

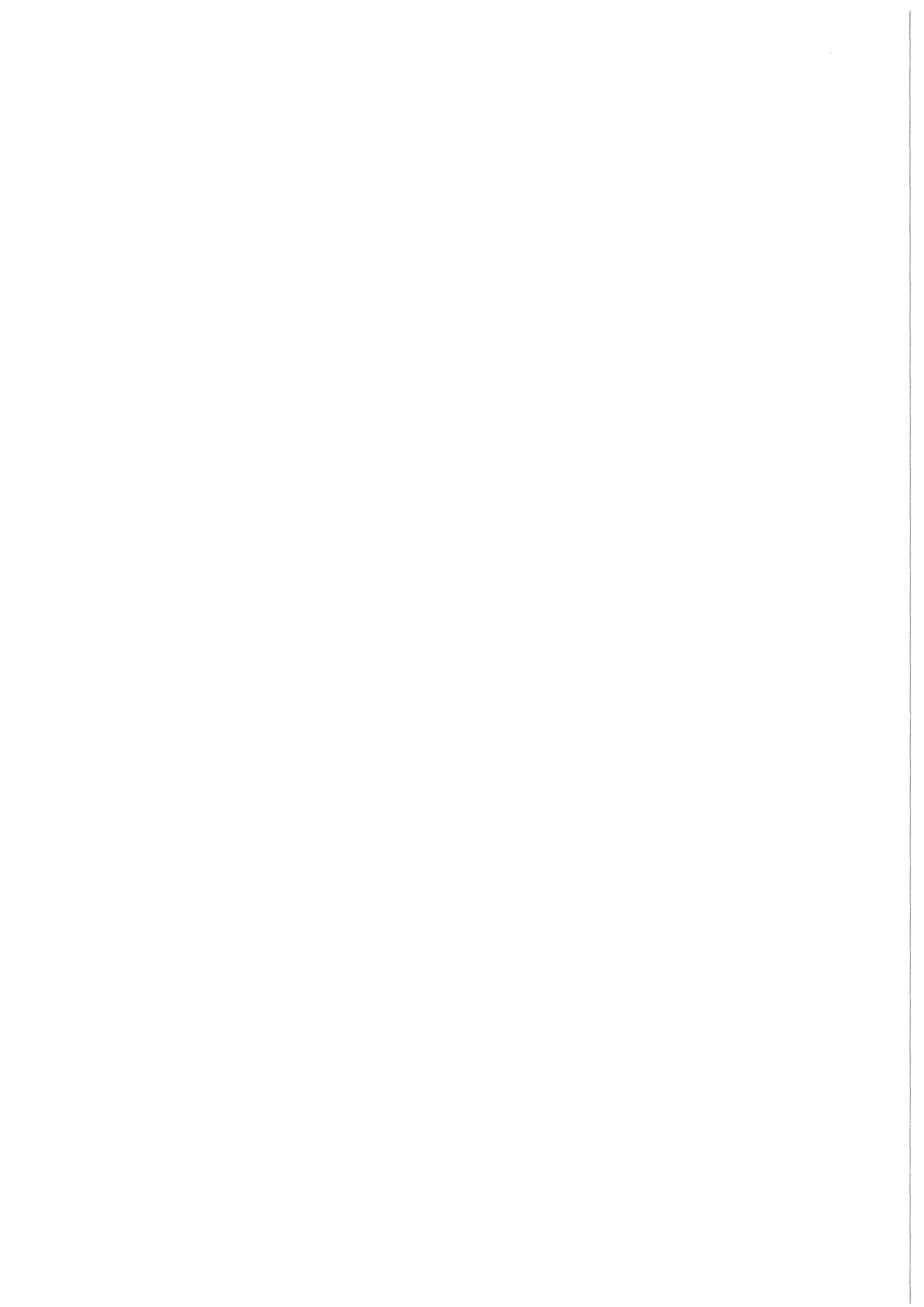


KfK 5065
August 1992

Elektronenenergieverlust- spektroskopie an n-dotierten Hochtemperatursupraleitern und verwandten Systemen

M. Alexander
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 5065

**ELEKTRONENENERGIEVERLUSTSPEKTROSKOPIE
AN N- DOTIERTEN HOCHTEMPERATURSUPRALEITERN
UND VERWANDTEN SYSTEMEN***

M. Alexander

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Trotz intensiver Bemühungen innerhalb der letzten fünf Jahre ist man noch weit davon entfernt, die Physik der auf Kupratbasis beruhenden Hochtemperatursupraleiter zu verstehen.

In dieser Arbeit werden Elektronenenergieverlustmessungen an n-dotierten Hochtemperatursupraleitern, ihren undotierten Ausgangssubstanzen, Y-dotiertem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und einigen Seltenerdoxiden vorgestellt.

Bei den undotierten Muttersubstanzen Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) handelt es sich um Ladungstransferisolatoren mit einer Ladungstransferenergielücke von 1.4 eV. Das Leitungselektronenband liegt in der CuO_2 Ebene und besitzt hauptsächlich $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ Charakter. Durch Hybridisierungseffekte sind diesem Band $\text{O}2p_{x,y}$ Zustände beigemischt. Bei Dotierung der Substanzen durch Ersetzen der dreiwertigen Ln Ionen durch vierwertiges Ce oder Th oder zweiwertigen O Ionen durch F, zeigte sich, daß die eindotierten Elektronen hauptsächlich $\text{Cu}3d$ Charakter besitzen. Ein in Bandstrukturechnungen vorhergesagtes starres Bandverhalten bei Dotierung kann ebenso ausgeschlossen werden wie die von einigen Gruppen vorgeschlagenen "mid-gap"-Zustände innerhalb der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsbändern. Die Lage des Fermi-niveaus ergab sich als an der Unterkante des Leitungselektronenbandes befindlich. Ein meßbarer Einfluß des zur Erlangung der Supraleitfähigkeit nötigen Reduktionsschrittes auf die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände war nicht nachzuweisen. Korreliert mit dem Metall-Isolator-Übergang sind charakteristische Verschiebungen der gemessenen Sauerstoff- und Kupferanregungen, höchstwahrscheinlich aufgrund der im Metall verbesserten Abschirmfähigkeit durch bewegliche Ladungsträger. Ein ähnlicher Effekt war auch in Y-dotiertem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ nachweisbar. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Lochzustände im Valenzband mit wachsender Y-Dotierung nicht einem starren Bandbild entsprechend verschwanden.

Bei den niederenergetischen Anregungen war in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, neben der Reduktion und energetischen Verschiebung der Ladungstransferanregung, ein Plasmon bei etwa 1 eV Anregungsenergie nachweisbar. Die Dispersion des Plasmons konnte bestimmt werden.

Untersuchungen an den Seltenerdoxiden CeO_2 und PrO_2 ergaben bisher ungeklärte Resultate und lassen das Verständnis der elektronischen Struktur dieser Systeme als unvollständig erscheinen.

Electron Energy- Loss Spectroscopy on n- type doped High-Temperature Superconductors and Related Systems

Abstract

Despite intense efforts during the last five years, the physics of the cuprate high temperature superconductors is still not well understood.

In this work, electron- energy loss spectroscopy measurements on n- type doped high temperature superconductors, their undoped parent compounds, Y- doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and some rare earth oxides are presented.

The undoped parent compounds Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) are charge transfer insulators with a charge transfer energy gap of 1.4 eV. The conduction band lies in the CuO_2 plane and has mainly $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ character. $\text{O}2p_{x,y}$ states are slightly hybridized with this band. Upon partially substituting the trivalent Ln ions by tetravalent Ce or Th and monovalent F for the O ions, electron doping of the CuO_2 plane occurs with the electrons having mainly $\text{Cu}3d$ character. A rigid band behaviour as proposed by several band structure calculations could be ruled out, as well as the occurrence of so called "mid- gap" states appearing inside the band gap between the valence and conduction bands. The position of the Fermi level was found to be at the bottom of the conduction band. No measurable influence of the reduction process, necessary to obtain superconductivity, was detected in the unoccupied density of states. Characteristic shifts of the measured oxygen and copper edges were correlated with crossing the metal- insulator transition. These shifts are most probably caused by an improved screening capacity of the free charge carriers. A similar effect was also observed in Y- doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Thus, it was possible to show that the disappearance of the valence band hole states upon doping did not occur in a rigid- band- like manner.

The low energy excitations in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ showed a plasmon like excitation at about 1 eV as well as a reduction and an energy shift of the charge transfer excitation. The dispersion of this plasmon excitation was determined.

Investigations of the rare earth compounds CeO_2 and PrO_2 provided results which are difficult to interpret within the current framework developed for understanding the electronic structure of mixed valent oxides.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung in die Physik der Hochtemperatursupraleiter	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Hochtemperatursupraleitung	1
1.3 Die verschiedenen Systeme und Kristallstrukturen	3
1.4 Qualitative Vorhersagen zur elektronischen Struktur von CuO ₂ Ebenen	11
1.5 Elektrische, optische und magnetische Eigenschaften	11
1.6 Die Aussagen der Bandstrukturrechnung	15
1.7 Modelle zur Beschreibung der elektronischen Struktur von CuO ₂ Ebenen unter Einbezug starker Korrelationen	18
1.8 Die Elektronensubtraktions- (Photoemissions-) und Elektro- nenadditions- (inverse Photoemissions-) Spektren	23
2. Grundsätzliche theoretische Betrachtungen	32
2.1 Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)	32
2.2 Plasmonen	36
2.3 Klassische Modelle für die Dielektrische Funktion	39
2.4 Die Verlustfunktion an anisotropen Proben	41
2.5 Interbandanregungen und Rumpfspektroskopie	43
2.6 Rumpfanregungen mit exzitonischen Effekten	45
2.7 Rumpfspektroskopie an Einkristallen	46
2.8 Mehrfachstreuung	50
3. Experimentelles	53
3.1 Probenpräparation	53
3.2 Herstellung dünner Schichten	53
3.3 Zum Spektrometer	56
3.4 Meßablauf	60
4. O1s und Cu 2p_{3/2} Rumpfanregungen an den Systemen R_{2-x}M_xCuO_{4-δ} (R = Pr, Nd, Sm; M = Ce, Th) und Nd₂CuO_{3.8}F_{0.2} .	64
4.1.1 Ergebnisse der O1s Spektren	64

4.1.2	Ergebnisse der Cu _{2p_{3/2}} Spektren	72
4.2.1	Interpretation der spektralen Strukturen und Bestimmung der Lage des Fermi-niveaus	80
4.2.2	Der Charakter der Ladungsträger	92
4.2.3	Der Einfluß des Dotierungsgrades	103
4.2.4	Die Symmetrie der unbesetzten Zustände	108
5.	O1s Kanten anderer untersuchter Hochtemperatur- supraleitersysteme	112
5.1	Ergebnisse	112
5.2	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit anderen Messungen	113
6.	Die O1s Spektren der Seltenerdoxide	119
6.1	Ergebnisse	119
6.2	Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit anderen Messungen	123
7.	Die R (R = Ce, Pr, Nd, Sm) 3d und 4d Spektren der Seltenerd- oxide und n-dotierten Hochtemperatursupraleiter	130
7.1.1	Ergebnisse der R3d Kantenmessungen	130
7.1.2	Ergebnisse der R4d Kantenmessungen	135
7.2.1	Diskussion der R3d Kanten und Vergleich mit anderen Messungen	139
7.2.2	Diskussion der R4d Kanten und Vergleich mit anderen Messungen	148
8.	Die niederenergetischen Verlustspektren der n-Supraleiter und Seltenerdoxide	154
8.1.1	Ergebnisse der Verlustmessungen an n-Supraleitern	154
8.1.2	Ergebnisse der Verlustmessungen an Seltenerdoxidien	160
8.2.1	Diskussion der Verlustmessungen an n-Supraleitern und Vergleich mit anderen Messungen	163
8.2.2	Diskussion der Verlustmessungen an Seltenerdoxidien und Vergleich mit anderen Messungen	167

9. Zusammenfassung	173
Anhang A:	
Einfache Anderson Impurity Rechnungen zu spektralen Strukturen in Hochtemperatursupraleitern und 4f- Oxiden ...	175
A I. Das verwendete Modell	175
A II. Das Ligandenband- BIS Spektrum einer 4f-Verunreinigung .	176
A III. Einbau einer Rumpfloch- Elektron Wechselwirkung in das Modell	179
A IV. Das Cu2p Absorptionsspektrum im Anderson Impurity Modell	180
A V. Das O1s Absorptionsspektrum im Anderson Impurity Modell	185
A VI. Ergebnisse der Anderson Impurity-Rechnungen für CeO ₂ und CuO ₂ -Ebenen	187
Anhang B:	
Darstellung eines Spin Singulett und Triplett Zustandes	196
Anhang C:	
Zur theoretischen Interpretation der Cu2p XPS Spektren	198
Literaturverzeichnis	206

1. Einführung in die Physik der Hochtemperatursupraleiter

1.1 Einleitung

Die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung 1986 leitete eine Forschungsaktivität ein, die innerhalb der Festkörperphysik ihresgleichen sucht. Die Versuche zur Erklärung dieses Phänomens durch theoretische Festkörperphysiker sind mannigfaltig. Trotz der Vielzahl solcher Ansätze sind wir von einer Erklärung des Phänomens noch weit entfernt. Nicht einmal der normalleitende Zustand dieser Systeme kann als geklärt betrachtet werden. In den Hochtemperatursupraleitern spielt die Wechselwirkung von itineranten Prozessen und Zuständen, bedingt durch die starke Hybridisierung der relevanten Atomorbitale und starken Korrelationen durch sogenannte lokale Wechselwirkungen auf Cu Plätzen eine große Rolle, so daß ad hoc keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob das System metallisch oder isolierend ist. Es ist daher von großem Interesse, die elektronische Struktur dieser Systeme als Funktion der Dotierung zu untersuchen. Mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) lassen sich Aussagen über die Zustandsdichte unbesetzter Zustände ermitteln. Durch orientierungsabhängige Messungen an Einkristallen sind die Symmetrien dieser Zustände ermittelbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Systeme $R_{2-x}M_xCuO_{4-8}$ ($R=Pr, Nd, Sm; M = Ce, Th$), $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$, $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_8$, welche für bestimmte Konzentrationen supraleitende Übergänge zeigen, untersucht. Vergleichende Messungen wurden auch an den Oxiden CeO_2 , $BaCeO_3$, PrO_2 , Pr_6O_{11} , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 und Sm_2O_3 durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchungen an Einkristallen von $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-8}$ wurden auch niederenergetische ($E \leq 50$ eV) Verlustspektren aufgenommen und die Plasmonendispersion der freien Ladungsträger durch Variation des Impulsübertrages gemessen.

1.2 Hochtemperatursupraleitung

Mit der Entdeckung der Supraleitung durch Kammerlingh Onnes im Jahre 1911 /1/ begann auch die Jagd nach höheren Übergangstemperaturen. Bis zur Entdeckung der keramischen Hochtemperatursupraleiter lag die höchste erreichte Übergangstemperatur bei $T_c \approx 23$ K beim System Nb_3Ge . Es waren

damals auch schon oxidische Supraleiter bekannt. Beispielsweise $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.33$, $T_c \approx 14$ K) /2/ und $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$, $T_c \approx 13$ K) /3/. Auch das System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ war bereits bekannt und von Raveau /4/ untersucht. Da dieser Gruppe die Möglichkeit fehlte, Transportmessungen unterhalb der Temperatur des flüssigen Stickstoffs vorzunehmen, sollte es Bednorz und Müller /5/ vorbehalten bleiben, den Ruhm für die Entdeckung des ersten keramischen Hochtemperatursupraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 30$ K im Jahre 1986 zu ernten. Kurze Zeit später waren auch die Systeme $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit Übergangstemperaturen bis 35 K /6-8/ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit Sprungtemperaturen bis zu 92 K /9/ bekannt. Nach einem weiteren Jahr folgte die Entdeckung der Systeme $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) mit $T_c \leq 110$ K und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) mit $T_c \leq 125$ K. Gemeinsames Strukturelement aller dieser Verbindungen ist die CuO_2 Ebene. Zwischen diesen liegen andere Oxide, die als Akzeptoren (p-Dotierung) wirken. Schließlich folgte zu Beginn des Jahres 1989 die Entdeckung der n-dotierten Hochtemperatursupraleiter $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) mit T_c -Werten bis zu 28 K /10, 11/. Zu Beginn des Jahres 1991 ließen sich durch Anwendung von Hochdruckmethoden die Systeme $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ und $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{CuO}_2$ synthetisieren /12,13/. Das erstere wird als p- das zweite als n-dotiert angesehen. Diese Substanzen bestehen nur noch aus durch Gegenionen getrennte CuO_2 Ebenen.

Als Gemeinsamkeit besitzen alle keramischen Hochtemperatursupraleiter CuO_2 Ebenen, die als die für das Zustandekommen der Supraleitung relevanten Untereinheiten der Systeme angesehen werden. Bei hohen Temperaturen sind die betrachteten Systeme tetragonal. Die meisten erfahren jedoch unter Temperaturreduktion eine orthorombische Verzerrung. Diese Verzerrung und die auftretende Schichtstruktur dieser Verbindungsklassen führt zu teilweise stark anisotropen Eigenschaften. Beispielsweise unterscheidet sich die Leitfähigkeit der Substanzen in der Ebene von der senkrecht dazu um mehrere Größenordnungen. Des weiteren ist die Spaltbarkeit parallel zu den BiO Ebenen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ aufgrund der schwachen van der Waals Wechselwirkung dieser Ebenen untereinander vergleichbar mit der von Graphit.

Die Richtungsabhängigkeit setzt sich auch im supraleitenden Zustand fort, wo diese sich z. B. in der anisotropen Kohärenzlänge oder der unterschiedlichen Londonschen Eindringtiefe manifestiert.

1.3 Die verschiedenen Systeme und Kristallstrukturen

Um einen allgemeinen Überblick über das Verhalten der Hochtemperatursupraleiter zu erhalten, ist es günstig, nach verschiedenen Klassen oder Systemen zu unterscheiden und deren jeweilige Charakteristika (Kristallstruktur, T_c Abhängigkeit vom Dotierungsgrad usw.) aufzuzeigen.

Die Kristallstruktur des Systems $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) ist in Abb. 1.3.1 zu sehen. Durch die suggestiv eingezeichneten Kanten ist leicht zu erkennen, daß Cu eine oktaedrische Sauerstoffumgebung besitzt. Es ist zu beachten, daß eine tetragonale Verzerrung dieses Oktaeders längs der c-Achse (d. h. nach oben und unten) vorliegt. Die La-Atome sitzen ober- bzw. unterhalb der Oktaederspitzen und sind koplplanar von vier Sauerstoffatomen umgeben. Bei Dotierung dieses Systems mit Sr- oder Ba-Atomen werden diese auf den La-Plätzen eingebaut. Bestimmt man in einem ionischen Bilde die Ladung der Cu Ionen in La_2CuO_4 unter der Annahme, daß La^{3+} und O^{2-} vorliegen, so muß man Cu^{2+} annehmen, um ein nach außen ungeladenes Objekt zu erhalten. Da Sr oder Ba jedoch nur zweiwertig vorkommen und eine dreiwertige Substanz ersetzen, führt dies zu einer Lochdotierung der CuO_2 Ebenen. In Abb. 1.3.2 ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Sr-Gehalt aufgeführt. Man erkennt, daß es eine optimale Konzentration von $x = 0.15$ gibt, bei der die maximale Sprungtemperatur von ungefähr 37 - 38 K erreicht wird. Die Abb. 1.3.3 gibt das Verhalten bei Ba-Dotierung wieder. Es ist erstaunlich, daß, obwohl die beiden Systeme scheinbar so

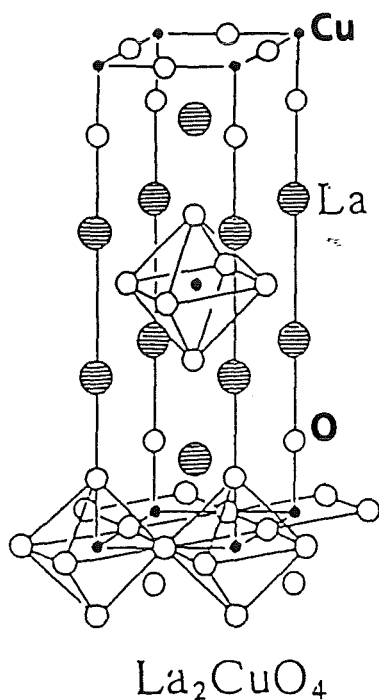


Abb. 1.3.1: Die Kristallstruktur (T-Phase) von La_2CuO_4 . Die Cu Atome sind oktaedrisch von O Atomen umgeben /10/.

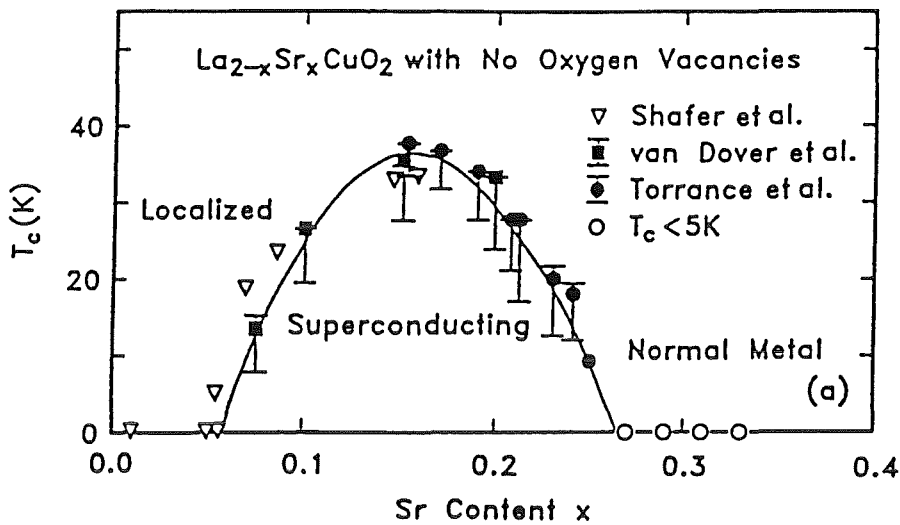


Abb. 1.3.2 Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c vom Sr Gehalt in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Die Daten stammen aus unterschiedlichen Messungen/12/.

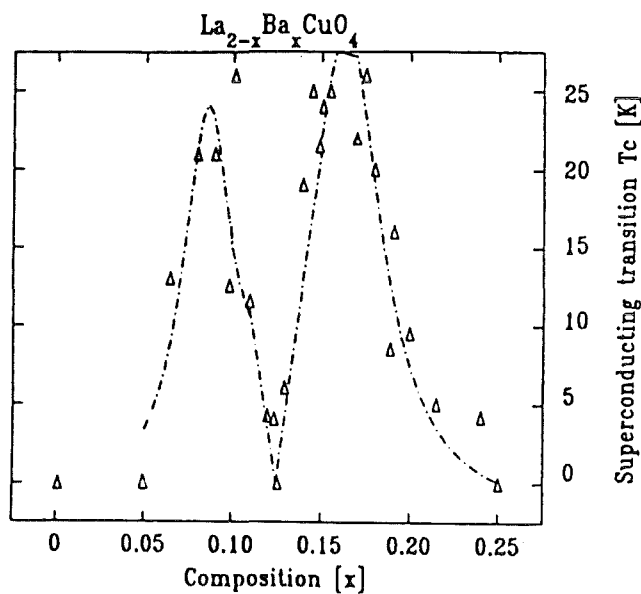


Abb. 1.3.3 Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c vom Ba Gehalt in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ /13/.

ähnlich sind, in diesem System die Sprungtemperatur bei einem Dotierungsgrad von $x \approx 0.125$ ein Minimum besitzt.

Bei dem System $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$), aber auch bei $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ findet die Umordnung einiger Sauerstoffatome statt, was zu einer planaren Umgebung des Cu-Atoms führt (Abb. 1.3.4). Dagegen ist die planare

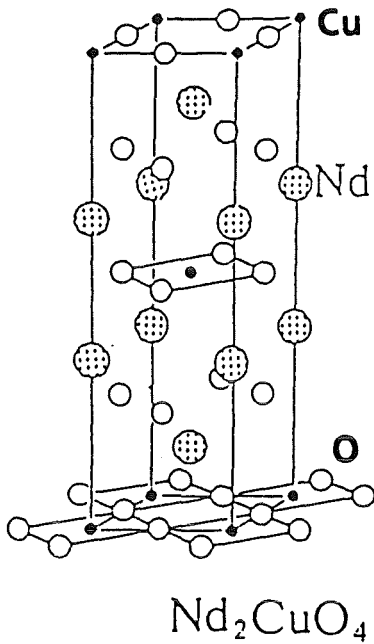


Abb. 1.3.4: Die Kristallstruktur (T' -Phase) von $R_2\text{CuO}_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) am Beispiel des Nd_2CuO_4 /10/.

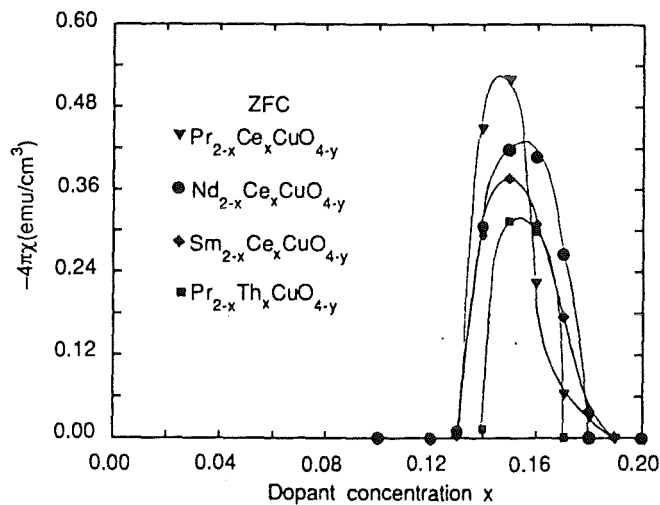


Abb. 1.3.5 Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c vom Ce bzw. Th Gehalt in $R_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) und $\text{Pr}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ /14/.

