eine untergrundarme) Messung durch Ausblendung der Beiträge von entfernt liegenden Absorptionskanten möglich. Die Auflösung eines solchen Detektors beträgt je nach Pulsformungszeit ca. 100 eV bis 250 eV (typische Werte bei 2 μ s Pulsformungszeit sind 160 eV bis 180 eV),¹⁶ d. h. er kann Signale von Absorptionskanten trennen, deren Fluoreszenzenenergien um diesen Wert verschieden sind. Die verarbeiteten Pulse können (vor dem SCA) mit einem Vielkanalanalysator (MCA) aufgenommen und veranschaulicht werden; auf diese Weise kann man die Energieauflösung, sowie die Beiträge zum Untergrund vom Rauschen der Elektronik und von anderen Absorptionskanten feststellen. Typische mit einem MCA aufgenommene Spektren eines Fluoreszenzdetektors sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Die eigentlichen NEXAFS-Spektren erhält man durch schrittweises Durchstimmen der Anregungsenergie und Zählen der Pulse am Ausgang des SCA für einen festgesetzten Zeitraum für jeden Schritt.

¹⁴Im Bandpassfilter stellt der differenzierende Hochpassanteil fest, wann eine Stufe im Signal des Vorverstärkers auftritt, d. h. wann ein Photon gezählt worden ist; der integrierende Tiefpassanteil verarbeitet die Pulshöhe, d. h. die Energie des gezählten Photons. Die Eckfrequenzen des Hoch- und des Tiefpasses werden gleich gewählt, wodurch die Amplitude des Pulses zwar eingeschränkt, aber gleichzeitig das Rauschen minimiert wird.

¹⁵Je länger die Pulsformung dauert, desto besser wird die Auflösung und desto geringer wird die maximal mögliche Zählrate. Es besteht die Möglichkeit, zu dicht aufeinanderfolgende Pulse, die nicht korrekt getrennt werden können, von der weiteren Bearbeitung auszuschließen.

¹⁶Die intrinsische Auflösung der Diode im weichen Röntgenbereich beträgt ca. 30 eV bis 40 eV, der restliche Beitrag ist durch Rauschen der Elektronik verursacht. Das Gesamtauflösung entspricht ca. 20 Elektronen pro Puls.

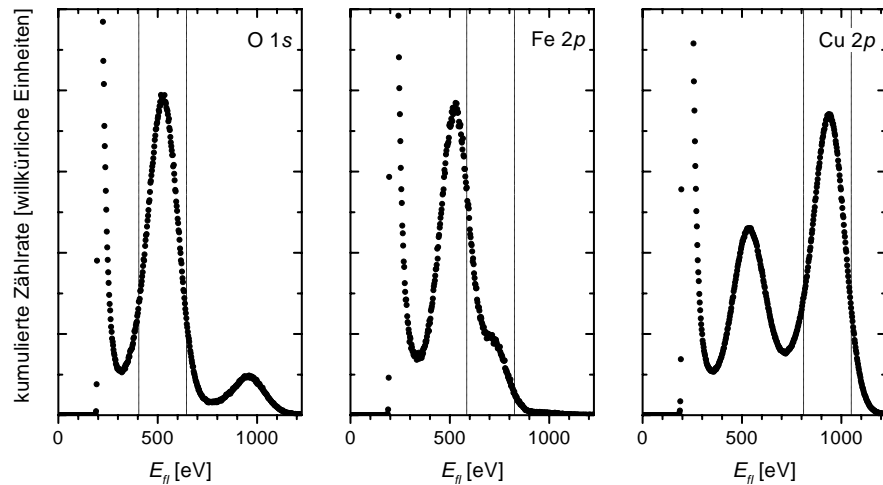


Abbildung 3.8: Typische Spektren der gesamten Fluoreszenzstrahlung, wie sie mit einem Halbleiterdetektor gemessen werden. Die Spektren wurden mit einem Vielkanalanalysator vor dem Diskriminatoreingang aufgenommen. Die angegebenen Absorptionskanten entsprechen den folgenden Anregungsenergieintervallen (die in ungleichen Schrittweiten durchgestimmt wurden): O 1s: 520 - 600 eV, Fe 2p: 695 - 770 eV, Cu 2p: 920 - 1010 eV. Bei den Proben handelt es sich um $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, im Fall des Fe-2p-Spektrums mit einer geringen Eisen-substitution auf 3% der Kupferplätze. Energetisch tiefer liegende Kanten werden immer mit angeregt, wie man im Fall von Fe 2p und Cu 2p leicht sieht (starkes Sauerstofffluoreszenzsignal). Das Kupferfluoreszenzsignal bei O 1s wird durch Licht in zweiter Beugungsordnung verursacht. Der starke Anstieg des Signals bei niedrigen „Fluoreszenzenergien“ ist durch die Elektronik verursacht. Die senkrechten gestrichelten Linien skizzieren die Grenzen des 240 eV breiten Diskriminatorfensters, das um die jeweilige Fluoreszenzenergie der untersuchten Absorptionskante gesetzt ist (O 1s: 525 eV, Fe 2p: 705 eV, Cu 2p: 930 eV). Für die Aufnahme der NEXAFS-Spektren wurden nur die Ereignisse, die in das Diskriminatorfenster fielen, zugelassen. Am Fe-2p-Spektrum sieht man deutlich, dass bei verdünnten Proben die energieaufgelöste Detektion besonders wichtig zur Verbesserung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses ist.

Für eine weitergehende energetische Auflösung des Fluoreszenzsignals, beispielsweise bei der Röntgenemissions-Spektroskopie (XES),¹⁷ ist ein Gittermonochromator zwischen Probe und Detektor nötig, der seinerseits natürlich einfach energieintegrierend ausgeführt sein kann.

¹⁷Die Fluoreszenzstrahlung ist keineswegs monochromatisch. Das Rumpfloch wird aus dem Valenzband durch einen strahlenden Übergang aufgefüllt; dies kann aus jedem Zustand des Valenzbandes erfolgen, solange die Dipolauswahlregeln nicht verletzt werden. Das XES-Spektrum liefert demzufolge ein Abbild der besetzten (partiellen) Zustandsdichte des Valenzbandes und hat daher eine Energieverteilung von einigen eV Breite. Abgesehen von der direkten Rekombination des Rumpfloches mit dem angeregten Elektron, deren Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Entfernung von E_F stark abnimmt, liegen alle beobachteten Fluoreszenzenergien des XES-Spektrums unterhalb der Schwellenenergie für die Absorption.

3.2.5 Experimentelle Details

In diesem Abschnitt soll noch auf einige wichtige Details der Experimente eingegangen werden.

Normierung auf die Intensität des Primärstrahls

Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist zeitlichen Schwankungen unterworfen, die im Wesentlichen durch die Abnahme des Strahlstroms zwischen zwei Injektionen und durch kleine Schwankungen der Elektronenumlaufbahn verursacht werden. Des Weiteren sind die Reflektivität und die Abbildungseigenschaften der Spiegel und die Effizienz des Gitters energieabhängig. Um die aufgenommenen Spektren von diesen Einflüssen zu befreien, muss nach dem letzten optischen Element im Strahlengang (kurz vor der Probe) die Intensität des einfallenden Strahls gemessen werden, ohne ihn dabei zu verfälschen oder zu sehr abzuschwächen. Normalerweise geschieht das mit einem isoliert aufgehängten feinmaschigen Netz aus dünnem Golddraht (ca. 80% Transmission), durch das der Strahl hindurchtreten muss; er wird dabei teilweise absorbiert, der gemessene Nachladestrom (TEY) ist ein Maß für die Intensität des Primärstrahls. Um die Absorptionseigenschaften des Netzes so strukturlos wie möglich zu erhalten (ansonsten ist das Signal zur Normierung ungeeignet), muss es von Zeit zu Zeit *in situ* frisch mit Gold bedampft werden. Es darf nicht zu nah an der Probe platziert sein, damit die aus dem Netz ausgelösten Elektronen die eigentliche Messung nicht verfälschen.

Kalibrierung der Energieskala

Zur Einstellung der gewünschten Wellenlänge muss das Gitter um eine horizontale Achse senkrecht zur Strahlrichtung gedreht werden (s. o.). Die relativen Änderungen des Winkels werden durch einen Schrittmotor sehr präzise eingestellt, allerdings ist ein „offset“, der langsamen zeitlichen Schwankungen geringer Amplitude unterliegt, unvermeidlich. Eine relative Kalibrierung der Energieskala für Spektren an der gleichen Absorptionskante, die zu verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden, ist möglich, wenn man bei jedem Spektrum den Nachladestrom (TEY) auf eine Referenzprobe simultan mitmisst. Diese wird an einer Stelle hinter dem Monochromator so in den Strahlengang eingebracht, dass sie nur einige Randstrahlen des Bündels absorbiert und dadurch die Intensität nur geringfügig oder (wenn diese Randstrahlen sowieso ausgeblendet werden) gar nicht verringert.

Bei der Auswertung der Spektren kann ein charakteristischer Peak der Referenzsubstanz immer an die gleiche Energieposition geschoben werden, wodurch man eine relative Kalibrierung der Energieskala erhält. Durch Vergleich mit EELS-Spektren ist sogar eine absolute Kalibrierung der NEXAFS-Spektren möglich [57]; die Genauigkeit bei diesem Verfahren entspricht etwa der Schrittweite, also hier ca. 0,1 eV. In dieser Arbeit wurde NiO als Referenzsubstanz verwendet, von dem EELS-Spektren sowohl von der O-1s- als auch von der Ni-2p-Kante vorliegen [58].

Bei den O-1s-Spektren ist eine absolute Kalibrierung der Energieskala mit großer Genauigkeit möglich; für die Cu-2p-Spektren ist die Ni-2p-Kante zu weit entfernt, um eine zuverlässige Kalibrierung zu ermöglichen, es bleiben noch kleine Energieverschiebungen bis zu 0,3 eV übrig. Die Fe-2p-Spektren können hingegen nur relativ kalibriert werden, da einige Randstrahlen offensichtlich den Edelstahlträger der NiO-Probe getroffen haben und so ein sehr schwaches Fe-2p-Signal im NiO-Spektrum erzeugt haben, dessen Qualität aber nicht für einen Fit an EELS-Daten ausreicht.

Größe des Strahlflecks

Es ist unbedingt darauf zu achten, dass der Strahlfleck nicht größer als die Probe ist und dass unter keinen Umständen Stellen neben der Probe vom Strahl getroffen werden. In den meisten Fällen sind die untersuchten Einkristalle so klein, dass der Strahl abgelenkt werden muss. Dies geschieht durch Schlitzblenden oder durch Kollimatoren, die in der Nähe eines Strahlfokus zwischen Austrittsspalt und erster Probenposition oder zwischen Refokussierspiegel und zweiter Probenposition (siehe Abbildung 3.7) in den Strahlengang eingeschoben werden. Die Blenden verengen das Strahlbündel, wodurch sowohl die Größe des Strahlflecks als auch die Intensität reduziert werden. Wenn die Blenden nicht nah genug an einem Fokuspunkt platziert sind, ändert sich die Größe des Strahlflecks am Probenort nur minimal, die Intensitätsabnahme ist jedoch gleich.

Weil an der zweiten Probenposition der Strahlfleck durch den Refokussierspiegel erheblich kleiner ist als an der ersten Probenposition und weil überwiegend kleine Proben mit wenigen mm² Fläche untersucht wurden, wurde die zweite Position bevorzugt.

Geometrische Verhältnisse und Detektionsmethode

Alle Spektren wurden simultan in Fluoreszenzdetektion und in TEY-Detektion mit einem Channeltron aufgenommen; zur Auswertung kamen fast ausschließlich die FY-Spektren. Beide Nachweisgeräte arbeiten selbstverständlich in Reflexionsgeometrie; das Channeltron sitzt meistens unterhalb des Strahlrohreintritts in die Experimentierkammer, der vierelementige Fluoreszenzdetektor befindet sich in derselben Ebene wie das Strahlrohr und schließt einen Winkel von 35° an der zweiten und von 45° an der ersten Probenposition mit dem Strahlrohr ein.

Probenhalter

Zu Beginn einer Messzeit wurden typischerweise zwischen 30 und 50 Proben auf einem speziell konstruierten Probenhalter [59] in die Experimentierkammer eingebracht, die danach abgepumpt und bei ca. 100-120 °C ausgeheizt wurde, um Ultrahochvakuum zu erreichen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da an dem Probenhalter aus mechanischen Gründen (s. u.) keine Kühl- oder Heizvorrichtung angebracht werden kann. Der Probenhalter kann durch einen Positioniertisch und einen z-Hub in drei senkrecht zueinander stehenden Richtungen (x, y, z) verschoben

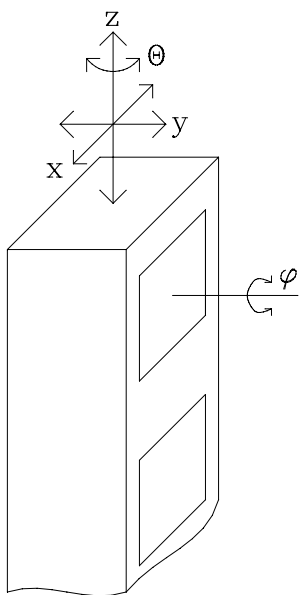


Abbildung 3.9: Prinzipskizze des verwendeten Probenhalters zur Verdeutlichung der fünffachen Verstellmöglichkeit in x , y , z , Θ und φ .

und durch eine Drehdurchführung um seine vertikale z -Achse (Winkel Θ) gedreht werden, so dass jede Probe auf dem Probenhalter unter dem gewünschten Einfallswinkel in den Strahl gebracht werden kann. Der Probenhalter mit rechteckigem Querschnitt hat vier Seitenflächen; auf zwei einander gegenüberliegenden Seiten befinden sich je 16 Kugellager, in die kleine Tellerchen mit Gewindestift eingeschraubt werden können. Durch einen Zahnstangenantrieb in der vertikalen Achse können die Probentellerchen um ihre Oberflächennormale gedreht werden (Winkel φ); die Betätigung des Zahnstangenantriebes erfolgt über eine Lineardurchführung mit Mikrometeruhr. Diese fünffache Manipulationsmöglichkeit (x , y , z , Θ , φ ; siehe Abbildung 3.9) erlaubt es, bei Einkristallen und epitaktischen dünnen Filmen mit bekannter Orientierung jede gewünschte Ausrichtung der Kristallachsen relativ zum raumfesten horizontal liegenden \mathbf{E} -Feld-Vektor der einfallenden Strahlung zu realisieren und damit winkelabhängige NEXAFS-Untersuchungen zu betreiben. Kristalle mit tetragonaler Struktur oder verzwilligte orthorhombische Kristalle zeigen nur eine ausgezeichnete Richtung bei polarisationsabhängigen NEXAFS-Messungen; Kristalle mit kubischer Struktur und polykristalline Proben erscheinen sogar isotrop. Bei diesen Proben kann bei passender Probenpräparation auf die φ -Rotation verzichtet werden, ohne Einschränkungen bei den winkelabhängigen Untersuchungsmöglichkeiten hinnehmen zu müssen. Deshalb können sie auch (mit einer Platinfolie als Unterlage) auf die verbleibenden Seiten des Probenhalters aufgeklebt werden. Die Positionierung der Proben und die notwendige Einschränkung der Strahlfleckgröße wurde durch fluoreszierendes Material zwischen den Proben auf dem Probenhalter und die Beobachtung mit einer CCD-Kamera [60] erleichtert; die endgültige Optimierung der Probenposition im Strahl erfolgte durch Maximierung der Zählrate bei der Energie eines für die Probe charakteristischen Absorptionsmaximums, bei der die Umgebung der Probe kein Signal liefert. Details zur Präparation der Proben werden in Abschnitt 3.2.6 erläutert.

Bei einer Messzeit wurden Proben untersucht, die das Ausheizen der Kammer aufgrund eines strukturellen Phasenübergangs erster Ordnung bei ca. 80 °C nicht überstanden hätten; sie wurden auf speziellen vergoldeten Kupferzylindern durch eine UHV-Schleuse in die Experimentierkammer eingeführt und in eine passend konstruierte und an den Probenhalter angeschraubte Aufnahmevorrichtung gehängt.

3.2.6 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden im Rahmen wissenschaftlicher Kollaborationen von unterschiedlichen Arbeitsgruppen bezogen. Es wurden je nach Themengebiet Einkristalle, polykristalline Proben oder dünne Filme verwendet. Genauere Angaben zur Art der Proben, ihrer Herstellung und ihrer Herkunft finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

Zur Vorbereitung der Messungen wurden die Proben auf Edelstahltellerchen mit $4 \cdot 4 \text{ mm}^2$ Fläche aufgeklebt, die platinert oder mit einer Platinfolie beklebt und mit einem M2-Gewinde zum Einschrauben in den Probenhalter versehen waren. Proben, bei denen keine Drehbarkeit um die Oberflächennormale erforderlich war, wurden unter Umständen auch auf einer „freien“ Seite des Probenhalters befestigt. Die Platinierung oder Vergoldung dient dazu, „Kontaminationen“ der Spektren bei einer versehentlichen Beleuchtung von Stellen neben der Probe zu vermeiden, wenn die Probengröße mit derjenigen des Strahlflecks vergleichbar ist. Als Klebstoff wurde ein elektrisch leitfähiger Epoxidkleber (Epotek H20E) verwendet, der im verarbeitungsfähigen Zustand die Konsistenz von weicher Butter hat und anschließend bei erhöhten Temperaturen für einige Zeit ausgehärtet wird (z. B. 90 Minuten bei 100 °C). Es muss darauf geachtet werden, dass die Proben möglichst vollflächig aufgeklebt sind, um das anschließende Schneiden mit dem Ultramikrotom (s. u.) risikoarm zu gestalten, und dass gleichzeitig kein Klebstoff unter den Proben hervorquillt, um „Kontaminationen“ der Spektren bei einer Beleuchtung von Stellen neben der Probe zu vermeiden. Bei den häufig vorkommenden Probendimensionen zwischen 1.1 bis 1.2 mm² ist es nur schwer möglich, alle Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen; gleichzeitig ist bei dieser Probengröße das untere Limit der Strahlfleckgröße erreicht, so dass auf eine besonders saubere Probenumgebung gesteigerter Wert zu legen ist. Bei sehr großen Proben von mehreren Millimetern Kantenlänge, insbesondere bei den dünnen Filmen mit typischen Abmessungen von 5.5 mm², kann auf die Platinunterlage verzichtet werden, da die Gefahr einer Beleuchtung des Probenhalters bei einer sorgfältigen Justage ausgeschlossen werden kann.

Die hier zum Nachweis der Röntgenabsorption verwendete Fluoreszenzdetektion ist aufgrund ihrer Informationstiefe unempfindlich auf Adsorbatschichten an der Oberfläche, weshalb die Oberflächen nicht unmittelbar vor der Messung im Ultrahochvakuum präpariert werden müssen (siehe Abschnitt 3.2.4). Es muss lediglich sichergestellt sein, dass die Probenoberflächen vor Einbringen der Proben in die UHV-Kammer der Experimentierstation frei von Schmutz, korrodierten Stellen o. ä. sind und dass sie möglichst glatt sind.

Diese Forderungen sind bei dünnen Filmen i. d. R. erfüllt, wenn man sie nach ihrer Herstellung mit der entsprechenden Vorsicht behandelt, so dass für diese keine weitere Präparation notwendig und auch nicht möglich ist.¹⁸

Einkristalline Proben, die sich an definierten Flächen leicht spalten lassen (z. B. Sr_2RuO_4), können vor oder nach dem Aufkleben auf den Probenhalter gespalten werden, um eine glatte und saubere Oberfläche zu erhalten.¹⁹ Eine Spaltung funktioniert nicht bei sehr dünnen Proben.

Die hier am meisten verwendete Präparationsmethode bei Einkristallen ist das Schneiden der Oberfläche mit einem Ultramikrotom i. a. nach dem Aufkleben der Probe auf den Probenhalter (siehe dazu auch Ref. [54]). Das Ultramikrotom ist ein Gerät, das normalerweise zur Herstellung von Dünnschnitten von biologischen Präparaten für optische Mikroskopie (Histologie) oder von Festkörperproben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder für EELS verwendet wird. Die eingespannte Probe wird zur Herstellung der typischerweise wenige 100 nm dünnen Filme an einem Diamantmesser entlanggefahren. Hinter dem Diamantmesser befindet sich ein Becken, in dem die Dünnschnitte in einem Flüssigkeitsbad aufschwimmen und mit einem feinen Netzchen aufgenommen werden können. Für den Fall, dass man wie hier nicht an dem abgeschnittenen Material interessiert ist, kann auf die Flüssigkeit verzichtet werden; der Abtrag schiebt sich dann ziehharmonikaartig im Sammelbecken zusammen. Die frisch geschnittenen Flächen glänzen im Licht, weisen aber bei Betrachtung in einem gut vergrößernden Mikroskop eine feine Riefenstruktur auf. Da bei jedem Schnitt die Probe an das Messer gedrückt wird, besteht die Gefahr, dass sie zerbricht, wenn sie sowieso leicht zerbrechlich ist oder an einer Stelle nicht gut mit Kleber unterstützt ist. Aus diesem Grund wurde bei einigen besonders zerbrechlichen und nur in sehr geringer Stückzahl verfügbaren Einkristallen auf die Präparation mit dem Ultramikrotom verzichtet. Wenn die Proben extrem dünn sind, können sie weder gespalten noch geschnitten werden, da in der Regel der Abtrag von einigen Mikrometern Probenmaterial erforderlich ist, bis die gewünschte Oberflächenqualität erreicht ist; dabei darf auf keinen Fall Kleber an das Messer geraten oder der Probenhalter gefährlich dicht an die Schneidkante kommen.

Polykristalline Proben können, wenn sie dicht genug gesintert sind, auch mit dem Ultramikrotom glatt geschnitten und von eventuell korrodierten Oberflächen befreit werden. Die in dieser Arbeit gemessenen polykristallinen Proben wurden überhaupt keiner speziellen Oberflächenpräparation unterzogen.²⁰

¹⁸Ideal wäre die Präparation der Filme am Ort der Experimentierstation mit einem anschließenden *In-situ*-Transfer in die Messkammer. Diese Möglichkeit steht am Strahlrohr U4B der NSLS nicht zur Verfügung.

¹⁹Der Spaltvorgang ließe sich prinzipiell auch *in situ* durchführen, wenn man einen Stift auf die Probe aufklebt, der zum gewünschten Zeitpunkt mit einem sogenannten „Wobblestick“ abgeschlagen wird. Aus technischen Gründen wurde auf *In-situ*-Spaltungen verzichtet.

²⁰Eine angemessene Methode der *In-Situ*-Oberflächenpräparation für TEY-Messungen an polykristallinen Proben ist die Spaltung mit einer speziellen Beißzange. Weniger geeignet, aber der Einfachheit halber oft durchgeführt, ist die Bearbeitung mit einer Diamantfeile; dieses Vorgehen verschmiert häufig

Die frisch präparierten Proben wurden so bald wie möglich auf dem Hauptprobenhalter in ein evakuierbares Transportgefäß eingesetzt und unter Vakuum (um Korrosion bei empfindlichen Proben zu vermeiden) innerhalb weniger Tage zur Experimentierstation gebracht. Dort wurde der Hauptprobenhalter unmittelbar vor der Evakuierung der Experimentierkammer in diese montiert.

3.3 Selbstabsorptionskorrekturen

Das Problem der Selbstabsorption²¹ bei Fluoreszenzdetektion von (N)EXAFS wurde bereits 1977 von Jaklevic *et al.* behandelt [61], allerdings blieben die Autoren bei einer Beschreibung des Phänomens. Die ersten Veröffentlichungen zur Korrektur dieses Effekts erschienen 1989 von Tan *et al.* [62] (noch unvollständig), 1992 von Tröger *et al.* [63] und unabhängig davon 1993 von Eisebitt *et al.* [64]. Das Verfahren von Tröger *et al.* ist in Ref. [63] im Hinblick auf die Korrektur einzelner EXAFS-Spektren im Weichröntgenbereich formuliert und wurde für die Korrektur von NEXAFS-Spektren modifiziert [65], so dass eine quantitative Auswertung des spektralen Gewichts der interessierenden Nahkanten-Strukturen möglich wird; das für NEXAFS modifizierte Verfahren wurde erstmals von Merz publiziert [3]. Die Korrekturmethode von Eisebitt *et al.* nutzt die Winkelabhängigkeit der Selbstabsorption aus, um die Effekte zu korrigieren; sie benötigt dabei zwar weniger Annahmen, bleibt aber auf Materialien mit isotroper elektronischer Struktur (kubisch, polykristallin) beschränkt. In diesem Abschnitt wird zunächst die Selbstabsorptionskorrektur nach Tröger und Merz, die für Volumenproben mit gut getrennten Absorptionskanten geeignet ist, skizziert; in den nächsten beiden Abschnitten wird sie auf die Korrektur von NEXAFS-Spektren dünner Filme bzw. dicht benachbarter Absorptionskanten erweitert.

3.3.1 Standardmethode

Der Röntgenstrahl kommt mit einer Energie E vom Monochromator, fällt unter dem Winkel ϕ auf die Probenoberfläche ein (siehe Abbildung 3.10) und wird auf dem Weg in die Probe abgeschwächt; dieser Absorptionsprozess wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I(E, x) = I_0(E)e^{-\mu(E)x} \quad (3.29)$$

den Abrieb auf der Oberfläche, oder bricht ganze Körner aus dem Material heraus anstatt sie zur Erzeugung frischer Oberflächen zu zerbrechen.

²¹Unter Selbstabsorption versteht man eigentlich die Re-Absorption der austretenden Fluoreszenzstrahlung durch das untersuchte Material selbst. Wie in diesem Abschnitt gezeigt wird, muss sie in ausreichendem Maß vorhanden sein, damit die FY-NEXAFS-Spektren ausgewertet werden können. Jedoch hat sich eingebürgert die Verzerrungen der Spektren, die durch eine mangelhafte Selbstabsorption verursacht werden, als Selbstabsorptionseffekte zu bezeichnen und bei ihrer Beseitigung von Selbstabsorptionskorrektur zu sprechen.

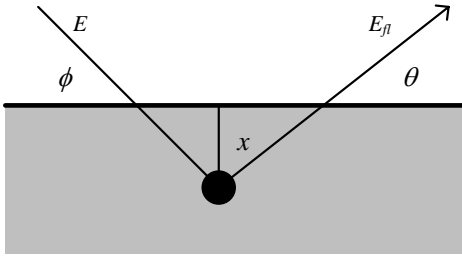


Abbildung 3.10: Skizze der Strahlgeometrie bei einem Röntgenabsorptions-Experiment. Photonen der Energie E treffen unter dem Winkel ϕ relativ zur Oberfläche ein, sie werden in einer Tiefe x absorbiert, und Fluoreszenz-Photonen der Energie E_{fl} verlassen die Probe unter dem Winkel θ .

beschrieben, wobei der totale Absorptionskoeffizient $\mu_T(E)$ der Probe einzusetzen ist. Ein für die untersuchte Absorptionskante (z. B. O K) spezifischer Absorptionsvorgang geschehe an einem Aufatom nach einer Laufstrecke $x/\sin\phi$; die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess ist proportional zum Absorptionskoeffizienten des Aufatoms $\mu_{ad}(E)$. Dabei wird ein Rumpfelektron des Aufatoms durch einen Dipolübergang in einen unbesetzten Zustand am selben Atom angeregt (siehe Abschnitt 3.1); beim Zerfall des angeregten Zustandes entsteht ein Fluoreszenzphoton der Energie E_{fl} mit einer Wahrscheinlichkeit, die durch die Fluoreszenzeffizienz ϵ_{ad} [41] gegeben ist. Die Fluoreszenzphotonen werden isotrop emittiert; diejenigen, die den Detektor erreichen, legen innerhalb der Probe den Weg $x/\sin\theta$ zurück und werden dabei gemäß des Lambert-Beer'schen-Gesetzes absorbiert, diesmal bestimmt durch den totalen Absorptionskoeffizienten der Probe bei der Fluoreszenzenergie der untersuchten Absorptionskante $\mu_T(E_{fl})$. Um die beobachtete Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu beschreiben, muss über alle elementaren Absorptionsprozesse integriert werden:

$$I(E) \propto I_0(E) \cdot \epsilon_{ad} \cdot \mu_{ad}(E) \cdot \frac{1}{\sin\phi} \cdot \int_0^d \exp\left[-\left(\frac{\mu_T(E)}{\sin\phi} + \frac{\mu_T(E_{fl})}{\sin\theta}\right)x\right] dx. \quad (3.30)$$

Zu diesem Ausdruck kommt noch ein Untergrund $I_{bac}(E)$ von allen anderen Absorptionskanten, die mehr als ± 100 eV von E_{fl} entfernt liegen;²² er kann durch eine passende Einstellung des Energiefensters am Fluoreszenzdetektor auf ein Minimum reduziert werden (siehe Abschnitt 3.2.4) und ist in dem Energiebereich, in dem ein NEXAFS-Spektrum normalerweise aufgenommen wird (z. B. 80 eV an der O-1s-Kante), nahezu konstant und strukturlos. Die Dicke d von Volumenproben ist normalerweise erheblich größer als die Informationstiefe λ :

$$\lambda(E) = \left(\frac{\mu_T(E)}{\sin\phi} + \frac{\mu_T(E_{fl})}{\sin\theta}\right)^{-1} \quad (3.31)$$

$$\mu_T(E) = \mu_{ad}(E) + \mu_{bac}(E). \quad (3.32)$$

²²Absorptionskanten, die dichter benachbart liegen, können vom Detektor nicht richtig abgetrennt werden (siehe Abschnitt 3.2.4) und können außerdem Strukturen im untersuchten Spektralbereich beitragen. Ein solcher Fall wird in Abschnitt 3.3.3 behandelt.

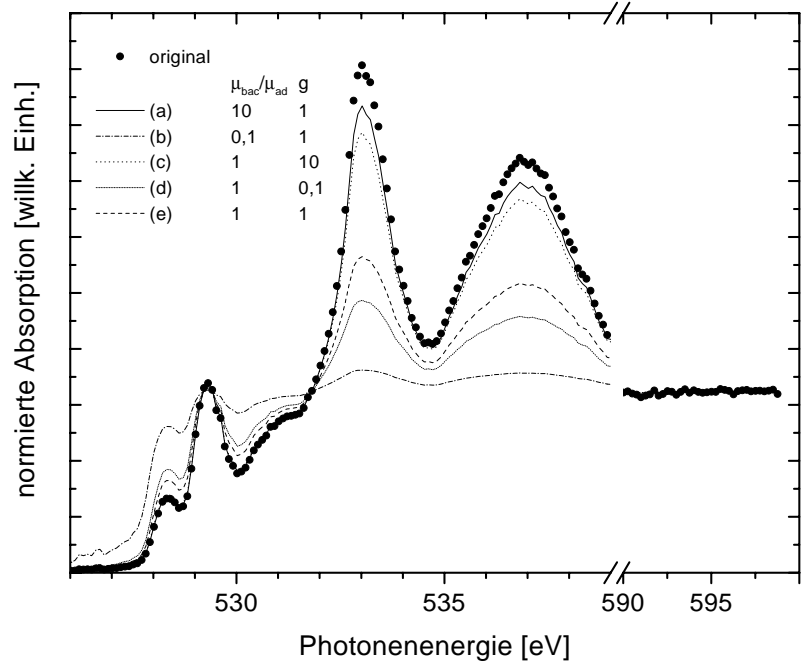


Abbildung 3.11: Simulationen zu Selbstabsorptions- und Sättigungseffekten. Die Punkte stellen das „wahre“ Spektrum $\mu_{ad}(E)$ dar. (Es ist ein (selbstabsorptionskorrigiertes) Spektrum von Sr_2RuO_4 für $\mathbf{E} \parallel (a, b)$.) Die Auswirkungen der einzelnen Terme in Gleichung 3.33 sind für fünf verschiedene Fälle gezeichnet und werden im Text diskutiert. Zur Erhöhung der Klarheit wurden in Gleichung 3.33 folgende Näherungen eingeführt: $\mu_T(E_{fl}) \approx \mu_{bac}(E_{fl})$, da $\mu_{ad}(E_{fl})$ sehr klein ist, und $\mu_{bac}(E) \approx \mu_{bac} = \text{const}$. Ferner ist $g = \sin \phi / \sin \theta$ und μ_{ad} bezeichnet den Mittelwert von $\mu_{ad}(E)$ über den gesamten Energiebereich des Spektrums, der näherungsweise gleich dem Wert des Kantensprungs ist. Die Spektren sind am Kantensprung bei 595 eV normiert.

In diesem Fall kann die obere Integrationsgrenze in Gleichung (3.30) auf $d = \infty$ gesetzt werden und man erhält

$$\hat{I}(E) \equiv \frac{I(E) - I_{bac}(E)}{I_0(E)} = K \frac{\mu_{ad}(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_{fl}) \frac{\sin \phi}{\sin \theta}}, \quad (3.33)$$

wobei alle Proportionalitätskonstanten in K zusammengefasst sind. Dieser Ausdruck beschreibt die Selbstabsorptionseffekte in einer übersichtlichen Weise; die gewünschte Information ist jedoch nicht die normierte Fluoreszenzintensität $\hat{I}(E)$, sondern $\mu_{ad}(E)$. Doch zunächst soll Gleichung (3.33) kurz diskutiert werden, zur Veranschaulichung dient Abbildung 3.11:

(a) Im günstigsten Fall $\mu_{bac}(E) \gg \mu_{ad}(E)$ (bei praktikabler Geometrie $g \equiv \sin \phi / \sin \theta \approx 1$) ist der Nenner nahezu unabhängig von $\mu_{ad}(E)$, so dass $\hat{I}(E)$ proportional zu $\mu_{ad}(E)$ ist.

(b) Im ungünstigsten Fall $\mu_{bac}(E) \ll \mu_{ad}(E)$ (bei $g \approx 1$) werden Zähler und Nenner von derselben Variablen dominiert, so dass $\hat{I}(E)$ fast konstant ist; das bezeichnet man als einen starken „Sättigungseffekt“, der praktisch nicht mehr korrigiert werden kann.

(c) Bei normalen Absorptionsverhältnissen ($\mu_{bac} \approx \mu_{ad}$) kann der Geometriefaktor g im Fall von senkrechtem Einfall und streifender Detektion ($\phi = 90^\circ$ und $\theta \rightarrow 0$) groß werden und durch genügende Selbstabsorption die Sättigungseffekte verhindern.

(d) Streifender Einfall und senkrechte Detektion ($\phi \rightarrow 0$ und $\theta \rightarrow 90^\circ$) haben den gegenteiligen Einfluss und verursachen Sättigungseffekte.

(e) In durchaus üblichen experimentellen Situationen mit $\mu_{bac} \approx \mu_{ad}$ und $g \approx 1$ sind die Sättigungseffekte noch korrigierbar.

Sättigungseffekte treten also immer dann auf, wenn die Selbstabsorption der austretenden Fluoreszenzphotonen zu schwach ist; solange sie nicht zu stark ausgeprägt sind, können sie mit der im Folgenden skizzierten Selbstabsorptionskorrektur beseitigt werden.

Gleichung (3.33) kann nach dem „wahren“ Absorptionskoeffizienten des interessierenden Adatoms aufgelöst werden:

$$\mu_{ad}(E) = \frac{\mu_{bac}(E) + \mu_T(E_{fl}) \frac{\sin \phi}{\sin \theta}}{K \cdot \hat{I}(E)^{-1} - 1}. \quad (3.34)$$

Die Fluoreszenzintensität $I(E)$ und die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls $I_0(E)$ werden im Experiment gemessen. In den meisten Fällen ist der Untergrund $I_{bac}(E)$ in der Nahkantenregion konstant und kann aus den Datenpunkten der normierten Intensität unterhalb der Absorptionsschwelle bestimmt werden, womit $\hat{I}(E)$ bestimmt ist. Die Winkel der einfallenden und austretenden Strahlen relativ zur Probenoberfläche sind vom experimentellen Aufbau her bekannt. Für $\mu_T(E_{fl})$ und $\mu_{bac}(E)$ können tabellierte atomare Absorptionskoeffizienten [66] verwendet werden;^{23,24} dies ist gerechtfertigt, weil im ersten Fall E_{fl} kleiner als die Schwellenenergie ist und daher noch keine Feinstruktur in der Absorption auftritt und weil im zweiten Fall die Absorptionskanten der anderen Atome energetisch so weit entfernt sind, dass ihre Absorption

²³Streng genommen muss zwischen dem Absorptionskoeffizienten μ , wie er im Lambert-Beer'schen Gesetz in der Einheit cm^{-1} auftritt, dem üblicherweise in den Tabellen angegebenen Massenabsorptionskoeffizienten μ_m in der Einheit cm^2/g und dem Absorptionsquerschnitt σ in der Einheit Mbarn unterschieden werden. Die Umrechnung der einzelnen Größen untereinander ist einfach ($\mu = \rho\mu_m$ und $\sigma = (M/N_A)\mu_m$ mit der molaren Masse M und der Avogadrozahl N_A), aber nicht immer ist die Dichte ρ genau bekannt. In dieser Arbeit werden die Absorptionsquerschnitte σ in Mbarn pro Formeleinheit oder pro Elementarzelle angegeben und auch die Rechnungen werden damit durchgeführt, obwohl Gleichung (3.30) aus mathematischen Gründen die Verwendung von μ erfordert. Praktisch sind die Resultate gleich, da alle Umrechnungskonstanten in K integriert sind.

²⁴In den meisten Fällen sind die atomaren Absorptionskoeffizienten nicht nach den einzelnen Absorptionskanten getrennt angegeben, so dass eine polynomiale Extrapolation gemäß des asymptotischen E^{-3} -Verhaltens der Koeffizienten unterhalb der Absorptionskante zu Werten bis E_{ref} notwendig ist, damit die korrekte Trennung des totalen Absorptionskoeffizienten des Adatoms auf $\mu_{ad}(E)$ und $\mu_{bac}(E)$ möglich wird [62]. Ferner sind die Absorptionskoeffizienten üblicherweise nur an wenigen Stützstellen gegeben, so dass während der Korrekturrechnung eine Interpolation auf den jeweils aktuellen E -Wert des Datenpunktes notwendig wird. Ob diese Interpolation mit E^{-3} oder linear durchgeführt wird, macht in der Praxis aufgrund der verhältnismäßig kleinen Energieintervalle zwischen den Stützstellen im Vergleich zur Variation der atomaren Absorptionskoeffizienten keinen Unterschied.

ebenfalls atomar und strukturlos im untersuchten Energiebereich ist. Es fehlt nur noch die Proportionalitätskonstante K ; diese wird durch Normierung des Kantensprungs bei E_{ref} auf tabellierte atomare Absorptionskoeffizienten berechnet:

$$K = \hat{I}(E_{ref}) \frac{\mu_T(E_{ref}) + \mu_T(E_{fl}) \frac{\sin \phi}{\sin \theta}}{\mu_{ad}(E_{ref})}. \quad (3.35)$$

Dabei muss E_{ref} weit genug oberhalb der Absorptionskante liegen, so dass die Absorption auch hier atomar und strukturlos geworden ist (z. B. 70 eV oberhalb der Absorptionsschwelle bei der O-1s-Kante). Dann gibt Gleichung (3.34) das korrigierte NEXAFS-Spektrum an.

Es soll noch erwähnt werden, dass die Betrachtung nur für einen „kleinen“ Detektor gilt, d. h. der Detektor darf nur einen kleinen Raumwinkel der austretenden Fluoreszenzstrahlung erfassen, ansonsten ist θ nicht mehr konstant; die notwendige Erweiterung mit einer Integration über das beobachtete Raumwinkelelement für einen „großen“ Detektor wurde von Pfalzer *et al.* gegeben [67].

Die Selbstabsorptionskorrektur nach dem vorgestellten Verfahren beinhaltet einige geringfügige Näherungen.

Es wird angenommen, dass alle Fluoreszenzphotonen einer Absorptionskante eine charakteristische Energie E_{fl} hätten. Da die Auffüllung des Rumpfloches unter Beachtung der Dipolauswahlregeln aus dem gesamten Valenzband geschehen kann, erhält man ein über einige eV verteiltes Spektrum von Fluoreszenzenergien (Röntgenemissionsspektrum); dieses Spektrum gibt in einem Einteilchenbild die (partielle) besetzte Zustandsdichte wieder. Das gesamte Röntgenemissionsspektrum befindet sich unterhalb der Energie der Absorptionsschwelle, so dass der Absorptionskoeffizient (gerade noch) strukturlos ist und tatsächlich durch atomare Werte beschrieben werden kann; da diese nur langsam variieren, ist die Verwendung einer charakteristischen Fluoreszenzenergie anstatt der Behandlung des gesamten Röntgenemissionsspektrums gerechtfertigt. Ein Problem stellt nur die direkte Rekombination des angeregten Elektrons mit dem Rumpfloch dar; die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess fällt mit zunehmender Entfernung von E_F stark ab, so dass der direkten Rekombination, wenn überhaupt, nur in unmittelbarer Nähe von E_F eine Bedeutung zukommt.

Ferner sind die Fluoreszenzeffizienzen an einer Absorptionskante nicht konstant, sondern energieabhängig, so dass die Verwendung der bei E_{ref} berechneten Proportionalitätskonstanten K über den gesamten Energiebereich des Spektrums eine kleine Ungenauigkeit einführen kann.

Zwar ist das Korrekturverfahren nach Eisebitt *et al.* [64] von diesen Probeneinflüssen unabhängig, da es mehrere Spektren ein- und derselben Probe bei unterschiedlichen Einfallswinkeln und Ausfallswinkeln zur Korrektur heranzieht, keinen Gebrauch von tabellierten Absorptionskoeffizienten macht und nicht auf eine „absolute“ Normierung der Spektren angewiesen ist. Allerdings eignet es sich wie oben schon erwähnt nur für Proben mit isotroper elektronischer Struktur.

3.3.2 Dünne Filme

Bei dünnen Filmen von Hochtemperatursupraleitern o. ä., die auf einem Substrat aufgebracht wurden, ist die Filmdicke d normalerweise in derselben Größenordnung wie die NEXAFS-Informationstiefe λ (ca. 100 nm), so dass die obige Näherung für Volumenproben ($d \rightarrow \infty$) nicht mehr gilt. Daher muss für Absorptionskanten, zu denen sowohl der Film als auch das Substrat beitragen (z. B. O-1s-Kanten oxidischer dünner Filme auf oxidischen Substraten), Gleichung (3.30) erweitert werden:

$$\begin{aligned}
I(E) &\propto I_0(E) \cdot \epsilon_{ad} \cdot \mu_{ad,1}(E) \cdot \frac{1}{\sin \phi} \cdot \int_0^d \exp \left[- \left(\frac{\mu_{T,1}(E)}{\sin \phi} + \frac{\mu_{T,1}(E_{fl})}{\sin \theta} \right) x \right] dx + \\
&+ I_0(E) \cdot e^{-\frac{\mu_{T,1}(E)}{\sin \phi} d} \cdot \epsilon_{ad} \cdot \mu_{ad,2}(E) \cdot \frac{1}{\sin \phi} \cdot \\
&\cdot \int_0^\infty \exp \left[- \left(\frac{\mu_{T,2}(E)}{\sin \phi} + \frac{\mu_{T,2}(E_{fl})}{\sin \theta} \right) x \right] dx \cdot e^{-\frac{\mu_{T,1}(E_{fl})}{\sin \theta} d}, \tag{3.36}
\end{aligned}$$

wobei die Indizes $i = 1, 2$ den Film bzw. das Substrat bezeichnen und die Exponentialfaktoren im Substratbeitrag die Abschwächung der einfallenden und ausgehenden Strahlung durch den Film berücksichtigen. Wie zuvor wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit der Untergrund $I_{bac}(E)$ nicht notiert. Gleichung (3.36) kann in kompakter Form geschrieben werden:

$$\hat{I}(E, d) = \tilde{I}_1(E) \left(1 - e^{-\frac{d}{\lambda_1(E)}} \right) + \tilde{I}_2(E) e^{-\frac{d}{\lambda_1(E)}}, \tag{3.37}$$

dabei ist

$$\begin{aligned}
\tilde{I}_i(E) &= K \frac{\mu_{ad,i}(E)}{\mu_{T,i}(E) + \mu_{T,i}(E_{fl}) \frac{\sin \phi}{\sin \theta}} \\
&= K \frac{\mu_{ad,i}(E) \lambda_i(E)}{\sin \phi}. \tag{3.38}
\end{aligned}$$

Da Gleichung (3.38) vom gleichen Typ ist wie Gleichung (3.33) kann die Standard-Selbstabsorptionskorrektur angewendet werden, sobald es gelungen ist, die NEXAFS-Spektren des Films und des Substrats voneinander zu isolieren. Das Problem ist also, $\tilde{I}_1(E)$ aus Gleichung (3.37) zu extrahieren. Diese Gleichung enthält zwei unbekannte Variable, nämlich $\tilde{I}_1(E)$ und $\tilde{I}_2(E)$, so dass zwei unabhängige Messungen (jeweils beschrieben durch eine Gleichung vom Typ (3.37)) notwendig sind, um eindeutig nach $\tilde{I}_1(E)$ auflösen zu können. Es gibt zwei Möglichkeiten, das zu erreichen: entweder man misst zwei Spektren $\hat{I}(E, d_1)$ und $\hat{I}(E, d_2)$ gleichartig hergestellter Filme mit unterschiedlichen Dicken d_1 und d_2 unter denselben Konditionen, oder man misst zusätzlich zu dem Spektrum des Films $\hat{I}(E, d)$ das Spektrum des reinen Substrats $\hat{I}(E, 0) = \tilde{I}_2(E)$ unter den gleichen geometrischen Bedingungen. Die Resultate für beide Möglichkeiten sind (mit $\Delta d = d_1 - d_2$):

$$\tilde{I}_1(E) = \frac{\hat{I}(E, d_1)}{1 - e^{-\frac{\Delta d}{\lambda_1(E)}}} + \frac{\hat{I}(E, d_2)}{1 - e^{\frac{\Delta d}{\lambda_1(E)}}} \tag{3.39}$$

$$\tilde{I}_1(E) = \frac{\hat{I}(E, d) - \tilde{I}_2(E)e^{-\frac{d}{\lambda_1(E)}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda_1(E)}}}. \quad (3.40)$$

Wie man leicht erkennen kann, ist das Problem damit noch nicht gelöst. Um das „wahre“ Spektrum des Films $\tilde{I}_1(E)$ gemäß Gleichung (3.39) bzw. (3.40) aus den gemessenen Spektren extrahieren zu können, muss die Feinstruktur der Energieabhängigkeit der Informationstiefe im Filmmaterial bekannt sein; diese wird nach Gleichungen (3.31) und (3.32) aus der Feinstruktur von $\mu_{ad,1}(E)$ berechnet, welche ihrerseits aus der Selbstabsorptionskorrektur von $\tilde{I}_1(E)$ gewonnen wird. Daher muss das Problem iterativ in einer selbstkonsistenten Rechnung gelöst werden. Als Startwerte können z. B. die unkorrigierten Spektren oder die tabellierten Absorptionskoeffizienten ohne Feinstruktur benutzt werden. Während der Rechnung müssen die Kantensprünge der Teilspektren passend normiert werden, wobei unterschiedliche Aufatomdichten im Film- und Substratmaterial zu berücksichtigen sind (SrTiO₃ hat z. B. die 1,25-fache Sauerstoffdichte wie YBa₂Cu₃O_{6,9}). Sei $n_{1,2}$ die Aufatomdichte pro Volumeneinheit im Film- bzw. Substratmaterial; wenn der Kantensprung des Filmteilspektrums auf $\tilde{I}_1(E_{ref}) = 1$ normiert wird, muss der Kantensprung des Substratteilspektrums auf $\tilde{I}_2(E_{ref}) = \frac{n_2}{n_1}$ normiert werden; $\hat{I}(E_{ref}, d)$ wird dann entsprechend Gleichung (3.37) normiert.

3.3.3 Dicht benachbarte Absorptionskanten

Das Problem benachbarter Absorptionskanten hat in der Vergangenheit schon einiges Interesse geweckt. Frentrop *et al.* behandelten bereits Selbstabsorptions-Korrekturen der gut getrennten Zn-2*p*- (bei 1011 eV) und Se-2*p*-Kanten (bei 1377 eV) in ZnSe [68]; dabei wurde das Se-2*p*-Spektrum aus der Se-2*p*-bedingten Selbstabsorption in einem weit über den Kantensprung hinaus in FY gemessenen Zn-2*p*-Spektrum extrahiert, wobei sich herausstellte, dass man dadurch die gleichen Informationen wie bei der direkten Messung des Se-2*p*-Spektrums erhält. Hier soll ein komplizierterer Fall behandelt werden, bei dem zwei (oder noch mehr) Absorptionskanten energetisch so dicht beieinander liegen, dass ein Fluoreszenzdetektor (wie in Abschnitt 3.2.4 erläutert) sie nicht auflösen kann. Ein Beispiel für eine solche Situation sind die direkt aufeinander folgenden V-2*p*- und O-1*s*-Kanten in Vanadiumoxiden und verwandten Verbindungen wie (VO)₂P₂O₇ (VOPO). Zur energetischen Trennung bei der Messung wäre ein Monochromator nötig, wie er bei XES oder im Detektorsystem bei wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) verwendet wird; allerdings werden dadurch die Zählraten erheblich reduziert, und nicht jede XAS-Experimentierstation ist auch für XES ausgerüstet.

Die geometrischen Verhältnisse des Experiments und der einfallende Röntgenstrahl sind für alle betrachteten Absorptionskanten selbstverständlich gleich; es darf angenommen werden, dass die Absorptions- und Fluoreszenzprozesse der verschiedenen Atome voneinander unabhängig sind und sich inkohärent überlagern, so dass die beobachtete

Intensität die Summe der Beiträge von den jeweiligen Kanten ist:

$$I(E) \propto I_0(E) \cdot \sum_j \epsilon_{ad,j} \cdot \mu_{ad,j}(E) \cdot \frac{1}{\sin \phi} \cdot \int_0^d \exp \left[- \left(\frac{\mu_T(E)}{\sin \phi} + \frac{\mu_T(E_{fl,j})}{\sin \theta} \right) x \right] dx, \quad (3.41)$$

wobei der Index j die einzelnen Absorptionskanten bezeichnet und in Erweiterung von Gleichung (3.32)

$$\mu_T(E) = \mu_{bac}(E) + \sum_j \mu_{ad,j}(E). \quad (3.42)$$

ist. Anstatt von Gleichung (3.33) erhält man nun

$$\hat{I}(E) = K' \sum_j \frac{\epsilon_{ad,j} \cdot \mu_{ad,j}(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_{fl,j}) \frac{\sin \phi}{\sin \theta}} \equiv \sum_j \tilde{I}_j(E). \quad (3.43)$$

Im allgemeinen kann die Summe nicht mehr weiter vereinfacht werden, weil bei dicht benachbarten Absorptionskanten, die mit starken Änderungen der Absorptionskoeffizienten verbunden sind, $\mu_T(E_{fl,j+1}) \gg \mu_T(E_{fl,j})$ gilt; außerdem sind die Fluoreszenzeffizienzen $\epsilon_{ad,j}$ verschieden, so dass sie nicht mehr in die Proportionalitätskonstante K' einbezogen werden können. K' kann an einer beliebigen der j Absorptionskanten berechnet werden:

$$K' = \frac{\tilde{I}_j(E_{ref}) \left(\mu_T(E_{ref}) + \mu_T(E_{fl,j}) \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \right)}{\epsilon_{ad,j} \cdot \mu_{ad,j}(E_{ref})}. \quad (3.44)$$

Eine direkte Lösung für die individuellen Absorptionskoeffizienten

$$\mu_{ad,j}(E) = \frac{\mu_{bac}(E) + \mu_T(E_{fl,j}) \frac{\sin \phi}{\sin \theta} + \sum_{k \neq j} \mu_{ad,k}(E)}{\frac{K' \cdot \epsilon_{ad,j}}{\tilde{I}_j(E)} - 1} \quad (3.45)$$

ist leider nicht möglich, denn es ist nicht *a priori* bekannt, welche Struktur im Überlappungsbereich zu welcher Kante gehört; die Spektren der einzelnen Absorptionskanten müssen zunächst über den gesamten Energiebereich getrennt werden. Wenn das geschehen ist, kann auf jedes der separierten Spektren eine Selbstabsorptionskorrektur des Standardtyps angewendet werden.

Die technischen Details der Separation werden im Folgenden für drei benachbarte Kanten ausgeführt, da dieser Fall in Kapitel 7 benötigt wird;²⁵ die einfachere Formulierung für $j = 2$ befindet sich in Ref. [69], theoretisch wäre eine Ausdehnung auf ein beliebiges $j \in \mathbb{N}$ möglich.

²⁵Bei der Korrektur der V-2p-/ O-1s-FY-NEXAFS-Spektren von Vanadiumoxiden oder VOPO müssen die V-2p_{3/2}-, die V-2p_{1/2}- und die O-1s-Kanten eigenständig behandelt werden, so dass eine Rechnung mit drei aufeinanderfolgenden Absorptionskanten nötig ist.

Die Normierungsenergie E_{ref} des Kantensprungs der energetisch höchsten Absorptionskante kann in dieser Funktion auch für alle anderen beteiligten Kanten verwendet werden. Bei E_{ref} sind sowohl die Verhältnisse der einzelnen Kantensprünge (Gleichung (3.46)) als auch deren Summe (Gleichung (3.43)) durch die tabellierten atomaren Absorptionskoeffizienten [66] und durch die tabellierten Fluoreszenzeffizienzen [41] bekannt. Für den Fall von drei Absorptionskanten sind die Kantensprungsverhältnisse

$$\begin{aligned}
x_{12} &\equiv \frac{\tilde{I}_1(E_{ref})}{\tilde{I}_2(E_{ref})} \\
&= \frac{\epsilon_{ad,1}\mu_{ad,1}(E_{ref})}{\epsilon_{ad,2}\mu_{ad,2}(E_{ref})} \cdot \frac{\mu_T(E_{ref}) + \mu_T(E_{fl,2})\frac{\sin\phi}{\sin\theta}}{\mu_T(E_{ref}) + \mu_T(E_{fl,1})\frac{\sin\phi}{\sin\theta}}, \\
x_{13} &\equiv \frac{\tilde{I}_1(E_{ref})}{\tilde{I}_3(E_{ref})} \\
&= \frac{\epsilon_{ad,1}\mu_{ad,1}(E_{ref})}{\epsilon_{ad,3}\mu_{ad,3}(E_{ref})} \cdot \frac{\mu_T(E_{ref}) + \mu_T(E_{fl,3})\frac{\sin\phi}{\sin\theta}}{\mu_T(E_{ref}) + \mu_T(E_{fl,1})\frac{\sin\phi}{\sin\theta}}, \\
x_{23} &\equiv \frac{\tilde{I}_2(E_{ref})}{\tilde{I}_3(E_{ref})} = \frac{x_{13}}{x_{12}}.
\end{aligned} \tag{3.46}$$

Bei E_{ref} wird eine exakte Auflösung der Gleichungen (3.43) und (3.46) nach den unbekanntenen Variablen $\tilde{I}_j(E)$ möglich. Für drei Kanten gilt

$$\begin{aligned}
\tilde{I}_1(E_{ref}) &= \frac{x_{12}x_{13}}{x_{12} + x_{13} + x_{12}x_{13}} \hat{I}(E_{ref}) \\
\tilde{I}_2(E_{ref}) &= \frac{x_{13}}{x_{12} + x_{13} + x_{12}x_{13}} \hat{I}(E_{ref}) \\
\tilde{I}_3(E_{ref}) &= \frac{x_{12}}{x_{12} + x_{13} + x_{12}x_{13}} \hat{I}(E_{ref}).
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Für die Trennung der Spektren über den gesamten Energiebereich müssen allerdings Näherungen eingeführt werden. Zunächst müssen „Separations-Energien“ $E_{sep,j}$ gefunden werden, bei denen die einzelnen Absorptionskanten voneinander getrennt werden können; jede davon muss in einem Energiebereich oberhalb der (starken) Strukturen der j -ten Kante und unterhalb der Absorptionsschwelle der $(j+1)$ -ten Kante liegen. Im Fall von VOPO ist dies der Fall bei 520,25 eV bzw. 527,5 eV für die Trennung von V- $2p_{3/2}$ - und V- $2p_{1/2}$ -Kante bzw. V- $2p$ - und O- $1s$ -Kante (siehe Abschnitt 7.2.1 und Abbildung 7.3). Unterhalb von $E_{sep,1}$ wird die gesamte Intensität der ersten Absorptionskante zugeschrieben; oberhalb von $E_{sep,1}$ wird eine lineare Interpolation zwischen $\hat{I}(E_{sep,1})$ und $\tilde{I}_1(E_{ref})$ als Näherung für $\tilde{I}_1(E)$ verwendet;²⁶ die Differenz zwischen dem gemessenen Spektrum und dem (in gewissen Energiebereichen künstlich festgelegten)

²⁶Es ist unklar, ob eine E^{-3} - oder eine lineare Interpolation besser ist; für den Fall $\hat{I}(E_{sep,1}) > \tilde{I}_1(E_{ref})$ ist die E^{-3} -Interpolation bestimmt besser, da sie den physikalisch gegebenen Abfall atomarer Absorptionskoeffizienten mit E^{-3} imitiert, für den umgekehrten Fall allerdings ist eine E^{-3} -Interpolation nicht möglich. Da im Voraus nicht bekannt ist, welcher der Fälle eintritt, wird die lineare Interpolation angewendet.

Spektrum der ersten Kante ist der Ausgangspunkt für den nächsten Trennungsvorgang. Bei dieser zweiten Trennung wird analog vorgegangen, das Resultat ist:

$$\begin{aligned}
\tilde{I}_1(E) &= \\
&= \hat{I}(E) & E \leq E_{sep,1} \\
&= \frac{\hat{I}(E_{sep,1})(E_{ref}-E) + \tilde{I}_1(E_{ref})(E-E_{sep,1})}{E_{ref}-E_{sep,1}} & E_{sep,1} \leq E \leq E_{ref} \\
&= \tilde{I}_1(E_{ref}) & E_{ref} \leq E
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{I}_2(E) &= \\
&= \hat{I}(E) - \tilde{I}_1(E) & E \leq E_{sep,2} \\
&= \frac{(\hat{I}(E_{sep,2}) - \tilde{I}_1(E_{sep,2}))(E_{ref}-E) + \tilde{I}_2(E_{ref})(E-E_{sep,2})}{E_{ref}-E_{sep,2}} & E_{sep,2} \leq E \leq E_{ref} \\
&= \tilde{I}_2(E_{ref}) & E_{ref} \leq E
\end{aligned} \tag{3.48}$$

$$\tilde{I}_3(E) = \hat{I}(E) - \tilde{I}_1(E) - \tilde{I}_2(E).$$

Für den eigentlichen Korrekturprozess werden weitere Näherungen benötigt. Da bei der Separation gemäß Gleichung (3.46) die tabellierten atomaren Absorptionskoeffizienten für $\mu_T(E_{fl,j})$ verwendet worden sind, müssen sie auch während der gesamten weiteren Rechnung verwendet werden, obwohl das für Kanten mit $j > 1$ eine Näherung ist ($E_{fl,j>1}$ fällt bei den dicht benachbarten Kanten in einen Bereich, wo $\mu_{ad,j-1}$ noch nicht atomar und strukturlos geworden ist). Laut Gleichung (3.45) müssen die „Partnerkanten“ ($k \neq j$) bei der Korrektur des Spektrums von Kante j wie eine gewöhnliche Untergrundabsorption behandelt werden, d. h. es müssen tabellierte atomare Absorptionskoeffizienten für $\mu_{ad,k \neq j}(E)$ verwendet werden. Für $j > k$ ist das eine Näherung, denn es können sich einige breite „wellenartige“ Strukturen geringer Amplitude von Kante k dem Nahkanten-Spektrum von Kante j überlagern. Für $j < k$ ist das Vorgehen sogar exakt, weil die Separation und Korrektur des Spektrums von Kante j nur bis $E_{sep,j}$ gültig ist, so dass $\mu_{ad,k>j}(E < E_{sep,j}) \equiv 0$.

Im Fall von Vanadiumoxiden oder VOPO können sehr kleine wellenartige Strukturen der V-2p-Kante bei Energien oberhalb von 527,5 eV auftreten, die aber nur eine geringfügige Störung darstellen werden. Wenn die für den Korrekturprozess erforderlichen atomaren V-2p-Absorptionsquerschnitte nicht separat für die V-2p_{3/2}- und die V-2p_{1/2}-Kante gegeben sind, müssen diese unter Verwendung des statistischen „branching ratio“ separiert werden: oberhalb von $E_{sep,1}$ werden 2/3 des totalen V-2p-Absorptionskoeffizienten der V-2p_{3/2}- und 1/3 der V-2p_{1/2}-Kante zugeordnet, unterhalb von $E_{sep,1}$ sind die Absorptionsquerschnitte für V-2p und V-2p_{3/2} wegen der nicht vorhandenen V-2p_{1/2}-Absorption gleich.

Kapitel 4

Dünne Filme von Hochtemperatursupraleitern

4.1 Ausgangsfragestellung

Eine der grundsätzlichen Fragestellungen bei der Untersuchung von Hochtemperatursupraleitern (HTSL) mit Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) ist herauszufinden, „wo sich die Löcher befinden“; d. h. man möchte wissen, welchen orbitalen Charakter die für die Supraleitung verantwortlichen dotierten Ladungsträger haben. NEXAFS ist eine ideale Messmethode für diesen Zweck, denn es wird ausgenutzt, dass durch die Lokalität des Anregungsprozesses *elementspezifisch* und durch die Dipolauswahlregeln *symmetriespezifisch* partielle Zustandsdichten gemessen werden (siehe Abschnitt 3.1).

Bei den HTSLn treten dotierungsabhängige Strukturen sowohl an der O-1s- als auch an der Cu-2p-Kante auf, d. h. die eigentlich über den Sauerstoff eingeführten Löcher haben aufgrund der Cu-3d-O-2p-Hybridisierung sowohl O-2p- als auch Cu-3d-Charakter. Da die Experimente an einem Synchrotron durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.2.2), wird der Informationsgehalt durch die lineare Polarisation der anregenden Photonen weiter erhöht: durch die Dipolauswahlregeln kann nur in Orbitale angeregt werden, für die der elektrische Feldstärke-Vektor \mathbf{E} eine nichtverschwindende Komponente entlang der Symmetrieachse(n) des Orbitals hat (siehe Abschnitt 3.1.4 und Tabelle 3.1). Im Gegensatz zu polykristallinen Proben, bei denen die einzelnen Körner i. d. R. gleichverteilt orientiert sind, können einkristalline Proben mit bekannter Orientierung so ausgerichtet werden, dass die Richtung spezifischer Bindungsorbitale parallel zu \mathbf{E} verläuft (siehe Abschnitt 3.2.5); dadurch wird es möglich, die partielle Zustandsdichte sogar nach verschiedenen Bindungen bzw. Gitterplätzen aufzuschlüsseln. Durch eine Verzwillingung o. ä. wird die Möglichkeit, platzspezifische Informationen zu erhalten, stark eingeschränkt (siehe auch Abschnitt 5.3.1). Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) ist bekannt, daß Einkristalle beim Wachstum grundsätzlich eine *a,b*-Verzwillingung ausbilden, die nachträglich durch Erhitzen unter uniaxialem Druck beseitigt werden

kann; das Verfahren zur Entzwilligung ist allerdings kompliziert und wird nur von sehr wenigen Personen beherrscht.

Besonders interessant ist die Fragestellung, welchen Einfluß die gezielte Substitution bestimmter Bausteine des Gitters mit speziellen Fremdatomen hat, z. B. in Y-123 die Ersetzung von Y durch Lanthaniden oder durch Ca [3, 4, 17, 18] oder von Cu durch andere $3d$ -Übergangsmetalle (siehe Kapitel 5 und auch Ref. [3]). Die bei Y-123 zur Erzielung maximaler Information notwendige Entzwilligung der Einkristalle ist bei Substitution mit Ca oder $3d$ -Übergangsmetallen nur bis zu geringen Konzentrationen (max. 10% bei Ca, 3% bei Zn) und häufig auch gar nicht möglich. Ferner lassen sich mit einigen exotischen Dotierungssystemen (z. B. Halogene für Sauerstoff) gar keine Einkristalle züchten.

Die Herstellung dünner Filme findet wesentlich weiter vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt statt als die Einkristallzüchtung; durch verhältnismäßig kurze Prozesszeiten haben die Filme kaum Gelegenheit, in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren, und nach der Abkühlung auf Raumtemperatur sind die meisten strukturellen Relaxationsprozesse kinetisch gehemmt. Daher lassen sich Defekte (z. B. Fremdatome, die aufgrund unpassender Radien das Kristallgitter stark verzerren, Atome auf Zwischengitterplätzen oder Leerstellen) in dünnen Filmen meistens gezielter und in höherer Dichte erzeugen als in Einkristallen. In der letzten Zeit ist es gelungen, Y-123-Filme mit einem geringen Verzwilligungsgrad auf SrTiO_3 (STO)-Substraten mit (305)-Schnitt epitaktisch aufwachsen zu lassen [22]; der Grund für das zwillingsarme Wachstum ist, dass die Kanten der Terrassenstufen der (305)-Oberfläche eine Vorzugsrichtung für das Wachstum der b -Achse aufprägen [70].

Wenn nun gezeigt werden kann, dass epitaktische dünne HTSL-Filme hoher Qualität in der elektronischen Struktur mit entsprechenden Einkristallen übereinstimmen¹ und falls es tatsächlich gelingt, solche hochwertigen Filme über das bei Einkristallen bekannte Maß hinaus zu dotieren, eröffnen sich neue Möglichkeiten zur detaillierten Untersuchung von Dotierungs- und Substitutionseffekten in HTSLn, die bisher nur in polykristallinen Proben mit den damit verbundenen spektroskopischen Einschränkungen zugänglich waren.

In diesem Kapitel wird im nächsten Abschnitt 4.2 für zwillingsarme reine Y-123-Filme mit nahezu optimaler Sauerstoffbeladung gezeigt, dass deren mit NEXAFS untersuchte elektronische Struktur tatsächlich weitgehend mit derjenigen von entzwilligten Einkristallen [2, 3] übereinstimmt. Als eine erste Erweiterung auf Dotierungs- bzw. Substitutionssysteme wird in Abschnitt 5.3 eine (geringe) Eisensubstitution untersucht. Die Eisenkonzentration wurde dabei bewusst so niedrig gewählt, dass es vergleichbare verzwilligte Einkristalle gibt und dass sich die Proben noch unterhalb des Übergangs von orthorhombischer zu tetragonaler Kristallstruktur befinden (siehe Abschnitte 5.1.1

¹Das ist aufgrund der Fehlanpassung der Gitterkonstanten zwischen Substrat und Film und der daraus resultierenden Verzerrung der Kristallstruktur des Films innerhalb einer gewissen Schichtdicke, der eventuell höheren Defektdichte im Film im Vergleich zum Einkristall oder aufgrund der erhöhten Relevanz von Oberflächeneffekten bei dünnen Filmen nicht *a priori* selbstverständlich.

und 5.2). Das Hauptinteresse dabei ist zu sehen, ob auch bei Eisensubstitution die Aufprägung der Vorzugsrichtung zu zwillingsarmem Wachstum und damit zu detaillierteren spektroskopischen Informationen als bei verzwilligten Einkristallen führt. Damit ließen sich genauere Schlussfolgerungen über die Effekte einer Eisensubstitution ziehen. Eine andere „Erweiterung“ besteht in der Untersuchung von *c*-Achsen-orientierten epitaktischen Bi-2223-Filmen (siehe Abschnitt 4.3); diese Substanz kann nur sehr schwer einkristallin hergestellt werden, und daher sind bis jetzt nur sehr wenige NEXAFS-Untersuchungen an Einkristallen publiziert [71]. Die hier vorgestellte Untersuchung soll im Wesentlichen die von Müller *et al.* [71] an einkristallinem Bi-2223 gewonnenen Daten überprüfen und ergänzen.