Struktur der Seltenerdion-Sauerstoffebene massiv gestört. Bei Dotierung von $R_2\text{CuO}_4$ werden dreiwertige R^{3+} -Ionen durch vierwertige Ce^{4+} oder Th^{4+} -Ionen ersetzt, was effektiv zu einer Elektronendotierung der CuO_2 Ebenen führt. Im Falle der Substitution von O^{2-} durch F^{1-} Ionen wird prinzipiell dasselbe erreicht. In Abb. 1.3.5 ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur für einige Vertreter dieses

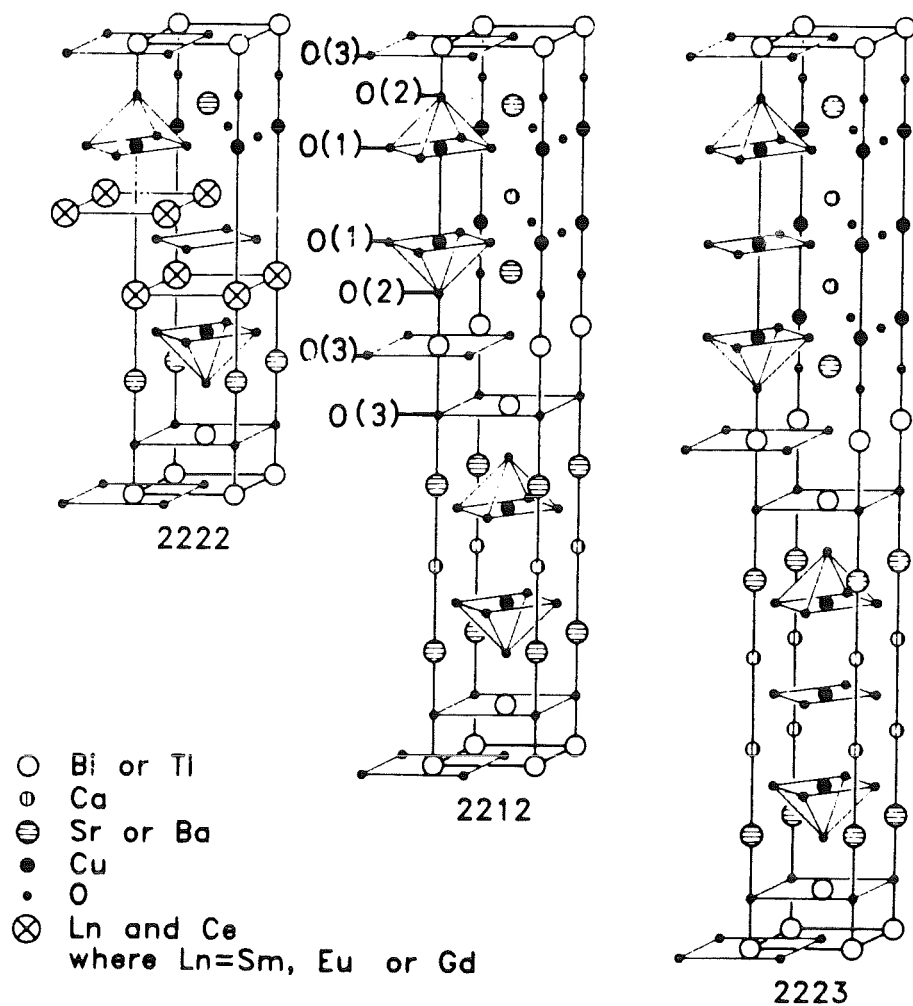


Abb. 1.3.6 Kristallstrukturen der Systeme $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$)/15/.

Systems gezeigt. Ein Vergleich mit $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ zeigt, daß der Konzentrationsbereich, in dem Supraleitung auftritt, wesentlich enger ist.

Der Vollständigkeit halber sind in Abb. 1.3.6 und 1.3.7 die Kristallstrukturen von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ dargestellt. Außer dem letztgenannten werden alle übrigen supraleitend. Je nach dem Wert von n werden die entsprechenden Verbindungen Ein-, Zwei- oder Dreilager genannt, wobei T_c mit der Anzahl der CuO_2 Ebenen wächst. Der Grenzfall $n \rightarrow \infty$ wird durch das isolierende System $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ bzw. die elektrisch leitfähigen Systeme $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ oder $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ (Abb. 1.3.8) repräsentiert. Dabei werden die einzelnen CuO_2 Ebenen nur durch Ca, Ba, Nd oder Sr-Atome voneinander getrennt. Die dotierten Systeme $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ und

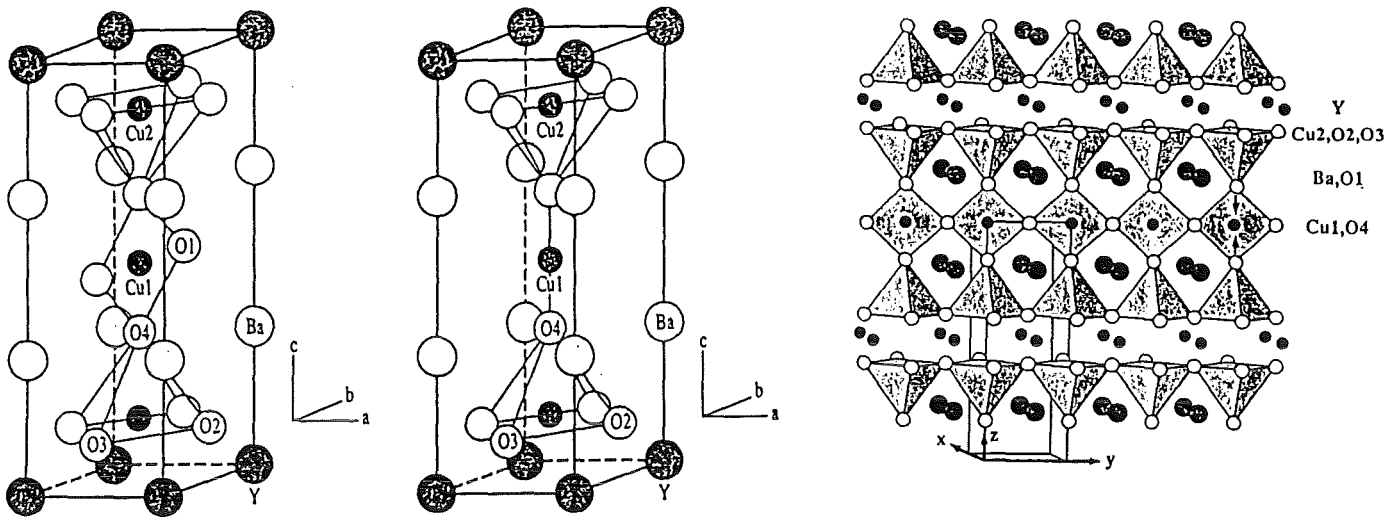


Abb. 1.3.7 Kristallstrukturen von $YBa_2Cu_3O_7$ und $YBa_2Cu_3O_{6/16}$.

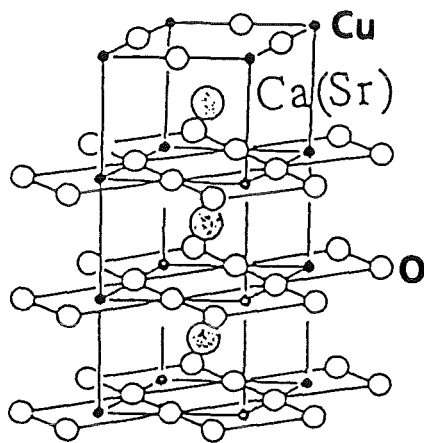
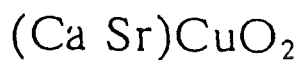


Abb. 1.3.8 Kristallstruktur von $(Ca, Sr)CuO_2$ /17/.



$(Nd, Sr)CuO_2$ sind nur unter Hochdruck herstellbar und weisen T_c -Werte von 60 - 100 K für $(Ba, Sr)CuO_2$ und von 40 K für $(Nd, Sr)CuO_2$ auf.

Bei Dotierung von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ durch Y für Ca lassen sich die Übergangstemperaturen wie in Abb. 1.3.9 dargestellt beeinflussen. T_c wächst bei geringer Dotierung zunächst an, um schließlich bei ungefähr 0.58 vollständig zu verschwinden.

In Abb. 1.3.10 ist das Phasendiagramm der n-dotierten Substanz $Nd_{2-x}Ce_xCu_{4-\delta}$ dem der p-dotierten $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ gegenübergestellt. Neben dem mächtigeren Bereich der supraleitenden Phase im La-System fällt die breite antiferromagnetische Phase im Nd-System auf. Es scheint, als ob das Verhalten der beiden

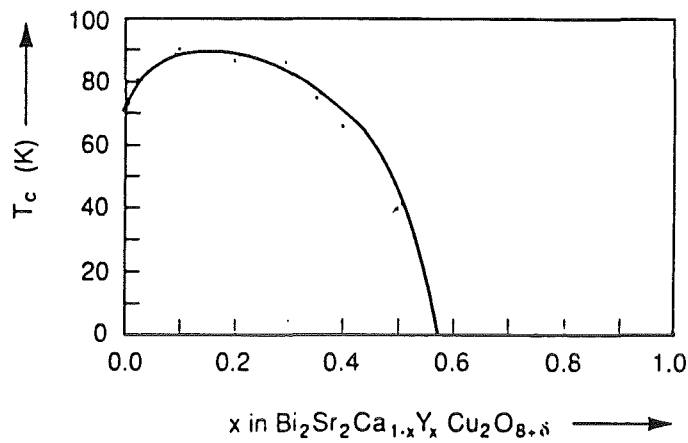


Abb. 1.3.9 Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c vom Dotierungsgrad x in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

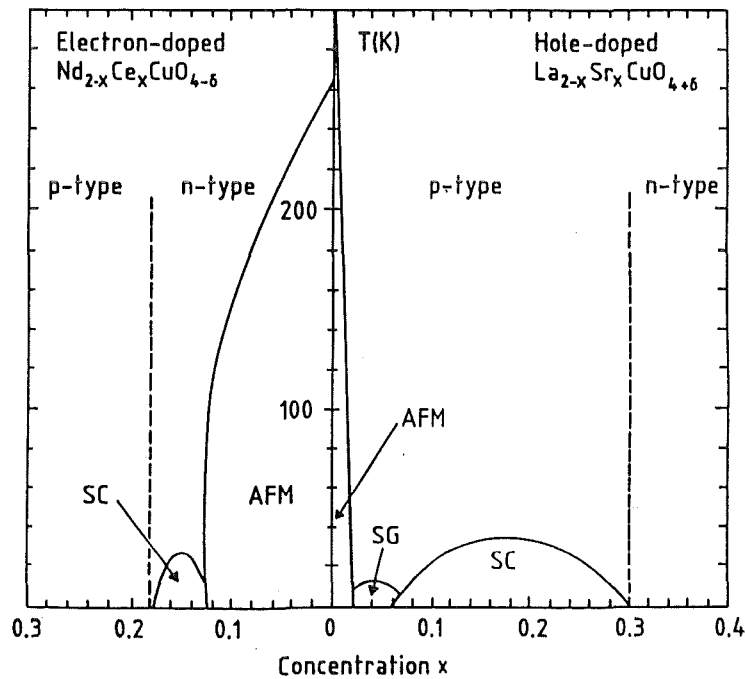


Abb. 1.3.10 Gemeinsame Darstellung der Phasendiagramme n- und p-dotierter Hochtemperatursupraleiter am Beispiel von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$.

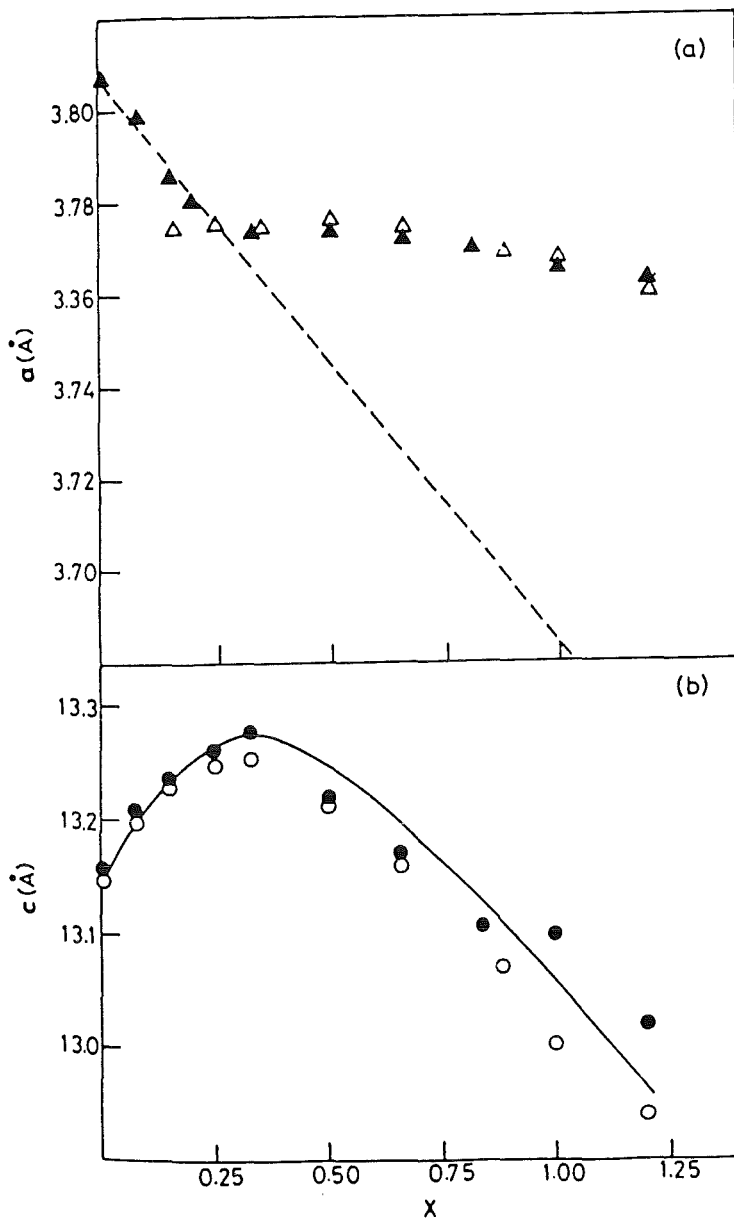


Abb. 1.3.11: Variation der Gitterparameter a (a) und c (b) als Funktion von x für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/20/$.

Systeme keine exakte Spiegelsymmetrie aufweist, was auf einen unterschiedlichen Einfluß der p- und n-Dotierung auf die elektronische Struktur schließen läßt. Diese Aussage wird gestützt durch das Verhalten der Cu-O Abstände innerhalb der CuO_2 Ebene bei Dotierung von La_2CuO_4 mit Sr und Nd_2CuO_4 mit Ce (Abb. 1.3.11 und 1.3.12). Im p-dotierten Fall nimmt für kleine Dotierung der Cu-O Abstand mit der Dotierung ab, im n-dotierten jedoch zu. Das Umgekehrte gilt für die c -Achse, zumindest innerhalb des interessierenden Dotierungsbereichs. Ein Unterschied zwischen den beiden Systemen tritt auch bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit von T_c zutage (Abb. 1.3.13). Die Sprungtemperatur im n-dotierten System nimmt bei Druckzunahme ab, die des p-dotierten jedoch zu. Dieselbe Asymmetrie wird auch bei der Untersuchung von $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{CuO}_2$ (p-dotiert) und $(\text{Nd}, \text{Sr}) \text{CuO}_2$ (n-dotiert) gefunden [12,13/.

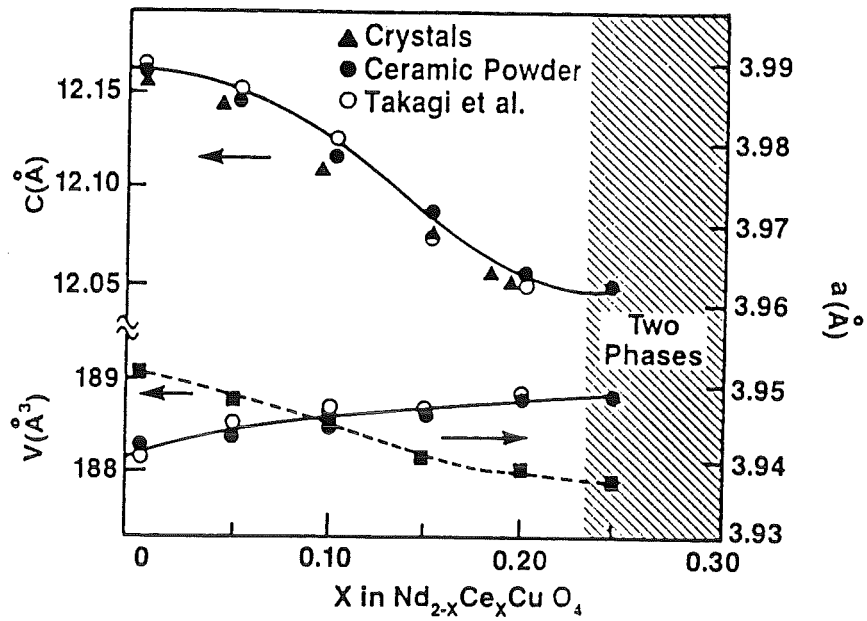


Abb. 1.3.12 Variation der Gitterparameter a und c , sowie des Volumens V der Einheitszelle als Funktion von x für $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ /21/.

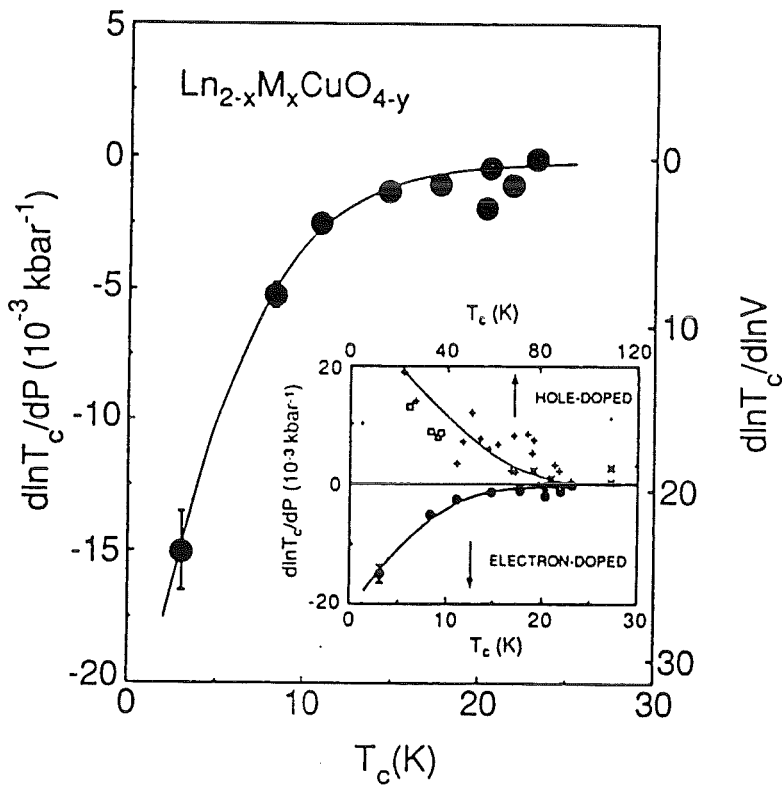


Abb. 1.3.13 Relative Änderungsrate von T_c bei angelegtem hydrostatischem Druck p , $d\ln T_c/dp$, als Funktion von T_c für elektronendotierte Hochtemperatursupraleiter. Eingefügtes Bild: direkter Vergleich von n - und p -dotierten Supraleitern /22/.

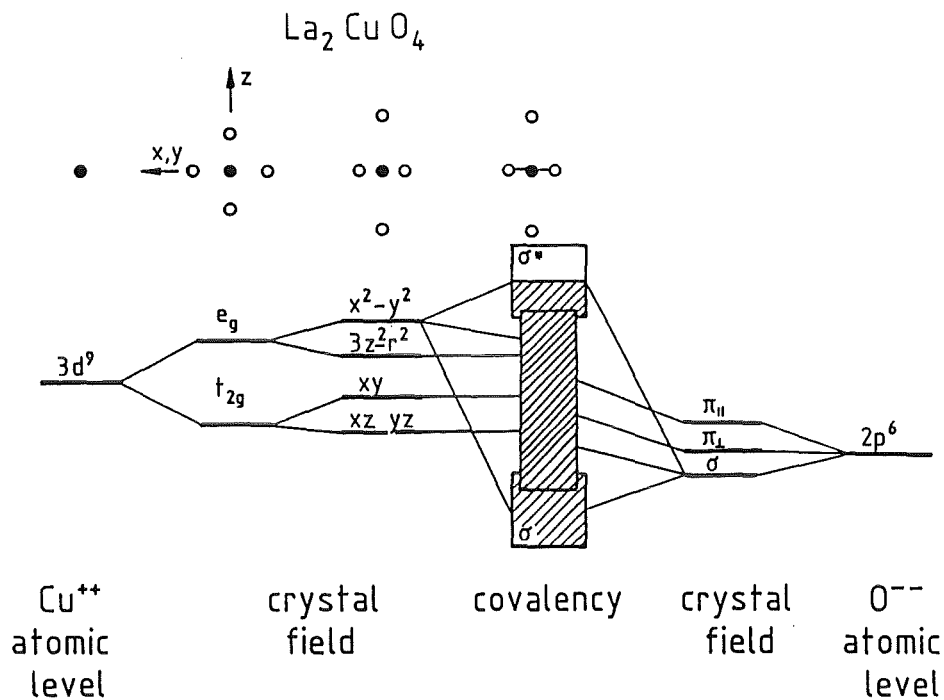


Abb. 1.4.1 Kristallfeldaufspaltung der $\text{Cu}3d$ und $\text{O}2p$ Zustände und der Einfluß der Hybridisierung (schematisch, nach /24/).

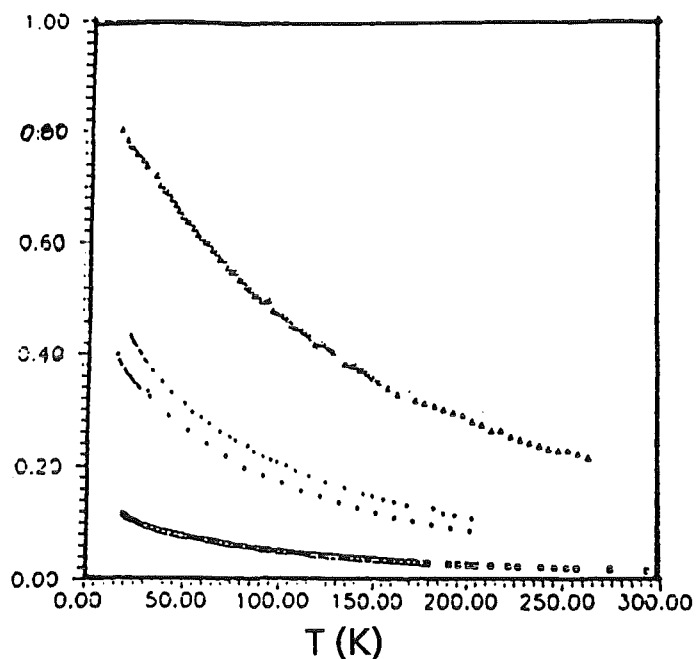
1.4 Qualitative Vorhersagen zur elektronischen Struktur von CuO_2 Ebenen

Die zur Beschreibung der elektronischen Struktur der CuO_2 Ebenen benötigten Orbitale sind die $\text{Cu } 3d$, eventuell $4s$ und $4p$, sowie die $\text{O } 2p$ Zustände. Durch das Kristallfeld der O -Atome werden die $\text{Cu } 3d$ Orbitale energetisch aufgespalten (Siehe Abb. 1.4.1). Dadurch bilden die $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ mit den $\text{O } 2p_{x,y}$ Orbitalen durch σ -Bindung ein besetztes bindendes σ -Band und ein im undotierten Fall halbgefülltes antibindendes σ^* -Band. Bei p-Dotierung wäre die Füllung dieses Bandes etwas niedriger, bei n-Dotierung etwas höher. Dieses qualitative Bild wird in Absch. 1.6 durch Bandstrukturrechnungen Bestätigung finden. Die Natur jedoch ließ die undotierten Kuprate im Widerspruch zu dieser einfachen Darstellung in einem Einteilchenbild zu Isolatoren werden.

1.5 Elektrische, optische und magnetische Eigenschaften

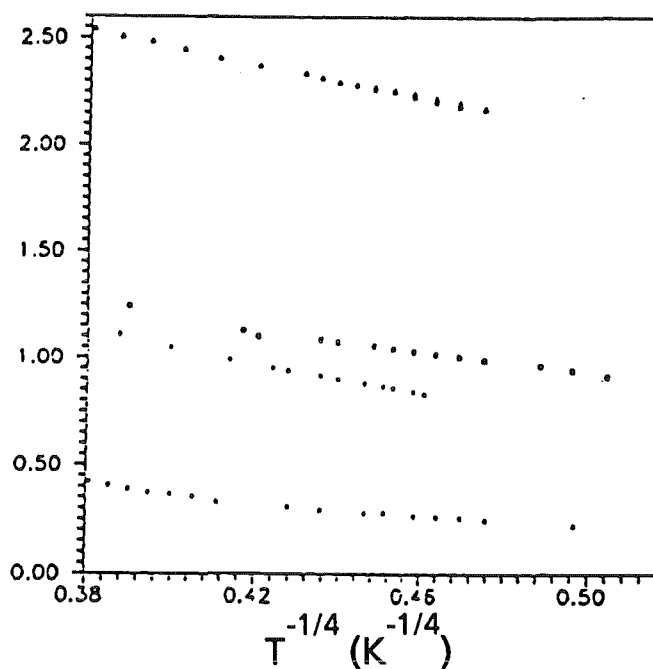
Der elektrische Widerstand von undotierten bzw. unreduzierten $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-8}$ Proben zeigt ein isolierendes Verhalten (Abb. 1.5.1). Der Unterschied zwischen den vier gemessenen Proben lag in den Temperaturbedingungen. Leider geben die

R (mΩ)



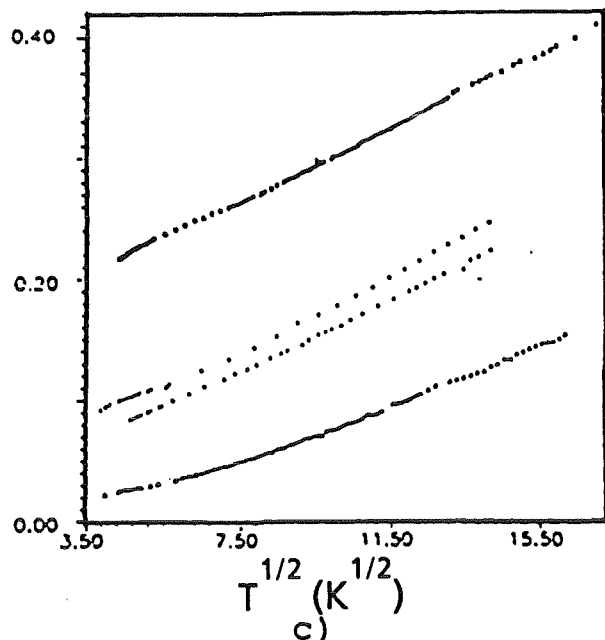
a)

R (mΩ)



b)

R (mΩ)



c)

Abb. 1.5.1:

Widerstand R (mOhm) gegen Temperatur $T(K)$ für 4 verschiedene $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ Proben in (a) linearer Darstellung gegen T , (b) gegen $T^{-1/4}$ und (c) gegen $T^{1/2}$. Die Unterschiede zwischen den 4 Proben liegen in den Präparationsbedingungen /26/.

Autoren diese Bedingungen nicht an. Der Charakter dieser Widerstandskurve läßt sich am ehesten durch "variable range hopping" erklären /25/. Dabei handelt es sich um Hüpfprozesse, bei denen je nach Temperatur unterschiedliche Sprungweiten dominieren. Es handelt sich folglich wohl nicht um eine thermische Anregung von Teilchen über die auftretende Bandlücke.

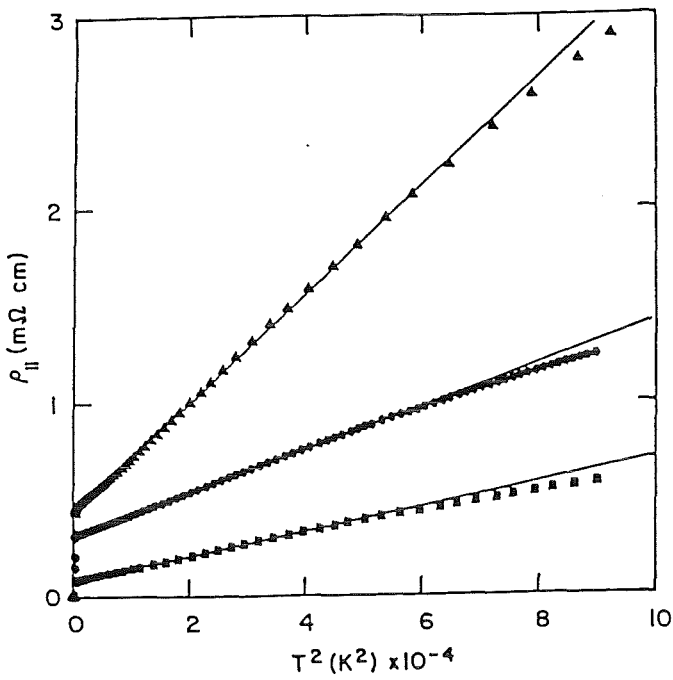


Abb. 1.5.2: Widerstand ρ_{ll} der CuO_2 Ebene in Abhängigkeit von T^2 für 2 supraleitende $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ Filme (Δ , \diamond) und einen $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ Einkristall (\blacksquare)/31/.

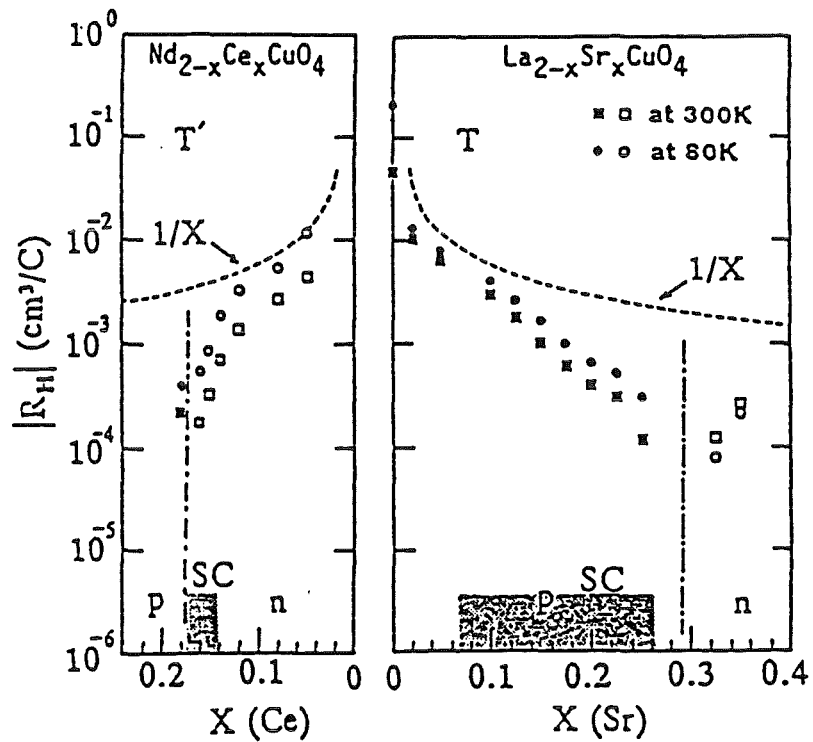


Abb. 1.5.3 Ein Vergleich der Hallkoeffizienten von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ und $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ in Abhängigkeit von x für zwei Temperaturen $T=300K$ (\times , \square) und $T=80K$ (\bullet , \circ). Gestrichelt: für ein freies Elektronengas erwartetes Verhalten /32/.

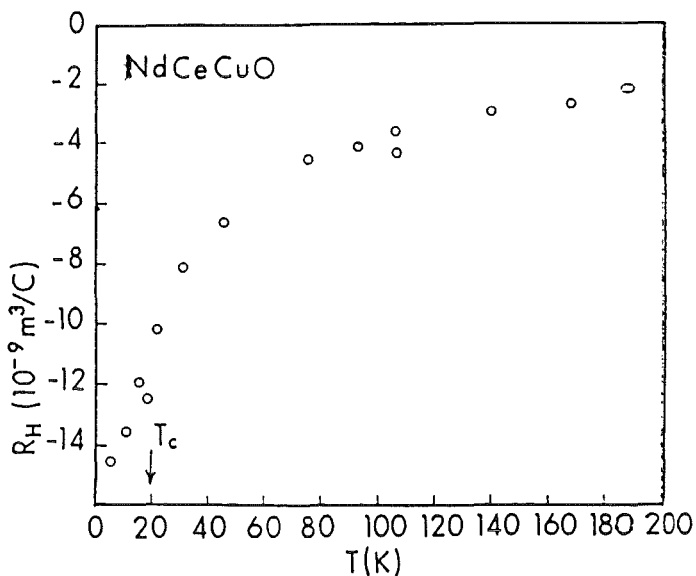


Abb. 1.5.4:
 Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten R_H eines $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ Einkristalls /33/.

Optische Messungen (Reflektivität und Absorption) liefern eine Bandlücke in Nd_2CuO_4 von ca. 1.4 eV /27/ im Vergleich zu etwa 1.7 eV im System La_2CuO_4 /28/. Bei Dotierung, sei es mit Löchern oder Elektronen, schließt sich die Bandlücke. Ab einem bestimmten Dotierungsgrad stellt sich ein für frei bewegliche Ladungsträger charakteristisches Drudeverhalten ein. Im undotierten Zustand zeigen beide Systeme Antiferromagnetismus, der sich im Falle der n-dotierten Substanzen zu höheren Dotierungsgraden hin erstreckt. Bei Lochdotierung sorgen die entstehenden Fehlstellen für eine Verminderung der antiferromagnetischen Ordnung. Diese langreichweitige Ordnung bricht am Metall- Isolator Übergang zusammen. Es existieren jedoch weiterhin meßbare antiferromagnetische Fluktuationen /29, 30/, an denen die Ladungsträger im normalleitenden Zustand gestreut werden können. Dieser normalleitende Zustand stellt sich bei höherer Dotierung ein. In den p-dotierten Kupraten wird die Temperaturabhängigkeit des normalleitenden Widerstandes durch einen zur Temperatur proportionalen Anteil gut beschrieben /30a/. Viele theoretische Ansätze vermögen dieses Verhalten zu erklären /30b, 30c/. Jedoch findet sich in $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur /31/, was eher einem Fermiflüssigkeitsverhalten entspricht (Abb. 1.5.2). Da die meisten Theorien zur elektronischen Struktur dotierter CuO_2 Ebenen symmetrisch in p- und n-Dotierung sind, ist ihre universelle Anwendbarkeit auf die Kuprathochtemperatursupraleiter fraglich.

Es besteht häufig die Meinung, daß man anhand der Messung des Halleffektes Aussagen über den Charakter der Ladungsträger erhält. Herangezogen wird hierfür der Ausdruck:

$$R_H = \frac{1}{qn} \quad (1.5.1)$$

Dabei stellt R_H den Hallkoeffizienten, n die Ladungsträgerdichte und q deren Ladung dar. Dieser Ausdruck gilt jedoch nur im Fall freier Teilchen. Falls zwei Teilchensorten unterschiedlicher Ladung $\pm e$ mit den Beweglichkeiten b_1 und b_2 und entsprechenden Dichten n_1 und n_2 vorhanden sind, folgt:

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

Dieser Ausdruck läßt bereits auch ohne Einschluß von Bandstruktureffekten keine eindeutige Auflösung mehr zu.

Abb. 1.5.3 zeigt den Hallkoeffizienten sowohl der n-dotierten Substanzen, als auch der p-dotierten. Klar erkennbar ist, daß der Verlauf des Hallkoeffizienten keinem $1/x$ Verhalten entspricht. Zusätzlich tritt ein Vorzeichenwechsel im Hallkoeffizienten ab einem bestimmten Dotierungsgrad in beiden Fällen auf. In Abb. 1.5.4 ist das Temperaturverhalten des Hallkoeffizienten für $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_{4.8}$ dargestellt. Nach 1.5.1 sollte R_H unabhängig von der Temperatur sein. Da jedoch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit vorliegt, müssen bestimmte Eigenschaften des elektronischen und/oder magnetischen Systems die Beweglichkeiten der Ladungsträger durch Streuprozesse beeinflussen. Beispielsweise zeigt Anderson /33a/ mit Hilfe der Theorie für "Luttinger Flüssigkeiten", daß bei der Beschreibung der Hochtemperatursupraleiter wegen zweier unterschiedlicher Streuraten für Holonen und Spinonen eine Temperaturabhängigkeit im Hallkoeffizienten auftreten soll.

1.6 Die Aussagen der Bandstrukturrechnung

Berechnungen der Bandstruktur werden meist im Rahmen der lokalen Dichtnäherung (LDA) durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine mittlere Feldnäherung, bei der Korrelationsterme approximativ in die Rechnung eingebaut werden. Die Rechnung bewegt sich jedoch wie üblich für Bandstrukturrechnungen im

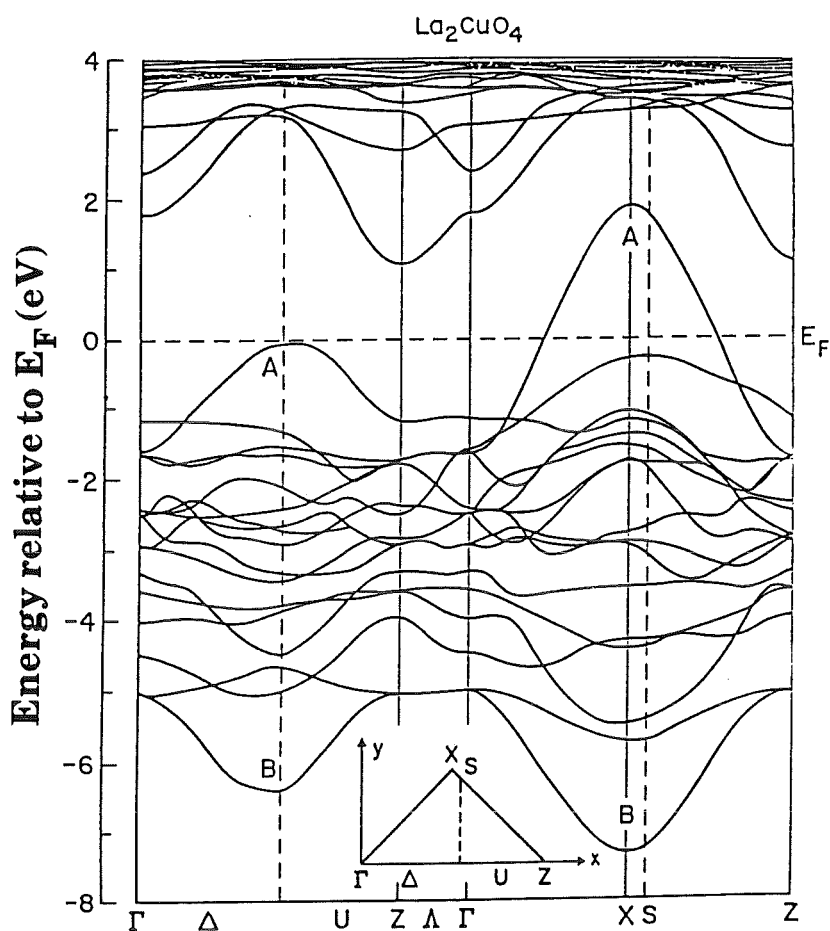


Abb. 1.6.1:
 Bandstruktur von
 La_2CuO_4 in LDA
 Näherung /34/.

Rahmen der Einteilchennäherung. Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 1.6.1 für La_2CuO_4 und in Abb. 1.6.2 für Nd_2CuO_4 und $\text{Nd}_7\text{CeCu}_4\text{O}_{16}$ dargestellt. Die Ergebnisse weisen große Ähnlichkeiten auf. Die wichtigste Aussage ist, daß die undotierten Substanzen metallisch sein sollten. Dies steht im krassen Widerspruch zur Realität und deutet darauf hin, daß starke Korrelationseffekte vorliegen, die u. U. in einer Einteilchentheorie kaum zu beschreiben sind. Die Metallizität wird innerhalb dieser Rechnungen durch ein halbgefülltes $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}-\text{O}2p_{x,y}\sigma^*$ -Band verursacht. Weiter sind die Bandstrukturrechnungen nicht in der Lage den auftretenden Antiferromagnetismus zu reproduzieren. Die Rechnungen konvergieren alle auf einen paramagnetischen Grundzustand. Das Versagen der Bandstrukturrechnungen im undotierten Fall legt die Vermutung nahe, daß auch bei Dotierung ihre Anwendbarkeit erst ab einem Dotierungsgrade über dem, der noch supraleitende Eigenschaften aufweist, gegeben ist. Obwohl die Ergebnisse von winkelaufgelöster Photoemission (ARUPS) und inverser Photoemission (IARUPS) im Falle der Bi-Systeme die Ergebnisse der LDA-Rechnungen an der Fermikante stützen /37 - 39/, ist es nicht klar, ob eine Beschreibung mittels LDA gerechtfertigt ist, da auch beispielsweise "Luttinger Flüssigkeiten" Fermiflächen besitzen. Das bedeutet, daß ein Nachweis der

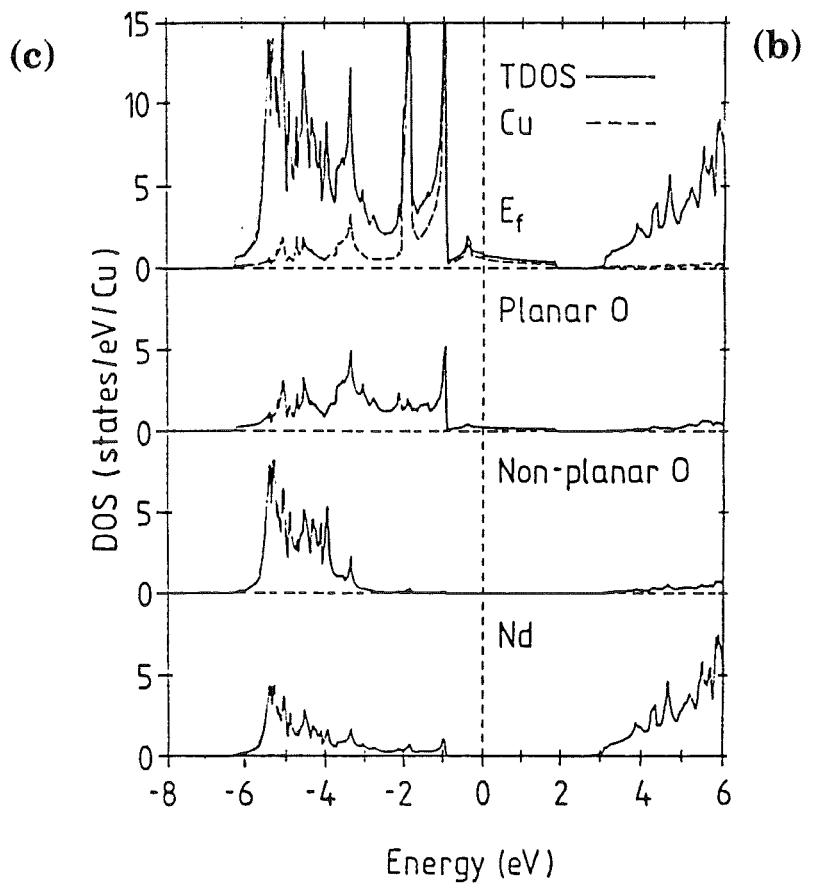
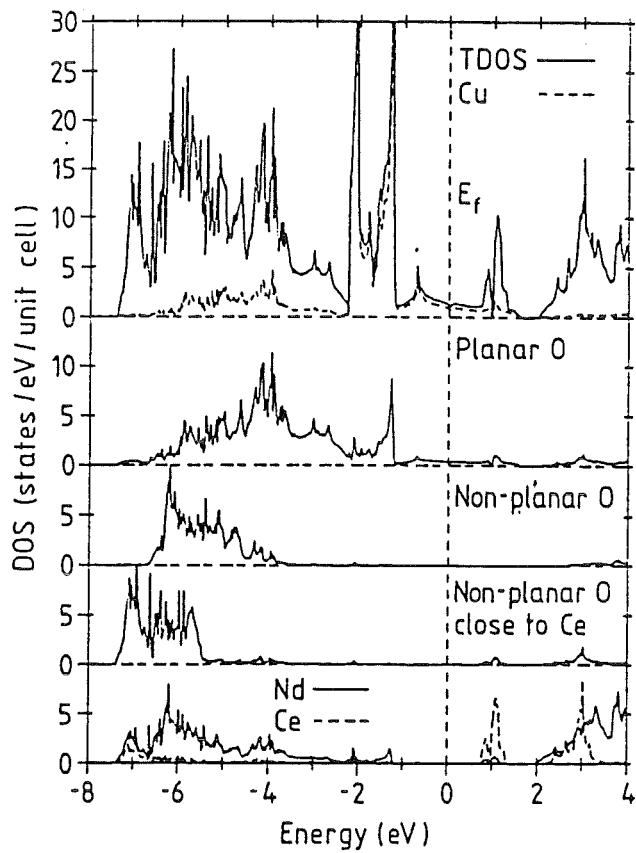
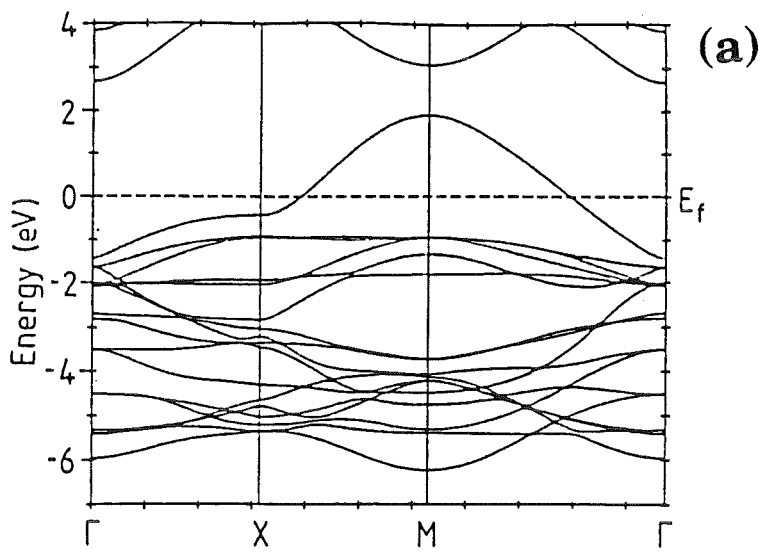


Abb. 1.6.2 (a): *Bandstrukturergebnisse für Nd_2CuO_4 in LDA Näherung /35, 36/.*
 (b): *Gesamtzustandsdichte (TDOS) und partielle, platzspezifische Zustandsdichten von Nd_2CuO_4 /36/.*
 (c): *TDOS und partielle, platzspezifische Zustandsdichten von $\text{Nd}_7\text{CeCu}_4\text{O}_{16}$ /36/.*

Existenz von Fermiflächen nicht genügt, um die Anwendbarkeit einer Fermiflüssigkeitstheorie wie die LDA zu gewährleisten. In letzter Zeit wurden einige Verbesserungen am LDA-Formalismus vorgeschlagen. Der SIC (Self Interaction Correction)-Ansatz kompensiert die Wechselwirkung einer Ladungsverteilung mit sich selbst. Dies ist bei der Verwendung lokalisierter Wellenfunktionen von Bedeutung. Eine Anwendung dieses Verfahrens auf NiO ergab vernünftige Werte für die Bandlücke /40/. Auch in La_2CuO_4 wird eine Bandlücke von ca. 1 eV /41/ vorhergesagt. Eine weitere Methode zur Verbesserung von LDA-Rechnungen ist die Verwendung einer Randbedingung, beispielsweise des Verbots einer $\text{Cu}3d^8$ Konfiguration durch Benützung entsprechender Projektionsoperatoren, die diesen Teilraum aus dem Gesamtzustandsraum ausblenden. Auch in diesem Fall läßt sich für La_2CuO_4 eine Energielücke vorhersagen /42/. Es sieht jedoch im Moment so aus, als ob nur eine Fusion von mittlerer Feldnäherung und korrelierter Vielteilchentheorie (Absatz 1.7) eine vollständige Beschreibung der elektronischen Struktur liefern sollte.

1.7 Modelle zur Beschreibung der elektronischen Struktur von CuO_2 Ebenen unter Einbezug starker Korrelationen

Der Einbezug starker Korrelationen in der Behandlung der CuO_2 Ebene führt zu einem lokalen Bild, falls die Korrelationswechselwirkung auf einem Cu Atom stärker als der interatomare Hüpffparameter ist. Dies kann auch folgendermaßen formuliert werden: Die intraatomare Wechselwirkung U zwischen zwei Ladungsträgern soll wesentlich größer sein als die ohne Berücksichtigung von U ermittelte Bandbreite W

$$U \gg W \quad (1.7.1)$$

Ein theoretisches Modell, das (1.7.1) Rechnung trägt, wurde von Mott und Hubbard /43 - 45/ vorgeschlagen.