4.2 Zwillingsarmes Y-123

4.2.1 Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften

Die Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y-123) ist schichtartig aufgebaut (siehe Abbildung 4.1). Jede Einheitszelle besteht aus einem Paar von CuO_2 -Ebenen, zwischen denen sich eine Lage mit Y-Atomen befindet; an jede der CuO_2 -Ebenen grenzt eine BaO-Ebene an, die das „Bindeglied“ zu der Schicht mit den CuO-Ketten in der Basisebene der Elementarzelle ist. Die Cu(2)-Atome der Ebenen sind pyramidal mit fünf Sauerstoffatomen (O(2) und O(3) in der Ebene und O(4) an der Pyramidenspitze (Apex)) koordiniert, die Cu(1)-Atome der Kette besitzen für $y = 7$ eine quadratisch-planare Koordination mit vier Sauerstoffatomen (je zwei O(1)- und zwei O(4)-Atome); häufig rechnet man bei vollständig oxidierten Proben die O(4)-Atome zu den Ketten und spricht von CuO_3 -Ketten. Der Sauerstoffgehalt y von Y-123 ist variabel und kann für reines Y-123 Werte zwischen 6,0 und 7,0 annehmen; der genaue Wert hängt empfindlich von den Herstellungsbedingungen ab.

Vollständig reduzierte Proben ($y = 6,0$) haben keine Ketten in der Basisebene der Elementarzelle, sowohl der O(1)- als auch der O(5)-Platz sind nicht besetzt; die Cu(1)-Atome haben in diesem Fall nur die beiden O(4)-Atome als nächste Nachbarn und bilden untereinander nicht verbundene O(4)–Cu(1)–O(4)-Hanteln. Die Kristallstruktur ist in diesem Fall tetragonal (siehe Tabelle 4.1). Die mittlere Valenz des Kupfers ist $+5/3$, wobei die Cu(2)-Atome der Ebenen zweiwertig und die Cu(1)-Atome der Hanteln einwertig sind. Die CuO_2 -Ebenen enthalten keine dotierten Ladungsträger; sie sind daher isolierend und antiferromagnetisch (siehe Abschnitte 2.2 und 2.3).

Mit steigendem Sauerstoffgehalt werden die O(1)-Plätze besetzt, dabei bleibt die Kristallstruktur bis $y \approx 6,35$ tetragonal und wird mit weiter steigendem Sauerstoffgehalt orthorhombisch, da dann die zusammenhängenden Kettenstücke lang genug werden und entlang der *b*-Achse ordnen (erst in der orthorhombischen Phase werden die O(1)- und O(5)-Plätze inäquivalent). In einem ausgedehnten Bereich um $y \approx 6,5$ gibt es vielfältige Phänomene der Sauerstoffordnung, die stark von den Präparationsbedingungen und der Vorgeschichte der Probe abhängen; so kann z. B. die sogenannte

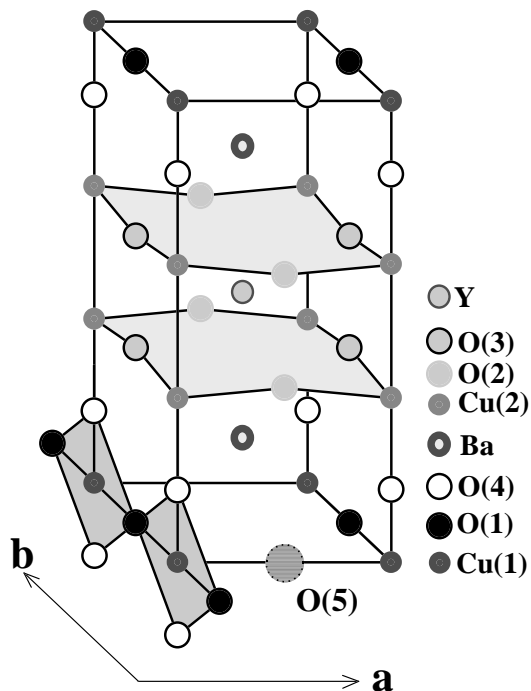


Abbildung 4.1: Kristallstruktur von Y-123.

Ortho-II-Phase auftreten, bei der die Ketten abwechselnd vollständig bzw. gar nicht ausgebildet sind [72, 73].

Jedes in die Kettenlage eingebrachte Sauerstoffatom (O(1) oder O(5)) benötigt zur Absättigung seiner Bindungen zwei Valenzelektronen des Cu(1)-Atoms. Bei extrem niedrigem Sauerstoffgehalt knapp oberhalb von $y = 6$ werden die Sauerstoffatome überwiegend zwischen zwei isolierten Cu(1)-Atomen eingebaut; jedes der beiden gibt (in einem ionischen Bild) je ein Valenzelektron an das Sauerstoffatom ab, so dass sie ihre formale Valenz von +1 auf +2 erhöhen. Das intrinsische Loch des Cu^{2+} ($3d^9$ -Konfiguration) wird nicht delokalisiert; daher führen Kettenenden (dreifach koordiniertes Kupfer) nicht zu einer Lochdotierung der Ebenen. Bei etwas höherem Sauerstoffgehalt besteht die Möglichkeit, dass ein Sauerstoffatom sich an das Ende einer vorgeformten Kette anlagert und diese dadurch verlängert. Das zuvor am Kettenende befindliche Cu(1)-Atom gibt dann ein weiteres Valenzelektron an den neuen (zweiten) Sauerstoffnachbarn ab. Das zusätzliche Loch kann aufgrund von Korrelationseffekten nicht am Cu-Atom bleiben,² sondern wird über den O(4)-Platz bis in die Ebenen hinein delokalisiert, d. h. Kettenmittelstücke (vierfach koordiniertes Kupfer) bewirken eine Lochdotierung der Ebene, und der Anbau eines Sauerstoffatoms an ein Kettenende dotiert ein Loch. Bei sehr hohem Sauerstoffgehalt knapp unterhalb von $y = 7$ sind überwiegend Lücken zwischen den Kettenstücken zu schließen, so dass durch den Einbau eines Sauerstoffatoms zwei Kettenenden zu Mittelstücken umgewandelt werden und zwei Löcher pro Sauerstoffatom dotiert werden. Insgesamt wird beim Übergang

²Die $3d^8$ -Konfiguration erfordert einen Energieaufwand U , die $3d^9 \underline{L}$ -Konfiguration nur die kleinere Ladungstransferenergie Δ .

Tabelle 4.1: *Ausgewählte Strukturdaten von $YBa_2Cu_3O_y$ für reduzierte und oxidierte Einkristalle [74].*

	$y = 6,0$	$y = 6,91$
Raumgruppe	P4/mmm	Pmmm
a [Å]	3,845	3,819
b [Å]	3,845	3,884
c [Å]	11,78	11,68
V [Å ³]	174,2	173,2
Cu(1)–O(4) [Å]	1,799	1,847
Cu(2)–O(4) [Å]	2,455	2,310

von $y = 6,0$ auf $y = 7,0$ ein Loch pro Elementarzelle dotiert, es hat überwiegend Sauerstoffcharakter.³ NEXAFS-Untersuchungen zeigen, dass sich die dotierten Löcher zu ca. 44% auf die Ebenen, zu ca. 30% auf die Apexplätze und zu ca. 26% auf die Kette verteilen [3].

Mit steigendem Sauerstoffgehalt verlängert sich die Cu(1)–O(4)-Bindung, gleichzeitig verkürzt sich die Cu(2)–O(4)-Bindung in einem höheren Ausmaß, so dass insgesamt eine Verkürzung der c -Achse resultiert [74] (siehe Tabelle 4.1). Je näher der Sauerstoff auf dem Apexplatz der CuO₂-Ebene ist, desto stärker ist der Ladungstransfer von der Kette zur Ebene. Der Isolator-Metall-Übergang findet bei $y \approx 6,35$ statt, dabei verschwindet auch die antiferromagnetische Ordnung der CuO₂-Ebenen. Supraleitung tritt ebenfalls ab $y \approx 6,35$ auf. Die optimale Dotierung und damit die maximale Sprungtemperatur $T_{c,max} \approx 92$ K wird für $y \approx 6,93$ erreicht, bei Überdotierung ($y \rightarrow 7,0$) fällt T_c wieder geringfügig ab [6, 73]. Bei einer Verzwilligung des Kristalls bilden sich orthorhombische Domänen mit unterschiedlicher Orientierung der b -Achse aus, die typische Domänengröße ist von der Reinheit der Proben abhängig und beträgt größenordnungsmäßig 100 nm [21].

Zur Bestimmung der Lochdotierung auf den O(1)-, O(2)- und O(3)-Plätzen aus NEXAFS-Spektren sind zwillingsfreie orthorhombische Proben notwendig. Für $\mathbf{E}||a$ trägt nur das $2p_x$ -Orbital von O(2) bei, für $\mathbf{E}||b$ liefern die $2p_y$ -Orbitale sowohl von O(3) als auch von O(1) Beiträge (siehe Tabelle 3.1). Unter der Annahme, dass die elektronische Struktur der Ebene nahezu isotrop ist (die Cu(2)–O(2)–Cu(2)- und die Cu(2)–O(3)–Cu(2)-Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nur geringfügig), kann der Beitrag von O(1) durch Berechnung eines $\mathbf{E}||b$ – $\mathbf{E}||a$ -Spektrums“ ermittelt werden. Die separate Bestimmung der elektronischen Struktur von O(4) ist auch bei verzwilligten Einkristallen möglich, da hier nur das $2p_z$ -Orbital für $\mathbf{E}||c$ beiträgt (siehe Tabelle 3.1). In a,b -verzwilligten Y-123-Einkristallen sind die b -Achsen der unterschiedlichen Zwillingsdomänen senkrecht zueinander orientiert; da sich der Strahlfleck über sehr viele Zwillingsdomänen erstreckt und dadurch die Information über viele Domänen gemittelt wird, verhält sich der Kristall in NEXAFS quasi-tetragonal. Bei einer Unordnung des Sauerstoffs in der Basisebene mit statistischer Besetzung der

³Durch die Cu-3d–O-2p-Hybridisierung sind die dotierten Löcher auch in den Cu-2p-Spektren und das intrinsische Loch des Cu²⁺ (UHB) auch in den O-1s-Spektren erkennbar.

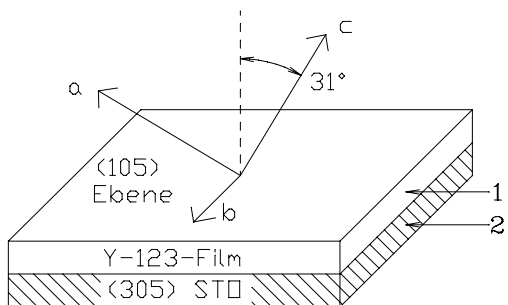


Abbildung 4.2: Orientierung eines (105) -Y-123-Films auf (305) -STO. Die b -Achse liegt in der Oberfläche, die c -Achse ist um 31° gegen die Oberfläche geneigt. Die Kennzeichnungen 1 und 2 entsprechen dem Index i in Abschnitt 3.3.2.

O(1)- und O(5)-Plätze ist die Kristallstruktur tetragonal. In beiden Fällen ist in der Spektroskopie keine Trennung von Ebene und Kette möglich.

4.2.2 Charakterisierung der dünnen Filme

Die in dieser Arbeit untersuchten Y-123-Filme stammen aus der Gruppe von Prof. Gao (Universität Hongkong). Die Herstellung erfolgte durch Magnetron-Sputtern wie in Ref. [22] beschrieben. Als Substrat wurden $5 \cdot 5 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$ große STO-Plättchen in (305) -Orientierung benutzt, auf denen Y-123 in (105) -Orientierung epitaktisch aufwächst, d. h. die b -Achse liegt in der Oberfläche, die a - bzw. die c -Achse sind um 59° bzw. 31° gegen die Oberflächennormale geneigt (siehe Abbildung 4.2).⁴ Zur Erleichterung der Orientierung ist die Richtung der b -Achse durch einen Schliff auf der Unterseite des Substrats gekennzeichnet.

Die Strukturuntersuchung und die Bestätigung der Zwillingsarmut erfolgte mittels Einkristall-Röntgendiffraktion und hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) [22]; mit HRTEM wurden auch typische Defekte des Films wie Unordnung, Einschlüsse von Fremdphasen etc. untersucht [22]. NEXAFS-Spektren wurden an sechs Filmen unterschiedlicher Dicke (31 nm, 76 nm, 139 nm, 145 nm, 226 nm und 275 nm) durchgeführt. Die Messung der Dicke erfolgte nach den NEXAFS-Messungen mittels Rutherford-Rückstreuung (RBS) von He^+ -Ionen mit 2 MeV kinetischer Energie am van-de-Graaf-Beschleuniger des Instituts für Festkörperphysik am Forschungszentrum Karlsruhe; die absolute Genauigkeit der Filmdickenmessung mit RBS beträgt ca. 5% [75, 76, 77]. Die supraleitenden Sprungtemperaturen wurden resistiv gemessen [78]: $T_{c,0} = 78 \text{ K}$ für den dünnsten Film kann an mangelnder Sauerstoffbeladung oder zu großen Einflüssen der verzerrten Substrat-Film-Grenzschicht liegen, $T_{c,0} \approx 89 \text{ K}$ für alle anderen Filme deutet auf nahezu optimale Sauerstoffbeladung und hohe Qualität der Proben hin.

⁴Diese Orientierung erlaubt es auch, die Spektren für $\mathbf{E} \parallel c$ direkt zu messen. Das ist bei Einkristallen normalerweise nicht möglich, weil diese als dünne Plättchen mit wenigen Millimetern Kantenlänge in der (a, b) -Ebene und nur wenigen Zehntelmillimetern Dicke in der c -Richtung wachsen. Da der Strahlfleck im Fokus eines Synchrotronstrahlrohrs (2. Generation) i. d. R. größer als $1 \cdot 1 \text{ mm}^2$ ist (siehe Abschnitt 3.2.3), wird das $\mathbf{E} \parallel c$ -Spektrum aus einem $\mathbf{E} \parallel (001)$ -Spektrum und aus einem Spektrum für streifenden Einfall (z. B. 60° zwischen Strahlrichtung und Oberflächennormale) bei gleicher Orientierung der (a, b) -Ebene berechnet.

4.2.3 NEXAFS-Spektren und ihre Korrektur

Substratspektren

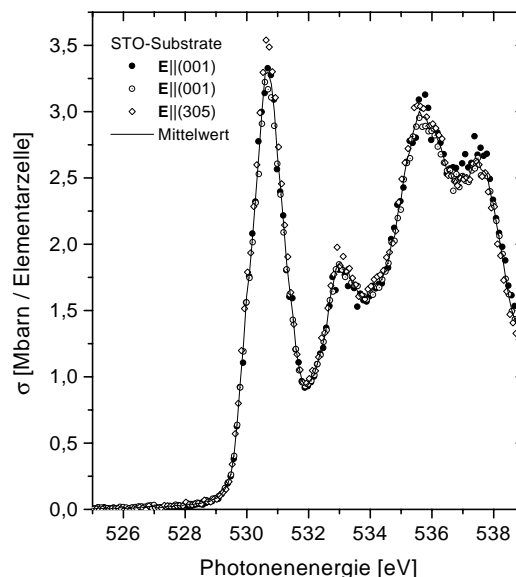
Die meisten NEXAFS-Spektren der Y-123-Filme weisen mehr oder weniger deutliche Substratbeiträge auf (siehe nächster Unterabschnitt); zu ihrer Korrektur nach der Film-Substrat-Methode (siehe Abschnitt 3.3.2 und Gleichung (3.40)) wird ein Referenzspektrum des reinen STO-Substrats benötigt. STO ist kubisch und daher erscheint seine elektronische Struktur in NEXAFS isotrop, es spielt also keine Rolle, in welcher Kristallorientierung das Referenzspektrum aufgenommen wird. Es wurden insgesamt drei Spektren bei senkrechtem Einfall an zwei verschiedenen Substraten, eines in (305)-Orientierung und eines in der Standardorientierung (001), aufgenommen; sie sind praktisch identisch (siehe Abbildung 4.3), so dass ihr Mittelwert als Referenzspektrum für STO benutzt werden kann. Die Spektren sehen den in der Literatur publizierten TEY-NEXAFS-Spektren von STO sehr ähnlich; für ihre Interpretation wird z. B. auf Ref. [79] verwiesen.

Rohdaten der Y-123-Filme

In Abbildung 4.4 sind die unkorrigierten O-1s-NEXAFS-Spektren der Filme im Vergleich mit den Spektren von entzwillingten Einkristallen und den STO-Referenzspektren für die drei wesentlichen Orientierungen des \mathbf{E} -Feldvektors parallel zu den Kristallachsen gezeigt. Die Spektren sind an ihrem Kantensprung bei 595 eV (nicht im Bild) entsprechend Abschnitt 3.3.2 unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Sauerstoffdichten von STO und Y-123 und unter Berücksichtigung der Informationstiefe normiert.

Es bietet sich an, die Nahkanten-Spektren zur Diskussion in drei Bereiche zu unterteilen: (a) Der Bereich des Y-123-„Prepeaks“ zwischen 526,5 eV und 529 eV, der durch

Abbildung 4.3: O-1s-NEXAFS-Spektren für zwei unterschiedliche STO-Substratproben. Sie sind aufgrund der kubischen Kristallstruktur von STO trotz unterschiedlicher Orientierung identisch und können daher zu einem Referenzspektrum für STO gemittelt werden. Die Spektren sind selbstabsorptionskorrigiert.



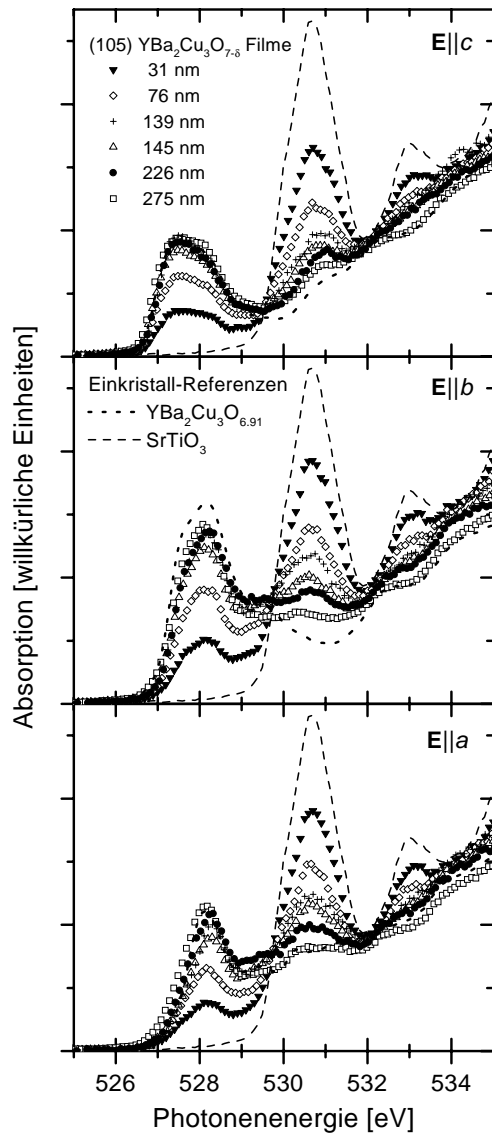


Abbildung 4.4: Normierte O-1s-NEXAFS-Spektren für sechs unterschiedliche (105)-Y-123-Filme unterschiedlicher Dicke für $E||a$, $E||b$ und $E||c$ im Vergleich mit entsprechenden Spektren entzwillingter Y-123-Einkristalle [3] und des reinen STO-Substrats.

die dotierten Löcher verursacht wird. (b) Der Bereich des oberen Hubbard-Bandes (UHB) um 529,5 eV, der meistens durch den erheblich stärkeren Peak des STO zwischen 529,5 eV und 532 eV verdeckt wird. (c) Der Bereich der höherenergetischen Strukturen von Y-123 und STO oberhalb von 532 eV bis zum Bildrand. In allen Filmspektren sieht man deutlich die Abhängigkeit des Substratbeitrags von der Filmdicke: im Bereich (a) ist der Prepeak um so kleiner, je dünner der Film ist; für Filmdicken oberhalb von 200 nm sind die Prepeaks von Film und Einkristall sehr ähnlich. Am ersten Substratpeak im Bereich (b) wird das Verhalten am deutlichsten: je dünner der Film, desto höher wird die bei reinem Y-123 nicht vorhandene Struktur, die in Form und Position dem ersten STO-Peak entspricht; im Bereich (c) verlaufen die meisten Filmspektren in der Intensität oberhalb der Einkristall-Referenz, aber nur die dünnsten Filme zeigen einen deutlich erkennbaren Beitrag des STO-Peaks bei 533 eV. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass für jeden Film der Substratpeak für $E||a$ und $E||b$ etwa gleich stark und für

$\mathbf{E}||c$ erkennbar schwächer ausgeprägt ist; das liegt an der Winkelabhängigkeit der Informationstiefe (siehe Gleichung (3.31)). Im Experiment betrug der Winkel zwischen ein- und austretendem Strahl ($180^\circ - \theta - \phi$) entweder 35° oder 45° (siehe Abschnitt 3.2.5); der Einfallswinkel θ ist (gemessen von der Probenoberfläche) 90° für $\mathbf{E}||b$, 59° für $\mathbf{E}||a$ und 31° für $\mathbf{E}||c$ (siehe Abbildung 4.2). Das führt zu annähernd gleichen Werten von $\lambda(E)$ für $\mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||b$ und einer verringerten Informationstiefe für $\mathbf{E}||c$. Beim Vergleich der Spektren der dicksten Filme mit den Einkristall-Referenzspektren fallen für $\mathbf{E}||c$ keine nennenswerten Unterschiede auf, jedoch sind die Filmspektren im Bereich (a) für $\mathbf{E}||a$ höher und auf der niederenergetischen Seite breiter und für $\mathbf{E}||b$ niedriger als die Einkristallspektren; im Bereich (b) ist selbst für den dicksten Film, der ansonsten keinen deutlich erkennbaren Substratbeitrag hat, das Tal bei 531 eV nicht vollständig ausgeprägt. Beide Phänomene werden nach der Besprechung der Korrekturen in Abschnitt 4.2.4 genauer diskutiert.

Es bleibt noch zu erwähnen, dass noch weitere Spektren mit anderen Orientierungen der Kristallachsen relativ zu \mathbf{E} aufgenommen worden sind. Sie sind mit den präsentierten Spektren in dem Sinne konsistent, dass sie nach der Korrektur mit einer der Orientierung entsprechenden Linearkombination aus den korrigierten Spektren für $\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$ identisch sind.

Extraktion und Selbstabsorptionskorrektur der Y-123-O-1s-Spektren

Aufgrund der Vielzahl der vorliegenden Spektren kann die Extraktion der „wahren“ Y-123-Spektren mit simultaner Selbstabsorptionskorrektur sowohl mit der Film-Film- als auch mit der Film-Substrat-Methode aus Abschnitt 3.3.2 durchgeführt werden. Bei der konkreten Ausführung der Rechnung muss beachtet werden, dass die Rohspekt-

Tabelle 4.2: Gruppierung der 21 verschiedenen korrigierten Spektren für jede Polarisationsrichtung. Jede Spalte stellt eine Gruppe zueinander ähnlicher Spektren dar, deren Mitglieder durch Buchstaben a bis f gekennzeichnet sind, von denen jeweils der Mittelwert als Repräsentant genommen wird. Aufgrund des geringen Δd der 145–139-nm-Kombination ist das resultierende Spektrum so verwaschen, dass es ausgeschlossen werden muss; die 275–226-nm-Kombination ist zwar nicht verwaschen, weicht aber von den restlichen Spektren der Gruppe ab und wird daher bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

d_2/d_1	275	226	145	139	76	31
275						
226	(a)					
145	a	b				
139	a	b	–			
76	a	b	c	d		
31	a	b	c	d	e	
0	a	b	c	d	e	f

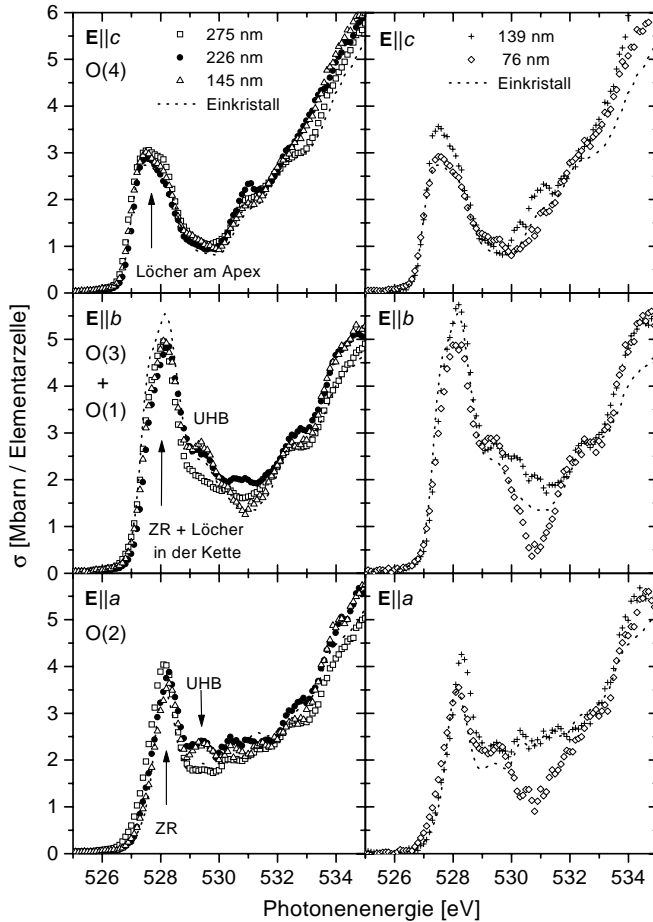


Abbildung 4.5: Korrigierte Spektren der verschiedenen dicken (105)-Y-123-Filme für $\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$ im Vergleich mit den entsprechenden Einkristall-Spektren. Die Spektren für den 31 nm dünnen Film sind aufgrund unphysikalischer negativer Absorptionsquerschnitte nicht dargestellt.

ren von STO und von den Y-123-Filmen nicht immer unter den gleichen Ein- und Ausfallswinkeln gemessen wurden (s. o.), was zu leicht unterschiedlichen Geometrieinflüssen bei der Selbstabsorption führt. Für eine gute Korrektur muss daher das STO-Referenzspektrum, das mit senkrechtem Einfall und 45° zwischen ein- und austretendem Strahl aufgenommen wurde, auf streifenden Einfall oder andere Winkel zwischen ein- und austretendem Strahl umgerechnet werden. Das geschieht in zwei Schritten: zunächst wird durch Selbstabsorptionskorrektur des „rohen“ STO-Spektrums das „wahre“ μ_{STO} und daran anschließend für die neue Geometrie $\hat{I}_{\text{STO}}(E)$ gemäß Gleichung (3.33) berechnet.

Da Gleichung (3.39) symmetrisch in den Indizes 1 und 2 ist, muss die Korrektur für jedes Paar von Filmen nur einmal ausgeführt werden. Es ergeben sich daher für jede Polarisationsrichtung ($\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$ bzw. $\mathbf{E}||c$) 21 verschiedene Kombinationen, um das reine Spektrum eines Y-123-Films aus den jeweils sieben gemessenen Spektren (sechs Filme und eine Substrat-Referenz) zu extrahieren. Dabei ergibt sich eine interessante Beobachtung: die 21 korrigierten Spektren stimmen nicht überein, sie lassen sich aber entsprechend der Filmdicken in sechs Gruppen jeweils sehr ähnlicher Spektren einteilen (siehe Tabelle 4.2), von denen der Mittelwert als repräsentativ für das wahre Spektrum des jeweiligen Films der Dicke d_1 angesehen wird. Diese repräsentativen Spektren sind

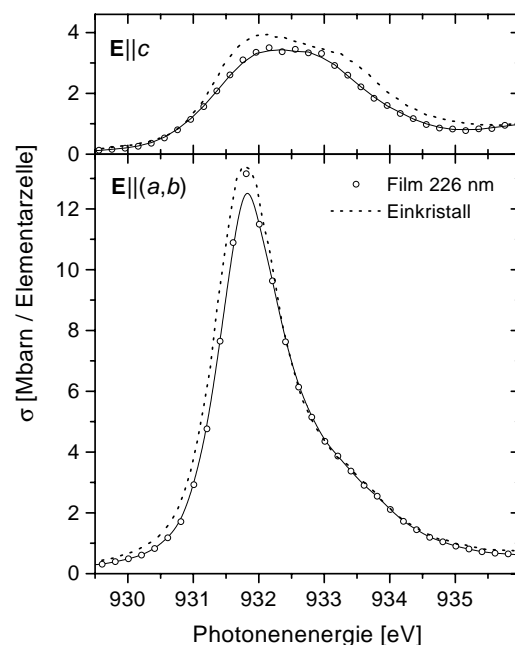
in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Spektrum für den 31 nm dünnen Film hat Abschnitte negativen Wirkungsquerschnitts, was unphysikalisch ist; aus diesem Grund ist es in Abbildung 4.5 ausgelassen.

Es lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: (a) Die Korrekturrechnung funktioniert, sobald $\Delta d \geq 50$ nm ist; ansonsten sind die Spektren zu ähnlich, und das korrigierte Spektrum ist stark verrauscht. (b) Die Film-Film- und die Film-Substrat-Methode sind für gleichartig hergestellte Filme äquivalent. Dem reinen Substrat ist die Filmdicke $d_2 = 0$ zuzuordnen. (c) Bei der Film-Film-Korrekturmethode bestimmt das Spektrum des dickeren Films (d_1) die Eigenschaften des Filmbeitrags, das zweite Spektrum (d_2) bestimmt den Substratbeitrag. Es ist nicht erforderlich, dass der Substratbeitrag in dem zweiten Spektrum stärker als der Filmbeitrag ausgeprägt ist; es reicht, wenn im zweiten Spektrum der Substratbeitrag stärker ausgeprägt ist als im ersten Spektrum (siehe z. B. das 275–145-nm-Paar). (d) Der Mittelwert jeder Gruppe ist repräsentativ für das Y-123-Spektrum eines Films der Dicke d_1 . Daraus lassen sich Erkenntnisse über den Einfluss der Filmdicke auf die elektronische Struktur gewinnen.

Cu-2p-Spektren

Die am 226 nm dicken Film aufgenommenen Cu-2p-Spektren stimmen mit denjenigen des Einkristalls sehr gut überein (siehe Abbildung 4.6). Das entspricht den Erwartungen, da das Substrat kein Kupfer enthält und demzufolge keinen Beitrag zu den Cu-2p-Spektren liefern kann. Die Selbstabsorptionskorrektur konnte deswegen mit der Standardmethode durchgeführt werden.

Abbildung 4.6: Cu-2p-NEXAFS-Spektren für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ von einem 226 nm dicken (105)-Y-123-Film und von Einkristallen [3] im Vergleich.



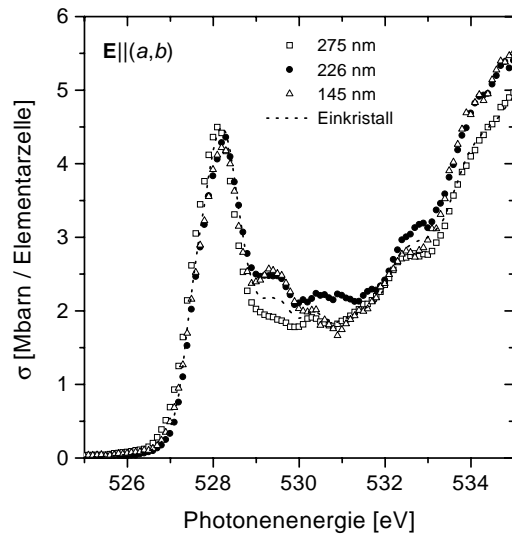


Abbildung 4.7: $O-1s$ -NEXAFS-Spektren für $\mathbf{E}||a,b$ (Mittelwert der Spektren für $\mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||b$) für die 275 nm, 226 nm und 145 nm dicken (105)-Filme sowie entzwillingte Einkristalle [3] im Vergleich.

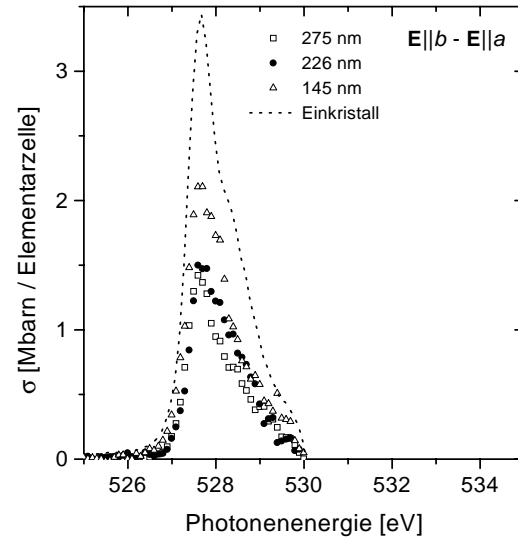
4.2.4 Diskussion

Die korrigierten $O-1s$ -Spektren der (105)-Y-123-Filme mit 275 nm, 226 nm und 145 nm Dicke sind einander und den Spektren entzwillingter Y-123-Einkristalle sehr ähnlich (siehe Abbildung 4.5, linke Spalte), darüber hinaus sind auch die $Cu-2p$ -Spektren von Film und Einkristall praktisch gleich, wie exemplarisch am 226 nm dicken Film gezeigt wurde (siehe Abbildung 4.6). Die Abweichungen der Filmspektren für $\mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||b$ von den Referenzspektren des entzwillingten Einkristalls deuten darauf hin, dass ca. die Hälfte des Films zwillingsfrei gewachsen ist und die andere Hälfte verzwillingt ist oder eine entsprechende $O(1)$ - $O(5)$ -Unordnung aufweist. Diese Aussage soll kurz begründet werden. Der Prepeak für $\mathbf{E}||a$ ist bei den Filmspektren auf der niederenergetischen Seite (dort wo der Kettenbeitrag auftritt [3]) zu breit, d. h. es erscheinen Kettenstücke in der nominellen a -Richtung. Für $\mathbf{E}||b$ ist der Prepeak in den Filmspektren zu niedrig, d. h. nicht alle Ketten sind in der nominellen b -Richtung orientiert. Der Mittelwert der Spektren für $\mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||b$ („Zwillingssimulation“) ist für alle drei Filme und den Einkristall praktisch gleich (siehe Abbildung 4.7), also befinden sich in jeder Probe genauso viele Löcher in Ebenen und Ketten zusammengenommen. Das spektrale Gewicht des „Kettenspektrums“ $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ ist jedoch für die Filme nur etwa halb so groß wie für den vollständig entzwillingten Einkristall (siehe Abbildung 4.8), woraus folgt, dass ca. 75% der Ketten in der nominellen b -Richtung und ca. 25% in der nominellen a -Richtung orientiert sind.⁵

Die $O-1s$ -Spektren der dünneren Filme zeigen stärkere Abweichungen von den Einkristallspektren. Bei dem 139 nm dünnen Film sind die Prepeaks für alle Orientierungen aus unbekanntem Grund zu hoch, bei dem 76 nm dünnen Film sind zwar die Inten-

⁵Es gibt kleine Unterschiede in Abhängigkeit von der Filmdicke; die genauen Werte sind für die Relation des spektralen Gewichts der Kettenspektren von Film und Einkristall 40% für 275 nm, 44% für 226 nm und 62% für 145 nm (siehe Abbildung 4.8), und für die Anteile der Ketten in b - bzw. a -Richtung 69:31 für 275 nm, 73:27 für 226 nm und 81:19 für 145 nm.

Abbildung 4.8: $O-1s$ -NEXAFS-Kettenspektren ($\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$) für die 275 nm, 226 nm und 145 nm dicken (105)-Filme und entzwillingte Einkristalle [3] im Vergleich.



sitäten der Prepeaks mit den Einkristallresultaten vergleichbar, aber der Substratpeak wird in den Spektren für $\mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||b$ überkompensiert (siehe Abbildung 4.5, rechte Spalte). Bei dem 31 nm dünnen Film werden in diesem Bereich sogar negative Absorptionsquerschnitte erreicht. Mögliche Gründe für die Abweichungen der dünnsten Filme vom Einkristall können die Verzerrung der Kristallstruktur und damit auch der elektronischen Struktur in der Substrat-Film-Grenzschicht oder eine Beeinflussung der elektronischen Struktur durch die sehr dünnen Filmschichten mit dem verstärkten Einfluss von Grenzflächeneffekten sein.

Aus den Beobachtungen kann man schließen, dass die elektronische Struktur von qualitativ hochwertigen epitaktischen Y-123-Filmen zu derjenigen von Einkristallen äquivalent ist, solange die Filmdicke zwischen ca. 140 nm und 280 nm liegt. Der (305)-Schnitt des Substrats prägt eine Vorzugsorientierung der b -Achse auf, führt aber nicht zu einem vollständig zwillingsfreien Wachstum. Da der Grad der Restverzwillingung nicht *a priori* bekannt ist, sind keine quantitativen Analysen der Lochkonzentrationen in Ebene und Kette möglich, es können aber qualitative Aussagen gemacht werden, die über diejenigen von vollständig verzwillingten Proben hinausgehen.

4.3 Bi-2223

4.3.1 Charakterisierung der Bi-2223-Filme

Kristallstruktur von BSCCO

Neben dem Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) wird auch $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) (BSCCO) in der grundlagen- und der anwendungsorientierten Forschung intensiv untersucht. Die Kristallstruktur von BSCCO ist für die drei Erscheinungsformen sehr ähnlich [80] (siehe Abbildung 4.9). Sie besteht aus n gestapelten CuO_2 -Ebenen, die durch $n - 1$ Ca-Schichten getrennt sind; für $n = 1$

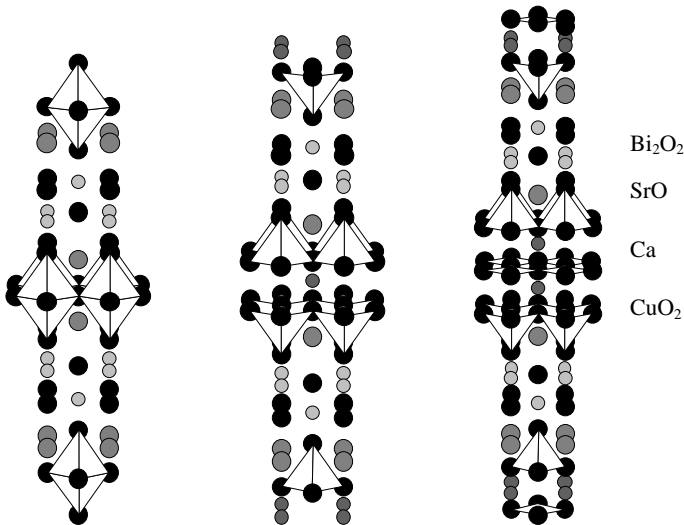


Abbildung 4.9: Skizzen der Kristallstrukturen von Bi-2201 (links), Bi-2212 (Mitte) und Bi-2223 (rechts). Diese Skizzen vereinfachen die reale, orthorhombisch verzerrte Kristallstruktur zu einer tetragonalen Kristallstruktur (Raumgruppe $I4/mmm$), um die wesentlichen Elemente klar herauszustellen [80]. Die verschiedenen Atomsorten sind durch Grautöne kodiert: O (schwarz), Cu (weiß), Bi (hellgrau), Sr (mittelgrau), Ca (dunkelgrau). In den CuO₂-Ebenen sind die Koordinationspolyeder des Kupfers eingezeichnet: Bi-2201: eine Ebene, Oktaeder; Bi-2212: zwei Ebenen, Pyramiden; Bi-2223: drei Ebenen, Quadrate in der mittleren Ebene, Pyramiden in den äußeren Ebenen. Die Stapel von CuO₂-Ebenen werden durch SrO-Ebenen von den Bi₂O₂-Blocklagen abgegrenzt.

sind die Cu-Atome oktaedrisch koordiniert, für $n = 2$ haben sie wie in Y-123 eine pyramidale Koordination und für $n = 3$ sind die beiden äußeren Ebenen wie bei $n = 2$ aufgebaut, während die zentrale Ebene nur eine quadratisch planare Koordination aufweist. An die CuO₂-Ebenen schließt sich analog zur BaO-Ebene bei Y-123 jeweils eine SrO-Ebene an; zwischen den Einheiten der Kupferoxidebenen mit ihren Ca-Zwischen- und SrO-Grenzlagen befinden sich Bi₂O₂-Blocklagen. Die Sprungtemperaturen sind von der Zahl der CuO₂-Ebenen abhängig und betragen im Fall optimaler Sauerstoffkonzentration ca. 10 K, 85 K und 110 K für $n = 1, 2$ und 3.⁶ Die Elementarzelle ist raumzentriert tetragonal und enthält daher zwei Formeleinheiten; die Gitterkonstanten a und b sind für alle drei Systeme nahezu gleich, lediglich c verlängert sich mit n . Für $n = 2$ treten komplizierte Modulationen und Überstrukturen entlang b auf, die zu einer orthorhombischen Verzerrung führen; durch eine teilweise Substitution von Bi durch Pb lässt sich diese Überstrukturbildung abschwächen.

Das in der Grundlagenforschung meistuntersuchte BSCCO-System ist Bi-2212; es lässt sich gut einkristallin herstellen und spaltet auch leicht, so dass viele Untersuchungen an HTSLn, die Einkristalle erfordern oder oberflächensensitiv sind, an Bi-2212

⁶Reines Bi-2201 ist normalerweise stark überdotiert. Durch Substitution von La³⁺ für Ca²⁺ kann wirklich optimale Dotierung mit $T_c \lesssim 40$ K erreicht werden [81].

Tabelle 4.3: *Induktiv gemessene Sprungtemperaturen und Übergangsbreiten für die untersuchten Bi-2223-Filme [88], sowie deren Dicken in der Probenmitte [77].*

Probe	Dicke	$T_{c,50\%}$	$\Delta T_{c,10-90\%}$
A	134 nm	87 K	14 K
B	152 nm	81 K	9 K

durchgeführt wurden. Das $n = 3$ -System (Bi-2223) hingegen ist aufgrund seiner hohen Sprungtemperatur und seiner Eigenschaften im Walzprozess bei der Herstellung supraleitender Bänder und Drähte im Einsatz. Es lässt sich nur äußerst schwierig durch eine Festkörperreaktion aus Bi-2212 einkristallin gewinnen, wobei die Umwandlung nicht vollständig ist und daher ein Gemisch aus Bi-2212 und Bi-2223 vorliegt [71, 82]. Im Gegensatz zu Bi-2212 (und auch Bi-2201) sind daher nur sehr wenige Untersuchungen an einkristallinem Bi-2223 in der Literatur zu finden [71, 83, 84].

Herstellung und Charakterisierung

Attenberger *et al.* ist es gelungen, aus Bi-2223 phasenreine epitaktische c -Achsenorientierte dünne Filme herzustellen; die Charakterisierung erfolgte mit Röntgendiffraktion und HRTEM [85, 86, 87].

Für diese Arbeit wurden zwei Bi-2223-Filme durch gepulste Laserdeposition auf (001)-STO-Substrat hergestellt und mittels Röntgendiffraktion auf ihre korrekte Orientierung und Phasenreinheit untersucht [88]. Leider ist es bis jetzt noch nicht gelungen, diese Filme mit optimaler Sauerstoffkonzentration herzustellen; sie sind immer stark unterdotiert: bei einer Sauerstoffbeladung nach der Deposition des Films steigt T_c als Funktion der Dauer des Oxidationsprozesses zunächst an, erreicht ein Maximum und fällt danach wieder ab; letzteres ist vermutlich durch die Ausscheidung von reinem Wismut verursacht [88]. Der Übergang zur Supraleitung wurde induktiv gemessen, die Sprungtemperatur und die Übergangsbreite sind in Tabelle 4.3 angegeben. Die Schichtdicke der $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ großen Proben ist nicht homogen und fällt zum Rand hin ab, es lassen sich Newtonsche Ringe beobachten. Wie bei den Y-123-Filmen wurde auch hier die genaue Schichtdicke der Filme mittels Rutherford-Rückstreuung von 2-MeV-He⁺-Ionen nach den NEXAFS-Messungen bestimmt: die Schichtdicke ist in der Mitte der Probe homogen über einen Bereich von 5 mm Durchmesser (Werte in Tabelle 4.3) und fällt zum Rand hin stark ab (122 nm, 96 nm und 64 nm an drei benachbarten Messstellen von etwa 1 mm Durchmesser auf der Achse vom Mittelpunkt zum Rand), was mit der einfachen optischen Betrachtung konsistent ist.

4.3.2 NEXAFS-Spektren und ihre Korrektur

Rohdaten

In Abbildung 4.10 sind die unkorrigierten O-1s-NEXAFS-Spektren der untersuchten Bi-2223-Filme sowohl für senkrechten als auch für 60° streifenden Einfall (relativ zur

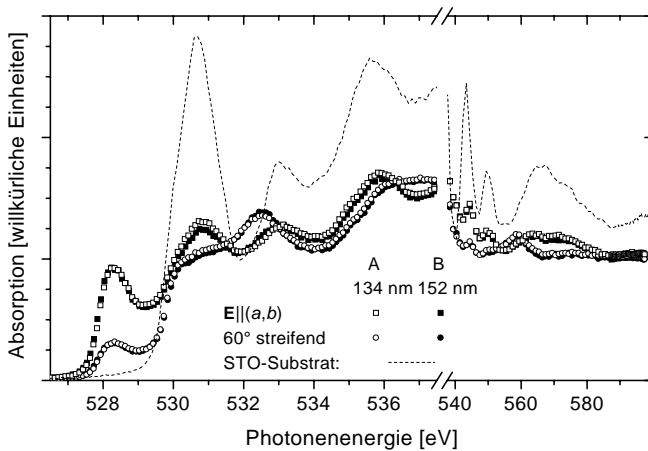
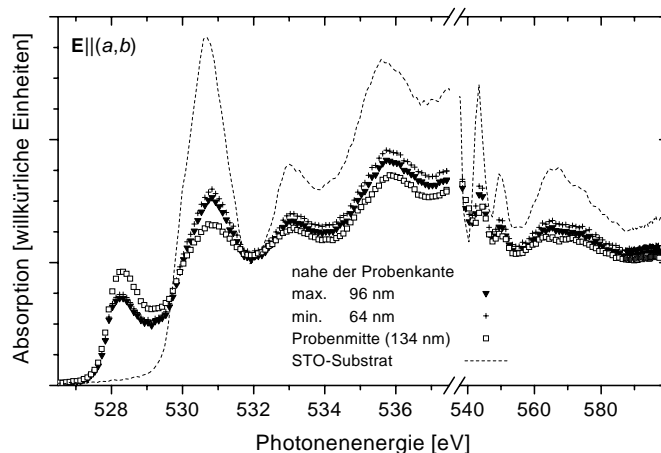


Abbildung 4.10: Normierte O-1s-NEXAFS-Spektren der untersuchten Bi-2223-Filme für senkrechten und 60° streifenden Einfall (relativ zur Oberflächennormalen) im Vergleich mit dem STO-Referenzspektrum.

Oberflächennormalen) zusammen mit dem STO-Referenzspektrum gezeigt. Die Spektren sind am Kantensprung bei 595 eV unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Sauerstoffdichten von STO und Bi-2223 und unter Berücksichtigung der Informationstiefe in Bi-2223 entsprechend Abschnitt 3.3.2 normiert. Beide Filme sind fast genauso dick, und auch ihre Spektren sind sehr ähnlich; d. h. sowohl die Filmherstellung als auch die spektroskopischen Untersuchungen sind reproduzierbar und vermutlich frei von Artefakten. Der Substratbeitrag ist für die Spektren mit streifendem Einfall schwächer ausgeprägt, da die Informationstiefe bei streifendem Abfall abnimmt (siehe Gleichung (3.31)). Es fällt auf, dass der Substratbeitrag bei Bi-2223-Filmen etwas geringer ist als bei Y-123-Filmen ähnlicher Dicke (siehe Abschnitt 4.2.3); der Grund dafür ist der höhere Absorptionsquerschnitt von Bi-2223 pro Volumeneinheit im Vergleich zu Y-123 und damit einhergehend eine Reduktion der Informationstiefe um ca. 40%.

Abbildung 4.11: Vergleich von zwei Spektren, die an Film A mit senkrechtem Einfall einmal in der homogen dicken Mitte und einmal 1,4 mm vom Rand entfernt aufgenommen wurden. Die Filmdicke am NEXAFS-Messpunkt wird durch zwei RBS-Messpunkte eingegrenzt, die Wahl der Filmdicke hat einen leichten Einfluss auf die Normierung.

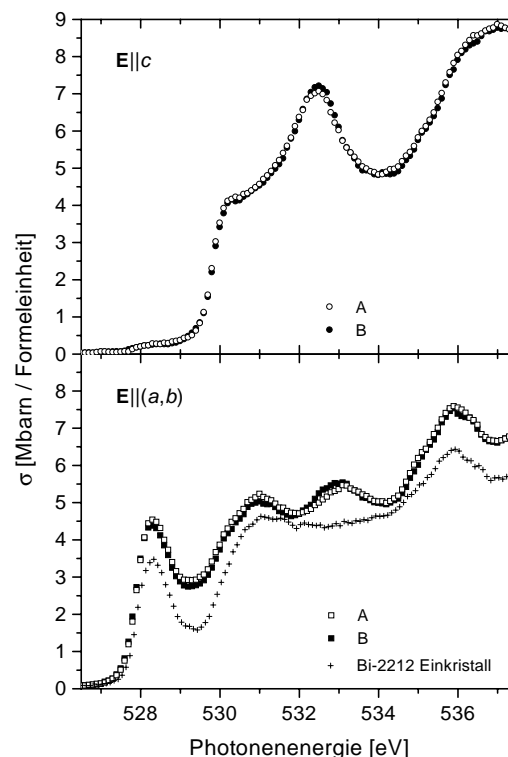


An Film A wurde ein zusätzliches Spektrum bei senkrechtem Einfall 1,4 mm vom Probenrand entfernt mit einem ca. 1 mm^2 großen Strahlfleck aufgenommen; aufgrund der dort bereits stark abfallenden Schichtdicke (zwischen 96 nm und 64 nm) zeigt es einen wesentlich höheren Substratbeitrag als das Spektrum aus der Probenmitte mit homogener und höherer Schichtdicke (siehe Abbildung 4.11). Es bleibt noch zu erwähnen, dass während der Probenzentrierung im Strahl bei einer für den BSCCO-Prepeak typischen Photonenenergie von 528 eV die Zählrate des Detektors konstant blieb, wenn sich der Strahlfleck in einem breiten Bereich um die Mitte der Probe befand, und steil abfiel, wenn sich der Strahlfleck auf den Rand der Probe zubewegte. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen der orts aufgelösten Schichtdickemessung [77].

Simultane Extraktion und Selbstabsorptionskorrektur der Bi-2223-Spektren

Die Extraktion des „wahren“ Filmspektrums mit gleichzeitiger Selbstabsorptionskorrektur kann hier aufgrund der sehr ähnlichen Spektren nur mit der Film-Substrat-Methode (siehe Abschnitt 3.3.2, Gleichung (3.40)) durchgeführt werden. Die Resultate sind für beide Filme identisch und in Abbildung 4.12 dargestellt, wobei die Spektren für $\mathbf{E}||c$ aus denjenigen für $\mathbf{E}||a,b$ und streifenden Einfall berechnet wurden. Für Vergleichszwecke ist ein Spektrum eines Bi-2212-Einkristalls für $\mathbf{E}||a,b$ [89] mit eingezeichnet. Die Korrektur des Spektrums vom Probenrand unter der Annahme einer mittleren Schichtdicke von 80 nm liefert ein etwas abweichendes Spektrum, was durch den Schichtdickegradienten unter dem Strahlfleck verursacht wird (das Korrekturprogramm erfordert eine homogene Schichtdicke).

Abbildung 4.12: Korrigierte O - $1s$ -NEXAFS-Spektren der untersuchten Bi-2223-Filme für $\mathbf{E}||a,b$ und $\mathbf{E}||c$. Zum Vergleich ist für $\mathbf{E}||a,b$ ein Spektrum eines Bi-2212-Einkristalls [89] mit eingezeichnet. Die Normierung am Kantensprung bei 595 eV ist auf die Formeleinheit bezogen, d. h. auf acht Sauerstoffatome für Bi-2212 und zehn Sauerstoffatome für Bi-2223.



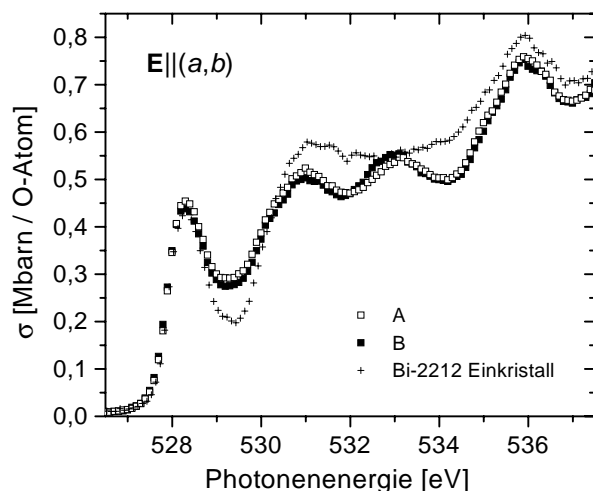


Abbildung 4.13: Korrigierte O-1s-NEXAFS-Spektren von Bi-2223-Filmen und eines Bi-2212-Einkristalls für $E \parallel (a, b)$; im Unterschied zu Abbildung 4.12 ist die Normierung nicht auf die Formeleinheit sondern auf ein Sauerstoffatom bezogen.

4.3.3 Diskussion

Aus Abbildung 4.12 wird sofort ersichtlich, dass für Bi-2223 im Gegensatz zu Y-123 die dotierten Löcher über 92% planaren Charakter haben und nahezu keinen Beitrag zum Spektrum für $E \parallel c$ liefern (ein Teil des dortigen Gewichts bei 528,3 eV kann durch die lediglich 97%ige lineare Polarisation der Synchrotronstrahlung verursacht sein); diese Beobachtung ist im Einklang mit den Befunden an Bi-2212 [36].

In Abbildung 4.13 sind noch einmal dieselben $E \parallel (a, b)$ -Spektren der Bi-2223-Filme und des Bi-2212-Einkristalls wie in Abbildung 4.12 gezeigt, jedoch ist der Absorptionsquerschnitt nicht auf die Formeleinheit, sondern auf ein Sauerstoffatom normiert, um weitergehende Vergleiche zu ermöglichen. Diese Auftragung folgt derjenigen von Müller *et al.* für Bi-2223- und Bi-2212-Einkristalle [71] (siehe Abbildung 4.14). Der Vergleich zeigt, dass die Strukturen in den Spektren für die Bi-2223-Einkristalle und -Filme gleich sind; eventuell ist ein geringer Substratbeitrag um 531 eV bei der Korrektur der Bi-2223-Filmspektren übriggeblieben. Da die Bi-2223-Filme stark unterdotiert sind, ist der den dotierten Löchern zugeordnete Prepeak bei 528,3 eV mit einem Maximum von

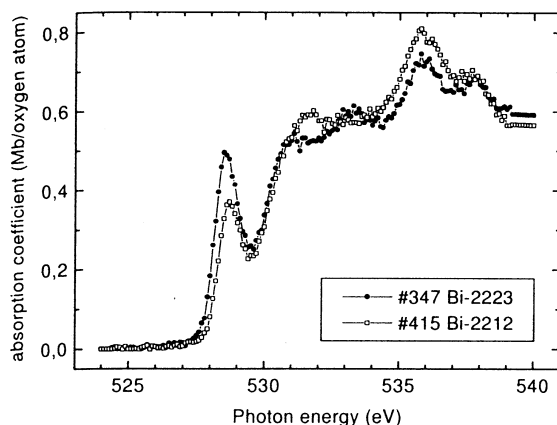
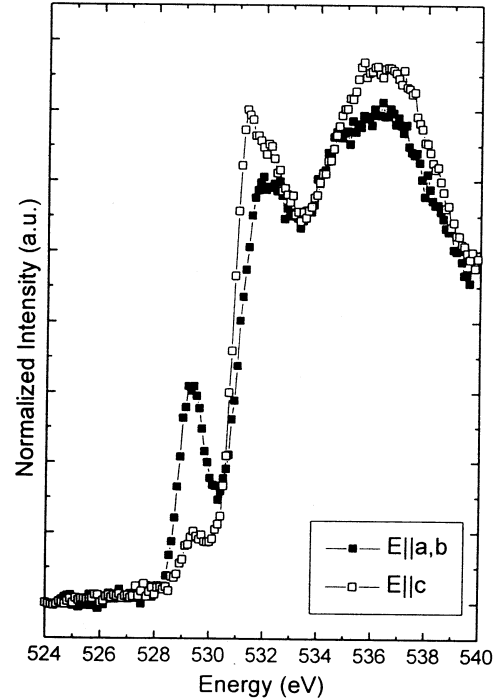


Abbildung 4.14: Vergleich von O-1s-NEXAFS-Spektren von Bi-2212- und Bi-2223-Einkristallen für 20° streifenenden Einfall aus Ref. [71].

Abbildung 4.15: $O\text{-}1s\text{-NEXAFS}$ -Spektren von Bi-2201-Einkristallen aus Ref. [91].



ca. 0,45 Mbarn niedriger als bei den optimal dotierten Bi-2223-Einkristallen ($T_c \approx 110$ K) [71], bei denen das Maximum des planaren Prepeaks auf ca. 0,56 Mbarn abgeschätzt werden kann (aufgrund des streifenden Einfalls von 20° gegen die Oberflächennormale ist der $\mathbf{E}||(\text{a}, \text{b})$ -Beitrag lediglich 88%). Für die Bi-2212-Einkristalle sind die Prepeaks der Spektren in den Abbildungen unter Berücksichtigung der Geometrieeffekte in Ref. [71] nahezu gleich, eventuell bleibende Abweichungen können u. a. an leichten Unterschieden in der Dotierung der Proben liegen (T_c ist hier ca. 83 K und in Ref. [71] ca. 80 K).

Nun sollen die NEXAFS-Spektren von BSCCO im Energiebereich oberhalb des Prepeaks noch kurz diskutiert werden. Im Gegensatz zu Y-123 lässt sich in BSCCO trotz ähnlicher Dotierung der Ebenen das obere Hubbard-Band (UHB) der CuO_2 -Ebenen nicht deutlich erkennen; der Peak bei 531 eV ist dafür zu weit vom Lochpeak entfernt (2,7 eV statt 1,5 eV) und viel zu stark ausgeprägt. Ein Vergleich zwischen Spektren von Y-123 und BSCCO zeigt, dass das UHB unterhalb des Ansatzes der 531-eV-Struktur von BSCCO liegen könnte, d. h. diese Struktur maskiert das UHB von BSCCO, das nur eine schwache Schulter auf deren niederenergetischer Seite ist. Der Peak bei 531 eV für $\mathbf{E}||(\text{a}, \text{b})$ und die erste Struktur des Spektrums für $\mathbf{E}||\text{c}$ mit führender Kante bei 529,8 eV werden analog zu Bi-2212 dem Bi-6*p*-O-2*p*-Band zugeordnet [36]; dieses Band schneidet wie das Cu-3*d*-O-2*p*-Band der CuO_2 -Ebenen ebenfalls die Fermi-Energie, erscheint aber aufgrund der höheren Bindungsenergie der beteiligten Sauerstoffatome oberhalb des Prepeaks [36]. Die Strukturen zwischen 530 eV und 534 eV sind in den drei BSCCO-Systemen ($n = 1, 2, 3$) verschieden, besonders in der Gegend um 532,5 eV (siehe Abbildungen 4.13 und 4.15). Da die SrO- und die Bi_2O_2 -Blocklagen in allen drei

Substanzen gleichartig sind, liegt die Annahme nahe, dass in diesem Energiebereich Ca- $3d-O-2p$ - und Ca- $4sp-O-2p$ -Hybridorbitale zum spektralen Gewicht beitragen, obwohl Bandstrukturrechnungen für Ca (ebenso wie für Sr) sehr stark ionischen Charakter vorhersagen [90]. Die SrO-Blocklagen werden mit ihren unbesetzten Sr- $4d-O-2p$ - und Sr- $5sp-O-2p$ -Orbitalen erst oberhalb von 535 eV, wo die Spektren für $n = 1, 2, 3$ gleichartig sind, relevant. Da die elektronische Struktur auch bis 537 eV stark anisotrop ist (siehe Abbildung 4.12), muss der Hauptbeitrag zum spektralen Gewicht von gerichteten Bindungen herrühren, so dass den Ca- $4s-O-2p$ - und Sr- $5s-O-2p$ -Orbitalen nur eine untergeordnete Bedeutung zukommen kann.

4.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde am Beispiel von Y-123 und Bi-2223 gezeigt, dass die in Abschnitt 3.3.2 entwickelte Methode zur simultanen Extraktion und Selbstabsorptionskorrektur der Filminformation aus NEXAFS-Spektren, die in Fluoreszenzdetektion an dünnen Filmen aufgenommen wurden und zu denen sowohl der Film als auch das Substrat beitragen, zuverlässig und gut funktioniert, sofern einige Randbedingungen beachtet werden. Diese sind:

- (i) Die Filme benötigen eine Mindestdicke, die materialabhängig ist: bei Y-123 liegt sie deutlich oberhalb von 30 nm, vermutlich zwischen 75 nm und 100 nm; für Bi-2223 ist die Informationstiefe auf 60% derjenigen von Y-123 reduziert, die minimale Filmdicke erniedrigt sich um den gleichen Faktor.
- (ii) Die Schichtdicke muss homogen und sehr genau bekannt sein; RBS-Messungen mit ihrer absoluten Genauigkeit von ca. 5% sind zu ihrer Bestimmung gut geeignet im Gegensatz zu anderen Methoden wie Anätzen und anschließender mechanischer Messung, die deutlich abweichende Schichtdicken und schlechtere Korrekturergebnisse liefern.
- (iii) Falls die Film-Film-Methode zur Korrektur verwendet werden soll, müssen die Filme nicht nur gleiche strukturelle Eigenschaften aufweisen und in derselben Orientierung gemessen sein, sondern auch (bei Y-123) einen Dickenunterschied von mindestens 50 nm aufweisen. Der Film-Substrat-Methode ist prinzipiell der Vorzug zu geben.

Die auf diese Weise extrahierten NEXAFS-Spektren des Films und damit dessen unbesetzte elektronische Struktur sind unter weiteren Bedingungen mit denjenigen von Einkristallen desselben Materials vergleichbar:

- (iv) Die Filme müssen von hoher epitaktischer Qualität sein, so dass ihre Kristallstruktur derjenigen von Einkristallen entspricht; ferner müssen die Filme phasenrein sein.
- (v) Es gibt einen Bereich optimaler Filmdicken, der (durch die Materialabhängigkeit der Informationstiefe) materialabhängig ist; für Y-123 liegt er im Bereich von 140 bis 280 nm;⁷ für Bi-2223 ist die minimale Schichtdicke vermutlich kleiner als 130 nm.

⁷Darunter sind die Abweichungen vom Einkristall aufgrund von Grenzflächeneffekten etc. zu groß; darüber spielt zwar der Substratbeitrag keine Rolle mehr, aber die Abweichungen werden auch wieder größer, vermutlich durch die Zunahme von Defekten.

Für Y-123 sind STO-Substrate in (305)-Orientierung geeignet, beim Wachstum eine Vorzugsorientierung aufzuprägen, die in zwillingsarmen Filmen resultiert; dies ermöglicht zumindest eine qualitative Analyse von Ebenen- und Kettenbeiträgen zu den Spektren, leider ist eine quantitative Analyse wie in entzwillingten Einkristallen nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass NEXAFS-Spektroskopie zur Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur zuverlässig auf dünne Filme ausgedehnt werden kann; dies eröffnet die Möglichkeit der Untersuchung von Materialien, die sich nicht oder nur sehr schwierig einkristallin, aber mit vertretbarem Aufwand als epitaktische dünne Filme herstellen lassen, z. B. Eisensubstitution in Y-123 verbunden mit zwillingsarmem Wachstum (siehe Abschnitt 5.3).

Kapitel 5

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$

5.1 Einführung

Wichtige Aspekte von Hochtemperatursupraleitern im Allgemeinen und der elektronischen Struktur und dem Dotierungsverhalten von Y-123 im Speziellen wurden bereits in Kapitel 1 und in den Abschnitten 4.1 und 4.2.1 erläutert. Nun soll der Gesichtspunkt einer Substitution des Kupfers durch andere $3d$ -Übergangsmetalle wie Eisen, Kobalt, Nickel oder Zink vertieft werden. Deren Ionenradien und Massen sind ähnlich wie bei Kupfer, so dass die Kristallstruktur nicht wesentlich verzerrt wird und die Frequenzen der Gitterschwingungen nur geringfügig verändert werden. Im Gegensatz zu Gold oder Aluminium, die ebenfalls auf den Kupferplätzen eingebaut werden können, lassen sich also mit $3d$ -Übergangsmetallen die Substitutionseffekte auf die supraleitenden Eigenschaften weitgehend entkoppelt von „sekundären“ Einflüssen untersuchen. Gleichzeitig kann der Einfluss einer Substitution mit magnetischen (Fe, Ni, Co) und mit unmagnetischen (Zn) Atomen verglichen werden. In allen Fällen wird T_c stark abgesenkt und verschwindet schon bei relativ geringen Konzentrationen.

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über den Stand der Forschung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{TM}_x\text{O}_y$ gegeben; danach werden die Charakterisierung und die NEXAFS-Experimente der untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben vorgestellt und ihre O- $1s$ -, Cu- $2p$ - und Fe- $2p$ -Spektren im Detail diskutiert.

5.1.1 Stand der Forschung

Seit der Entdeckung von Y-123 wurde eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen über den Einfluss der Substitution von Kupfer mit $3d$ -Übergangsmetallen (besonders Fe, Ni, Co und Zn) in Y-123 vor allem auf supraleitende, strukturelle und magnetische Eigenschaften veröffentlicht. In diesem Abschnitt wird eine Übersicht über wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet mit einem Schwerpunkt auf Fe-Substitution gegeben; Vergleiche mit Ni-, Co- und Zn-Substitution verdeutlichen, welche Effekte allgemein bei einer Substitution mit $3d$ -Übergangsmetallen auftreten und welche Effekte speziell durch Eisen verursacht werden.

Löslichkeitsgrenzen und Auswirkungen auf supraleitende Eigenschaften

3d-Übergangsmetalle können anstelle von Cu nur bis zu einem gewissen Prozentsatz in die Y-123-Struktur eingebaut werden (es wird durchgängig die Notation $YBa_2Cu_{3-x}TM_xO_y$ verwendet): für Ni liegt diese Löslichkeitsgrenze bei $x_{Ni} \approx 0,21 \dots 0,3$, für Zn bei $x_{Zn} \approx 0,3$ und für Co und Fe bei $x \geq 0,9$ [19, 92, 93, 94].

In allen Fällen wird T_c stark abgesenkt. Bei Co- oder Fe-Substitution fällt T_c bei geringer Konzentration linear mit x um ca. 6-7 K pro Prozent der substituierten Kupferplätze; bei Zn ist der Effekt etwas stärker, bei Ni etwas schwächer [19, 92, 95, 96]. Bereits $x_{Fe} = 0,45$ unterdrückt die Supraleitung vollständig, für Zn und Co liegen die kritischen Konzentrationen bei $x \approx 0,3 \dots 0,42$ [19, 97, 98, 99, 100, 101];¹ für Ni ist die Löslichkeitsgrenze bereits vor dem Verschwinden von T_c erreicht [19].

In der Regel ist der supraleitende Übergang sehr breit [102]; in Einkristallen mit Fe-Substitution können aber auch verhältnismäßig scharfe Übergänge ($\Delta T_c \approx 5$ K) beobachtet werden [103]. Äußerer Druck auf $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ erhöht T_c und vergrößert den kleinen Meißner-Anteil in den Proben [102, 104].

Bei Ni- und Zn-Substitution steigt die Kohärenzlänge an: in der (a, b) -Ebene ist der Anstieg konsistent mit den Erwartungen der Paarbrechungstheorie für d -Wellen-Supraleitung (s. u.), in der c -Richtung aber größer als erwartet [105].

Substitutionsorte und strukturelle Einflüsse

Die unterschiedlichen 3d-TM-Atome haben, bedingt durch ihre Valenz und ihre bevorzugte Sauerstoffkoordination (s. u.), verschiedene Präferenzen bei der Besetzung der beiden inäquivalenten Kupferplätze in der Y-123-Struktur (siehe Abbildung 4.1), wodurch sie sich auch unterschiedlich auf die supraleitenden Eigenschaften auswirken.