Die Anwendung des ursprünglichen Modells (Hubbardmodell) auf die CuO_2 Ebene ist nicht ohne weiteres möglich, da zwei verschiedene Atomsorten zu betrachten sind. In der Originalarbeit geht der Autor von einem Gitter gleichartiger Atome, repräsentiert durch einen Zustand aus. Zwischen den Atomen sind Hüpffprozesse möglich. Bei der Doppeltbesetzung eines Zustandes ist eine zusätzliche Korrelationsenergie U aufzubringen. Der entsprechende Hamiltonoperator lautet:

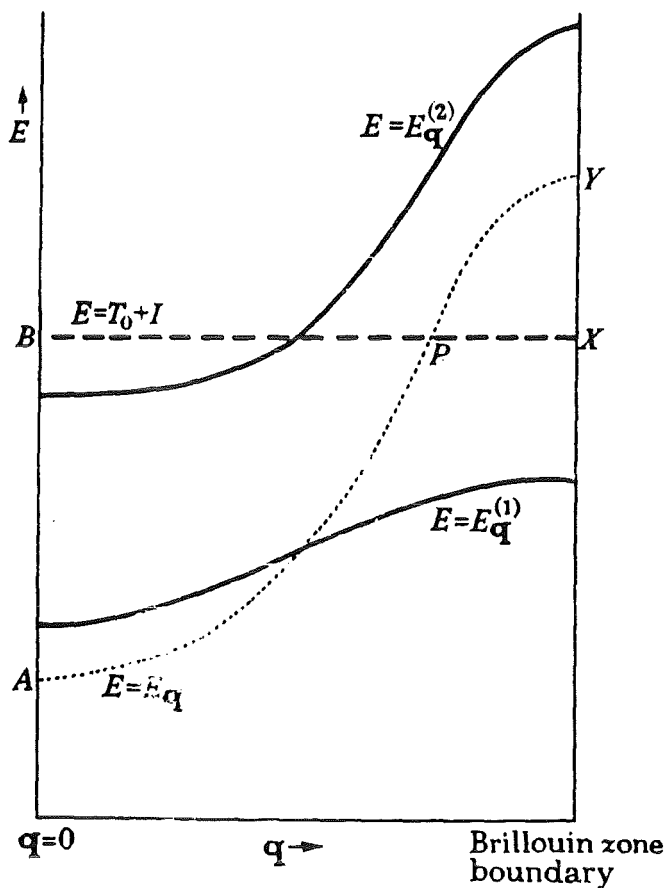


Abb. 1.7.1:
Eine Pseudo-Bandstruktur für $U = 0$
(gepunktet) und $U > t$ (durchgezogene
Linie)/44/.

$$H = t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.7.2)$$

Dabei wird nur über nächste Nachbarn $\langle ij \rangle$ und den Spin σ summiert. Qualitativ lässt sich nun für $U \gg t$ folgendes Bild darstellen. Das ehemals auftretende Band mit Bandbreite $W \approx 8t$ ist nun aufgespalten in ein unteres und ein oberes Hubbardband, die energetisch etwa U auseinanderliegen (Abb. 1.7.1). Dabei ist jedoch zu beachten, daß das obere Band nur existiert, falls Doppelbesetzung vorliegt. Es handelt sich folglich um kein Einteilchenbandbild! Die Erweiterung von (1.7.2) auf ein Netzwerk aus zwei Atomsorten (hier Cu und O) liefert:

$$\begin{aligned}
H = & \varepsilon_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \varepsilon_p \sum_{l\sigma} p_{l\sigma}^+ p_{l\sigma} + t_{pd} \sum_{\langle il \rangle, \sigma} (d_{i\sigma}^+ p_{l\sigma} + h.c.) \\
& + t_{pp} \sum_{\langle lm \rangle, \sigma} (p_{l\sigma}^+ p_{m\sigma} + h.c.) + U_{dd} \sum_i n_{di\uparrow} n_{di\downarrow} \\
& + U_{pp} \sum_l n_{pl\uparrow} n_{pl\downarrow} + U_{pd} \sum_{\langle il \rangle, \sigma, \sigma'} n_{di, \sigma} n_{pl, \sigma'}
\end{aligned} \tag{1.7.3}$$

Die $d_{i\sigma}^+$ ($d_{i\sigma}$) und $p_{l\sigma}^+$ ($p_{l\sigma}$) sind die Erzeuger (Vernichter) für Löcher in Cu3d und O2p Orbitalen. ε_d und ε_p sind die atomaren Lochenergien auf den entsprechenden Atomen. t_{pd} ist das Hüpfmatrixelement zwischen Cu- und O-Atomen, t_{pp} das zwischen zwei benachbarten O-Atomen. U_{dd} , U_{pp} und U_{pd} sind Coulombwechselwirkungsterme zweier Löcher auf einem Cu Atom, einem O Atom und jeweils einem Loch auf einem Cu Atom und dem anderen auf einem benachbarten O Atom. Vernachlässigt man t_{pp} , U_{pp} und U_{pd} , gelangt man zum Modell von Zaanen, Sawatzky und Allen (ZSA) /47/. Dieses wurde zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden aufgestellt. Folgende Ladungsfluktuationen sind in diesem Modell möglich

$$d^n d^n \rightleftharpoons d^{n-1} d^{n+1} \tag{1.7.4}$$

$$d^n p^m \rightleftharpoons d^{n+1} p^{m-1} \tag{1.7.5}$$

Die erste Anregung ist mit der Korrelationsenergie U_{dd} verknüpft, wohingegen die Fluktuation $d^n p^m \rightleftharpoons d^{n+1} p^{m-1}$ mit einer Energie $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ (charge transfer Energie) verbunden ist. Führt man Bandbreiten w für das obere Hubbardband und W für das Ligandenband ein und nimmt zusätzlich $U_{dd} > \Delta$ und $\Delta > W + w$ an, ergibt sich das schematisch in Abb. 1.7.2 dargestellte Bild der totalen Energie. Zur Veranschaulichung der auftretenden Ladungsfluktuationen studiere man Abb. 1.7.3. Durch entsprechende Wahl der Parameter U_{dd} , Δ und $w + W$ kann man mit der oben erwähnten Anordnung zu Ladungstransfer Isolatoren gelangen, oder, falls $U_{dd} < \Delta$ und $U_{dd} > W + w$ zu Mott-Hubbard Isolatoren oder, wenn $U_{dd} < \Delta$ und $U_{dd} < W + w$ bzw. $\Delta < U_{dd}$ und $\Delta < W + w$, zu metallischem Verhalten. Eine grafische Zusammenfassung dieser Aussagen ist in Abb. 1.7.4 gegeben. Innerhalb dieser Grafik ist auch der Parameterbereich, in dem sich die CuO₂ Ebene der Hochtemperatursupraleiter bewegen sollte, angegeben. Voraus-

Abb. 1.7.2:

Die Gesamtenergie in einem schematischen Diagramm. Ausgehend vom Grundzustand ($d_i^n d_j^n$) sind zwei Anregungsarten ($d_i^{n-1} d_j^{n+1}$) bzw. ($d_i^n d_j^{n+1} \underline{L}$) gezeigt, deren Breite der Weite w eines $\text{Cu}3d$ Hubbardbandes bzw. zusätzlich der Weite W des Ligandenbandes ($\text{O}2p$) entspricht.

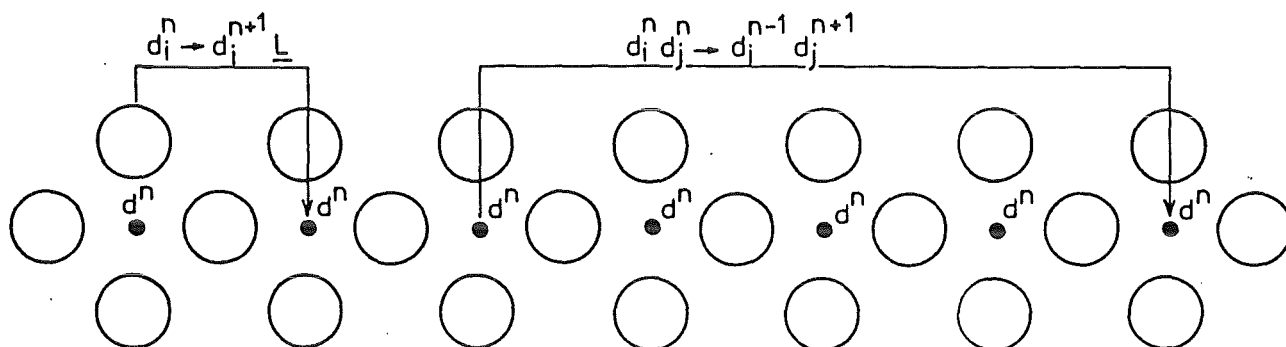
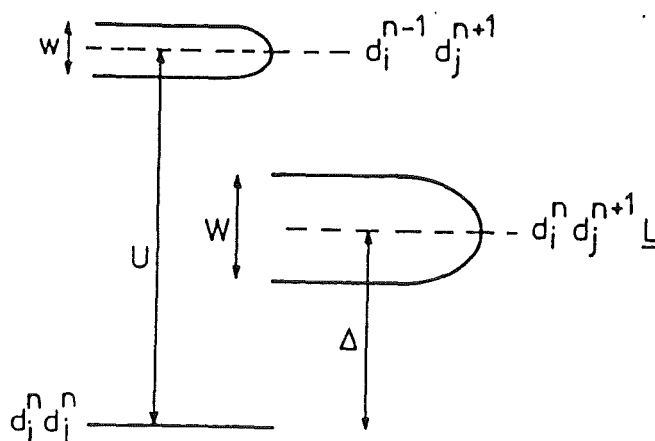


Abb. 1.7.3 Eine Ladungstransferanregung beinhaltet eine Ladungsverschiebung von einem Liganden (O -Atom) zu einem Cu -Atom (links), während eine Anregung über die Hubbard-Bandlücke Ladung zwischen Cu -Atomen umverteilt.

gesetzt wurden etwa folgende Parameter /48 - 54/: $U_{dd} \approx 8 \text{ eV}$, $t_{pd} \approx 1.3 - 1.5 \text{ eV}$, $\Delta \approx 1 - 3 \text{ eV}$ Im Falle des erweiterten Hamiltonoperators (1.7.3) kommen noch folgende Parameterwerte hinzu:

$$U_{pd} \approx 0 - 2 \text{ eV}, U_{pp} \approx 4 \text{ eV} \text{ und } t_{pp} \approx 0.5 \text{ eV}.$$

Dieses Modell beschreibt im Falle halber Bandfüllung (undotiert) recht gut den isolierenden Charakter der Systeme, wie auch den $\text{O}2p$ -artigen Charakter des ersten ionisierten Zustands. Ebenfalls ist der Antiferromagnetismus recht gut erklärbar. Unklar jedoch ist, warum das System bei Abweichung von halber

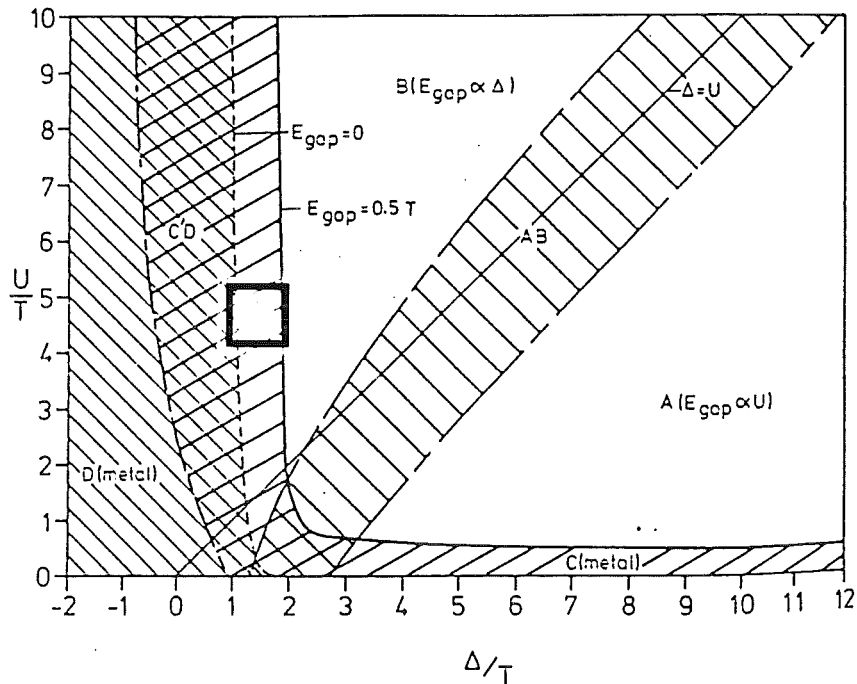


Abb. 1.7.4 Das ZSA-Phasendiagramm. Der in etwa den Kupraten entsprechende Bereich ist durch \square kenntlich gemacht /47/.

Bandfüllung nicht sofort metallischen Charakter annimmt, sondern bis zu einer endlichen Dotierung (bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x \approx 0.06$, bei $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4.8}$, $x \approx 0.13$) halbleitend bleibt, denn es sollte bereits ein einziges Loch oder Elektron frei beweglich sein. Ferner ist es nicht unmittelbar einsichtig, daß die "Bandstruktur" dieser hochkorrelierten Systeme unabhängig von ihrem Besetzungsgrad (Dotierung) sein sollte.

Neben diesen hubbardartigen Modellen existieren noch exotischere Ansätze zur Beschreibung der elektronischen Struktur der CuO_2 Ebenen. Erwähnt seien hierbei die Idee der "marginalen" Fermiflüssigkeit /55/, bei der man davon ausgeht, daß das spektrale Gewicht z eines Quasiteilchens an der Fermienergie Null wird, jedoch nur logarithmisch. Da z ein Maß für den Quasiteilchencharakter ist, führt dies auf die Aussage, daß eine "marginale" Fermiflüssigkeit die geringstmögliche Abweichung von einer wirklichen Fermiflüssigkeit darstellt. Ein weiterer Ansatz besteht in der Annahme, daß man es mit einer "Luttinger Flüssigkeit" /56/ zu tun hat. Innerhalb dieser Theorie trennt man zwischen Ladungsanregungen (Holonen) und Spinanregungen (Spinonen). In dieser Theorie gilt ebenso wie in der zuvor erwähnten $z=0$ an der Fermienergie, was

bedeutet, daß keine Quasiteilchen existieren. Die von P. Anderson bereits kurz nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter postulierte RVB-Theorie /57, 58/, welche ebenfalls eine Nichtfermiflüssigkeitstheorie darstellt, wird heute kaum noch als akzeptable Möglichkeit zur Beschreibung der Hochtemperatursupraleiter angesehen und wurde nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Dagegen scheint die Annahme von Quasiteilchen mit ungewöhnlicher Statistik, den "Anyonen" /59/, eine durchaus denkbare Möglichkeit darzustellen. Anyonen existieren nur in zwei Dimensionen. Da eine Anyonentheorie paritäts- und zeitumkehrinvarianzverletzend ist, sollte ihre Existenz durch entsprechende Experimente nachweisbar sein. Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind jedoch konträr /59a, 59b/.

1.8 Die Elektronensubtraktions- (Photoemissions-) und Elektronenadditions- (inverse Photoemissions-) Spektren

Die Begründung für die etwas ungewöhnliche Überschrift dieses Abschnitts liegt in der Tatsache, daß man es bei der CuO_2 Ebene mit einem hochkorrelierten Elektronensystem zu tun hat, bei dem eine Einteilchenbeschreibung zusammenbricht. Deshalb ist es nicht mehr sinnvoll von Zustandsdichten zu reden, da der Einfluß der Elektronensubtraktion bzw. Addition auf die elektronische Struktur der jeweiligen Endzustände groß ist.

In Abb. 1.8.1 sind schematisch solche Spektren dargestellt. Bereits in /60/ ist eine ähnliche, damals jedoch nicht durch ausführliche Rechnungen gestützte und daher sehr qualitative und vielleicht auch spekulativ anmutende Auswahl von Elektronensubtraktions- und Additionsspektren vorgestellt. In Abb. 1.8.1 sind folgende Modelle schematisch gezeigt:

- 1.) Spektren in LDA Näherung
- 2.) Modell starrer Bänder im Ladungstransferisolator
- 3.) Spektren, erhalten durch Clusterrechnungen
- 4.) Spektren mit "mid-gap" Zuständen

Die schraffierten Flächen entsprechen den Photoemissionsspektren, die offenen den inversen Photoemissionsspektren.

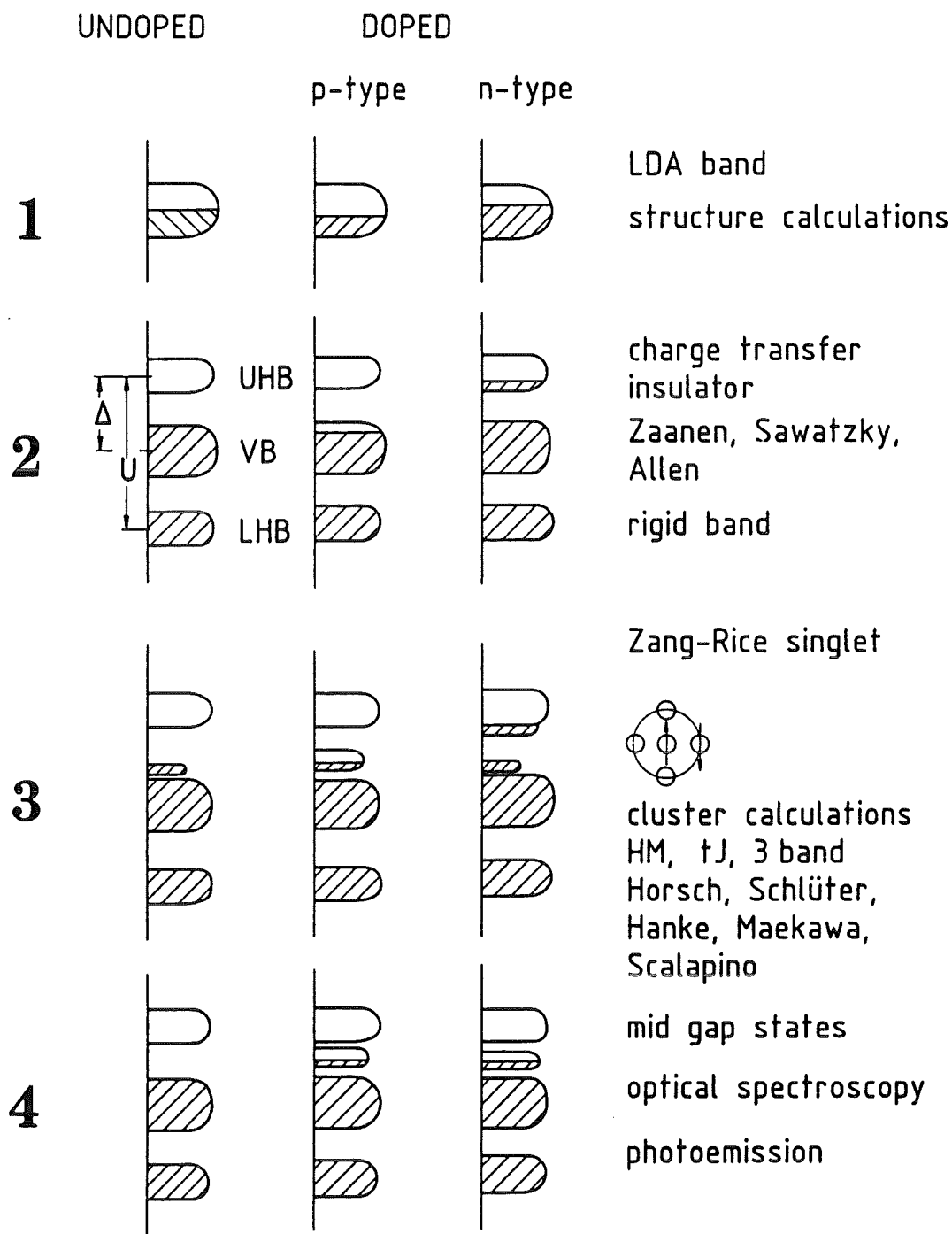


Abb. 1.8.1 Schematische Photoemissions- (schraffiert) und inverse Photoemissionsspektren (nicht schraffiert) von CuO_2 Ebenen unter Zugrundelegung verschiedener Modelle (von oben nach unten):

- 1.) LDA Bandstrukturrechnung (Einteilchennäherung)
- 2.) Ladungstransferisolatoren im starren Bandbild
- 3.) Clusterrechnungen unter Verwendung von Hubbardmodell (HM), t -J Modell (tJ) und 3 Band Hubbardmodell /51, 63-64a/
- 4.) Modell der "mid-gap" Zustände, wie es durch die optische und Photoelektronenspektroskopie nahegelegt wird

p- type doped

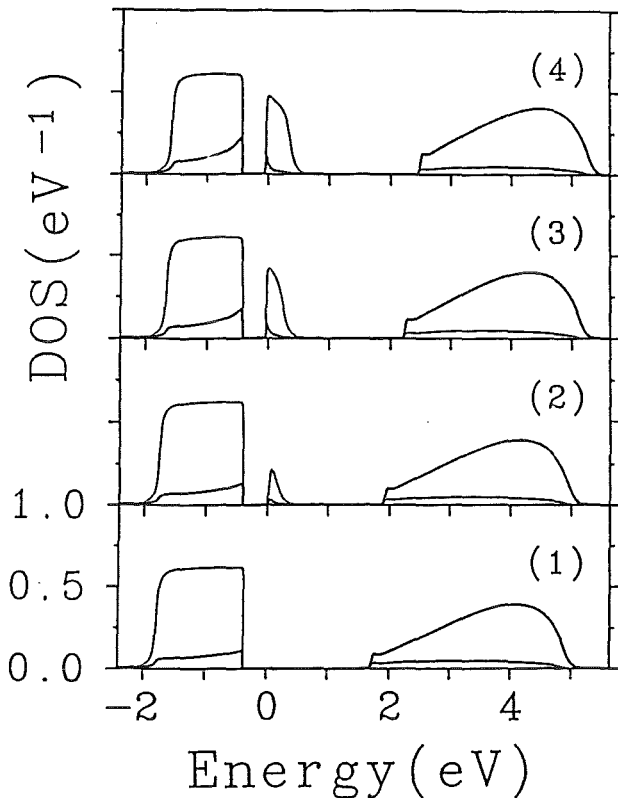


Abb. 1.8.2:
Berechnete Elektronensubtraktions- und Additionsspektren in einem "mid gap state"-Modell. Dünne Linien zeigen O2p, dicke Cu3d Charakter an /61/

Die Spektren in LDA Näherung sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Das Modell starrer Bänder im Ladungstransferbild gibt im Wesentlichen die mittels des Formalismus von Zaanen et al. /47/ gewonnenen Spektren wieder. Diese beiden Modelle können aber die experimentell gefundenen Resultate nicht reproduzieren. Aufwendigere und den experimentellen Ergebnissen angepaßtere Modelle stellen 3) und 4) dar. Aus diesem Grunde soll auf sie etwas näher eingegangen werden.

Ältere Berechnungen von Matsumoto et al. /61/ unter Verwendung eines Formalismus, der die Bewegungsgleichung der Greensfunktion des Systems verwendet, schienen auf die Ausbildung von "in-gap" Zuständen hinzudeuten (Abb. 1.8.2). Neuere Rechnungen /62/ kommen jedoch zu etwas modifizierten Ergebnissen (Abb. 1.8.3). Bei p- Dotierung bildet sich an der Valenzbandoberkante ein korrelierter, kondoartiger Zustand aus. Dasselbe geschieht im n- dotierten Fall an der Unterkante des Leitungselektronenbandes. Der Charakter der Anregung bei p- Dotierung ist hauptsächlich sauerstoffartig, bei n- Dotierung überwiegt der Cu Anteil. Ein weiterer Unterschied zwischen p-

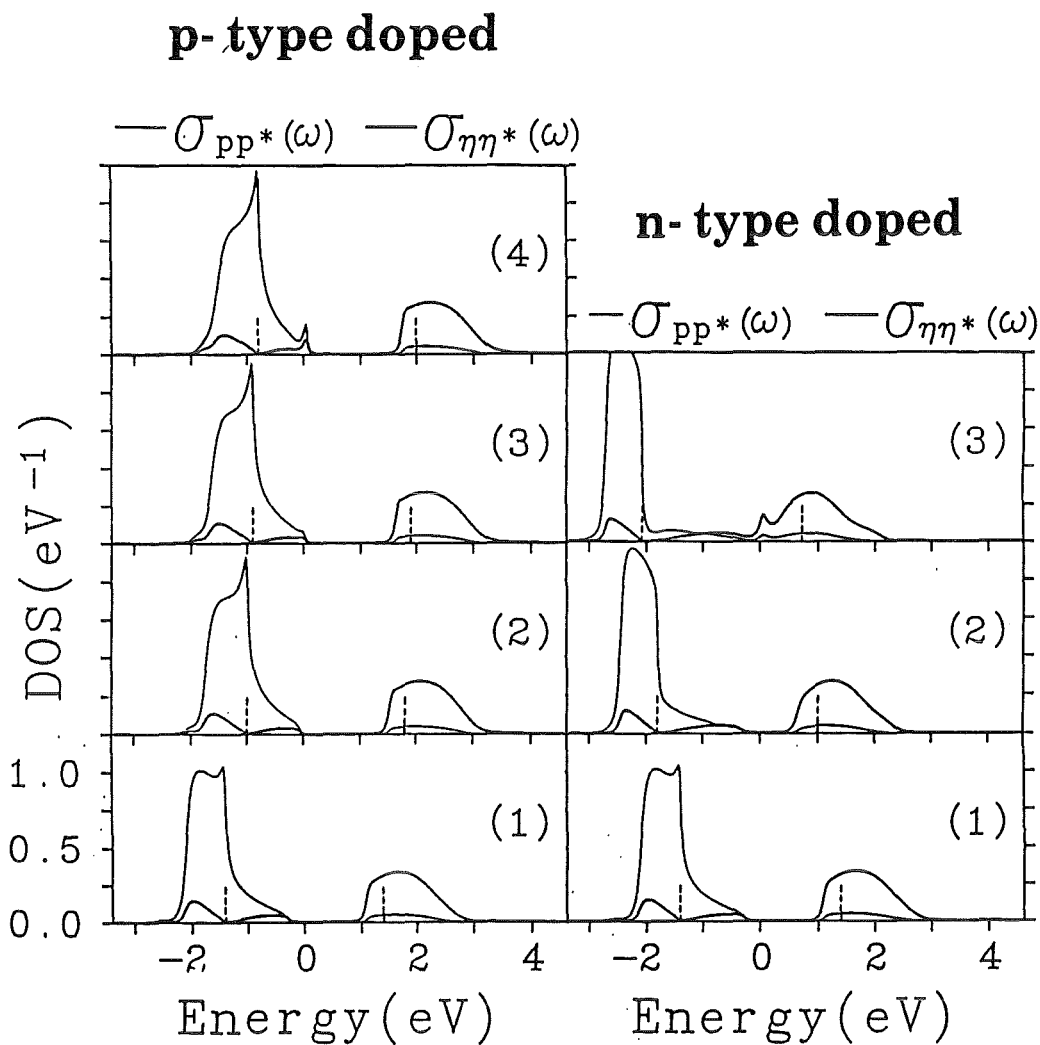


Abb. 1.8.3 *Vorgeschlagene Photoemissions- und inverse Photoemissionsspektren in einem kondoartigen Modell für p- und n-Dotierung. Dünne Linien zeigen O₂p, dicke Cu₃d Charakter /62/.*

und n- Dotierung liegt in der Tatsache, daß im letzteren Fall die ehemalige Bandlücke mit besetzten Zuständen aufgefüllt ist.

Durch Anwendung der Methode der exakten Diagonalisierung in einem 3 Band Hubbardmodell in der Clusternäherung ergaben sich die in Abb. 1.8.4 gezeigten Spektren /63/. Dabei sind in (a) und (b) Photoemissions- und inverse Photoemissionsspektren einer undotierten CuO₂ Ebene dargestellt. Bei Lochdotierung der CuO₂ Ebene ergeben sich die in (c) und (d) gezeigten Spektren, wobei an der Valenzbandoberkante ein neuer, korrelierter Zustand entstanden

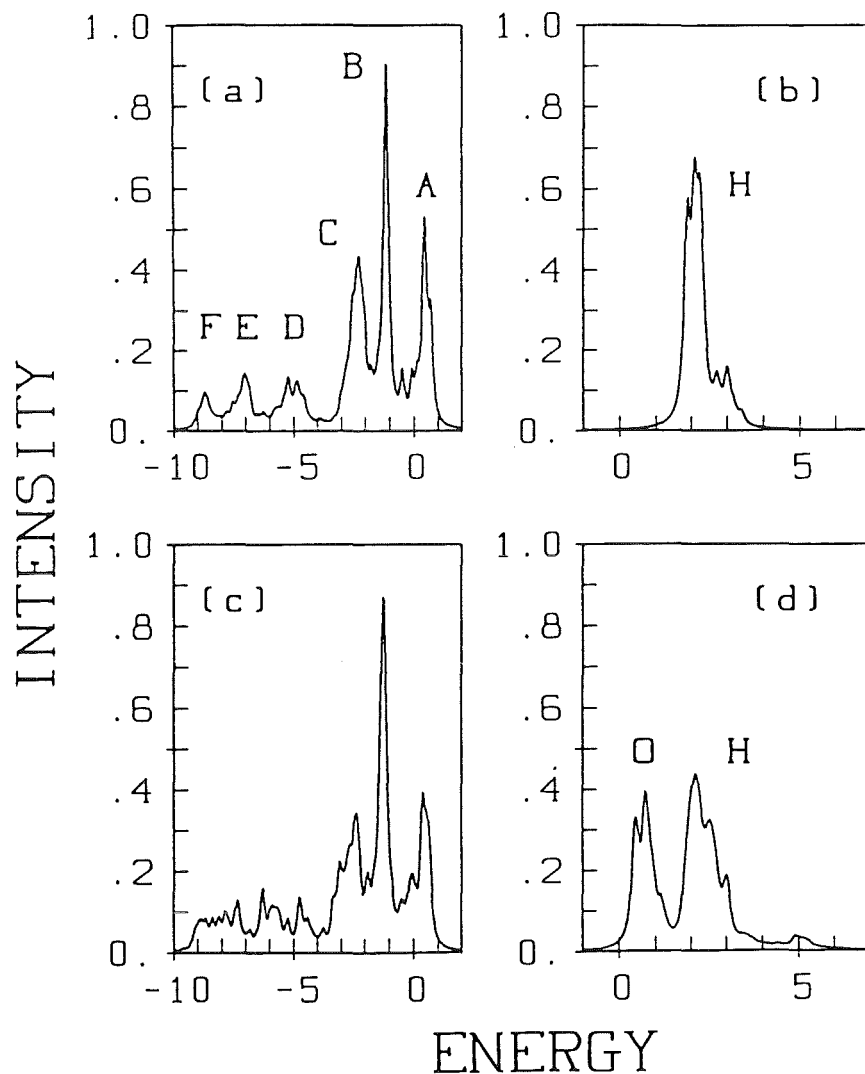


Abb. 1.8.4 (a) theoretisches Photoemissionsspektrum (UPS) einer undotierten CuO_2 Ebene.
 (b) theoretisches inverses Photoemissionsspektrum (IPS) einer undotierten CuO_2 Ebene.
 (c) theoretisches Photoemissionsspektrum einer lochdotierten CuO_2 Ebene.
 (d) theoretisches inverses Photoemissionsspektrum einer lochdotierten CuO_2 Ebene.
 Die Ergebnisse wurden mittels eines 3 Band Hubbardmodells gewonnen /63/.