Zink ersetzt Kupfer in den Ebenen [96, 99]; Nickel substituiert sowohl in den Ketten als auch (leicht bevorzugt) in den Ebenen [92, 94, 99, 106, 107, 108]. In beiden Fällen bleibt die Kristallstruktur des Y-123 unverändert [92, 99], lediglich die Cu(2)–O(4)-Bindung verkürzt sich leicht bei Ni-Substitution [108].

Kobalt wird überwiegend in den Ketten eingebaut [92, 93, 99, 108, 109, 110, 111, 112], für $x = 0,9$ wurden allerdings 20% des Kobalts in den Ebenen gefunden [93]. Es gibt eine Analogie zwischen Co-Substitution und Reduktion des Sauerstoffgehalts (s. u.): die Cu(2)–O(4)-Bindungslänge und das Volumen der Elementarzelle vergrößern sich, die Cu(1)–O(4)-Bindung verkürzt sich [92, 108, 111]. Ferner findet ein Übergang von orthorhombischer zu tetragonaler Kristallstruktur zwischen $x = 0,05$ und $x = 0,10$ statt [92, 93, 99, 106, 111, 113].

Eisen substituiert ebenfalls bevorzugt in der Kette, im Gegensatz zu Co wird aber ein signifikanter Anteil auch in den Ebenen eingebaut [19, 93, 98, 99, 109, 114, 115, 116, 117, 118]. Der Prozentsatz des Eisens in den Ebenen hängt von der Vorgeschichte der Probe ab [100]: er erhöht sich in der Regel bei steigendem Eisengehalt (von 0%

¹In La_2CuO_4 , das keine Ketten hat (s. u.), reicht bereits $x_{Co} = 0,033$ zur Unterdrückung von T_c [101].

für $x = 0,15$ auf 33% für $x = 0,69$) oder bei Reduktion des Sauerstoffgehalts [92, 93, 100, 108, 115]; bei Synthese unter hohem Sauerstoffdruck (270 bar) ist er niedriger als bei normal hergestellten Proben [19]. Er kann durch gleichzeitige Substitution des Y mit Ca erhöht werden [119], da in diesem Fall die höhere Valenz des Eisens auch in der Ebene ohne zusätzlichen Sauerstoffeinbau (s. u.) abgesättigt werden kann. Im Gegensatz zu Co-Substitution bleiben die atomaren Koordinaten gegenüber reinem Y-123 nahezu unverändert [108, 115]. Wie bei Co-Substitution findet ein Übergang von orthorhombischer zu tetragonaler Kristallstruktur zwischen $x = 0,02$ und $x = 0,15$ statt [92, 93, 98, 99, 100, 103, 106, 108, 120, 121, 122, 123]. Die Fe–O-Bindungslängen sind von Struktur und Zusammensetzung weitgehend unabhängig [98, 99], bei einer Reduktion rücken die Fe-Atome in den Ebenen allerdings näher an die O(4)-Plätze, um ihre Symmetrie innerhalb der Koordinationspyramide zu erhöhen [115].

Valenz, Koordination, Sauerstoffgehalt und -ordnung

Eine gegenüber Cu abweichende Sauerstoffkoordination der TM-Atome verursacht lokale Änderungen der Kristallstruktur, die sich aufgrund der sehr geringen Kohärenzlängen von HTSLn (10 - 50 Å) deutlich auf die supraleitenden Eigenschaften auswirken können [124]. Darüber hinaus beeinflusst die TM-Valenz die Ladungsträgerdotierung.

Zink und Nickel sind in Y-123 divalent [19, 96, 99]; der Sauerstoffgehalt ändert sich durch Zn- oder Ni-Substitution nicht und die Proben können bis auf $y = 6,0$ reduziert werden [92, 94]. Eine Synthese unter hohem Sauerstoffdruck hat bei Ni-Substitution keinen Einfluss auf T_c [19]. Wie Kupfer wird Nickel in der Kette vierfach (quadratisch planar) und in den Ebenen fünffach (pyramidal) koordiniert [99].

Bei Co- und Fe-Substitution treten, je nach Herstellungsbedingungen und Konzentration, mehrere Valenzzustände, unterschiedliche Koordinationstypen sowie Sauerstoffunordnung und -überschuss in der Kette auf.

Kobalt und Eisen sind überwiegend trivalent mit geringen divalenten und, besonders bei Eisen, tetravalenten Beimischungen [19, 92, 93, 98, 99, 111, 125]. Die bevorzugte Koordination in der Kettenlage ist vier- und fünffach [98, 99, 100, 124]: die Fe- bzw. Co-Atome befinden sich dabei entweder in einer verzerrt tetraedrischen oder einer pyramidalen Umgebung, wobei sie vom Cu(1)-Platz entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung etwas verschoben sind [111, 116, 124, 125]. Die quadratisch planare Koordination des Kupfers ist für Eisen und Kobalt ungünstig, oktaedrische Koordination ist ebenfalls selten [98]. In reduzierten Proben wird auch dreifache Koordination möglich [100].

Bei der tetraedrischen Koordination werden je ein O(1)- und ein O(5)-Platz besetzt, so dass es oberhalb von $x \approx 0,1$ zur Bildung von Zickzack-Ketten entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen kommt. (Bei geringeren Konzentrationen treten kleine Cluster auf [98, 126].) Solche Zickzack-Ketten trennen substitutionsfreie orthorhombische Bereiche voneinander, deren CuO-Ketten aus Koordinationsgründen i. d. R. senkrecht zueinander orientiert sind (energetisch sind parallele und senkrechte Ausrichtung gleichwertig). Diese Mikroverzwilligung führt zu der makroskopisch tetragonalen Kristallstruktur

und befriedigt gleichzeitig die Koordinationswünsche von Eisen bzw. Kobalt und von Kupfer.² Die einzelnen Fe- bzw. Co-Atome in den Zickzack-Ketten sind untereinander nicht immer verbunden [126]; dennoch ist die sich ausbildende Ordnung erheblich langreichweitiger als Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn erwarten lassen. Dieses Modell der Zickzack-Ketten wurde aufgrund von Befunden in EXAFS [93] und Elektronenbeugung [111] sowie Ergebnissen von Molekulardynamik- [118] und Monte-Carlo-Rechnungen [126] entwickelt.

Die Zickzack-Ketten werden durch die tetraedrische Koordination verursacht, sie begünstigen aber auch die Bildung von fünffach koordinierten Fe- bzw. Co-Plätzen, für die es zwei Erscheinungsformen gibt: die einfachere ist eine pyramidale Koordination, bei der beide O(1)-Plätze und ein O(5)-Platz besetzt sind; etwas komplizierter ist die trigonal-bipyramidale Koordination, bei der je ein O(1)- und ein O(5)-Platz besetzt sind und das dritte Sauerstoffatom in der Kettenlage auf einer $\langle 110 \rangle$ -Achse zwischen den beiden unbesetzten O(1)- und O(5)-Plätzen sitzt [100, 116]. Auf jeden Fall ist die fünffache Koordination mit einem Anstieg des Sauerstoffgehalts verbunden.

Neben den Vorstellungen über die Struktur ist eine genaue Kenntnis des Sauerstoffgehalts sehr wichtig für das Verständnis der durch die TM-Substitution verursachten Effekte.

Eine normale Sauerstoffbeladung führt auf Werte bis zu $y \approx 7,3$ für $x \approx 0,6$, wobei die genauen Werte von den Herstellungsbedingungen abhängen [92, 93, 100, 111, 115, 120, 121]. Der Anstieg über $y = 7,0$ hinaus beginnt ab $x \gtrsim 0,2$ [92, 99]. Die experimentelle Bestimmung des Sauerstoffgehalts erfolgt in der Regel mittels Thermogravimetrie, Iodometrie oder (am zuverlässigsten) durch Neutronenstreuung [19, 111, 115, 116, 120]. Die außergewöhnliche Erscheinung von $y > 7,0$ bei Fe- und Co-Substitution wird durch Modell- und Molekulardynamikrechnungen bestätigt [118, 124, 128].

Herstellung unter hohem Sauerstoffdruck (270 bar) bewirkt bei Fe-substituiertem Y-123 neben einer signifikanten Erhöhung von T_c und der kritischen Konzentration für das Verschwinden der Supraleitung eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts (von $y = 7,0$ auf $y = 7,11$ für $x = 0,3$) [19]; Mößbauer-Spektroskopie zeigt, dass in diesem Fall weniger Fe-Atome in die Ebenen eingebaut werden und dass die trigonal-bipyramidale Koordination in der Kette gegenüber der tetraedrischen bevorzugt wird [19]. Bei Co-Substitution ist der Effekt einer Synthese unter hohem Sauerstoffdruck etwas schwächer ausgeprägt, da Co eine niedrigere mittlere Valenz als Fe hat und daher weniger zusätzlicher Sauerstoff eingebaut wird [19].

²Gencten *et al.* widersprechen der Auffassung einer Mikroverzwilligung, da die in ^{89}Y -NMR beobachtete Verschiebung der Resonanzlinie nur mit einem echten Übergang von orthorhombischer zu tetragonaler Symmetrie erklärt werden könne [113]; hingegen zeigt die Polarisationsabhängigkeit von Raman-Spektren, dass Fe-substituierte Proben bis $x = 0,45$ auf mikroskopischer Skala orthorhombisch sind [127]. Die meisten theoretischen Modelle berücksichtigen nur eine Kettenlage und vernachlässigen die dreidimensionale Kristallstruktur. Für eine echte Domänenbildung müssten die Zickzack-Ketten über viele Elementarzellen entlang der c -Achse übereinander gestapelt sein, worauf die erwähnten Raman-Spektren Hinweise geben.

Bei Reduktion Co-substituierter Proben werden weder die Valenz noch die Koordination von Co signifikant geändert; bei Reduktion Fe-substituierter Proben kommt es hingegen entweder zu Migration von Eisen aus den fünffach koordinierten Plätzen der Kette in die Ebenen (um die hohe Koordinationszahl beizubehalten) oder zu einem Clustern an Zwillingsgrenzen [115, 122]; eine Umkehrung der Fe-Migration bei Reoxidation findet nicht statt [122]. Der Sauerstoffgehalt kann für Fe- oder Co-substituierte Proben nicht so stark gesenkt werden wie für reines Y-123 (wenn die gleichen Parameter zur Reduktion gewählt werden); bei Fe-substituierten Proben wird bei (milder) Reduktion im Heliumstrom $y = 6,4$ für $x = 0,21$ und $x = 0,3$ sowie $y = 6,6$ für $x = 0,45$ erreicht [92, 100, 111, 115, 125]. Ungeklärt ist bislang, ob bei einer (starken) Reduktion im Ultrahochvakuum auch bei Fe- oder Co-Substitution $y \approx 6,0$ erreicht werden kann (siehe dazu auch Abschnitt 5.2).

Magnetische Eigenschaften

Sauerstoffreiche Co-substituierte Proben bilden eine langreichweitige magnetische Ordnung aus [108], während Fe-substituierte Proben nur eine kurzreichweitige oder spin-glasartige Ordnung der Fe-Momente aufweisen [129].

EXAFS- und XANES-Untersuchungen an Co-substituiertem Y-123 zeigen, dass sich Co^{3+} auf den tetraedrisch und pyramidal koordinierten Plätzen im „High-spin“- und auf den oktaedrisch koordinierten Plätzen im „Low-spin“-Zustand befindet [111, 125]. In Fe-substituierten Proben liegt Fe^{3+} in einer Mischung aus verschiedenen Spin-zuständen vor [92]: in den Ebenen befindet es sich im „High-spin“-Zustand ($S = 5/2$), in der Kette überwiegend in einem „Intermediate-spin“-Zustand ($S = 3/2$) [100, 115]. Auf dem dreifach koordinierten Platz der Kette ist auch Fe^{2+} mit $S = 1$ und auf dem tetraedrisch koordinierten Platz Fe^{4+} mit $S = 2$ möglich [100]. Bei Reduktion geht Fe^{3+} auf dem pyramidal koordinierten Platz der Kette von einem $S = 3/2$ -Zustand in einen $S = 5/2$ -Zustand über, was durch Ladungsträgerlokalisierung in der Kette verursacht wird [115].

In Fe-substituierten Einkristallen ist das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 2,18 \mu_B$ konsistent mit einem „Low-spin“-Zustand von Fe^{3+} [103]; die Anisotropie von μ_{eff} nimmt mit steigendem x ab und verschwindet bei $x \approx 0,15$ aufgrund der Ausbildung der Zickzack-Ketten [103].

Ramanspektroskopie

Die Frequenz der O(4)-Mode in Y-123 (ca. 500 cm^{-1} in reinem Y-123 mit $y \approx 7$) hängt sehr empfindlich von den Cu(1)–O(4)–Cu(2)-Bindungslängen und damit vom Sauerstoffgehalt und der Sauerstoffordnung in der Kettenlage ab; ihre Frequenzverschiebung kann in reinem Y-123 zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts verwendet werden. Co- oder Fe-Substitution haben den gleichen Effekt wie eine Reduktion: die O(4)-Mode

wird weicher [19, 95, 106, 110, 127, 130].³ Die Frequenzverschiebung sättigt bei $x_{Fe} = 0,3$; außerdem verbreitert sich die Linie im Spektrum und wird schwächer, was möglicherweise an einer inhomogenen Sauerstoffverteilung in der mit Raman-Spektroskopie untersuchten Schicht (200 nm Dicke) liegt [95] (siehe auch Abschnitt 5.2). Bei Co-Substitution geht die Analogie zur Reduktion (s. o.) sogar so weit, dass sich eine „universelle“ Abhängigkeit des T_c von der Verschiebung der O(4)-Mode feststellen lässt, egal ob die T_c -Senkung durch Reduktion oder Co-Substitution verursacht ist [110].

Bei $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Mikrokristallen tritt eine zusätzliche Mode bei 580 cm^{-1} auf, die durch lokale Unordnung verursacht wird [127].

Transporteigenschaften

Der reziproke Hallkoeffizient, ein Maß für die Ladungsträgerdichte, fällt in Y-123 linear mit dem Sauerstoffgehalt y , aber exponentiell mit dem Eisengehalt x [131].

Die für Y-123 charakteristische Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb T_c wird durch Fe-, Co- oder Ni-Substitution unterdrückt, wofür eine verstärkte Elektron-Phonon-Streuung an ungepaarten Elektronen verantwortlich sein kann [132].

Erklärungsansätze zur Unterdrückung der Supraleitung

In konventionellen Supraleitern (s -Wellen-Paarung) gilt die Theorie der magnetischen Paarbrechung von Abrikosov und Gorkov, die besagt, dass Cooper-Paare durch Streuung an magnetischen Momenten aufgebrochen werden können. Diese magnetische Paarbrechung gibt es ebenfalls bei den HTSLn (d -Wellen-Paarung). Daher erwartet man bei magnetischen Verunreinigungen eine wesentlich stärkere Abnahme von T_c in Abhängigkeit von der Konzentration als bei nichtmagnetischen Verunreinigungen.

Scheinbar spielt magnetische Paarbrechung bei den Hochtemperatursupraleitern, insbesondere bei Y-123, nur eine untergeordnete Rolle: nichtmagnetisches Zn unterdrückt T_c stärker als magnetisches Fe, Co oder Ni. Dafür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten: entweder befinden sich die supraleitenden Ladungsträger und die Verunreinigungen an verschiedenen Orten und die geringe Kohärenzlänge bewirkt, dass die Ladungsträger nicht von den magnetischen Momenten beeinflusst werden, oder andere Effekte sind weitaus stärker.

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze, die Unterdrückung der Supraleitung in $3d$ -TM-substituiertem Y-123 zu erklären; einige davon sollen hier kurz vorgestellt werden.

Für Zn-Substitution befinden sich die vollständig gefüllten Zn- $3d$ -Zustände energetisch weit unterhalb der antibindenden Cu- $3d$ -O- $2p$ -Zustände der CuO_2 -Ebenen, so dass die Ladungsträger umverteilt werden und die Fermi-Energie abgesenkt wird [96].

³Im speziellen Fall von $x_{Fe} = 0,3$ und einer Synthese unter hohem Sauerstoffdruck wird die Frequenzverschiebung rückgängig gemacht [19].

Diese Störung ist zwar am stärksten in der unmittelbaren Nachbarschaft eines Zn-Atoms, sie beeinflusst aber auch räumlich weiter ausgedehnte Bereiche und führt zu einer inhomogenen Ladungsträgerverteilung [96].

Bei Co-Substitution sind mögliche Gründe für die T_c -Abnahme (a) eine Verringerung der Ladungsträgerdichte [112], (b) die zur Reduktion analogen strukturellen Einflüsse oder (c) Unordnung in der Kettenlage; sowohl (b) als auch (c) ändern den Ladungstransfer zwischen Kette und Ebenen und damit die elektronische Struktur [93, 108, 128].

Für Fe-Substitution gibt es noch mehr Erklärungsansätze:

Strukturuntersuchungen mit EXAFS ergeben analoge Resultate für Fe- und Co-Substitution, weshalb Bridges *et al.* als Hauptgrund für die T_c -Reduktion die strukturelle Unordnung in der Kettenlage vermuten, die die Kopplung zwischen Kette und Ebenen und damit auch die elektronische Struktur beeinflusst [93]. Da sich die Cu(2)–O(4)-Bindungslänge aber nicht ändert, sind Zweifel angebracht, ob eine Änderung des Ladungstransfers die T_c -Senkung verursacht [108].

Bei Fe-Substitution befindet sich ein nicht vernachlässigbarer Anteil der Fe-Atome in den Ebenen, wo sie paarbrechend wirken können [116]. In Y-124 wird die Supraleitung bei Fe-Substitution stärker als in Y-123 unterdrückt [133],⁴ was sowohl durch Paarbrechung als auch durch Ladungsträgerverarmung verursacht sein kann.

Awana *et al.* schlagen für Fe-substituiertes Y-123 ebenfalls eine Füllung der Lochzustände durch die höhere Valenz des Eisens (wie sie sie an Fe- und Ni-substituiertem Bi-2212 direkt mit NEXAFS nachweisen konnten) oder eine Unterdrückung der Paarbildung vor [122].

Shi *et al.* vermuten, dass bei der Synthese von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ unter hohem Sauerstoffdruck sowohl erhöhte Ordnung in den Ketten als auch die geringere Besetzung des Cu(2)-Platzes mit Eisen für die Erhöhung von T_c gegenüber normal hergestellten Proben verantwortlich sind [19]. Die Erhöhung des Sauerstoffgehalts (s. o.), wodurch zusätzliche Ladungsträger dotiert werden, wird von Shi *et al.* nicht berücksichtigt.

5.1.2 Motivation der NEXAFS-Untersuchungen

In Abschnitt 5.1.1 wurde deutlich, dass bis jetzt eine detaillierte Untersuchung des Einflusses von 3d-TM-Substitutionen auf die elektronische Struktur von Y-123, insbesondere auf die Lochzustände bei E_F , fehlt.

XANES-Messungen an den TM-1s-Kanten [98, 99, 125] informieren nur in geringem Maß über die Bandstruktur in der Nähe von E_F : die Übergänge von 1s- in 3d-Niveaus sind durch die Dipolauswahlregeln verboten und können nur in höherer Multipolordnung mit einer geringen Wahrscheinlichkeit stattfinden, darüber hinaus ist die Lebensdauererweiterung im harten Röntgenbereich größer als 1 eV (siehe Abschnitte 3.1.1

⁴In Y-124 werden Fe-Atome, wenn überhaupt, in die Ebenen eingebaut, da die starren Doppelketten keine Änderung der Sauerstoffkoordination erlauben. In Y-124 besteht daher auch keine Möglichkeit, zusätzlichen Sauerstoff aufzunehmen.

und 3.2.1 sowie Ref. [43]). Die bestmögliche Abbildung der unbesetzten Zustandsdichte erhält man an der O-1s-Kante mit 0,2 eV Lebensdauererweiterung und einer ähnlich eingestellten Monochromatorauflösung (eine Verbesserung der Monochromatorauflösung brächte wegen der Lebensdauererweiterung keine schärferen Strukturen in den Spektren).

In der Vergangenheit gab es bereits einige mangelhafte NEXAFS-Untersuchungen an polykristallinen Proben mit Fe-, Co-, Ni- und Zn-Substitution [99, 123, 134].⁵ Darüber hinaus können O-1s-Spektren von polykristallinen Proben nur Informationen über die Gesamtzahl der Löcher liefern, nicht jedoch über ihre Aufteilung auf die einzelnen Struktureinheiten, wie man sie an Einkristallen erhalten kann. Zwar wurden auch entzwilligte Einkristalle mit Zn-Substitution mit NEXAFS untersucht, allerdings war $x_{Zn} = 0,09$ zu gering, um signifikante Änderungen gegenüber reinem Y-123 feststellen zu können [3].

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Fe-Substitution auf die unbesetzte elektronische Struktur mittels NEXAFS detailliert untersucht. Aufgrund der oben diskutierten Mikroverzwilligung durch die Zickzack-Ketten ist bei signifikanter Fe-Substitution keine Entzwilligung möglich, so dass hier nur polykristalline Proben, verzwilligte Einkristalle und dünne Filme mit unterschiedlichem Eisengehalt ($0 \leq x \leq 0,39$) und unterschiedlichem Sauerstoffgehalt (reduziert, normal- und hochdruckbeladen) zur Verfügung stehen. In diesen Fällen können die Beiträge der Ebenen und der Kette zum spektralen Gewicht leider nicht quantitativ getrennt werden; immerhin werden qualitative Aussagen dazu anhand der Linienform und durch Spektren zwillingsarmer dünner Filme mit geringem Eisengehalt möglich.

5.2 Probencharakterisierung

Die zwei in dieser Arbeit untersuchten polykristallinen $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben stammen aus der Gruppe von Prof. Boolchand (Universität Cincinnati, USA). Sie haben den gleichen Eisengehalt ($x = 0,3$), unterscheiden sich aber in der Art ihrer Synthese: eine Probe wurde konventionell unter normalem Sauerstoffdruck (APO) hergestellt, die andere Probe wurde unter hohem Sauerstoffdruck (220 bar) (HPO) und hoher Temperatur (915 °C) in einem Autoklaven synthetisiert [135]. Für beide Proben sind die Übergangstemperaturen in die supraleitende Phase aus Messungen der Magnetisierung bekannt (siehe Tabelle 5.1); die Übergänge sind in Übereinstimmung mit der Literatur (siehe Abschnitt 5.1.1) gegenüber Proben ohne Substitution deutlich verbreitert [135, 136]. Weitergehende Charakterisierungen liegen zwar nicht vor; allerdings sind die in Ref. [19] angegebenen Werte für y aus Thermogravimetrie an offenbar verwand-

⁵Im Einzelnen ist Folgendes zu kritisieren: Das spektrale Gewicht des Prepeaks wurde ohne Kenntnis des Sauerstoffgehalts interpretiert [99, 134]; es wurden Peakverschiebungen interpretiert, ohne die Kalibrierung der Energieskala anzugeben [99]; es wurden falsche Annahmen zum Dotierungsverhalten und zur Auswertung des spektralen Gewichts gemacht [134] oder das UHB als Lochzustände der Kette interpretiert [123]; schließlich war die Energieauflösung sehr grob [99, 134].

Name	Beladungsart	Eisengehalt x		Sauerstoffgehalt y		Sprungtemperatur T_c [K]	
		Wert	Methode	Wert	Methode	Wert	Methode
APO	Standard	0,30	nominell	7,00	TG	66	SQUID, „onset“
HPO	Hochdruck	0,30	nominell	7,11	TG	86	SQUID, „onset“
TWOX 396-1	Standard	0,04		6,92	XRD	84	induktiv, 50%
TWOX 396-4	Hochdruck	0,04	EDX	7,03	XRD	90	induktiv, 50%
TWOX 401-1	Standard	0,09	EDX	6,91; 6,92	ND; XRD	70	induktiv, 50%
TWOX 401-2	Hochdruck	0,09		7,02; 7,05	ND; XRD	88	induktiv, 50%
TWOX 401-3	Reduktion	0,09				–	
TWOX 402-1	Standard	0,21		6,93; 6,91	ND; XRD	38	induktiv, 50%
TWOX 402-2	Hochdruck	0,21	EDX	7,08	XRD	71	induktiv, 50%
TWOX 402-3	Reduktion	0,21				–	
TWOX 402-6	Reduktion	0,21		6,23	ND	–	
TWOX 402-16	Hochdruck	0,21		7,02	ND	65	SQUID, 50%
TWOX 404-1	Standard	0,30	EDX	6,96	XRD	14	induktiv, 50%
TWOX 404-2	Reduktion	0,30				–	
TWOX 404-3	Hochdruck	0,30		7,08	XRD	58,5	induktiv, 50%
TWOX 404-15	Hochdruck	0,30		7,08	XRD	56	SQUID, 50%
TWOX 403-1	Standard	0,39	EDX	7,01	XRD	17	induktiv, 50%
TWOX 403-3	Reduktion	0,39				–	
TWOX 403-16	Hochdruck	0,39		7,14	XRD	30	SQUID, 50%
F1	Standard	0,10	nominell	6,73	XRD	77,5	resistiv, $R = 0$
F2	Standard	0,15	nominell	6,89	XRD	78	resistiv, $R = 0$
YBCO I	Standard	0		$6,91 \pm 0,005$	ND	92	induktiv, 50%
YBCO II	Standard	0		$6,5 \pm 0,01$	ND	55	induktiv, 50%
YBCO III	Reduktion	0		$6,0 \pm 0,02$	ND	–	

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der wichtigsten charakterisierenden Parameter der untersuchten $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben. Der erste Zeilenblock beschreibt die polykristallinen Proben [19, 135], der zweite die verzwilligten Einkristalle [20, 21], der dritte die dünnen Filme (x und T_c aus Ref. [140]) und der vierte drei reine Y-123-Einkristalle, deren Spektren für Vergleichszwecke herangezogen werden [3]. Die mit EDX ermittelten Eisenkonzentrationen stammen aus Ref. [138], die ND-Daten aus Tabelle 5.2, und die mit einem SQUID gemessenen T_c -Werte aus Ref. [137]. Die XRD-Daten sind Tabelle 5.3 entnommen. Der Fehler in x und in den mit XRD bestimmten Werten von y beträgt ca. $\pm 0,02$. Weitere Erklärungen befinden sich im Text.

ten APO- und HPO-Proben mit $x = 0,3$ gewonnen worden und dürften daher auch auf die entsprechenden Proben dieser Arbeit zutreffen (siehe Tabelle 5.1).⁶

Der Großteil der Untersuchungen wurde an Einkristallen aus dem Labor von Dr. Wolf (Forschungszentrum Karlsruhe) durchgeführt. Diese Proben stammen aus fünf Chargen (TWOX 396 und 401 bis 404) mit unterschiedlichem Eisengehalt [20]. Kristalle aus jeder Charge wurden sowohl einer Standard- als auch einer Hochdruck-Sauerstoffbeladung (zwischen 100 bar und 650 bar) sowie einer reduzierenden Behandlung (50 Stunden im UHV bei 650 °C, was $y = 6,0$ für reines Y-123 ergibt) unterzogen. Die Messung von T_c erfolgte für die meisten Kristalle über die magnetische Suszeptibilität im Wechselfeld [20], bei drei Proben über die Magnetisierung im statischen Feld [137]; auch hier sind die Übergänge (im Gegensatz zu Ref. [103], siehe Abschnitt 5.1.1)

⁶Für die APO-Probe ist die Übertragbarkeit der Resultate aus Ref. [19] eingeschränkt, da $T_c = 66$ K der in dieser Arbeit untersuchten Probe deutlich größer als $T_c = 36$ K der in Ref. [19] untersuchten Proben ist.

Parameter	TWOX 401-1	TWOX 401-2	TWOX 402-1	TWOX 402-16	TWOX 402-6
a [Å]	3,837	3,835	3,860	3,865	3,864
b [Å]	3,880	3,877	3,860	3,865	3,864
c [Å]	11,71	11,672	11,694	11,675	11,819
V [Å ³]	174,33	173,54	174,24	174,40	176,46
y	6,91	7,02	6,93	7,02	6,23

Tabelle 5.2: Ausgewählte Strukturdaten der mit Neutronendiffraktion untersuchten $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Einkristalle [74]. Die Verfeinerung erfolgt für die tetragonalen und verzwilligten orthorhombischen Proben in der Raumgruppe $P4/mmm$, bei letzteren werden die Werte für a und b aus der Aufspaltung des (220)-Reflexes berechnet.

stark verbreitert ($\Delta T_{c,10\%-90\%} \approx 10 \dots 14$ K). Durch die nach der Züchtung erfolgende Hochdrucksauerstoffbeladung wird T_c wie bei der polykristallinen HPO-Probe (s. o.) merklich erhöht (siehe Tabelle 5.1). Der T_c -Anstieg ist von der Beladungszeit abhängig und erreicht eine Sättigung; die Beladungszeit bis zum Erreichen der Sättigung ist vom Druck und damit von der erreichbaren Temperatur bei der Beladung abhängig: je höher der Druck ist, desto höher kann die Temperatur gewählt werden und desto schneller läuft der thermisch aktivierte Prozess der Sauerstoff(ein)diffusion im Kristall ab [21].⁷ Die Absenkung von T_c ist näherungsweise linear mit x und beträgt knapp 6,5 K/% für die normaldruckbeladenen Kristalle (konsistent mit den Literaturangaben, siehe Abschnitt 5.1.1) bzw. 5 K/% für die hochdruckbeladenen Kristalle.

Einige Einkristalle wurden weitergehend charakterisiert.

Aus jeder der fünf Chargen wurde je eine Probe mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) auf ihren Gesamteisen- und eventuelle Verunreinigungen untersucht [138]. Die gefundenen Werte von x werden als repräsentativ für die jeweilige Charge angenommen und auch für die nicht explizit mit EDX untersuchten Proben verwendet (siehe Tabelle 5.1).

An fünf ausgewählten Proben wurde eine Strukturanalyse mit Einkristall-Neutronendiffraktion (ND) am Vierkreisdiffraktometer 5C2 am Reaktor Orphée, CE Saclay [139], durchgeführt. Aus dieser können der Sauerstoffgehalt y und die Gitterkonstanten ermittelt werden.⁸ Für diese Untersuchungen wurden je eine normal- und eine hochdruckbeladene Proben aus zwei Chargen mit einem mittleren Eisengehalt (x

⁷Dies ist ein möglicher Grund für die in der Literatur berichtete starke Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts von den Präparationsbedingungen (siehe Abschnitt 5.1.1).

⁸Normalerweise können bei ND-Experimenten an $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Einkristallen neben dem Gesamtsauerstoffgehalt die Sauerstoffverteilung auf den O(1) und O(5)-Plätzen, die Verteilung des Eisens auf die Cu(1)- und Cu(2)-Plätze und die Bindungslängen mit hoher Genauigkeit ermittelt werden. Bei der Strahlzeit zur Charakterisierung der $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Einkristalle gab es leider technische Probleme mit dem Zähler zur Messung des Strahlstroms I_0 ; diese konnten während der Strahlzeit nicht erkannt werden, da die Schwankungen in I_0 den üblichen Schwankungen der Reaktorleistung entsprechen (ca. 10%), aber mit ihnen nicht synchron liefen (wie sich bei der Auswertung herausstellte). Die dadurch bedingte mangelhafte Normierung der Intensitäten der etwa 800 gemessenen Reflexe pro Kristall erlaubt nur die Bestimmung des gesamten Sauerstoffgehalts mit ausreichender Genauigkeit [74].

Probe	c_{XRD} [Å]	y	Probe	c_{XRD} [Å]	y
TWOX 401-1	11,694	6,91	TWOX 401-2	11,67	7,02
TWOX 402-1	11,692	6,93	TWOX 402-16	11,670	7,02
TWOX 402-6	11,82	6,23			
TWOX 396-1	11,69	6,92	TWOX 396-4	11,67	7,03
TWOX 401-1	11,69	6,92	TWOX 401-2	11,666	7,05
TWOX 402-1	11,693	6,91	TWOX 402-2	11,661	7,08
TWOX 404-1	11,683	6,96	TWOX 404-3/-15	11,66	7,08
TWOX 403-1	11,673	7,01	TWOX 403-16	11,65	7,14
F1	11,726	6,73	F2	11,697	6,89

Tabelle 5.3: Mit Röntgendiffraktion gemessene Längen der c -Achsen und daraus folgende Werte für y aller mit NEXAFS untersuchten normal- und hochdruckbeladenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristalle und der dünnen Filme. Im ersten Zeilenblock sind die XRD-Werte von c für die mit ND untersuchten Kristalle zum Vergleich mit Tabelle 5.2 angegeben, die y -Werte wurden Tabelle 5.2 entnommen; mit diesen Werten wurde die Eichgerade berechnet: $y = (69,0 - 5,31 c) \pm (1,3 - 0,11 c)$. Im zweiten und dritten Block sind die jeweils gemessenen Werte für c und die anhand der Eichgeraden berechneten Werte für y für die mit NEXAFS untersuchten Einkristalle und die dünnen Filme aufgelistet. (Aus einer Zusammenarbeit mit Dr. P. Schweiss [74].)

= 0,09 bzw. 0,21) ausgewählt; darüber hinaus wurde noch eine reduzierte Probe mit $x = 0,21$ untersucht, um zu überprüfen, ob sich der Sauerstoff auch mit einer besonders effektiven Reduktionsmethode nicht vollständig aus der Kette entfernen lässt (siehe Abschnitt 5.1.1). Die wesentlichen Resultate der ND-Strukturuntersuchungen [74] sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die Reduktion im UHV erweist sich zwar als wirkungsvoller als die Reduktion im Heliumstrom (siehe Abschnitt 5.1.1), dennoch wird nicht der gesamte Sauerstoff aus der Kettenlage entfernt. Im Einklang mit Strukturbestimmungen an Pulverproben, die den Übergang von orthorhombischer zu tetragonaler Kristallstruktur in der Spanne zwischen $x = 0,02$ und $0,15$ angeben (siehe Abschnitt 5.1.1), sind die Einkristalle für $x = 0,09$ noch orthorhombisch und erst bei $x = 0,21$ tetragonal (siehe Tabelle 5.2). Weiterhin ändern sich die Gitterkonstanten a und b mit x , während c nur durch den Sauerstoffgehalt y beeinflusst wird (siehe Tabelle 5.2).

Diese Kopplung von c an y bei gleichzeitiger Unabhängigkeit von x ermöglicht, den Sauerstoffgehalt aller mit NEXAFS untersuchten normal- und hochdruckbeladenen Einkristalle durch Röntgendiffraktion (XRD) zumindest näherungsweise zu bestimmen. Zur Erstellung einer Eichgeraden dienen die mit ND ermittelten Werte von y (wobei die Gitterkonstanten der mit ND untersuchten Kristalle auf dem Röntgendiffraktometer noch einmal gemessen werden müssen, um Fehler durch eine unterschiedliche Kalibrierung der Maschinen zu vermeiden). Die Ergebnisse der XRD-Untersuchung sind in Tabelle 5.3 angegeben. Die Eisenkonzentration, oberhalb der selbst normaldruckbeladene Proben $y > 7,0$ aufweisen, ist mit $x \approx 0,39$ bei den Einkristallen etwas größer als die in der Literatur für polykristalline Proben angegebene Konzentration von $x \approx 0,2$

(siehe Abschnitt 5.1.1). Viele der untersuchten Kristalle weisen Inhomogenitäten in den Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom untersuchten Reflex⁹ oder von der untersuchten Stelle auf dem Kristall auf (vgl. die Raman-Spektroskopie-Resultate in Ref. [95], siehe Abschnitt 5.1.1); einige Proben haben auch eine beachtliche Mosaikstruktur. Diese Inhomogenitäten in den Kristallen können zu einem Ausschmieren von Strukturen in den Spektren führen oder im schlimmsten Fall die Spektren unbrauchbar machen; insbesondere die quantitative Auswertung der Spektren wird dadurch erschwert (siehe Abschnitt 5.4.1).

Die dünnen Filme stammen wie die in Abschnitt 4.2 untersuchten reinen Y-123-Filme aus der Gruppe von Prof. Gao (Universität Hongkong). Im Gegensatz zu den reinen Filmen wurden die Fe-substituierten Filme nicht durch Sputtern, sondern durch Laserdeposition hergestellt [140]. Sie stammen von zwei unterschiedlichen Targets mit einem (nominellen) Eisengehalt von $x = 0,1$ bzw. $0,15$ [140]; es wird angenommen, dass die Zusammensetzung des Films derjenigen des Targets entspricht. Der Eisengehalt wurde aufgrund der Strukturdaten der Einkristalle (siehe Tabelle 5.2) absichtlich niedrig gewählt, um eine reelle Chance zu haben, dass die Proben noch orthorhombisch sind und durch die (305)-Orientierung des STO-Substrats möglichst zwillingsarm wachsen (siehe Abschnitt 4.2) – in diesem Fall könnte man mit NEXAFS Informationen über den Einfluss der Eisendotierung auf die elektronische Struktur gewinnen, die über diejenigen von den verzwilligten Einkristallen hinausgehen. Die Sprungtemperaturen wurden resistiv als $T_{c,0}$ gemessen [140] (siehe Tabelle 5.1). Der Sauerstoffgehalt wurde wie bei den Einkristallen indirekt über die Länge der c -Achse bestimmt (siehe Tabelle 5.3); die Reflexe in XRD sind erheblich breiter und schwächer als bei den Einkristallen. Der niedrigere Sauerstoffgehalt von F1 ist offensichtlich der Grund für das gleiche T_c beider Filme trotz unterschiedlichen Eisengehalts (siehe Tabelle 5.1). Die Filmdicken wurden wie bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filmen (siehe Kapitel 4) mit Rutherford-Rückstreuung bestimmt: der Film F1 mit $x = 0,10$ hat eine Dicke von 183 nm, der Film F2 mit $x = 0,15$ ist 196 nm dick [77].

5.3 NEXAFS-Ergebnisse

5.3.1 Bemerkungen zu Experimenten und Auswertung

Polarisationsabhängige oder „winkelaufgelöste“ Messung

Da polykristalline Proben aufgrund der statistischen Orientierung der einzelnen Körner in NEXAFS isotrop erscheinen, spielt die Ausrichtung der Probe relativ zum Vektor des elektrischen Feldes \mathbf{E} der einfallenden Strahlung keine Rolle; alle Spektren wurden deshalb unter senkrechtem Strahlungseinfall gemessen, einerseits um „Sättigungseffekte“

⁹Z. B. verlängert sich bei einigen Kristallen c mit zunehmender Ordnung des Reflexes und damit mit zunehmender Informationstiefe in XRD, d. h. die Sauerstoffkonzentration nimmt von der Oberfläche ins Volumen leicht ab.

(siehe Abschnitt 3.3.1) zu verringern und andererseits um mit einem möglichst großen Strahlfleck messen zu können (wenn A die Probenoberfläche und ϕ der Einfallswinkel relativ zur Oberfläche ist, darf der Strahlfleck maximal $A \sin \phi$ groß sein).

Für Y-123-Einkristalle, die eine vollständige a,b -Verzwilligung aufweisen oder die tetragonal sind, sind die NEXAFS-Spektren innerhalb der (001)-Ebene isotrop, so dass bei den Experimenten die Kristalle nicht um ihre Oberflächennormale (wachstumsbedingt [001]) drehbar sein müssen. Aus jeweils einem Spektrum für senkrechten Einfall ($\mathbf{E} \parallel (a, b)$) und einem Spektrum für einen Winkel von 60° zwischen Strahl und Oberflächennormale (25% $\mathbf{E} \parallel (a, b)$, 75% $\mathbf{E} \parallel c$, siehe Tabelle 3.1) können die Spektren für $\mathbf{E} \parallel c$ extrapoliert werden. Eine direkte Messung von $\mathbf{E} \parallel c$ -Spektren ist nicht möglich, weil die Kristalle in der c -Richtung nur wenige zehntel Millimeter dünn sind, der Strahlfleck aber einen Durchmesser von mindestens einem Millimeter hat.

Bei den dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen in (105)-Orientierung ist die Lage der drei Kristallachsen genau bekannt (siehe Abbildung 4.2), so dass Spektren für $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ und $\mathbf{E} \parallel c$ direkt aufgenommen werden konnten.

Die Beiträge der Ebenen und der Kette zu den Spektren für $\mathbf{E} \parallel (a, b)$ können nur für entzwilligte Einkristalle und mit Einschränkungen aufgrund der Restverzwilligung für die zwillingsarmen Filme in (105)-Orientierung getrennt werden. Wenn die Einkristalle verzwilligt oder durch einen hohen Eisengehalt tetragonal sind, geht also Information verloren (siehe Abschnitt 4.2.1).

Um Vergleiche zwischen den Spektren polykristalliner Proben, verzwilligter oder tetragonaler Einkristalle, zwillingsarmer dünner Filme sowie den Referenzspektren entzwilligter reiner Y-123-Einkristalle [3] zu ermöglichen oder um Tendenzen im Dotierungsverhalten anhand der Gesamtlochzahlen zu sehen, sind „Zwillings- und Pulversimulationen“ aus den winkelaufgelösten Spektren erforderlich. Im Fall der entzwilligten Einkristalle und der dünnen Filme ist die Zwillingsimulation der Mittelwert der Spektren für $\mathbf{E} \parallel a$ und $\mathbf{E} \parallel b$ und die Pulversimulation der Mittelwert der Spektren für $\mathbf{E} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel b$ und $\mathbf{E} \parallel c$; bei den verzwilligten und tetragonalen Einkristallen wird als Pulversimulation eine Linearkombination aus $2/3 \mathbf{E} \parallel (a, b)$ und $1/3 \mathbf{E} \parallel c$ berechnet:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{E} \parallel (a,b)} &= \frac{1}{2} (\sigma_{\mathbf{E} \parallel a} + \sigma_{\mathbf{E} \parallel b}) \\ \sigma_{\mathbf{E} \parallel (a,b,c)} &= \frac{1}{3} (\sigma_{\mathbf{E} \parallel a} + \sigma_{\mathbf{E} \parallel b} + \sigma_{\mathbf{E} \parallel c}) = \frac{2}{3} \sigma_{\mathbf{E} \parallel (a,b)} + \frac{1}{3} \sigma_{\mathbf{E} \parallel c} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Normierung der Spektren

Die Referenzenergien E_{ref} zur Normierung der Spektren während der Selbstabsorptionskorrektur wurden zu 595 eV an der O-1s-Kante, 764 eV an der Fe-2p-Kante und 995 eV an der Cu-2p-Kante gewählt.

Bei der Berechnung der atomaren Absorptionskoeffizienten für $\mu_T(E_{ref})$, $\mu_T(E_{fl})$ und $\mu_{bac}(E)$ pro Formeleinheit während der Selbstabsorptionskorrektur wurden für x die Werte aus Tabelle 5.1 verwendet. Für den Sauerstoffgehalt wurde für die normal- und hochdruckbeladenen Proben durchgängig $y = 7,0$ und für die reduzierten Proben

$y = 6,0$ angesetzt, was von den „tatsächlichen“ y -Werten aus Tabelle 5.1 um weniger als 2% bzw. 5% abweicht. Diese Abweichungen fallen gegenüber den experimentellen Unsicherheiten für ein Spektrum (ca. 2%) und gegenüber den Schwankungsbreiten von Spektren an verschiedenen gleichartigen Proben oder zwischen verschiedenen Messzeiten (ca. 5%) nicht ins Gewicht, zumal bei den reduzierten Proben das spektrale Gewicht nicht ausgewertet wurde.

5.3.2 O-1s-Spektren

Bei polykristallinen Proben ist die Fläche des Prepeaks ein Maß für die Gesamtzahl dotierter Löcher. Rückschlüsse auf unterschiedliches Dotierungsverhalten einzelner Struktureinheiten (Ebenen, Kette, Apexsauerstoff) sind – wenn auch nur stark eingeschränkt – aufgrund der Linienform möglich, da der Hauptbeitrag der Ebenen zum spektralen Gewicht energetisch oberhalb der Beiträge von Apex und Kette auftritt (siehe Abschnitt 4.2 und Ref. [3]).

Bei verzwilligten und tetragonalen Einkristallen gibt der Prepeak für $\mathbf{E}||a, b$ die Löcher in der Ebene und in der Kette wieder, wobei der Kettenbeitrag auf der niederenergetischen Seite der Struktur auftritt (siehe Abschnitt 4.2 und [3]). Für $\mathbf{E}||c$ ist die Fläche des Prepeaks ein Maß für die Löcher am O(4)-Platz [3]. Durch die separate Messung des Apex-Beitrags werden aus der Linienform der $\mathbf{E}||a, b$ -Spektren qualitative Aussagen über das unterschiedliche Dotierungsverhalten der Ebenen und der Kette möglich.

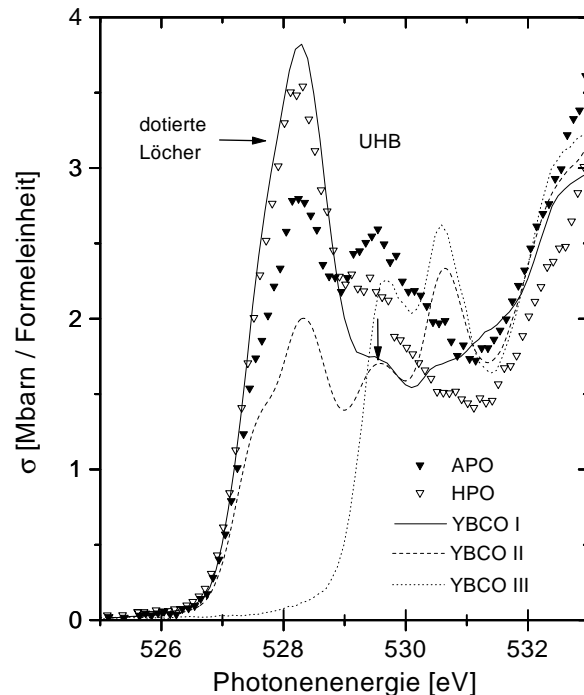
Die vollständige qualitative und quantitative Trennung von Ketten- und Ebenenbeitrag bei orthorhombischen Y-123-Proben erfordert zwillingsfreie Einkristalle, bei denen die Orientierung der Kristallachsen a und b in der (001)-Ebene bekannt ist. In diesem Fall kann das Kettenspektrum als $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ berechnet werden, während $\mathbf{E}||a$ das reine Ebenenspektrum darstellt (siehe Abschnitt 4.2 und Ref. [3]).

Polykristalline Proben

Zwischen 530 eV und 600 eV tritt in einzelnen Kanälen des Fluoreszenzdetektors eine Intensitätsüberhöhung auf, die auf einen Bragg-Reflex entsprechend orientierter Kristallite zurückzuführen ist. Detektorkanäle, deren Spektren im Bereich der Nahkantenstrukturen oder am Kantensprung durch Bragg-Reflexe gestört waren, wurden bei der Auswertung ausgelassen; wenn der Bragg-Reflex vollständig zwischen 540 und 590 eV liegt, stört er jedoch nicht.

Die O-1s-NEXAFS-Spektren der beiden polykristallinen $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben APO und HPO (siehe Tabelle 5.1) werden in Abbildung 5.1 zusammen mit Pulversimulationen von reinen Y-123-Einkristallen (YBCO I bis III, siehe Tabelle 5.1) verglichen. Es fällt auf, dass für die APO-Probe mit dem geringeren Sauerstoffgehalt und dem geringeren T_c der Prepeak niedriger und das obere Hubbard-Band (UHB) stärker ausgeprägt sind als für die HPO-Probe. Für die unter hohem Sauerstoffdruck synthetisierte

Abbildung 5.1: $O-1s$ -NEXAFS-Spektren der beiden polykristallinen $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben im Vergleich mit Pulversimulationen der Spektren reiner Y-123-Einkristalle [3]. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.



Probe HPO mit $x = 0,3$ ist die Form des Nahkantenspektrums der Pulversimulation von optimal beladenem reinem Y-123 ziemlich ähnlich, wobei der Prepeak etwas schwächer und das UHB etwas stärker ausgeprägt sind (siehe aber auch Abschnitt 5.4.2); das UHB erscheint gegenüber reinem Y-123 erheblich verbreitert (am deutlichsten sichtbar im Vergleich mit YBCO III). Den Spektren beider eisensubstituierter Proben ist gemeinsam, dass sie ein ausgeprägtes Tal bei 531 eV zeigen, das bei optimal dotiertem Y-123 (YBCO I) überhaupt nicht auftritt und bei reduzierten Proben (YBCO II und III) nicht so breit und nicht so tief ist.

Bei reinem Y-123 ändert sich die Form des Prepeaks bei Reduktion (und der damit verbundenen Abnahme von T_c) deutlich (vergleiche YBCO I und YBCO II): die Schulter bei 527,6 eV nimmt relativ stärker ab als der Peak bei 528,3 eV, d. h. es werden verhältnismäßig mehr Löcher aus der Kette und vom Apexsauerstoff als aus den Ebenen entfernt. Diese Schlussfolgerung wird durch die Analyse des spektralen Gewichts der winkelaufgelösten Spektren von YBCO II bestätigt (siehe Tabelle 5.4 und Ref. [3]). Bei Eisensubstitution ist die Formänderung des Prepeaks vergleichbar, aber schwächer ausgeprägt, d. h. auch hier nimmt die Lochzahl in der Kette oder am Apexsauerstoff relativ am stärksten ab (diese Beiträge können aufgrund ihrer fast gleichen energetischen Lage bei polykristallinen Proben nicht getrennt werden, s. o.).

Einkristalle

In Abbildung 5.2 werden die $O-1s$ -Spektren für $\mathbf{E}|| (a, b)$ und für $\mathbf{E}|| c$ der normaldruckbeladenen ($y = 7 - \delta$) und der hochdruckbeladenen ($y = 7 + z$) Proben für jeden der fünf untersuchten Substitutionsgrade x getrennt verglichen. Für $\mathbf{E}|| (a, b)$ ist der

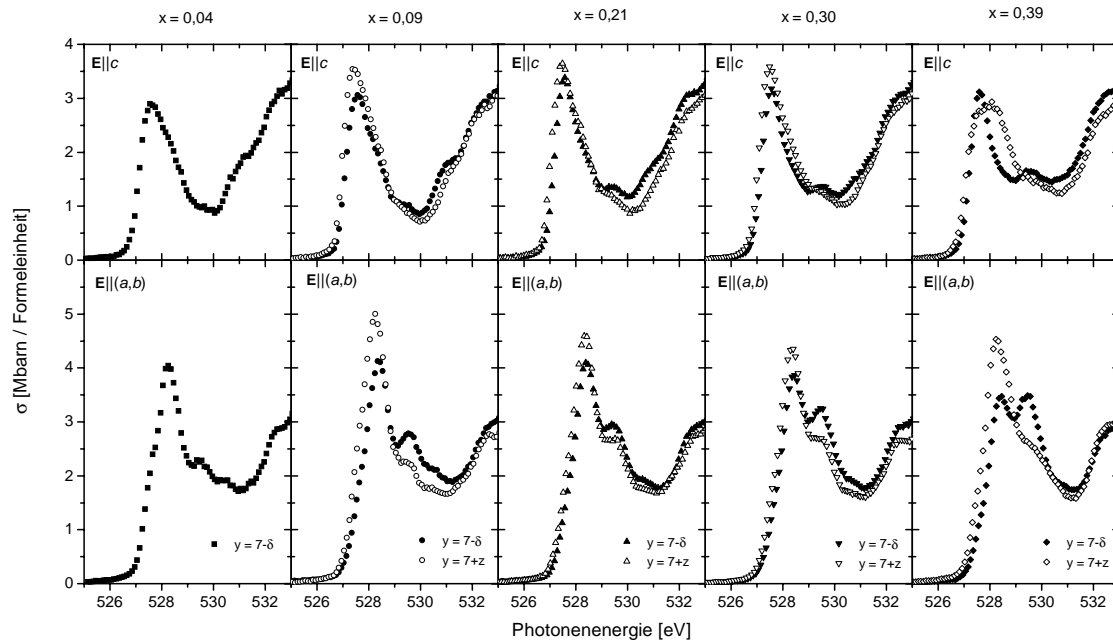


Abbildung 5.2: O - $1s$ -NEXAFS-Spektren einer Serie einkristalliner $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben mit verschiedenem Eisengehalt für $\mathbf{E}||(\mathit{a},\mathit{b})$ und für $\mathbf{E}||\mathit{c}$. Die Darstellung vergleicht für jeweils gleiches x den unterschiedlichen Einfluss einer Sauerstoffbeladung bei Normaldruck ($y = 7 - \delta$, volle Symbole) und bei Hochdruck ($y = 7 + z$, offene Symbole). Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

Prepeak bei den hochdruckbeladenen Kristallen höher und auf der niederenergetischen Seite breiter als bei ihren normaldruckbeladenen Gegenstücken; im Gegenzug ist bei den normaldruckbeladenen Proben das UHB bei 529,5 eV stärker ausgeprägt (siehe aber auch Abschnitt 5.4.2). Für $\mathbf{E}||\mathit{c}$ ist die Form der Spektren für normal- und hochdruckbeladene Kristalle im Wesentlichen gleich, allerdings ist der Prepeak für die hochdruckbeladenen Proben höher. Eine Ausnahme stellt der hochdruckbeladene Kristall mit $x = 0,39$ dar, bei dem das Spektrum seine Form komplett geändert hat, was vermutlich ein Artefakt ist.¹⁰ Die Einflüsse der Normal- und der Hochdruckbeladung auf die Gesamtlochzahlen der $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Einkristalle für jedes x sind in der Pulversimulation in Abbildung 5.3 auf einen Blick zu erkennen: die Hochdruckbeladung führt zu einer Erhöhung der gesamten Lochdotierung, wie es aufgrund des erhöhten Sauerstoffgehalts (siehe Tabelle 5.1) erwartet wird.

In Abbildung 5.4 werden die Spektren für die verschiedenen Substitutionsgrade x jeweils für normal- und hochdruckbeladene Kristalle miteinander verglichen. Dabei fällt auf, dass der Prepeak für $\mathbf{E}||(\mathit{a},\mathit{b})$ bei den normaldruckbeladenen Kristallen niedriger und auf der niederenergetischen Seite schmaler als bei YBCO I ist; mit zunehmendem x nähert sich das Spektrum sogar dem $\mathbf{E}||\mathit{a}$ -Spektrum von YBCO I an. Das UHB ist für

¹⁰Denkbare Gründe sind Ausscheidungen, andere Verunreinigungen oder ausgedehnte Defektbereiche.

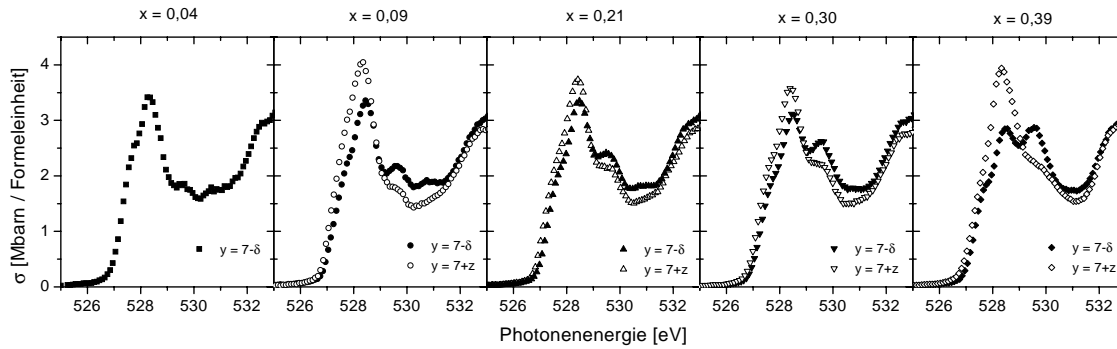


Abbildung 5.3: Pulversimulation von O-1s-NEXAFS-Spektren einer Serie einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben mit verschiedenem Eisengehalt. Die Darstellung vergleicht für jeweils gleiches x den unterschiedlichen Einfluss einer Sauerstoffbeladung bei Normaldruck ($y = 7 - \delta$, geschlossene Symbole) und bei Hochdruck ($y = 7 + z$, offene Symbole). Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

$x = 0,04$ mit demjenigen der Referenz vergleichbar und nimmt mit steigendem x stark an Intensität zu (siehe aber auch Abschnitt 5.4.2). Die $\mathbf{E}||a,b$ -Spektren der hochdruckbeladenen Kristalle weisen für $x = 0,09$ sogar einen höheren Prepeak als reines Y-123 auf, der dann mit zunehmendem Eisengehalt auf das Maß der Referenz abfällt. Das spektrale Gewicht an der Position des UHBs steigt mit der Erhöhung von x an, allerdings nicht so stark wie bei den normaldruckbeladenen Proben. Die Spektren für $\mathbf{E}||c$ zeigen im Vergleich mit dem Spektrum von YBCO I eine deutliche Überhöhung des Prepeaks bei 527,5 eV und im Fall der normaldruckbeladenen Proben eine Reduktion des spektralen Gewichts auf seiner hochenergetischen Seite bei ca. 528,3 eV. Besonders auffällig ist, dass das für $x = 0$ ausgeprägte Minimum zwischen 529 eV und 530 eV mit zunehmendem Eisengehalt aufgefüllt wird; bei den Spektren der normaldruckbeladenen Kristalle bildet sich dabei ein eigenständiger Peak, der bei den Spektren der hochdruckbeladenen Kristalle mit der intensiveren hochenergetischen Schulter des Prepeaks verschmilzt (siehe Abschnitt 5.4.2). Die geschilderten Trends sind auch in den Pulversimulationen in Abbildung 5.5 zu erkennen.

Ein Vergleich der Spektren der polykristallinen Proben mit den Pulversimulationen der Einkristallspektren in Abbildung 5.5 zeigt, dass die Form der Spektren tatsächlich gleich ist; so ist zum Beispiel das ausgeprägte Tal bei ca. 531 eV kein durch eine geringe Probenqualität verursachter Artefakt, sondern eine intrinsische Eigenschaft von eisensubstituiertem Y-123. Das spektrale Gewicht des Prepeaks im Spektrum der polykristallinen APO-Probe ist jedoch niedriger als im Spektrum des normaldruckbeladenen Einkristalls mit gleicher Eisenkonzentration, obwohl Sauerstoffgehalt und T_c der polykristallinen Probe höher sind (siehe Tabelle 5.1). Diese Art der Unterdrückung von spektralem Gewicht der Prepeaks wird häufig in Spektren polykristalliner Proben beobachtet und kann an der geringeren Dichte der Proben (je geringer die Sinterdichte, desto stärker die Unterdrückung) und an der Existenz innerer Oberflächen und

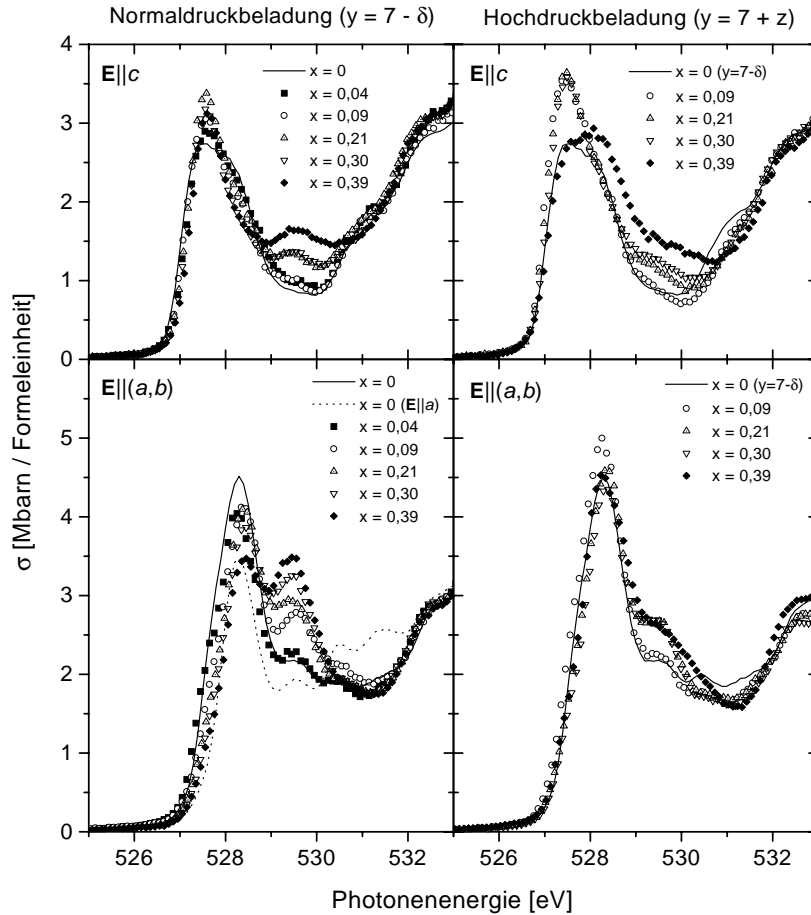


Abbildung 5.4: $O-1s$ -NEXAFS-Spektren einer Serie einkristalliner $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben mit verschiedenem Eisengehalt für $\mathbf{E}||c$ und für $\mathbf{E}||a,b$. Die Darstellung vergleicht den Einfluss des Eisengehaltes x bei normaldruckbelasteten ($y = 7 - \delta$) und bei hochdruckbelasteten ($y = 7 + z$) Kristallen. Spektren entzwillingter reiner Y-123-Einkristalle [3] sind zum Vergleich eingezeichnet (Linien). Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

Hohlräume an den Korngrenzen liegen. Diese können sauerstoffhaltige Adsorbat- oder Korrosionsschichten enthalten, die zwar zum Hauptpeak und zum Kantensprung beitragen, nicht aber zu den Prepeaks, so dass infolge der Normierung (siehe Abschnitt 3.3.1) die Prepeaks relativ zum Hauptpeak und zum Kantensprung unterdrückt werden. Dieser Effekt ist bei der quantitativen Auswertung des spektralen Gewichts in Abschnitt 5.4.1 zu beachten.

Die Spektren der reduzierten Proben ($y = 6 + r$) sind in Abbildung 5.6 im Vergleich mit den entsprechenden Spektren reiner Y-123-Einkristalle mit $y = 6,0$ (YBCO III) [3] zu sehen. Da Y-123 für $r < 0,35$ tetragonal ist (siehe Abschnitt 4.2.1), sind keine Zwillingssimulationen bei den Referenzspektren erforderlich. Der erste in $\mathbf{E}||a,b$ bei 529,7 eV beobachtete Peak ist das vollständig ausgeprägte UHB. Bei geringem Eisengehalt ($x = 0,09$) ist es mit demjenigen des Referenzspektrums identisch, mit zunehmendem

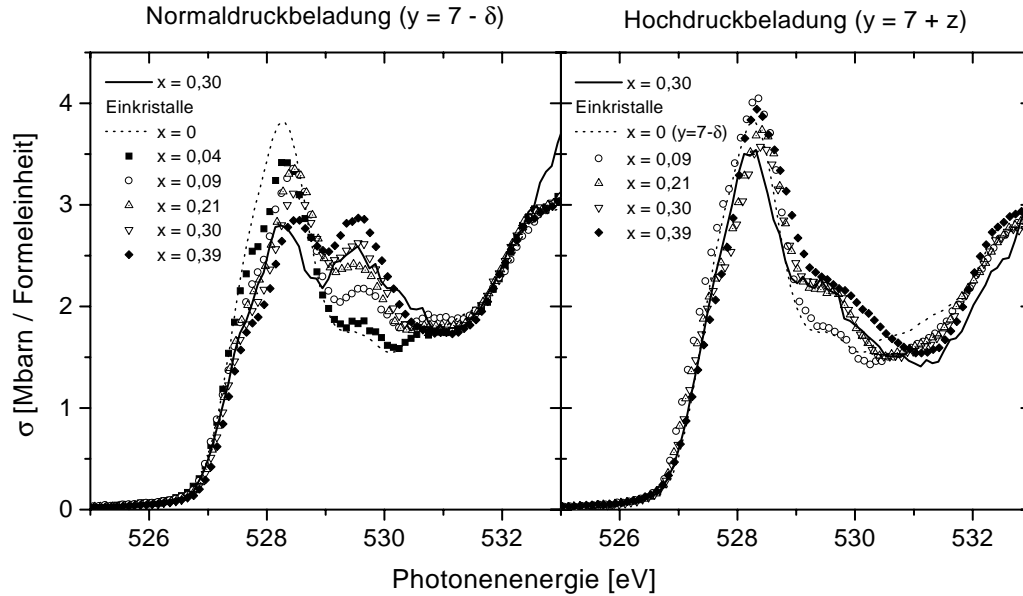


Abbildung 5.5: $O-1s$ -NEXAFS-Spektren der polykristallinen Proben im Vergleich mit Pulversimulationen der Spektren der Einkristalle mit ähnlicher Sauerstoffbelastung. Die Spektren der reinen $Y-123$ -Einkristalle stammen aus Ref. [3]. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

x steigt es anscheinend an (siehe aber auch Abschnitt 5.4.2). Der folgende Peak bei 530,3 eV ist bei allen Proben unabhängig von x praktisch gleich. Der Peak bei 530,6 eV in $\mathbf{E}||c$ kann Übergängen innerhalb der $O(4)-Cu(1)-O(4)$ -Hantel zugeordnet werden [3] und ist typisch für reduzierte Proben, in denen viele Kettenenden und zweifach koordinierte Cu-Atome auftreten (siehe Abschnitt 4.2.1). Dafür fehlen die dotierten Löcher in den Ketten und am Apexsauerstoff (diese treten immer gemeinsam auf, da sowohl die $O(1)-2p_y$ - als auch die $O(4)-2p_z$ -Orbitale mit den $Cu(1)-3d_{y^2-z^2}$ -Orbitalen hybridisieren [3]); lediglich in den Spektren der stark eisenhaltigen Proben lässt sich ein winziger Prepeak bei 527,7 eV erkennen. Dieser wird von einer geringen Intensitätserhöhung in $\mathbf{E}||(a, b)$ am Fuß des UHB bei ca. 528,3 eV begleitet. Auffällig ist, dass mit zunehmendem Eisengehalt die Schulter bei 529,7 eV in den $\mathbf{E}||c$ -Spektren deutlich an Intensität gewinnt.

Das Verhalten des UHB in $\mathbf{E}||(a, b)$ und der Struktur bei ca. 529,7 eV in $\mathbf{E}||c$ ist bei allen drei Typen von Sauerstoff-,belastungen“ gleichartig: es wird ein starker Anstieg mit x festgestellt. Dieses Verhalten muss also mit der Eisensubstitution verknüpft sein und wird in Abschnitt 5.4.2 näher erörtert.

Dünne Filme

Die normierten und ansonsten nicht weiter bearbeiteten $O-1s$ -Spektren der beiden untersuchten dünnen $Y-123$ -Filme mit Eisensubstitution sind in Abbildung 5.7 im Ver-

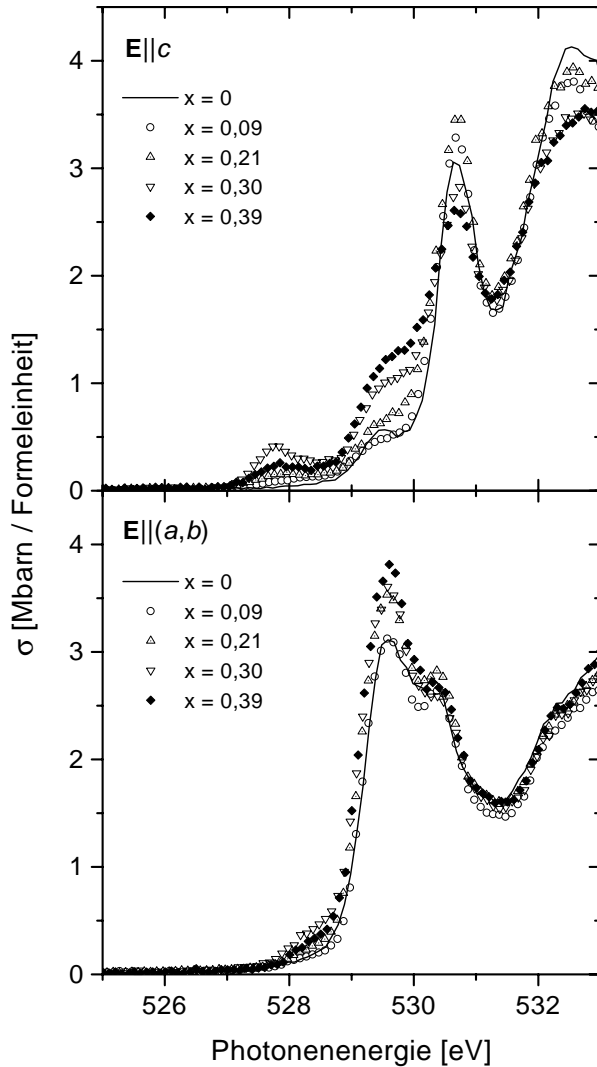
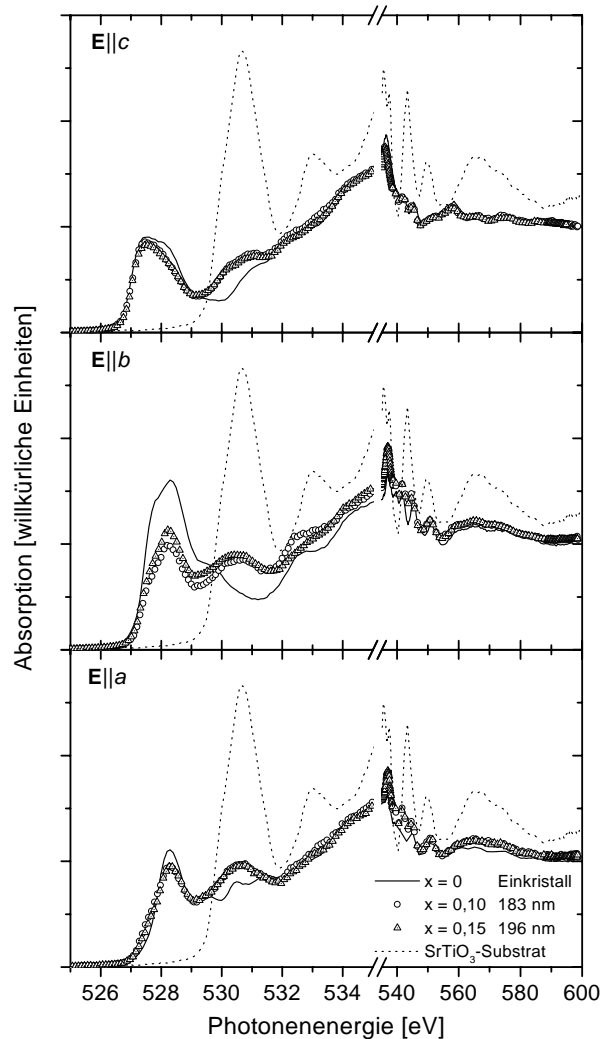


Abbildung 5.6: O - $1s$ -NEXAFS-Spektren einer Serie reduzierter einkristalliner $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{6+r}$ -Proben mit verschiedenem Eisengehalt x für $\mathbf{E}||a,b$ und für $\mathbf{E}||c$. Zum Vergleich dienen Spektren reiner Y - 123 -Einkristalle [3]. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

gleich mit entsprechend normierten Spektren entzwillingter reiner Y - 123 -Einkristalle ($YBCO$ I) [3] und dem Spektrum des reinen STO -Substrats dargestellt. Aufgrund der Filmdicke von ca. 190 nm ist der Beitrag des Substrats in den Spektren nicht mehr besonders stark, aber noch deutlich erkennbar (vgl. Abbildung 4.4).

Die Selbstabsorptionseffekte und der Substratbeitrag in den Spektren wurden mit der Film-Substrat-Methode (siehe Abschnitt 3.3.2) korrigiert; die Resultate sind in Abbildung 5.8 zusammen mit den selbstabsorptionskorrigierten Spektren von $YBCO$ I [3] zu sehen. Für $\mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||b$ ist eine leichte Überkorrektur des Substratbeitrags festzustellen, für $\mathbf{E}||c$ ist er möglicherweise nicht vollständig entfernt worden. Für $\mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||c$ sind die Spektren beider Filme fast identisch, während für $\mathbf{E}||b$ das Spektrum des Films F1 eine deutlich geringere Intensität am Prepeak und am UHB aufweist. Beim Vergleich der Spektren der reinen Y - 123 -Filme (siehe Abbildung 4.5) und der Y - 123 -Filme mit Fe -Substitution (siehe Abbildung 5.8) fällt Folgendes auf: (a) für $\mathbf{E}||a$ weichen die Spektren der Fe -substituierten Y - 123 -Filme weniger vom Spektrum des

Abbildung 5.7: Normierte $O\text{-}1s$ -NEXAFS-Spektren von zwei zwillingsarmen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen in (105) -Orientierung mit verschiedenem Eisengehalt x , aber ähnlicher Filmdicke (183 nm für $x = 0,10$ und 196 nm für $x = 0,15$) für $\mathbf{E}\parallel a$, $\mathbf{E}\parallel b$ und $\mathbf{E}\parallel c$ im Vergleich mit entsprechenden Spektren reiner entzwillingter Einkristalle [3] und einem Spektrum des STO -Substrats. Bei der Normierung wurde die unterschiedliche Sauerstoffdichte von Y-123 und STO sowie die Informationstiefe berücksichtigt. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.



reinen Y-123 -Einkristalls ab als die Spektren der reinen Y-123 -Filme; (b) für $\mathbf{E}\parallel b$ sind die entsprechenden Unterschiede größer.

Die Zwillingsimulationen der Filmspektren haben am Prepeak ein geringeres spektrales Gewicht als die Zwillingsimulation der Spektren von YBCO I (siehe Abbildung 5.9); bei den reinen Y-123 -Filmen hingegen stimmen die Zwillingsimulationen von Film- und Einkristallspektren überein (siehe Abbildung 4.7). Der Vergleich von Zwillings- und Pulversimulationen aus den Film- bzw. Einkristallspektren für ähnliche Eisenkonzentration und Normaldruckbelastung zeigt in Abbildung 5.9 eine sehr gute Übereinstimmung am Prepeak, aber ein deutlich niedrigeres UHB bei den Filmspektren (es ist fast identisch mit demjenigen für $x = 0,04$; siehe dazu aber auch Abschnitt 5.4.2).

In den $\mathbf{E}\parallel c$ -Spektren sind die gleichen charakteristischen Abweichungen vom Referenzspektrum zu erkennen wie in den entsprechenden Spektren der normaldruckbelasteten Einkristalle (siehe Abbildungen 5.4 und 5.9), d. h. bei ca. 527,5 eV gibt es eine Überhöhung der Intensität, und die Schulter bei ca. 528,3 eV ist erniedrigt. Allerdings

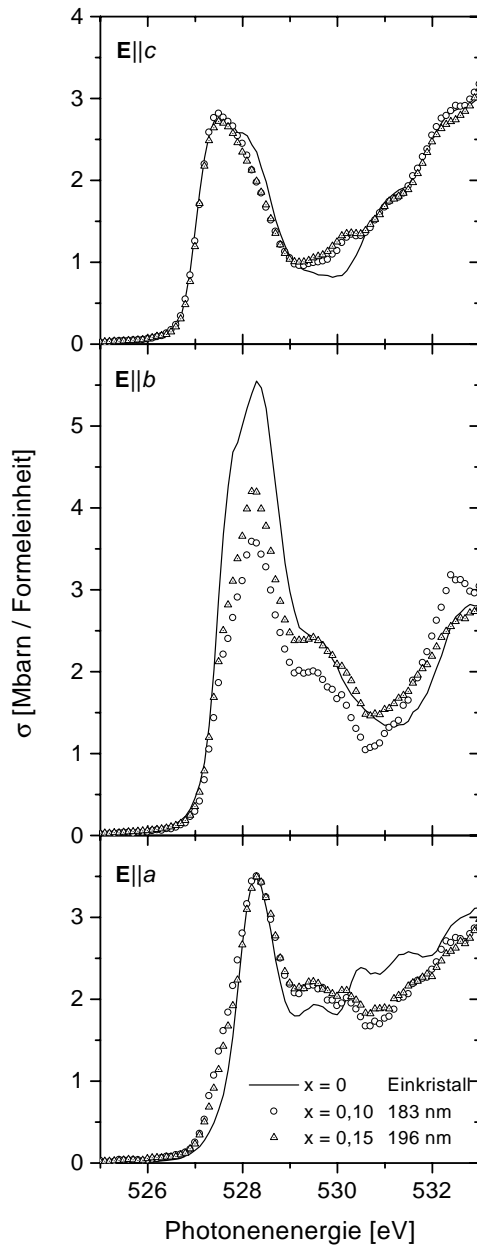


Abbildung 5.8: Korrigierte O-1s-NEXAFS-Spektren von zwei zwillingsarmen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen in (105)-Orientierung mit verschiedenem Eisengehalt x , aber ähnlicher Filmdicke (183 nm für $x = 0,10$ und 196 nm für $x = 0,15$) für $\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$ im Vergleich mit entsprechenden Spektren reiner entzwillingter Einkristalle [3]. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

sind die Effekte bei den Filmen deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Einkristallen (siehe Abbildung 5.9), was zum Teil an der direkten $\mathbf{E}||c$ -Messung bei den Filmen im Gegensatz zur auf Artefakte empfindlicheren Extrapolation bei den Einkristallen liegen kann. Die vorläufige Schlussfolgerung daraus ist, dass die Lochzustände am O(4)-Platz durch Eisensubstitution fast nicht beeinflusst werden.

Die Kettenspektren der eisensubstituierten Y-123-Filme (siehe Abbildung 5.10) sind erheblich niedriger als diejenigen der reinen Y-123-Filme (siehe Abbildung 4.8). Ihre bloße Verschiedenheit von Null zeigt aber, dass es der Gruppe von Prof. Gao tatsächlich gelungen ist, eisensubstituiertes Y-123 als dünne Filme mit zwillingsfreien Bereichen herzustellen! Auch wenn der Verzwilligungsgrad der eisensubstituierten Filme nicht a

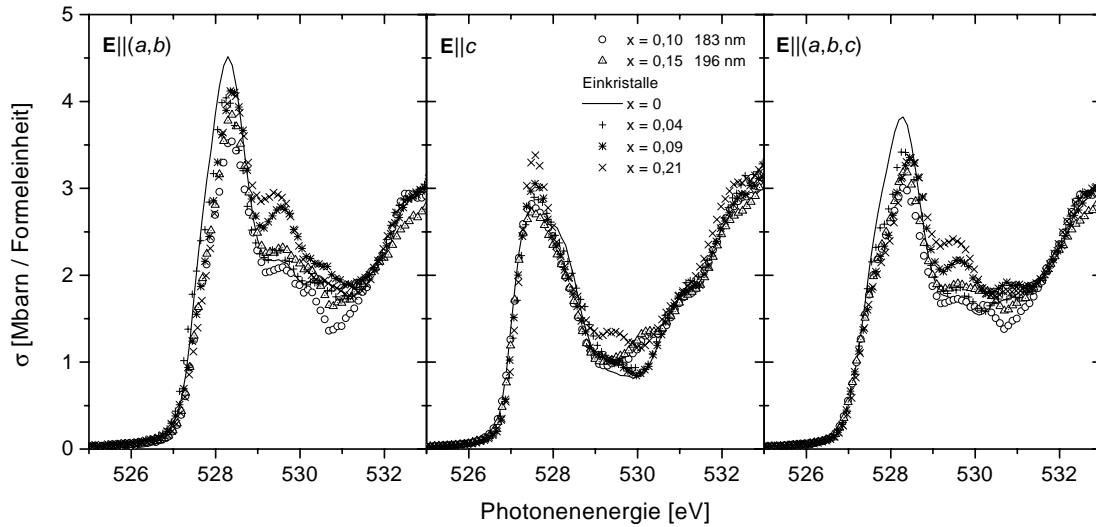
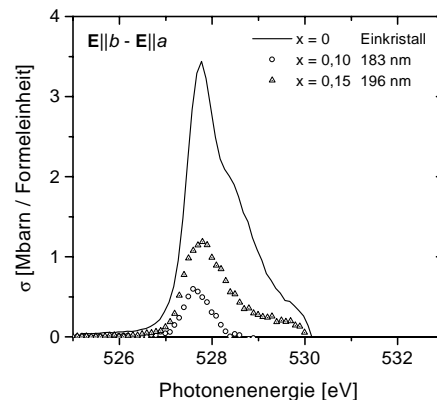


Abbildung 5.9: $O-1s$ -NEXAFS-Spektren der beiden $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Filme im Vergleich mit entsprechenden Spektren reiner entzwillingter Einkristalle [3] und mit Spektren verzwillingter $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Einkristalle mit ähnlichem Fe-Gehalt x . Links sind Spektren für $\mathbf{E}||a,b$ dargestellt (Zwillingsimulationen für Filme und entzwillingte Einkristalle), in der Mitte Spektren für $\mathbf{E}||c$ und rechts Pulversimulationen.

priori bekannt ist, so gibt der Vergleich mit den Kettenspektren der reinen Filme einen Hinweis darauf, dass die Verringerung der Lochzahl bei Eisensubstitution in der Kette prozentual etwas größer ist als in den Ebenen. Die Form der Kettenspektren ist bei reinen und eisensubstituierten Y-123-Filmen sowie reinen Y-123-Einkristallen gleich, d. h. auch bei Eisensubstitution tritt nur a,b -Verzwilligung auf.

Die durchweg geringere Intensität der Filmspektren für $x = 0,10$ im Vergleich mit $x = 0,15$ in $\mathbf{E}||b$, in der Zwillings- und in der Pulversimulation sowie im Kettenspektrum deutet sowohl auf einen stärkeren Verzwilligungsgrad als auch auf eine geringere Gesamtlochzahl hin, was mit dem geringfügig niedrigeren T_c trotz geringeren Eisengehalts und dem geringeren Sauerstoffgehalt konsistent ist (siehe Tabelle 5.1).

Abbildung 5.10: $O-1s$ -NEXAFS-Kettenspektren ($\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$) beider $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Filme im Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum reiner entzwillingter Einkristalle [3].



5.3.3 Cu-2p-Spektren

Die gesamte Darstellung und Diskussion der Spektren beschränkt sich auf die L_{III} -Kante zwischen ca. 930 eV und 936 eV.

Exzitonische Effekte [3] (siehe auch Abschnitt 2.1.4) führen dazu, dass das spektrale Gewicht in einem einzigen intensiven Peak („white line“) vereinigt wird und der Zustandsdichte-Charakter des Spektrums verloren geht.

Die einzige beobachtbare Feinstruktur der Spektren besteht in dem Auftreten von atomaren Multiplett-Strukturen, deren Linienform für Valenz, Symmetrie und Stärke des Kristallfeldes sowie für den Spinzustand des betreffenden Atoms charakteristisch ist (siehe Abschnitt 3.1.6). Die „white line“ bei ca. 932 eV entspricht „Cu²⁺“, d. h. eigentlich den Übergängen $Cu\ 2p^63d^9 \rightarrow Cu\ 2p^53d^{10}$ [3]; für reduzierte Proben mit $y = 6,0$ hat sie näherungsweise Gauß'sche Form. Bei sauerstoffreichen Proben bildet sich bei ca. 933 eV eine Schulter aus. Aufgrund von Korrelationseffekten am Kupfer ist die durch Ladungstransfer ermöglichte $3d^9\bar{L}$ -Konfiguration für den „Cu³⁺“-Zustand energetisch günstiger als die $3d^8$ -Konfiguration; weiterhin bewirkt die starke Abstoßung zwischen Löchern in den $2p$ -Rumpfniveaus und in den $3d$ -Niveaus, dass der $Cu-2p^63d^8 \rightarrow Cu-2p^53d^9$ -Übergang¹¹ zu wesentlich höheren Energien als der $Cu-2p^63d^9\bar{L} \rightarrow Cu-2p^53d^{10}\bar{L}$ -Übergang verschoben ist. Beide Effekte zusammen sprechen für eine Zuordnung der Schulter zu den Zuständen der dotierten Löcher am Sauerstoff, d. h. $Cu-2p^63d^9\bar{L} \rightarrow Cu-2p^53d^{10}\bar{L}$ -Übergängen [3]. Das ZR-Singulett (siehe Abschnitt 2.2.5) der CuO_2 -Ebenen wird also durch die $Cu-3d-O-2p$ -Hybridisierung und den Ladungstransfer auch an der $Cu-2p$ -Kante sichtbar; allerdings tritt es im Gegensatz zur $O-1s$ -Kante oberhalb des UHB auf [3]. Der Grund dafür ist, dass die exzitonischen Effekte im $3d^{10}\bar{L}$ -Endzustand durch den Ladungstransfer besser abgeschirmt werden können als im $3d^{10}$ -Endzustand [3]. Reduzierte Proben weisen anstatt von dotierten Löchern einen zweiten Peak bei ca. 934,4 eV auf, der formal monovalentem Kupfer und damit Übergängen innerhalb der $O(4)-Cu(1)-O(4)$ -Hantel entspricht [2, 3]; dieser Peak steht in Analogie zu dem Peak bei 530,6 eV in den $O-1s$ -Spektren. Obwohl die $Cu-3d$ -Schale in „Cu¹⁺“ vollständig gefüllt ist, kann dieser Zustand aufgrund einer Hybridisierung der $Cu-3d_{eg}$ -Orbitale mit den unbesetzten $Cu-4s$ - und $Cu-4p$ -Orbitalen beobachtet werden [2, 3]; dies ist gleichzeitig der Grund dafür, dass der „Cu¹⁺“-Peak (ungewöhnlicherweise) energetisch oberhalb des „Cu²⁺“-Peaks liegt. In den Spektren für $\mathbf{E}||c$ treten ebenfalls dotierungsabhängige Strukturen bei den diskutierten charakteristischen Energien auf; der „Cu²⁺“-Peak ist aber erheblich schwächer, der „Cu¹⁺“-Peak etwas stärker als für $\mathbf{E}||(a, b)$.

Bei Y-123 kann das Kupfer nicht als verdünnt im Gesamtsystem angesehen werden, darüber hinaus dominiert μ_{bac} an der $Cu-2p$ -Kante nicht über μ_{ad} ; beides führt zu „Sättigungseffekten“ in den mit Fluoreszenzdetektion aufgenommenen Spektren (siehe Abschnitt 3.3.1), wovon besonders die intensive „white line“ in den $\mathbf{E}||(a, b)$ -Spektren

¹¹Er wird wegen der niedrigen Wahrscheinlichkeit eines $Cu-3d^8$ -Ausgangszustandes gar nicht beobachtet.

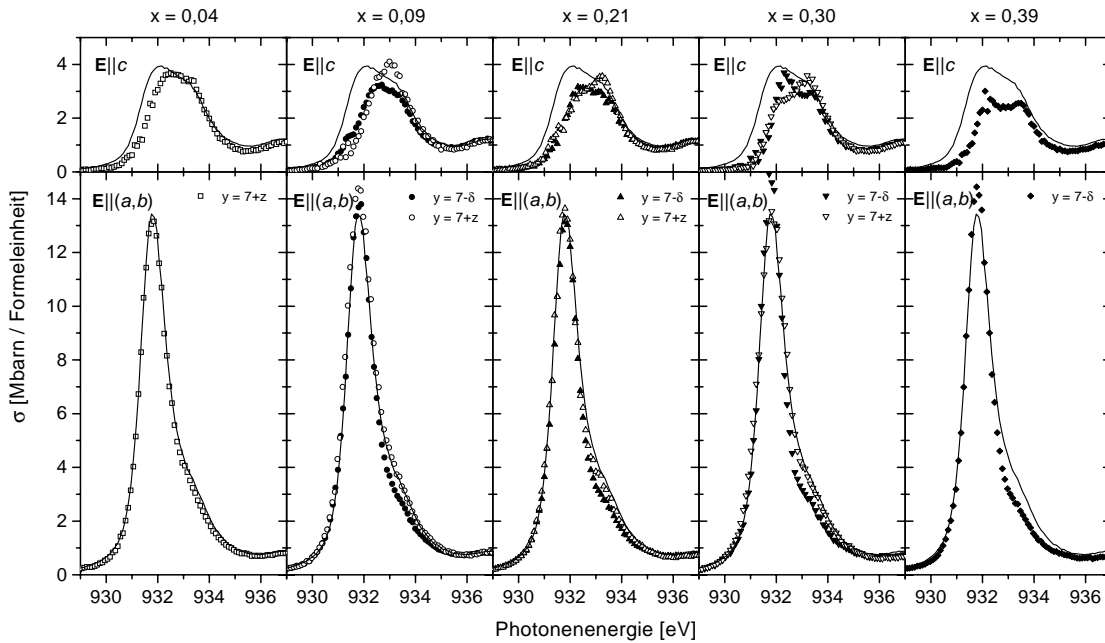


Abbildung 5.11: Cu-2p-NEXAFS-Spektren einer Serie einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben. Für jeden Eisengehalt x werden die Spektren für normaldruckbeladene ($y = 7 - \delta$, geschlossene Symbole) und für hochdruckbeladene Proben ($y = 7 + z$, offene Symbole) miteinander verglichen; die durchgezogene Linie stellt die entsprechenden Spektren eines reinen Y-123-Einkristalls (YBCO I) [3] dar. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

betroffen ist. Das hat zur Folge, dass die Intensität dieser Linie bei Spektren gleichartiger Proben stärkere Unsicherheiten als üblich aufweist und dass sich diese Unsicherheiten empfindlich bei der Extrapolation der $\mathbf{E}||c$ -Spektren bemerkbar machen können. Die zu diesem Zweck unter 60° Einfallswinkel aufgenommenen Spektren haben eine wesentlich geringere Intensität an der „Cu $^{2+}$ “-Linie und sind dadurch geringeren Unsicherheiten bei der Selbstabsorptionskorrektur ausgesetzt. Bei der Betrachtung der Cu-2p-Spektren sollte nicht vergessen werden, dass die Selbstabsorptionskorrektur bei der „white line“ an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit gerät.

Die Cu-2p-Spektren der $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filme zeigen für $\mathbf{E}||(a,b)$ im Gegensatz zu den Spektren der entsprechenden Einkristalle eine etwas niedrigere Intensität als das Referenzspektrum von YBCO I (siehe Abbildungen 5.12 und 5.13), was an der Empfindlichkeit der „white line“ und ihrer Selbstabsorptionskorrektur auf leicht geänderte Einstellungen der Detektorelektronik in unterschiedlichen Messzeiten liegen kann.

Einkristalle

Die Cu-2p-Spektren der normal- und der hochdruckbeladenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristalle sind in Abbildung 5.11 für jeden Substitutionsgrad getrennt und im Vergleich mit den entsprechenden Spektren reiner Y-123-Einkristalle (YBCO I) [3] dargestellt. Neben vermutlich bedeutungslosen Intensitätsschwankungen der „white line“

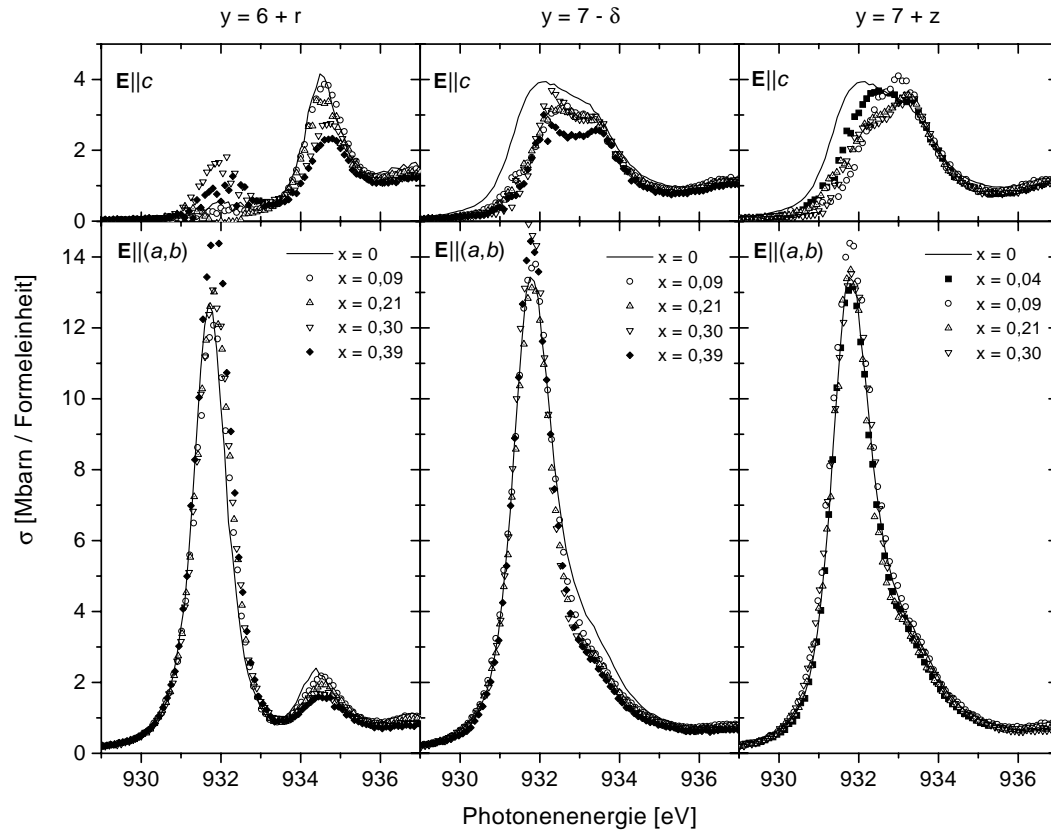
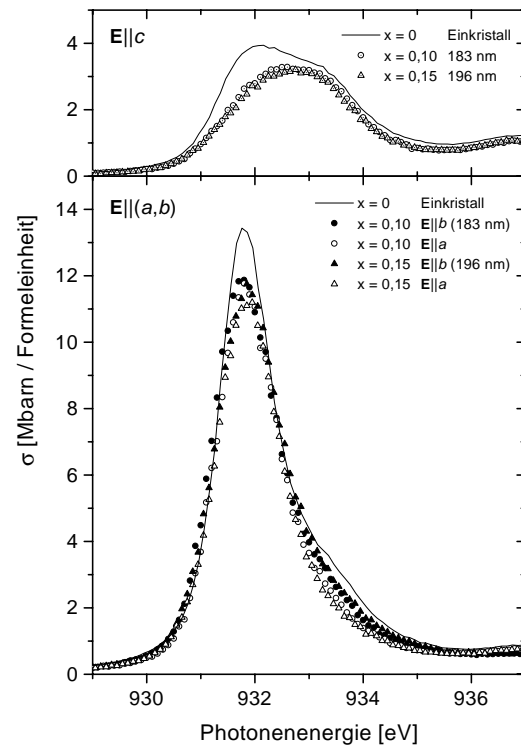


Abbildung 5.12: $Cu\text{-}2p\text{-NEXAFS}$ -Spektren einer Serie einkristalliner $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben mit verschiedenem Eisengehalt x und verschiedenem Sauerstoffgehalt: $y = 6 + r$ steht für reduzierte Proben, $y = 7 - \delta$ für Sauerstoffbeladung unter Normaldruck und $y = 7 + z$ für Sauerstoffbeladung unter Hochdruck. Die Darstellung vergleicht die Abhängigkeit der Spektren vom Eisengehalt bei gleicher Technik der Sauerstoffbeladung. Die Spektren der reinen $Y\text{-}123$ -Einkristalle stammen aus Ref. [3]. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

(s. o.) zeigt sich in den $E\|(a,b)$ -Spektren, dass die 933-eV-Schulter, die den dotierten Löchern am Sauerstoff zugeordnet ist, bei den normaldruckbeladenen eisenhaltigen Kristallen gegenüber YBCO I verringertes Gewicht aufweist und dass sie bei den hochdruckbeladenen Proben mit derjenigen von YBCO I übereinstimmt. Beides ist im Einklang mit den Beobachtungen am Prepeak der $O\text{-}1s$ -Kante. Für $E\|c$ gibt es größere Abweichungen zwischen den Spektren der eisensubstituierten Kristalle und dem Referenzspektrum: das spektrale Gewicht der „ Cu^{2+} “-Struktur ist besonders auf der niederenergetischen Seite verringert; und die 933-eV-Schulter ist bei den hochdruckbeladenen Proben intensiver ausgeprägt, was bei höherer Eisenkonzentration sogar auf Kosten der Intensität der „ Cu^{2+} “-Struktur geht. Dass die Spektren etwas aufgerauter erscheinen und im Bereich von 932 eV deutlich von der Referenz abweichen, kann zum Teil durch die etwas überforderte Selbstabsorptionskorrektur und die Verstärkung dieser Effekte bei der Berechnung der $E\|c$ -Spektren verursacht sein und sollte daher nicht überbewertet werden.

Abbildung 5.13: *Cu-2p-NEXAFS-Spektren* von zwei zwillingsarmen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen in (105)-Orientierung mit verschiedenem Eisengehalt x , aber ähnlicher Filmdicke (183 nm für $x = 0,10$ und 196 nm für $x = 0,15$). Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.



Die Abhängigkeit der Spektren von der Eisenkonzentration x bei gleichartiger Sauerstoff-,beladung“ wird in Abbildung 5.12 verglichen. Sowohl bei Normal- als auch bei Hochdruckbeladung ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede bei Änderung des Eisengehalts. Bei den Spektren der reduzierten Proben lässt sich mit anwachsendem x eine Zunahme des „ Cu^{2+} “-Peaks bei einer gleichzeitigen Abnahme des „ Cu^{1+} “-Peaks feststellen. Das ist konsistent mit der gleichzeitigen Abnahme des Peaks bei 530,6 eV ($\mathbf{E}||c$) und dem Auftreten sehr kleiner Lochpeaks in den O-1s-Spektren. Die Konzentration der dotierten Löcher ist allerdings noch so gering, dass sich keine Struktur bei 933 eV in den Cu-2p-Spektren beobachten lässt.

Dünne Filme

Die Cu-2p-Spektren der $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filme in Abbildung 5.13 weisen das typische Verhalten der normaldruckbeladenen Einkristalle auf, d. h. das spektrale Gewicht der Schulter bei 933 eV ist leicht verringert; aufgrund der Zwillingsarmut der Filme ist sie für $\mathbf{E}||b$ etwas stärker ausgeprägt als für $\mathbf{E}||a$. Die Reduktion des spektralen Gewichts der „ Cu^{2+} “-Struktur in $\mathbf{E}||c$ ist offenbar eine intrinsische Eigenschaft der eisensubstituierten Proben; bei den Filmen wurde das $\mathbf{E}||c$ -Spektrum direkt gemessen, so dass im Gegensatz zu den Einkristallen die unzureichende Selbstabsorptionskorrektur der „white line“ bei der Ermittlung des $\mathbf{E}||c$ -Spektrums nicht verfälschend wirken kann.¹²

¹²Die Referenzspektren der reinen Y-123-Einkristalle für $\mathbf{E}||c$ sind nicht direkt gemessen; es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass die starke Ausprägung der „ Cu^{2+} “-Struktur bei 932 eV teilweise durch die leicht überforderte Selbstabsorptionskorrektur verursacht ist (siehe auch Abbildung 4.6).

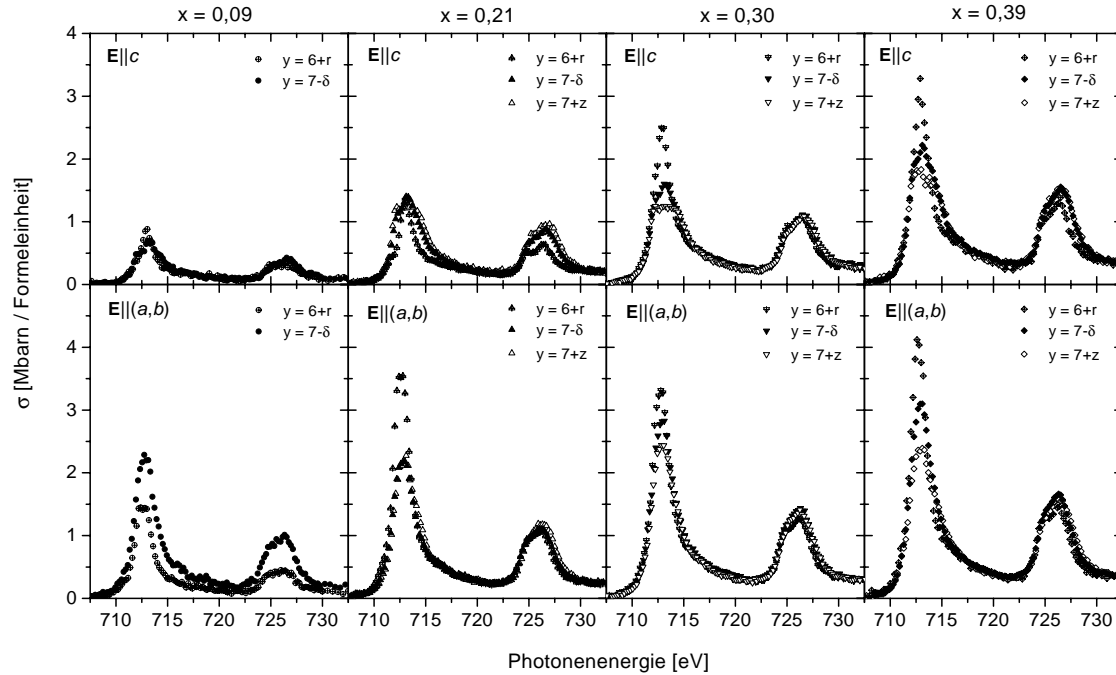


Abbildung 5.14: $\text{Fe-2p-NEXAFS-Spektren}$ einer Serie einkristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben mit verschiedenem Eisengehalt x und verschiedenem Sauerstoffgehalt: $y = 6 + r$ steht für reduzierte Proben, $y = 7 - \delta$ für Sauerstoffbeladung unter Normaldruck und $y = 7 + z$ für Sauerstoffbeladung unter Hochdruck. Die Darstellung vergleicht den Einfluss der Sauerstoffbeladung auf die Spektren bei jeweils gleichem Eisengehalt. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1. Die Energieskala ist nicht absolut kalibriert.

5.3.4 Fe-2p-Spektren

Von fast allen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristallen und -Filmen wurden Fe-2p-Spektren aufgenommen, lediglich bei den Proben mit $x = 0,04$ war der Eisengehalt für ein annehmbares Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu niedrig. Die Energieskala konnte nicht absolut kalibriert werden (siehe Abschnitt 3.2.5).

Einkristalle

In Abbildung 5.14 werden die Fe-2p-Spektren für jeden Eisengehalt getrennt für die verschiedenen Arten von Sauerstoff„beladung“ verglichen. Die Spektren bestehen im Wesentlichen aus einem Peak an der L_{III} -Kante (bei ca. 713 eV auf der unkalibrierten Skala) und einer aus zwei Peaks zusammengesetzten Struktur an der L_{II} -Kante (bei ca. 726 eV). Folgende Trends fallen dabei auf (die reduzierte Probe mit $x = 0,09$ fällt aus der Reihe):

- (i) Die Peaks in $\mathbf{E}||c$ sind immer niedriger als die Peaks in $\mathbf{E}||(a,b)$, und zwar sowohl an der L_{III} - als auch an der L_{II} -Kante.
- (ii) Die Peaks an der L_{II} -Kante sind weitgehend unempfindlich auf den Sauerstoffgehalt.
- (iii) Der L_{III} -Peak ist am schmalsten und höchsten für die reduzierten ($y = 6 + r$)

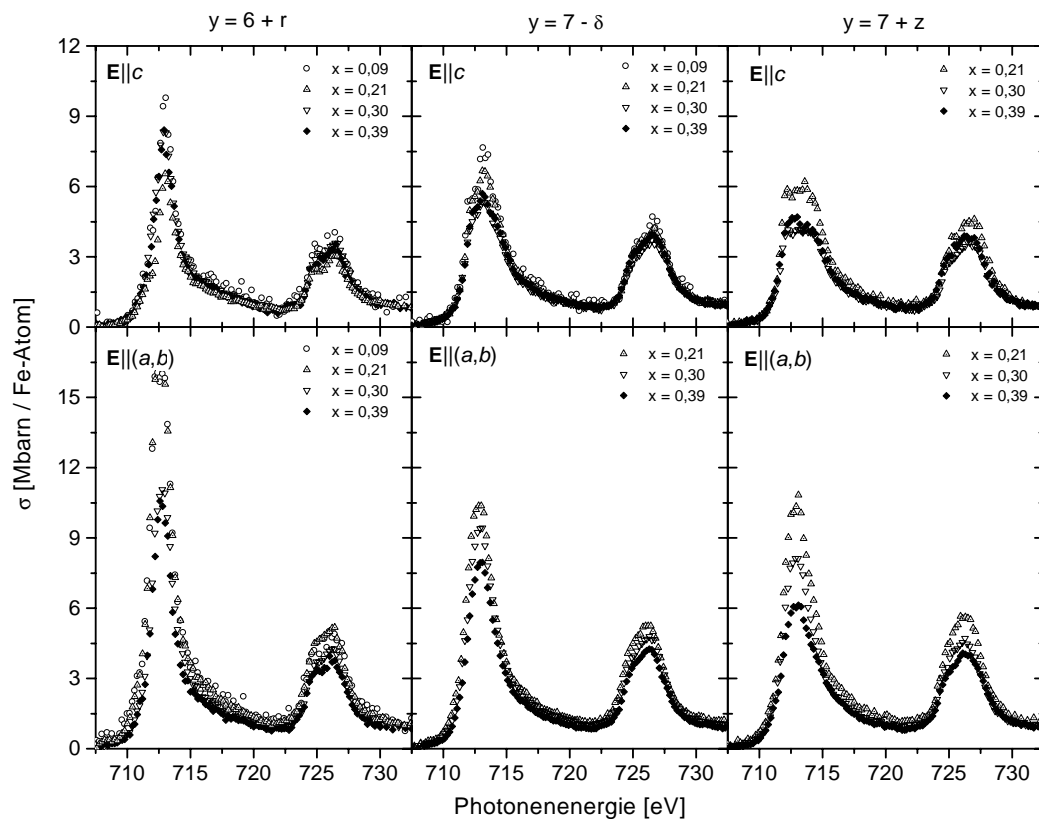


Abbildung 5.15: *Fe-2p-NEXAFS-Spektren einer Serie von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristallen mit verschiedenem Eisengehalt x und verschiedenem Sauerstoffgehalt: $y = 6 + r$ steht für reduzierte Proben, $y = 7 - \delta$ für Sauerstoffbeladung unter Normaldruck und $y = 7 + z$ für Sauerstoffbeladung unter Hochdruck. Die Darstellung vergleicht die Abhängigkeit der Spektren vom Eisengehalt bei gleicher Technik der Sauerstoffbeladung; die Spektren sind pro Fe-Atom normiert (siehe Text). Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1. Die Energieskala ist nicht absolut kalibriert.*

Kristalle; er verliert mit steigendem Sauerstoffgehalt an Intensität, wobei sich seine Halbwertsbreite (FWHM) erhöht.

(iv) Die Struktur der Spektren bleibt für alle x und für alle y ähnlich, d. h. es entwickeln sich keine neuen Peaks in den untersuchten Serien.

Die Abhängigkeit der Fe-2p-Spektren vom Eisengehalt x bei gleichartiger reduzierender oder oxidierender Behandlung ist in Abbildung 5.15 dargestellt; die Normierung wurde dabei ausnahmsweise pro Fe-Atom und nicht pro Formeleinheit gewählt. Eine Normierung pro Formeleinheit zeigt, dass die Intensität der Peaks mit steigendem Eisengehalt x zunimmt. Wäre diese Zunahme proportional zu x , müssten alle Spektren bei einer Normierung pro Fe-Atom die gleiche Intensität aufweisen. Das ist allerdings nicht der Fall, sondern je höher x wird, desto geringer wird die Peakintensität pro Fe-Atom (eine Ausnahme bildet die reduzierte Probe mit $x = 0,39$ in $\mathbf{E}||c$).

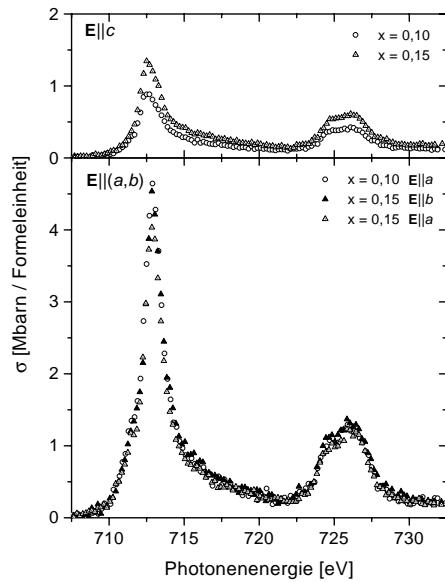


Abbildung 5.16: $\text{Fe-2p-NEXAFS-Spektren}$ von zwei zwillingsarmen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filmen in (105) -Orientierung mit verschiedenem Eisengehalt x , aber ähnlicher Filmdicke (183 nm für $x = 0,10$ und 196 nm für $x = 0,15$). Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1. Die Energieskala ist nicht absolut kalibriert.

Dünne Filme

Die Fe-2p -Spektren der $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Filme sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Beim Vergleich mit Abbildung 5.14 zeigt sich, dass die $\mathbf{E}||(\text{a}, \text{b})$ -Spektren die bei weitem höchste L_{III} -Intensität von allen hier untersuchten Proben aufweisen¹³ und dass in den $\mathbf{E}||\text{c}$ -Spektren die erwartete Reihenfolge der Spektren beobachtet werden kann. Die Form der Spektren ist jedoch die gleiche wie bei den Einkristallen. Für den Film mit $x = 0,15$ ist bis auf die (möglicherweise verfälschte) Intensität des L_{III} -Peaks wie erwartet kein Unterschied zwischen $\mathbf{E}||\text{a}$ und $\mathbf{E}||\text{b}$ feststellbar. Eine weitergehende Diskussion der Fe-2p -Spektren erfolgt in Abschnitt 5.4.3.

5.4 Diskussion

5.4.1 Dotierungsverhalten

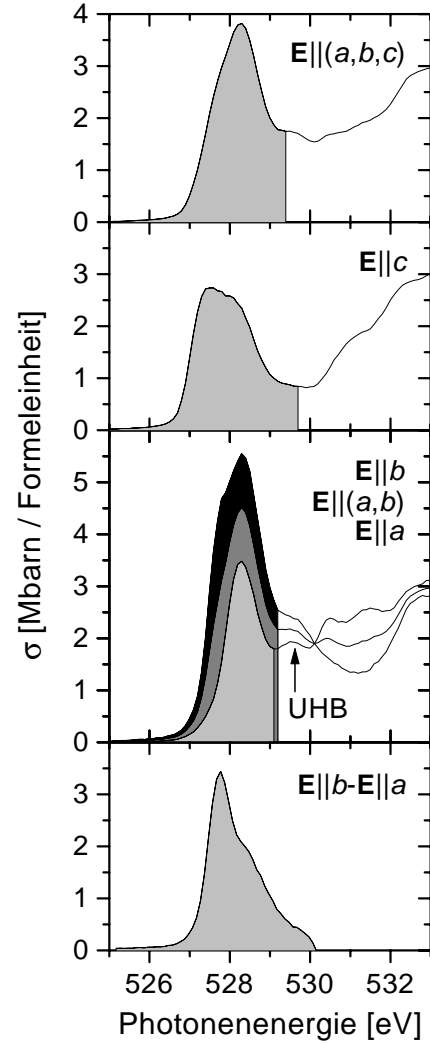
Ein wesentlicher Punkt bei der Diskussion der O-1s -Spektren ist die Frage nach dem Einfluss der Eisensubstitution auf die Lochzustände nahe der Fermienergie E_F ; letztere werden durch den Prepeak repräsentiert. Zur quantitativen Analyse seines spektralen Gewichts ist eine korrekte Normierung und Selbstabsorptionskorrektur der Spektren unabdingbar.

Bestimmung des spektralen Gewichts, Umrechnung in Lochzahlen

Das Vorgehen zur quantitativen Auswertung des spektralen Gewichts des Prepeaks in NEXAFS-Spektren von Y-123 soll hier kurz erläutert werden (siehe Abbildung 5.17

¹³Das kann durch unterschiedliche und nicht optimale Einstellungen der Detektorelektronik bei verschiedenen Messzeiten verursacht sein.

Abbildung 5.17: Skizze zur Bestimmung des spektralen Gewichts für die Umrechnung in Lochzahlen bei polarisationsabhängigen Spektren entzwillingter $YBa_2Cu_3O_{6,91}$ -Einkristalle.



und Ref. [3]): In den polarisationsabhängigen Spektren der entzwillingten Einkristalle wird die Fläche des Prepeaks (schattiert in Abbildung 5.17) in den Spektren jeder Struktureinheit ($\mathbf{E}||a$ für die Ebene, $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ für die Kette und $\mathbf{E}||c$ für den Apexsaurestoff) numerisch integriert. Die untere Integrationsgrenze liegt dabei unterhalb des Prepeaks bei ca. 525 eV, die obere Integrationsgrenze liegt für $\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$, $\mathbf{E}||(a,b)$ und $\mathbf{E}||(a,b,c)$ am Minimum zwischen dem Prepeak und dem UHB, für $\mathbf{E}||c$ liegt sie bei ca. 529,7 eV und für $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ wird das Spektrum bis zum Punkt seines Verschwindens integriert. Für optimale Dotierung oder geringe Überdotierung, also etwa für $6,9 < y < 7,0$, kann davon ausgegangen werden, dass $y - 6$ Löcher pro Elementarzelle dotiert sind (siehe Abschnitt 4.2.1). Mit den Prepeakflächen der Spektren einer solchen optimal dotierten Probe wird eine Kalibrierung vorgenommen; im Fall von YBCO I erhält man als Kalibrierfaktor $\kappa = 19,75 \text{ Mbarn} \cdot \text{eV} / (\text{Loch} \cdot \text{Formeleinheit})$. Mit diesem Kalibrierfaktor können die Prepeakflächen der polarisationsabhängigen Spektren in Lochzahlen

Probe	total		Lochzahlen				Apex $\mathbf{E} c$
	$\mathbf{E} a, b, c$	SpsG	Ebenen $2 \cdot \mathbf{E} a$	Kette $\mathbf{E} b - \mathbf{E} a$	Ebenen + Kette $\mathbf{E} a + \mathbf{E} b$	$\mathbf{E} a, b$	
APO	0,63						
HPO	0,79						
TWOX 396-1	0,86	0,86				0,58	0,28
TWOX 401-1	0,81	0,83				0,56	0,27
TWOX 402-1	0,78	0,81				0,52	0,29
TWOX 404-1	0,69	0,73				0,46	0,27
TWOX 403-1	0,65	0,69				0,42	0,27
TWOX 401-2	0,96	0,98				0,67	0,31
TWOX 402-2	0,91	0,94				0,62	0,32
TWOX 404-3/-15	0,86	0,90				0,58	0,32
TWOX 403-16	0,93	0,96				0,64	0,32
F1	0,71	0,76	0,48	0,02	0,50	0,48	0,26
F2	0,74	0,80	0,46	0,08	0,53	0,51	0,26
YBCO I	0,87	0,91	0,40	0,24	0,62	0,63	0,27
YBCO II	0,47	0,45	0,22	0,12	0,34	0,33	0,13

Tabelle 5.4: Aus dem spektralen Gewicht der Prepeaks berechnete Lochzahlen der untersuchten $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben. SpsG steht für „Summe polarisationsabhängiger spektraler Gewichte“ und bezeichnet im Fall der verzwilligten bzw. tetragonalen Einkristalle die Summe der Gewichte für $\mathbf{E}||a, b$ und $\mathbf{E}||c$ und im Fall der entzwilligten Einkristalle bzw. der dünnen Filme die Summe der Gewichte für $2 \cdot \mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ und $\mathbf{E}||c$. Zur Charakterisierung der Proben siehe Tabelle 5.1.

an den zugehörigen Struktureinheiten umgerechnet werden;^{14,15} der gleiche Kalibrierfaktor gilt auch für Spektren unterdotierter Proben, bei denen die Kettenordnung und damit die Relation zwischen y und den dotierten Löchern nicht so klar wie bei optimal beladenen Proben ist (siehe Abschnitt 4.2.1).

Analyse des spektralen Gewichts der untersuchten Proben

Das spektrale Gewicht der Prepeaks wurde für alle O-1s-Spektren aus den Abbildungen 5.1, 5.2, 5.3, 5.8, 5.9 und 5.10 mit der im vorigen Unterabschnitt geschilderten Methode ermittelt; die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Zwischen den Gewichten der Zwillings- bzw. Pulversimulationen und den entsprechenden Summen aus den Gewichten der polarisationsabhängigen Spektren treten Differenzen im Rahmen der Fehlergrenzen auf; das liegt daran, dass die Integrationsgrenzen für die $\mathbf{E}||c$ - und

¹⁴Bei der Umrechnung der Prepeakfläche in eine Lochzahl ist diese bei Pulverspektren dreifach zu nehmen; bei verzwilligten Kristallen zählt die Fläche des Prepeaks für $\mathbf{E}||a, b$ doppelt.

¹⁵Eine Alternative zum Integrationsverfahren stellt der Fit von Gauß-Funktionen an die Spektren und ein entsprechendes Vorgehen bei der Auswertung ihrer Flächen dar. Bei diesem Verfahren ist es notwendig, die ansteigende Flanke der nächsten Struktur mitzufitten; dadurch treten viele freie Parameter auf, die eine ähnliche Willkür wie die Festlegung der Integrationsgrenzen ermöglichen. I. d. R. stimmen die Lochzahlen aus beiden Verfahren innerhalb ihrer Fehlergrenzen von ungefähr $\pm 0,03$ Löchern pro Formeleinheit und Spektrum überein.

die $\mathbf{E}||b - \mathbf{E}||a$ -Spektren von den Integrationsgrenzen der restlichen Spektren abweichen (siehe Abbildung 5.17). Da die Fe-3d-O-2p-Zustände energetisch weitestgehend oberhalb des Prepeaks auftreten (siehe Abschnitt 5.4.2), wird für die Umrechnung der gleiche Kalibrierfaktor wie für reines Y-123 verwendet.

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 erwähnt, ist das spektrale Gewicht des Prepeaks und damit die ermittelte Lochzahl der polykristallinen Proben niedriger als für Einkristalle ähnlicher Eisenkonzentration und Sauerstoffbeladung. Dafür gibt es zwei plausible Gründe: entweder führt die geringere Dichte der polykristallinen Proben zu einem Normierungsproblem (siehe Abschnitt 5.3.2) oder in ihnen liegt das Eisen mit einer höheren mittleren Valenz vor (s. u.).

Deutung der Ergebnisse

Es fällt auf, dass die Lochdotierung am Apexsauerstoff bei Eisensubstitution erhalten bleibt;¹⁶ die Reduktion der Lochzahlen erfolgt ausschließlich in der Ebene und der Kette. Aus der Form der Spektren für $\mathbf{E}||(a, b)$ (siehe Abbildung 5.4) und aus dem Vergleich der Kettenspektren der dünnen Filme mit und ohne Eisensubstitution (siehe Abbildungen 5.10 und 4.8) kann sogar gefolgert werden, dass prozentual mehr Löcher aus der Kette als aus den Ebenen entfernt werden. Die Hochdruckbeladung bringt mehr Sauerstoff in die Kettenlage ein und bewirkt dadurch auch einen Wiederanstieg des spektralen Gewichts für $\mathbf{E}||(a, b)$, insbesondere an der niederenergetischen Schulter des O-1s-Prepeaks und gleichzeitig an der hochenergetischen Schulter des „Cu²⁺“-Peaks.

Die Darstellung der Gesamtlochzahlen der Proben in Abhängigkeit des Eisengehalts ergibt näherungsweise eine lineare Relation sowohl für die normal- als auch für die hochdruckbeladenen Kristalle (siehe Abbildung 5.18). Die Gerade für die hochdruckbeladenen Kristalle ist entsprechend des höheren Sauerstoffgehalts nach oben verschoben und extrapoliert im Rahmen des Fehlers erwartungsgemäß auf $y \approx 7,0$ für $x = 0$. Die Abweichung der Steigungen beider Geraden voneinander ist unbedeutend. Von den dünnen Filmen passt F1 aufgrund seiner mangelhaften Sauerstoffbeladung nicht in das Schema hinein; die polykristallinen Proben haben wie oben erwähnt ein zu geringes spektrales Gewicht am Prepeak und weichen deshalb ebenfalls von der Geraden für die Einkristalle ab. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte und Eisenkonzentration steht im Widerspruch zu dem exponentiellen Zusammenhang, der durch Messungen des Hall-Effekts ermittelt wurde (siehe Abschnitt 5.1.1 und Ref. [131]).

Die aus den Prepeakflächen ermittelten Lochzahlen (siehe Tabelle 5.4) lassen sich in Beziehung zur Lochdotierung durch den Sauerstoff setzen, woraus die mittlere Valenz des Eisens berechnet werden kann.

¹⁶Die hochdruckbeladenen Fe-substituierten Y-123-Einkristalle haben gegenüber den normaldruckbeladenen Proben ein generell erhöhtes spektrales Gewicht für $\mathbf{E}||c$, das mit der speziellen Struktur der Spektren im Integrationsbereich zusammenhängt (siehe Abschnitt 5.3.2). Für hochdruckbeladenes reines Y-123 liegen leider keine Vergleichsdaten vor.

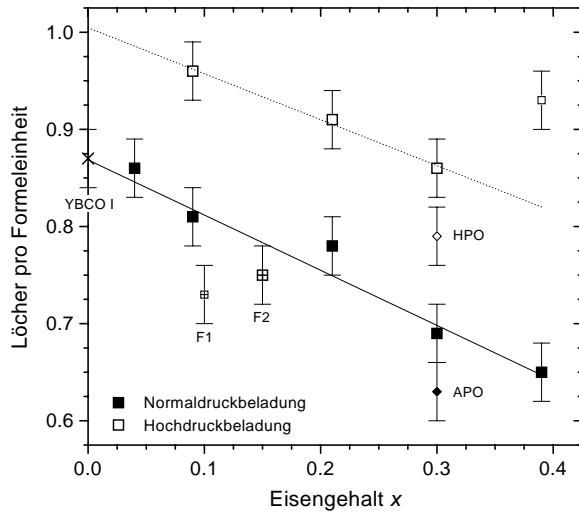


Abbildung 5.18: Gesamtlochzahlen der untersuchten $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Proben (Pulverspektren, siehe Tabelle 5.4) in Abhängigkeit vom Eisengehalt. Die klein eingezeichneten Symbole wurden nicht zur Berechnung der Ausgleichsgeraden verwendet.

Für $y \lesssim 7$ werden $d = y - 6$ Löcher pro Formeleinheit dotiert (siehe Abschnitt 4.2.1), für $y > 7$ sind es $d = 1 + 2(y - 7)$. Jedes Eisenatom mit einer Valenz, die über +2 hinausgeht, bindet dotierte Löcher, die dann nicht mehr zum Gewicht des Prepeaks beitragen können.¹⁷ Die Differenz aus den durch den Sauerstoff dotierten Löchern d und den mit NEXAFS nachgewiesenen Löchern h ergibt die Anzahl der am Eisen gebundenen Löcher. Die mittlere Eisenvalenz berechnet sich dann zu $v = 2 + \frac{d-h}{x}$.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 5.5 angegeben. Aufgrund der Unsicherheiten in x , y , und h sind die Fehler für v sehr groß; dennoch lassen sich einige Trends erkennen: (a) Mit steigendem Eisengehalt x steigt auch der Sauerstoffgehalt y an, und zwar sowohl bei Normal- als auch bei Hochdruckbelastung.¹⁸ (b) Diese Erhöhung von y reicht aber nicht aus, um die Zahl der Löcher konstant zu halten; vielmehr fällt diese näherungsweise linear mit x ab (siehe Abbildung 5.18). (c) Sie reicht auch nicht aus, um die mittlere Eisenvalenz konstant zu halten; diese nimmt bei den hochdruckbelasteten Einkristallen mit steigendem x monoton ab; bei den normaldruckbelasteten

¹⁷Es ist nicht bekannt, in welcher Weise die durch das Eisen verursachten Störstellen in der Kettenlage den Dotierungsmechanismus (siehe Abschnitt 4.2.1) beeinflussen; daher wird angenommen, dass er in erster Näherung unverändert bleibt. Das trifft für genügend kleine Eisenkonzentrationen immer zu. Korrelationseffekte bewirken, dass formal trivalentes Cu einen Lochzustand an die Liganden verlagert: die Erzeugung einer $3d^8$ -Konfiguration erfordert gegenüber $3d^9$ die Energie U , der Transfer des zweiten Lochs an den Sauerstoff ($3d^9 \underline{L}$) hingegen nur die kleinere Ladungstransferenergie Δ . Bei Fe^{3+} hingegen ist die $3d^5$ -Konfiguration gegenüber $3d^6$ (Fe^{2+}) sogar begünstigt und es ist kein Ladungstransfer an die Liganden zu erwarten. Für Fe^{4+} ist die Lage zwar nicht so klar, aber sowohl die Berechnung der Valenzen unter der Annahme, dass Eisen überhaupt keine Lochzustände an die Liganden verlagert, als auch die Analyse der Fe-2p-Spektren (siehe Abschnitt 5.4.3) ergibt, dass Eisen überwiegend trivalent ist. So zeigt sich *a posteriori*, dass die Annahmen zur Valenzberechnung durchaus gerechtfertigt sind.

¹⁸Im Rahmen des Fehlers führen die unterschiedlichen Herstellungswege bei den polykristallinen Proben (Synthese und Sinterung bei hohen Temperaturen in der entsprechenden Sauerstoffatmosphäre) und der Einkristalle (Sauerstoffbelastung nach der Züchtung bei niedrigeren Temperaturen) zu gleichen Ergebnissen.

Probe				$\mathbf{E} \parallel (a, b, c)$		
	x	y	d	h	$d - h$	v
APO	0,30	7,00	1,00	0,63	0,37	$3,23 \pm 0,16$
HPO	0,30	7,11	1,22	0,79	0,43	$3,43 \pm 0,19$
TWOX 396-1	0,04	6,92	0,92	0,86	0,06	$3,50 \pm 1,30$
TWOX 401-1	0,09	6,92	0,92	0,81	0,11	$3,22 \pm 0,54$
TWOX 402-1	0,21	6,91	0,91	0,78	0,13	$2,62 \pm 0,21$
TWOX 404-1	0,30	6,96	0,96	0,69	0,27	$2,90 \pm 0,15$
TWOX 403-1	0,39	7,01	1,02	0,65	0,37	$2,95 \pm 0,12$
TWOX 401-2	0,09	7,05	1,10	0,96	0,14	$3,56 \pm 0,65$
TWOX 402-2	0,21	7,08	1,16	0,91	0,25	$3,19 \pm 0,26$
TWOX 404-3/-15	0,30	7,08	1,16	0,86	0,30	$3,00 \pm 0,18$
TWOX 403-16	0,39	7,14	1,28	0,93	0,35	$2,90 \pm 0,14$
F1	0,10	6,73	0,73	0,71	0,02	$2,20 \pm 0,43$
F2	0,15	6,89	0,89	0,74	0,15	$3,00 \pm 0,31$
YBCO I	0	6,91	0,91	0,87	0,04	

Tabelle 5.5: Ermittlung der Eisenvalenz der untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Proben aus der Beziehung zwischen ermittelten Lochzahlen (für die Pulverspektren, siehe Tabelle 5.4) und Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 5.1). Es wurden folgende Fehler angenommen: $\Delta x = 0,02$, $\Delta h = 0,03$, $\Delta y \lesssim 0,03$ und daraus folgend $\Delta d \approx 0,03$ für $y \leq 7$ und $\Delta d \approx 0,04$ für $y > 7$.

Einkristallen ergibt sich ein Minimum bei $x = 0,21$.¹⁹ (d) Bis auf einige Ausnahmen ist die mittlere Eisenvalenz in den hochdruckbeladenen Proben höher als in den normaldruckbeladenen Proben.

Daraus folgt, dass das Eisen zwar eine Valenz von +3 oder mehr bevorzugt, diese aber nur bei ausreichend hohem Sauerstoffgehalt annehmen kann. Die Absenkung der Lochzahl ist also nur bis zu einem gewissen Grad energetisch günstiger als die Abweichung von der bevorzugten Valenz des Eisens. Da aber die meisten experimentell gefundenen Eisenvalenzen im Rahmen ihres Fehlers mit dem bevorzugten Fe^{3+} -Zustand kompatibel sind, sollte der Variation von v mit x und y nicht zu viel Bedeutung zugemessen werden. Falls der Dotierungsmechanismus durch die Eisensubstitution entgegen der obigen Annahme merklich gestört wird, können die beobachteten Trends auch vorgetäuscht sein.

5.4.2 Spezielle Strukturen in den O-1s- und Cu-2p-Spektren

Nach der detaillierten Betrachtung der O-1s- und Cu-2p-Spektren aller untersuchten Proben in den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 können jetzt größere Zusammenhänge identifiziert werden.

¹⁹Bei einigen Kristallen, insbesondere bei TWOX 402-1, wurde eine korrekte Bestimmung der Gitterkonstante c und damit des Sauerstoffgehalts durch starke Inhomogenitäten erschwert (siehe Abschnitt 5.2). Das Minimum in v hat daher vermutlich keine Bedeutung.

Die Fe-abhängigen Zustände bei 529,5 eV in den O-1s-Spektren

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 angesprochen, tritt zusätzliches spektrales Gewicht, das mit x ansteigt, bei ca. 529,5 eV sowohl für $\mathbf{E}||a, b$ als auch für $\mathbf{E}||c$ in den Spektren von reduzierten, normal- und hochdruckbeladenen Proben auf. Für $\mathbf{E}||a, b$ erscheint es bei der gleichen Energie wie das obere Hubbard-Band (UHB). Das erscheint auf den ersten Blick plausibel, da dieser (vermeintliche) Anstieg des UHB mit einer Abnahme des Prepeaks und von T_c korreliert ist. Ein Vergleich des „UHB“ der normaldruckbeladenen und der reduzierten Einkristalle (siehe Abbildungen 5.4 und 5.6) zeigt aber schnell, dass die Intensität des „UHB“ der normaldruckbeladenen Kristalle mit $x \geq 0,30$ diejenige des voll ausgeprägten UHB von YBCO III ($x = 0, y = 6,0$) übersteigt; für die reduzierten Proben gilt dies sogar schon für $x \geq 0,21$. Es stellt sich daher die Frage, warum das UHB plötzlich so viel stärker hervortreten soll, und zwar auch dann, wenn die Spektren noch einen deutlichen Prepeak aufweisen (bei den reduzierten Kristallen ist das „UHB“ aber immer noch höher als bei den normaldruckbeladenen Kristallen und bei diesen wiederum höher als bei den hochdruckbeladenen Kristallen).

Auch in $\mathbf{E}||c$ erscheint bei der gleichen Energie zusätzliches spektrales Gewicht mit der gleichen Abhängigkeit von x an einer Stelle, an der bei reinem Y-123 keine Strukturen auftreten.

Diese Beiträge müssen also von Fe-3d-O-2p-Zuständen verursacht sein, die unabhängig davon auftreten, ob die Proben oxidiert oder reduziert sind.²⁰ Es ist jedoch ein Zufall, dass sie ausgerechnet bei der gleichen Energie wie das UHB auftreten.²¹

Ein Blick auf Abbildung 5.2 zeigt, dass diese Zustände in $\mathbf{E}||c$ sowohl für die normal- als auch für die hochdruckbeladenen Kristalle zu vergleichbarem spektralem Gewicht führen. In $\mathbf{E}||a, b$ hingegen ist die Intensität des 529,5-eV-Peaks für die normaldruckbeladenen Kristalle höher; das liegt daran, dass für diese (im Einklang mit dem geringeren spektralen Gewicht des Prepeaks) das Gewicht des UHBs tatsächlich größer ist als für die hochdruckbeladenen Kristalle. Der wirkliche Anstieg des UHB ist jedoch nur die Differenz des 529,5-eV-Peaks von normal- und hochdruckbeladenen Kristallen, nicht die Differenz zu der eisenfreien Referenzprobe YBCO I. Bei den reduzierten Kristallen ist immer von einem voll ausgeprägten UHB auszugehen, dem zusätzliches Gewicht von den Fe-3d-O-2p-Zuständen addiert wird.

Bei den dünnen Filmen ist der 529,5-eV-Peak in den Zwillings- und Pulversimulationen gegenüber den Spektren ähnlich substituierter Einkristalle deutlich niedriger (siehe Abbildung 5.9); mögliche Gründe dafür sind (a) ein geringerer tatsächlicher Ei-

²⁰Da sich $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ nicht auf $y = 6,0$ reduzieren lässt (siehe Abschnitte 5.1.1 und 5.2), haben die Fe-Atome in jedem Fall Sauerstoffnachbarn auf den O(4)-Plätzen und zumindest einem O(1)- bzw. O(5)-Platz. Unabhängig vom Sauerstoffgehalt sind also Fe-3d-O-2p-Zustände in der (a, b) -Ebene und senkrecht dazu möglich, die in den bevorzugt auftretenden Spinzuständen (siehe Abschnitt 5.4.3) auch zu unbesetzter Zustandsdichte führen werden.

²¹Es ist nicht bekannt, ob die Bindungsenergien der Sauerstoffatome in der Nachbarschaft eines Fe-Atoms verändert werden. Wenn dies nicht der Fall ist, befinden sich die unbesetzten Fe-3d-O-2p-Zustände deutlich oberhalb von E_F .

sengehalt als der nominelle (siehe Tabelle 5.1) und (b) Auswirkungen von der leichten Überkorrektur des Substratbeitrags.

Die $\mathbf{E}||c$ -Spektren der oxidierten Proben

Bei den $\mathbf{E}||c$ -Spektren der normal- und hochdruckbeladenen Einkristalle und der dünnen Filme mit Eisensubstitution weicht die Form des Prepeaks von derjenigen des reinen Y-123 ab (siehe Abbildungen 5.4 und 5.8): (a) das Maximum des Prepeaks bei ca. 527,5 eV ist überhöht; (b) seine niederenergetische Seite ist bei den normaldruckbeladenen Einkristallen etwas schmaler; (c) die Schulter auf der hochenergetischen Seite bei ca. 528,3 eV ist bei den normaldruckbeladenen Einkristallen deutlich schwächer, bei den Filmen etwas schwächer und bei den hochdruckbeladenen Einkristallen genauso wie bei reinem Y-123 ausgeprägt. Das Spektrum für TWOX 403-16 fügt sich nicht in das Verhalten der Serie ein; es wird als Artefakt betrachtet (s. o.) und nicht näher diskutiert.