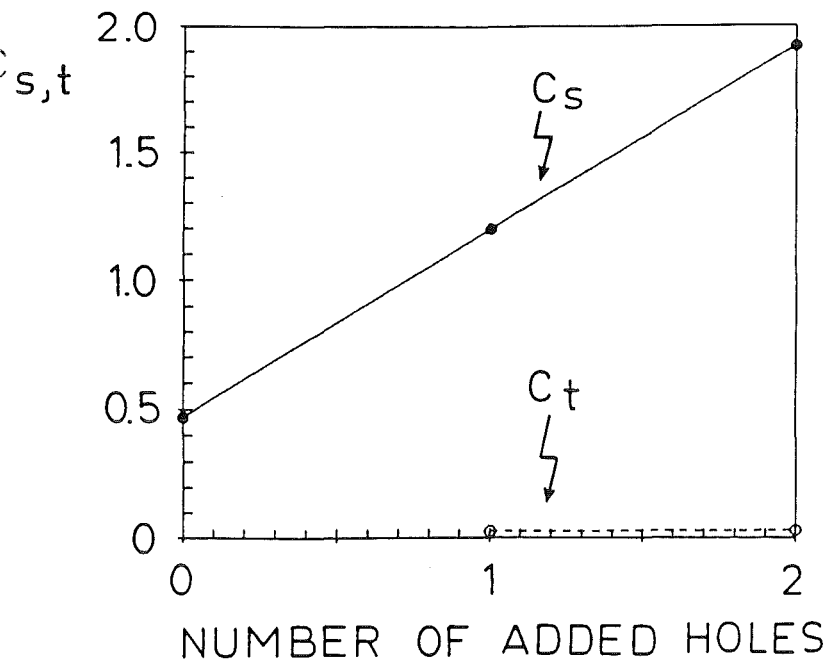


Abb. 1.8.5:
Die Singulett- (C_s) und
Triplet- (C_t) Korrelations-
funktion in Abhängigkeit der
Lochzahl /64/.

ist. Aufgrund der Bestimmung von Singulett- und Triplettkorrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad, waren Horsch et al. /63/ in der Lage der Korrelationsstruktur (O in Abb. 1.8.4) Singulettcharakter zuzuschreiben (Abb. 1.8.5). Dabei bedeuten C_t und C_s :

$$C_t = \sum_i \langle \Psi_{ti}^+ \Psi_{ti} \rangle \quad (1.8.1)$$

$$C_s = \sum_i \langle \Psi_{si}^+ \Psi_{si} \rangle \quad (1.8.2)$$

$$\Psi_{s(t)i} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (d_{i\uparrow} p_{i\downarrow} \mp d_{i\downarrow} p_{i\uparrow}) \quad (1.8.3)$$

Dabei steht das obere Vorzeichen für den Singulett-, das untere für den Tripletfall.

Etwas ältere Berechnungen von Horsch /64/ sind in Abb. 1.8.6 dargestellt. Durchgeführt wurde ebenfalls eine Clusterrechnung unter Verwendung eines 3 Band Hubbardmodells. Auch hier zeigt sich bei p- Dotierung (Abb. 1.8.6(b)) eine Korrelationsstruktur an der Oberkante des Valenzbandes. Weiter konnte innerhalb dieses Modells eine ähnliche Struktur an der Unterkante des

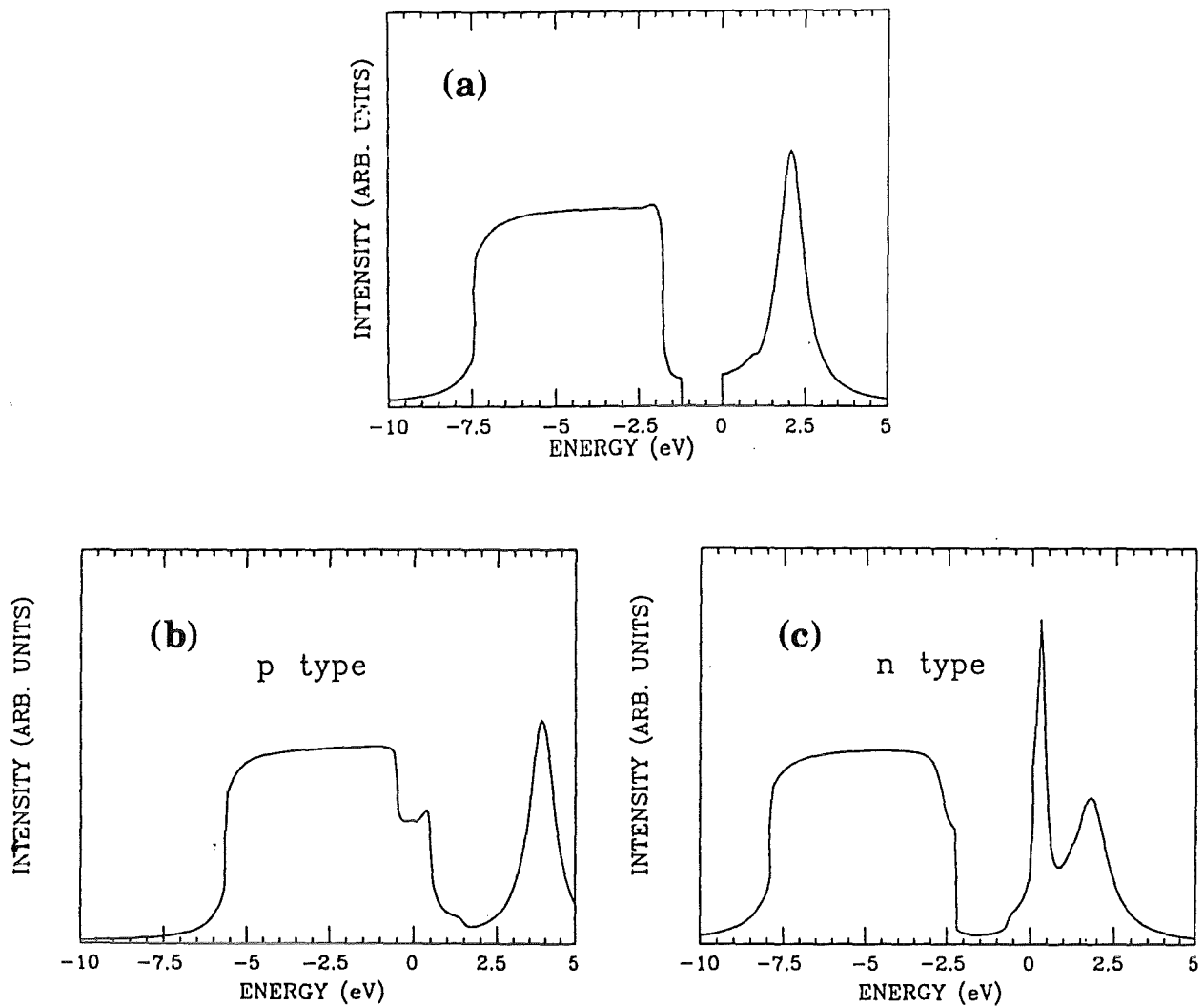


Abb. 1.8.6 (a) Berechnetes UPS und IPS Spektrum einer undotierten CuO₂ Ebene.
 (b) Berechnetes UPS und IPS Spektrum einer dotierten CuO₂ Ebene (nur lochdotierter Fall).
 (c) Berechnetes UPS und IPS Spektrum einer dotierten CuO₂ Ebene (nur elektronendotierter Fall).
 Die Berechnungsmethode ist dieselbe wie in Abb. 1.8.5 /64/.

Leitungselektronenbandes gefunden werden (Abb. 1.8.6 (c)). Diese Ergebnisse sind konsistent mit denen aus /62/.

Wagner et al. /64a/ konnten durch exakte Diagonalisierung des 3 Band Hubbardmodells für ein Cu-O Cluster ebenso eine Ladungstransferlücke im

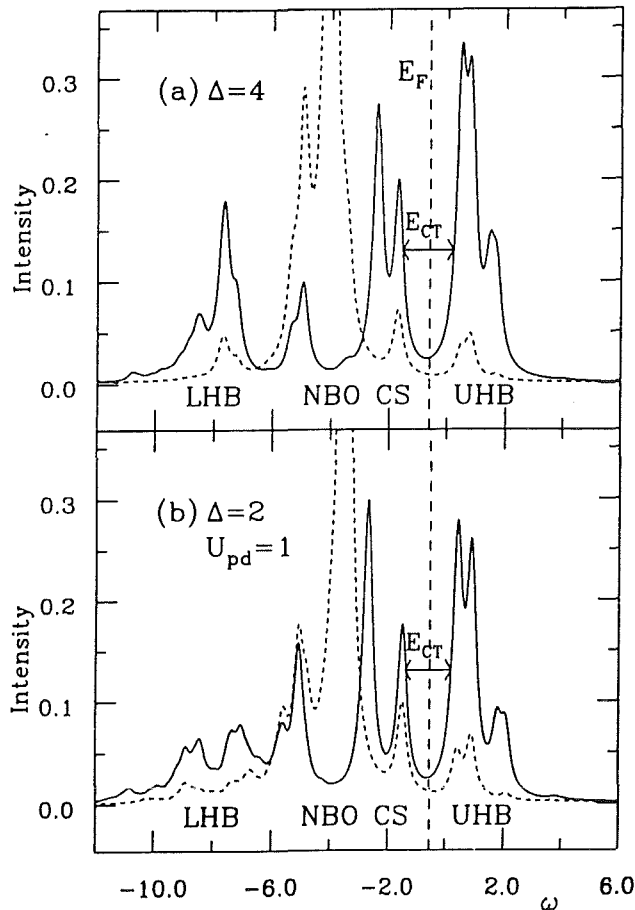


Abb. 1.8.7:
 UPS und IPS Spektren einer undotierten CuO_2 Ebene für zwei unterschiedliche Parametersätze (a, b). Verwendet wurde die Methode der exakten Diagonalisierung eines 3 Band Hubbardmodells /64a/. Δ ist der Unterschied der Lochenergie am Cu und am O, U_{pd} ist eine Loch-Lochwechselwirkung von Cu zu O. Alle Werte sind in Einheiten der Hüpfenergie t_{pd} angegeben. Die durchgezogene Linie steht für die Cu DOS, die gestrichelte für die O DOS

undotierten, wie einen korrelierten Zustand (CS) an der Valenzbandoberkante im dotierten Fall reproduzieren (Abb. 1.8.7 und 1.8.8).

Unter anderen war es Horsch /64/ möglich zu zeigen, daß eine Transformation des 3 Band Hubbardmodells in ein t-J Modell gerechtfertigt ist und die aus diesen Modellen gewonnenen spektralen Strukturen, sowie deren Charakter im niederenergetischen Bereich verhältnismäßig gut übereinstimmen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Theorie die Ausbildung eines korrelierten Zustandes, abhängig von der Art der Dotierung entweder an der Oberkante des Valenzbandes (p- Dotierung) oder an der Unterkante des Leitungsbandes (n- Dotierung) vorhersagt.

Die Annahme, daß sogenannte "mid-gap" Zustände auftreten wird gestützt durch die Auswertung optischer Spektren /210/, sowie der Photoemission /54, 97/ an den Kuprathochtemperatursupraleitern (siehe Absch. 4).

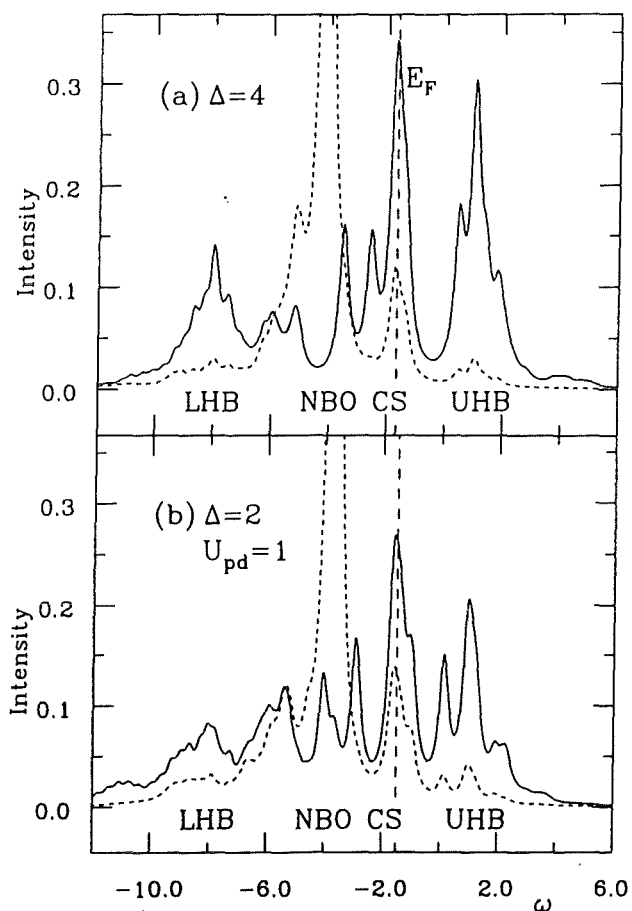


Abb. 1.8.8:
 UPS und IPS Spektren einer dotierten
 CuO_2 Ebene für
 zwei unterschiedliche Parametersätze (a,
 b) (nur lochdotierter Fall).
 Die durchgezogene Linie steht für die Cu
 DOS, die gestrichelte für die O DOS
 /64a/.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden, daß eine solche Interpretation der elektronischen Struktur nicht im Einklang mit den mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie gewonnenen Ergebnissen steht.

2. Grundsätzliche theoretische Betrachtungen

2.1 Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)

Allgemein lassen sich in der Physik Meßgrößen durch die Reaktionen des zu untersuchenden Systems auf ein Probesystem gewinnen. Streuexperimente bieten als klassische Experimente der Physik die Möglichkeit, diese Meßgrößen durch Analyse eines der beiden am Streuprozess beteiligten Systeme zu ermitteln. Es erweist sich im Hinblick auf die Vereinfachung der Auswertung solcher Prozesse als nützlich, eines der beiden Systeme so einfach wie möglich zu halten. Dadurch kann man durch die Kontrolle einiger weniger für das Probesystem charakteristischer Parameter Rückschlüsse auf Veränderungen innerhalb des komplizierten Untersuchungssystems ziehen. Die Probeteilchen werden nun so gewählt, daß die mit ihnen verknüpften Parameter adäquat eine den Experimentator interessierende Teilmenge des gesamten Parametersystems des zu untersuchenden Objekts ausblenden. Als Beispiel sei die Streuung von extrem hochenergetischen Elektronen ($E_0 \approx 5 \cdot 10^8$ eV) an Atomkernen genannt. Diese Streuung führt zu Verlustspektren, die Aufschluß innerhalb des Modells freier Nukleonen als nicht wechselwirkendes Fermigas, aus denen etwa die Fermiwellenzahl bestimmbar ist, geben /65/. Ein Beispiel für einen niederenergetischen Streuprozess stellt die optische Spektroskopie dar, bei der die reflektierten Photonen analysiert werden. Die Absorptionsspektroskopie fällt natürlich nicht unter den hier betrachteten Oberbegriff von Streuexperimenten, bei denen der grundlegende Charakter des gestreuten Teilchens nicht geändert wird. Ist nun der Streuprozess an den Grundbausteinen eines Festkörpers als bekannt gegeben, so kann man durch Analyse der Streuspektren an diesem Festkörper auf das Zusammenspiel dieser Grundbausteine im Festkörperverband rückschließen. Theoretisch wird dies durch die Einführung eines dynamischen Strukturfaktors beschrieben /66/. Günstig für eine Auswertung wirkt es sich aus, wenn die streuenden Teilchen von denen des Festkörpers wohl unterscheidbar sind, da dann eine Betrachtung des Auftretens von quantenmechanisch bedingten Austauscheffekten entfällt. Solche Effekte würden zwar die Aussagekraft der Streuexperimente erhöhen, erschwerten jedoch eine Analyse der erhaltenen Streuspektren. Die Wohlunterscheidbarkeit kann einfach durch Vorgabe des Wertebereichs eines beliebigen, das Streuteilchen charakterisierenden Parameters, gewonnen werden, insofern dieser Wertebereich keine Gemeinsamkeit mit dem entsprechenden Bereich im zu untersuchenden System

besitzt. Diese Parameter müssen natürlich nicht notwendigerweise kontinuierlich sein, noch einen unendlichen Wertesatz besitzen.

Ein Beispiel, bei dem Austauscheffekte von Bedeutung sind, ist niederenergetisches EELS in Reflexion, bei der die Primärenergie E_0 der einfallenden Elektronen ($E_0 \leq 1 \text{ keV}$) derjenigen der Elektronen im Festkörper vergleichbar ist.

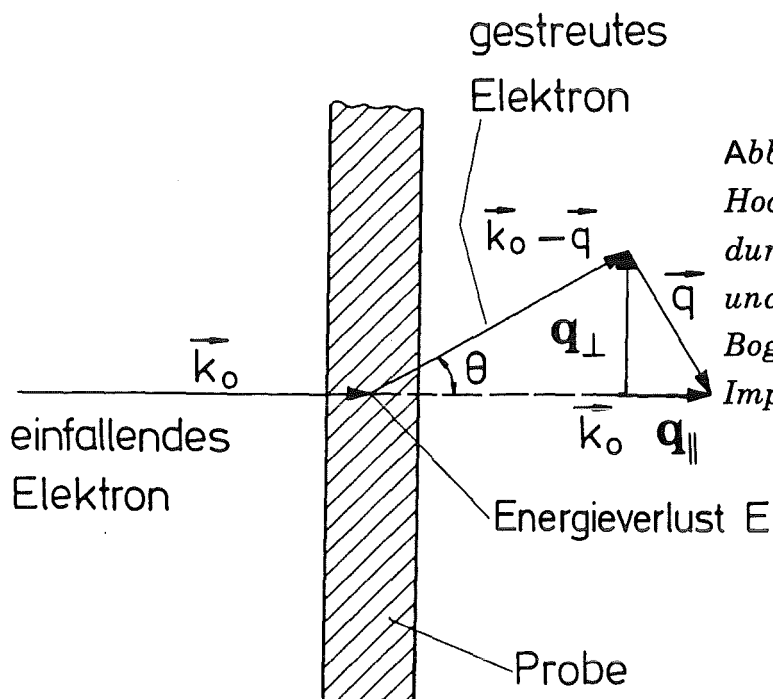


Abb. 2.1.1 :

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

Bei EELS in Transmission werden Elektronen einer bestimmten (relativ hohen) Primärenergie E_0 und dem damit verknüpften Impuls k_0 an einem Festkörper "angepasster" Dicke elastisch sowie uneleastisch gestreut. Die Parameter E_0 und k_0 der für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen betragen $E_0 = 170 \text{ keV}$ und $k_0 = 228.1 \text{ \AA}^{-1}$. Die Dicke d der Proben variierte im Bereich von $800 - 2000 \text{ \AA}$. Die Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit dem Festkörper ist als Ursache für einen Energie- (E), sowie Impulsübertrag (\vec{q}) an die Probe zu betrachten (Abb. 2.1.1). \vec{q} kann zerlegt werden in eine mit dem Energieverlust E verknüpfte Impulsänderung q_{\parallel} ($q_{\parallel} = k_0 [\hbar\omega/2E_0]$) und einen dazu senkrechten Beitrag q_{\perp} ($q_{\perp} = k_0 \sin\theta$). Aufgrund der hohen Einfallenergie E_0 der Elektronen sind diese wohl unterscheidbar von den Elektronen des Festkörpers. Dadurch ist es gerechtfertigt, Primär- und Festkörperelektronen unabhängig voneinander zu betrachten und sich bei der theoretischen Beschreibung des Streuvorganges auf die Born'sche Näherung zu beschränken. Die zur Beschreibung von Streuprozessen adäquate Größe ist der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$$

Dabei bedeuten $d\omega$ einen infinitesimalen Energieübertrag und $d\Omega$ stellt ein Raumwinkelelement dar. Ferner wird

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$$

separiert in einen Rutherfordstreuanteil

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{Ruth}$$

und einen dynamischen Strukturfaktor $S(\mathbf{q}, \omega)$, der den Einfluß des Festkörpers auf den Streuvorgang beschreibt /67, 68/:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{Ruth} \cdot S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4}{a_0^2 q^4} S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.1.1)$$

a_0 : Bohrscher Radius

Der dynamische Strukturfaktor läßt sich im wesentlichen beschreiben als raumzeitliche Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^4 \hbar N} \int e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} \langle n^+(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}', 0) \rangle dt d^3r d^3r' \quad (2.1.2)$$

$\langle \dots \rangle$ bedeutet dabei eine sowohl statistische, als auch quantenmechanische Mittelung. Anwendung des Fluktuations-Dissipations-Theorems /69/ liefert schließlich /70/:

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

mit

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

$\epsilon_M^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ stellt die inverse makroskopische Dielektrizitätsfunktion dar. $X(\mathbf{q}, \omega)$ kann als Antwortfunktion des Systems auf eine externe (vorgebbare) Störung aufgefaßt werden:

$$\langle p_{ind}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = X(\mathbf{q}, \omega) \cdot \Phi_{ext}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.1.4)$$

$\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$ stellt die durch die externe Störung $\Phi_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$ induzierte Ladungsverteilung dar. Man erkennt aus (2.1.3), daß die mittels EELS gemessene Größe eine Proportionalität zu $\text{Im}[\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)]$ aufweist. Damit läßt sich der Realteil $\text{Re}[\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)]$ mittels der Kramers-Kronig-Beziehung:

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

bestimmen. Dann sind auch folgende Größen bekannt:

$$\varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\text{Re}[\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)]}{|\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)|^2} \quad (2.1.6)$$

$$\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\text{Im}[-\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)]}{|\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)|^2} \quad (2.1.7)$$

mit $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) + i \varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$

$$\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.1.8)$$

$$N(\mathbf{q}, \omega) = \sqrt{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} = n(\mathbf{q}, \omega) + i \kappa(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.1.9)$$

$$n(\mathbf{q}, \omega) = \left\{ \frac{1}{2} \left[\varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) + |\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)| \right] \right\}^{1/2} \quad (2.1.10)$$

$$\kappa(\mathbf{q}, \omega) = \left\{ \frac{1}{2} \left[|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)| - \varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) \right] \right\}^{1/2} \quad (2.1.11)$$

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

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

Dabei bedeuten $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ die komplexe Dielektrische Funktion, die Größen $\varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega)$, $\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$ und $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$ den Realteil, bzw. Imaginärteil von $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, sowie die optische Leitfähigkeit. $N(\mathbf{q}, \omega)$ wird als komplexer Brechungsindex bezeichnet, $n(\mathbf{q}, \omega)$ einfach als Brechungsindex und $\kappa(\mathbf{q}, \omega)$ als Absorptionskoeffizient im

Gegensatz zu $\mu(\mathbf{q},\omega)$, das als Absorptionskonstante bezeichnet wird. $R(\mathbf{q},\omega)$ stellt das Reflexionsvermögen dar.

Der große Vorteil, den EELS gegenüber der optischen Absorption bietet, ist die in weiten Grenzen freie Wahl des Impulsübertrages \mathbf{q} , der in optischen Experimenten wegen der fehlenden Ruhemasse des Photons auf nahezu $q \approx 0$ beschränkt ist. Für $q=0$ sind die optischen Konstanten aus EELS vergleichbar mit optischen Daten. Abhängig vom Charakter der Anregungen unterscheidet man bei EELS-Untersuchungen drei Bereiche, die im folgenden näher betrachtet werden sollen:

- 1.) kollektive Anregungen freier Ladungsträger (Plasmonen)
- 2.) Interbandanregungen (Interbandplasmonen)
- 3.) Rumpfanregungen (vergleichbar mit Röntgenabsorptionsspektroskopie [XAS])

2.2 Plasmonen

Unter Plasmonen versteht man Quasiteilchen, die die kollektive Schwingung der Leitungsbandelektronen beschreiben. Diese Schwingung kann auch ohne externe Störung auftreten. Sie ist eine Eigenschaft des betrachteten Systems.