Zunächst liegt der Verdacht nahe, dass Ungenauigkeiten in den Spektren für $\mathbf{E}||c$ (a, b) und 60° streifenden Einfall die Extrapolation der $\mathbf{E}||c$ -Spektren nachteilig beeinflussen. Die Ergebnisse an den Filmen, bei denen die $\mathbf{E}||c$ -Spektren *direkt* gemessen wurden, zeigen aber, dass zumindest ein Teil der Peakformänderung durch die Eisensubstitution selbst verursacht ist. Die Analyse in Abschnitt 5.4.1 und Tabelle 5.4 zeigt, dass bei den normaldruckbeladenen Proben eine reine Umverteilung von spektralem Gewicht innerhalb des Prepeaks stattfindet und dass bei den hochdruckbeladenen Proben das spektrale Gewicht erhöht wird.²²

Entsprechend Abschnitt 3.1 können nur Zustände mit O- $2p_z$ -Charakter Beiträge zu den $\mathbf{E}||c$ -Spektren an der O- $1s$ -Kante liefern; der Prepeak ist in reinem Y-123 im Wesentlichen durch Cu(1)- $3d_{y^2-z^2}$ -O(4)- $2p_z$ -Orbitale bestimmt [3]. Die gleichen Kupferorbitale sind an den Cu(1)- $3d_{y^2-z^2}$ -O(1)- $2p_y$ -Kettenzuständen beteiligt, so dass die Ketten- und die Apexspektren möglicherweise nicht völlig unabhängig voneinander sind. Die Substitution von Kupfer mit Eisen, die bevorzugt auf den Kettenplätzen stattfindet (siehe Abschnitte 5.1.1 und 5.4.3), führt anscheinend zu einer Verengung des O(4)- $2p_z$ -Cu(1)- $3d_{y^2-z^2}$ -O(1)- $2p_y$ -Kettenbandes (Intensitätsabnahme auf der niederenergetischen Seite bei 527 eV und besonders an der Schulter bei 528,3 eV), die von einer Erhöhung der Zustandsdichte begleitet wird (Zunahme am Peakmaximum bei 527,5 eV). Die Schulter bei 528,3 eV nimmt auch in reinem Y-123 bei Reduktion des Sauerstoffgehalts schneller ab als der Peak bei 527,5 eV [3]; diese Schulter wird also durch die Kopplung an die Kettenzustände beeinflusst. Damit herrscht eine Symmetrie zwischen der Verringerung der niederenergetischen Schulter des Prepeaks in $\mathbf{E}||c$ (a, b) und der hochenergetischen Schulter des Prepeaks in $\mathbf{E}||c$ bei Eisensubstitu-

²²Die Integrationsgrenzen bei der Bestimmung des spektralen Gewichts für $\mathbf{E}||c$ (s. o.) führen dazu, dass ein geringer Anteil von den Fe- $3d$ -O- $2p$ -Zuständen dem Prepeak zugerechnet wird. Ohne diesen Fehler wäre für die normaldruckbeladenen Proben vermutlich eine geringfügige Abnahme der Lochkonzentration am Apexsauerstoff feststellbar, und für die hochdruckbeladenen Proben fiel der Anstieg des spektralen Gewichts etwas schwächer aus.

tion und dem Wiederanstieg ihres Gewichts bei Erhöhung des Sauerstoffgehalts durch Hochdruckbelastung. Damit im Einklang steht die Verstärkung der 933-eV-Schulter gegenüber der „Cu²⁺“-Struktur in den Cu-2*p*-Spektren der hochdruckbeladenen Einkristalle (siehe Abbildung 5.11). Es wäre interessant zu wissen, ob auch in reinem Y-123 eine Erhöhung des gesamten Gewichts des O-1*s*-**E**||*c*-Prepeaks bei Hochdruckbelastung stattfindet, wie sie in Y-123 mit Eisensubstitution beobachtet wird. Da die Hauptbeiträge der Fe-3*d*-O-2*p*-Zustände bei 529,5 eV identifiziert wurden (s. o.), ist ein direkter Einfluss von ihnen auf den Prepeak in **E**||*c* unwahrscheinlich, kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden.²³

O-1*s*- und Cu-2*p*-Spektren reduzierter Proben

Die Reduktion lässt sich bei eisensubstituiertem Y-123 nicht bis $y = 6,0$ ausführen (siehe Abschnitte 5.1.1 und 5.2), was daran liegt, dass es unmöglich ist, Eisen in einen formal monovalenten Zustand zu zwingen. Die Eisenatome in der Kettenlage behalten daher in ihrer Umgebung noch einige Sauerstoffatome. Die Ausbildung von Clustern und Zickzack-Ketten bei hohem Eisengehalt kann dann dazu führen, dass einige kurze Kettenstücke, die eine geringe Lochdotierung bewirken, bestehen bleiben (was bei $y \approx 6,2$ durchaus möglich ist). Anzeichen dafür gibt es sowohl in den O-1*s*-Spektren (siehe Abbildung 5.6), in denen sich sehr kleine Prepeaks in **E**||*c* und als Schulter am Fuß des UHB in **E**||(a, b) andeuten, als auch in den Cu-2*p*-Spektren (siehe Abbildung 5.12), in denen sich der „Cu¹⁺“-Peak mit steigendem x verringert.

5.4.3 Bemerkungen zu den Fe-2*p*-Spektren

Strukturen der Spektren: Valenz und Symmetrie

Wie bereits in Abschnitt 3.1.6 erwähnt, werden die TM-2*p*-Spektren von Übergangsmetalloxiden theoretisch am besten in einem Kristallfeld-Multiplett-Modell beschrieben. Der Vergleich der Fe-2*p*-Spektren von $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ (siehe Abbildungen 5.14, 5.15 und 5.16) mit in der Literatur publizierten Spektren von Eisenoxiden mit zwei- oder dreiwertigem Eisen (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) [141, 142] oder binären Oxiden, die Eisen in drei- und vierwertigem Zustand enthalten (La_{1-x}Sr_xFeO₃) [143], ergibt keine gute Übereinstimmung. Entsprechend Abschnitt 5.1.1 wird für $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ überwiegend Fe³⁺ mit gewissen Beimischungen von Fe²⁺ und Fe⁴⁺ erwartet. Die charakteristischen Signaturen von Fe³⁺ (in oktaedrischer Umgebung), nämlich ein kleiner Peak oder zumindest eine Schulter vor der eigentlichen „white line“ an der L_{III}-Kante und zwei (mehr oder weniger gut getrennte) Peaks an der L_{II}-Kante sind kaum zu erkennen. Während die Doppelpeakstruktur der L_{II}-Kante noch zu erahnen ist, insbesondere in den **E**||*c*-Spektren der reduzierten Proben, ist keine niederenergetische Schulter am L_{III}-Peak zu erkennen (im **E**||*c*-Spektrum für die reduzierte Probe mit $x = 0,21$ ist sie immerhin zu erahnen). Auch die Spektren von FeO (und Fe₃O₄, das immerhin

²³Diese Aussage gilt auch für **E**||(a, b).

Fe^{2+} enthält) weisen eine niederenergetische Schulter am L_{III} -Peak und eine Doppelpeakstruktur an der L_{II} -Kante als charakteristische Merkmale von Fe^{2+} auf [142]. Die an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ gemessenen Fe- $2p$ -Spektren zeigen jedoch besonders für oxidierte Proben und $\mathbf{E}||c$ große Ähnlichkeiten mit dem Fe- $2p$ -Pulverspektrum von SrFeO_3 , bei dem Fe^{4+} vorliegt.

Kristallfeld-Multiplett-Rechnungen belegen im Allgemeinen eine starke Abhängigkeit der Strukturen in TM- $2p$ -Spektren von der Symmetrie und der Spinmultiplizität $(2S + 1)$ des Anfangszustandes; das kann bis zu einer völligen Veränderung der für z. B. Fe^{3+} (in oktaedrischer Umgebung und „High-spin“-Zustand) charakteristischen Strukturen führen [143].

Sowohl die Möglichkeit zu verschiedenen Valenzen (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+}), verschiedenen Spinzuständen (siehe unten und Abschnitt 5.1.1) als auch das Vorliegen verschiedener Symmetrien der Koordinationspolyeder (Pyramiden in den Ebenen, Tetraeder oder trigonale Bipyramiden in den Ketten, siehe Abschnitt 5.1.1) führt zu einer Überlagerung von vielen verschiedenen Multiplett-Spektren, so dass anhand einer bloßen Betrachtung der Spektren keine Aussagen über die tatsächlich vorliegenden Valenzen und Symmetrien gemacht werden können. Ein weitergehendes Verständnis der Fe- $2p$ -Spektren würde daher umfangreiche Multiplett-Rechnungen zu allen in Frage kommenden Valenzen und Symmetrien erfordern; Linearkombinationen der berechneten Spektren müssten dann an die gemessenen Spektren gefittet werden [144]. Vermutlich reichen die statistische Qualität und die Strukturarmut der in dieser Arbeit gemessenen Spektren nicht für aussagekräftige Fits aus.

Ähnlich wie an der Cu- $2p_{3/2}$ -Kante spielen auch an der Fe- $2p_{3/2}$ -Kante exzitonische Effekte eine Rolle, wofür der scharfe Peak an der L_{III} -Kante in $\mathbf{E}||(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ ein Anzeichen ist.

„Branching ratio“: Spinzustände

Bei Röntgenabsorption an einer TM- $2p$ -Kante wird ein Elektron aus einem $2p$ -Niveau in einen unbesetzten $3d$ -Zustand angeregt. Die Spin-Bahn-Kopplung des im $2p$ -Niveau erzeugten Rumpfloches bewirkt eine Aufspaltung der $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ -Übergänge in die L_{III} ($2p_{3/2}$)- und in die L_{II} ($2p_{1/2}$)-Kante, von denen letztere bei höheren Energien liegt. Bei freien Ionen ist die Intensität der Kanten proportional zur Zahl der unbesetzten und durch Dipolübergänge erreichbaren d -Zustände in der jeweiligen Mannigfaltigkeit [141].

Unter dem „branching ratio“ versteht man das Verhältnis der Intensität des L_{III} -Peaks zur Summe der Intensitäten von L_{III} - und L_{II} -Peaks:

$$B = \frac{I_3}{I_3 + I_2}. \quad (5.2)$$

Der sogenannte statistische Wert für freie Ionen beträgt $B = 2/3$. Im Festkörper können Spin-Bahn-Kopplung im Anfangszustand, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen

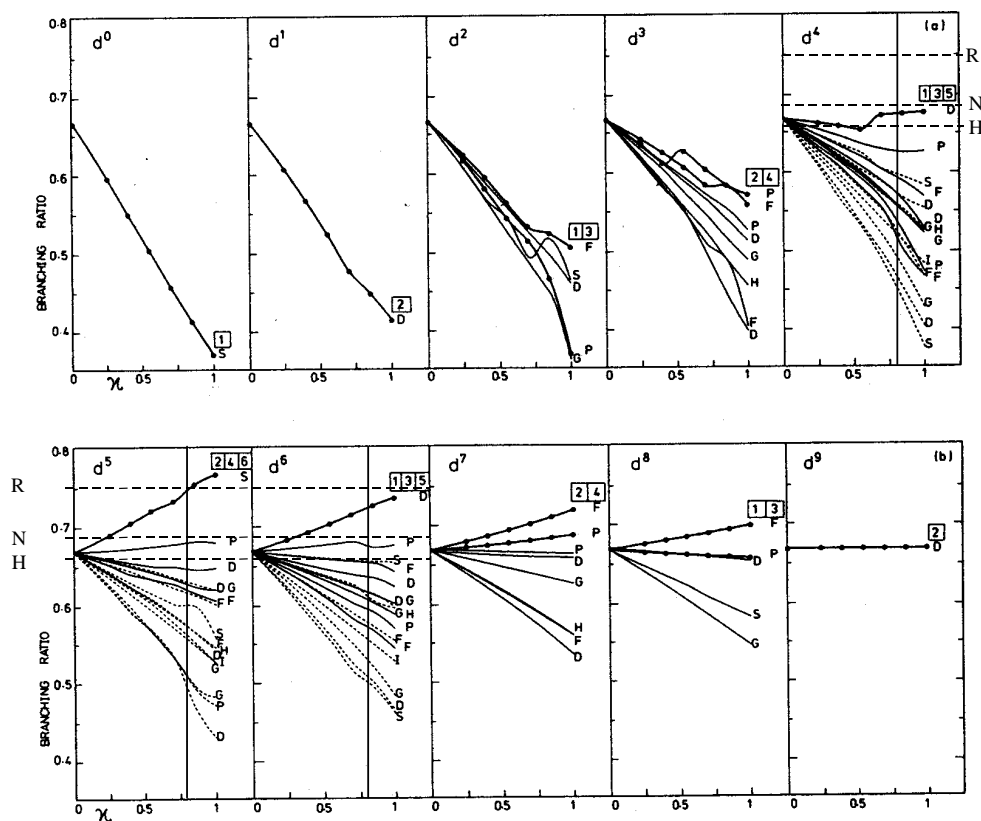


Abbildung 5.19: Berechnete „branching ratios“ für $L_{III,II}$ -Absorptionskanten von 3d-TM-Oxiden als Funktion des Skalierungsfaktors κ für die Slater-Integrale. Dicke Linien beziehen sich auf „High-spin“- , gestrichelte Linien auf „Low-spin“- und dünne Linien auf „Intermediate-spin“-Terme. Die Multiplizitäten $2S + 1$ sind in Kästchen über den Spalten mit dem Gesamtdrehimpuls L in Termsymbolen an den jeweiligen Linien angegeben. (Aus Ref. [141].) Um die Übersicht für $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ zu vereinfachen zeigen bei d^4 , d^5 und d^6 die senkrechten Linien die für Übergangsmetalloxide üblichen Werte für $\kappa \approx 0,75 \dots 0,80$ an, während die waagerechten gestrichelten Linien typische Werte von B für reduzierte (R), normaldruckbeladene (N) und hochdruckbeladene (H) Kristalle (siehe Tabelle 5.6) skizzieren.

den p - und den d -Zuständen sowie Kristallfeldeffekte ein Abweichen des „branching ratio“ von diesem Wert bewirken [141].

Für den Vergleich atomarer Rechnungen mit Festkörperspektren lassen sich die Festkörpereffekte meistens pauschal durch eine Skalierung der Slater-Integrale mit dem Faktor κ auf ca. 75% bis 80% des atomaren Werts berücksichtigen (siehe Abbildung 5.19) [141]. Thole *et al.* haben die „branching ratios“ für alle d^n -Konfigurationen in Abhängigkeit des Skalierungsparameters κ für die Slater-Integrale berechnet [141]. Für den Fall reiner jj -Kopplung ($\kappa = 0$) ergibt sich immer der statistische Wert $B = 2/3$, für steigendes κ bewegen sich die „branching ratios“ in Abhängigkeit von Gesamtdrehimpuls L und Multiplizität $M = 2S + 1$ auseinander, bis die atomar berechneten Werte für $\kappa = 1$ erreicht werden (siehe Abbildung 5.19).

Tabelle 5.6: „Branching ratios“ der Fe-2*p*-Spektren von reduzierten (erster Block), normaldruckbeladenen (zweiter Block) und hochdruckbeladenen (dritter Block) YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_y-Einkristallen und -Filmen (vierter Block) aus den Abbildungen 5.14 und 5.16. Bei den dünnen Filmen stehen Indizes *a* und *b* für **E**||*a* bzw. **E**||*b*. Erklärungen zur Berechnung befinden sich im Text.

		„branching ratio“		
<i>y</i>	<i>x</i>	E (<i>a</i> , <i>b</i>)	E <i>c</i>	Pulversimulation
6 + <i>r</i>	0,09	0,79	0,70	0,77
	0,21	0,77	0,68	0,75
	0,30	0,74	0,70	0,73
	0,39	0,73	0,68	0,72
7 - δ	0,09	0,72	0,68	0,72
	0,21	0,69	0,65	0,68
	0,30	0,69	0,63	0,68
	0,39	0,67	0,65	0,67
7 + <i>z</i>	0,21	0,68	0,65	0,67
	0,30	0,67	0,62	0,66
	0,39	0,63	0,62	0,63
7 - δ	0,10	0,76 _{<i>a</i>}	0,68	–
	0,15	0,75 _{<i>a</i>}	0,68	0,73
		0,74 _{<i>b</i>}		

Die „branching ratios“ der Fe-2*p*-Spektren von YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_y-Einkristallen und -Filmen (siehe Abbildungen 5.14 und 5.16) sind in Tabelle 5.6 aufgelistet, typische Werte für die verschiedenartig präparierten Einkristalle sind in Abbildung 5.19 skizziert. Das „branching ratio“ wurde dafür aus der Fläche der Peaks anhand von Gleichung (5.2) bestimmt. Dies entspricht dem theoretischen Vorgehen, bei dem die berechneten Gewichte der einzelnen (scharfen) Linien im Multiplett-Spektrum, die zur *L*_{III} bzw. zur *L*_{II}-Mannigfaltigkeit gehören, aufsummiert werden [141]. Zur Integration der Peakflächen müssen die beiden Mannigfaltigkeiten an einem geeigneten Punkt (hier bei ca. 721,5 eV) getrennt und vom Untergrund befreit werden.

Für den Vergleich mit den Rechnungen aus Abbildung 5.19 benötigt man das „branching ratio“ der Pulversimulation. Es kann aus den Intensitäten der winkelaufgelösten Spektren berechnet werden, wenn man die Gleichungen (5.1) und (5.2) beachtet:

$$\begin{aligned}
 B_{\text{Pulver}} &= \frac{2I_{3,ab} + I_{3,c}}{2(I_{3,ab} + I_{2,ab}) + (I_{3,c} + I_{2,c})} \\
 B_{\text{Pulver}} &= \frac{I_{3,a} + I_{3,b} + I_{3,c}}{I_{3,a} + I_{3,b} + I_{3,c} + I_{2,a} + I_{2,b} + I_{2,c}}, \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

die erste Zeile gilt für die verzwilligten bzw. tetragonalen Einkristalle und die zweite Zeile für die Filme. In Tabelle 5.6 fällt auf, dass *B* für die **E**||*c*-Spektren immer niedriger ist als für die **E**||(*a*, *b*)-Spektren; dieses Verhalten kann mit dem einfachen Modell aus Ref. [141] nicht erklärt werden und würde einen vollen Satz von (polarisationsabhängigen) Multiplett-Rechnungen benötigen. Deshalb sollen im Folgenden nur noch die Werte der Pulversimulationen besprochen werden.

Für jede Spektrengruppe zu gleicher Sauerstoff„beladung“ fällt *B* mit steigendem *x* ab, und je höher der Sauerstoffgehalt der Proben ist, desto geringer ist *B*.

Die hohen B -Werte der reduzierten Proben entsprechen gemäß Abbildung 5.19 Fe^{3+} ($3d^5$) im „High-spin“-Zustand (6S), dieser Befund ist in völliger Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur (siehe Abschnitt 5.1.1 und Ref. [115]). Selbst bei Reduktion der Proben wird die hohe Valenz beibehalten; das ist konsistent mit der Beobachtung, dass sich die Proben nur bis ca. $y = 6,2$ reduzieren lassen (siehe Abschnitt 5.2). Bei höheren Eisenkonzentrationen sind auch Beimischungen von Fe^{2+} ($3d^6$) im „High-spin“-Zustand (5D) möglich; in der Literatur wurde bis jetzt nur der „Intermediate-spin“-Zustand von Fe^{2+} ($S = 1$) erwähnt (ohne Angabe des zugehörigen Sauerstoffgehalts) [100].

Bei den normaldruckbeladenen Einkristallen bewegt sich B im Bereich des statistischen Wertes von $2/3$, wofür sowohl Fe^{3+} ($3d^5$) in „Intermediate-spin“-Zuständen (4P , 4D), als auch Fe^{4+} ($3d^4$) im „High-spin“-Zustand (5D) oder Fe^{2+} ($3d^6$) in „Intermediate-spin“-Zuständen (3P , 3F) oder in einem „Low-spin“-Zustand (1S) in Frage kommen. Die meisten dieser Möglichkeiten sind mit den Literaturangaben, die aus Resultaten von Mößbauer-Spektroskopie abgeleitet wurden, konsistent (siehe Abschnitt 5.1.1); lediglich der „Low-spin“-Zustand von Fe^{2+} wurde bisher noch nicht erwähnt.

Bei den hochdruckbeladenen Kristallen ist B noch etwas niedriger als bei den normaldruckbeladenen Kristallen. Aufgrund des erhöhten Sauerstoffgehalts wird Fe^{2+} kaum vorhanden sein, so dass die „Intermediate-spin“-Zustände von Fe^{3+} (4P , 4D) und Fe^{4+} (3P) den Hauptanteil bilden und ein gewisser Beitrag vom „High-spin“-Zustand von Fe^{4+} (5D) herrührt. Der „Intermediate-spin“-Zustand des Fe^{4+} wurde in der Literatur noch nicht in Erwägung gezogen (siehe Abschnitt 5.1.1).

Resultate aus Mößbauer-Spektroskopie zeigen, dass Fe-Atome auf den Cu(2)-Plätzen der Ebenen im Fe^{3+} -„High-spin“-Zustand sein müssen [100]; da solche Beiträge in den Spektren der normal- und hochdruckbeladenen Einkristalle nicht gefunden werden, kann sich nur sehr wenig Eisen in den Ebenen befinden. Interessanterweise fällt B sogar mit steigendem x , so dass die in der Literatur diskutierte Erhöhung des Eisengehalts in den Ebenen bei hohem Gesamteisengehalt (siehe Abschnitt 5.1.1) aus den hier vorliegenden Fe-2*p*-Spektren nicht nachvollzogen werden kann. Das gegenüber den normaldruckbeladenen Einkristallen erhöhte „branching ratio“ bei den Filmen deutet auf einen höheren Fe^{3+} -„High-spin“-Beitrag hin; daraus ließe sich folgern, dass in den Filmen ein größerer Prozentsatz des Eisens in den Ebenen eingebaut ist als in den Einkristallen.

5.5 Schlussfolgerungen

Eine Serie von $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ -Einkristallen wurde charakterisiert und mit NEXAFS polarisationsabhängig untersucht, um den Einfluss von Eisensubstitution bei unterschiedlicher Sauerstoffbeladung auf die elektronische Struktur festzustellen; diese Untersuchungen wurden durch NEXAFS-Messungen an polykristallinen Proben und zwilingsarmen dünnen Filmen ergänzt.

Je höher die Eisenkonzentration ist, desto stärker wird T_c abgesenkt; eine Sauerstoffbeladung des eisensubstituierten Y-123 unter hohem Druck führt dazu, dass mehr Sauerstoff in die Kristalle eingebaut wird und T_c gegenüber normal beladenen Proben erheblich ansteigt. Steigender Eisengehalt führt dazu, dass auch der Sauerstoffgehalt zunimmt; bei hochdruckbeladenen Proben kann y Werte deutlich oberhalb von 7,0 annehmen. Neutronendiffraktion zeigt, dass die Längen der a - und der b -Achsen an den Eisengehalt und die Länge der c -Achse an den Sauerstoffgehalt gekoppelt sind; der Übergang von orthorhombischer zu tetragonaler Kristallstruktur findet zwischen $x = 0,09$ und $x = 0,21$ statt. Dasselbe Reduktionsverfahren, das für reines Y-123 zu $y = 6,0$ führt, kann in eisensubstituiertem Y-123 nicht sämtlichen Sauerstoff aus der Kettenlage entfernen. Diese Beobachtungen an Einkristallen sind konsistent mit den Literaturangaben für polykristalline Proben (siehe Abschnitt 5.1.1). Die strukturelle Qualität der Einkristalle ist deutlich niedriger als bei reinem Y-123, was in XRD-Untersuchungen z. B. durch eine teilweise erheblich ausgeprägte Mosaikstruktur und eine deutliche Inhomogenität der Gitterkonstanten belegt wird.

Folgende Schlussfolgerungen können aus der Analyse der O-1s- und der Cu-2p-Spektren gezogen werden:

- (i) Die Eisensubstitution füllt die Lochzustände in der Kette prozentual stärker als in den Ebenen auf und führt gleichzeitig zu einer Umverteilung der Zustandsdichte am Apexsauerstoff. Damit ist bestätigt, dass Eisen bevorzugt in der Kette substituiert (siehe Abschnitt 5.1.1).
- (ii) Mit zunehmender Eisenkonzentration werden trotz leichter Erhöhung des Sauerstoffgehalts zunehmend Lochzustände aufgefüllt.
- (iii) Die Hochdruckbeladung mit Sauerstoff führt zu einer Erhöhung der Lochzahlen im Kettenband, die sich sowohl in $\mathbf{E}||\langle a, b \rangle$ als auch in $\mathbf{E}||c$ (an der Schulter bei 528,3 eV) bemerkbar macht.
- (iv) Bei den normaldruckbeladenen Proben ist das obere Hubbard-Band entsprechend der geringeren Lochkonzentration stärker ausgeprägt als bei den hochdruckbeladenen Proben.
- (v) Bei den reduzierten Proben ist aufgrund des Restsauerstoffgehalts in der Kettenlage im Vergleich zu reinem, vollständig reduziertem Y-123 noch eine gewisse Lochkonzentration feststellbar.
- (vi) Die Fe-3d-O-2p-Orbitale verursachen spektrales Gewicht bei 529,5 eV sowohl in $\mathbf{E}||\langle a, b \rangle$ als auch in $\mathbf{E}||c$; zufälligerweise überlagert es sich für $\mathbf{E}||\langle a, b \rangle$ mit dem oberen Hubbard-Band.
- (vii) Die Zahl aller dotierten Löcher nimmt näherungsweise linear mit der Eisenkonzentration ab; die Steigung ist für normal- und hochdruckbeladene Proben nahezu gleich, aber die hochdruckbeladenen Proben haben einen größeren Achsenabschnitt, der erwartungsgemäß $y \approx 7,0$ für $x = 0$ ergibt.
- (viii) Die aus den experimentellen Daten ermittelte mittlere Valenz des Eisens ist im Rahmen der Fehlergrenzen fast immer konsistent mit dem bevorzugten Fe^{3+} -Zustand, zeigt aber einen Trend zu abnehmenden Werten mit steigendem Eisengehalt, offenbar

weil die Aufnahme zusätzlichen Sauerstoffs nicht ausreicht, um die Valenz konstant zu halten. Tendenziell ist der Oxidationszustand des Eisens in den hochdruckbeladenen Proben höher als in den normaldruckbeladenen Proben und in beiden Fällen bei niedrigem Eisengehalt größer als +3.

Aus den Fe-2*p*-Spektren sind keine detaillierten Aussagen über die Symmetrie des Anfangszustandes und die Valenz des Eisens möglich, da die Überlagerungen der einzelnen denkbaren Zustände ohne detaillierte Multiplett-Rechnungen nicht getrennt werden können. Aus dem „branching ratio“ können aber folgende Aussagen gewonnen werden:

- (ix) Bei Reduktion der Proben tritt ein Spinübergang am Eisen von Fe³⁺-„Intermediate-spin“ zu Fe³⁺-„High-spin“ auf.
- (x) Alle Spektren werden von Fe³⁺-Beiträgen dominiert; es gibt geringfügige Termverschiebungen zwischen normal- und hochdruckbeladenen Proben.
- (xi) In den Einkristallen wird auch bei den höchsten verwendeten Eisenkonzentrationen kaum Eisen in den Ebenen gefunden, in den dünnen Filmen scheint der Anteil etwas höher zu sein.

Die in diesem Kapitel vorgestellten systematischen NEXAFS-Untersuchungen an $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ gehen weit über alle bisherigen Veröffentlichungen zum Einfluss einer 3*d*-TM-Substitution in Y-123 auf dessen elektronische Struktur hinaus. Der wesentliche Effekt einer Eisensubstitution ist eine Ladungsträgerverarmung, die prozentual am stärksten in den CuO-Ketten, dem bevorzugten Substitutionsort, stattfindet. Unordnung in der Kettenlage kann die Absenkung von T_c unterstützen, wohingegen magnetische Paarbrechung, allein schon wegen der geringen Fe-Konzentration in den Ebenen, nur eine untergeordnete Rolle dabei zu spielen scheint. Außerdem wurde zum ersten Mal mit NEXAFS der Spinzustand des Eisens in $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ untersucht; die Ergebnisse sind weitgehend konsistent mit den von Lines *et al.* [100] und Lyubutin *et al.* [115] aus Mößbauer-Spektroskopie ermittelten Spinzuständen.

Kapitel 6

Der Metall-Isolator-Übergang am System $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$

6.1 Motivation und Überblick

6.1.1 Was macht die 214-Ruthenat-Familie interessant?

Aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften ist Sr_2RuO_4 (Sr-214) das am meisten untersuchte Glied der 214-Ruthenat-Familie: es ist isostrukturell zum Hochtemperatursupraleiter $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ (siehe Abbildung 6.1) und wird selbst supraleitend ($T_{c,\text{max}} = 1,5$ K). Darüber hinaus zeigt Sr-214 ungewöhnliche supraleitende Eigenschaften (z. B. Spin-Triplett-Paarung¹) und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften (z. B. die gleichzeitige Nähe zu antiferromagnetischer und ferromagnetischer Instabilität).

Die 214-Ruthenate sind das $n = 1$ -Glied in der Ruddlesden-Popper-Serie $\text{M}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}$) geschichteter perovskitabgeleiteter Verbindungen, die für $n \geq 2$ und $\text{M} = \text{Sr}$ ferromagnetische Metalle sind; in einigen Verbindungen ist die Substitution von Strontium durch Calcium oder Lanthanide möglich, was mit Änderungen der physikalischen Eigenschaften einhergeht, die für $n = 1$ besonders drastisch ausfallen. Bei den Ruthenaten sind die Korrelationseffekte aufgrund der großen räumlichen Ausdehnung der $4d$ -Schale nicht so dominant wie bei den $3d$ -Übergangsmetalloxiden; die Coulomb-Abstoßung U und die $4d$ -Bandbreite W sind bei den 214-Ruthenaten etwa gleich groß, so dass sie sich in der Nähe eines Metall-Isolator-Übergangs vom Mott-Hubbard-Typ befinden, der schon durch kleine Störungen ausgelöst werden kann.

Isoelektronische Substitution von Sr durch Ca führt vom paramagnetischen, supraleitenden Metall Sr-214 zum antiferromagnetischen Mott-Isolator Ca_2RuO_4 (Ca-214); der Metall-Isolator-Übergang wird durch eine strukturelle Verzerrung verursacht, die zu einer Verengung der $4d$ -Bänder und einer Umverteilung von Elektronen zwischen den Bändern in der Nähe der Fermi-Energie führt. Von Ca-214 ausgehend kann ebenfalls

¹Dadurch wird es zum Kandidaten für einen Ordnungsparameter mit p -Wellen-Symmetrie.

ein Übergang zu einem Metall erreicht werden, wenn das divalente Ca durch trivalentes La ersetzt wird, das Elektronen dotiert und dabei die Kristallstruktur nur leicht verzerrt. Diese Konstellation macht Ca-214 zu einem äußerst interessanten System für das Studium von Metall-Isolator-Übergängen des Mott-Hubbard-Typs.

6.1.2 Sr_2RuO_4

Neben den in Abschnitt 6.1.1 geschilderten Gemeinsamkeiten zwischen Sr-214 und den Hochtemperatursupraleitern gibt es auch viele Unterschiede.

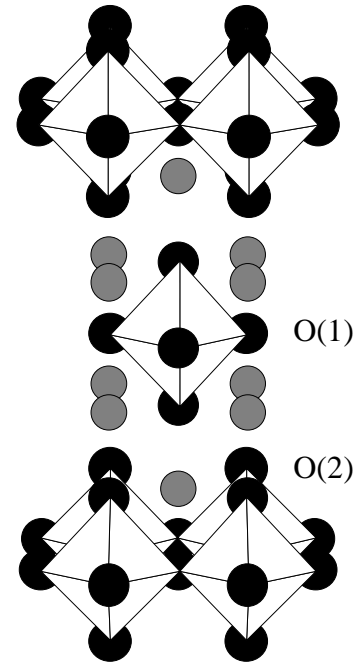
Im Gegensatz zu den HTSLn, die erst bei Dotierung mit Ladungsträgern (meist Löchern) von antiferromagnetischen Isolatoren zu Metallen und Supraleitern werden (siehe Abschnitt 4.2.1), ist Sr-214 genau in seiner stöchiometrischen Form supraleitend. Ein Grund für das unterschiedliche Leitfähigkeitsverhalten ist die Elektronenkonfiguration von Cu^{2+} in den undotierten Kupraten und Ru^{4+} in Sr-214. Cu^{2+} hat eine $3d^9$ -Konfiguration, d. h. ein antibindendes Cu- $3d$ - O - $2p$ -Band ist halbgefüllt; wegen der starken Korrelationen am Kupfer ($U \approx 9$ eV, siehe Abschnitt 2.2.5) sind die undotierten Kuprate antiferromagnetische Ladungstransfer-Isolatoren (siehe Kapitel 2). Ru^{4+} hingegen hat eine $4d^4$ -Konfiguration; die $4d$ -Orbitale sind einem starken oktaedrischen Kristallfeld mit einer tetragonalen Komponente aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung ausgesetzt, so dass sich eine „Intermediate-spin“-Konfiguration ($S = 1$) einstellt,² d. h. alle vier $4d$ -Elektronen befinden sich in t_{2g} -artigen Bändern [146, 147, 148]. Da die teilgefüllten $4d$ -artigen Bänder in Sr-214 nicht durch Korrelationseffekte aufgespalten werden, hat es metallische Eigenschaften. Die Löcher in den p -dotierten Kuprat-HTSLn haben zu ca. 80% O - $2p$ -Charakter und nur geringen Cu- $3d$ -Charakter, während in Sr-214 die antibindenden Ru- $4d$ - t_{2g} - O - $2p$ - π -Zustände an E_F ca. 80% Ru- $4d$ -Charakter haben [146, 149].

In Sr-214 ist der RuO_6 -Oktaeder elongiert, so dass die $4d_{xz}$ - und $4d_{yz}$ -Orbitale energetisch am tiefsten liegen und entartet sind, während das $4d_{xy}$ -Orbital energetisch leicht angehoben ist. Die $4d_{xz}$ - und $4d_{yz}$ -abgeleiteten Bänder α und β sind schmal ($W_{\alpha,\beta} \approx 1,4$ eV), während das $4d_{xy}$ -artige γ -Band viel breiter ist ($W_\gamma \approx 3,5$ eV) [150]. Obwohl das Hubbard- U für Ruthenium (ca. 1,5 eV [151, 152, 153]) erheblich kleiner als für Kupfer ist, sind die α und β -Bänder aufgrund ihrer geringen Bandbreiten dicht am kritischen Verhältnis $U/W \approx 1$ für eine Aufspaltung in je ein unteres und ein oberes Hubbard-Band (siehe Abschnitt 2.1). Aus diesem Grund werden Korrelationseffekte auch bei Sr-214 eine wichtige Rolle spielen.

Experimentell wird die Bedeutung von Korrelationseffekten durch folgende Beobachtungen belegt: (a) Photoemission [146, 154], der de-Haas-van-Alphen(dHvA)-Effekt [155] und Zyklotron-Resonanz [156] zeigen eine wesentlich höhere effektive Masse der

²Genauere Betrachtungen der Konkurrenz von Kristallfeldaufspaltung, Spin-Bahn-Wechselwirkung und Hund'scher Kopplung in Sr-214 zeigen, dass sich die vier t_{2g} -Elektronen nicht zu einem einfachen $S = 1$ -Zustand ausrichten, sondern dass die Spinfreiheitsgrade der $4d_{xy}$ - und der $4d_{xz,yz}$ -Orbitale bis hinunter zu 25 K voneinander unabhängig sind [145].

Abbildung 6.1: Kristallstruktur von Sr_2RuO_4 . $O(1)$ bezeichnet die Sauerstoffplätze in den RuO_2 -Ebenen, $O(2)$ sind die Sauerstoffplätze an den Spitzen der RuO_6 -Oktaeder (Apex-Plätze).



Leitungselektronen als LDA-Bandstrukturrechnungen vorhersagen. (b) Der Sommerfeldkoeffizient für den elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme und die magnetische Suszeptibilität sind gegenüber RuO_2 erhöht [157] und erheblich größer als die Vorhersagen aus LDA-Bandstrukturrechnungen [149, 157, 158, 159, 160]. (c) Es treten Satelliten im $Ru-3d$ -Photoemissionsspektrum [146] und in resonanter Photoemission an der $Ru-4p-4d$ -Schwelle [151] auf.

LDA-Bandstrukturrechnungen sagen voraus, dass die drei antibindenden $Ru-4d-t_{2g}$ - $O-2p$ - π -Bänder α , β und γ die Fermi-Energie (E_F) kreuzen und dabei zylindrische Fermi-Flächen bilden,^{3,4} von denen zwei elektronenartig um Γ (β und γ mit 1,00 bzw. 1,28 Elektronen) und eine lochartig um X (α mit 0,28 Löchern) zentriert sind [149, 161]. Ferner wird eine van-Hove-Singularität (vHS) 60 meV oberhalb von E_F gefunden. Die theoretisch ermittelte Topologie der Fermi-Flächen wird durch Messungen des dHvA-Effekts mit hoher Genauigkeit bestätigt [155]. Die Befunde mit winkelaufgelöster Photoemissions-Spektroskopie (ARPES) (unter Verwendung der Ne-I- oder He-I-Strahlung mit 16,85 eV bzw. 21,2 eV) bestätigen im Wesentlichen das vorhergesagte Dispersionsverhalten der Bänder [152, 162, 163]. Allerdings wird eine ausgedehnte vHS weniger als 20 meV unterhalb von E_F um den \bar{M} -Punkt gefunden; ferner bildet das γ -Band eine lochartige Fermifläche um den \bar{X} -Punkt, die totale Elektronenanzahl bleibt jedoch erhalten [152, 162, 163]. Eine starre Bandverschiebung um 77 meV [152, 162] bzw. um 0,2 Elektronen, die vom $O(2)$ -Platz entfernt

³Durch die schichtartige Struktur von $Sr-214$ wird die elektronische Struktur quasi-zweidimensional; in der c -Richtung wird in der Nähe von E_F nur geringfügige Dispersion beobachtet [149].

⁴Die von ihrem ursprünglichen Charakter her eindimensionalen Fermi-Flächen des α - und des β -Bandes vermeiden eine Kreuzung und bekommen so einen quasi-zweidimensionalen Charakter.

werden müssten [149], würde zwar die Topologie der berechneten γ -Fermi-Fläche in eine lochartige ändern, ist aber keine befriedigende Erklärung für die Diskrepanz zwischen Theorie und dHvA-Experiment einerseits und ARPES-Experiment andererseits, weil Sr-214-Kristalle kein Sauerstoffdefizit enthalten. Ein weiterer Erklärungsansatz liegt in der Oberflächenempfindlichkeit von ARPES im Gegensatz zur Volumensensitivität von dHvA-Untersuchungen [164]. Unterstützt wird dieser Ansatz durch GGA-Bandstrukturrechnungen, die einen ferromagnetischen Grundzustand vorhersagen, der zwar nicht mit der Realität übereinstimmt,⁵ aber eventuell bei tiefen Temperaturen an der Oberfläche realisiert sein könnte [165]. Die energetische Verschiebung zwischen Majoritäts- und Minoritätsband führt gerade zum Umschlagen der Topologie der Fermi-Fläche des Majoritäts- γ -Bandes und zur Absenkung der zugehörigen vHS auf Energien unterhalb E_F [165]. Die Existenz einer Gitterverzerrung an der Oberfläche, die ferromagnetische Spinfluktuationen verstärkt und durch diese selbst stabilisiert wird und die mit den Voraussagen der GGA-Rechnungen übereinstimmt, wurde kürzlich experimentell bestätigt [166]. Liebsch *et al.* zeigten, dass die Selbstenergie des während der Photoemission erzeugten Loches anisotrop ist, wodurch es zu einer Ladungsverteilung von den schmalen α - und β -Bändern in das breitere γ -Band kommt und die vHS des γ -Bandes sehr nahe an E_F gerückt wird [150]. Wegen ihrer endlichen Energie- und Winkelaufösung können ARPES-Experimente spektrales Gewicht der eigentlich oberhalb E_F platzierten vHS auch schon unterhalb E_F detektieren [150]. In neueren ARPES-Experimenten mit variabler Photonenenergie wurde gezeigt, dass die mutmaßliche vHS unterhalb E_F höchstwahrscheinlich ein Oberflächenzustand ist und dass die Intensitäten der Strukturen nahe E_F deutlich von der Energie der anregenden Strahlung abhängen: oberhalb von 26,4 eV ist die fragliche vHS stark unterdrückt, gleichzeitig erscheint die Fermi-Fläche des γ -Bandes als elektronenartig in Übereinstimmung mit den LDA-Bandstrukturrechnungen und den dHvA-Messungen [154, 167]. Weiterhin führt die Gitterverzerrung der Oberfläche zu Schattenbändern und Repliken der Fermi-Flächen, die ebenfalls eine lochartige Fermi-Fläche des γ -Bandes vortäuschen können [167].

Das elektrische Transportverhalten ist konsistent mit der Quasi-Zweidimensionalität der elektronischen Struktur: das Anisotropieverhältnis des spezifischen Widerstandes, ρ_c/ρ_{ab} , beträgt 850 bei 2 K und 220 bei Raumtemperatur. Außergewöhnlich ist, dass das Leitfähigkeitsverhalten entlang der c -Achse unterhalb von 80 K metallisch und darüber halbleitend ist [158]. Der spezifische Widerstand der RuO_2 -Ebene ist bis hinunter zu 25 K linear von der Temperatur abhängig; unterhalb von 25 K liegt im normaleitenden Zustand ein gewöhnliches Fermi-Flüssigkeits-Verhalten mit einer T^2 -Abhängigkeit sowohl von ρ_{ab} als auch von ρ_c vor [158].⁶ Während Sr-214 in der (a, b) -Ebene bei tiefen Temperaturen ein sehr gutes metallisches Leitfähigkeitsverhalten zeigt, wird es bei hohen Temperaturen (bis 1300 K) ein sehr schlechtes Metall mit freien Weglängen $l < 1\text{Å}$ [168].

⁵Die LDA-Rechnungen sagen den korrekten unmagnetischen Grundzustand voraus [149, 161, 165].

⁶Bei den HTSLn wird keine T^2 -Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes beobachtet.

Die magnetischen Eigenschaften von Sr-214 sind ungewöhnlich. Sr-214 hat sowohl ferromagnetische Verwandte ($\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$, SrRuO_3 und die gesamte Serie $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ für $n \geq 2$) als auch antiferromagnetische Verwandte (Sr_2FeO_4 ,⁷ Ca-214), d. h. es befindet sich sowohl in der Nähe zum Ferromagnetismus [145, 165] als auch in der Nähe zum Antiferromagnetismus und zum Mott-Isolator [145, 155, 169, 170]. In der Tat wurden mit ^{17}O -NMR-Experimenten ferromagnetische Spinkorrelationen gefunden [145]. Genau bei den Temperaturen (25 K und 80 K), bei denen sich das Leitfähigkeitsverhalten ändert, ändert sich auch die Spinsuszeptibilität des Ru- $4d_{xy}$ -Orbitals [145].

Der Paarzustand in der supraleitenden Phase ist unkonventionell, was z. B. durch die empfindliche Abhängigkeit von T_c und der spezifischen Wärme von (nichtmagnetischen) Verunreinigungen [171, 172], die probenabhängige Variation von T_c mit dem Sommerfeldkoeffizienten [173] und durch die nukleare Spin-Gitter-Relaxationsrate in NQR-Experimenten [160] belegt wird. Es wird Spin-Triplett-Paarung vermutet, die durch ferromagnetische Fluktuationen verursacht werden könnte [174, 175, 176, 177]; um diese zu verstehen, muss zwischen den magnetischen Eigenschaften des γ -Bandes einerseits und der α - und β -Bänder andererseits unterschieden werden [178]; vermutlich wird sich die Energielücke im γ -Band öffnen [145, 172, 179]. Die Idee der Spin-Triplett-Paarung hat in jüngster Zeit Unterstützung durch verschiedene Experimente erfahren [180, 181, 182, 183].

6.1.3 Das Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Im quasibinären System $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ gibt es keine Mischungslücke. Das Phasendiagramm der Substitutionsreihe ist reichhaltig: es treten verschiedene paramagnetische und antiferromagnetische Phasen mit charakteristischen Unterschieden in der Kristallstruktur auf (siehe Abbildung 6.2 und Tabelle 6.1). Man kann es im Wesentlichen in drei Bereiche aufteilen [170, 184], die in den folgenden Unterabschnitten diskutiert werden, wobei den beiden Endpunkten der Substitutionsreihe (Ca-214, Sr-214) besondere Beachtung zukommt.

Da Ca^{2+} kleiner als Sr^{2+} ist, wird die ideale K_2NiF_4 -Kristallstruktur des Sr-214 durch Drehungen und Kippungen der RuO_6 -Oktaeder verzerrt:⁸ die Ru–O–Ru-Bindungswinkel werden kleiner als 180° , so dass sich die Ru- $4d$ –O- $2p$ -Bänder verengen. Dadurch wird $U/W > 1$, und für $x \approx 0,15$ findet ein Metall-Isolator-Übergang des Mott-Hubbard-Typs statt; dabei ändert sich auch das magnetische Verhalten [147, 169, 170, 185]. Der $S = 1$ -Zustand ändert sich allerdings in der gesamten (Sr,Ca)-214-Serie nicht [147, 170]; ferner bleibt im metallischen Bereich des Phasendiagramms der Widerstand stark anisotrop, d. h. der quasi-zweidimensionale elektronische Cha-

⁷Diese Substanz ist ein zu Sr-214 isoelektronischer und isostruktureller Mott-Isolator, der durch Anlegen von Druck (d. h. Verbreiterung der d -Bänder) oder durch Substitution von Fe mit Ru leitfähig gemacht werden kann [155].

⁸Das ist ein durchaus übliches Verhalten von $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetalloxiden [185].

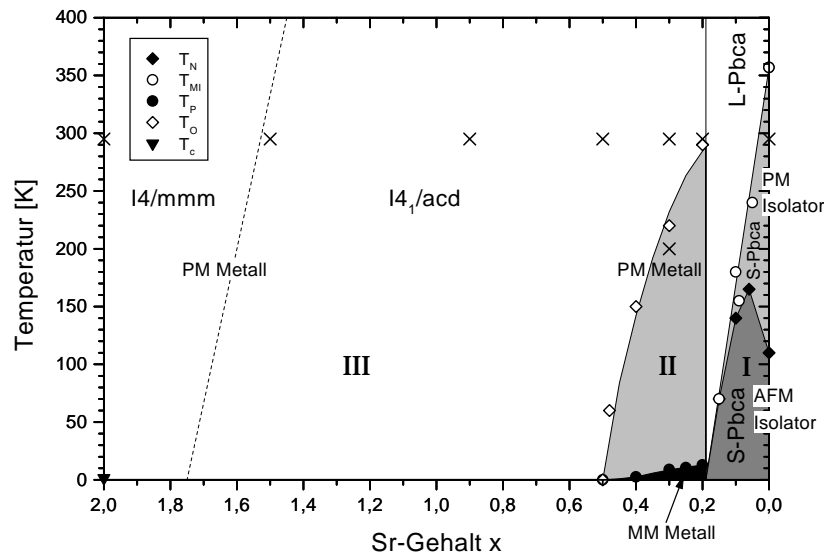


Abbildung 6.2: Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ nach Referenzen [170, 184, 188]. Der Bereich I ($0 \leq x < 0,2$) teilt sich in drei Phasen: eine metallische Hochtemperaturphase (weiß), die bei T_{MI} einen Phasenübergang erster Ordnung in die nichtmetallische Tieftemperaturphase (hellgrau und grau) durchführt. Bei sehr hohen Ca-Konzentrationen tritt die antiferromagnetische Ordnung (grau) deutlich unterhalb T_{MI} ein; in der Nähe der Bereichsgrenze sind T_N und T_{MI} fast gleich. Im Bereich II ($0,2 \leq x < 0,5$) treten drei metallische Phasen auf: bei hohen Temperaturen eine tetragonale Phase, bei der die Oktaeder nur rotiert sind; sie transformiert sich bei T_O durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung in eine Phase mit Oktaederverkippungen und anisotroper Suszeptibilität in der (a, b) -Ebene; unterhalb T_P tritt eine antiferromagnetisch korrelierte Phase auf. Der Bereich III ($0,5 \leq x \leq 2$) ist durch paramagnetische metallische Phasen bestimmt, bei sehr geringen Ca-Konzentrationen verschwinden die Drehungen der Oktaeder. Reines Sr_2RuO_4 ist unterhalb von $T_c = 1,5$ K supraleitend. Die Kreuze markieren die in dieser Arbeit mit NEXAFS untersuchten Punkte.

rakter wird nicht geändert und die Fermi-Fläche behält ihre Topologie im Wesentlichen bei [170].

Im Phasendiagramm des verwandten Systems $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ treten Bereiche eines ferromagnetischen Metalls, eines antiferromagnetischen Isolators und eines „Cross-overs“ von Ferro- zu Antiferromagnetismus mit Metall-Isolator-Übergang bei $x = 0,65$ bei tiefen Temperaturen auf [186].

Ca-214

Ca-214 durchläuft bei $T_{MI} = 357$ K einen Phasenübergang erster Ordnung von einer isolierenden Tieftemperaturphase mit kurzer c -Achse in eine Hochtemperaturphase mit langer c -Achse und näherungsweise metallischem Verhalten in den RuO_2 -Ebenen [185, 187, 188]. Obwohl Ca-214 auf beiden Seiten dieses strukturellen und „Metall“-Isolator-Übergangs paramagnetisch ist, tritt bei T_{MI} ein Sprung in der magnetischen

	x = 0 (S)	x = 0 (O)	x = 0,2	x = 0,5	x = 2
Ref.	[190]	[190]	[188]	[188]	[201]
Raumgruppe	S-Pbca	P2 ₁ /c	L-Pbca	I4 ₁ /acd	I4/mmm
a [Å]	5,4097	5,3292	5,3295	5,3395	3,8710
b [Å]	5,4924	5,3194	5,3232	5,3395	3,8710
c [Å]	11,9613	12,3719	12,4506	25,1499	12,7397
β	90°	90,04°	90°	90°	90°
Ru–O(1) [Å]	1,986	1,915; 1,920	1,928	1,933	1,9355
	1,993	1,963; 1,953	1,937		
Ru–O(2) [Å]	1,995	2,048	2,050	2,057	2,0638
V _{RuO₆} [Å ³]	10,53	10,25	10,21	10,25	10,31
c/a	3,10	3,29	3,31	3,33	3,29
Θ_1 [°]	11,21	5,06	3,9	0	0
Θ_2 [°]	9,31	4,50	2,9	0	0
Φ [°]	11,88	13,28	12,69	12,43	0

Tabelle 6.1: Ausgewählte Strukturdaten von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ bei Raumtemperatur. Bei den orthorhombischen und monoklinen Strukturen wird für c/a das „Tetragonaläquivalent“ $\frac{c\sqrt{2}}{(a+b)}$ angegeben, bei $I4_1/acd$ wird aufgrund der verdoppelten c -Achse nur $c/2$ verwendet. Θ_1 und Θ_2 sind die Oktaederkippwinkel berechnet aus den Positionen von $O(1)$ bzw. $O(2)$, Φ ist der Winkel der Oktaederrotation. S und O bei $x = 0$ stehen für stöchiometrische Zusammensetzung bzw. Sauerstoffüberschuss.

Suszeptibilität auf [185]. Antiferromagnetische Ordnung tritt erst unterhalb $T_N = 110$ K ein [153, 185].⁹ Sie hat keine Auswirkungen auf den spezifischen Widerstand [147, 170], d. h. der Superaustausch kann die für den Stromtransport verantwortlichen Ladungsträger nicht einbeziehen [147]. Der strukturelle Phasenübergang ist begleitet von Rotationen der RuO_6 -Oktaeder um die c -Achse und Verkippungen um die [110]-Achse; durch den stark kovalenten Charakter der $\text{Ru-}4d\text{-O-}2p$ -Bindungen drehen und kippen die Oktaeder als nahezu starre Einheiten [188, 190].

In Ca-214 ist wie in La_2CuO_4 eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts möglich [190]; der zusätzliche Sauerstoff wird auf Zwischengitterplätze eingebaut, was zu einer Verlängerung der c -Achse führt (siehe Tabelle 6.1) [188, 190]. Wie in Ref. [190] wird hier die stöchiometrische Modifikation mit einem S und die sauerstoffüberschüssige Modifikation mit einem O gekennzeichnet. Die antiferromagnetische Ordnung wird durch den Sauerstoffüberschuss nicht geändert [190]. Je nach Probe wird die Leitfähigkeit in $O\text{-Ca-214}$ um etwa zwei Zehnerpotenzen erhöht, verhält sich aber weiterhin thermisch aktiviert [148], oder es tritt ein struktureller Phasenübergang bei ca. 160 K auf, der zu einem fast metallischen Leitfähigkeitsverhalten oberhalb der Übergangstemperatur führt [188, 190].

⁹Bei einem Mott-Isolator reicht es für das Auftreten der Energielücke, dass magnetische Momente mit antiferromagnetischer Wechselwirkung vorliegen, sie müssen nicht geordnet sein; außerdem ist die Energielücke nicht an die Kristallstruktur gekoppelt [189].

Das effektive magnetische Moment ist größer als berechnet und die Magnetisierung erreicht selbst bei 30 T nur 20% des erwarteten Sättigungswertes [147]. Eine mögliche Ursache dafür ist eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung, verbunden mit einer nicht vollständigen Auslöschung des Bahndrehimpulses; eventuell liegt auch kein reiner t_{2g} -Grundzustand vor [147]. Magnetisierungsmessungen an O-Ca-214 zeigen eine Hysterese mit einer kleinen Remanenzmagnetisierung, was durch verkippte antiferromagnetische Ordnung erklärt werden kann [184]; S-Ca-214 zeigt hingegen keine Hysterese [148].

Es gibt experimentelle Werte für die Bandlücke (0,2 eV) und die Bandbreite (1 eV) [147, 153]. Der Sommerfeldkoeffizient der elektronischen spezifischen Wärme, γ , ist kleiner als $4 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ (im Gegensatz zu anderen Sr- oder Ca-Ruthenaten mit $\gamma \approx 30 \dots 70 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$), d. h. die Zustandsdichte an E_F ist sehr niedrig [147] oder verschwindet sogar ganz ($\gamma = 0$) [184]. ARPES-Spektren zeigen eine Umverteilung von spektralem Gewicht unterhalb E_F , aber keine wirklichen Banddispersionen [153]. Das Leitfähigkeitsverhalten kann je nach Probe entweder mit einem thermisch aktivierten Leitfähigkeitsverhalten mit 0,2 eV Aktivierungsenergie [184] oder mit einem „Variable range hopping“-Modell mit Korrelationen [147] beschrieben werden; letzteres könnte durch Sauerstoffüberschuss in den Proben verursacht sein.

Vor kurzem sind Zweifel an der Beschreibung von Ca_2RuO_4 als Mott-Isolator geäußert worden: LDA-Bandstrukturechnungen für Ca_2RuO_4 und Sr_2RuO_4 zeigen, dass die magnetische Ordnung hauptsächlich durch Fermi-Flächen-Nesting hervorgerufen wird und dass Ca_2RuO_4 ein Metall mit geringer Ladungsträgerdichte ist, bei dem die Ladungsträger durch Unordnung und Elektron-Magnon-Streuung lokalisiert werden [191].

Bereich I ($0 < x < 0,2$): antiferromagnetische isolierende Phase

Die strukturelle Verzerrung, die den Metall-Isolator-Übergang begleitet, bleibt bei Raumtemperatur bis $x \approx 0,15$ erhalten [188]; bei tiefen Temperaturen ist die isolierende Phase sogar bis $x \approx 0,2$ ausgedehnt [184]. Bei $x = 0,1$ ist T_N auf 140 K angestiegen; der strukturelle und der Metall-Nichtmetall-Phasenübergang entsprechen demjenigen von O-Ca-214. Am Rand dieses Bereichs tritt die magnetische Ordnung gleichzeitig mit der Änderung der Kristallstruktur und des Leitfähigkeitsverhaltens ein [184, 188]. Eine leichte Hysterese in den Magnetisierungsmessungen deutet auf verkippten Antiferromagnetismus wie in Ca-214 hin [184]. Die Metall-Isolator- bzw. Metall-Nichtmetall-Übergänge als Funktion der Temperatur und als Funktion des Substitutionsgrades sind äquivalent [184, 188]; der Übergang von der metallischen zur isolierenden Phase wird in jedem Fall begleitet von einer Verlängerung der Ru-O(1)-, einer Verkürzung der Ru-O(2)-Bindungen und einer Vergrößerung der Kippwinkel; beide Effekte verringern die Breite der d -Bänder, insbesondere das γ -Band sollte dadurch energetisch abgesenkt werden und Ladungsträgerlokalisierung erfahren [170, 188].

Das Leitfähigkeitsverhalten bei tiefen Temperaturen (unterhalb 155 K für $x = 0,09$ und unterhalb 70 K für $x = 0,15$) kann durch ein „Variable range hopping“-Modell

beschrieben werden; d. h. bevor sich die Energielücke des Mott-Isolators öffnet, treten bereits starke Lokalisierungseffekte auf [184].

Bereich II ($0,2 \leq x < 0,5$): magnetische metallische Phase

In diesem Bereich ist die Kristallstruktur bei Raumtemperatur tetragonal und die Oktaeder sind nicht mehr verkippt, sondern nur noch um die c -Achse gedreht; da nicht alle Oktaederdrehungen gleich sind, verdoppelt sich die Länge der c -Achse [188]. Bei Abkühlung jedoch tritt bei T_O ein struktureller Phasenübergang zweiter Ordnung zwischen zwei metallischen Phasen auf, der zu Oktaederverkippungen führt [188]. Diese brechen die tetragonale Symmetrie, wodurch die Entartung der $4d_{xz,yz}$ -Orbitale aufgehoben wird und sich die t_{2g} -Bandbreiten ändern; dadurch werden Ladungsträger zwischen den α -, β - und γ -Bändern umverteilt und die antiferromagnetischen Korrelationen verstärkt [170].

In der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs wird bei tiefen Temperaturen ein ungewöhnlicher antiferromagnetisch korrelierter, metallischer Zustand mit einem breiten anisotrop ausgeprägten Peak in der Suszeptibilität bei T_P gefunden und bei einigen Tesla ein metamagnetischer Phasenübergang beobachtet [184, 192]; die magnetische Ordnung ist aber nicht langreichweitig [184]. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands deutet ein Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten an [184].

Bereich III ($0,5 \leq x \leq 2$): paramagnetisch-metallische Phase

In diesem Bereich des Phasendiagramms gibt es nur noch die tetragonale Phase, allerdings bis zu großen Werten von x mit verdoppelter c -Achse, erst nahe an Sr-214 bildet sich die einfache I4/mmm-Struktur aus [188]. Die Rotation der Oktaeder führt zu einer schwächeren Ru-4d-O-2p-Hybridisierung und damit zu einer Verengung der Bänder im Vergleich mit Sr-214; dadurch erhöht sich die Zustandsdichte an E_F , was über den Stoner-Mechanismus die ferromagnetischen Wechselwirkungen gegenüber Sr-214 sogar noch verstärkt [170]. Das Verhalten der Tieftemperatursuszeptibilität der (a, b) -Ebene zeigt ein "Crossover" bei $x \approx 0,5$ von einem nahezu ferromagnetischen Grundzustand auf der Seite geringerer Ca-Konzentrationen (Bereich III) zu einem antiferromagnetisch korrelierten Grundzustand auf der Seite höherer Ca-Konzentrationen (Bereiche II und I) [184]. Für $x \geq 0,5$ wird tatsächlich keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung mehr gefunden [188].

Der Endpunkt der Substitutionsreihe, Sr-214, wurde bereits in Abschnitt 6.1.2 ausführlich vorgestellt.

6.1.4 Lanthansubstitution in Ca-214: $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$

Substitution von La für Ca in Ca-214 erniedrigt sowohl T_{MI} als auch den Widerstand (in der isolierenden und in der metallischen Phase) drastisch [187, 193]. Das La^{3+} -Ion und das Ca^{2+} -Ion sind fast gleich groß (1,03 Å bzw. 1,00 Å); die orthorhombische

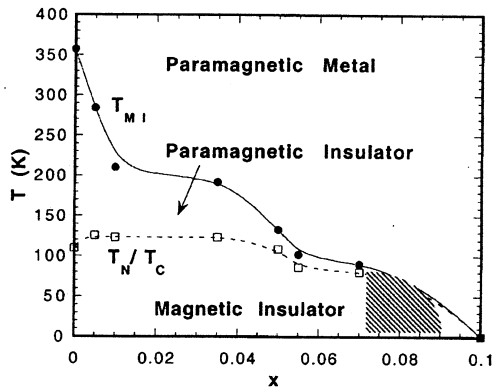


Abbildung 6.3: Phasendiagramm von $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{RuO}_4$ aus Ref. [187]. Es ist die vom Text und anderen Abbildungen abweichende Definition von x zu beachten.

Kristallstruktur ändert sich trotzdem im Bereich $0 \leq x \leq 0,05$ (Verkürzung von a und b , Verlängerung von c), wird bei $x = 0,05$ tetragonal und bleibt dann bis $x = 0,2$ nahezu unverändert [193]. Der extrem verzerrte Ru–O–Ru-Bindungswinkel von 151° in Ca-214 wird abgeflacht, so dass sich die Bandbreite der Ru- $4d$ -O- $2p$ -Bänder an E_F wieder erhöht [187]. Ein weiterer wesentlicher Effekt dieser nicht isovalenten Substitution ist eine Elektronendotierung des Systems.

Mit zunehmendem La-Gehalt ändert sich das Verhalten des spezifischen Widerstands deutlich: Cao *et al.* fanden, dass er bis $x = 0,02$ für $T \rightarrow 0$ divergiert und für $x \geq 0,07$ einen endlichen Wert bei $T = 0$ annimmt [187]; gleichzeitig steigen der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme und die Pauli-Suszeptibilität stark an [187]. Das deutet darauf hin, dass ausgedehnte Zustände im oberen Hubbard-Band bevölkert werden und dass sich die Zustandsdichte an E_F erhöht: es findet ein „Crossover“ von einem Hüpfmechanismus zu ungeordneter metallischer Leitfähigkeit statt [187]. Bis $x \approx 0,11$ bleibt das Widerstandsverhalten qualitativ unverändert, die Werte des spezifischen Widerstands und T_{MI} nehmen in diesem Bereich mit steigendem x kontinuierlich ab [187]. Zwischen $x = 0,11$ und $x = 0,2$ findet ein weiterer Übergang zu richtigem metallischem Verhalten statt, die elektronische spezifische Wärme und die Suszeptibilität bei $T = 0$ nehmen wieder ab, d. h. die Zustandsdichte an E_F verringert sich wieder und die $4d$ -Bandbreite nimmt weiter zu [187]. Fukazawa *et al.* hingegen fanden eine Divergenz des spezifischen Widerstands bis $x = 0,10$ und für $x \geq 0,15$ metallisches Verhalten ohne den Übergangsbereich ungeordneter metallischer Leitfähigkeit; der Sommerfeldkoeffizient steigt in diesem Fall über den gesamten Bereich bis $x = 0,2$ an [193].

Obwohl das Ausgangsmaterial Ca-214 antiferromagnetisch ist, bildet sich bei La-Substitution ferromagnetische Ordnung aus [187], die von Fukazawa *et al.* aber als verkippter Antiferromagnetismus gedeutet wird [193]; die Curie-Temperatur T_C (bzw. Néel-Temperatur T_N) ist kleiner als T_{MI} , wodurch klar wird, dass der Metall-Isolator-Übergang nicht durch die magnetische Instabilität beeinflusst wird [187]. Bis $x = 0,11$ bleibt T_C nahezu unverändert; knapp unterhalb von $x = 0,15$ verschwinden sowohl die magnetische Ordnung als auch der Metall-Isolator-Übergang [187, 193]. Diese Instabilität der magnetischen Kopplung zeigt die Konkurrenz zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Wechselwirkung und die außergewöhnlich hohe Empfindlichkeit

des Grundzustandes in Ca-214 auf Gitterverzerrungen oder Dotierungen [187]; bei Substitution mit Sr wird der antiferromagnetische Grundzustand nicht so schnell zerstört wie durch La (siehe Abschnitt 6.1.3). Der metallische Zustand in $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$ für $0,15 \leq x \leq 0,2$ ähnelt demjenigen für $x \geq 0,5$ in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ [193].

6.1.5 Motivation der NEXAFS-Untersuchungen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt wurde, ist Ca_2RuO_4 im Gegensatz zu den undotierten Kupratsupraleitern kein Ladungstransferisolator, sondern ein Mott-Hubbard-Isolator. Sowohl die isoelektronische Substitution von Ca^{2+} durch Sr^{2+} als auch die nicht-isoelektronische Substitution von Ca^{2+} durch La^{3+} führt zu einem Isolator-Metall-Übergang. Aufgrund der Unterschiede in der physikalischen Natur der Energielücke wird ein anderes Dotierungsverhalten der elektronischen Struktur als bei den Kupraten erwartet (siehe Abschnitt 2.3). Von dem Supraleiter Sr_2RuO_4 , dem vollständig substituierten Glied der $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ -Serie, ist bekannt, dass er eine reichhaltige elektronische Struktur durch seine drei teilweise gefüllten Ru-4d- t_{2g} -O-2p- π -Bänder an E_F hat (siehe Abschnitt 6.1.2).

Es ist nun von großem Interesse, die Entwicklung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit des Substitutionsgrades x für $2 \geq x \geq 0$ zu untersuchen und dabei die Einflüsse der bei verschiedenen Werten von x einsetzenden verschiedenen Typen von Gitterverzerrungen (Oktaederrotationen und -verkippen, Änderung von Bindungslängen und Oktaedersymmetrien) zu studieren. Es ist zu erwarten, dass die mit den Gitterverzerrungen einhergehenden Bandverschiebungen und Bandbreitenänderungen sowie die damit verbundene Umverteilung von Elektronen zwischen den drei t_{2g} -artigen Bändern an E_F messbare Veränderungen sowohl im Dispersionsverhalten der Bänder und der Fermiflächen als auch in der besetzten und der unbesetzten Zustandsdichte hervorrufen. Die stärksten Änderungen werden in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs erwartet. Ähnliche Erwartungen gelten auch für den durch Elektronendotierung und Bandverbreiterung ausgelösten Isolator-Metall-Übergang im $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$ -System für steigenden Substitutionsgrad x . Hierbei sollten aufgrund der „echten“ Elektronendotierung noch stärkere Änderungen bei den besetzten und unbesetzten Anteilen der Zustandsdichte an E_F auftreten als bei der $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ -Serie.

Besonders interessant erscheint der Vergleich des Isolator-Metall-Übergangs in den beiden Serien aus der Sicht der Elektronenspektroskopie. Die Elektronenspektroskopie wird eine wertvolle Ergänzung zu den bisher vorliegenden Daten aus Messungen der magnetischen und der Transporteigenschaften sowie aus theoretischen Überlegungen darstellen und dadurch zum besseren Verständnis dieser Isolator-Metall-Übergänge beitragen. Diese Arbeit konzentriert sich dabei auf die gitterplatzspezifische Untersuchung der unbesetzten elektronischen Zustandsdichte in der Serie $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ für sieben verschiedene Werte von x einschließlich $x = 2$ und $x = 0$ ergänzt durch eine Messung an $\text{Ca}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{RuO}_4$. Die Messungen erfolgen mit polarisationsabhängiger NEXAFS an Einkristallen.

6.2 NEXAFS-Ergebnisse

6.2.1 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Die Proben wurden von Prof. Maeno und Mitarbeitern (Universität Kyoto) zur Verfügung gestellt. In drei Messzeiten wurden polarisationsabhängige O-1s-NEXAFS-Spektren an Einkristallen mit verschiedenen Substitutionsgraden x bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei wurden Proben aus allen wesentlichen Bereichen des Phasendiagramms untersucht (siehe Abbildung 6.2):

(i) Sr_2RuO_4 ($x = 2,0$) mit $T_c = 1,255$ K [194] markiert einen Endpunkt der Serie und erlaubt gleichzeitig einen Vergleich mit Literaturdaten (s. u.).

(ii, iii) Zwei Proben mit $x = 1,5$ und $x = 0,9$ dienen zur Untersuchung der im gesamten Temperaturbereich paramagnetischen metallischen Phase (Bereich III).

(iv) Eine Probe ($x = 0,5$) am Übergang von Bereich III zu Bereich II läge für $T \rightarrow 0$ am quantenkritischen Punkt, ab dem die metamagnetische Phase auftreten kann.

(v, vi) Zwei metallische Proben aus dem Bereich II, die bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch ordnen ($x = 0,3$ und $x = 0,2$), wobei sich die Probe für $x = 0,2$ schon an der Grenze zu Bereich I mit verkipptem Antiferromagnetismus und dem Metall-Isolator-Übergang bei tiefen Temperaturen befindet.

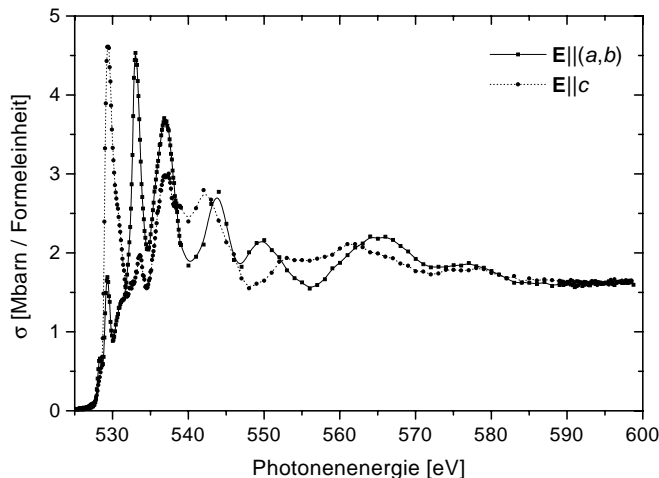
(vii) Stöchiometrisches Ca_2RuO_4 [195] ist der andere Endpunkt der Serie.

Je höher der Ca-Gehalt, d. h. je geringer x ist, desto kleiner und brüchiger werden die Kristalle, was in einigen Fällen die Oberflächenpräparation mit dem Ultramikrotom erschwert (siehe Abschnitt 3.2.6). An den aufgeklebten Kristallen zeigte Laue-Diffraktion nur wenige Grad Abweichung von der (001)-Orientierung für $x = 0,9$ und $x = 0,3$; für $x = 0,2$ war die Fehlorientierung nicht mehr vernachlässigbar. Die Kristalle mit $x = 2,0$ und $x = 1,5$ wurden vor dem Aufkleben frisch gespalten; für Sr_2RuO_4 ist bekannt, dass die Spaltfläche eine (001)-Orientierung aufweist, für $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{RuO}_4$ wird die gleiche Orientierung der Spaltfläche angenommen. Auch die Ca_2RuO_4 -Kristalle sind in (001)-Orientierung gewachsen [195].