Mit

$$\epsilon(\mathbf{q},\omega) \mathbf{E}(\mathbf{q},\omega) = \mathbf{D}(\mathbf{q},\omega) \quad (2.2.1)$$

folgt, daß im Falle $\epsilon(\mathbf{q},\omega) = 0$ die Möglichkeit eines "induzierten" elektrischen Feldes \mathbf{E} ohne ein endliches Feld \mathbf{D} auftritt. Der negative Imaginärteil der Inversen Dielektrischen Funktion führt hierbei auf eine Deltafunktion, d. h. auf ein Maximum im EELS Spektrum.

$$\text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon} \right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \rightarrow \pi \cdot \delta(\epsilon_1) \quad \text{für } \epsilon_2 \rightarrow 0 \quad (2.2.2)$$

Durch die experimentelle Auflösung des Instrumentes, sowie durch eine endliche Lebensdauer des Plasmons wird diese Deltafunktion verbreitert und erhält einen endlichen Wert bei $\epsilon_1 = 0$. D. h. in (2.2.2) kann

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} = \frac{1}{\epsilon_2}$$

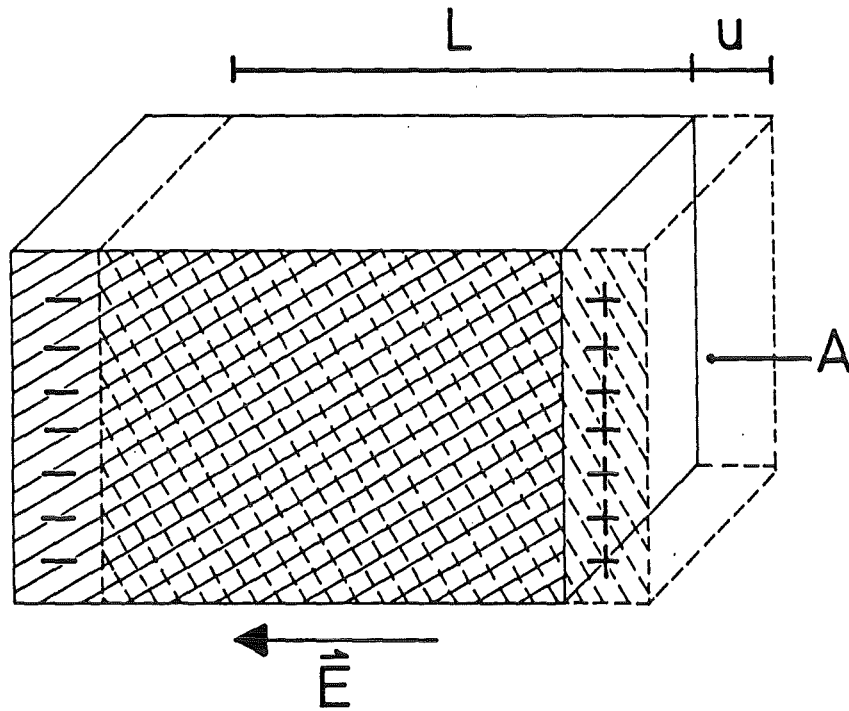


Abb. 2.2.1 Ein quaderförmiger Ausschnitt eines unendlich ausgedehnten Festkörpers sei durch seine Länge L und Querschnittsfläche A gegeben. Die negativen Ladungen (durch gezogene Schraffur) sind gegenüber den positiven (gestrichelte Schraffur) um eine Strecke u ausgelenkt.

gesetzt werden. Hierbei ist die Dämpfung der Plasmonenschwingung proportional zu ε_2 .

Eine anschauliche Herleitung der Plasmafrequenz folgt aus der Betrachtung von Abb. 2.2.1. Ein Festkörper sei durch eine homogene positive und betragsmäßig gleich große negative Ladungsdichte n_0 charakterisiert. Die Annahme einer relativen Verschiebung der Ladungen gegeneinander um die Strecke u , führt auf eine Ladung $Q = \pm n_0 e \cdot u \cdot A$. Dabei steht das negative Vorzeichen für die Ladung der Seitenfläche, zu der sich die negativen Ladungsträger hinbewegen. A stellt die Größe der Seitenflächen dar, e die Elementarladung. Damit hat man die Anordnung eines Plattenkondensators und somit das Feld

$$D = \varepsilon_\infty \cdot E = \frac{4\pi Q}{A} = 4\pi n_0 e u \quad (2.2.3)$$

zwischen den Ladung tragenden Flächen. ϵ_∞ repräsentiert die sogenannte Hintergrunddielektrizitätsfunktion.

Die rücktreibende Kraft auf das Elektron berechnet sich zu:

$$F = (-e) E = - \frac{4\pi n_0 e^2}{\epsilon_\infty} u \quad (2.2.4)$$

Mit einem Schwingungsansatz $n(t) = n_0 e^{-i\omega t}$ führt dies in der Bewegungsgleichung auf:

$$F = m\ddot{u} = - m\omega^2 u = - \frac{4\pi n_0 e^2}{\epsilon_\infty} u \quad (2.2.5)$$

woraus sich die Schwingungsfrequenz des Plasmas, die Plasmafrequenz ω_p , zu

$$\omega_p = \left[\frac{4\pi n_0 e^2}{m\epsilon_\infty} \right]^{1/2} \quad (2.2.6)$$

ergibt. Dabei stellt m nicht die freie Elektronenmasse, sondern die "Masse" eines Kristallelektrons, die sogenannte effektive Masse dar. Diese ist im allgemeinen richtungsabhängig. Nur ein kubischer Kristall zeigt eine Isotropie in m . Ein etwaig auftretender Imaginärteil in ϵ_∞ führt zu einer komplexen Plasmafrequenz, was zu einem gedämpften Verhalten der Plasmaschwingung führt. Man spricht von einem Zerfall des Plasmons in Interbandübergänge. Betrachtet man kleinere Wellenlängen, d. h. die Ladungen bilden sich schon innerhalb des Festkörpers und nicht erst an seinen Endflächen aus, so kommt man zu dem Ergebnis, daß ω_p von der Wellenlänge oder äquivalent gesprochen vom Impuls q abhängt /71, 72/ :

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2(q=0) + \frac{3}{5} v_F^2 q^2 + \dots \quad (2.2.7)$$

Diese Beziehung gilt für drei Dimensionen. v_F stellt die Fermigeschwindigkeit dar, $v_F = (\partial E / \partial k)_{k=k_F}$. Da in den Hochtemperatursupraleitern CuO_2 Schichten auftreten und durch verschiedene Ergebnisse die Annahme gerechtfertigt ist, die Ladungsträger bewegen sich nur parallel zu den Schichten, ist eine zweidimensionale Behandlung der Plasmonendispersion adäquat. Diese führt nun auf:

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2(q=0) + \frac{3}{4} v_F^2 q^2 + \dots \quad (2.2.8)$$

Der Vollständigkeit halber sei auch noch die Relation für eine Dimension angegeben:

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2(q=0) + v_F^2 q^2 + \dots \quad (2.2.9)$$

Dies führt unter Berücksichtigung der Dimension d auf die allgemeine Darstellung

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2(q=0) + \frac{3}{d+2} v_F^2 q^2 + \dots \quad (2.2.10)$$

oder

$$\omega_p(q) = \omega_p(q=0) + \frac{3}{2(d+2)} \frac{v_F^2}{\omega_p(q=0)} q^2 + \dots \quad (2.2.11)$$

2.3 Klassische Modelle für die Dielektrische Funktion

Innerhalb einer klassischen Beschreibung von Elektronen im Festkörper werden im Drude-Lorentz-Modell freie und gebundene Elektronen dadurch unterschieden, daß auf erstere keine rücktreibende Kraft wirken soll, die letzteren jedoch durch isotrope Federn an "ihre" Atomrümpfe gebunden sein sollen. Um eine mögliche Dämpfung von Anregungen in das Modell zu integrieren, wird eine der Elektronengeschwindigkeit proportionale Reibung berücksichtigt. Damit folgt für die Bewegungsgleichung von Festkörperelektronen im elektrischen Feld $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$:

$$m \frac{d^2 \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{d\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{dt} + m\omega_o^2 \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = -e\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad (2.3.1)$$

m beschreibt hierbei die Elektronenmasse, $1/\tau$ die Dämpfung und ω_o^2 ist der für gebundene Elektronen angenommenen Federkonstanten proportional. Fouriertransformation in der Zeit von (2.3.1) führt auf:

$$-m\omega^2 \mathbf{u} - i\omega \frac{m}{\tau} \mathbf{u} + m\omega_0^2 \mathbf{u} = -e\mathbf{E} \quad (2.3.2)$$

Damit läßt sich die Polarisation des Festkörpers wie folgt beschreiben:

$$P = n \cdot \mathbf{p} = n(-e\mathbf{u}) = \frac{ne^2}{m[\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau}]} \mathbf{E} \quad (2.3.3)$$

Für die Dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ergibt sich:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + 4\pi \frac{P}{E} \quad (2.3.4)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} \quad (2.3.5)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad (2.3.6)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi ne^2}{m} \frac{\omega/\tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad (2.3.7)$$

Die Ausdrücke (2.3.5 - 2.3.7) gelten mit $\omega_0 = 0$ auch für ungebundene Leitungselektronen im Festkörper (Drude Modell). Die Annahme der Existenz freier Ladungsträger der Konzentration n_0 , sowie j verschiedener gebundener Elektronen der Konzentration n_j führt in diesem einfachen Modell auf:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi n_0 e^2}{m_0(\omega^2 + i\omega/\tau_0)} + \sum_{i=1}^j \frac{4\pi n_i e^2}{m_i} \frac{1}{\omega_{oi}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0} \quad (2.3.8)$$

Die Indizierung der Massen ist dadurch zu erklären, daß bei entsprechender Auswertung von (2.3.8) nicht die freien Elektronen, sondern effektive Massen zu berücksichtigen sind. Für Anregungsfrequenzen $\omega \ll \omega_{oi}$ kann (2.3.8) umgeschrieben werden:

$$\epsilon(\omega) = - \frac{4\pi n_0 e^2}{m(\omega^2 + i\omega/\tau)} + \epsilon_\infty + 1 \quad (2.3.9)$$

mit

$$\epsilon_\infty = \sum_{i=1}^j \frac{4\pi n_i e^2}{m_i} \frac{1}{\omega_{oi}^2} \quad (2.3.10)$$

ϵ_∞ wird dielektrische Konstante des Hintergrundes genannt. Diese wurde ad hoc schon in (2.2.5) eingeführt. Diese Substitution führt nur im Falle $\omega \gg 1/\tau$ auf (2.2.5), d. h. unter Annahme einer kleinen Dämpfung. Eine ausführliche Diskussion von EELS-Spektren mit Plasmon und Interbandübergängen ist in /73/ zu finden. Weitergehende Modelle, welche Lokalfeldkorrekturen sowie Austausch- und Korrelationseffekte innerhalb einer mikroskopischen Theorie beschreiben, finden sich in /74, 75/.

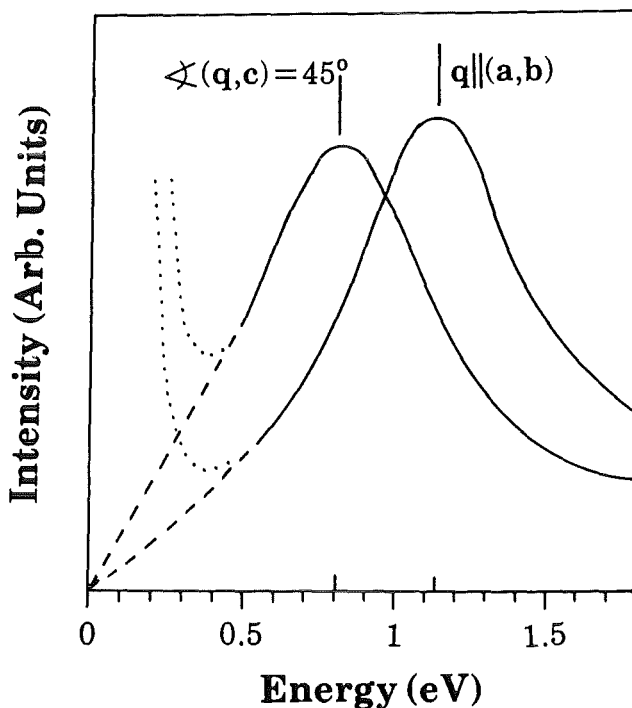


Abb. 2.4.1:
Das Plasmon von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ für $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ bei 1.13 eV und bei 0.81 eV bei einer Drehung des Impulsübertrags um 45° aus der (\mathbf{a}, \mathbf{b}) -Ebene.

2.4 Die Verlustfunktion an anisotropen Proben

Bei Proben, die eine Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften aufweisen, liegt das bei gegebener dielektrischer Verschiebung $\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega)$ resultierende elek-

trische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$ nicht in Richtung \mathbf{D} und $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ ist als Tensor zu behandeln. Für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt folgt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_o)^2} \text{Im} \left[- \frac{1}{\mathbf{q} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{q}} \right] \quad (2.4.1)$$

Der Nenner auf der rechten Seite von (2.4.1) ist eine quadratische Form.

Findet man die Hauptachsen des Dielektrischen Tensors $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ und bezeichnet diese mit \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} , so läßt sich dieser in Diagonalform darstellen. Die Hauptachsen stimmen in tetragonalen oder orthorombischen Systemen, die die Hochtemperatursupraleiter bilden, mit den entsprechenden Kristallachsen überein.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{cc} \end{pmatrix} \quad (2.4.2)$$

Für tetragonale Symmetrie, die hier des weiteren betrachtet werden soll, gilt zusätzlich:

$$\varepsilon_{aa} = \varepsilon_{bb} \quad (2.4.3)$$

Wird ein Winkel ϕ zwischen der (\mathbf{a}, \mathbf{b}) -Ebene und dem Impulsübertrag \mathbf{q} angenommen, folgt aus (2.4.2)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_o)^2 q^2} \text{Im} \left[- \frac{1}{\cos^2 \phi \cdot \varepsilon_{aa} + \sin^2 \phi \cdot \varepsilon_{bb}} \right] \quad (2.4.4)$$

Für die Auswertung der Plasmafrequenz ergibt sich mit Hilfe dieser Überlegungen (bedingt durch den inversen Massentensor $1/\mathbf{m}$):

$$\omega_p^2(q) = 4\pi n e^2 \frac{q \left(\frac{1}{\mathbf{m}} \cdot \frac{1}{\boldsymbol{\varepsilon}_\infty} \right) q}{q^2} \quad (2.4.5)$$

$$1/\mathbf{m} = \begin{pmatrix} 1/m_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_{cc} \end{pmatrix}$$

Zur Vereinfachung sei nun angenommen, daß ϵ_∞ isotrop ist. Weiter unten wird diese Bedingung wieder fallengelassen werden. Mit Hilfe des Winkels ϕ aus (2.4.4) zeigt sich nun:

$$\omega_p^2(q) = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m_{aa}} \cos^2 \phi + \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m_{cc}} \sin^2 \phi \quad (2.4.7)$$

Unter der Annahme einer großen effektiven Masse in **c**-Richtung folgt

$$\omega_p^2(q) \approx \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m_{aa}} \cos^2 \phi \quad (2.4.8)$$

Dieses Verhalten der Plasmafrequenz mit dem Winkel Φ zwischen (**a,b**)- Ebene und **c**- Achse wurde, wie sich aus Abb. 2.4.1 ersehen läßt, auch experimentell nachgewiesen /60/.

Bei Richtungsabhängigkeit der Dielektrischen Funktion des Hintergrundes

$$\epsilon_\infty = \begin{pmatrix} \epsilon_{\infty aa} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\infty bb} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\infty cc} \end{pmatrix} \quad (2.4.9)$$

folgt aus (2.4.7) mit $\epsilon_{\infty aa} = \epsilon_{\infty bb}$:

$$\omega_p^2(q) = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m_{aa}} \cos^2 \phi + \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m_{cc}} \sin^2 \phi \quad (2.4.10)$$

Auf die Richtungsabhängigkeit der Plasmonendispersion innerhalb der (**a,b**)-Ebene soll in diesem Rahmen nicht eingegangen werden. Man kann jedoch in guter Näherung für kleine **q** einfach für die Ebene (2.2.8) benutzen und mit $\cos^2 \phi$ multiplizieren.

2.5 Interbandanregungen und Rumpfspektroskopie

Bei einer Beschreibung der Festkörperelektronen durch eine Vielzahl von Energiebändern läßt sich die Dielektrische Funktion durch Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Bändern ausdrücken /76/:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \sum_{\sigma\sigma'} \frac{f(\sigma) - f(\sigma')}{\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'} + i\delta} \left| \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \sigma \rangle \right|^2 \quad (2.5.1)$$

$$|\sigma\rangle = |l, \mathbf{k}\rangle, |\sigma'\rangle = |l, \mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$$

Die Dielektrische Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ stellt nur das erste Diagonalelement des im \mathbf{k} -Raum auftretenden Dielektrischen Tensors $\epsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)$ dar. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der makroskopischen Dielektrischen Funktion, da $|\mathbf{q}| < |\mathbf{G}|_{\min}$, d. h. \mathbf{q} liegt innerhalb der ersten Brillouinzone. Die Zustände $|\sigma\rangle = |l, \mathbf{k}\rangle$ sind Blochzustände und gekennzeichnet durch einen Bandindex l , sowie einen Impuls \mathbf{k} . $f(\sigma)$ ist die Fermifunktion, E_σ die Bandenergie des Zustandes $|\sigma\rangle$ und V das Volumen des Festkörpers. Die Auswertung von (2.5.1) liefert für $\epsilon_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$:

$$\epsilon_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \sum_{\sigma\sigma'} \left[f(\sigma) - f(\sigma') \right] \delta(\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'}) \left| \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle \right|^2 \quad (2.5.2)$$

Unter Annahme der Konstanz von $|\langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle|^2 = |\mathbf{M}|^2$ für den betrachteten Energie- und Impulsbereich folgt:

$$\epsilon_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 V} |\mathbf{M}|^2 \sum_{\sigma\sigma'} \left[f(\sigma) - f(\sigma') \right] \delta(\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'}) \quad (2.5.3)$$

ϵ_2 kann folglich mit Hilfe der kombinierten Zustandsdichte ausgedrückt werden. Für $|\mathbf{M}|^2$ zeigt sich, daß für kleine Impulsüberträge gilt:

$$|\mathbf{M}|^2 \approx |\langle \sigma | 1 - i\mathbf{q}\mathbf{r} | \sigma' \rangle|^2 = |\langle \sigma | \mathbf{q}\mathbf{r} | \sigma' \rangle|^2 \quad (2.5.4)$$

Diese Näherung ist gültig, sofern $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} \ll 1$ und $\sigma' \neq \sigma$ erfüllt ist. Die relevanten Radien r liegen für alle niederenergetischen Anregungen unterhalb eines halben Å und typische Impulsüberträge liegen in der Größenordnung 0.1 \AA^{-1} . Somit kann obige Bedingung als gültig angesehen werden, und die Anwendung der Dipolauswahlregel ist gerechtfertigt. Insofern kann man die durch EELS gewonnenen Spektren nach einer Kramers-Kronig-Analyse direkt mit den optischen Daten vergleichen.

Als Rumpfanregungen werden solche Übergänge bezeichnet, die ein festgebundenes Rumpfelektron in unbesetzte Zustände anregen. Energetisch gesehen trifft dies in mehr oder minder starkem Maße auf Rumpfelektronen zu, die mit etwa 20 eV bis 10 000 eV an einen Atomkern gebunden sind. Diese Rumpfniveaus besitzen kaum Dispersion und können als energetisch konstant und mithin an den entsprechenden Atomen lokalisiert angesehen werden. Dadurch sind die Rumpfspektren nicht der kombinierten, sondern der unbesetzten Zustandsdichte der Endzustände proportional. Dies gilt jedoch, wie sich im nächsten Abschnitt zeigen wird, nur, falls die Wechselwirkung zwischen dem entstehenden Rumpfloch und

den Elektronen in energetisch höheren Schalen gering ist. Man spricht dann von Einteilchenanregungen unter Vernachlässigung von Vielteilcheneffekten. Die Übergangsmatrixelemente M besitzen weiterhin Dipolcharakter, da die Größe der Rumpfniveaus unterhalb 0.1 \AA liegt und der Impulsübertrag 1 \AA^{-1} selten übersteigt. Aus diesem Grunde lassen sich mit Rumpfspektroskopie Aussagen über lokale, partielle Zustandsdichten, im Falle von $O1s$ Anregungen über $2p$ -artige Endzustände gewinnen. Die Lokalität der Anregung ist bedingt durch die Betrachtung eines Übergangs an einem bestimmten Atom, dessen Rumpfniveau eine nur geringe räumliche Ausdehnung besitzt. Durch das Auftreten des Dipoloperators in (2.5.4) folgt, daß nur dipolerlaubte Übergänge stattfinden können, wodurch aus der gesamten lokalen Zustandsdichte nur die mit einer erlaubten Drehimpulskomponente herausprojiziert wird. Dadurch sind die mittels EELS gewonnenen Ergebnisse direkt mit denen der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) vergleichbar. Im Falle der XAS treten ebenfalls nur dipolerlaubte Übergänge auf, jedoch ist eine kontinuierliche Variation des Impulsübertrags wie beispielsweise in EELS nicht möglich.

2.6 Rumpfanregungen mit exzitonischen Effekten

Im vorangehenden Abschnitt wurden die Rumpfspektren im Einteilchenbild behandelt, was im allgemeinen nicht korrekt ist, da das bei RumpfabSORption entstehende Loch einen starken Einfluß in Form von Coulombwechselwirkung auf das angeregte Elektron besitzen kann. Als Folge davon unterscheiden sich die Hamiltonoperatoren des Grund- und Endzustandes im wesentlichen durch die Einführung eines coulombischen Wechselwirkungsterms. Atomare Energien dieser Wechselwirkung betragen für z.B. eine $O1s \rightarrow O2p$ Anregung 5-10 eV. Diese Werte können durch Abschirmprozesse wesentlich reduziert werden. Diese Abschirmung ist eine wesentliche Eigenschaft fester Körper und hängt beispielsweise stark von der Bandbreite der Endzustände ab. Ist diese Bandbreite groß gegen die "nackte" Coulombwechselwirkung kann man weiterhin das Einteilchenbild verwenden /77, 78/ und die spektralen Strukturen der entsprechenden partiellen Zustandsdichte zuordnen. Dies läßt sich durch einen Vergleich mit gerechneten Zustandsdichten oder im Falle des Versagens einer Bandstrukturrechnung durch Vergleich mit gemessenen inversen Photoemissionsspektren (IPS) zeigen /79 - 81/.

Ist der Einfluß des umgebenden Mediums auf die Wechselwirkungseigenschaften des angeregten Atoms klein, so ist die spektrale Gestalt der Anregung iden-

tisch mit der aus dem entsprechenden Atom bestimmten /82/. Ein einfaches Beispiel sei in Bild 7.1.1.6 in Absch. 7 gegeben, wo die 3d → 4f Anregungen am Seltenerdatom Sm für verschiedene Umgebungen gezeigt werden /83/.

Im Zwischenbereich, d. h. mit wachsender Bedeutung der Coulomb-Wechselwirkungsenergie findet ein stetiger Übergang vom Einteilchen- zum atomaren Bild statt. Dabei wird mehr und mehr spektrales Gewicht zur Absorptionsschwelle hin verschoben und nach und nach entsteht eine von den Kontinuumszuständen getrennte exzitonische Linie. Dieser Fall tritt bei den Cu2p Rumpfspektren auf.

2.7. Rumpfspektroskopie an Einkristallen

Bei Messungen an Einkristallen lassen sich sehr gut Symmetrien der unbesetzten Endzustände ermitteln. Dies folgt aus der Tatsache, daß der an die Probe übertragene Impuls q_{\perp} , zwischen 0 und etwa 10 \AA^{-1} frei wählbar ist und somit mit dem durch den Energieverlust ΔE gegebenen Impulsübertrag $q_{\parallel} \approx \Delta E / 2E_0 \cdot k_0$ ein Gesamtimpuls im Bereich $q_{\parallel} \leq q \leq (q_{\perp, \text{max}}^2 + q_{\parallel}^2)^{1/2}$ auf die Probe übertragen werden kann. Der Winkel Φ zwischen Primärstrahl und q kann zwischen $0 \leq \Phi \leq \arctan(q_{\perp} / q_{\parallel, \text{max}})$ gewählt werden. Durch die Möglichkeit, q_{\perp} azimuthal zwischen 0° und 360° frei einzustellen und die Probe durch Drehung des Probenhalters um seine Längsachse (siehe Abschn. 3.3) zwischen ca. -45° und $+20^{\circ}$ relativ zum Primärstrahl zu stellen, läßt sich somit ein verhältnismäßig großer Raumwinkelbereich abdecken. Die Impulsabhängigkeit der Messung liegt in der Form des Übergangsmatrixelements:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim |\langle f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | i \rangle|^2 \quad (2.7.1)$$

Durch das Erfüllen der Bedingung $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{q}\mathbf{r}$ gelten, wie bereits erwähnt, Dipolauswahlregeln, und da $|i\rangle$ orthogonal zu $|f\rangle$ ist, reduziert sich (2.7.1) auf

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim |\langle f | \mathbf{q}\mathbf{r} | i \rangle|^2 \quad (2.7.2)$$

Der vernachlässigte quadratische Term in der Entwicklung von $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ führt zu Quadrupolstreuung. Der Anteil dieser Streuung gegenüber der Dipolstreuung beträgt für O1s Absorptionskanten mit $r_{O1s} \approx 0.1 \text{ \AA}$ und $q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ weniger als 6 % und ist vernachlässigbar. Im Falle von Cu 2p Rumpfspektroskopie liegt dieser Anteil etwa in derselben Größenordnung. Exakte Berechnungen von Matrixelemen-

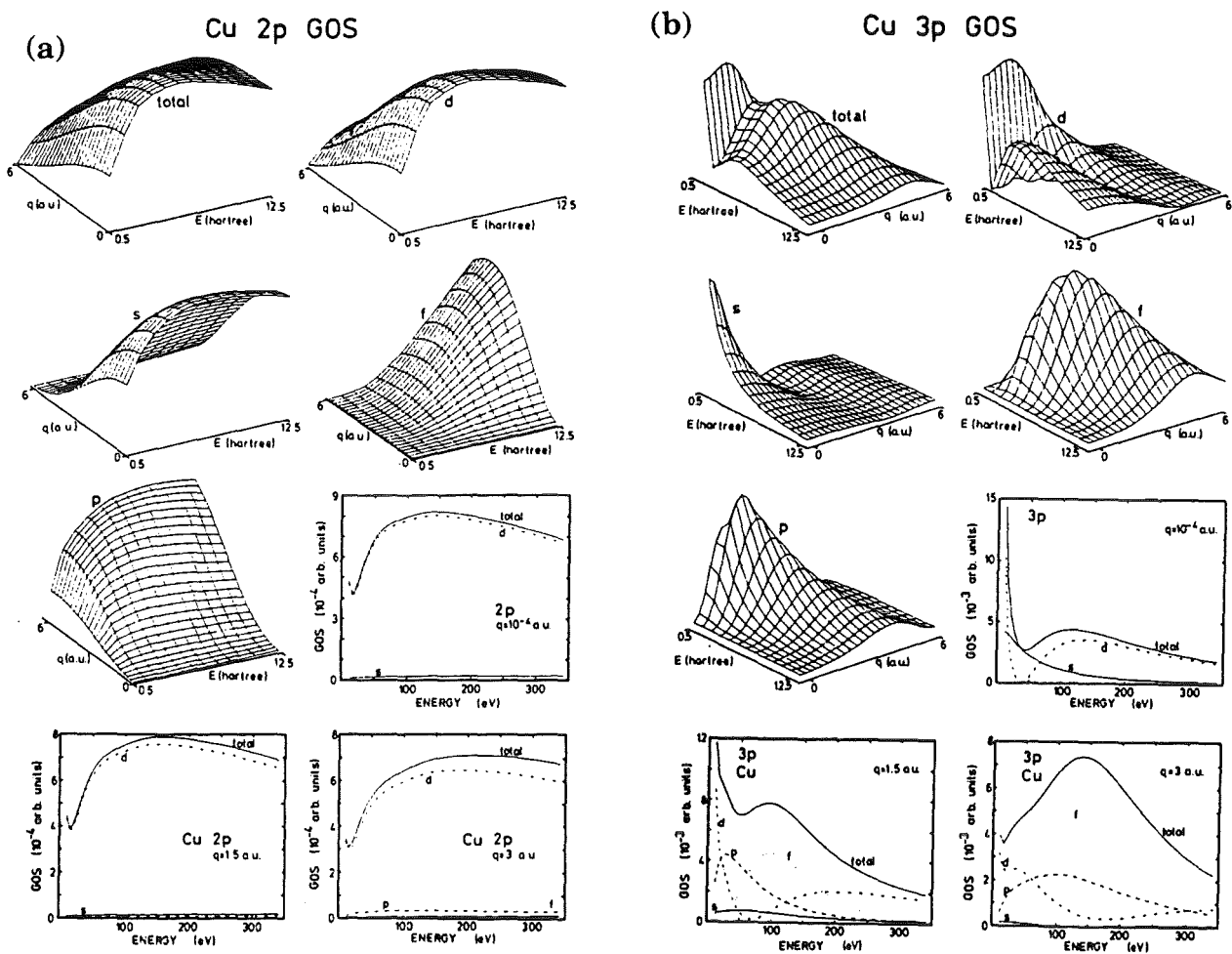


Abb. 2.7.1 Die Übergangswahrscheinlichkeiten von (a) Cu2p-Orbitalen und (b) Cu3p-Orbitalen in verschiedene Endzustände /84/.