An einigen orthorhombisch verzerrten Proben wurde kontrolliert, ob sich diese Verzerrung in einer Anisotropie der planaren NEXAFS-Spektren bemerkbar macht; da das nicht der Fall war,¹⁰ wurden alle Proben als (quasi-) tetragonal behandelt. Die polarisationsabhängigen Untersuchungen beschränken sich demzufolge auf Spektren parallel und senkrecht zur RuO_2 -Ebene, wobei letztere wegen der Plättchenform der Kristalle wie üblich aus Spektren für 60° streifenden Einfall (gemessen von der Oberflächennormalen) und Spektren für $\mathbf{E} \parallel (a, b)$ berechnet wurden. Für die Probe mit $x = 0,3$ wurde geprüft, ob eine Temperaturabhängigkeit der Spektren beim Abkühlen auf 200 K (Ein-

¹⁰Dies ist analog zu den Kupraten: leichte orthorhombische Verzerrungen der CuO_2 -Ebene wie bei Bi-2212 machen sich in NEXAFS nicht bemerkbar [89]; in Y-123 wird die elektronische Struktur der Ebenen ebenfalls als isotrop angenommen, aber die zusätzliche Struktureinheit der Ketten verläuft nur entlang der b -Achse, wodurch auch eine starke Anisotropie der elektronischen Struktur in der (001)-Ebene festgestellt werden kann.

Abbildung 6.4: $O-1s$ -Spektren von Sr_2RuO_4 -Einkristallen für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ über den gesamten aufgenommenen Energiebereich.



tritt in die Phase mit verkippten Oktaedern) vorliegt;¹¹ es wurde keine signifikante Temperaturabhängigkeit gefunden.¹²

Die Spektren wurden simultan in FY und in TEY aufgenommen, wobei nur die selbstabsorptionskorrigierten FY-Spektren zur weiteren Analyse verwendet werden.

Rohdaten

In Abbildung 6.4 sind $O-1s$ -Spektren von Sr_2RuO_4 im gesamten aufgenommenen Energiebereich für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und für $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ dargestellt. Sie veranschaulichen, dass der EXAFS-Bereich, der ab ca. 540 eV beginnt, sehr schnell gedämpft wird und dass die Spektren um den Normierungspunkt bei 595 eV tatsächlich strukturlos sind.

Die polarisationsabhängigen $O-1s$ -NEXAFS-Spektren für alle sieben untersuchten $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ -Proben werden in Abbildung 6.5 gezeigt. Sie bestehen in beiden Polarisationsrichtungen im Wesentlichen aus vier Strukturen, deren Positionen und Intensitäten ein wenig mit x variieren.

Für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ befindet sich zwischen 529 eV und 529,5 eV ein Peak B, der bei ca. 528,5 eV eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter A besitzt; für $x = 2,0$ und besonders für $x = 0,0$ ist A sogar ein eigenständiger Peak. Es folgen eine breite Schulter C zwischen 531 eV und 532 eV und ein hoher Peak D zwischen 533 eV und 533,5 eV.

Für $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ tritt ein starker Peak B bei ca. 529,2 eV mit steil ansteigender Flanke und einem kleinen Ausläufer zu niedrigen Energien auf, auf seiner hochenergetischen Seite hat er eine breite Schulter C bei ca. 531,2 eV. Gut getrennt davon, aber relativ schwach tritt ein weiterer Peak D zwischen 533,5 eV und 534 eV auf, der für $x = 0,0$ eine bis 535 eV ausgedehnte Schulter besitzt. Mit abnehmendem x , d. h. steigendem Ca-Gehalt,

¹¹Dieser Versuch während einer Strahlzeit am SRRC, Strahlrohr BL11A, durchgeführt; wegen ungünstiger technischer Gegebenheiten war er nur für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ möglich.

¹²Die Temperatur war möglicherweise noch zu hoch; der Phasenübergang ist von zweiter Ordnung, so dass der Ordnungsparameter knapp unterhalb der Übergangstemperatur noch nicht vollständig ausgeprägt ist. Kleinere Ungenauigkeiten in der Position der Phasengrenzlinie in Abbildung 6.2 sind ebenfalls nicht auszuschließen. Die Aussagekraft dieses Testexperimentes ist daher nur gering.

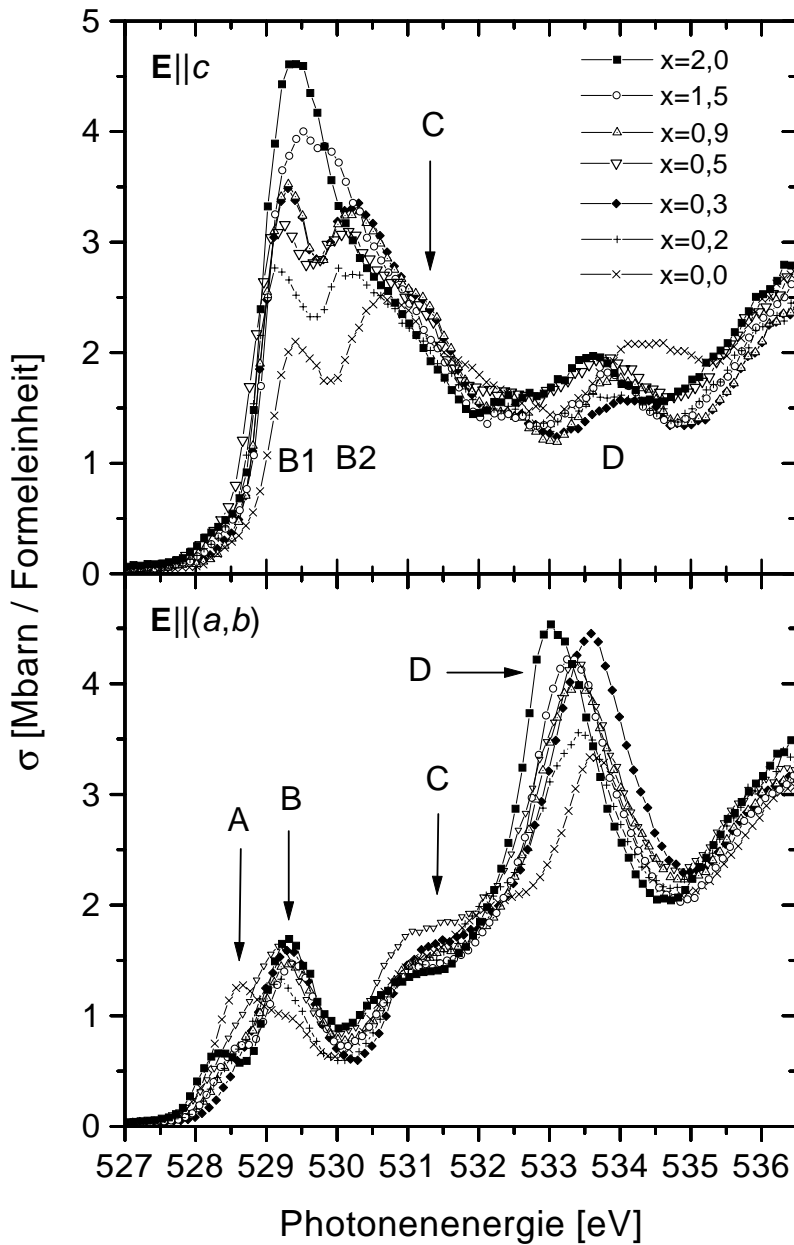
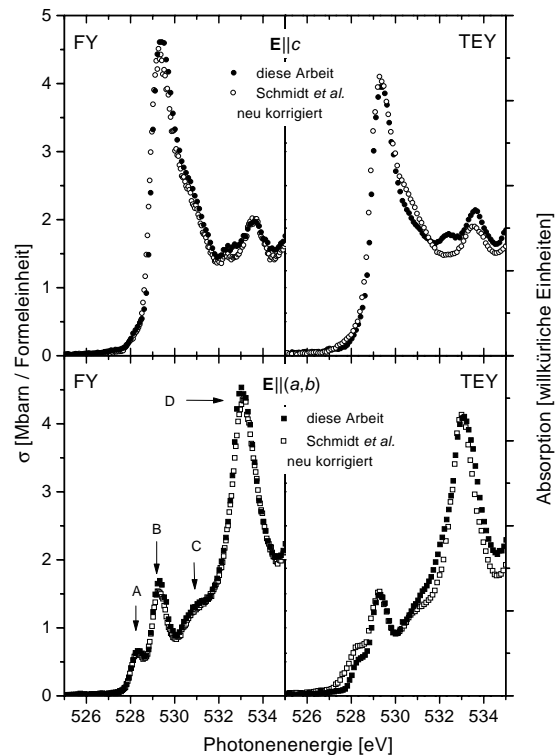


Abbildung 6.5: $O-1s$ -Spektren von $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ -Einkristallen für $\mathbf{E}||(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ und $\mathbf{E}||\mathbf{c}$.

spaltet B in zwei Strukturen B1 und B2 auf, von denen B1 schwächer wird und die Position weitgehend beibehält und B2 sich deutlicher ausprägt, zu höheren Energien wandert und dort zusammen mit C zu einem breiten Peak verschmilzt. Für $x = 0,0$ ist die führende Flanke um ca. 0,2 eV zu höheren Energien verschoben. Eine genauere Diskussion der einzelnen Strukturen und ihrer Entwicklung mit x folgt in Abschnitt 6.3.3.

Abbildung 6.6: $O-1s$ -NEXAFS-Spektren von einkristallinem Sr_2RuO_4 für $\mathbf{E}||c$ und $\mathbf{E}||a, b$ aus dieser Arbeit und aus Ref. [146] sowohl für FY- als auch für TEY-Detektion im Vergleich.



Vergleich mit Literaturdaten für Sr_2RuO_4

An Sr_2RuO_4 -Einkristallen wurden bereits von Schmidt *et al.* polarisationsabhängige NEXAFS-Untersuchungen durchgeführt [146], von denen sogar die Rohdaten zum direkten Vergleich zur Verfügung standen. Diese wurden mit denselben Routinen zur Selbstabsorptionskorrektur, die in dieser Arbeit verwendet wurden, neu ausgewertet¹³ und werden in Abbildung 6.6 mit den neu gemessenen Spektren verglichen. Unterschiede sind bei den FY-Spektren praktisch nicht vorhanden;¹⁴ bei den TEY-Spektren sind sie (nach entsprechender Skalierung) nur gering bis auf einen kleinen zusätzlichen Peak zwischen 532 und 533 eV in $\mathbf{E}||c$ in den neuen Spektren. Dieser Zusatzpeak stammt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit von sauerstoffhaltigen „Kontaminationen“ der Oberfläche, weil die Proben für diese Arbeit an Luft gespalten, aufgeklebt und erst nach einigen Tagen in die UHV-Messkammer eingebracht wurden (inklusive Ausheizen), wohingegen die Proben aus Ref. [146] für die TEY-Messungen *in situ* gespalten wurden. Angesichts dieser unterschiedlichen Probenbehandlung ist es schon fast verwunderlich, dass die TEY-Spektren so gut übereinstimmen. Offenbar gehen sauerstoffhaltige

¹³Bei der Verwendung unterschiedlicher Tabellen für die atomaren Absorptionskoeffizienten können geringfügig unterschiedliche Resultate entstehen. (Die Unterschiede sind allerdings nicht signifikant.)

¹⁴Bei der Neuauswertung der Daten aus Ref. [146] fällt auf, dass die Spektren für $\mathbf{E}||c$, wie sie in Ref. [146] abgebildet sind, nicht mit den neu gemessenen Spektren übereinstimmen (Abweichung um einen Faktor 4/3 im Maximum von Peak B für $\mathbf{E}||c$). Der Grund dafür liegt in der Verwendung eines fehlerhaften Spektrums für 75° streifenden Einfall zur Berechnung der $\mathbf{E}||c$ -Spektren in Ref. [146]; bei der Verwendung der Spektren für ca. 60° streifenden Einfall stimmen die alten und neuen Resultate jedoch überein (siehe Abbildung 6.6).

Adsorbate keine chemischen Bindungen mit (001)-Oberflächen von Sr_2RuO_4 ein und können durch einfaches Ausheizen für ca. einen Tag bei ca. 100 °C im UHV weitgehend entfernt werden. Für die Ca-substituierten Proben aus der untersuchten Reihe treten im Gegensatz zu Sr_2RuO_4 erhebliche Abweichungen zwischen FY und TEY auf und zwar unabhängig davon, ob die Kristalle an Luft gespalten, geschnitten oder gar nicht präpariert wurden, d. h. dort sind entweder die Adsorbate fester gebunden oder die Proben waren intrinsisch „kontaminiert“.

Abtrennung der Nahkantenspektren

Zur weiteren Analyse des Verhaltens der beobachteten Strukturen in Abhängigkeit von x (siehe Abschnitt 6.3) ist es empfehlenswert, die reinen Nahkantenspektren – bestehend aus den Strukturen A bis D für beide Polarisationsrichtungen – vom höher-energetischen Teil der Spektren abzutrennen. Dies wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurden zwei Gauß-Funktionen in die absteigende Flanke von D und die aufsteigende Flanke des bei höheren Energien folgenden Hauptpeaks gefittet, wobei die Halbwertsbreiten und die Positionen der Funktionen so eingestellt wurden, dass ihr Schnittpunkt unterhalb des Minimums zwischen D und dem Hauptpeak lag. Dann wurde die Gauß-Funktion, die in die ansteigende Flanke des Hauptpeaks gefittet war, vom gemessenen Spektrum subtrahiert; infolgedessen fällt D bis auf Null ab, an diesem Schnittpunkt mit der Energieachse wurde das Nahkantenspektrum abgetrennt. Das Resultat ist in Abbildung 6.7 zu sehen; bis auf die abfallende Flanke von Peak D haben sich keine Änderungen gegenüber den Spektren in Abbildung 6.5 ergeben. Der besonders auffällig ausgeprägte und zu höheren Energien verschobene Peak D für $\mathbf{E}||c$ wird in Abschnitt 6.2.2 noch genauer diskutiert.

6.2.2 $Ca_{2-x}La_xRuO_4$

Die hier untersuchten La-substituierten Proben wurden von Prof. Crow und Dr. Cao (Florida State University) zur Verfügung gestellt, während für Ca_2RuO_4 die Daten aus Abschnitt 6.2.1 verwendet werden. In einer Messzeit wurden polarisationsabhängige O-1s-NEXAFS-Spektren an Einkristallen mit $x = 0,05$ aufgenommen; die Proben sind bei Raumtemperatur metallisch (siehe Abbildung 6.3). Wie bei $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ in der Nähe von $x = 0$ sind die c -Achsen-orientierten Kristalle [196] klein und brüchig, so dass auch hier auf eine Oberflächenpräparation mit dem Ultramikrotom verzichtet werden musste. Mit der gleichen Begründung wie bei $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ wurden auch die $Ca_{2-x}La_xRuO_4$ -Kristalle als quasi-tetragonal behandelt.

Die polarisationsabhängigen O-1s-NEXAFS-Spektren sind für die zwei untersuchten Substitutionsgrade in Abbildung 6.8 gezeigt. Im Nahkantenbereich treten die gleichen typischen Strukturen wie bei $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ auf (siehe Abbildung 6.5); das $\mathbf{E}||a, b$ -Spektrum von $Ca_{1,95}La_{0,05}RuO_4$ ist demjenigen von $Ca_{0,5}Sr_{1,5}RuO_4$ sehr ähnlich, während für $\mathbf{E}||c$ die größten Gemeinsamkeiten mit Ca_2RuO_4 vorliegen.

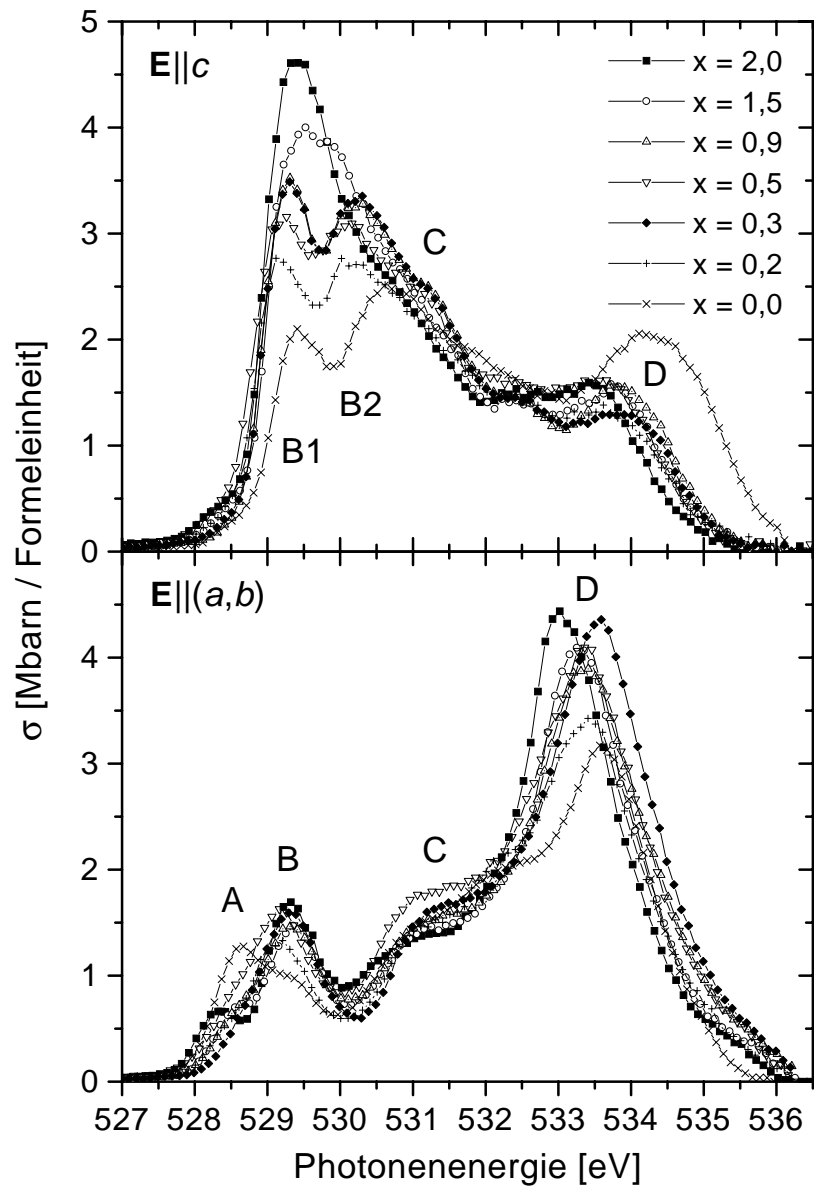


Abbildung 6.7: Abgetrennte O-1s-Nahkantenspektren der $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ -Einkristalle für $\mathbf{E}||(\text{a}, \text{b})$ und $\mathbf{E}||\text{c}$.

Zur weiteren Analyse des Verhaltens der beobachteten Strukturen in Abhängigkeit von x wurden wie bei $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ die reinen Nahkantenspektren für beide Polarisationsrichtungen von den höherenergetischen Teilen der Spektren abgetrennt (siehe Abbildung 6.8).

Eine genauere Diskussion der einzelnen Strukturen und ihrer Entwicklung mit x folgt in Abschnitt 6.3.3, hier soll lediglich noch etwas näher auf den Peak D für $\mathbf{E}||\text{c}$ eingegangen werden: Er ist für reines und schwach La-substituiertes Ca_2RuO_4 deutlich stärker ausgeprägt als bei Sr-Substitution, die intensive Schulter bei 535 eV wird jedoch nur für $x = 0,0$ beobachtet. Es stellt sich daher die Frage, ob sie intrinsisch oder durch

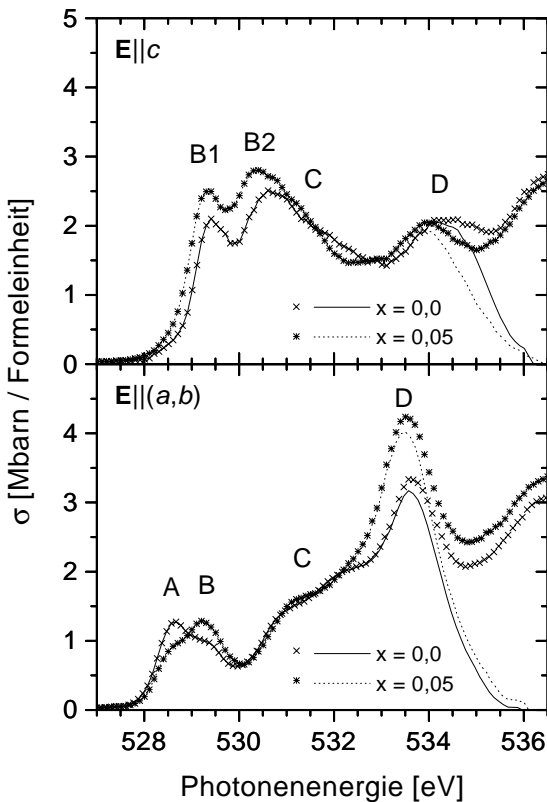


Abbildung 6.8: O-1s-NEXAFS-Spektren (Kreuze) und abgetrennte O-1s-Nahkantenspektren (Linien) der einkristallinen $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$ -Proben mit $x = 0,0$ und $x = 0,05$ für $\mathbf{E}||(\text{a},\text{b})$ und $\mathbf{E}||\text{c}$ im Vergleich.

eine Kontamination der Probe verursacht ist. Die niederenergetische Flanke von Peak D und die ansteigende Flanke des Hauptpeaks sind für beide Spektren gleich (siehe Abbildung 6.8), was folgendes Vorgehen motiviert: Bei der Abtrennung des Nahkantenspektrums für Ca_2RuO_4 kann man drei Gauß-Funktionen verwenden, wobei die Parameter der ersten und der dritten Funktion auf diejenigen aus der Behandlung des $\text{Ca}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{RuO}_4$ -Spektrums fixiert werden und nur der mittlere Peak wirklich gefittet wird.¹⁵ Wenn man diesen Peak, dessen Fläche ziemlich genau der Fläche zwischen den beiden Spektren im Bereich um 535 eV entspricht, vom Ca_2RuO_4 -Spektrum subtrahiert, stimmen die beiden $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$ -Spektren gut überein. Eine Kontamination des Ca_2RuO_4 -Spektrums kann zwar nicht ausgeschlossen werden, beschränkt sich aber im ungünstigsten Fall auf die (geringe) Fläche der Schulter bei 535 eV. Da nach der normalen Abtrennung der Nahkantenspektren mit zwei Gauß-Funktionen die Fläche von Peak D zwar groß ist, aber noch nicht *a priori* als völlig falsch erkannt werden kann, und da seine Form mit derjenigen von D aus den Spektren der Sr-substituierten Proben übereinstimmt, wird er als intrinsisch verursacht behandelt.

¹⁵Für Peak D von $\text{Ca}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{RuO}_4$ wurde die absteigende Flanke gefittet, die resultierenden Parameter werden nun benutzt, um die ansteigende Flanke und einen gewissen Bereich des breiten Peaks D bei Ca_2RuO_4 zu fitten. Das Vorgehen ist also weniger trivial als es scheint, da die Strukturen in den Spektren nicht notwendigerweise symmetrisch sind. Dennoch ergibt sich eine vernünftige Reproduktion des gewünschten Bereichs im Ca_2RuO_4 -Spektrum.

6.3 Analyse und Diskussion

6.3.1 Analysemethode

Die weitere Analyse soll die Abhängigkeit des spektralen Gewichts und der Positionen der beobachteten Strukturen vom Substitutionsgrad x herausarbeiten, um die Einflüsse der mit der Substitution verbundenen strukturellen Änderungen sowie der Elektrodendotierung bei La-Substitution auf die unbesetzte elektronische Struktur genauer erkennen zu können. Dazu ist ein Fit von Funktionen, die die Strukturen geeignet beschreiben können, an jedes Prepeakspektrum nötig.¹⁶

Wahl der Fitfunktion

Besonders geeignet zur Beschreibung von NEXAFS-Strukturen ist die Voigt-Funktion, die durch Faltung einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion entsteht und dadurch sowohl die Einflüsse der Monochromatorauflösung als auch der Lebensdauer verbreiterung modelliert; allerdings ist diese Funktion sehr kompliziert (selbst für den Fall einer Approximation durch eine Linearkombination aus Gauß- und Lorentz-Funktion oder passender Fourier-Transformationen während der Fitprozedur) und hat mindestens vier freie Parameter.¹⁷ Für den Fall, dass die Lebensdauer verbreiterung überwiegt, dominiert der Lorentz-Anteil die Voigt-Funktion und man kann reine Lorentz-Funktionen zur Beschreibung der Spektren benutzen; im anderen Extremfall einer Auflösungsbeschränkung durch den Monochromator ist die Gauß-Funktion die geeignete Wahl. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, dass bei metallischen Systemen die Fermi-Energie in der Nähe des Mittelpunktes der führenden Flanke liegt. Dadurch wird der erste Peak (Prepeak bei den HTSL) auf seiner niederenergetischen Seite durch eine Fermi-Funktion abgeschnitten, die strenggenommen zur korrekten Beschreibung des Peaks noch mit dessen Voigt-Funktion gefaltet werden muss. Weiterhin führt die Dispersion in vielen Fällen zu asymmetrischen Verteilungen der Zustandsdichte um den Schwerpunkt des Bandes, die durch energieabhängige Breiten der Fitfunktionen angenähert werden können.

Da diese möglichst korrekte Modellierung der Spektren nicht nur sehr aufwändige Funktionen beinhaltet, sondern auch noch mit sehr vielen freien Parametern behaftet ist, wird ein Fit solcher Funktionen an ein Spektrum nur eine geringe Aussagekraft haben. Dazu kommen noch einige unbekannte Einflüsse, die die Auswahl der Fitfunktion erschweren:

(i) Die Spektren an der O-1s-Kante haben eine Lebensdauer verbreiterung von ca. 200 meV (siehe Abschnitt 3.1.1) und sind in dieser Arbeit mit einer Monochromatorauflösung von ca. 210 meV bei 530 eV gemessen worden, so dass eigentlich die volle

¹⁶Die einfache Integrationsmethode wie bei der Lochzahlanalyse von Y-123 (siehe Kapitel 5) funktioniert hier nicht, da nicht nur ein vom Rest des Spektrums getrennter Prepeak, sondern vier ineinander übergehende Strukturen gleichzeitig beschrieben werden sollen.

¹⁷Im Fall asymmetrischer Funktionen kommen zwei weitere Parameter hinzu.

Voigt-Funktion benutzt werden müsste. Allerdings sind die meisten Strukturen überhaupt nicht auflösungsbegrenzt, sondern viel breiter, wozu z. B. Gitterschwingungen einen erheblichen Beitrag liefern können.¹⁸ Die Statistik der phononischen Verbreiterung ist nicht genau bekannt, sie wird der Einfachheit halber als normalverteilt angenommen.

(ii) Aus der Betrachtung der Spektren wird nicht immer klar, wieviele Bänder zu den einzelnen Maxima der Zustandsdichte beitragen und mit eigenen Funktionen berücksichtigt werden müssten; aufgrund der Verbreiterung der Strukturen beobachtet man normalerweise weniger Bänder, als Bandstrukturrechnungen erwarten lassen.

Häufig ist man nur an einer Beschreibung der markantesten Strukturen interessiert, weshalb i. d. R. Gauß-Funktionen zur Modellierung von NEXAFS-Spektren verwendet werden.

Hier geht es darum, die jeweils vier Hauptstrukturen der Nahkantenspektren aller acht untersuchten $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ -Proben für $\mathbf{E}||a,b$ und $\mathbf{E}||c$ zu beschreiben. Einige dieser Peaks sind auf ihrer niederenergetischen Seite schmaler als auf der höherenergetischen Seite, was bei drei Peaks (A und B in $\mathbf{E}||a,b$ und B1 in $\mathbf{E}||c$) an dem Abschneiden durch die Fermi-Kante liegt [146] oder generell durch unsymmetrische Zustandsdichten oder kleine zusätzliche Beiträge hier unberücksichtigter Bänder verursacht sein kann. Um mit einer minimalen Anzahl von Fitfunktionen (d. h. mit möglichst wenigen freien Parametern) die bestmögliche Modellierung der Spektren zu erreichen, werden asymmetrische Gauß-Funktionen gewählt, bei denen die Breite nicht konstant, sondern eine lineare Funktion der Energie ist [197]:

$$G(E) = A \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E^0}{m \cdot (E - E^0) + b} \right)^2 \right]. \quad (6.1)$$

Gegenüber einer gewöhnlichen Gauß-Funktion ($m \equiv 0$) tritt zusätzlich der Asymmetrieparameter m auf, während b die zentrale Breite an der Position E^0 ist.

Modellierung der Spektren

Ein Spektrum benötigt zur Beschreibung seiner vier Hauptstrukturen $K = 4$ asymmetrische Gauß-Funktionen vom Typ (6.1):

$$\mu(E) = \sum_{k=1}^K A_k \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_k^0}{m_k \cdot (E - E_k^0) + b_k} \right)^2 \right]. \quad (6.2)$$

¹⁸Obwohl die (thermisch angeregten) Phononen nur Energien bis ca. 100 meV besitzen, kann die Verbreiterung durch Elektron-Gitter-Wechselwirkungen bis zu 1 eV betragen, da die Potentialminima im Konfigurationsraum im Grundzustand und im angeregten Zustand des absorbierenden Atoms bei unterschiedlichen Abständen zu seinen Nachbarn liegen können. Der elektronische Übergang erfolgt viel schneller als die Gitterrelaxation, so dass das Elektron aus dem Potentialminimum des Rumpfniveaus in eine Potentialflanke des angeregten Zustandes geraten kann, wo mehrere Phononen angeregt sind (Franck-Condon-Prinzip).

Damit benötigt man $4K = 16$ freie Parameter zur Beschreibung eines Nahkantenspektrums, von dessen Datenpunkten weniger als 100 von Null verschieden sind und damit Information tragen. Die Signifikanz der Fits kann erhöht werden, wenn man ausnutzt, dass die Strukturen der Spektren für alle $L = 8$ Proben sehr ähnlich ausfallen; das legt nahe, einen simultanen Fit an alle L Spektren für eine Polarisationsrichtung durchzuführen, wobei die Parameter zur Beschreibung der Peakbreiten nicht mit x variieren sollen,¹⁹ die Freigabe der energetischen Positionen und der Amplituden aber notwendig ist. Es resultiert eine Fitfunktion mit insgesamt $(2L + 2)K = 72$ (anstatt $4LK = 128$) freien Parametern:

$$\begin{aligned} \mu_l(E) &= \sum_{k=1}^K A_{lk} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_{lk}^0}{m_k \cdot (E - E_{lk}^0) + b_k} \right)^2 \right], \\ l &= 1, \dots, L. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Es sind noch zwei Bemerkungen zu den Fits für $\mathbf{E}||c$ erforderlich:

(i) Beim Spektrum für $x_{Sr} = 2,0$ ist die Struktur B unaufgespalten, so dass nur eine asymmetrische Gauß-Funktion benötigt wird; daher wird dort die Amplitude A_{12} der Funktion für B2 auf Null fixiert.

(ii) Bei der Durchführung der Fits für $\mathbf{E}||c$ stellt sich heraus, dass sich die Funktion für Peak C ($k = 3$) so stark verbreitert, dass sie die kleine Struktur zwischen 528 und 528,5 eV unterhalb von Peak B1 (siehe Abbildungen 6.7 und 6.8) mit ihrem Ausläufer erfasst. Da keine e_g -artigen Beiträge (siehe Tabelle 6.2) bis hinunter zur Absorptionsschwelle zu erwarten sind, ist diese „Divergenz“ der Peakbreite für C unphysikalisch und verdeutlicht die Grenzen bei einem Fit mit asymmetrischen Gauß-Funktionen. Des Weiteren wird durch die zu breite Funktion für C eine gute Modellierung der Peaks B1 und B2 erschwert, da ein wesentlicher Teil des spektralen Gewichts in dem relevanten Bereich zwischen ca. 529 eV und 531 eV bereits durch C erfasst wird. Eine Subtraktion der kleinen Struktur²⁰ wäre nicht mit der gleichen Güte möglich wie die Abtrennung der Nahkantenspektren vom Rest des Spektrums. Als heuristischer Ausweg wurde folgendes Vorgehen gewählt: es wird eine fünfte symmetrische Gauß-Funktion mit fixierter Breite ($m_5 = 0$, $b_5 = 0,25$ eV) und variablen Amplituden A_{l5} und Positionen E_{l5}^0 hinzugenommen (d. h. 16 zusätzliche Fitparameter).

¹⁹Damit entfällt zwar die Möglichkeit, die Verringerung von Bandbreiten, die durch die strukturellen Verzerrungen verursacht werden, zu beschreiben (z. B. die scheinbare Verengung von B1 in $\mathbf{E}||c$); dieser Nachteil wird aber durch die Verringerung der Anzahl freier Parameter zum Teil aufgewogen.

²⁰Diese Struktur hat keine Bedeutung für die Interpretation der Spektren und wird im Folgenden ignoriert. Ihr Zustandekommen kann mehrere Gründe haben: (a) ein kleiner Beitrag von Peak A aus $\mathbf{E}||a, b$ verursacht durch die nicht vollständige lineare Polarisierung der Synchrotronstrahlung, (b) eine geringe Fehlorientierung der Probe, (c) exzitronische Anregungen oder (d) eine komplizierte Bandstruktur mit unbesetzten nichtbindenden Zuständen unterhalb der ersten antibindenden Ru-4d-0-2p-Zustände.

Fitmethode

Die Fits werden für die jeweils $L = 8$ Nahkantenspektren für $\mathbf{E}||a,b$ und für $\mathbf{E}||c$ separat durchgeführt. Als Fitfunktion wird Gleichung (6.3) mit $K = 4$ für $\mathbf{E}||a,b$ und $K = 5$ mit den oben geschilderten Einschränkungen für $\mathbf{E}||c$ verwendet. Die Parameter werden manuell so weit vorgepasst, dass die Spektren schon ziemlich gut wiedergegeben werden und die Fehlerquadratsumme klein ist. Zur Berechnung der Fehlerquadratsumme wird auf eine Gewichtung mit der Standardabweichung des Datenpunktes verzichtet, da sie nicht bekannt ist.

Die Fits wurden zunächst mit der etablierten Levenberg-Marquardt-Methode durchgeführt.²¹ Es ist offenbar sehr schwierig für die Levenberg-Marquardt-Methode, die Fehlerquadratsumme zu minimieren: schon nach wenigen Zyklen nimmt sie nicht mehr ab, obwohl die Reproduktion der gemessenen Spektren noch unbefriedigend ist.

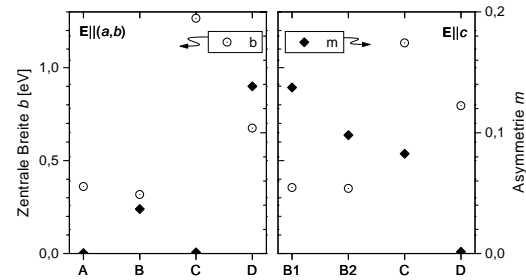
Die Schwierigkeiten der Levenberg-Marquardt-Methode mit diesem speziellen Fit wurden durch eine elementarere Methode, die hier kurz geschildert werden soll, unter Einsatz längerer Rechenzeiten umgangen. Die Parameter werden (im Gegensatz zur Levenberg-Marquardt-Methode) einzeln variiert. Der zu variiierende Parameter wird zufällig ausgewählt, es wird einer Zufallsentscheidung überlassen, ob er vergrößert oder verkleinert werden soll, und der Betrag der Variation wird per Zufall in elf Stufen zwischen 0,1% und 1,2% des aktuellen Parameterwertes bzw. zwischen 5 meV und 60 meV bei Energiewerten gewählt. Dabei sind physikalische Randbedingungen zu beachten: (a) ein Peak kann keine negative Breite haben ($b_k > 0$ eV); (b) die experimentelle Peakform erfordert für die Asymmetrieparameter $m_k \geq 0$. Nach jeder Parametervariation wird die Fehlerquadratsumme für jedes Spektrum l einzeln und für den gesamten Datenvektor berechnet; wenn die Gesamtfehlerquadratsumme mit dem variierten Parameter kleiner geworden ist, wird der neue Parameterwert akzeptiert, ansonsten wird der alte Parameterwert beibehalten; der neue Parameter wird ebenfalls akzeptiert, wenn die Fehlerquadratsumme eines Spektrums um mindestens 0,2% verbessert worden ist, unabhängig davon, ob sich die Gesamtfehlerquadratsumme verringert hat. Die zweite Akzeptanzbedingung soll die Möglichkeit schaffen, ein lokales Minimum der Fehlerquadratsumme verlassen zu können. Der Fit wird beendet, wenn die relative Verbesserung der Gesamtfehlerquadratsumme bei einem erfolgreichen Zyklus kleiner als ein vorgegebener Wert (z. B. 10^{-9} oder 10^{-10}) ist, so dass der Fit als konvergiert angesehen werden kann, und gleichzeitig jeder Parameter mindestens n -mal erfolgreich variiert wurde (z. B. $n = 20$). Der Fit wird abgebrochen, wenn eine vorgegebene Maximalzahl N_{\max} von Fitzyklen (z. B. 10^5) erreicht ist.²²

In der Praxis stellt sich heraus, dass einige zehntausend Zyklen erforderlich sind, bis die Fits in dem Sinn konvergieren, dass die Parameter bei wiederholter Ausführung

²¹Das Fitprogramm verwendet entsprechende Routinen aus Ref. [198].

²²Eine ähnliche Methode, bei der sogar die Fitfunktionen selbst erst während des Fits konstruiert wurden, wurde vor kurzem erfolgreich zur Analyse von NEXAFS-Spektren des Systems $(Sr,Ca,Y,La)_{14}Cu_{24}O_{41}$ angewendet [23]. Die während des Fits konstruierten Funktionen sind asymmetrischen Gauß-Funktionen sehr ähnlich.

Abbildung 6.9: Zentrale Breiten b (linke Skalen) und Asymmetrieparameter m (rechte Skalen) der asymmetrischen Gauß-Funktionen, die an die Nahkantenspektren aller acht $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ -Proben für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ gefittet wurden.



des Fitprogramms nicht signifikant voneinander abweichen. Das Kriterium zur normalen Beendigung erweist sich als sehr schwach und „gute“ Fits erreichen stets das Abbruchkriterium der maximalen Zyklenzahl. Die Methode stellt sich als empfindlich gegenüber zu grob vorgegebenen Startparametern heraus. Die Trends der gefitteten Parameter mit x sind für die Levenberg-Marquardt-Methode und die hier beschriebene Fitmethode sehr ähnlich;²³ die anschließende Interpretation in Abschnitt 6.3.3 hängt also nicht wesentlich von der Wahl der Fitmethode ab. Allerdings ergeben die Fits mit der kontrolliert zufälligen Parametervariation geringere Fehlerquadratsummen und eine bessere Anpassung der Kurven an die Datenpunkte.

6.3.2 Analyseergebnisse

Die Ergebnisse der Fits sind in den Abbildungen 6.10 für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ und 6.11 für $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ gezeigt: die Datenpunkte werden durch die gefitteten Kurven gut wiedergegeben, die integrierte Fläche des gemessenen Spektrums wird auf ca. 1% genau durch die Flächen der gefitteten Funktionen erfasst. Die Funktion für die Struktur C ist in beiden Polarisationsrichtungen auffällig breit, man kann sie fast als „Grundpeak“ des Spektrums ansehen, auf den die anderen Strukturen aufgesetzt sind. Diese Erscheinung ist aus physikalischer Sicht wenig sinnvoll, verringert die Signifikanz der übrigen Fitparameter und verdeutlicht die Grenzen der verhältnismäßig groben Modellierung der Spektren.

Die resultierenden Breitenparameter sowie die Abhängigkeiten der Positionen und der Flächen (spektrale Gewichte) der asymmetrischen Gauß-Funktionen vom Substitutionsgrad x sind in den Abbildungen 6.9, 6.12 und 6.13 dargestellt. Es wurden zur Verdeutlichung der Trends bei den Peakverschiebungen und bei den Änderungen des spektralen Gewichts Ausgleichsgeraden eingezeichnet, die in der folgenden Diskussion in Abschnitt 6.3.3 die Basis für quantitative Angaben sind.

Die Asymmetrieparameter und die Peakbreiten in Abbildung 6.9 zeigen, dass die Peaks A bis C für $\mathbf{E}||(\mathbf{a},\mathbf{b})$ fast symmetrisch sind und dass nur Peak D eine nennenswerte

²³Für $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ verlässt die Fehlerquadratsumme noch nach der Konvergenz des Fits (bis $N = 6 \cdot 10^4$) ein lokales Minimum und nimmt für $N \approx 10^5$ ein benachbartes Minimum ein, das zu physikalisch weniger sinnvollen Parametern führt (Divergenz der Breite von C). Die Existenz dicht benachbarter lokaler Minima scheint die Arbeit der Levenberg-Marquardt-Methode zu behindern und verdeutlicht die Grenzen dieses Fitvorhabens. Ohne physikalische Argumente und ein gewisses Maß an Heuristik ist die Peakanalyse für die Spektrenserie anscheinend nicht möglich. Die gefundenen Parameter sollten daher nicht „überinterpretiert“ werden.

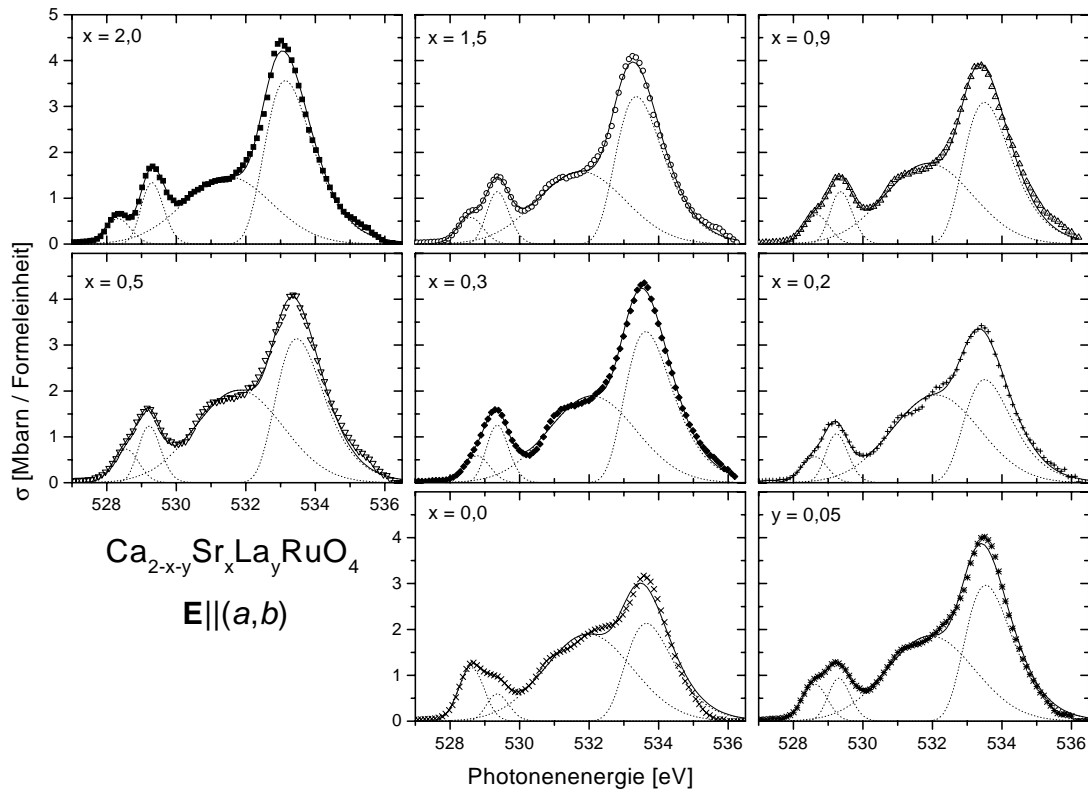


Abbildung 6.10: Gefittete Nahkantenspektren von $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y\text{RuO}_4$ für $\mathbf{E} \parallel (a,b)$.

Asymmetrie aufweist; für $\mathbf{E} \parallel c$ hingegen sind die Peaks B1 bis C (stark) asymmetrisch, Peak D jedoch fast symmetrisch. Weiterhin fällt auf, dass Asymmetrien und Breiten der Peaks A und B bzw. B1 und B2 fast gleich sind, was auf einen ähnlichen physikalischen Charakter der Peaks hindeutet (siehe auch Tabelle 6.2).

6.3.3 Diskussion der Analyseergebnisse

Zuordnung orbitalen Charakters zu den beobachteten Peaks

Die Spektren wurden an der O-1s-Absorptionskante aufgenommen, also können aufgrund des lokalen Anregungsprozesses und der Dipolauswahlregeln (siehe Abschnitte 3.1.3 und 3.1.4) nur unbesetzte Endzustände mit O-2p-Charakter erreicht werden. Die lineare Polarisation der Synchrotronstrahlung und die Verwendung von Einkristallen erfordern darüber hinaus O-2 $p_{x,y}$ -Charakter der Endzustände für $\mathbf{E} \parallel (a,b)$ und O-2 p_z -Charakter für $\mathbf{E} \parallel c$. Das Ruthenium hat in $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ eine $4d^4$ -Konfiguration in einem $S = 1$ -Zustand (siehe Abschnitte 6.1.2 und 6.1.3); die Elektronen besetzen also vier von sechs t_{2g} -Zuständen, so dass die energetisch am tiefsten liegenden unbesetzten (antibindenden) Zustände Ru-4d- t_{2g} -O-2p- π -Charakter haben. Betrachtet man einen RuO_6 -Oktaeder in einem Clustermodell, so ergeben sich drei Realisierungsmöglichkeiten für diesen Typ von Orbitalen, die in Tabelle 6.2 angegeben sind.

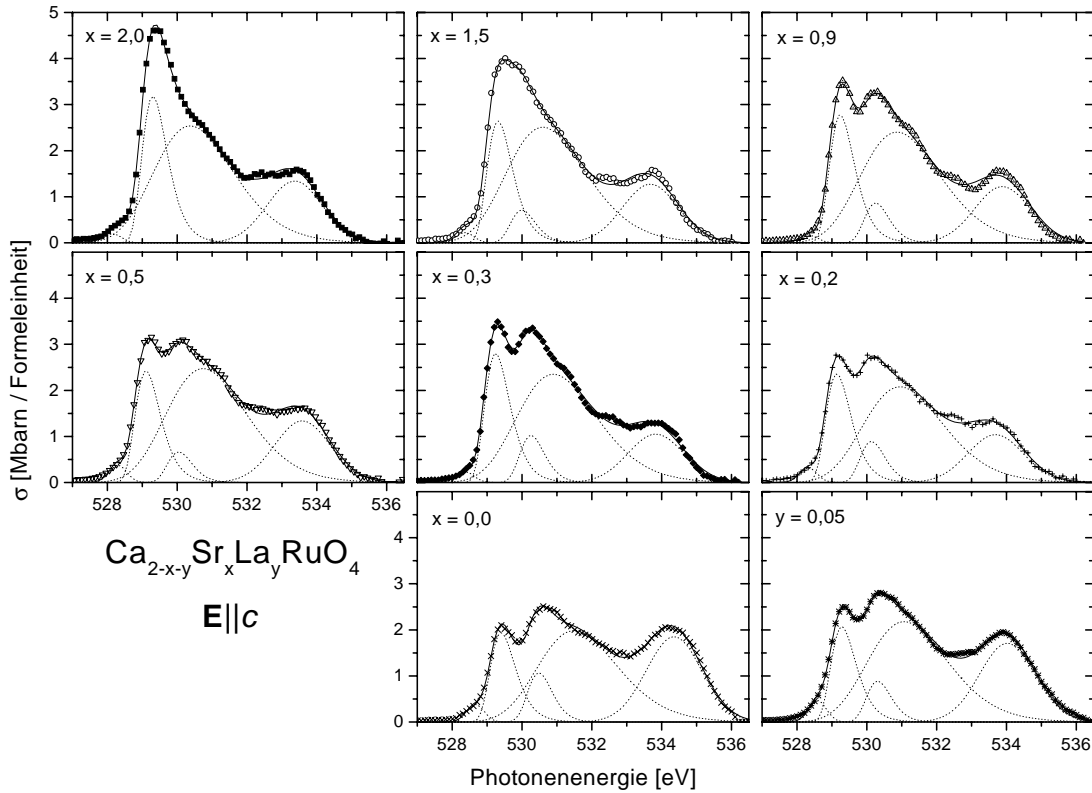


Abbildung 6.11: *Fitergebnisse für die Nahkantenspektren von $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y\text{RuO}_4$ für $\mathbf{E}||c$.*

Die höhere Bindungsenergie der Sauerstoffatome auf dem O(1)-Platz gegenüber den Sauerstoffatomen auf dem O(2)-Platz²⁴ [146] macht die Trennung ihrer Beiträge zu $\mathbf{E}||a, b$ möglich. Die e_g -Zustände am Ruthenium, die σ -Bindungen mit O-2p-Orbitalen ausbilden, sind vollständig unbesetzt. In Ref. [146] wurde Peak C (nicht näher spezifizierten) Ru-4d- e_g -O-2p- σ -Orbitalen zugeordnet, während Peak D für $\mathbf{E}||a, b$ den Ru-4d- x^2-y^2 -O(1)-2p- x, y - σ - und für $\mathbf{E}||c$ den Ru-4d- $3z^2-r^2$ -O(2)-2p- z - σ -Orbitalen zugeordnet wurde. Die Möglichkeit von Sr-O-Beiträgen zu Peak D wurde in Ref. [146] ebenfalls in Erwägung gezogen. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass es gar keine anderen Arten von Ru-4d- e_g -O-2p- σ -Orbitalen geben kann als diejenigen, die in Ref. [146] Peak D zugeordnet wurden; d. h. dass die un spezifizierten Zuordnungen für Peak C genau die gleichen sind wie die spezifizierten Zuordnungen für Peak D. Es erscheint unwahrscheinlich, dass ein und dasselbe Hybridorbital zur Ausbildung zweier antibindender Bänder (Peaks) führt.²⁵ Bandstrukturrechnungen [149, 199] unterstützen die Zuordnung von Peak D zu Sr-O-Orbitalen; die drehimpuls aufgelöste Projektion der Zustandsdichte [199] zeigt, dass es sich hauptsächlich um Sr-4d-Beiträge mit kleinen Sr-5s-Anteilen handelt.

²⁴Siehe Abbildung 6.1 zur Nomenklatur der Sauerstoffplätze im Kristallgitter.

²⁵Die Aufspaltung in ein unteres und ein oberes Hubbard-Band (s. u.) steht hier nicht zur Diskussion, da die σ -Orbitale nicht nur erheblich breiter als die π -Orbitale, sondern auch vollständig unbesetzt sind.

Peak	$\mathbf{E} (a, b)$	$\mathbf{E} c$
A	Ru $4d_{xz,yz}$ – O(2) $2p_{x,y}$ π α	
B	Ru $4d_{xy}$ – O(1) $2p_{x,y}$ π γ	Ru $4d_{xz,yz}$ – O(1) $2p_z$ π β
C	Ru $4d_{x^2-y^2}$ – O(1) $2p_{x,y}$ σ	Ru $4d_{3z^2-r^2}$ – O(2) $2p_z$ σ
D	überwiegend Sr $4d$ – O(2) $2p_{x,y}$	überwiegend Sr $4d$ – O(1,2) $2p_z$

Tabelle 6.2: Übersicht über die Zuordnungen der beobachteten Peaks zu bestimmten Orbitalen bzw. Bändern für Sr_2RuO_4 . O(1) und O(2) entsprechen der Bezeichnung in Abbildung 6.1.

In Sr_2RuO_4 schneiden die drei Bänder α , β und γ die Fermi-Fläche (siehe Abschnitt 6.1.2). Die Bänder α und β haben Ru- $4d_{xz,yz}$ -Charakter, und γ leitet sich von Ru $4d_{xy}$ ab. Es gibt auch drei NEXAFS-Peaks direkt an der Absorptionsschwelle, nämlich A und B für $\mathbf{E}|| (a, b)$ und B für $\mathbf{E}|| c$. Anhand von Tabelle 6.2 und der Füllungsgrade der Bänder (siehe Abschnitt 6.1.2) können folgende Zuordnungen getroffen werden: Peak A für $\mathbf{E}|| (a, b)$ entspricht Band α , Peak B für $\mathbf{E}|| c$ Band β und Peak B für $\mathbf{E}|| (a, b)$ Band γ .

Alle besprochenen Peakzuordnungen gelten strenggenommen nur für Sr_2RuO_4 . Da die Strukturen der Spektren in der gesamten untersuchten Substitutionsreihe sehr ähnlich sind und da steigender Ca-Gehalt zwar Gitterverzerrungen und Symmetriebrechungen bewirkt, aber die Koordinationspolyeder nicht grundlegend verändert werden, kann sie (mit einiger Vorsicht) für die Interpretation der gesamten Spektrenserie verwendet werden. An die Stelle der Sr- $4d$ -O- $2p$ -Orbitale bei Peak D treten dann Ca- $3d$ -O- $2p$ -Orbitale und/oder La- $5d/4f$ -O- $2p$ -Orbitale.

Diskussion der Peakpositionen

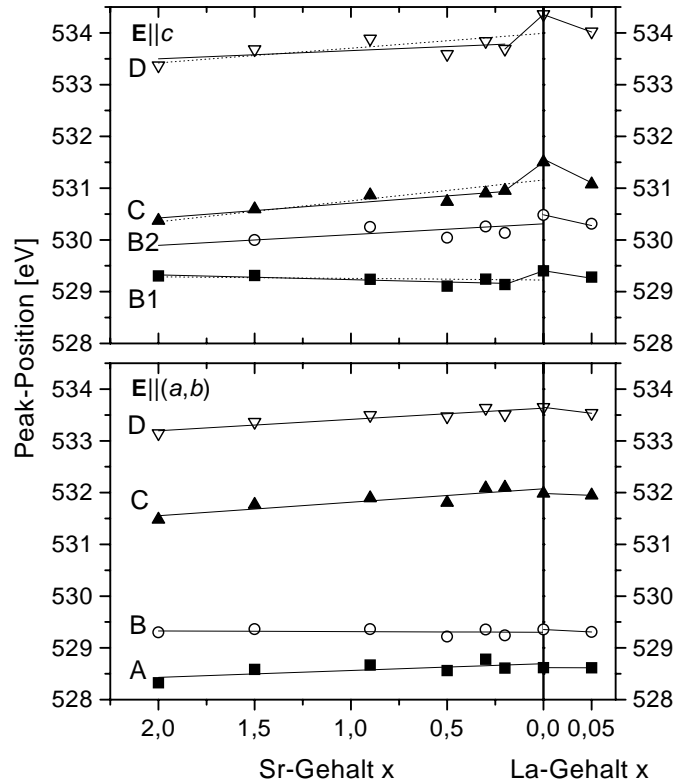
Für Sr-Substitution lassen sich in Abbildung 6.12 einige Trends erkennen, die hier in Richtung fallender x -Werte von Sr_2RuO_4 hin zu Ca_2RuO_4 beschrieben werden sollen.^{26,27}

- (i) Für $\mathbf{E}|| (a, b)$ nähern sich die Peaks A und B einander um 240 meV an, A rückt dabei um 260 meV zu höheren und B um 20 meV zu niedrigeren Energien.
- (ii) Die Peaks C und D in $\mathbf{E}|| c$ verschieben sich um 520 meV bzw. 440 meV zu höheren Energien.
- (iii) Für $\mathbf{E}|| c$ erhöhen die Peaks B1 und B2 ihre Separation von 610 meV auf 1,08 eV: B2 wandert 420 meV zu höheren Energien; B1 verschiebt sich tendenziell um ca. 60 meV zu niedrigeren Energien (gestrichelte Linie in Abbildung 6.12), eine alternative Sicht zeigt eine etwas stärkere Verschiebung zwischen $x = 2,0$ und $x = 0,2$ und einen Wiederanstieg zu $x = 0,0$ (durchgezogene Linien).

²⁶Der Grund für diese der Notation $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ entgegenlaufende Blickrichtung ist, dass die folgende Diskussion beim gut verstandenen Sr_2RuO_4 ansetzen wird.

²⁷Alle quantitativen Angaben zu Peakpositionen beziehen sich auf die Ausgleichsgeraden in Abbildung 6.12, die Werte sind auf 10 meV gerundet.

Abbildung 6.12: Positionen der je vier an die Nahkantenspektren gefitteten Peaks für die $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ -Proben für $\mathbf{E}\|(a,b)$ und $\mathbf{E}\|c$. Die eingezeichneten Linien sind Ausgleichsgeraden für die Datenpunkte und sollen die Trends in den Peakverschiebungen verdeutlichen. Die x -Skala für La-Substitution ist um einen Faktor 5 gegenüber der x -Skala für Sr-Substitution gestreckt.



(iv) Die Peaks C und D in $\mathbf{E}\|c$ bewegen sich mit fallendem x zu höheren Energien (810 meV bzw. 570 meV, gestrichelte Linien), wobei wiederum der Probe mit $x = 0,0$ eine herausgehobene Stellung zukommt.

Für La-Substitution liegt zwar nur ein Dotierungsgrad vor, dennoch sollen folgende Trends identifiziert werden:

(v) Alle Peaks verschieben sich mit steigendem x zu niedrigeren Energien.

(vi) Die Verschiebungen der Peaks A bis C für $\mathbf{E}\|(a,b)$ sind mit wenigen meV, knapp 50 meV bzw. 40 meV kaum signifikant; A und B rücken dadurch um ca. 40 meV zusammen; Peak D verschiebt sich deutlicher um 120 meV.

(vii) Für $\mathbf{E}\|c$ sind die Peakverschiebungen von B1 bis D mit 120 meV, 170 meV, 430 meV und 330 meV erheblich ausgeprägter; die Separation von B1 und B2 verringert sich von 1,08 eV auf 1,03 eV.

Diese Peakverschiebungen sollen nun im Rahmen der Kristallfeldaufspaltung und der strukturellen Verzerrungen in $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ diskutiert werden.

In reinem Sr_2RuO_4 ist der RuO_6 -Oktaeder tetragonal verzerrt (Jahn-Teller-Effekt, D_{4h} -Symmetrie): die Ru–O(1)-Bindungslänge beträgt 1,94 Å, während die Ru–O(2)-Bindung 2,06 Å lang ist (siehe Tabelle 6.1). Diese Verzerrung bewirkt eine Aufspaltung der t_{2g} - und der e_g -Niveaus, wobei die Orbitale mit z -Anteil, d. h. Ru $4d_{xz,yz}$ und Ru $4d_{3z^2-r^2}$, abgesenkt und die Ru- $4d_{xy}$ - und Ru- $4d_{x^2-y^2}$ -Orbitale angehoben werden. Die tetragonale Kristallfeldaufspaltung kann nicht größer als die Austauschenergie sein, da

sich kein „Low-spin“-Zustand einstellt; allerdings ist die oktaedrische Kristallfeldaufspaltung groß genug, um einen „High-spin“-Zustand zu verhindern. Die beobachtete Energiedifferenz zwischen Peaks A und B für $\mathbf{E}||a, b$ (0,90 eV) kann daher zwei Ursachen haben: erstens die Differenz der Bindungsenergien zwischen O(1) und O(2), die theoretisch 1,5 eV beträgt [146], und zweitens die Absenkung der Ru- $4d_{xz, yz}$ -Niveaus im Kristallfeld. Die Position von Peak B für $\mathbf{E}||a, b$ ist um 40 meV höher als die von Peak B1 für $\mathbf{E}||c$, was mit der oben diskutierten Kristallfeldaufspaltung und Peakzuordnung konsistent ist. Des Weiteren sollten die Kristallfeldaufspaltung und die Bindungsenergie-differenz dazu führen, dass Peak C für $\mathbf{E}||c$ bei niedrigeren Energien liegt als für $\mathbf{E}||a, b$; die Analyse der Daten ergibt eine Differenz von 1,20 eV in der richtigen Richtung,²⁸ die sogar passend zur stärkeren Aufspaltung der e_g - gegenüber den t_{2g} -Niveaus größer als die 0,90 eV Differenz zwischen A und B für $\mathbf{E}||a, b$ ist (s. o.). Der Wert der oktaedrischen Kristallfeldaufspaltung wird aus dem Abstand von Peaks B und C für $\mathbf{E}||a, b$ zu $10Dq = 2,23$ eV abgeschätzt.²⁹ Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert $10Dq = 2,5$ eV aus Kristallfeldmultiplett-Rechnungen für Ru- $2p$ -Spektren von Sr_2RuO_4 überein [200]. Er ist noch mit typischen Werten von $3d$ -Übergangsmetalloxiden vergleichbar und erscheint für $4d$ -Übergangsmetalloxide mit ihren ausgedehnten d -Orbitalen, die dem Kristallfeld stärker ausgesetzt sind, recht klein (es werden zwischen 3 und 4 eV erwartet [146]).

Gegenüber Sr_2RuO_4 sind bei stöchiometrischem Ca_2RuO_4 die Oktaeder um die c -Achse verdreht und um eine $[110]$ -Achse verkippt, was zu einer orthorhombischen Kristallstruktur führt. Bei Raumtemperatur hat jeder einzelne RuO_6 -Oktaeder lokal aber eine fast perfekte O_h -Symmetrie mit einer mittleren Ru–O-Bindungslänge von $1,99 \pm 0,01$ Å, und die Kippwinkel für die O(1)- und die O(2)-Atome sind um weniger als 2° verschieden (siehe Tabelle 6.1). Diese Symmetrienerhöhung wird die tetragonale Kristallfeldaufspaltung aufheben und die t_{2g} - und die e_g -Orbitalgruppen werden nahezu dreifach bzw. zweifach entartet sein. In der Tat rücken die Peaks A und B für $\mathbf{E}||a, b$, die durch die Differenz der Bindungsenergien und durch die tetragonale Kristallfeldaufspaltung getrennt sind, um 240 meV zusammen. Allerdings liegt B für $\mathbf{E}||a, b$ um 80 meV höher als B1 für $\mathbf{E}||c$; diese Distanz hat sich gegenüber Sr_2RuO_4 um 40 meV vergrößert anstatt zu verschwinden.³⁰ Die Peaks C für $\mathbf{E}||a, b$ und für $\mathbf{E}||c$ liegen nur noch 0,92 eV anstatt 1,20 eV auseinander, was wiederum konsistent mit den Erwartungen für eine verschwindende tetragonale Kristallfeldaufspaltung ist; mit 280 meV ist das Zusammenrücken der stärker aufgespaltenen e_g -Zustände sogar stärker als das der t_{2g} -Zustände (240 meV, s. o.).

²⁸Peak D hingegen liegt für $\mathbf{E}||c$ 220 meV höher als für $\mathbf{E}||a, b$, was die gegenüber Ref. [146] geänderte Peakzuordnung unterstützt.

²⁹Dieser Wert stellt eine Obergrenze für $10Dq$ dar, weil in einer D_{4h} -Umgebung die Aufspaltung zwischen $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} größer als $10Dq$ ist. Im Fall der Peakzuordnung aus Ref. [146] ergibt sich $10Dq = 3,87$ eV.

³⁰Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz könnte ein unterschiedlicher Füllungsgrad der beteiligten Bänder in Ca_2RuO_4 und in Sr_2RuO_4 (s. u.) sein, was dazu führen kann, dass die Bandschwerpunkte und die Peakpositionen in NEXAFS an unterschiedlichen Orten auftreten.

Mit Ausnahme von B1 in $\mathbf{E}||c$ für Ca_2RuO_4 ist die Verschiebung der Peakpositionen innerhalb der Substitutionsreihe von Sr_2RuO_4 zu Ca_2RuO_4 monoton, was eine langsam und glatt verlaufende Änderung der Ru–O-Bindungslängen bei zunehmendem Ca-Gehalt nahelegen scheint; dies ist allerdings für die Ru–O(1)-Bindung im Widerspruch zu den Literaturangaben [188, 190] (siehe auch Tabelle 6.1).

Wie in Abschnitt 6.1.4 erwähnt führt die Substitution von Ca^{2+} durch La^{3+} trotz der fast gleichen Ionenradien (1,00 Å und 1,03 Å), schon bei geringem La-Gehalt wie bei den hier untersuchten Proben, zu deutlichen Änderungen der Kristallstruktur. Der stark verzerrte Ru–O–Ru-Bindungswinkel des Ca_2RuO_4 (151°) wird dabei gestreckt, was zu einer Bandverbreiterung führt [187]. Umgekehrt kann auch die durch das Lanthan verursachte Elektronendotierung, die aufgrund der Korrelationseffekte eine Energieerhöhung bewirkt, zu einer strukturellen Verzerrung führen, um die Bänder zu verbreitern und damit die Energie abzusenken. Die Beobachtung, dass die gesamten Peakverschiebungen denjenigen bei Sr-Substitution sehr ähnlich sind, lässt vermuten, dass die strukturellen Effekte der La-Substitution gegenüber der Elektronendotierung dominieren. Die Peakverschiebungen zu niedrigeren Energien ließen sich aber auch in einem Modell starrer Bänder verstehen (Anhebung des Fermi-Niveaus ohne Änderung der Bandstruktur).

Diskussion des spektralen Gewichts

Im spektralen Gewicht lassen sich ebenfalls Trends erkennen, die wie oben in Richtung fallender x -Werte beschrieben werden sollen (siehe Abbildung 6.13):

- (i) Das spektrale Gewicht vieler Peaks zeigt eine Diskontinuität um $x = 0,2 \dots 0,3$, d. h. in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs.³¹
- (ii) Für $\mathbf{E}||\langle a, b \rangle$ steigt das spektrale Gewicht von Peak A leicht an und verdoppelt sich fast beim Übergang von $x = 0,2$ auf $x = 0,0$; bei Peak B hingegen ist ein leichter Abfall bis $x = 0,2$ zu beobachten, danach fällt sein Gewicht stark ab. Die Summe der spektralen Gewichte von A und B ist über den gesamten Substitutionsbereich fast konstant ($1,52 \pm 0,09$ Mbarn·eV).
- (iii) Das Gewicht von Peak C für $\mathbf{E}||\langle a, b \rangle$ steigt monoton mit fallendem x an, während dasjenige von Peak D deutlich abnimmt mit einem Knick bei $x = 0,3$, ab dem sich der Abfall dramatisch verstärkt.
- (iv) Für $\mathbf{E}||c$ verliert Peak B1 spektrales Gewicht, über den gesamten Substitutionsbereich sind es 0,80 Mbarn·eV; B2 gewinnt fast ebenso viel Gewicht (0,75 Mbarn·eV).
- (v) Peak C in $\mathbf{E}||c$ verringert sein Gewicht über den gesamten Substitutionsbereich, unterhalb von $x = 0,3$ verstärkt sich dieser Trend. Auch Peak D nimmt von $x = 2,0$ bis $x = 0,2$ ab, hat aber für $x = 0,0$ ein enorm erhöhtes Gewicht (siehe Abschnitt 6.2.2);

³¹In einer Photoemissionsuntersuchung an $(\text{Sr,Ca})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ treten deutliche Änderungen in den Spektren bei der Ca-Konzentration auf, ab der antiferromagnetische Korrelationen möglich werden [153]. Hier werden jedoch keine wesentlichen Änderungen in den Spektren bei $x = 0,5$ gefunden, sondern erst in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs, der von langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung bei tiefen Temperaturen begleitet wird (siehe Abschnitt 6.1.3).