GOS: projected generalized oscillator strength

$$\sim E/q^2 \cdot |\langle l.m | e^{iqr} | i \rangle|^2;$$

$$E = E_f - E_i \text{ (Energieverlust);}$$

q : Impulsübertrag in atomaren Einheiten $q(\text{a.u.})$;

$$q(\text{a.u.}) = 0.529 \cdot q(\text{\AA}^{-1});$$

$E(\text{hartree})$: normierte Energien;

ten wurden in /84/ angestellt. Die Ergebnisse sind in Bild 2.7.1 zu sehen. Klar zu erkennen ist, daß bei Cu 2p Absorptionsspektren der Übergang in 3d artige Endzustände auch bei höheren Impulsüberträgen die 4s, 4p und 4f artigen Übergänge an Intensität bei weitem übertrifft. Im Falle einer Cu 3p Anregung ist dies nicht mehr der Fall, sondern es tragen hierbei dann auch s, p und f artige Endzustände bei. Eine Begründung hierfür liegt in der Tatsache, daß der Radius der 3p Zustände mit etwa 1 Å schon recht groß ist.

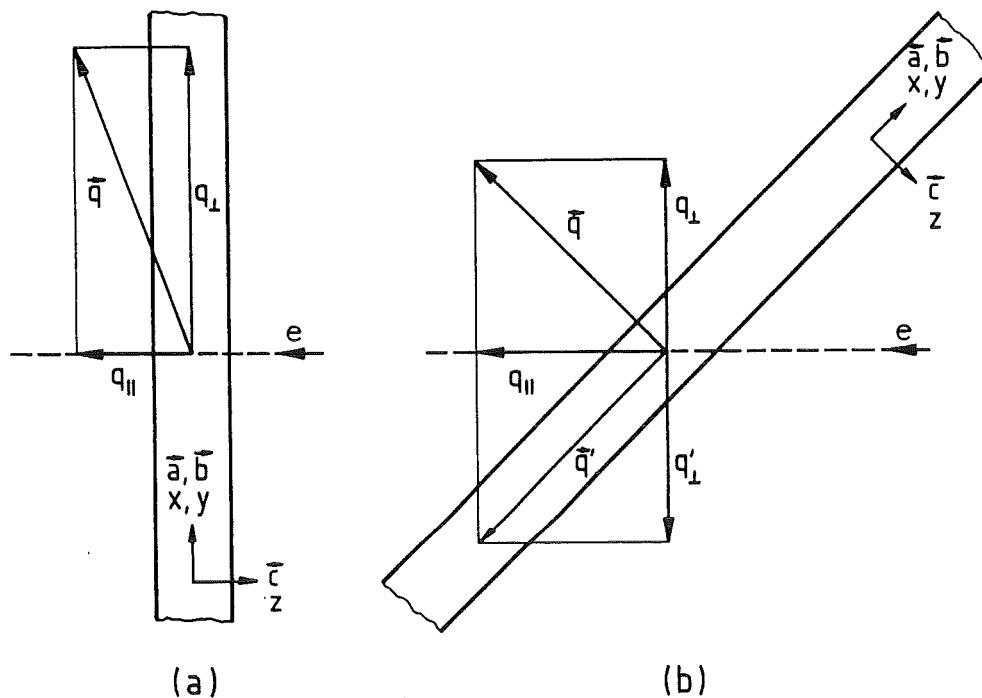


Abb. 2.7.2 (a) Die Probe hat die **c**-Richtung senkrecht zur Filmebene und parallel zum Elektronenstrahl. Bei einer Wahl von $q_{\perp} = 0$ erhält man ein in Richtung der **c**-Achse polarisiertes Spektrum, während man bei $q_{\perp} \gg q_{\parallel} \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ je nach Ausrichtung von q_{\perp} in der Filmebene ein größtenteils in **a**- bzw. **b**-Richtung polarisiertes Spektrum erhalten kann (Geometrie A).

(b) Die Probe hat die **c**-Richtung senkrecht zur Filmebene und 45° zum Elektronenstrahl. Für $q_{\perp} = q_{\parallel}$ bzw. $q_{\perp} = -q_{\parallel}$ erhält man ein in **a**- bzw. **c**-Richtung polarisiertes Spektrum (Geometrie B).

Am Beispiel der O1s Absorptionskante soll nun das zur Ermittlung der Einkristalldaten verwendete Verfahren kurz vorgestellt werden. Eine ausführlichere Beschreibung der Meßanordnung und des sich anschließenden Auswerteverfahrens findet sich in /60/.

Es wurden im wesentlichen 2 Geometrien verwendet, die in Abbildung 2.7.2 dargestellt sind. Bei Geometrie A steht die Probe mit der (a,b) Ebene senkrecht zum einfallenden Primärstrahl. Der Impulsübertrag q_{\perp} wird so eingestellt, daß $q_{\perp} \gg q_{\parallel}$ und somit eine Messung **q** parallel zur (a,b)-Ebene erfolgt. Dieses Verfahren bietet sich bei niederenergetischen Messungen von beispielsweise Plasmonendispersionen an, da hierbei q_{\parallel} verschwindend gering ist. Der Nachteil

dieser Anordnung ist, daß keine entsprechende Meßreihe in Richtung \mathbf{c} möglich ist, denn q_{\parallel} liegt ja bereits durch den eingestellten Energieverlust ΔE fest. Bei Anwendung des Verfahrens A auf Rumpfanregungen treten jedoch folgende Schwierigkeiten auf:

- a) Durch die Bedingung $q_{\perp} \gg q_{\parallel}$ wird natürlich die Nachweiswahrscheinlichkeit für eine Messung parallel zur (\mathbf{a}, \mathbf{b}) -Ebene gegenüber der in \mathbf{c} -Richtung ($q_{\perp} = 0$) stark abgesenkt, so daß ein direkter Intensitätsvergleich der beiden Messungen nicht möglich ist. Dies ist bedingt durch das Absinken des Wirkungsquerschnitts für große Impulsüberträge \mathbf{q} .
- b) Durch die unterschiedlichen Meßrichtungen bei beiden Versuchen wirkt sich eine etwaige Anisotropie der Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers, wie sie auch nachweisbar war, negativ aus.

Vorteile demgegenüber bringt die Meßanordnung B, bei der die Probenebene um 45° gegenüber dem Primärstrahl verkippt ist. Bei Einstellung eines $|q_{\perp}| = |q_{\parallel}|$ in zwei zueinander um 180° verkippte Richtungen bekommt man jeweils einen resultierenden Gesamtimpuls \mathbf{q} in Richtung \mathbf{c} bzw. (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . Der Betrag von \mathbf{q} ist folglich in beiden Fällen gleich groß und man erhält deshalb in beide Meßrichtungen keine impulsabhängigen Intensitätsunterschiede. Dafür treten durch die Drehung der Probe unter Umständen Abschattungseffekte auf, die die Intensität heruntersetzen und damit längere Meßzeiten notwendig machen. Fehlerquellen bei dieser Meßmethode sind die unter Umständen falsche Ausrichtung der Probe zum Strahl, die endliche Impulsauflösung des Strahls, sowie bei geschnittenen Proben (siehe Abschnitt 3.2) eine Verkipfung von Probenlementen vor allem in Schnittrichtung. In /60/ wird auf diese Fehlerquellen genauer eingegangen und ein Korrekturprogramm vorgestellt, das eine genauere Auswertung der durch die Messung gewonnenen Rohdaten zuläßt.

Die Dipolmatrixelemente der Übergänge von den besetzten zu den unbesetzten Zuständen sind sehr leicht ermittelbar. Ihre relativen Gewichte sind in Tab. 2.7.1. gegeben.

Die Breite der erhaltenen spektralen Anregungen sind einerseits durch Lebensdauerereffekte, welche wesentlich durch den Festkörper mitbestimmt werden, als auch durch die experimentelle Auflösung bestimmt. Die Lebensdauererweiterungen sind bei unterschiedlichen Rumpflöchern verschieden und hauptsächlich durch Auger-artige Zerfallsprozesse bedingt. Für O1s Rumpflöcher in freiem

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

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

Tabelle 2.7.1:

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

O beträgt die Verbreiterung etwa 0.2 eV, die durch Wechselwirkungen im Festkörper ohne weiteres bis auf 0.3 eV /85/ anwachsen kann.

2.8 Mehrfachstreuung

Bei einem Streuprozess als Folge des Durchgangs durch die Probe verliert das Elektron nur einen geringen Prozentsatz seiner Energie und wird nur geringfügig von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt. Dies führt dazu, daß es gerechtfertigt ist, mehrfache Streuprozesse als statistisch unabhängig zu betrachten. Nicht berücksichtigt werden sollen Prozesse, bei denen am selben Probenort zwei- oder gar mehrfache Anregungen stattfinden. Weiter wird in diesem Abschnitt nicht näher auf Interferenzeffekte der Mehrfachstreuprozesse, die zu einer Modulation der gemessenen Intensität führen, eingegangen.

Die hier betrachteten unabhängigen Ereignisse können elastische oder quasielastische ($\Delta E \approx 0$) Phononen- Streueffekte sein. Auch ist mit einer Anregung von Plasmonen ($\Delta E \approx 1... 30$ eV) oder Rumpfanregungen ($\Delta E > 50$ eV) als Mehrfachstreuung zu rechnen. Die Reduktion von Mehrfachstreuung kann durch die Verwendung dünnerer Proben ($d \approx 1000$ Å) erreicht werden. Bei inhomogen dicken Proben führt dies durch den Optimierungsprozess in der Spektrometerjustierung vor Meßbeginn dazu, daß man eine besonders dünne Stelle der Probe findet, da eine solche Stelle eine Optimierung der Zählrate pro Probenfläche gewährleistet.

Mehrfachstreuung mit einer elastischen Streuung aufgrund einer bei diesem Impulsübertrag in der Nähe liegenden Bragganregung kann unter Umständen eine Messung besonders eine Einkristallmessung verfälschen. Deshalb ist es notwendig sicherzugehen, daß bei dem eingestellten Impulsübertrag q_{\perp} kein Braggreflex angeregt werden kann. Dies war bei den Messungen (Geometrie (b) von Bild 2.7.2) an $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ Einkristallen der Fall, da q_{\perp} für O1s Messungen bei 0.41 \AA^{-1} bei Cu 2p Messungen bei 0.71 \AA^{-1} eingestellt werden muß. Der erste Braggreflex (002) tritt jedoch erst ab etwa 1 \AA^{-1} Impulsübertrag auf und ist unter Berücksichtigung der Impulsauflösung des bei Rumpfspektroskopie verwendeten Elektronenstrahles von $\Delta q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ weit genug von den eingestellten Impulsüberträgen entfernt. Es wurde in der Geometrie (b) von Bild 2.7.2 gemessen und q_{\perp} liegt um ca. 45° gegen die c-Achse des Kristalls geneigt, was trotz Probenverkipfung und etwaigen Mosaikspreads durch den Schneidevorgang (siehe 3.2) viel ist und den (002) Reflex nur sehr schwach auftreten läßt.

Die Mehrfachstreuung mit mehreren inelastischen Anregungen wurde in niederenergetischen Verlustspektren korrigiert. Das verwendete Korrekturverfahren nach Livins et al. /85a/ wird bis zur Elimination von Dreifachstreuung verwandt. Dabei gilt für die tatsächliche Verlustfunktion f_1 :

$$f_1 = f - \gamma f_2 + (2\gamma^2 - 2\alpha\gamma^2) f_3 \quad (2.8.1)$$

f entspricht der gemessenen Verlustfunktion, f_2 und f_3 sind die Beiträge der Doppel- und Dreifachstreuung zu f . Für α gilt:

$$\alpha = 1 - \frac{F_1 F_3}{3F_2^2} \quad (2.8.2)$$

$$F_i(q_{\perp}) = \int F_{i-1}(q_{\perp} - q'_{\perp}) F_1(q_{\perp}') dq'_{\perp} \quad (2.8.3)$$

$$F_1 = \frac{1}{(\omega_p/v) + q_{\perp}^2} \quad (2.8.4)$$

Die Größe γ ist durch Summenregeln anzupassen. 2.8.1 wird unter Berücksichtigung der übrigen Beziehungen für die gemessenen Spektren mit Hilfe eines Personalcomputers ausgewertet.

Bei Rumpfspektren tritt hauptsächlich die zusätzliche Anregung eines Plasmons aller Valenzelektronen auf, das jedoch erst etwa 10-30 eV oberhalb der Absorptionskante Auswirkungen zeigt und in den hier gezeigten Ergebnissen nicht von Bedeutung war und deshalb nicht wegkorrigiert wurde. Eine Korrektur erfuhr der ebenfalls durch Mehrfachstreuung in jedem Spektrum auftretende energieabhängige Untergrund. Dieser wird erzeugt durch mehrfache Plasmonenanregungen sowie zum Teil auch durch tieferliegende Rumpfanregungen. Die Intensität dieses Untergrundes variiert von Probe zu Probe und kann in hinreichender Näherung durch eine lineare Funktion approximiert werden. Alle in dieser Arbeit gezeigten Rumpfspektren wurden entsprechend korrigiert. Beispielsweise wurde der Untergrund bei O1s Absorptionsspektren von 520 bis 527 eV, d. h. vor der eigentlichen Absorptionskante angepaßt und abgezogen.

3. Experimentelles

3.1 Probenpräparation

An den Systemen $R_{2-x}M_xCuO_{4.8}$ ($R = Pr, Nd, Sm; M = Ce, Th$) und $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ wurden polykristalline Proben untersucht. Ein Teil der $Nd_{2-x}M_xCuO_{4.8}$ ($M = Ce, Th$) Proben wurden von P. Adelman im Hause hergestellt. Dabei wurden Seltenerdoxide ($CeO_2, ThO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3$ und Sm_2O_3) mit CuO gemischt und zuerst bei etwa $950^\circ C$ für 10 Stunden im Ofen getempert. Danach wurden die Proben in Luft auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Um Supraleitfähigkeit zu erhalten wurden die Proben unter einer reduzierenden Atmosphäre ausgeglüht. Die $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ Proben wurden von A.C.W.P James et al. wie in /86/ beschrieben präpariert. Verschiedene weitere polykristalline Proben wurden von J.T. Markert und M.B. Maple /87/ hergestellt und uns für Messungen zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden mittels Röntgenstreuung auf Fremdphasen untersucht und die Übergangstemperatur T_c in den supraleitenden Zustand mittels einer Messung der magnetischen Suszeptibilität gemessen. Dabei stellte sich heraus, daß sich die im Hause präparierten Proben hinsichtlich der Übergangstemperatur nicht von den uns von anderen Gruppen zur Verfügung gestellten unterscheiden. $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4.8}$ Einkristalle stellten uns S. Uchida von der Universität Tokyo und I. Mangelschots von der Universität Zürich zur Verfügung. Die untersuchten Seltenerdoxide $CeO_2, Pr_2O_3, Pr_6O_{11}, PrO_2, Nd_2O_3$ und Sm_2O_3 wurden entweder im Hause präpariert oder gekauft. Das System $BaCeO_3$ wurde von Herrn Adelman im Institut hergestellt. Die Y dotierten Bi 2212 Proben wurden sowohl im Hause von Frau Ernst hergestellt, als auch von C. Quitmann, Universität Aachen zur Verfügung gestellt. Zur Untersuchung einer reinen CuO_2 Schichtstruktur wurde von Herrn Adelman $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ präpariert.

3.2 Herstellung dünner Schichten

Zur Herstellung dünner Schichten (1000 - 2000 Å) wurden mit Hilfe eines Ultramikrotoms Dünnschnitte angefertigt. Dabei mußten, da es sich bei den Hochtemperatursupraleitern um extrem harte keramische Materialien handelt, Diamantmesser verwendet werden. Grob läßt sich sagen, daß spätestens nach ca. 100 - 200 Schneidvorgängen das Messer stumpf war und nachgeschliffen werden

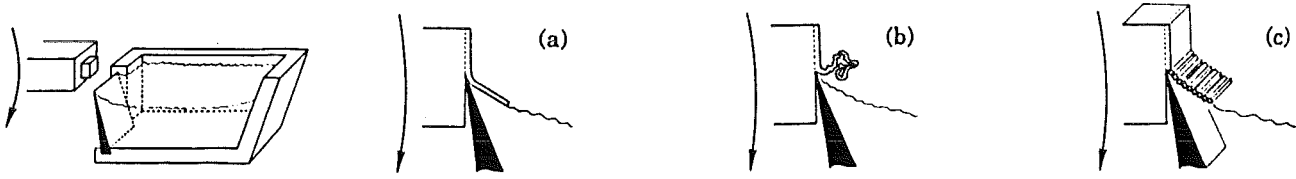


Abb. 3.2.1 (a) Ein Querschnitt durch die Schneidevorrichtung eines Ultramikrotoms: links ist die Probe auf dem Arm des Mikrotoms befestigt und wird langsam von oben nach unten bewegt. Sie wird dann etwas zurückgezogen, hochgeführt und eine genau definierte Strecke vorgeschoben. Die Probe trifft auf die Schneide des Diamantmessers, welche einen dünnen Film abtrennt. Dieser schwimmt nun auf der Flüssigkeit mit der der Trog gefüllt ist und kann gefischt werden.
 (b) Zeigt eine Folge z. B. zu niedrigen Flüssigkeitsstandes oder ungenügender Benetzung der Schneide: der dünne Film faltet sich zu einem Knäuel zusammen.
 (c) Etwas übertrieben ist hier ein Ziehharmonika-ähnliches Gebilde aus "Stäbchen" gezeigt, welches bei Schnitten von Einkristallen zu einem Mosaikspread von etwa 20° Breite führte.

mußte. Die Anzahl der möglichen Schneideprozesse reduziert sich bei der Herstellung von Dünnschnitten aus einkristallinem Material noch weiter. In Abb. 3.2.1 ist der Schneidevorgang schematisch wiedergegeben. Das Diamantmesser befindet sich an der Stirnseite eines kleinen Wännchens, das mit Flüssigkeit gefüllt wird. Die verwendete Flüssigkeit sollte eine hohe Oberflächenspannung aufweisen um, wie in 3.2.1 (a) zu sehen bis zur Schnittkante des Messers dieses zu benetzen. Für alle innerhalb dieser Arbeit gefertigten Schnitte wurde Wasser verwendet. Durch den Schneidevorgang wird nun ein dünner Film von der Probe abgelöst, der bei geeigneter Füllmenge des Wännchens auf der verwendeten Flüssigkeit schwimmt und mittels einer Pinzette und eines Netzchens, wie es zur Elektronenmikroskopie verwendet wird, aufgefischt wird. Bei ungeigneter Flüssigkeitsmenge faltet sich die geschnittene Probe mehrmals (siehe Abb. 3.2.1 (b)) und ist nicht mehr zu verwenden. Die auf die Mikroskopieretzchen aufgeschwemmten Proben wurden nicht direkt an der Luft getrocknet, sondern in einem Aufbewahrungsbehälter, verwahrt. Dadurch wurde die Verdunstungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit vermindert, was die positive Auswirkung hatte, daß die Probe vollständiger erhalten blieb und nicht durch die ansonsten rasch

verdunstende Flüssigkeit zerissen wurde. Beispiele für verschiedene Proben auf Netzchen finden sich in /60/. Dadurch, daß teilweise große Löcher in der Probe entstanden, wurde die effektiv für eine Messung zur Verfügung stehende Probenfläche reduziert, was, falls die Fläche unter 0.001 mm^2 fiel, dazu führte, daß die Probe nicht mehr verwendet werden konnte. Als Nachteil kann man ansehen, daß je dünner der Schnitt war, umso größer die Reduktion der effektiven Probenfläche war und das desto stärker, je weniger dicht gepreßt die verwendete Probe war. Die Verwendung von Wasser für n-dotierte Hochtemperatursupraleiter führte zu keiner nachteiligen Reaktion, was durch Tests wie zum Beispiel das Aufbewahren von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ Pulver in Wasser für mehrere Tage und anschließende Aufnahme von Braggpektren sowie Suszeptibilitätsmessungen zur T_c -Bestimmung gezeigt wurde.

Das Schneiden von Einkristallen verdient gesonderte Aufmerksamkeit. Wie in Abb. 3.2.1 zu sehen ist, führt das Schneiden zur Ausbildung einer "Stäbchenstruktur". Diese Stäbchen sind nun grob um die Achse senkrecht zur Schnittrichtung gegeneinander verkippt. Dies führt im Fall von scheibchenförmigen Einkristallen, die meist ihre **c**-Achse senkrecht zur Probenoberfläche besitzen, zur Beimischung der **c**-Achse zur **a**- oder **b**-Achse der Ebene. Dadurch war es nötig die aus Einkristallen gewonnenen Spektren durch ein geeignetes Verfahren zu korrigieren. Die Orientierung der Proben bereitete jedoch bei Ausrichtung der **a**-Achse senkrecht zur Schnittrichtung keine größeren Probleme, da wie anhand von Abb. 3.2.1 zu erkennen in dieser Richtung der Schneideprozeß einen wesentlich geringeren Einfluß besitzt. Das hatte zur Folge, daß die Orientierung mittels des (200) Reflexes von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4.8}$ relativ leicht erfolgen konnte. Ein Beispiel für ein Braggpektrum an einer gut ausgerichteten Probe von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ gemessen mit **q** parallel zur **a**- bzw. **b**-Richtung ist in Abb. 3.2.2 gezeigt. Im Idealfall sollten beide Spektren identisch sein und nur den (200) Reflex enthalten. Durch die Tatsache, daß eine der beiden Richtungen die Schnittrichtung war, sind mehrere zusätzliche Reflexe wie (002), (101), (103) usw. erkennbar. Die Schnittrichtung besitzt folglich einen entscheidenden Einfluß auf die auftretende Fehlordnung. Diese ist stark anisotrop und eine Messung von Verlust- und Rumpfspektren sollte in Richtung senkrecht zur Schnittrichtung vorgenommen werden, da in dieser Richtung die Fehlordnung ein Minimum aufweist.