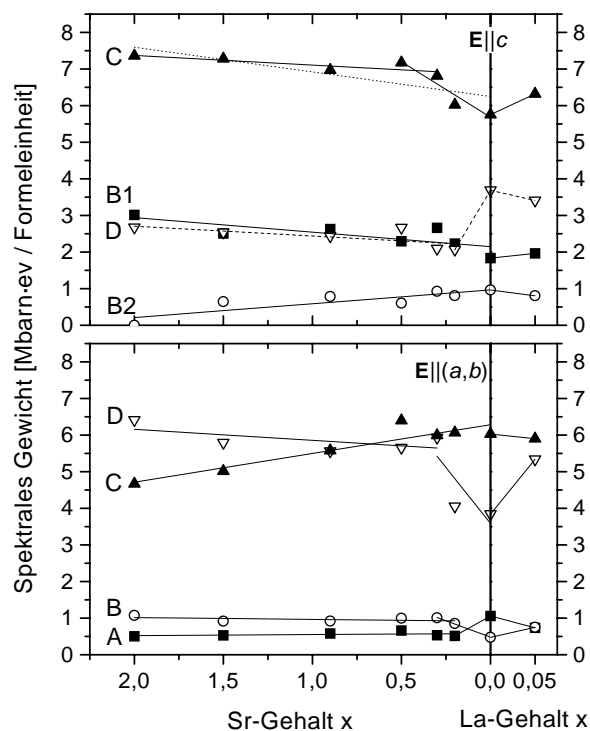


Abbildung 6.13: Spektrales Gewicht der je vier an die Nahkantenspektren gefitteten Peaks für die $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ -Proben für $E||(a,b)$ und $E||c$. Die eingezeichneten Linien sind Ausgleichsgeraden für die Datenpunkte und sollen die Trends in der Veränderung des spektralen Gewichts verdeutlichen. Die x -Skala ist für La-Substitution um einen Faktor 5 gegenüber der x -Skala für Sr-Substitution gestreckt.

es scheint, als ob Peak D einen Teil des in $E||(a,b)$ verlorenen spektralen Gewichts in $E||c$ gewinnt.

Für La-Substitution sind folgende Beobachtungen möglich, obwohl nur ein Dotierungsgrad vorliegt (siehe Abbildung 6.13):

(vi) Für $E||(a,b)$ kommt es zu einem Austausch von spektralem Gewicht zwischen den Peaks A und B, wobei A schwächer und B stärker wird, die Summe des Gewichts von beiden Peaks wird dabei um ca. 4% reduziert. Peak C verliert etwas Gewicht, während Peak D stark zunimmt.

(vii) Für $E||c$ steigt das Gewicht von B1 an, während das von B2 abfällt, die Summe der Gewichte von B1 und B2 wird nur um 1% reduziert; Peak C steigt leicht an und Peak D hat ein geringeres spektrales Gewicht.

(viii) Es fällt auf, dass die meisten der bei La-Substitution beobachteten Trends denjenigen bei Sr-Substitution entsprechen, aber stärker ausgeprägt sind.

Diese Trends sollen nun unter dem Gesichtspunkt der strukturellen Änderungen und ihrer Auswirkungen auf die Hybridisierungsstärken, auf die Bandbreiten und auf eine eventuelle Ladungsumverteilung zwischen den Bändern an E_F für Sr-Substitution diskutiert werden; für La-Substitution erfolgt die Diskussion in den nächsten Unterabschnitten.

Wenn spektrales Gewicht an einem Peak verloren geht (bzw. hinzugewonnen wird) deutet das auf die Verringerung (bzw. Erhöhung) der Anzahl unbesetzter Zustände in den entsprechenden Bändern und/oder auf die Verringerung (bzw. Erhöhung) der Hybridisierungsstärke hin; des Weiteren ist für korrelierte Systeme ein Transfer spektralen Gewichts zwischen bestimmten Strukturen bei Dotierung möglich (siehe Abschnitt 2.3).

Die Ru–O-Bindungslängen ändern sich zwischen $x = 2,0$ und $x = 0,0$ nur um maximal 3,5%, aber die Rotationen und Verkippungen der Oktaeder bewirken ein Abweichen des Ru–O–Ru-Bindungswinkels von 180° und damit eine Reduktion des Orbitalüberlapps und der Hybridisierungsstärke. Die isoelektronische Substitution von Sr durch Ca dotiert keine Ladungsträger und kann daher höchstens deren Umverteilung in den Bändern in der Nähe von E_F bewirken. Für $\mathbf{E}||a, b$ schwankt die Summe des Gewichts der Peaks A und B nur um $\pm 6\%$ um ihren Mittelwert (s. o.), für die Summe aus B1 und B2 für $\mathbf{E}||c$ sind es $\pm 9\%$. Die verringerten Hybridisierungsstärken bei steigendem Ca-Gehalt machen sich also nicht im gesamten spektralen Gewicht der t_{2g} -artigen Peaks bemerkbar. Der kontinuierliche Verlust von spektralem Gewicht an B1 mit fallendem x führt zu keinem Zuwachs von spektralem Gewicht bei den planaren Peaks A oder B, d. h. es wird keine Ladungsumverteilung zwischen dem Ru- $4d_{xz,yz}$ -O(1)- $2p_z$ - π -Band auf der einen Seite und den Ru- $4d_{xz,yz}$ -O(2)- $2p_{x,y}$ - π - und Ru- $4d_{xy}$ -O(1)- $2p_{x,y}$ - π -Bändern auf der anderen Seite gefunden, wohl aber zwischen dem Ru- $4d_{xz,yz}$ -O(2)- $2p_{x,y}$ - π - und dem Ru- $4d_{xy}$ -O(1)- $2p_{x,y}$ - π -Band.³² Dafür wird spektrales Gewicht zwischen B1 und B2 ausgetauscht.

In den vollständig leeren e_g -Bändern kann es keine Ladungsumverteilung geben. Die Verringerung der Ru–O(2)-Bindungslängen bei Ca-Substitution (siehe Tabelle 6.1) lässt zunächst eine Erhöhung der Hybridisierungsstärke der Ru- $4d_{3z^2-r^2}$ -O(2)- $2p_z$ - σ -Orbitale erwarten, die zu erhöhtem spektralem Gewicht von Peak C in den $\mathbf{E}||c$ -Spektren führen sollte. Es wird aber ein fast gleichbleibendes spektrales Gewicht bis zu $x = 0,3$ beobachtet (die Verkürzung der Ru–O(2)-Bindung ist bis dahin auch nur gering), für noch kleineres x fällt es aber deutlich ab. Das kann an der Verkippung der Oktaeder liegen, die den Ru–O(2)–Ru-Überlapp insgesamt erheblich schwächen und damit weniger spektrales Gewicht des entsprechenden Bandes bewirken. Die Ru–O(1)-Bindungen verkürzen sich leicht bei Erniedrigung von x ; mit dem Einsetzen der Kippverzerrung werden die Bindungen aber stark verlängert (siehe Tabelle 6.1). Die Drehungen der Oktaeder werden den Ru–O(1)–Ru- σ -Überlapp verringern und zu einer Bandverengung führen. Bevor die Kippverzerrung einsetzt, sollten die gegenteiligen Auswirkungen der Bindungsverkürzung und der Verringerung des Überlapps nur geringfügige Änderungen beim spektralen Gewicht von C in $\mathbf{E}||a, b$ hervorrufen; mit dem Einsetzen der Kippverzerrungen in der Nähe von $x = 0,2$ sollte das Gewicht von C dann abfallen. Beobachtet wird aber ein kontinuierlicher Anstieg des spektralen Gewichts.³³ Es soll aber noch einmal darauf hingewiesen werden, dass das spektrale Gewicht von C aufgrund der Tendenz zu extremer Peakverbreiterung bei den Fits mit größeren Unsicherheiten als bei den anderen Peaks behaftet ist.

³²Ein rein ionisches Bild könnte diese Beobachtung nicht erklären. Die hier diskutierten Bänder sind tatsächlich weitgehend unabhängig, obwohl an zweien von ihnen dieselben Ru- $4d_{xz,yz}$ -Orbitale beteiligt sind.

³³In diesem Fall stimmt das Verhalten von Peak D, der in Ref. [146] den e_g -artigen Bändern zugeordnet wurde (s. o.), ausnahmsweise etwas besser mit den Erwartungen überein.

Die Abnahme des spektralen Gewichts von Peak D bei fallendem x (ausgenommen Ca_2RuO_4 für $\mathbf{E}||c$) wird vermutlich durch eine Abschwächung der Hybridisierung verursacht: zum einen sind die Ca-3d-Orbitale räumlich weniger ausgedehnt als die Sr-4d-Orbitale, zum anderen erhöht sich die durchschnittliche (Ca,Sr)–O-Bindungslänge beim Übergang von Sr_2RuO_4 zu Ca_2RuO_4 [190, 201].

Es bleibt noch der starke Anstieg von Peak D in $\mathbf{E}||c$ für $x = 0,0$ zu klären. Wenn man die Peakzuordnungen aus Tabelle 6.2 und die Strukturdaten von stöchiometrischem Ca_2RuO_4 im Detail betrachtet, fällt Folgendes auf:

(i) Der Mittelwert der (Sr,Ca)–O(2)-Bindungslängen erhöht sich von 2,428 Å bei Sr_2RuO_4 auf 2,659 Å bei Ca_2RuO_4 ; die Verlängerung ist nicht uniform: zwei kristallographisch inäquivalente Bindungen verkürzen sich, zwei verlängern sich, die fünfte bleibt gleich lang [190, 201].³⁴

(ii) Der Mittelwert der (Sr,Ca)–O(1)-Bindungen verkürzt sich von 2,697 Å bei Sr_2RuO_4 auf 2,654 Å bei Ca_2RuO_4 , wobei sich drei inäquivalente Bindungen verkürzen und eine stark verlängert [190, 201].

(iii) Für D in $\mathbf{E}||c$ tragen Bindungen zu O(1) und O(2) bei, für D in $\mathbf{E}||(a,b)$ sind nur die Bindungen zu O(2) relevant.

Der Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Hybridisierungsstärke ist nichtlinear [202], so dass die verkürzten Bindungen eine prozentual stärkere Erhöhung der mittleren Hybridisierungsstärke bewirken können als die verlängerten Bindungen zu ihrer Abnahme beitragen, infolgedessen ist ein Wiederanstieg von Peak D für $\mathbf{E}||c$ möglich.

Die Bedeutung von B2

Die Struktur B2 in $\mathbf{E}||c$ verdient aufgrund ihres außergewöhnlichen Verhaltens eine besondere Beachtung. Peak B für $\mathbf{E}||c$ spaltet bei Verringerung des Sr-Gehalts auf: der höherenergetische Anteil B2 gewinnt spektrales Gewicht und entfernt sich von der führenden Flanke des Spektrums, während der niederenergetische Teil B1 weiterhin dort bleibt und spektrales Gewicht verliert. Wie oben beschrieben, verändert sich die Summe des spektralen Gewichts der beiden Teilpeaks kaum. Die gefitteten Peakformen (Breiten und Asymmetrieparameter) sind für B1 und B2 fast gleich, während die anderen Peaks deutlich andere Formen aufweisen; das könnte auf einen ebenso ähnlichen physikalischen Ursprung von B1 und B2 hindeuten.

Die Relevanz von Korrelationseffekten in $(Ca,Sr,La)_2RuO_4$ wurde bereits in Abschnitt 6.1 dargelegt. Es ist naheliegend, die Aufspaltung von Peak B für $\mathbf{E}||c$ in B1 und B2 durch das Hubbard-Modell zu erklären (siehe Abschnitt 2.1.4), wobei B1 dem unteren Hubbard-Band (LHB) und B2 dem oberen Hubbard-Band (UHB) zuzuordnen wäre. Gestützt wird diese Hypothese durch folgende Argumente (siehe Abschnitte 6.1.2 und 6.1.3): Das Hubbard- U beträgt ca. 1,5 eV; nur die α - und β -Bänder sind

³⁴Die Symmetrierniedrigung von I4/mmm zu Pbc_a bewirkt ein Aufspalten der in Sr_2RuO_4 völlig äquivalenten Sr–O(2)-Bindungen in fünf inäquivalente Ca–O(2)-Bindungen in Ca_2RuO_4 und der Sr–O(1)-Bindungen in vier inäquivalente Ca–O(1)-Bindungen [190].

schmal genug ($W_{\alpha,\beta} \approx 1,4$ eV bei Sr-214), um durch bandverengende Gitterverzerrungen ($W \approx 1$ eV in Ca-214) das kritische U/W -Verhältnis für die Aufspaltung in ein LHB und ein UHB zu erreichen. Für das γ -Band mit $W_\gamma \approx 3,5$ eV ist eine derartige Aufspaltung unplausibel, ebensowenig für die noch breiteren e_g -Bänder. Falls sich der Füllungsgrad des α -Bandes, das in Sr-214 mehr als halbgefüllt ist, bei Ca-Substitution nicht dramatisch ändert, stellt Peak A bereits das UHB des α -Bandes dar,³⁵ so dass an A prinzipiell keine Aufspaltung beobachtet werden kann und demzufolge das weniger als halbgefüllte β -Band die einzige Beobachtungsmöglichkeit für diesen Effekt in NEXAFS bietet. Die Schwellenenergie, die bei metallischen Proben in der Nähe von E_F liegt, befindet sich in der $\mathbf{E}||c$ -Spektrenserie bei 528,8 eV bis 528,9 eV, während sich B2 von ca. 529,9 eV nach 530,3 eV bewegt, d. h. es befindet sich etwa 1 eV bis 1,5 eV oberhalb von E_F .³⁶ Unter der Annahme, dass sich der Schwerpunkt des LHB in der Nähe von E_F befindet, ist die beobachtete Energiedifferenz konsistent mit dem Hubbard- U aus der Literatur (s. o.).

Auch das Verhalten bei La-Substitution fügt sich in die vorgeschlagene Interpretation von B2. Wenn sich die Bänder bei La-Substitution durch die Streckung des Ru–O–Ru-Bindungswinkels wieder verbreitern, wird die Energielücke zwischen dem LHB und dem UHB verringert, was zu mehr unbesetzten Zuständen im LHB führt und daher wie beobachtet die Separation zwischen B1 und B2 sowie das spektrale Gewicht von B2 verringert und das spektrale Gewicht von B1 erhöht.

Der Effekt von Elektronendotierung bei La-Substitution

Die Dotierung von Elektronen durch La-Substitution wird bei den verschiedenen Bändern unterschiedliche Auswirkungen haben:

Das LHB des β -Bandes hat einen unbesetzten Anteil (B1). Wenn das LHB aufgefüllt wird, verringert sich sein spektrales Gewicht, wobei ein Teil davon an das UHB transferiert wird (siehe Abschnitt 2.3). Wenn wie in diesem Fall LHB und UHB noch leicht überlappen, werden gleichzeitig Zustände im LHB und im UHB aufgefüllt und die Effekte auf das spektrale Gewicht des UHB löschen sich teilweise aus. Beobachtet wird keines der beiden Szenarien; vielmehr nimmt das Gewicht des UHB ab und das Gewicht des LHB zu, so als ob Löcher ins LHB dotiert oder, wie oben erklärt, die Bänder verbreitert würden.

Elektronendotierung im γ -Band sollte zu einer Abnahme des spektralen Gewichts von Peak B für $\mathbf{E}||\langle a, b \rangle$ führen, das Gegenteil wird beobachtet.

Wenn die Elektronen in das α -Band dotiert werden, sollte Peak A für $\mathbf{E}||\langle a, b \rangle$ abnehmen, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. D. h. das α -Band scheint die zusätzlichen Elektronen bei La-Substitution aufzunehmen.

³⁵Das könnte auch eine mögliche Erklärung dafür sein, dass die Peaks A und B erheblich weniger als die theoretischen 1,5 eV Bindungsenergiedifferenz plus tetragonaler Kristallfeldaufspaltung voneinander getrennt sind (s. o.).

³⁶Bis auf Ca_2RuO_4 sind alle hier untersuchten Proben bei Raumtemperatur metallisch (siehe Abbildungen 6.2 und 6.3).

Im Wesentlichen verhalten sich das spektrale Gewicht und die Peakpositionen bei La-Substitution analog zur Sr-Substitution, was wie oben durch strukturelle Effekte erklärt werden kann und ein weiterer Hinweis auf die unerwartet hohe Bedeutung struktureller Effekte auch bei La-Substitution ist (s. o.).

Zur Energielücke in Ca_2RuO_4

Da Ca_2RuO_4 ein Isolator ist, erwartet man das Auftreten einer Energielücke an E_F . Der Wert der Energielücke beträgt etwa 0,2 eV (siehe Abschnitt 6.1.3). Tatsächlich erscheint die führende Flanke des $\mathbf{E}||c$ -Spektrums für $x = 0,0$ um ca. 0,2 eV zu höheren Energien verschoben. Aus den folgenden Gründen ist dies dennoch kein Beleg für eine Energielücke:

- (i) In NEXAFS ist die Position von E_F i. a. nicht direkt aus einem Spektrum ersichtlich, sondern muss anderweitig ermittelt werden, z. B. durch Röntgen-Photoemission (XPS). Bei metallischen Proben liegt die führende Flanke immerhin in der Nähe von E_F .
- (ii) Kleinere Variationen der Bindungsenergien sind zwischen verwandten, aber doch leicht unterschiedlichen Substanzen immer möglich, so dass die führende Flanke des Spektrums auch durch Bindungsenergieunterschiede verschoben werden kann.
- (iii) In dem speziellen Spektrum sind alle Peaks zu höheren Energien verschoben (siehe Abbildung 6.12).
- (iv) Der Zuwachs des spektralen Gewichts von Peak A kann durch Ladungsumverteilung oder Bandverengung verursacht sein und ist ebenfalls kein Beleg für das Auftreten einer Energielücke.

Das Bandaufspaltungsmodell

Wichtige Aspekte der Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur, der elektronischen Struktur und dem magnetischen Verhalten von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ werden in dem Bandaufspaltungsmodell von Nakatsuji *et al.* behandelt [170] (siehe auch Abbildung 6.14). Die vorliegenden NEXAFS-Daten erlauben, die Bezüge dieses Modells zur elektronischen Struktur zu testen.

Nakatsuji *et al.* nehmen an, dass für $x = 2,0$ die t_{2g} -artigen Bänder praktisch dreifach entartet und mit insgesamt vier Elektronen gefüllt seien; das entspräche einer gleichmäßigen 2/3-Füllung jeden Bandes (siehe Abbildung 6.14). Diese Annahme erscheint bei Betrachtung von Kristallfeldaufspaltung und Bandbreiten zwar gerechtfertigt, da d_{xz} und d_{yz} ohnehin vollständig entartet sind und da die tetragonale Kristallfeldaufspaltung deutlich kleiner als die Bandbreite der betroffenen Bänder ist,³⁷ sie steht aber im Widerspruch zu genaueren Bandstrukturrechnungen sowie dHvA- und ARPES-Experimenten (siehe Abschnitt 6.1.2).

³⁷In NEXAFS differieren die Positionen von Peak B für $x = 2,0$ in den beiden Polarisationsrichtungen in der Tat nur um 40 meV (s. o.).

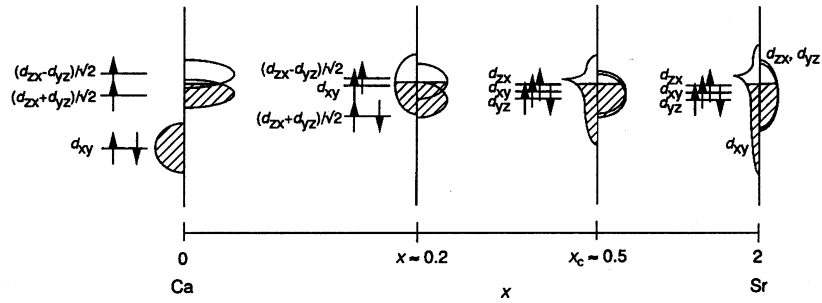


Abbildung 6.14: Modell zur Änderung der Bandbreiten und -positionen und zur Ladungsträgerumverteilung in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ aus Ref. [170].

Ca-Substitution führt zu einer Rotation der Oktaeder und verringert die Bandbreiten, ohne die Symmetrie der Oktaeder zu verändern, so dass auch das Kristallfeldaufspaltungsschema erhalten bleibt. Solange keine Aufspaltung in LHB und UHB vorliegt, führt die Verengung der Bänder zu einer Erhöhung der Zustandsdichte an E_F [170]. Wie oben dargelegt, ist das β -Band aufgespalten und die anderen Bänder zeigen keine eindeutigen Kennzeichen für erhöhte Zustandsdichte an E_F bis auf Peak A für $x = 0,0$. Nach Nakatsuji *et al.* führen die Oktaeder-Rotationen zu einer verstärkten Mischung der d_{xz} - und d_{yz} -Zustände, so dass der eindimensionale Charakter und das „nesting“ der α - und β -Bänder abgeschwächt werde [170]. Diese Behauptung steht ebenfalls im Widerspruch zu Bandstrukturechnungen und dHvA- und ARPES-Experimenten, die zeigen, dass auch für $x = 2,0$ die Kreuzung der d_{xz} - und d_{yz} -artigen Bänder vermieden wird und die α - und β -Bänder zylinderartige (d. h. zweidimensionale) Fermi-Flächen bilden. Auch die Isotropie der NEXAFS-Spektren in der (a, b) -Ebene und die Möglichkeit, Peak B für $\mathbf{E}||c$ in streifendem Einfall aus jeder beliebigen Orientierung der (a, b) -Ebene heraus zu messen, zeigen, dass die α - und β -Bänder für jeden Substitutionsgrad zweidimensional sind. Zur Entwicklung des Fermi-Flächen-Nestings mit x können mit NEXAFS keine Aussagen gemacht werden, hier wären dHvA- oder ARPES-Messungen nötig.

Die Verzerrungen in der magnetisch korrelierten Tieftemperaturphase zwischen $x = 0,5$ und $x = 0,2$ (siehe Abbildung 6.2) heben die Entartung der d_{xz} - und d_{yz} -Zustände auf, wobei gemäß Nakatsuji *et al.* das d_{yz} -Band verbreitert und energetisch angehoben und das d_{xz} -Band schmaler und abgesenkt werde [170],³⁸ das d_{xy} -Band verenge sich ebenfalls, bleibe aber mit dem d_{yz} -Band praktisch entartet [170] (siehe Abbildung 6.14): das d_{xz} -Band werde dadurch vollständig und die d_{yz} - und d_{xy} -Bänder würden jeweils zur

³⁸In Ref. [170] und Abbildung 6.14 werden bei orthorhombischer Kristallstruktur die t_{2g} -Orbitale entsprechend der neuen Kristallsymmetrie undefiniert und durch Linearkombinationen der t_{2g} -Orbitale der tetragonalen Kristallstruktur, die in die Bindungsrichtungen zeigen, ausgedrückt. In dieser Arbeit wird durchgängig die lokale Betrachtung entlang der Bindungsrichtungen verwendet. Die tetragonalen d_{xz} - bzw. d_{yz} -Orbitale entsprechen in der orthorhombischen Notation der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen Kombination $(d_{xz} \pm d_{yz})/\sqrt{2}$.

Hälfte gefüllt [170]. Die NEXAFS-Messungen können im Fall von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ nicht zwischen d_{xz} - und d_{yz} -artigen Beiträgen unterscheiden (siehe Tabelle 6.2); ferner sind die Messungen bei Raumtemperatur und damit nicht in der verzerrten Phase durchgeführt worden. Die Oktaederverkippungen, die die Kristallstruktur verzerren und die Entartungen aufheben, sind aber bei Abkühlung und bei Erhöhung des Ca-Gehalts äquivalent (siehe Abschnitt 6.1.3). Bei hoher Ca-Konzentration wird reduziertes spektrales Gewicht für B1 und erhöhtes Gewicht für A festgestellt; das erhöhte spektrale Gewicht von A würde mit dem Modell aus Ref. [170] übereinstimmen, wenn das α -Band überwiegend d_{yz} -Charakter hätte (was jedoch, wie oben erläutert, nicht zutreffen kann). Das reduzierte spektrale Gewicht von B1 ist mit erhöhtem Gewicht an B2 verbunden (s. o.), so dass auch hier keine Übereinstimmung mit Ref. [170] gefunden werden kann, selbst wenn das β -Band dominanten d_{xz} -Charakter hätte. Weiterhin nimmt Peak B ab, er müsste aber bei Verringerung der Bandbreite und Transfer von Elektronen vom γ - ins β -Band zunehmen; ein Elektronentransfer vom γ - ins β -Band wurde bereits ausgeschlossen (s. o.). Die Beobachtungen passen etwas besser zu dem Vorschlag der Bandpositionen für $x = 0,0$, der in Abbildung 6.14 aber etwas zu übertrieben dargestellt ist.

Offenbar zeigt das Modell von Nakatsuji *et al.* [170] nur wenige Aspekte, die mit den NEXAFS-Befunden konsistent sind, aber viele Aspekte, die zu Widersprüchen führen; insbesondere ist das Modell mit Bandstrukturechnungen, dHvA- und ARPES-Experimenten inkompatibel. Eine Schlussfolgerung des Bandaufspaltungsmodells, nämlich die Stabilisierung der antiferromagnetischen Ordnung für $x \leq 0,5$ [170], kann auch aus den Befunden von NEXAFS zur Aufspaltung des β -Bandes in LHB und UHB gezogen werden.

6.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurde eine detaillierte Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur an $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ -Einkristallen mittels polarisationsabhängiger NEXAFS-Spektroskopie bei Raumtemperatur durchgeführt; der Schwerpunkt der Studie lag auf der Sr-Substitution.

Dabei konnten die folgenden wesentlichen Erkenntnisse gewonnen werden:

- (i) Die bereits aus der Literatur bekannten NEXAFS-Spektren von Sr_2RuO_4 ändern sich bei Erhöhung des Ca-Gehalts hauptsächlich bezüglich der Positionen und des spektralen Gewichts einzelner Strukturen, die mit manchmal erstaunlicher Genauigkeit die Änderungen in der Kristallstruktur widerspiegeln.
- (ii) Eine bemerkenswerte Änderung ist die Aufspaltung eines Peaks an E_F mit zunehmendem Ca-Gehalt. Diese Beobachtung kann sehr gut durch das Hubbard-Modell erklärt werden. Da das zugehörige Band weniger als halbgefüllt ist, sind sowohl das untere als auch das obere Hubbard-Band in NEXAFS sichtbar. Diese Bandaufspaltung zeigt, dass Korrelationseffekte in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ eine wichtige Rolle spielen, und führt

vor Augen, wie sie mit abnehmendem Sr-Gehalt durch Verringerung der Bandbreiten eine immer größere Bedeutung erlangen.

(iii) Es ist möglich, die drei NEXAFS-Strukturen an E_F den α -, β - und γ -Bändern zuzuordnen, so dass eine Verbindung zwischen NEXAFS- und (AR)UPS-Experimenten entsteht und der Vergleich mit theoretischen Vorhersagen erleichtert wird.

(iv) Die Änderungen des spektralen Gewichts der beobachteten Peaks sind wie erwartet in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs am stärksten. Die Änderung von Bandbreiten und Hybridisierungsstärken sowie die Umverteilung von Ladungsträgern zwischen den einzelnen Bändern an E_F als Konsequenz aus den Einflüssen der Sr-Substitution auf die Kristallstruktur können die meisten der beobachteten Effekte zufriedenstellend erklären.

(v) Die La-Konzentration im untersuchten $\text{Ca}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{RuO}_4$ ist noch zu gering, als dass sich die Auswirkungen der Elektronendotierung sicher feststellen ließen; die Spektren lassen es als plausibel erscheinen, dass die Elektronen bevorzugt in das α -Band dotiert werden. Daneben verläuft die Entwicklung der Positionen und des spektralen Gewichts der beobachteten Strukturen bei La-Substitution analog zu Sr-Substitution; daraus kann der Schluss gezogen werden, dass bei La-Substitution die strukturellen Auswirkungen über die Effekte der Elektronendotierung dominieren.

(vi) Die Metall-Isolator-Übergänge in beiden Substitutionsserien führen zwar zu keinen dramatischen Änderungen in den NEXAFS-Spektren, immerhin weichen die Spektren des Mott-Isolators Ca_2RuO_4 von den Spektren der metallischen Proben deutlicher ab, als die Spektren der metallischen Proben untereinander.

Für ein weitergehendes Verständnis der Metall-Isolator-Übergänge und der strukturellen Einflüsse auf die elektronische Struktur in $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ werden folgende Untersuchungen für die Zukunft vorgeschlagen:

(i) Untersuchung von höheren La-Konzentrationen, um die Effekte der Elektronendotierung besser erkennen zu können.

(ii) Temperaturabhängige Messungen bis hin zu sehr tiefen Temperaturen für Sr-Konzentrationen zwischen $x = 0,5$ und $x = 0,2$, um den Einfluss der Oktaederverkippungen im Gebiet II des Phasendiagramms (siehe Abbildung 6.2) genauer studieren zu können.

(iii) Temperaturabhängige Messungen im Bereich I ($0,2 > x_{\text{Sr}} > 0$) des Phasendiagramms und ebenso für La-Substitution, um den Metall-Isolator-Übergang nicht nur als Funktion der Konzentration, sondern auch als Funktion der Temperatur zu studieren. Damit könnte man die per Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen gefundene Äquivalenz zwischen Dotierung und Temperatur für den Metall-Isolator-Übergang aus der Sichtweise der Elektronenspektroskopie klären. Falls die Einkristalle bei den strukturellen Phasenübergängen erster Ordnung zerspringen, kann man unter Informationsverlust notfalls auch an polykristallinen Proben messen.

(iv) Alle bereits durchgeführten und vorgeschlagenen NEXAFS-Experimente benötigen eine Ergänzung durch Photoemissionsexperimente, um auch den besetzten Teil der Zustandsdichte zu erfassen.

(v) Ebenfalls sehr wichtig wären Experimente mit winkelaufgelöster Photoemission, um zu sehen, wie sich die von Sr_2RuO_4 gut bekannten Banddispersionen und Fermiflächen bei zunehmendem Ca-Gehalt zum Isolator Ca_2RuO_4 (bei dem die Banddispersionen fehlen [153]) hin entwickeln.

Weitere wertvolle Ergänzungen zum Verständnis des Mott-Hubbard-artigen Metall-Isolator-Übergangs in den 214-Ruthenaten könnte eine Untersuchung des verwandten System $Sr_2Ru_{1-z}Fe_zO_4$ (siehe Abschnitt 6.1.2) liefern. Ebenfalls erscheint eine Untersuchung der elektronischen Struktur des Systems $Sr_2Ru_{1-z}Ir_zO_4$ interessant, um zu sehen, wie sie sich beim Übergang zum Ferromagnetismus verhält.

Kapitel 7

$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$

7.1 Einführung

7.1.1 Allgemeines

Vanadyl-Pyrophosphat $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, abgekürzt als VOPO, ist in zwei verschiedenen Feldern der Naturwissenschaften von großem Interesse:

(i) In der technischen Chemie dient es als Katalysatormaterial zur Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäure-Anhydrid, siehe z. B. Ref. [203]. Viele Untersuchungen konzentrieren sich darauf, die für die Katalysewirkung wichtigen Eigenschaften von VOPO und den Reaktionsmechanismus zu verstehen: so wird z. B. vermutet, dass das normalerweise tetravalente Vanadium an der Oberfläche als V^{5+} auftritt [204, 205] oder dass Defekte in der Kristallstruktur von Bedeutung sind [206].

(ii) In der physikalischen Grundlagenforschung ist VOPO ein Modellsystem zur Erforschung von niedrigdimensionalen Spin-1/2-Systemen. Das tetravalente Vanadium hat ein einzelnes *3d*-Elektron, das über antiferromagnetische Superaustausch-Wechselwirkung mit seinen Nachbarn koppelt. Die Kristallstruktur von VOPO ist sehr kompliziert (siehe Abschnitt 7.1.2), so dass die relevanten Super-Austauschpfade nicht *a priori* klar sind. Über mehrere Jahre gab es eine lebhafte Debatte, ob VOPO eine Spin-Leiter oder eine alternierende Spin-Kette ist (siehe Abschnitt 7.1.3).

Zunächst soll ein kurzer Überblick über die Kristallstruktur und die Literatur zu VOPO, die im Wesentlichen dessen magnetische Eigenschaften behandelt, gegeben werden. Danach wird besprochen, inwiefern eine Untersuchung der elektronischen Struktur zur Klärung noch offener Fragen beitragen kann. Die NEXAFS-Untersuchungen an VOPO werden in den darauf folgenden Abschnitten 7.2 und 7.3 vorgestellt und besonders im Hinblick auf ihre Bedeutung für die magnetischen Eigenschaften diskutiert.

7.1.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von VOPO ist kompliziert, da die Einheitszelle aufgrund einer leichten Gitterverzerrung sehr groß ist. In Abbildung 7.1 sind die wesentlichen Bau-

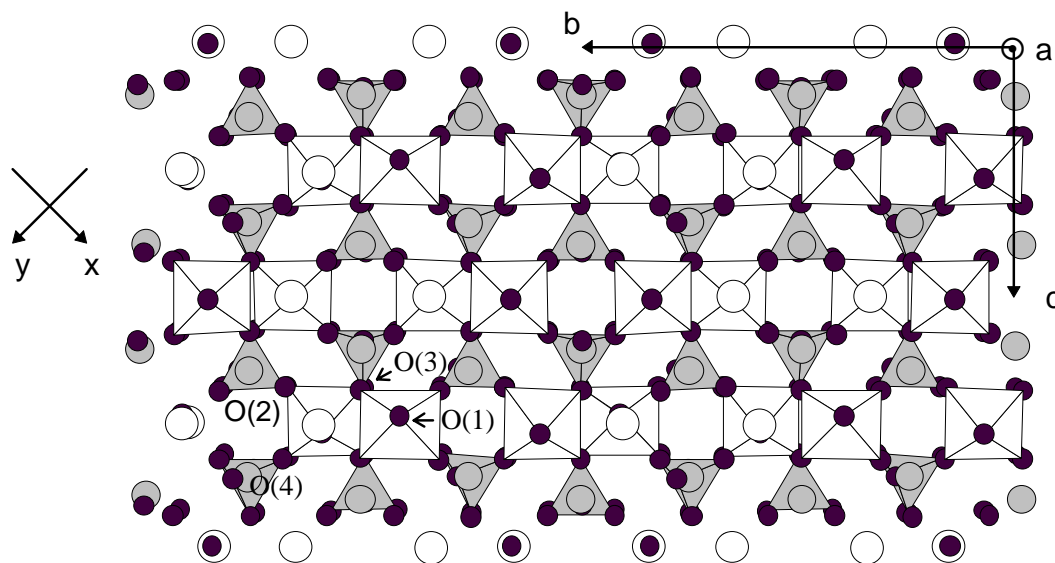


Abbildung 7.1: Kristallstruktur von VOPO nach Ref. [208]; Blickrichtung entlang der a -Achse. Die Atomsorten sind durch Grauwerte gekennzeichnet: Sauerstoff (schwarz), Phosphor (grau), Vanadium (weiß). Einige Koordinationspolyeder sind ebenfalls eingezeichnet: man erkennt Paare von kantenverbundenen VO_6 -Oktaedern (weiß), die durch PO_4 -Tetraeder (grau) zu einem Netzwerk verknüpft sind. Senkrecht zur Bildebene, also entlang a , sind die gezeichneten Lagen gewissermaßen aufeinandergestapelt. Es sind vier Einheitszellen zusammen mit der Lage der Kristallachsen b und c dargestellt. Für spätere Diskussionen in Abschnitt 7.3 sind sowohl das lokale Koordinatensystem x und y für die V–O-Bindungen als auch die vier inäquivalenten Sauerstoffplätze der vereinfachten Kristallstruktur (siehe Text) eingezeichnet. (Aus Ref. [211])

steine, aus denen VOPO zusammengesetzt ist, hervorgehoben: stark verzerrte VO_6 -Oktaeder,¹ die paarweise in der (100)-Ebene auftreten und durch PO_4 -Tetraeder miteinander vernetzt sind. Die (100)-Ebenen sind (grob betrachtet) aufeinander gestapelt, so dass die VO_6 -Oktaeder-Paare eine zweibeinige Leiter entlang der a -Achse zu bilden scheinen; je zwei PO_4 -Tetraeder haben eine Spitze gemeinsam, so dass sie eigentlich als P_2O_7 -Doppeltetraeder (Pyrophosphatgruppen) gesehen werden müssen. Eine frühe, wenn auch grobe Analyse der Kristallstruktur mit Röntgendiffraktion wurde von Gorbunova *et al.* [207] durchgeführt (Resultat: orthorhombisch); die meistzitierte Strukturanalyse mit Einkristall-Röntgendiffraktion stammt von Nguyen *et al.* [208]. Demzufolge ist VOPO monoklin, bei einer etwas gröberen Betrachtungsweise kann es aber in sehr guter Näherung als orthorhombisch angesehen werden; die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Die Einheitszelle enthält, verursacht durch viele leicht unterschiedliche Verzerrungen der Bausteine, acht Formeleinheiten.

¹Aufgrund der stark unterschiedlichen V–O-Bindungslängen zu den Oktaederspitzen wird gelegentlich auch von VO_5 -Pyramiden gesprochen.

Tabelle 7.1: Daten zur Kristallstruktur von VOPO nach Ref. [208] (mittlere Spalte) und nach Ref. [209] (rechte Spalte). Z bedeutet die Zahl von Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Raumgruppe	$P2_1$	$Pca2_1$
a [Å]	7,7276	7,73808
b [Å]	16,5885	16,5895
c [Å]	9,5796	9,58698
β	89,975°	90°
Z	8	8

In jüngster Zeit wurde mit Elektronen-, Röntgen- und Neutronendiffraktion an polykristallinem Material gezeigt, dass VOPO auch eine einfachere orthorhombische Phase bilden kann [209] (siehe Tabelle 7.1).

In einer groben Betrachtungsweise können die jeweils acht inäquivalenten Vanadium- und Phosphor-Plätze als gleichwertig gesehen werden, die 36 unterschiedlichen Sauerstoff-Plätze können in vier Gruppen eingeteilt werden (siehe dazu auch Referenzen [210, 211] und Abbildung 7.1):

- (i) O(1) bezeichnet die Apexplätze der VO_6 -Oktaeder mit zwei Vanadium-Nachbarn, wobei diese hier nach ihrer kurzen bzw. langen Bindung zum zentralen Vanadiumatom als O(1a) bzw. O(1b) unterschieden werden (siehe Tabelle 7.2);
- (ii) O(2) bezeichnet diejenigen Sauerstoffatome in der Basalebene, die an den Ecken der Oktaeder-Paare sitzen und je ein Vanadium- und ein Phosphoratom als nächste Nachbarn besitzen;
- (iii) O(3) bezeichnet diejenigen Sauerstoffatome in der Basalebene, die je zwei VO_6 -Oktaeder miteinander verbinden und daher zwei Vanadium- und ein Phosphoratom als nächste Nachbarn haben; schließlich sind
- (iv) O(4) die Sauerstoffatome, die an den gemeinsamen Spitzen je zweier PO_4 -Tetraeder in den P_2O_7 -Gruppen sitzen.

Die in dieser groben Betrachtung für die vier Gruppen von V–O-Bindungen gemittelten Bindungslängen aus Ref. [208] sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Die Züchtung großer VOPO-Einkristalle (bis zu $10 \cdot 5 \cdot 3 \text{ mm}^3$) ist erstmals mit einer Kombination aus Czochralski- und Kyropoulos-Technik gelungen [212]. (Die Kristalle werden dabei aus einer Schmelze gezogen, die gleichzeitig abgekühlt wird.) Über die Zusammensetzung der Atmosphäre während der Kristallzucht kann der Sauerstoffgehalt und damit die Valenz des Vanadiums in gewissen Grenzen eingestellt werden (zwischen $V^{4,1+}$ und $V^{4,4+}$) [212]; eine Reduktion in die Nähe von V^{4+} durch anschließendes Tempern der Kristalle unter definierten Bedingungen ist möglich; die Kristallstruktur ändert sich dabei nicht [212]. VOPO-Kristalle sind dunkelgrün [212]. Bei Raumtem-

Tabelle 7.2: Aus den in Ref. [208] angegebenen Bindungslängen gemittelte Werte für die charakteristischen Bindungen der VO_6 -Oktaeder.

Bindung	mittlere Länge [Å]
V–O(1a)	1,6
V–O(1b)	2,3
V–O(2)	1,94
V–O(3)	2,07

peratur ist VOPO ein Isolator mit $\rho \geq 10^{14} \Omega\text{cm}$, das Leitfähigkeitsverhalten ist das eines lochdotierten Halbleiters [203].

7.1.3 Magnetische Eigenschaften von VOPO

Niedrigdimensionale Spin-1/2-Systeme

Niedrigdimensionale Spin-1/2-Systeme sind von vielfältigem Interesse in der Physik. Es lassen sich einfache Modelle entwickeln, z. B. die antiferromagnetische Heisenberg-Kette, für die das magnetische Verhalten berechnet werden kann; eine Realisierung solcher Systeme und die Überprüfung der Vorhersagen im Experiment ist ebenso wichtig.

Spin-*Ketten* sind eindimensionale Systeme, die sehr häufig besondere, von zwei- und dreidimensionalen Systemen abweichende Eigenschaften aufweisen. So sind alternierende Spin-1/2-Heisenberg-Ketten, beschrieben durch den Hamilton-Operator [213]

$$H = 2J \sum_{i=1}^N \left\{ (1 + \delta(-1)^i) \vec{S}_i \vec{S}_{i+1} \right\}, \quad (7.1)$$

besonders in Bezug auf Spin-Peierls-Systeme interessant, bei denen die Kette oberhalb der Peierls-Temperatur uniform ist ($\delta = 0$) und unterhalb der Peierls-Temperatur eine Gitterverzerrung aufweist, so dass die Spins dimerisieren [214]. Alternierende Spin-1/2-Ketten weisen eine Energielücke in den Elementaranregungen des Spin-Systems („spin gap“) auf [215]. Bisher wurden etwa 20 Realisierungen von alternierenden Spin-Ketten gefunden, die meisten davon enthalten Cu^{2+} [214].

Die zweidimensionalen antiferromagnetischen Spin-1/2-*Ebenen* sind besonders durch die Hochtemperatur-Supraleiter interessant geworden, bei denen eine Dotierung der CuO_2 -Ebenen mit Löchern zu Ladungsträgerdelokalisierung, zu metallischen Eigenschaften und zu Paarbildung und Supraleitung führt [216, 217].

Der Übergang von den eindimensionalen Ketten zu den zweidimensionalen Ebenen geschieht über die Spin-1/2-*Leitern*, bei denen mehrere Ketten parallel verlaufen (Holme oder Beine der Leiter), diese sind über senkrecht zu den Ketten orientierte Superaustauschpfade (Sprossen) miteinander gekoppelt. Der Hamilton-Operator für eine zweibeinige Leiter lautet [216]:

$$H = J_{\parallel} \sum_{\text{Holme}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_{\perp} \sum_{\text{Sprossen}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (7.2)$$

Alternativ kann eine zweibeinige Leiter auch als ein System von Spin-Singulett auf den Sprossen, die entlang der Holme antiferromagnetisch korreliert sind, aufgefasst werden [217]. Die physikalischen Eigenschaften von solchen Leiter-Systemen hängen stark von der Zahl der Holme ab; bei einer geraden Anzahl von Holmen liegt ein Spin-Flüssigkeits-Grundzustand vor, für den ein „spin gap“ auftritt; bei einer ungeraden Anzahl von Holmen ist das Verhalten demjenigen einer einzelnen Kette sehr ähnlich

und es gibt Elementaranregungen ohne Energielücke [217]. Für den Fall einer symmetrischen Leiter, d. h. bei gleichen Austauschintegralen entlang der Holme und entlang der Sprossen ($J_{\parallel} = J_{\perp} = J$), ist das „spin gap“ gegeben durch $\Delta \approx 0,5 J$ [217]. Je größer die Anzahl der Holme in der Leiter, desto kleiner ist das „spin gap“; die Ebene hat keines mehr [217]. Bei einer geraden Anzahl von Holmen wird vorausgesagt, dass dotierte Löcher d -Wellen-Paarbildung und eventuell Supraleitung zeigen,² während in dotierten Ketten das Verhalten einer Luttinger-Flüssigkeit erwartet wird [217].

Ist VOPO eine Spinleiter oder eine Spinkette?

Aufgrund der Kristallstruktur wurde lange Zeit angenommen, dass VOPO eine Realisierung einer zweibeinigen antiferromagnetischen Spin-1/2-Leiter sei, bei der die VO_6 -Oktaeder-Paare die Sprossen bilden und durch die Stapelung entlang der a -Achse die Leiter entsteht. Unterstützung erfuhr diese Auffassung im Wesentlichen durch Messungen der Suszeptibilität und durch inelastische Neutronenstreuung an polykristallinen Proben. Fits an die gemessene Suszeptibilität im Rahmen des Modells einer zweibeinigen Leiter ergeben eine (nahezu) symmetrische Leiter ($J_{\parallel} = J_{\perp} \approx 7,8 \text{ meV}$) [219, 220]; das „spin gap“ beträgt etwa $3,7 \text{ meV}$ [216], was mit den theoretischen Vorhersagen von $3,9 \text{ meV}$ konsistent ist [216, 221]. Die mit ^{31}P -NMR an polykristallinen Proben untersuchte Hochtemperatur-Spin-Dynamik³ zeigt im Wesentlichen eindimensionale Spin-Diffusion entlang der Holme [220].

Nichts davon ist jedoch ein wirklicher Nachweis dafür, dass VOPO eine zweibeinige symmetrische Spin-1/2-Leiter ist. Die Suszeptibilität lässt sich ebenso gut mit den Vorhersagen für eine alternierende Spin-1/2-Kette fitten [214]. Und bei der inelastischen Neutronenstreuung an polykristallinen Proben beobachtet man eine mit dem Modell der Leiter inkompatible erhöhte Streurate bei einem Impulsübertrag von $Q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ [216, 219] sowie neben der üblichen diskreten magnetischen Anregung bei $3,5 \text{ meV}$ eine zweite diskrete Anregung bei 6 meV [219]. Mit ^{31}P -NMR wurde gezeigt, dass das „spin gap“ nicht konstant ist, sondern vom Wellenvektor der Anregung abhängt; der Abfall der Größe $1/(T_1TK)$ unterhalb 100 K stimmt jedoch nicht mit den Erwartungen einer Divergenz mit $1/\sqrt{T}$ für eine Spin-Leiter überein [222]. Da die Messungen statischer magnetischer Eigenschaften, z. B. der Suszeptibilität, nur schwer zwischen alternierender Kette und Leiter unterscheiden können und da Pulvermessungen schwierig zu interpretieren sind, haben Garrett *et al.* die Spin-Dynamik an einer Matrix aus 200 orientierten kleinen Einkristallen⁴ mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht und dabei eine starke antiferromagnetische Magnonendispersion entlang b , eine schwache ferromagnetische Dispersion entlang a und keine Dispersion entlang c gefunden [223]. Erklärt wird der Befund damit, dass VOPO keine Leiter, sondern eine

²In dem zweibeinigen Leitersystem $\text{Ca}_{1,3,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41,8}$ wird unter Druck tatsächlich Supraleitung gefunden [218].

³Eine Temperatur soll hier als hoch bezeichnet werden, wenn $k_B T \gg \Delta$ gilt.

⁴Die Züchtung großer VOPO-Einkristalle war zum Zeitpunkt der Untersuchungen von Garrett *et al.* noch nicht gelungen.

antiferromagnetische alternierende Kette entlang der b -Achse mit schwachen ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten entlang der a -Achse darstellt [223]. Dieses Modell erklärt ebenfalls das gefundene „spin gap“ und ist mit der Kristallstruktur kompatibel, wenn die PO_4 -Gruppen den Superaustauschpfad für die Spin-Dimere auf den VO_6 -Oktaeder-Paaren bilden. Naiv erwartet man, dass der Superaustauschpfad über die PO_4 -Tetraeder nur sehr schwach ist; seine Relevanz wird aber sowohl durch die Betrachtung der Topologie, die zur Annahme von kohärenten Molekülorbitalen führt [224], als auch durch Untersuchung von schichtartigen Vanadyl-Phosphonaten [225, 226] und besonders durch inelastische Neutronenstreuung an $VODPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, einer Ausgangssubstanz zur Herstellung von VOPO, bestätigt [227]. Im letzteren Fall war der V–O–P–O–V-Austauschpfad sogar stärker als der V–O–V-Austauschpfad [227]. Die an Einkristallen gemessene Suszeptibilität ist konsistent mit Pulvermessungen und kann mit dem Modell der alternierenden Kette gefittet werden ($J = 4,4$ meV und $\delta = 0,2$), weist allerdings deutlich weniger Effekte durch Kettenenden auf, die zu einem steilen Wiederanstieg der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen führen würden [213, 223, 228]. Messungen der elastischen Konstanten unterhalb von 300 K zeigen keinen Phasenübergang an, der die Spin-Dimerisierung erzwingen könnte [213]. Auch ESR-Messungen des g -Faktors an einkristallinen Proben ($g_a = 1,937$ und $g_b = g_c = 1,984$) lassen sich im Modell der alternierenden Kette verstehen und sind konsistent mit Messungen an polykristallinen Proben ($g^{\parallel} = 1,94$ und $g^{\perp} = 1,98$) [213, 228].

Erweiterungen des Kettenmodells für VOPO

Nachdem die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften das Bild der alternierenden Spinkette gefestigt haben, wurde es in den letzten Jahren weiter verfeinert.

Die Ketten weisen nur eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Spins auf, es kommt zu keiner langreichweitigen Ordnung oberhalb von 1,3 K [214]; der unmagnetische Singulett-Grundzustand [209, 220] wird auch theoretisch vorhergesagt [215].

Die in der Neutronenstreuung gefundene zweite diskrete Anregung bei 6 meV (etwas geringer als das doppelte „spin gap“) kann im Bild der alternierenden Kette als gebundener Zwei-Magnonen-Triplett-Zustand interpretiert werden [215, 229]. Die Befunde in den Suszeptibilitäts- und ESR-Messungen, ebenso wie die mit inelastischer Neutronenstreuung gefundene Ein-Magnonen-Dispersion können in einem Modell alternierender antiferromagnetischer Ketten entlang b mit Kopplung entlang a , erklärt werden, wobei Frustration auftritt [229]. Auch ein geringfügig verschiedener Ansatz zur Beschreibung der Kopplung kommt zu ähnlichen theoretischen Vorhersagen der experimentellen Resultate [230].

7.1.4 Motivation der NEXAFS-Messungen

Die Diskussion, ob es sich bei VOPO um eine antiferromagnetische Spin-1/2-Leiter oder um eine alternierende Spin-1/2-Heisenberg-Kette handelt, ist in der letzten Zeit

für die Kette entschieden worden; das wesentliche Experiment war die von Garrett *et al.* an einer Matrix aus orientierten kleinen Einkristallen durchgeführte inelastische Neutronenstreuung (siehe Abschnitt 7.1.3).

Die *magnetischen* Eigenschaften von VOPO wie Suszeptibilität, Magnetisierung, g -Faktoren, magnetische Elementaranregungen usw. sind bereits sehr gründlich sowohl im Experiment als auch in der Theorie untersucht worden (siehe Abschnitt 7.1.3). Zur *elektronischen* Struktur hingegen, die die magnetischen Eigenschaften zumindest stark beeinflusst, wenn nicht gar diesen zugrunde liegt, liegen bis jetzt kaum Untersuchungen vor: im Wesentlichen handelt es sich dabei um eine EELS-Messung [210]; dazu kommen einige XPS-Untersuchungen, die sich aber auf chemische Fragestellungen konzentrieren (wie Oxidationszustand und Phosphor-Vanadium-Verhältnis an der Oberfläche, *In-situ*-Analyse unter Reaktionsbedingungen) und nur wenige direkte Informationen zur elektronischen Struktur (des Volumens) enthalten.

Photoemissionsmessungen zur Erforschung der besetzten elektronischen Struktur werden bei VOPO problematisch, da es als Isolator Aufladungseffekte verursachen wird. Für NEXAFS-Messungen in Fluoreszenzdetektion hingegen spielen Aufladungseffekte keine Rolle, da sie die austretenden Photonen nicht beeinflussen. Deshalb soll hier nur die unbesetzte elektronische Struktur von VOPO mittels polarisationsabhängiger NEXAFS-Spektroskopie so detailliert wie möglich untersucht werden. Bei der Auswertung müssen technische Schwierigkeiten überwunden werden, wozu bereits in Abschnitt 3.3.3 theoretische Vorarbeit geleistet wurde. In der Diskussion stellt sich die Frage, inwieweit aus den Erkenntnissen über die elektronische Struktur Aussagen über das magnetische Verhalten gemacht werden können; insbesondere soll dies ein von magnetischen Messungen unabhängiger Test sein, ob das Modell der Spin-Kette dem der Spin-Leiter vorzuziehen ist.

Das oben erwähnte EELS-Experiment wurde in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit relativ grober Energieauflösung von 0,5 eV an einer polykristallinen Probe durchgeführt; die Probe wurde wie VOPO-Katalysatormaterial angefertigt [210] und weist daher nur eine geringe kristalline Qualität auf [231]. Die EELS-Spektren zeigen an der $V-2p$ -Kante große Ähnlichkeiten mit EELS-Spektren von Vanadiumoxiden (besonders V_2O_3) [210]; an der $O-1s$ -Kante treten einige Differenzen auf, die von den Autoren auf die gegenüber reinen Vanadiumoxiden zusätzlich vorhandenen P–O-Bindungen, die die V–O-Hybridisierung abschwächen könnten, zurückgeführt werden [210]. Da Hochenergie-EELS- und NEXAFS-Spektren im Wesentlichen den gleichen Informationsgehalt haben [36], werden die EELS-Daten aus Ref. [210] in Abschnitt 7.2.2 direkt mit den NEXAFS-Daten dieser Arbeit verglichen.

7.2 NEXAFS-Ergebnisse

7.2.1 Die Spektren

Experimentelles

Die NEXAFS-Messungen wurden an einem VOPO-Einkristall aus der Arbeitsgruppe von Prof. Aßmus (Universität Frankfurt am Main) [212, 232] durchgeführt. Der Kristall hatte Kantenlängen von 2 bis 3 mm; durch Orientierung mittels Laue-Diffraktion und anschließendes orientiertes Polieren wurden eine (100)- und eine (001)-Fläche herausgearbeitet [232], wodurch es möglich wurde, alle wesentlichen polarisationsabhängigen Spektren mit senkrechtem Strahlungseinfall zu messen. Die (100)- und (001)-Flächen wurden kurz vor den Messungen mit dem Diamantmesser eines Ultramikrotoms geschnitten (siehe Abschnitt 3.2.6), um glatte und saubere Oberflächen zu gewährleisten.

Die Messungen wurden während zwei Strahlzeiten durchgeführt und weisen eine gute Reproduzierbarkeit auf.⁵ Alle Spektren wurden simultan in FY und TEY (siehe Abschnitt 3.2.4) aufgenommen. Die TEY-Spektren sind aus mehreren Gründen mit großer Vorsicht zu betrachten: (i) VOPO spaltet praktisch nicht und Feilen ist für polarisationsabhängige Messungen an definierten kristallographischen Flächen nicht geeignet, so dass keine *In-situ*-Präparation für den oberflächenempfindlichen TEY möglich ist. (ii) VOPO ist ein Isolator, was zu Aufladungseffekten führt, die bei TEY stören. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen können die TEY-Spektren dennoch eine wertvolle Ergänzung zu den verlässlicheren FY-Spektren sein, die ihrerseits an der V-2*p*-Kante durch starke Selbstabsorptionseffekte verzerrt werden.

Alle im Folgenden gezeigten Spektren sind bezüglich der einfallenden Strahlintensität und in ihrer energetischen Lage korrigiert und bei 595 eV normiert.

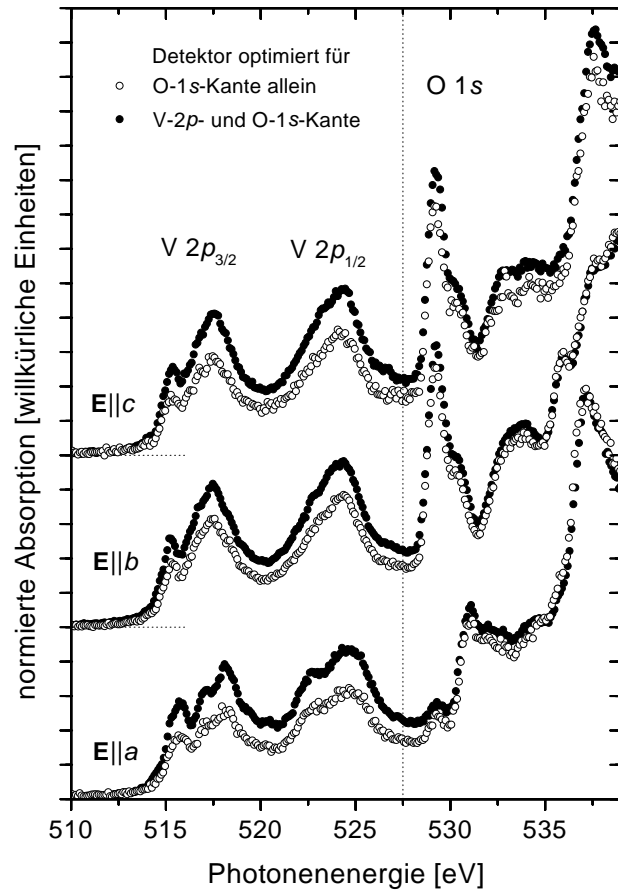
Rohdaten

In Abbildung 7.2 werden zwei Serien von V-2*p*-/ O-1*s*-Spektren für $\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$ miteinander verglichen: bei einer Serie war das Energiefenster des Detektors für O-1*s*-Spektren eingestellt, bei der anderen Serie wurde der Mittelpunkt des Fensters zu geringeren Energien verschoben, um den gleichzeitigen Nachweis der V-2*p*- und O-1*s*-Fluoreszenzphotonen zu optimieren. Von der Optimierung profitiert besonders die Intensität der V-2*p*-Spektren.

Zusätzlich zu den Spektren für $\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$ wurden noch weitere Spektren aufgenommen: (a) mit \mathbf{E} entlang der Winkelhalbierenden zwischen b und c in der (100)-Ebene, das Spektrum ist identisch mit dem Mittelwert der Spektren für $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$; (b) unter 45° und 60° Einfallwinkel zwischen c und a , woraus Spektren für

⁵Es wurde mit demselben Fluoreszenzdetektor, aber einmal an der ersten und einmal an der zweiten Probenposition gemessen (siehe Abschnitt 3.2.3). Der zeitliche Abstand betrug ein halbes Jahr, währenddessen lag der Kristall an Luft und wurde lediglich vor der zweiten Strahlzeit noch einmal frisch geschnitten.

Abbildung 7.2: Normierte V-2p-/O-1s-NEXAFS-Spektren von VOPO. Eine Optimierung des Energiefens-ters am Fluoreszenzdetektor von rei-ner O-1s- zu kombinierter V-2p-/ O-1s-Detektion kommt besonders der Intensität der V-2p-Kante zugute, während die Änderungen an der O-1s-Kante nur gering sind.



$\mathbf{E}||a$ extrapoliert werden können, die gut mit dem direkt gemessenen $\mathbf{E}||a$ -Spektrum übereinstimmen.

In Abbildung 7.3 werden die FY-Spektren, die mit optimierten Detektoreinstellungen aufgenommen wurden, mit ausgewählten TEY-Spektren verglichen. Die Auswahl ist aufgrund der Aufladungseffekte nötig, die sich in mangelnder Reproduzierbarkeit der TEY-Spektren niederschlägt: die Strukturen der Spektren sind immer gleich, aber die Intensitäten variieren von Fall zu Fall, selbst in Spektren, die direkt hintereinander aufgenommen wurden. Vergleichbare Effekte treten bei NiO, das einen erheblich geringeren spezifischen Widerstand als VOPO hat, bei tiefen Temperaturen auf, wo sie eindeutig auf Aufladungseffekte zurückgeführt werden können [233]. Die Auswahl wird wie folgt getroffen: da immer zwei Spektren für eine Orientierung hintereinander aufgenommen wurden, wird das jeweils zweite dieser Spektren verwendet unter der Annahme, dass es nach Einstellung einer Art Gleichgewichtszustand etwas gleichmäßiger gestört wurde als das erste.

Es fällt sofort auf, dass die TEY-Spektren im Vergleich mit den (unkorrigierten) FY-Spektren erheblich höhere Peaks an der V-2p-Kante aufweisen, dass die Peaks der V-2p_{3/2}-Kante höher als die der V-2p_{1/2}-Kante sind, dass die Halbwertsbreite der V-2p-Peaks geringer ist und dass die V-2p-Peaks eine höhere Intensität als die Nahkan-

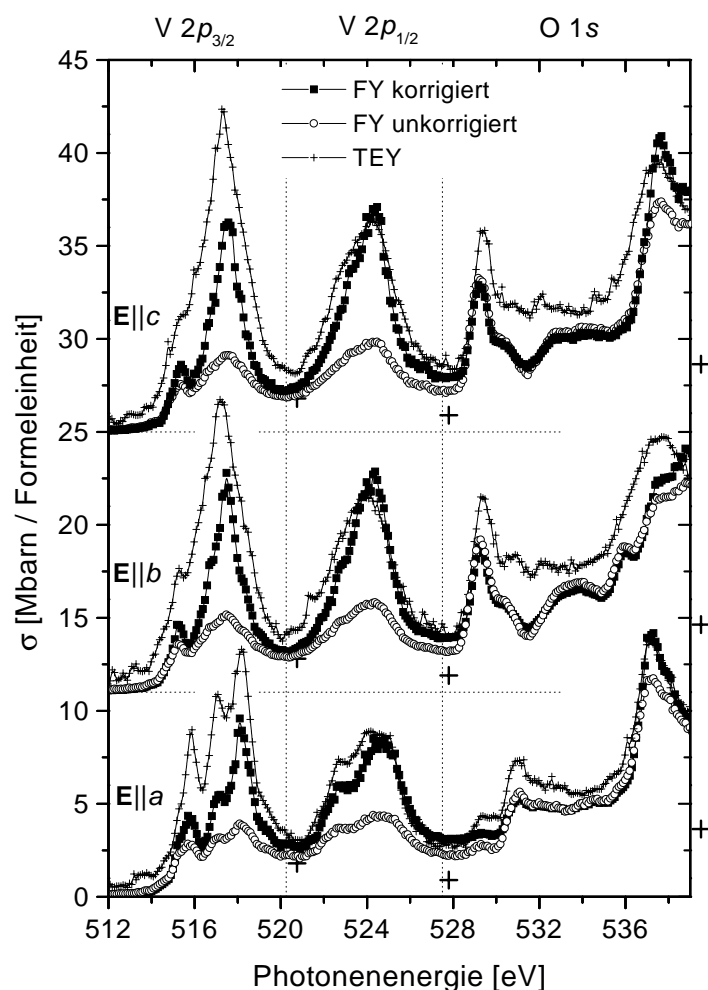


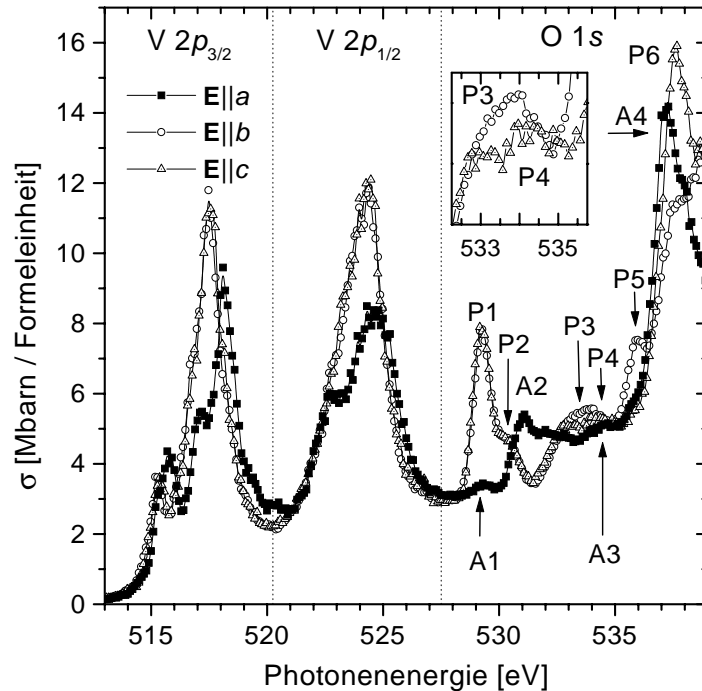
Abbildung 7.3: Vergleich der korrigierten V-2p-/ O-1s-FY-NEXAFS-Spektren von VOPO mit den entsprechenden unkorrigierten FY- und TEY-Spektren. Die großen einzelnen Kreuze kennzeichnen die Werte des Kantensprungs an den jeweiligen Teilkanten.

tenstrukturen der O-1s-Kante haben. Das geringere spektrale Gewicht der V-2p-Kante gegenüber der O-1s-Kante in FY hat zwei Ursachen, nämlich die geringere Fluoreszenzeffizienz und „Sättigungseffekte“ im Sinne von Abschnitt 3.3. Die Verhältnisse der Peakhöhen in den TEY-Spektren sind vergleichbar mit denjenigen von TEY-NEXAFS- und EELS-Spektren von Vanadiumoxiden und VOPO (siehe Abschnitt 7.2.2). Allerdings zeigen die TEY-Spektren an der O-1s-Kante zwischen 532 eV und 534 eV zusätzliches spektrales Gewicht und die in den FY-Spektren erkennbaren klaren Strukturen werden ausgewaschen; die Erfahrung zeigt, dass dies höchstwahrscheinlich durch sauerstoffhaltige Adsorbate an der Probenoberfläche verursacht wird.

Selbstabsorptionskorrektur

Die Selbstabsorptionskorrektur der Spektren ist aufgrund der dichten Nachbarschaft von V-2p- und O-1s-Kante schwierig, dabei kommt das in Abschnitt 3.3.3 entwickelte Verfahren zum Einsatz. Die Spektren bestehen in dem dort geschilderten Sinn aus drei Teilspektren, nämlich dem V-2p_{3/2}-, dem V-2p_{1/2}- und dem O-1s-Spektrum; die Trennung erfolgt bei 520,25 und 527,5 eV; die korrigierten Spektren haben dann nur in

Abbildung 7.4: Korrigierte V-2p-/ O-1s-FY-NEXAFS-Spektren von VOPO in einer Darstellung, die die Polarisationsabhängigkeit besonders deutlich werden lässt. Die markierten Peaks werden in Abschnitt 7.3.1 näher besprochen. Der Bereich um 534 eV ist zusätzlich vergrößert dargestellt. (Aus Ref. [211])



ihrem jeweiligen Energiebereich Gültigkeit, d. h. V-2p_{3/2} für $E \leq 520,25$ eV, V-2p_{1/2} für $520,25 \text{ eV} \leq E \leq 527,5$ eV und O-1s für $527,5 \text{ eV} \leq E$.

Aufgrund des Korrekturverfahrens hat jedes Spektrum seine Basislinie bei 0 M barn; für Darstellungszwecke und zum Vergleich mit den unkorrigierten FY- und den TEY-Spektren, sowie für den Vergleich mit Spektren in der Literatur ist es aber sinnvoll, die Teilspektren wieder zusammensetzen. Dies geschieht aufgrund des Vorgehens bei der Korrektur folgendermaßen: der Absorptionsquerschnitt des letzten Datenpunktes des V-2p_{3/2}-Spektrums unterhalb 520,25 eV wird als Basislinie zu dem V-2p_{1/2}- und dem O-1s-Spektrum hinzuaddiert, beim O-1s-Spektrum kommt noch eine zweite Basislinie hinzu, die durch den Absorptionsquerschnitt des letzten Datenpunktes des V-2p_{1/2}-Spektrums bestimmt wird.

Die auf diese Weise gewonnenen korrigierten Gesamtspektren werden in Abbildung 7.3 mit den unkorrigierten FY- und den TEY-Spektren verglichen. In Abbildung 7.4 sind sie noch einmal ohne vertikale „offsets“ zum Vergleich der Polarisationsabhängigkeit dargestellt. In den korrigierten Spektren hat die Halbwertsbreite der V-2p-Peaks abgenommen, d. h. Sättigungseffekte wurden entfernt. Für $\mathbf{E}||a$ ist der V-2p_{3/2}-Peak höher als der V-2p_{1/2}-Peak, für $\mathbf{E}||(100)$ sind die Peaks nahezu gleich hoch. Die V-2p-Peaks sind jetzt höher als die O-1s-Nahkantenstrukturen, bei denen die Selbstabsorptionskorrekturen erwartungsgemäß schwach ausfallen (am Hauptpeak bei 537 eV bis 539 eV sind sie wieder etwas stärker). Dies entspricht den Erwartungen, die von den TEY-Spektren und vom Vergleich mit Spektren von Vanadiumoxiden herrühren (siehe Abschnitt 7.2.2). Der Absorptionsquerschnitt der zusammengesetzten korrigierten Spektren am Kantensprung bei 595 eV ist um maximal 5% von dem „wahren“ Absorp-

tionsquerschnitt verschieden, was als Indiz dafür genommen werden kann, dass die in den Korrekturen verwendeten Näherungen im Fall von VOPO klein sind und dass die Trennungspunkte günstig gewählt wurden.

7.2.2 Vergleich mit EELS-Spektren von VOPO und NEXAFS-Spektren von Vanadiumoxiden

EELS-Spektren von VOPO

Zum Vergleich mit den EELS-Spektren einer polykristallinen Probe [210] wurde aus den polarisationsabhängigen NEXAFS-Spektren des Einkristalls durch einfache Mittelwertbildung der Spektren für $\mathbf{E}||a$, $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$ ein Pulverspektrum simuliert; da bei dem EELS-Experiment die Energieauflösung nur 500 meV betrug, wurde das NEXAFS-Spektrum (210 meV Monochromator-Auflösung) durch Faltung mit einer Gauß-Funktion mit 454 meV Halbwertsbreite auf ebenfalls 500 meV Auflösung „verbreitert“. Beide Spektren werden in Abbildung 7.5 mit dem EELS-Spektrum aus Ref.

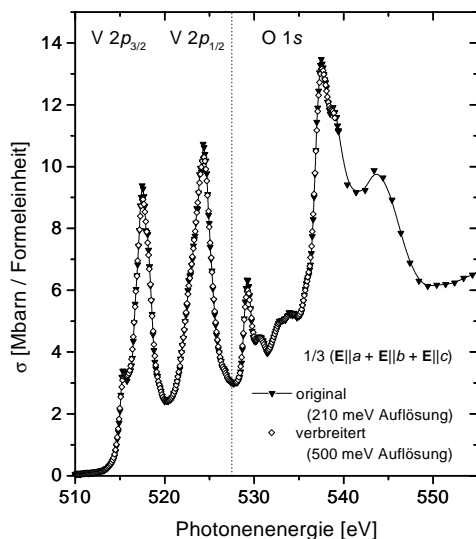
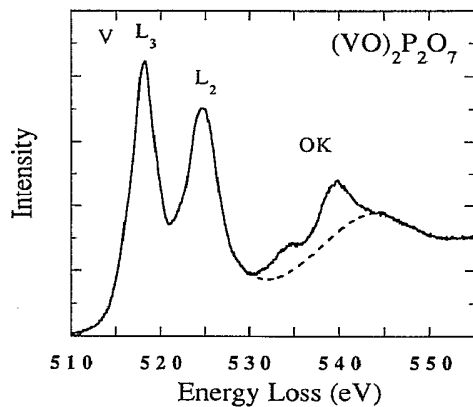


Abbildung 7.5: Vergleich eines V-2p-/ O-1s-EELS-Spektrums von polykristallinem VOPO [210] mit einer aus den NEXAFS-Spektren dieser Arbeit berechneten Pulversimulation (Dreiecke). Das NEXAFS-Spektrum wurde mit einer Gauß-Funktion von 454 meV Halbwertsbreite gefaltet, um die Energieauflösung von 210 auf 500 meV zu verbreitern (offene Rauten).

[210] verglichen: man sieht, dass besonders der $V-2p_{3/2}$ -Peak im NEXAFS-Spektrum eine deutliche Feinstruktur zeigt, die im EELS-Spektrum nicht zu sehen ist, außerdem ist im NEXAFS-Spektrum die Asymmetrie des $V-2p_{1/2}$ -Peaks deutlicher. An der $O-1s$ -Kante fehlen im EELS-Spektrum alle Nahkantenstrukturen zwischen 528 eV und 532 eV. Sämtliche Feinstrukturen sind im NEXAFS-Spektrum trotz der Verbreiterung deutlicher ausgeprägt. Diese Differenzen können auf die geringe kristalline Qualität der Probe aus Ref. [210] zurückgeführt werden (siehe Abschnitt 7.1.4), die offensichtlich deutliche Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Leitungsbänder hat. Die in Ref. [210] gegebene Interpretation für das im Vergleich mit Vanadiumoxiden fehlende spektrale Gewicht zwischen 528 eV und 532 eV, nämlich dass die P–O-Hybridisierung die V–O-Hybridisierung schwächt, muss aufgrund der nun vorliegenden Daten verworfen werden (siehe auch Abschnitt 7.3.1). Es gibt allerdings noch weitere Unterschiede: das Verhältnis zwischen $V-2p_{3/2}$ - und $V-2p_{1/2}$ -Kante ist umgekehrt; und der Hauptpeak der $O-1s$ -Kante knapp unterhalb von 540 eV ist in den NEXAFS-Spektren erheblich stärker ausgeprägt. Die Inversion des „branching ratio“ an der $V-2p$ -Kante tritt bei Lin *et al.* auch bei EELS-Spektren von V_2O_5 [210] im Vergleich mit NEXAFS-Spektren von V_2O_5 [234] auf, so dass der Verdacht auf ein Problem bei der Probenpräparation oder Strahlenschäden (welche im TEM-EELS keine Seltenheit sind [235]) in Ref. [210] naheliegt. Die stärkere Ausprägung des Hauptpeaks in den NEXAFS-Spektren kann analog zum Fehlen der Nahkantenstrukturen in den EELS-Spektren an der geringen Probenqualität in Ref. [210] liegen, denn selbst in diesem Energiebereich tragen noch spezifische Bindungorbitale zum spektralen Gewicht bei (siehe Abschnitt 7.3.1). Zum Schluss soll noch darauf hingewiesen werden, dass die künstliche Verbreiterung des NEXAFS-Spektrums keinen merklichen Verlust an Detailreichtum beschert hat; die Schärfe der beobachteten Strukturen ist also nicht durch die Monochromatorauflösung begrenzt.

NEXAFS-Daten von Vanadiumoxiden

Der Vergleich der polarisationsabhängigen NEXAFS-Spektren aus Abbildung 7.4 und der Pulversimulation aus Abbildung 7.5 mit NEXAFS-Spektren verschiedener Vanadiumoxide von Zimmermann *et al.* [234] in den Abbildungen 7.6 und 7.7 zeigt sowohl interessante Gemeinsamkeiten als auch deutliche Unterschiede. An der $V-2p$ -Kante sind die Linienformen der VOPO-Pulversimulation und der polykristallinen VO_2 -Probe sehr ähnlich, lediglich das Höhenverhältnis der $V-2p_{3/2}$ - und der $V-2p_{1/2}$ -Peaks ist umgekehrt. Das deutet darauf hin, dass die Vanadiumvalenz und die Symmetrie der VO_6 -Oktaeder in VO_2 und VOPO ziemlich ähnlich sind. Ein möglicher Grund für das ungewöhnliche $V-2p_{3/2}/V-2p_{1/2}$ -Verhältnis von VOPO ist eine nicht ganz vollständige Korrektur der starken Sättigungseffekte an der $V-2p$ -Kante.⁶ Es besteht ebenfalls ei-

⁶TEY gibt Hinweise darauf; außerdem ist bekannt, dass die Korrekturen bereits bei der $Cu-2p$ -Kante von Hochtemperatursupraleitern, wo die FY-Sättigungseffekte nicht ganz so stark ausgeprägt sind, an ihre Zuverlässigkeitsgrenze stoßen.

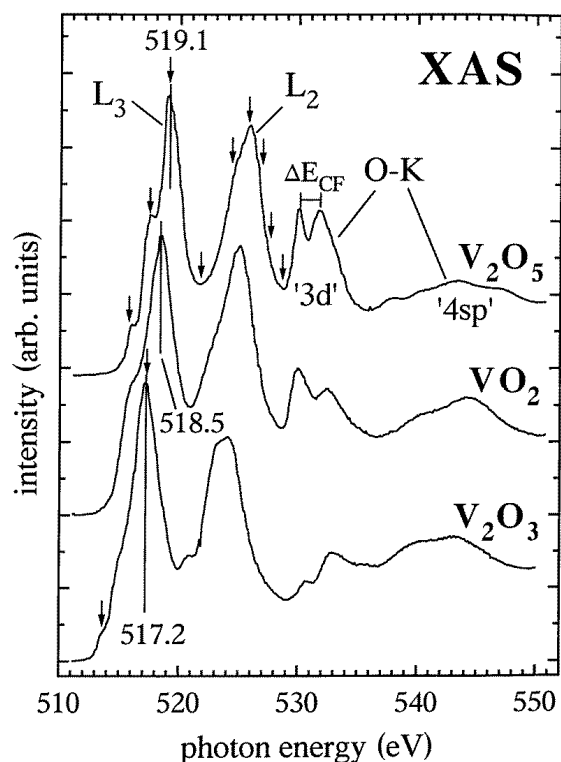
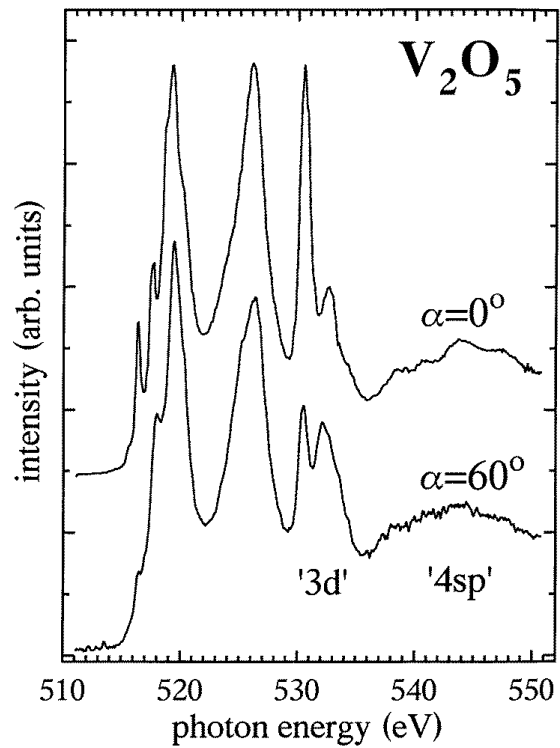


Abbildung 7.6: V-2p-/ O-1s-NEXAFS-Spektren von V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 aus Ref. [234]. Die TEY-Spektren wurden unter einem Einfallswinkel von 60° zur Oberflächennormalen aufgenommen; die Oberflächenpräparation im Ultrahochvakuum erfolgte für das einkristalline V_2O_5 durch Spalten, für das polykristalline VO_2 und das einkristalline V_2O_3 durch Feilen mit einer Diamantfeile. Die kleinen Pfeile kennzeichnen die Energien, an denen zusätzlich resonante Photoemission gemessen wurde [234].

ne Ähnlichkeit zwischen den V-2p_{3/2}-Spektren von V_2O_5 und VOPO: sie zeigen jeweils drei getrennte Peaks mit zu höheren Energien ansteigender Intensität. Allerdings ist die Drei-Peak-Struktur bei V_2O_5 für senkrechten Einfall auf die Spaltfläche, eine aus VO_6 -Oktaedern bestehende Schichtlage, am stärksten ausgeprägt, während sie bei VOPO für $\mathbf{E}||a$, d. h. senkrecht zur Schichtlage, stärker entwickelt ist. Dies kann als ein möglicher Hinweis auf eine Valenz größer als +4,0 (siehe Ref. [212]), d. h. Beimischungen von V^{5+} , interpretiert werden; es illustriert ebenfalls, dass die Verzerrung der VO_6 -Oktaeder bei V_2O_5 und VOPO zu recht ähnlichen Spektren führt. Die Sauerstoffkante verhält sich innerhalb der ersten eV oberhalb der Schwellenenergie bei V_2O_5 und bei VOPO nahezu gleich: es treten zwei scharfe, dicht benachbarte Peaks auf, von denen bei senkrechtem Einfall auf die Schichtlagen der erste deutlich stärker als der zweite ausgeprägt ist; bei streifendem Einfall geht die Intensität des ersten Peaks deutlich zurück, die des zweiten erhöht sich geringfügig. Bei VOPO sind die beiden Peaks für senkrechten Einfall dichter zusammengedrückt als bei V_2O_5 (P2 ist eine ausgeprägte Schulter an P1); im Gegensatz zu V_2O_5 wandert der zweite Peak bei VOPO für streifenden Einfall (A2) zu höheren Energien als für senkrechten Einfall (P2). Trotz der Unterschiede, die u. a. in einer leicht schwächeren oktaedrischen Kristallfeldaufspaltung liegen können (siehe Abschnitt 7.3.1), zeigen die Gemeinsamkeiten, dass die ähnliche Symmetrie der VO_6 -Oktaeder in beiden Substanzen zu vergleichbaren Einflüssen des Kristallfelds und zu vergleichbarem V–O-Bindungsverhalten führt.

Abbildung 7.7: $V-2p-/O-1s$ -NEXAFS-Spektren von V_2O_5 für senkrechten und streifenden Einfall aus Ref. [234].



7.3 Diskussion

7.3.1 Zuordnung von Strukturen der $O-1s$ -Spektren zu Molekülorbitalen

Die Spektren der $O-1s$ -Kante (siehe Abbildung 7.4) lassen sich am besten im Rahmen der Molekülorbitaltheorie erklären, analog zu der Interpretation der EELS-Spektren von VOPO und der NEXAFS-Spektren von Vanadiumoxiden in der Literatur [45, 46, 210, 211, 234, 236, 237, 238].

Bei den Vanadiumoxiden werden die Peaks nahe der $O-1s$ -Absorptionsschwelle unbesetzten Zuständen mit $V-3d-O-2p$ -Charakter zugeordnet, der Hauptpeak hat $V-4sp-O-2p$ -Charakter. Bei VOPO kommen noch zusätzliche $P-3\sigma-O-2p$ - und $P-3d-O-2p$ -Zustände hinzu.⁷ Während das Spektrum für $\mathbf{E}||a$ über den gesamten Energiebereich der $V-2p$ - und $O-1s$ -Spektren von den Spektren für $\mathbf{E}||c$ deutlich verschieden ist, sind die $V-2p$ - und die $O-1s$ -Spektren für $\mathbf{E}||b$ und $\mathbf{E}||c$ bis 532 eV völlig identisch und verhalten sich dabei an der $O-1s$ -Kante analog zu Spektren von V_2O_5 (siehe Abschnitt 7.2.2). Daher liegt die Annahme nahe, dass auch bei VOPO die Peaks nahe der $O-1s$ -Absorptionsschwelle ausschließlich $V-3d-O-2p$ -Charakter haben und dass die $P-O$ -Bindungen erst oberhalb von 532 eV zu unbesetzten Bändern führen [211]. Wie bei den Vanadiumoxiden kann auch bei VOPO der erste Peak der $O-1s$ -Kante (P1 bei 529,1 eV für $\mathbf{E}||c$ und A1 bei 529,2 eV für $\mathbf{E}||a$) den Bindungen der $O-2p$ -

⁷In Übereinstimmung mit Ref. [210] sollen die $P-3sp^3$ -Hybridorbitale, die auf die Ecken des Tetraeders gerichtet sind, mit $P-3\sigma$ bezeichnet werden.

		Vanadium				
		t_{2g}			e_g	
		$3d_{xy}$	$3d_{xz}$	$3d_{yz}$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{3z^2-r^2}$
O(1)	$2p_x$	P1 π				
	$2p_y$			P1 π		
	$2p_z$					A2 σ
O(2,3)	$2p_x$	P1 π			P2 σ	
	$2p_y$	P1 π			P2 σ	
	$2p_z$	A1 π		A1 π		

Tabelle 7.3: Zuordnung von bestimmten $V-3d-O-2p$ -Hybridorbitalen zu den beobachteten O-1s-Peaks nahe der Absorptionsschwelle [211].

Orbitale mit den $V-3d_{t_{2g}}$ -Orbitalen und der zweite Peak (P2 bei 530,5 eV und A2 bei 531 eV) den entsprechenden Bindungen mit den $V-3d_{e_g}$ -Orbitalen zugeordnet werden [211]. Die Kristallfeld-Aufspaltung $10Dq$ kann aus der Separation der t_{2g} - und der e_g -Peaks abgeschätzt werden: während sie bei Vanadiumoxiden etwa 2,2 eV beträgt, ist sie bei VOPO mit $1,6 \pm 0,2$ eV deutlich kleiner [211]. Eine orientierungsabhängige Verschiebung der Lage des e_g -Peaks um 0,5 eV wird bei V_2O_5 nicht beobachtet.

Für die Zuordnung von speziellen Orbitalen zu den vier Strukturen A1, A2, P1 und P2 in Abbildung 7.4 dienen zum einen Überlegungen, wie die $V-3d$ - und $O-2p$ -Orbitale in einem VO_6 -Oktaeder orientiert sind, wie sie miteinander hybridisieren können und wie die relative energetische Lage der Hybridorbitale sein wird. Weiterhin ist eine Betrachtung der Kristallfeld-Aufspaltung bei der vorliegenden Symmetrie des VO_6 -Oktaeders wichtig. Zum anderen kann auch die detaillierte Bandstrukturechnung mit Diskussion der Hybridisierungen für V_2O_5 von Eyert *et al.* [239] eine Hilfe sein, da noch keine entsprechenden Rechnungen für VOPO existieren und da die VO_6 -Oktaeder in VOPO und V_2O_5 eine sehr ähnliche Verzerrung haben. Die Ergebnisse der Peakzuordnungen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Die gesamte folgende Diskussion findet in einem lokalen Koordinatensystem x, y, z des Oktaeders statt, das um ca. 45° um die a -Achse gegen das Koordinatensystem a, b, c der Kristallachsen gedreht ist (siehe Abbildung 7.1) [211].⁸ Aufgrund der Dipolauswahlregeln kann für $\mathbf{E}||\langle 100 \rangle$ nur in Orbitale mit $O-2p_{x,y}$ -Charakter angeregt werden, und für die $\mathbf{E}||a$ -Spektren kommen nur Orbitale mit $O-2p_z$ -Charakter in Frage.

Der hauptsächliche Beitrag zu P1 kommt von $V-3d_{xy}-O(2,3)-2p_{x,y}-\pi$ -Orbitalen; aufgrund der kurzen $V-O(1a)$ -Bindung kommt auch ein geringer Anteil von $V-3d_{xz,yz}-O(1a)-2p_{x,y}-\pi$ -Orbitalen in Betracht [239]. P2 kann $V-3d_{x^2-y^2}-O(2,3)-2p_{x,y}-\sigma$ -Orbitalen zugeordnet werden. Der sehr schwach ausgeprägte Peak A1 zeigt, dass die $V-3d_{xz,yz}-O(2,3)-2p_z-\pi$ -Hybridisierung nur schwach ist oder dass die Zustände überwiegend besetzt sind (allerdings wird das $3d$ -Elektron des V^{4+} -Ions in einem $3d_{xy}$ -Orbital vermutet [217, 229]). Für A2 bleiben die $V-3d_{3z^2-r^2}-O(1a)-2p_z-\sigma$ -Zustände übrig; ein Beitrag von $V-3d_{3z^2-r^2}-O(1b)-2p_z-\sigma$ -Orbitalen kann aufgrund der folgenden Argumente unter

⁸Die Isotropie der elektronischen Struktur in der $\langle 100 \rangle$ -Ebene bis 532 eV spiegelt sich in dem gleichberechtigten Auftreten von x - und y -Indizes in allen relevanten Orbitalen.

		P-3 σ	energetische Lage [eV]
O(2)	$2p_{x,y}$	P3 / P5	533,7 / 535,9
O(3)	$2p_{(x\pm y)/\sqrt{2}}$	P4 / P6	534,2 / 537,5
O(4)	$2p_z$	A3 / A4	534,4 / 537,2

Tabelle 7.4: Zuordnung bestimmter P-3 σ -O-2p-Hybridorbitalen zu den anisotrop auftretenden Strukturen der O-1s-Spektren zwischen 532 eV und 538 eV [211].

Annahme gleicher Bindungsenergien für O(1) und O(2,3) ausgeschlossen werden: In Abbildung 7.8 sind die Kristallfeld-Aufspaltungen für zwei hypothetische Fälle einer tetragonalen Verzerrung des VO₆-Oktaeders gezeichnet;⁹ im Fall (a) wird angenommen, dass beide Apexsauerstoffatome die kurze V–O(1a)-Bindung hätten (abgeflachter Oktaeder), in Fall (b) wird ein elongierter Oktaeder angenommen, in dem beide O(1)-Atome die lange V–O(1b)-Bindung aufweisen. Im Fall (b) läge Peak P2 bei höheren Energien als A2, im Fall (a) wäre es umgekehrt; die Beobachtungen sind im Einklang mit Fall (a). Das ist konsistent mit der starken Abhängigkeit der *pd* σ -Hybridisierungsstärke von der Bindungslänge *d*. (Sie fällt mit zunehmender Bindungslänge wie $d^{-7/2}$ [202].)

Nach der erfolgreichen Zuordnung bestimmter Molekülorbitale zu den beobachteten Nahkanten-Peaks soll jetzt das spektrale Gewicht oberhalb von 532 eV näher diskutiert werden. Die antibindenden V-4*sp*-O-2*p*-Orbitale werden einen nahezu isotropen Beitrag zur elektronischen Struktur liefern und daher analog zu den Vanadiumoxiden den größten Anteil des Hauptpeaks ab ca. 535 eV verursachen. Dann müssen die Strukturen zwischen 532 eV und 535 eV sowie das anisotrop verteilte spektrale Gewicht oberhalb von 535 eV antibindenden P-3 σ -O-2*p*-Orbitalen zugeordnet werden (zur Übersicht siehe Tabelle 7.4) [211].

Die O(1)-Atome können nicht beitragen, da sie keine Bindungen zu Phosphoratomen haben. Die Verbindungslinien der O(2)- und der Phosphor-Atome liegen zwischen *b* und *c* und schließen Winkel zwischen 33° und 45° mit der *b*-Achse ein; sie sind nahezu senkrecht zu *a* orientiert. Daraus folgt, dass P-3 σ -O(2)-2*p*_{*x,y*}-Orbitale abhängig vom Winkel zwischen 70% und 50% Beitrag zu den **E**||*b*- und zwischen 30% und 50% Beitrag zu den **E**||*c*-Spektren liefern werden. Die Peaks P3 und P5 erfüllen diese Bedingungen: bei ca. 534 eV weist P3 ein deutliches Maximum auf, und an derselben Stelle ist nur eine Schulter an der niederenergetischen Flanke von P4 zu sehen; P5 tritt sogar ganz eigenständig auf. Die Verbindungslinien von O(3)- und Phosphor-Atomen verlaufen nahezu parallel zur *c*-Achse mit einer sehr kleinen Komponente entlang *a*, so dass zur Identifizierung von P–O(3)-Beiträgen Strukturen, die nur in **E**||*c* auftreten, gesucht werden müssen. Da die O(3)-2*p*_{*x,y*}-Orbitale um 45° gegen die *c*-Achse gedreht sind, müssen die P–O(3)-Bindungen mit 50:50-Linearkombinationen aus 2*p*_{*x*}- und 2*p*_{*y*}-

⁹Die geringfügig unterschiedlichen Bindungslängen in der Basalebene des Oktaeders sind nicht berücksichtigt, sie heben die Entartung der 3*d*_{*xz*}- und 3*d*_{*yz*}-Orbitale auf und führen zu kleinen Verschiebungen der Niveaus.

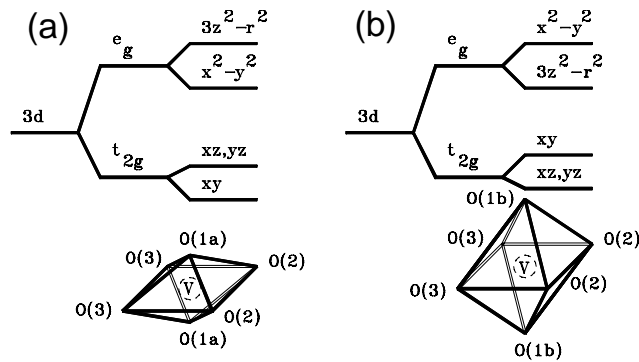


Abbildung 7.8: Vergleich zweier hypothetischer Kristallfeld-Aufspaltungs-Schemata für VO-PO; Teil (a) stellt ein abgeflachtes VO_6 -Oktaeder mit zwei V-O(1a)-Bindungen, Teil (b) ein elongiertes Oktaeder mit zwei V-O(1b)-Bindungen dar.

Orbitalen der O(3)-Atome gebildet werden; tatsächlich wird in den Spektren sowohl bei P4 (schwacher Peak an einer Stelle, an der P3 glatt abfällt) als auch bei P6 (deutlich stärker) jeweils nur für $\mathbf{E}||c$ ein Peak beobachtet, für den solche P- 3σ -O(3)- $2p_{(x\pm y)/\sqrt{2}}$ -Orbitale in Frage kommen können. Für die P-O(4)-Bindungen ist die Situation klar: sie sind entlang der a -Achse orientiert, und daher können P- 3σ -O(4)- $2p_z$ -Beiträge nur für $\mathbf{E}||a$ bei A3 und A4 auftreten.

Es fällt auf, dass für jede P-O-Bindung je zwei passende Strukturen in den Spektren gefunden wurden. Dies könnte bedeuten, dass die Kristallfeld-Aufspaltung der V- $3d$ -Orbitale durch die V-O-P-Hybridisierung nicht nur in den V-O- sondern auch in den P-O-Orbitalen sichtbar ist, was die These von Beltrán-Porter *et al.* über kohärente Molekülorbitale, die die starken Superaustauschpfade via PO_4 -Gruppen möglich machen sollen [224], unterstützt; eine andere Möglichkeit sind P- $3d$ -O- $2p$ -Beiträge zu dem jeweils höherenergetischen der beiden Peaks [211].

7.3.2 Konsequenzen für die Superaustauschpfade von Leiter- und Kettenmodell

Nun, da die unbesetzte elektronische Struktur weitgehend aufgeklärt ist, kann über die Konsequenzen für die Superaustauschpfade in den Modellen, die die magnetischen Eigenschaften von VOPO beschreiben, nämlich Spin-Leiter oder -Kette, nachgedacht werden. Dazu soll zunächst angemerkt werden, dass zur Realisierung eines wirksamen Superaustauschpfades sowohl ausreichende Hybridisierungsstärke als auch unbesetzte Zustandsdichte für alle involvierten Bindungen vorhanden sein muss.¹⁰

¹⁰Diese Bedingungen werden von Anderson in einer modellhaften Beschreibung des Superaustauschprozesses verdeutlicht [240]: Zwei magnetische $3d$ -TM-Atome (mit je einem d -Elektron) seien über ein Sauerstoffatom mit 180° -Bindungswinkel verbunden, d. h. beide TM-Atome gehen die Bindung mit dem gleichen O- $2p$ -Orbital ein. In einem ionischen Bild ist die O- $2p$ -Schale des Sauerstoffs vollständig gefüllt, eine magnetische Wechselwirkung mit den TM-Atomen kann nicht stattfinden. Diese wird erst dann möglich, wenn eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, dass ein Elektron aus dem verbindenden O- $2p$ -Orbital in einen unbesetzten Zustand an einem der beiden Bindungspartner übergeht. Der andere Bindungspartner kann dann mit dem verbliebenen O- $2p$ -Elektron eine gewöhnliche Austauschkopplung eingehen (z. B. ferromagnetisch). Wenn das an das TM-Atom gehüpfte O- $2p$ -Elektron

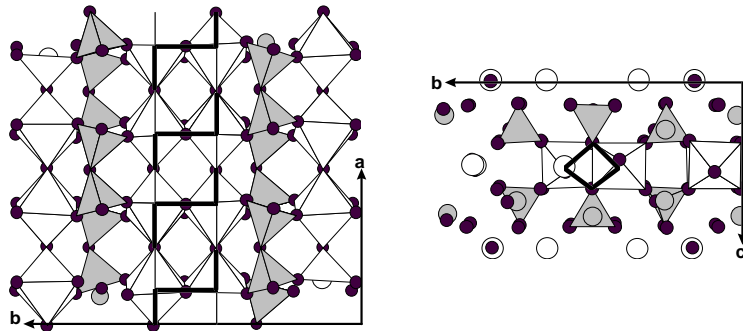


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der V-O(1)-V- und V-O(3)-V-Superaustauschpfade des Leiter-Modells an einer Skizze der Kristallstruktur. Die dünn gezeichneten Linien in den V-O(1)-V-Pfaden soll die in NEXAFS nachgewiesene Schwäche der V-O(1b)-Bindung symbolisieren. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der linken Skizze nicht alle Atome eingezeichnet.)

Das Modell der Spin-Leiter benötigt Superaustauschpfade entlang der V-O(3)-V- und der V-O(1)-V-Bindungen (siehe Abbildung 7.9). Für die V-O(3)-Bindungen konnte sowohl starke Hybridisierung als auch hohe unbesetzte Zustandsdichte nachgewiesen werden, ebenso für V-O(1a); allerdings ist jedes O(1a)-Atom eines Oktaeders gleichzeitig das O(1b)-Atom des benachbarten Oktaeders entlang a . Die V-O(1b)-Bindung hat sich jedoch als irrelevant für die Beschreibung der elektronischen Struktur herausgestellt, so dass das Modell der Spin-Leiter widerlegt ist [211].

Das Modell der alternierenden Spin-Kette entlang b erfordert V-O(2)-P-O(2)-V- und V-O(3)-V-Pfade (siehe Abbildung 7.10), für beide sind die Bedingungen nach ausreichender Hybridisierung und unbesetzter Zustandsdichte erfüllt. Wenn auch noch eine zusätzliche Kopplung der Ketten entlang a wichtig sein soll [229], so werden V-O(2)-P-O(4)-P-O(2)-V-Pfade benötigt, die ebenfalls mit den NEXAFS-Ergebnissen konsistent sind [211]. Eine Realisierung der dazu analogen Pfade, in denen je ein O(3)-Atom und ein O(2)-Atom einbezogen sind, erscheint unwahrscheinlicher, denn die P-O(3)-Strukturen sind in den NEXAFS-Spektren schwächer als die P-O(2)-Strukturen; außerdem müsste durch sie eine zusätzliche magnetische Kopplung entlang c auftreten, die in entsprechenden Experimenten nicht gefunden wird [229].

Die Interpretation der NEXAFS-Spektren schließt – unabhängig von Analysen der magnetischen Eigenschaften – das Modell einer Spin-Leiter für VOPO aus und ist konsistent mit den in der Literatur diskutierten Modellen einer Spin-Kette (siehe Abschnitt 7.1.3) [211].

seinen Spin beibehält und es (entsprechend den Hund'schen Regeln) eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem gehüpften Elektron mit dem $3d$ -Elektron des TM-Atoms gibt, dann liegt eine antiferromagnetische Superaustausch-Wechselwirkung zwischen den beiden TM-Atomen vor. Es ist klar, dass der Hüpfprozess nur bei ausreichender Hybridisierung und freien Zuständen am TM-Atom stattfinden kann und dass für den gewöhnlichen Austausch freie Zustände in dem bindungsrelevanten O- $2p$ -Orbital vorhanden sein müssen; diese werden gerade durch die Hybridisierung erzeugt.

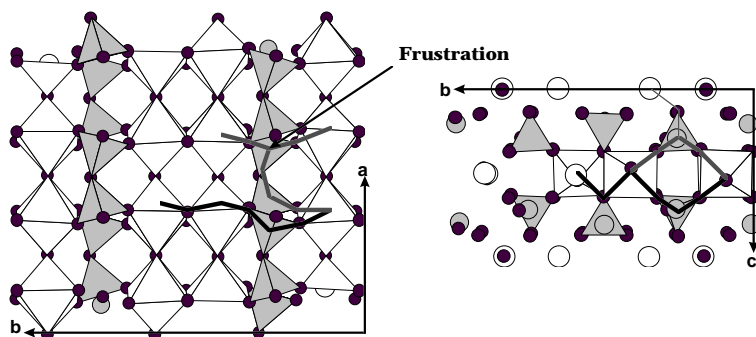


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der $V-O(3)-V$ - und $V-O(2)-P-O(2)-V$ -Superaustauschpfade (schwarz) des Ketten-Modells und der $V-O(2)-P-O(4)-P-O(2)-V$ -Pfade (grau) für eine zusätzliche Kopplung entlang a . Die dünn gezeichneten Linien symbolisieren, dass die Kopplungspfade, die $P-O(3)$ -Bindungen enthalten, schwächer sind als diejenigen, die nur $P-O(2)$ -Bindungen enthalten. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der linken Skizze nicht alle Atome eingezeichnet.)

In jüngster Zeit gab es neue kontroverse Diskussionen über das Kettensystem in VOPO und die Interpretation der experimentellen Befunde. Die Kristallstruktur weist nämlich zwei inäquivalente Kettensysteme auf [209]. An polykristallinen Proben wurden mit ^{31}P - und ^{51}V -NMR und mit Magnetisierungsmessungen in hohen Magnetfeldern [241, 242] (ebenso wie in der Neutronenstreuung [219, 223]) zwei „spin gaps“ gefunden, die als einzelne „spin gaps“ der inäquivalenten Ketten gedeutet werden [241]. Die Interpretation von Raman-Spektren an Einkristallen stellt eine starke Spin-Phonon-Kopplung als verantwortlich für den gebundenen Triplet-Zustand dar und verwirft die Erklärungsversuche für das Auftreten der zwei „spin gaps“, die auf Frustration oder den inäquivalenten Ketten beruhen [243].

Die NEXAFS-Spektroskopie mittelt durch den makroskopisch großen Strahlfleck über alle kristallographisch inäquivalenten Plätze, so dass von dieser Warte keine Aussagen über mögliche Unterschiede in der elektronischen Struktur der beiden inäquivalenten Ketten gemacht werden können; ferner sind auch keine Aussagen über die Relevanz von Frustration im $V-O(2)-P-O(4)-P-O(2)-V$ -Pfad möglich.

7.4 Schlussfolgerungen

Die in dieser Arbeit präsentierten polarisationsabhängigen NEXAFS-Spektren an der $V-2p$ - und der $O-1s$ -Kante stellen die erste detaillierte experimentelle Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur von VOPO dar und gehen weit über die veröffentlichten EELS-Resultate einer polykristallinen Probe hinaus. Es wurde gezeigt, dass die unbesetzte elektronische Struktur von VOPO an der $V-2p$ -Kante und an der $O-1s$ -Kante von der Schwellenenergie bei ca. 528 eV bis hin zu ca. 532 eV isotrop in der (100)-Ebene und darüber vollständig anisotrop ist; entlang der a -Achse ist die unbesetzte elektronische Struktur völlig von derjenigen der (100)-Ebene verschieden.

Die in Abschnitt 3.3.3 entwickelte Methode zur Selbstabsorptionskorrektur von NEXAFS-Spektren dicht benachbarter Absorptionskanten, die in Fluoreszenzdetektion aufgenommen wurden, konnte erfolgreich auf die Spektren von VOPO angewendet werden, wobei der durch die Approximationen des Verfahrens verursachte Fehler nur wenige Prozent beträgt. TEY-Detektion ist aufgrund der beobachteten Aufladungseffekte am Isolator VOPO nicht praktikabel.

Beim Vergleich mit NEXAFS-Spektren von Vanadiumoxiden, die in der Literatur zu finden sind, zeigt sich, dass die V-2*p*-Spektren von VOPO Ähnlichkeiten mit VO₂ aufweisen, was auf die gleiche Valenz des Vanadiums und eine einigermaßen ähnliche Symmetrie in der Koordination schließen lässt; die O-1*s*-Spektren von VOPO hingegen zeigen eine deutlichere Ähnlichkeit mit den Spektren von V₂O₅, besonders in der Polarisationsabhängigkeit der Nahkantenstrukturen. Aus diesen Vergleichen kann geschlossen werden, dass die elektronische Struktur von VOPO nahe der O-1*s*-Schwellenenergie reinen V-3*d*-O-2*p*-Charakter hat, dass die Zuordnung von speziellen Molekülorbitalen zu den beobachteten Strukturen analog zu V₂O₅ erfolgen kann und dass die P-3σ-O-2*p*-Hybridorbitale erst oberhalb von 532 eV beitragen. Trotz dieser deutlichen energetischen Trennung der V-O- und der P-O-Bänder gibt es Hinweise auf die Relevanz der von Beltrán-Porter *et al.* erörterten kohärenten Molekülorbitale [224].

Die Konsequenzen der gemessenen elektronischen Struktur auf die möglichen Superaustauschpfade für die magnetische Kopplung sind, dass das Modell der Spin-Leiter unabhängig von Messungen magnetischer Eigenschaften verworfen werden muss und dass die Modelle der Spin-Ketten mit der elektronischen Struktur konsistent sind.

Trotz dieser Fülle an neu gewonnen Erkenntnissen über die elektronische Struktur von VOPO bleiben noch einige Fragen offen. Zum einen wäre eine genaue Bestimmung der 1*s*-Bindungsenergien der verschiedenen Sauerstoffatome wünschenswert, um die Annahme gleicher Bindungsenergien für O(1), O(2) und O(3) in der oben gegebenen Interpretation zu überprüfen; dazu wäre Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS) geeignet, wenn es gelingt, die Aufladungseffekte zu umgehen. Letzteres wäre ebenfalls für die Untersuchung der besetzten elektronischen Struktur mit UV- und resonanter Photoemissions-Spektroskopie (UPS und ResPES) vonnöten; zur Untersuchung der besetzten elektronischen Struktur ist innerhalb eines gewissen Rahmens auch Röntgen-Emissions-Spektroskopie (XES) möglich, die etwas unempfindlicher gegenüber Aufladungseffekten ist, mit NEXAFS zusammen ausgeführt werden kann, aber erheblich längere Messzeiten als alle anderen diskutierten Techniken benötigt. Unabhängig von der wünschenswerten Ausweitung der experimentellen Untersuchungen der elektronischen Struktur sind Bandstruktur-Rechnungen zur theoretischen Unterstützung notwendig; die Zuhilfenahme von V₂O₅-Rechnungen als eingeschränkte Interpretationshilfe ist unbefriedigend. Allerdings ist eine *ab initio* Rechnung für VOPO aufgrund der großen Elementarzelle sehr schwierig [244]. Schließlich fehlt noch eine genauere Analyse der V-2*p*-Spektren, wofür Kristallfeld-Multiplett-Rechnungen gut geeignet sind.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die unbesetzte elektronische Struktur und ihr orbitaler Charakter wurden für ausgewählte Hochtemperatursupraleiter (HTSL) und verwandte Übergangsmetalloxide mit polarisationsabhängiger Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) untersucht.

Obwohl $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) einer der meistuntersuchten HTSL ist, fehlte bisher eine aussagekräftige NEXAFS-Studie über den Einfluss einer Substitution des Kupfers durch andere Übergangsmetalle auf die elektronische Struktur. In dieser Arbeit wurde eine solche Studie an gut charakterisierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristallen durchgeführt. Ladungsträgerverarmung (besonders in den Ketten) stellt sich als überwiegender Grund für die Erniedrigung von T_c heraus; Effekte durch Unordnung können nicht ausgeschlossen werden, magnetische Paarbrechung hingegen spielt keine Rolle. Sauerstoffbeladung unter hohem Druck erhöht mit dem Sauerstoffgehalt auch die Lochkonzentration und T_c . Fe-3d-O-2p-abgeleitete Zustände treten in allen Polarisationsrichtungen wenige eV oberhalb E_F auf. In Y-123 befindet sich Fe bevorzugt in einem trivalenten Zustand; bei Reduktion kann ein Spinübergang beobachtet werden. Da $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Einkristalle nicht entzwillingt werden können, ist die Trennung der Beiträge von Ebenen und Ketten zu den Spektren sehr schwierig. Hier ermöglichen zwillingsarme dünne Filme detailliertere Untersuchungen. Die Selbstabsorptionskorrektur für in Fluoreszenzdetektion gemessene NEXAFS-Spektren wurde für epitaktische dünne HTSL-Filme weiterentwickelt. Die spektroskopische Information von zwillingsarmen dünnen Y-123-Filmen ist – abgesehen von Einflüssen der Restverzwilligung – für einen Bereich optimaler Filmdicken zu derjenigen von entzwilligten Einkristallen äquivalent. Deshalb wurde die NEXAFS-Untersuchung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ mit Spektren entsprechender zwillingsarmer dünner Filme erweitert.

An dem strukturell mit den HTSLn verwandten System $\text{Ca}_{2-x}(\text{Sr},\text{La})_x\text{RuO}_4$ wurde die Entwicklung der unbesetzten elektronischen Struktur mit x insbesondere in der Nähe des Metall-Isolator-Übergangs untersucht. Die NEXAFS-Spektren spiegeln die meisten strukturellen Änderungen gut wider; ferner lässt sich durch die Hubbard-artige Aufspaltung eines Bandes an E_F beobachten, dass Korrelationseffekte mit steigendem Ca-Gehalt durch Bandverengungen gegenüber Sr_2RuO_4 zunehmende Bedeutung erlan-

gen.

Sowohl die undotierten CuO_2 -Ebenen der HTSL als auch die Ketten und Leitern in $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, das bei hoher Ca-Konzentration unter Druck supraleitend wird, sind niedrigdimensionale Spin-1/2-Systeme mit bekannter elektronischer Struktur. Von dem kupferfreien niedrigdimensionalen Spin-1/2-System $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind die magnetischen Eigenschaften zwar gut untersucht, aber die zugrunde liegende elektronische Struktur war bis jetzt noch unbekannt. Mit polarisationsabhängiger NEXAFS an der V-2*p*- und O-1*s*-Kante wurde die unbesetzte Zustandsdichte von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Einkristallen erstmals detailliert untersucht; die Resultate bestätigen, dass $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ keine Spin-Leiter, sondern eine Spin-Kette ist.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Bednorz und K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, J. Fink, S. L. Molodtsov, C. T. Simmons, G. Kaindl, W. Frentrup, A. Erb und G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B* **51**, 8529 (1995).
- [3] M. Merz, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1997; Forschungszentrum Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte*, FZKA 6044, Karlsruhe, 1997.
- [4] M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt und Th. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5192 (1998).
- [5] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hittermann und J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- [6] S. I. Schlachter, K.-P. Weiss, W. H. Fietz, K. Grube, H. Leibrock, Th. Wolf, B. Obst, P. Schweiss, M. Kläser und H. Wühl, *J. Low Temperature Phys.* **117**, 921 (1999).
- [7] H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, M. A. Black, P. J. McGinn, A. E. Klunzinger und D. B. Pulling, *Phys. Rev. B* **54**, 6122 (1996).
- [8] T. Usagawa, Y. Ishimaru, J. Wen, T. Utagawa, S. Koyama und Y. Enomoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1583 (1997).
- [9] K. Oka, Z. Zou und J. Ye, *Physica C* **300**, 200 (1998).
- [10] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara und T. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **58**, R619 (1998).
- [11] Z. Zou, J. Ye, K. Oka und Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
- [12] M. Łuszczek, W. Sadowski, T. Klimczuk, J. Olchowik, B. Susla und R. Czajka, *Physica C* **322**, 57 (1999).
- [13] I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **60**, 92 (1999).
- [14] M. Muroi und R. Street, *Physica C* **314**, 172 (1999).

- [15] V. N. Narozhnyi und S.-L. Drechsler, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 461 (1999).
- [16] Z. Zou und Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 462 (1999).
- [17] M. Merz, N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Kielwein, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, C. T. Chen, V. Chakarian, Y. U. Idzerda und A. Erb, *Phys. Rev. B* **55**, 9160 (1997).
- [18] M. Merz, S. Gerhold, N. Nücker, C. A. Kuntscher, B. Burbulla, P. Schweiss, S. Schuppler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt und Th. Wolf, *Phys. Rev. B* **60**, 9317 (1999).
- [19] F. Shi, R. Harris, W. J. Bresser, D. McDaniel und P. Boolchand, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L307 (1997).
- [20] Th. Wolf, private Mitteilungen, 1999.
- [21] Th. Wolf, private Mitteilungen, 2000.
- [22] Y. Yang, J. Gao, T. C. Chui und L. Li, *Physica C* **290**, 23 (1997).
- [23] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, M. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl und A. Revcoleschi, *Phys. Rev. B* **62**, 14384 (2000).
- [24] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. **2**, Springer-Verlag Berlin, 1978.
- [25] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon Press, New York, 1995.
- [26] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [27] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
- [28] V. J. Emery und G. Reiter, *Phys. Rev. B* **38**, 4547 (1988).
- [29] J. Zaanen, G. A. Sawatzky und J. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [30] H. Eskes und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1415 (1988).
- [31] M. S. Hybertsen, M. Schlüter und N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **39**, 9028 (1989).
- [32] H. Eskes und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **44**, 9656 (1991).

- [33] H. Eskes, M. B. J. Meinders und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1035 (1991).
- [34] T. Tohyama und S. Maekawa, *Physica C* **191**, 193 (1992).
- [35] F. C. Zhang und T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).
- [36] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander und M. Knupfer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994).
- [37] E. A. Stern in *X-Ray Absorption*, ed.: D. C. Koningsberger und R. Prins, Chemical Analysis Vol. **92**, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1988, S. 3.
- [38] D. D. Vvedensky in *Unoccupied Electronic States*, ed.: J. C. Fuggle und J. E. Inglesfield, Springer Topics in Applied Physics Vol. **69**, Springer Verlag, Berlin, 1992, S. 139.
- [39] J. J. Rehr und R. C. Albers, *Reviews of Modern Physics* **72**, 621 (2000).
- [40] A. Bianconi in *X-Ray Absorption*, ed.: D. C. Koningsberger und R. Prins, Chemical Analysis Vol. **92**, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1988, S. 573.
- [41] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979).
- [42] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [43] *Unoccupied Electronic States*, ed.: J. C. Fuggle und J. E. Inglesfield, Springer Topics in Applied Physics Vol. **69**, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [44] C. A. Kuntscher, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000.
- [45] F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **62**, 111 (1993).
- [46] F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994).
- [47] E.-E. Koch, D. E. Eastman und Y. Farge in *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 1A, ed.: E.-E. Koch, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1983, S. 1.
- [48] S. Krinsky, M. L. Perlman und R. E. Watson in *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 1A, ed.: E.-E. Koch, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1983, S. 65.
- [49] D. Raoux in: *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*, ed.: J. Baruchel, J.-L. Hodeau, M. S. Lehmann, J.-R. Regnard und C. Schlenker, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1993, S. 37.

- [50] <http://www-cxro.lbl.gov>
- [51] C. T. Chen und F. Sette, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1616 (1989).
- [52] C. T. Chen, *Nucl. Instrum. Methods A* **256**, 595 (1987).
- [53] C. T. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1229 (1992).
- [54] H. Romberg, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991; KfK-Bericht 4926, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1991.
- [55] S. Schuppler, private Mitteilung, 2000.
- [56] C. F. G. Delaney und E. C. Finch, *Radiation Detectors*, Clarendon Press, Oxford Univeristy Press, Oxford, 1992.
- [57] N. Nücker, private Mitteilungen, 1998-2000.
- [58] M. Knupfer, private Mitteilung an N. Nücker.
- [59] N. Nücker, eigenes Design, 1998.
- [60] N. Nücker, eigenes Design, 1999.
- [61] J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown und P. Eisenberger, *Solid State Commun.* **23**, 679 (1977).
- [62] Z. Tan, J. I. Budnick und S. M. Heald, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1021 (1989).
- [63] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm und E. Zschech, *Phys. Rev. B* **46**, 3283 (1992).
- [64] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson und W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**, 14103 (1993).
- [65] L. Tröger, private Mitteilung an N. Nücker, 1992.
- [66] W. J. Veigele in: *Handbook of spectroscopy*, Vol. 1, ed.: J. W. Robinson, CRC Press, Cleveland, 1974, S. 28.
- [67] P. Pfalzer, J.-P. Urbach, M. Klemm, S. Horn, M. L. denBoer, A. I. Frenkel und J. P. Kirkland, *Phys. Rev. B* **60**, 9335 (1999).
- [68] W. Frentrup, D. Schröder und R. Manzke, *J. Phys. IV France* **7**, C2-509 (1997).
- [69] S. Gerhold, C. A. Kuntscher, G. Linker, M. Merz, N. Nücker, E. Pellegrin, S. Schuppler, S. Stadler, Y. U. Idzerda, W. H. Tang, J. Gao, A. Attenberger, B. Holzappel, L. Schultz, H. Berger, A. V. Prokofiev, F. Bülesfeld und W. Assmus, Veröffentlichung in Vorbereitung.

- [70] H.-U. Habermeier, private Mitteilung, 1999.
- [71] A. Müller, W. Frentrup, H. Dwelk, D. Schröder, R. Müller, A. Krapf, C. Janowitz und R. Manzke, *BESSY Jahresbericht*, 1996, S. 230.
- [72] T. Frello, Dissertation, Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark, 1999, und darin enthaltene Referenzen.
- [73] M. v. Zimmermann, T. Frello, N. H. Andersen, J. Madsen, M. Käll, O. Schmidt, T. Niemöller, J. R. Schneider, H. F. Poulsen, Th. Wolf, R. Liang, P. Dosanjh und W. N. Hardy, cond-mat/9906251.
- [74] P. Schweiss, private Mitteilungen, 2000.
- [75] G. Linker, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1981; KfK-Bericht 5065, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1981.
- [76] G. Linker, private Mitteilungen, 1999.
- [77] G. Linker, private Mitteilung, 2000.
- [78] J. Gao, private Mitteilung, 1999.
- [79] A. Fujimori, I. Hase, M. Nakamura, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, M. Abbate, F. M. F. de Groot, M. T. Czyzyk, J. C. Fuggle, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke und G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **46**, 9841 (1992).
- [80] H. Shaked, P. M. Keane, J. C. Rodriguez, F. F. Owen, R. L. Hitterman und J. D. Jorgensen: *Crystal Structures of the High- T_c Superconducting Copper-Oxides*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [81] R. Manzke, private Mitteilung, 2000.
- [82] A. Krapf, private Mitteilung, 1999.
- [83] A. Müller, W. Frentrup, H. Dwelk, A. Krapf und R. Manzke, *BESSY Jahresbericht*, 1995, S. 241.
- [84] C. Janowitz, R. Müller, T. Plake, A. Müller, A. Krapf, H. Dwelk und R. Manzke, *Physica B* **259-261**, 1134 (1999).
- [85] A. Attenberger, B. Holzapfel und L. Schultz, *Verhandl. DPG (VI)* **34**, 1000 (1999).
- [86] A. Attenberger, J. Hänisch, B. Holzapfel und L. Schultz, *Verhandl. DPG (VI)* **35**, 765 (2000).
- [87] J. Hänisch, N. D. Zakharov, A. Attenberger, K. Häse, B. Holzapfel, D. Hesse und L. Schultz, *Verhandl. DPG (VI)* **35**, 785 (2000).

- [88] A. Attenberger, private Mitteilungen, 1999.
- [89] C. A. Kuntscher, private Mitteilung, 2000.
- [90] S. Massida, J. Yu und A. J. Freeman, *Physica C* **152**, 251 (1988).
- [91] R. Müller, C. Janowitz, W. Frentrup, D. Schröder, Th. Böker, T. Plake und R. Manzke, *BESSY Jahresbericht*, 1998, S. 239.
- [92] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz und S. A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **37**, 7458 (1988).
- [93] F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe und J. M. Tarascon, *Phys. Rev. B* **39**, 11603 (1989).
- [94] A. M. Balagurov, J. Piechota und A. Pajaczkowska, *Solid State Commun.* **78**, 407 (1991).
- [95] M. Tanabe und D. W. Liu, *High. Temp. Sci.* **32**, 11 (1991).
- [96] R. P. Gupta und M. Gupta, *Physica C* **305**, 179 (1998).
- [97] G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai und C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1446 (1988); G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Rhyne und J. A. Gotaas, *Nature* **332**, 238 (1988).
- [98] C. Y. Yang, S. M. Heald, J. M. Tranquada, Y. Xu, Y. L. Wang, A. R. Moodenbaugh, D. O. Welch und M. Suenaga, *Phys. Rev. B* **39**, 6681 (1989).
- [99] C. Y. Yang, A. R. Moodenbaugh, Y. L. Wang, Y. Xu, S. M. Heald, D. O. Welch, M. Suenaga, D. A. Fischer und J. E. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B* **42**, 2231 (1990).
- [100] M. E. Lines und M. Eibschutz, *Physica C* **166**, 235 (1990).
- [101] S. Ramesh, N. Y. Vasanthacharya, M. S. Hedge, G. N. Subbanna, H. Rajagopal, A. Sequiera und S. K. Paranjpe, *Physica C* **253**, 243 (1995).
- [102] R. Kubiak und K. Westerholt, *Physica C* **173**, 232 (1991).
- [103] L. Nuñez, R. D. Rogers, G. W. Crabtree, U. Welp, K. Vandervoort, A. Umezawa und Y. Fang, *Phys. Rev. B* **44**, 4526 (1991).
- [104] C. Meingast, R. Ahrens, B. Blank, H. Bürkle, B. Rudolf und H. Wühl, *Physica C* **173**, 309 (1991).
- [105] K. Tomimoto, I. Terasaki, A. I. Rykov, T. Mimura und S. Tajima, *Phys. Rev. B* **60**, 114 (1999).

- [106] M. Hangyo, S. Nakashima, M. Nishiuchi, K. Nii und A. Mutsuishi, *Solid State Commun.* **67**, 1171 (1988).
- [107] K. Westerholt, H. J. Wüller, H. Bach und P. Stauche, *Phys. Rev. B* **39**, 11680 (1989).
- [108] A. M. Balagurov, F. Bourée, I. S. Lyubutin und I. Mirebeau, *Physica C* **228**, 299 (1994).
- [109] Y. Kohori, Y. Oda, H. Shibai, N. Okamoto, T. Kohara und K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2632 (1988).
- [110] L. Börjesson, L. Van Hong, M. Käll, M. Kakihana und P. Berastegui, *J. Alloys and Compounds* **195**, 363 (1993).
- [111] H. Renevier, J. L. Hodeau, M. Marezio und A. Santoro, *Physica C* **220**, 143 (1994).
- [112] M. Rajeswari, R. Shreekala, Z. Trajanovic, S. B. Ogale, D. D. Choughule, T. Venkatesan, S. Lakeou und A. N. Thorpe, *Physica C* **304**, 277 (1998).
- [113] A. Gencten, R. Dupree und D. McK. Paul, *Physica C* **216**, 491 (1993).
- [114] C. Blue, K. Elgaid, I. Zitkovsky, P. Boolchand, D. McDaniel, W. C. H. Joiner, J. Oostens und W. Huff, *Phys. Rev. B* **37**, 5905 (1988).
- [115] I. S. Lyubutin, S. T. Lin, C. M. Lin, K. V. Frolov, T. V. Dmitrieva, A. M. Balagurov, F. Bourée und I. Mirebeau, *Physica C* **248**, 222 (1995).
- [116] F. Shi, W. J. Bresser, M. Zhang, Y. Wu, D. McDaniel und P. Boolchand, *Phys. Rev. B* **54**, 6776 (1996).
- [117] R. A. Asaturian, A. G. Sarkissian, E. L. Ignatian und K. G. Begoian, *Solid State Commun.* **95**, 389 (1995).
- [118] S. V. Zheludkov und Ak. T. Maylibaev, *Phys. Lett. A* **159**, 417 (1991).
- [119] M. G. Smith, J. B. Goodenough, A. Manthiram, R. D. Taylor und H. Oesterreicher, *Phys. Rev. B* **46**, 3041 (1992).
- [120] A. M. Balagurov, J. Piechota, A. Pajaczkowska, G. M. Mironova und H. Szymczak, *Z. Phys. B* **76**, 153 (1989).
- [121] H. Zhang, Q. R. Zhang, Z. P. Su und M. R. Ji, *Phys. Rev. B* **42**, 2248 (1990).
- [122] V. P. S. Awana, R. Lal, D. Varandani, A. V. Narlikar und S. K. Malik, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 745 (1995).

- [123] M. Faiz, X. Zhou, E. J. Moler, S. A. Kellar, Z. Hussain, N. M. Hamdan und Kh. A. Ziq, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 707 (1999).
- [124] M. S. Islam und C. Ananthamohan, *Phys. Rev. B* **44**, 9492 (1991).
- [125] H. Renevier, J. L. Hodeau, M. Marezio, A. Fontaine, A. Michalowicz und G. Tourillon, *Phys. Rev. B* **47**, 11398 (1993).
- [126] C. P. Burmester, L. T. Wille und R. Gronsky, *Solid State Commun.* **77**, 693 (1991).
- [127] M. Iliev, Y. Atanassova, L. Bozukov, J. Tihov und V. G. Hadjiev, *Physica C* **191**, 419 (1992).
- [128] N. H. Andersen, J. V. Andersen, L. Börjesson, R. Hadfield, M. Kakihana, R. McGreevy, O. G. Mouritsen und H. F. Poulsen, *J. Alloys and Compounds* **195**, 327 (1993).
- [129] I. S. Lyubutin, S. T. Lin, C. M. Lin, T. V. Dmitrieva, K. V. Frolov, A. M. Balagurov, F. Bourée und I. Mirebeau, *Physica C* **248**, 235 (1995).
- [130] B. Renker, private Mitteilung, 2000.
- [131] G. Kallias, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos und A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **48**, 15992 (1993).
- [132] M. Ikebe und H. Fujishiro, *Physica B* **263**, 636 (1999).
- [133] M. Karppinen, J. Lindén, J. Valo, A. Kareiva, V. Kozlov, K. Terryll, L. Niinistö, M. Leskelä und K. V. Rao, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 79 (1995).
- [134] D. D. Sarma, P. Sen, C. Carbone und W. Gudat, *Solid State Commun.* **77**, 381 (1991).
- [135] P. Boolchand, private Mitteilung, 1998.
- [136] P. Boolchand, private Mitteilung, 1999.
- [137] G.-D. Liu, private Mitteilungen, 2000.
- [138] B. Obst, private Mitteilung, 2000.
- [139] Laboratoire commun CEA-CNRS.
- [140] J. Gao, private Mitteilung, 2000.
- [141] B. T. Thole und G. van der Laan, *Phys. Rev. B* **38**, 3158 (1988).
- [142] J. P. Crocombette, M. Pollak, F. Jollet, N. Thromat und M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **52**, 3143 (1995).

- [143] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebler, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 4511 (1992).
- [144] P. F. Schofield, C. M. B. Henderson, G. Cressey und G. van der Laan, *J. Synchrotron Rad.* **2**, 93 (1995).
- [145] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber und F. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3006 (1998).
- [146] M. Schmidt, T. R. Cummins, M. Bürk, D. H. Lu, N. Nücker, S. Schuppler und F. Lichtenberg, *Phys. Rev. B* **53**, R14761 (1996).
- [147] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow und R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **56**, R2916 (1997).
- [148] S. Nakatsuji, S.-I. Ikeda und Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1868 (1997).
- [149] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **52**, 1358 (1995).
- [150] A. Liebsch und A. Lichtenstein, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1591 (2000).
- [151] T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, Y. Tokura, N. Shanthi und D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **53**, 8151 (1996).
- [152] D. H. Lu, Dissertation, Universität Karlsruhe und Universität Peking, 1997.
- [153] A. V. Puchkov, M. C. Schabel, D. N. Basov, T. Startseva, G. Cao, T. Timusk und Z.-X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2747 (1998).
- [154] A. V. Puchkov, Z.-X. Shen, T. Kimura und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, R13322 (1998).
- [155] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki und T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996).
- [156] S. Hill, J. S. Brooks, Z. Q. Mao und Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3374 (2000).
- [157] Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S.-I. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, J. G. Bednorz und F. Lichtenberg, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1405 (1997).
- [158] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz und F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994).
- [159] J. J. Neumeier, M. F. Hundley, M. G. Smith, J. D. Thompson, C. Allgeier, H. Xie, W. Yelon und J. S. Kim, *Phys. Rev. B* **49**, 17910 (1994).

- [160] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, S. Ikeda, S. Nishizaki, Y. Maeno, K. Yoshida und T. Fujita, *Phys. Rev. B* **56**, R505 (1997).
- [161] T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **51**, 1385 (1995).
- [162] D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg und J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4845 (1996).
- [163] T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Ding, J. C. Campuzano, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai und Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **54**, 13311 (1996).
- [164] A. P. Mackenzie, S.-I. Ikeda, Y. Maeno, T. Fujita, S. R. Julian und G. G. Lonzarich, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 385 (1998).
- [165] P. K. de Boer und R. A. de Groot, *Phys. Rev. B* **59**, 9894 (1999).
- [166] R. Matzdorf, Z. Fang, Ismail, J. Zhang, T. Kimura, Y. Tokura, K. Terakura und E. W. Plummer, *Science* **289**, 746 (2000).
- [167] A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao und Y. Maeno, condmat/0008462.
- [168] A. W. Tyler, A. P. Mackenzie, S. Nishizaki und Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **58**, R10107 (1998).
- [169] Y. Maeno, *Physica C* **282-287**, 206 (1997).
- [170] S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **62**, 6458 (2000).
- [171] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki und Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 161 (1998).
- [172] D. F. Agterberg, *Phys. Rev. B* **60**, R749 (1999).
- [173] S. Nishizaki, Y. Maeno, S. Farner, S.-I. Ikeda und T. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 560 (1998).
- [174] M. Sgrist, D. Agterberg, T. M. Rice und M. E. Zhitomirsky, *Physica C* **282-287**, 214 (1997).
- [175] K. Miyake und O. Narikiyo, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1423 (1999).
- [176] L. Tewordt, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1007 (1999).
- [177] I. I. Mazin und D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 733 (1997).
- [178] D. F. Agterberg, T. M. Rice und M. Sgrist, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3374 (1997).

- [179] M. Sigrist, D. Agterberg, A. Furusaki, C. Honerkamp, K. K. Ng, T. M. Rice und M. E. Zhitomirsky, *Physica C* **317-318**, 134 (1999).
- [180] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori und Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998).
- [181] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori und Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5387 (2000).
- [182] P. G. Kealey, T. M. Riseman, E. M. Forgan, L. M. Galvin, A. P. Mackenzie, S. L. Lee, D. McK. Paul, R. Cubitt, D. F. Agterberg, R. Heeb, Z. Q. Mao und Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6094 (2000).
- [183] F. Laube, G. Goll, H. v. Löhneysen, M. Fogelström und F. Lichtenberg, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1595 (2000).
- [184] S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2666 (2000).
- [185] C. S. Alexander, G. Cao, V. Dobrosavljevic, S. McCall, J. E. Crow, E. Lochner und R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **60**, R8422 (1999).
- [186] G. Cao, S. C. McCall, J. E. Crow und R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **56**, 5387 (1997).
- [187] G. Cao, S. McCall, V. Dobrosavljevic, C. S. Alexander, J. E. Crow und R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **61**, R5053 (2000).
- [188] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelman, S. Nakatsuji und Y. Maeno, cond-mat/0007218.
- [189] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2. Auflage, Taylor & Francis, London, 1990.
- [190] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji und Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **58**, 847 (1998).
- [191] I. I. Mazin und D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4324 (1999).
- [192] S. Nakatsuji und Y. Maeno, *J. Low Temperature Physics* **117**, 1593 (1999).
- [193] H. Fukazawa und Y. Maeno, cond-mat/0008331.
- [194] Y. Maeno, private Mitteilung, 1999.
- [195] H. Fukazawa, private Mitteilung, 2000.
- [196] G. Cao, private Mitteilung, 2000.
- [197] J. G. Chen, *Surface Science Reports* **30**, 1 (1997).

- [198] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [199] B. Seibel, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1997; Forschungszentrum Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte*, FZKA 5892, 1997.
- [200] Z. Hu, H. von Lips, M. S. Golden, J. Fink, G. Kaindl, F. M. F. de Groot, S. Ebbinghaus und A. Reller, *Phys. Rev. B* **61**, 5262 (2000).
- [201] T. Vogt und D. J. Buttrey, *Phys. Rev. B* **52**, R9843 (1995).
- [202] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.
- [203] J.-M. Herrmann, P. Vernoux, K. E. Béré und M. Abon, *J. Catalysis* **167**, 106 (1997).
- [204] R. L. McCormick, G. O. Alptekin, A. M. Herring, T. R. Ohno und S. F. Dec, *J. Catalysis* **172**, 160 (1997).
- [205] G. Koyano, T. Okuhara und M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 767 (1998).
- [206] P. T. Nguyen, A. W. Sleight, N. Roberts und W. W. Warren, *J. Solid State Chem.* **122**, 259 (1996).
- [207] Y. E. Gorbunova und S. A. Linde, *Sov. Phys. Dokl.* **24**, 138 (1979).
- [208] P. T. Nguyen, R. D. Hoffman und A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1055 (1995).
- [209] Z. Hiroi, M. Azuma, Y. Fujishiro, T. Saito, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama und T. Ikeda, *J. Solid State Chem.* **146**, 369 (1999).
- [210] X. W. Lin, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, P. M. Michalakos und M. C. Kung, *Phys. Rev. B* **47**, 3477 (1993).
- [211] S. Gerhold, N. Nücker, C. A. Kuntscher, S. Schuppler, S. Stadler, Y. U. Idzerda, A. V. Prokofiev, F. Büllfeld und W. Assmus, zur Veröffentlichung in *Phys. Rev. B* angenommen.
- [212] A. V. Prokofiev, F. Büllfeld und W. Assmus, *Cryst. Res. Technol.* **33**, 157 (1998).
- [213] A. V. Prokofiev, F. Büllfeld, W. Assmus, H. Schwenk, D. Wichert, U. Löw und B. Lüthi, *Eur. Phys. J. B* **5**, 313 (1998).
- [214] D. C. Johnston, J. W. Johnson, D. P. Goshorn und A. J. Jacobson, *Phys. Rev. B* **35**, 219 (1987).

- [215] D. A. Tennant, S. E. Nagler, T. Barnes, A. W. Garrett, J. Riera und B. C. Sales, *Physica B* **241-243**, 501 (1998).
- [216] R. S. Eccleston, T. Barnes, J. Brody und J. W. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2626 (1994).
- [217] E. Dagotto und T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
- [218] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri und K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
- [219] A. W. Garrett, S. E. Nagler, T. Barnes und B. C. Sales, *Phys. Rev. B* **55**, 3631 (1997).
- [220] J. Kikuchi, T. Yamauchi und Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1622 (1997).
- [221] T. Barnes und J. Riera, *Phys. Rev. B* **50**, 6817 (1994).
- [222] Y. Furukawa, A. Iwai, K. Kumagai und A. Yakubovsky, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2393 (1996).
- [223] A. W. Garrett, S. E. Nagler, D. A. Tennant, B. C. Sales und T. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 745 (1997).
- [224] D. Beltrán-Porter, P. Amorós, R. Ibáñez, E. Martínez und A. Beltrán-Porter, *Solid State Ionics* **32/33**, 57 (1989).
- [225] D. Papoutsakis, J. E. Jackson und D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **35**, 800 (1996).
- [226] J. L. Bideau, D. Papoutsakis, J. E. Jackson und D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1313 (1997).
- [227] D. A. Tennant, S. E. Nagler, A. W. Garrett, T. Barnes und C. C. Torardi, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4998 (1997).
- [228] H. Schwenk, M. Sieling, D. König, W. Palme, S. A. Zvyagin, B. Lüthi und R. S. Eccleston, *Solid State Commun.* **100**, 381 (1996).
- [229] G. S. Uhrig und B. Normand, *Phys. Rev. B* **58**, R14705 (1998).
- [230] A. Weiße, G. Bouzerar und H. Fehske, *Eur. Phys. J. B* **7**, 5 (1999).
- [231] F. Büllsfeld, private Mitteilung, 1999.
- [232] F. Büllsfeld und W. Aßmus, private Mitteilung, 1998.
- [233] E. Pellegrin, private Mitteilung, 1999.
- [234] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner und S. Hufner, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5697 (1998).

- [235] N. Nücker, private Mitteilung, 1999.
- [236] M. Abbate, H. Pen, M. T. Czyczyk, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, Y. J. Ma, C. T. Chen, F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda und K. Kosuge, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **62**, 185 (1993).
- [237] E. Goering, O. Müller, M. L. denBoer und S. Horn, *Physica B* **194-196**, 1217 (1994).
- [238] E. Goering, O. Müller, M. Klemm, J. P. Urbach, H. Petersen, C. Jung, M. L. denBoer und S. Horn, *Physica B* **208&209**, 300 (1995).
- [239] V. Eyert und K.-H. Höck, *Phys. Rev. B* **57**, 12727 (1998).
- [240] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [241] J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi und Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **60**, 6731 (1999).
- [242] T. Yamauchi, Y. Narumi, J. Kikuchi, Y. Ueda, K. Tatani, T. C. Kobayashi, K. Kindo und K. Motoya, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3729 (1999).
- [243] M. Grove, P. Lemmens, G. Güntherodt, B. C. Sales, F. Büllsfeld und W. Assmus, *Phys. Rev. B* **61**, 6126 (2000).
- [244] H. Winter, private Mitteilung, 1999.