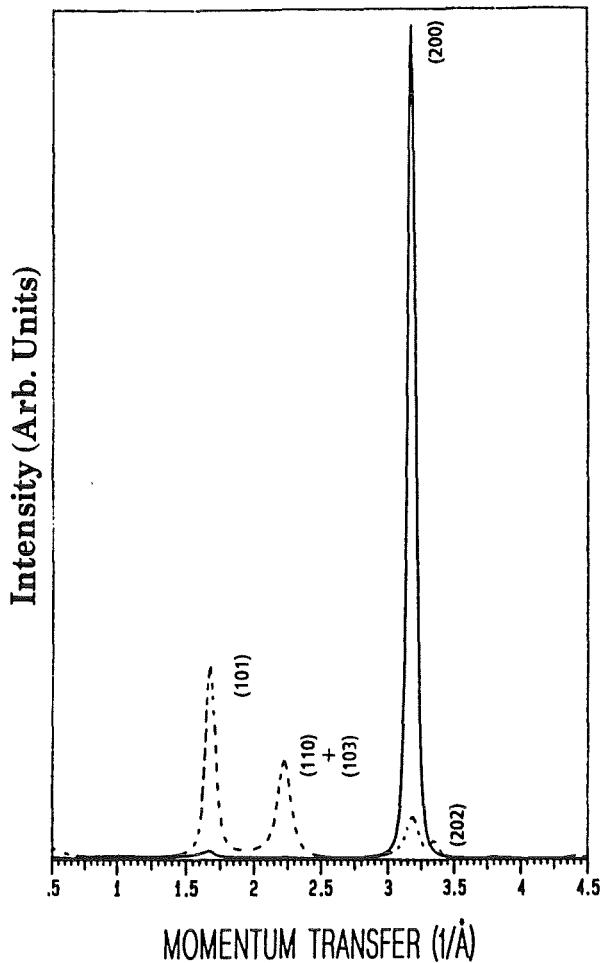


Abb. 3.2.2:
 Bragg-Spektren von einem $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ Einkristall.
 - - - gestrichelt: Senkrecht zur Schnitt-
 trichtung,
 — durchgezogen: in Schnittrichtung.
 Klar zu erkennen ist die starke
 Verkippung in Schnittrichtung (Reflex
 bei $\sim 3.15 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht dem (200)-
 Reflex, der im Idealfall keiner
 Verkippung allein auftritt)

3.3 Zum Spektrometer

Im Transmissions-EELS-Spektrometer im KfK werden Elektronen mit einer Energie von 170 000 eV durch die Probe (einen etwa 1000 Å dünnen, freistehenden Film) geschossen. Diese schnellen Elektronen werden beim Durchgang durch die Probe gestreut und geben dabei Energie und Impuls an diese ab. Unter Verwendung von monochromatischen Elektronen läßt sich die "verlorene" Energie durch eine Energieanalyse der transmittierten Elektronen messen. Der Impulsübertrag an die Probe führt zu einer wegen der hohen Einfallenergie kleinen Änderung der Flugrichtung, üblicherweise um weniger als 0.1 Grad. Durch eine Kompensation des Streuwinkels mittels 4 Ablenkplattenpaaren lassen sich nun transmittierte Elektronen nachweisen, die einen bestimmten Impuls an die Probe übertragen haben. Alle angelegten Spannungen werden von einem Rechner gesteuert, und so kann durch eine Variation der für die nachzuweisenden Energie- und Impulsüberträge zuständigen Netzgeräte die Streuwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Energie- und Impulsübertrag gemessen werden. Durch eine aufwendige Elektronenoptik (z.B. Zoom-Linsen und

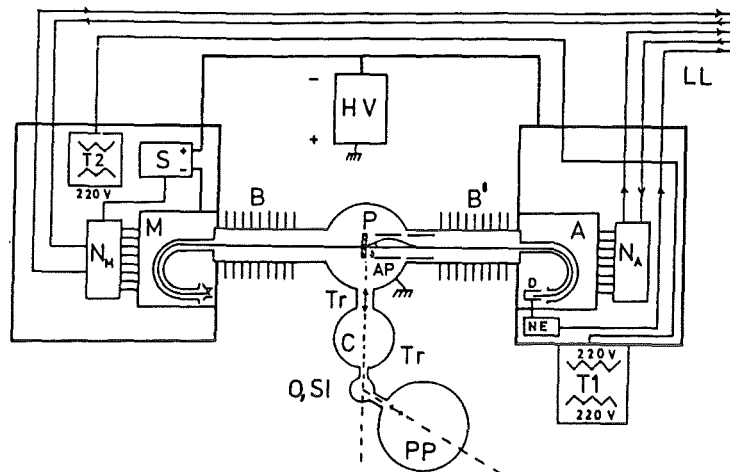


Abb. 3.3.1 Funktionsskizze des EELS-Spektrometers. Monochromator (M) und Analysator (A) liegen auf Hochspannung (HV), während die Probe (P) auf Erdpotential liegt.

eine variable Passenergie) lassen sich die Energie- und Impulsaufösung von 0.1 eV bis 0.6 eV bzw. 0.04 \AA^{-1} bis 0.3 \AA^{-1} variieren. Dabei beträgt der Strahlstrom am Ort der Probe etwa 15 bis 2000 nA.

Abbildung 3.3.1 zeigt eine Funktionsskizze und Abbildung 3.3.2 den Aufbau des Spektrometers. Die Probe wird mittels einer Schleuse (SI) eingeschleust oder kann in der Probenpräparationskammer (PP) präpariert werden. In diesen Kammern befindet sich, wie im ganzen Spektrometer, ein Ultrahochvakuum (UHV)

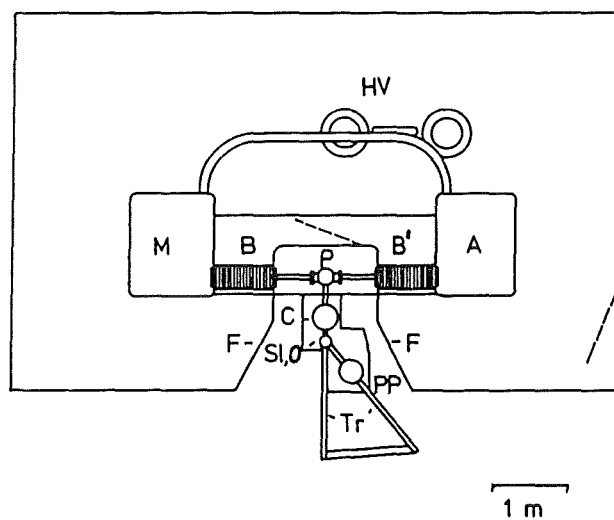


Abb. 3.3.2 Aufbau des Spektrometers.

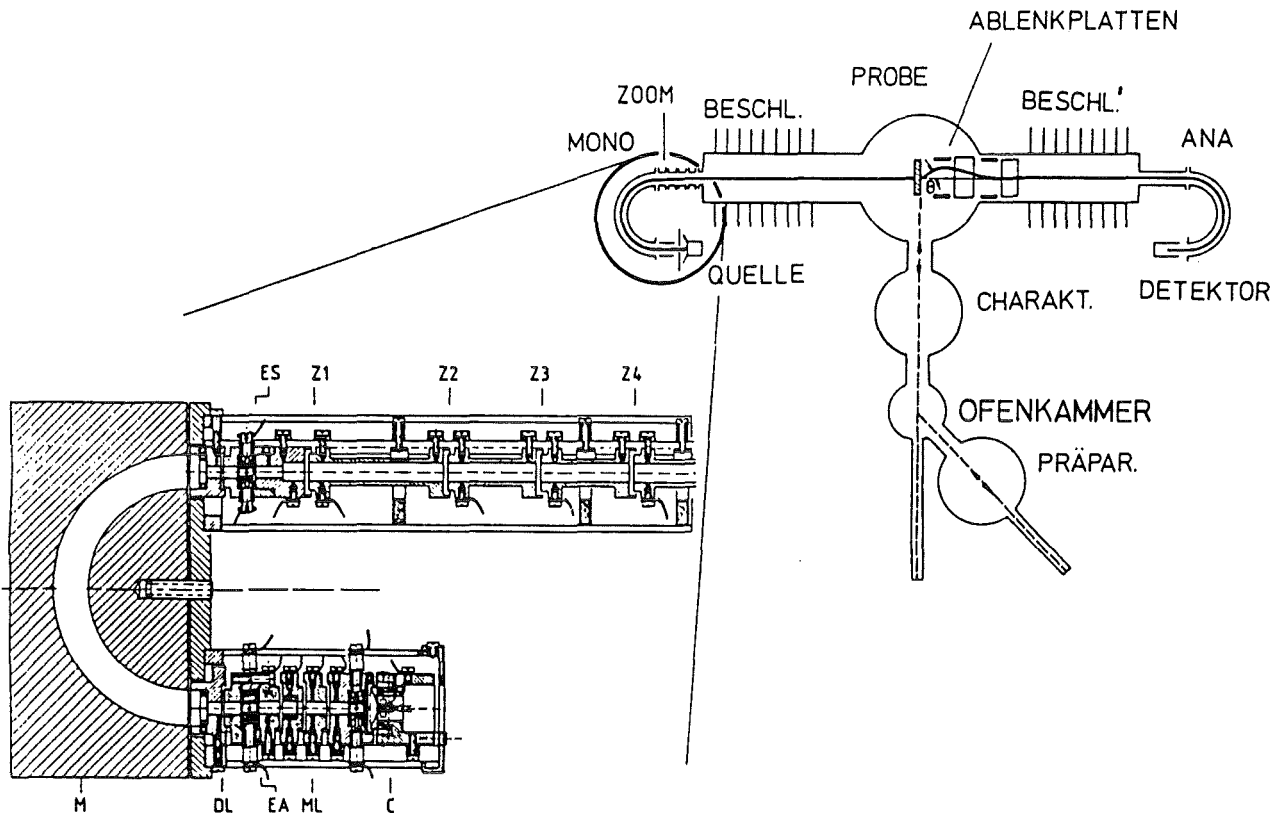


Abb. 3.3.3 Monochromator mit vor- und nachgeschalteter Elektronenoptik, ohne Beschleuniger.

von etwa 10^{-10} torr (10^{-15} Pa). Die Proben können im UHV von der Meßposition (P) mittels einer Transferstange (Tr) in die verschiedenen Kammern geschoben werden. Ein Anlassen der Proben im UHV kann in der Ofenkammer (O) erfolgen, ohne daß die Probe dazu das UHV verlassen muß. Es können Temperaturen bis zu 800° C erreicht werden. Durch Einbau eines Kryostaten ist auch eine Variation der Proben temperatur zwischen etwa 10 K (He-Kühlung) bis 600° C möglich. Die Elektronenoptik wird durch die Netzgeräte N_M und N_A kontrolliert, die durch Lichtleiter (LL) mit dem Rechner verbunden sind. Die Beschleunigung der aus der geheizten Kathode (C) ausgetretenden und im Monochromator (M) energiewahlgewählten Elektronen auf 170 000 eV erfolgt schrittweise durch die Hochspannung (HV) im Beschleuniger (B) und nahezu symmetrisch dazu die Abbremsung nach der Transmission durch die Probe im Verzögerer (B'). Dabei werden die Elektronen um die Spannung (S) mehr beschleunigt als abgebremst, was die an die Probe übertragene Energie ausgleicht. Der Nachweis der durch den Analysator (A) energiewahlgewählten Elektronen erfolgt im Detektor (D), der mittels einer Nachweiselektronik (NE) als Strommesser oder Elektronenzähler geschaltet werden kann. Die Versorgung der Netzgeräte, die auf hohem Potential

liegen, erfolgt über Trenntransformatoren (T1 und T2). Ein Faradayscher Käfig (K) umgibt den auf Hochspannung liegenden Teil des Spektrometers.

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

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

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

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

Die relative Energieauflösung bezogen auf die Passenergie E_{kin} ist also durch die Geometrie bestimmt. Je kleiner die kinetische Energie der Elektronen ist, um so besser ist die Energieauflösung.

Am Ausgangsschlitz des Monochromators ("ES" in Abb. 3.3.3) steht nun ein Strahl monochromatischer Elektronen zur Verfügung. Durch die nachgeschaltete Elektronenoptik (Zoomlinsen Z1 bis Z4 und Beschleuniger B) wird ein Bild dieses Schlitzes am Ort der Probe (P) erzeugt. Die Vergrößerung dieser Abbildung ist durch die an die Zoomlinsen angelegten Spannungen gegeben und kann in weiten Bereichen verändert werden. Dadurch lassen sich Strahldurchmesser von ca. 0.1 mm bis ca. 2 mm am Ort der Probe einstellen. Nach dem Satz von Liouville

(Konstanz des Phasenraumvolumens unter konservativen Kräften) ist die räumliche Ausdehnung des Strahls umgekehrt proportional zu seiner Ausdehnung im reziproken Raum, d.h. zur Impulsunschärfe. Je größer der Strahldurchmesser, desto paralleler fliegen die Elektronen und desto besser ist die Impulsauflösung. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Strahlparameter gibt Tabelle 3.3.1. Weitere Einzelheiten sind in /73/ beschrieben.

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

Tabelle 3.3.1:

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

3.4 Meßablauf

Die Netzgeräte zur Einstellung der Elektronenoptik wurden von einem DG-Rechner (Nova 4) bedient. Die Software ist so gewählt, daß die Spannungen einzeln eingestellt werden können. Es ist aber auch möglich die Spannungen einer vorgegebenen Anzahl von Netzgeräten zu varrieren, um die Stromstärke am Detektor zu maximieren. Bei der eigentlichen Messung werden nur diejenigen Netzgeräte verändert, die einem Energieverlust, einem Impulsübertrag (q_{\perp}) oder einer Variation des Winkels des Impulsübertrages entsprechen. Dieser Winkel ist von 0 bis 360° in einer Ebene senkrecht zum Primärstrahl definiert. Die Messung an sich läuft nun so ab, daß man eine frei wählbare Anzahl von "Sweeps", was einen Hin- und Rücklauf innerhalb des gewählten Energie-, Impuls- oder Winkelbereichs entspricht, vorgibt und die Zählraten an jedem Meßpunkt für eine

vorgebbare Meßzeit pro Meßpunkt aufgenommen werden. Dies sei an einem Beispiel erläutert. Gewöhnlich wurde der Energiebereich bei einer O1s Absorptionsmessung auf 520 eV ... 540 eV festgelegt. Die Schrittweite in der Energie betrug zumeist 0.2 eV, d.h. für einen Durchlauf wurden 101 Punkte benötigt, was 202 Punkte für einen vollen "Sweep" bedeutet. Die Meßdauer pro Punkt wurde normalerweise auf 1sec festgelegt, woraus sich eine Meßzeit pro "Sweep" von 202sec ergab.

Bei der Messung einer Absorptionskante kann man beobachten, daß bereits vor der eigentlichen Kante merkliche Zählraten U auftreten. Diese resultieren von niedrigerliegenden Kanten, Plasmon und Mehrfachstreuungen. Die Zählrate bei der eigentlichen Absorptionskante beträgt $U+K$, wobei K die gesuchte Information enthält. Bei einem bestimmten gewünschten statistischen Fehler F ist folglich eine Vielzahl S von "Sweeps" nötig, die sich wie folgt bestimmt:

$$S = \frac{1}{F^2} \frac{U+K}{K^2} \quad (3.4.1)$$

So kommt man leicht bei einer hohen geforderten Genauigkeit ($\sim 1-2\%$) auf "Sweepzahlen" um 300-1000 je nach Qualität der Probe. Das bedeutet jedoch eine entsprechend hohe Meßzeit. Damit ist die Kontrolle auf etwaige Strahlenschäden unumgänglich. Der einfachste Weg dazu besteht im Vergleich der ersten 20-50 "Sweeps" mit den entsprechenden letzten. Ferner ist es möglich das Bragg-spektrum der Probe vor der Messung mit dem danach zu vergleichen. Ein entsprechender Vergleich der niederenergetischen Verlustspektren bietet sich an. Eine weitere Möglichkeit besteht darin mehrere Proben zu messen und die Ergebnisse dann zu addieren. Dadurch wird die Meßzeit je Probe reduziert und somit etwaige Strahlenschäden minimiert.

Die Nullpunkteichung der Energie erfolgt ohne Probe. Der Strahl wird dabei durch die Netzgeräte auf seine maximale Intensität optimiert. Eine anschließende Kontrolle durch eine kurze Messung der Auflösungskurve bietet sich an. Es zeigt sich, daß auch nach längeren Meßzeiten der Energienullpunkt innerhalb der Nachweisgrenze von 0.02 eV konstant bleibt. Die Nullpunkteichung für den Impulsübertrag (q_{\perp}) geschieht durch Anregung des Volumenplasmons (bei den Hochtemperatursupraleitern ca 30 eV) in der Probe und anschließender Optimierung der Verlustintensität mittels Variation der entsprechenden Netzgeräte zur Strahlableitung. Dabei wird ausgenutzt, daß die Intensität des Volumenplasmons bei $q_{\perp} = 0$ maximal wird. Weiterhin werden innerhalb dieses Optimierungs-

schrittenes auch die Netzgeräte variiert, welche die Auftrefffläche des Primärstrahles beeinflussen. Dadurch wird auf dem Trägernetzchen die Stelle optimaler Probenkonstitution ausfindig gemacht und zur Messung benutzt. Durch eine automatische Nacheichung des Strahles bezüglich der Impulsauflösung etwa alle 1-2 Stunden - die Messung wird dabei kurz unterbrochen - wird ein Wegdriften des Strahles vermieden. Ein solches Nacheichen aller Ablenkplatten ist ratsam da eingestreute magnetische Felder beispielsweise durch andere Experimentierapparaturen oder schwere LKW bereits seitliche Ablenkungen verursachen können. Auch mechanische Einflüsse oder Temperaturschwankungen können zu einer Änderung des Strahlverlaufes führen.

Zu Beginn einer Messung wird zuerst das Braggpektrum einer Probe aufgenommen, um nachzuprüfen, ob Fremdphasen enthalten sind. Zur Aufnahme eines Braggpektrums wird ein Strahl benutzt (siehe Tab. 3.3.1), der sowohl in der Energie, als auch im Impuls hochauflösend ist (K1). Das bedingt nach dem Satz von Liouville, daß die räumliche Auflösung gering ist und somit die gesamte

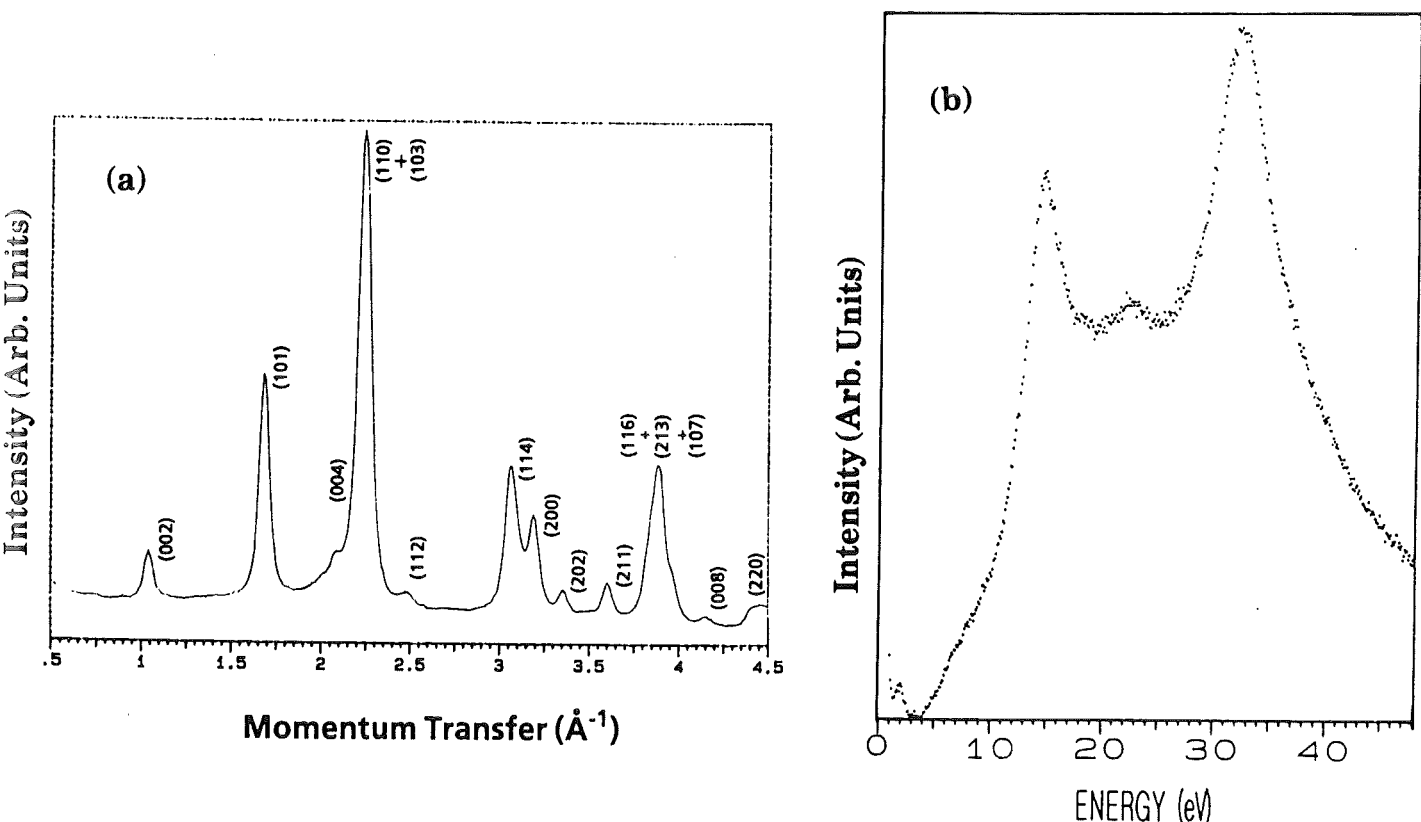


Abb. 3.4.1 (a) Bragg-Spektrum einer polykristallinen Nd_2CuO_4 Probe im Bereich von $0.5 - 4.5 \text{\AA}^{-1}$ (Vergleiche auch mit Abb. 3.2.2).
 (b) Typisches Verlustspektrum einer polykristallinen Nd_2CuO_4 Probe.

Probe ausgeleuchtet wird (siehe Tab. 3.3.1). Abb. 3.4.1(a) zeigt ein Beispiel für das Baggspektrum einer polykristallinen Nd_2CuO_4 -Probe. Die Dauer einer solchen Messung beträgt ca. 7-8 Minuten. Im Anschluß daran wird das niederenergetische Verlustspektrum aufgenommen, um eventuelle Verunreinigungen mit beispielsweise Kohlenstoff zu erkennen (Abb. 3.4.1(b)). Nach zufriedenstellendem Abschluß dieser Messungen mit dem hochauflösenden Strahl ($\Delta E_{1/2} = 0.18 \text{ eV}$, $\Delta q_{1/2} = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$) wird der zur Aufnahme von Rumpfspektren adäquate Strahl ($\Delta E_{1/2} = 0.4 \text{ eV}$, $\Delta q_{1/2} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) geladen. Dieser Strahl leuchtet aufgrund der geringeren Impulsauflösung nur einen kleineren Bereich der Probe aus. Da per Elektronenbeugung die Gesamtprobe untersucht wurde, ist häufig mittles des niedrigauflösenden Strahls das Verlustspektrum ein zweites Mal überprüft worden. Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung dieser Schwierigkeit besteht darin die Probe durch eine Lochblende mit ca. 0.2 mm Durchmesser abzudecken. Der Nachteil dieser Methode ist die Intensitätsreduktion des hochauflösenden Strahls. Weiter ist nicht gewährleistet, daß die optimale Probenstelle direkt unterhalb des Loches liegt, und somit möglicherweise ebenfalls mit dem zur Rumpfspektroskopie geeigneten Strahl ein Intensitätsverlust hingenommen werden muß, was wie oben erläutert zu einer erhöhten Meßzeit führt.

Eine absolute Bestimmung von $\text{Im}(-1/\epsilon)$ war nicht möglich, da die dazu nötige Kenntnis der eingehenden Parameter, wie beispielsweise die Dicke der Probe usw. nicht genau genug bekannt waren. Aus diesem Grunde wurde eine Anpassung der Daten mittels folgender Beziehung vorgenommen:

$$\text{Re} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}=0, \omega=0)} \right] = \frac{1}{n^2} \quad (3.4.2)$$

n bezeichnet dabei den optisch bestimmten Brechungsindex. Auf diese Weise war es möglich eine Kramers Kronig Analyse durchzuführen. Bei den Kantenspektren wurde auf eine absolute Normierung verzichtet. Jedoch war es bei der sehr langwierigen Bestimmung der Reduktion des $\text{Cu}2\text{p} \rightarrow 3\text{d}$ Übergangs bei Nd_2CuO_4 durch Th-Dotierung nötig die Meßsoftware so abzuändern, daß innerhalb eines "Meßzyklus" sowohl die $\text{Cu}2\text{p}$ -, als auch die $\text{Nd} 3\text{d}$ -Kante gemessen werden konnte. Durch die Normierung der $\text{Cu}2\text{p}$ -Kantenintensität auf die $\text{Nd}3\text{d}$ Anregung war der Nachweis einer Reduktion von $\text{Cu}2\text{p} \rightarrow 3\text{d}$ Übergängen möglich. Zugleich wurde zur Kontrolle von Strahlenschäden auch noch das $\text{O}1\text{s}$ Absorptionsspektrum ermittelt /83, 88/. Durch dieses "gleichzeitige" Aufnehmen verschiedener Kanten war es möglich Spektrometerschwankungen weitgehend zu reduzieren.

4. O1s und Cu 2p_{3/2} Rumpfanregungen an den Systemen



4.1.1 Ergebnisse der O1s Spektren

Die Untersuchungen der O1s-Absorptionskante an den n-dotierten Hochtemperatursupraleitern und ihren halbleitenden Muttersubstanzen wurde motiviert durch Untersuchungen an p-dotierten Systemen, vor allem an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ /89/. Dieses System zeigt bei Dotierung mit Sr ein Anwachsen des spektralen Gewichts unbesetzter Zustandsdichte im niederenergetischen Bereich des O1s \rightarrow O2p Absorptionsspektrums (Abb. 4.1.1.1). Es erhob sich nun die Frage, ob im n-dotierten System ähnliche Veränderungen in der spektralen Gestalt der O1s-Absorptionskante auftreten. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.1.1.2 zusammengestellt. Zusätzlich sind die O1s-Kanten der Systeme CuO und $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ mit dargestellt. Der Untergrund wurde abgezogen und eine Normierung auf den Energiebereich 532 - 537 eV vorgenommen. Die durchgezogene Linie ist als Führungslinie für den Betrachter gedacht. In allen aufgeführten Spektren ist die Vorkantenstruktur bei etwa 529 eV zu beobachten. Es handelt sich dabei um lokale unbesetzte Zustandsdichte mit 2p artiger Symmetrie an den Sauerstoffplätzen /90, 91/. Bei dieser Interpretation wird angenommen, daß die Wechselwirkung der Endzustände mit dem Rumpfloch kleiner ist als die Breite des O2p Bandes und damit exzitonische Effekte von geringerer Bedeutung sind (siehe Abschn. 2.6). Das Einsetzen der O1s Kante liegt bei allen n-dotierten Kupraten und deren halbleitenden Ausgangssubstanzen bei etwa 528.6 ± 0.2 eV. Genauere Messungen, wie sie im folgenden noch vorgestellt werden zeigen, daß ab einer Dotierungsrate von $x \sim 0.15$ eine Verschiebung der Absorptionskante um ca. 0.1 - 0.15 eV beobachtet wird. Die Form der Spektren bei Energien $E \geq 530$ eV ist hauptsächlich bestimmt durch die Seltenerd 5d- und 4f-, sowie die Cu4s- und 4p-Zustände, die mit den Onp-Zuständen ($n > 1$) hybridisiert sind. Eine Änderung der spektralen Gestalt mit der Dotierung kann kaum beobachtet werden. Geringere Abweichungen können durch mögliche Texturierungen der Pulverproben verursacht sein. Zwei ausgeprägte Anregungen treten in $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ bei 533 und 537 eV auf.

Die O1s Spektren der antiferromagnetischen Isolatoren CuO und $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ zeigen eine ausgeprägte Vorkantenstruktur bei etwa 529.6 bzw.

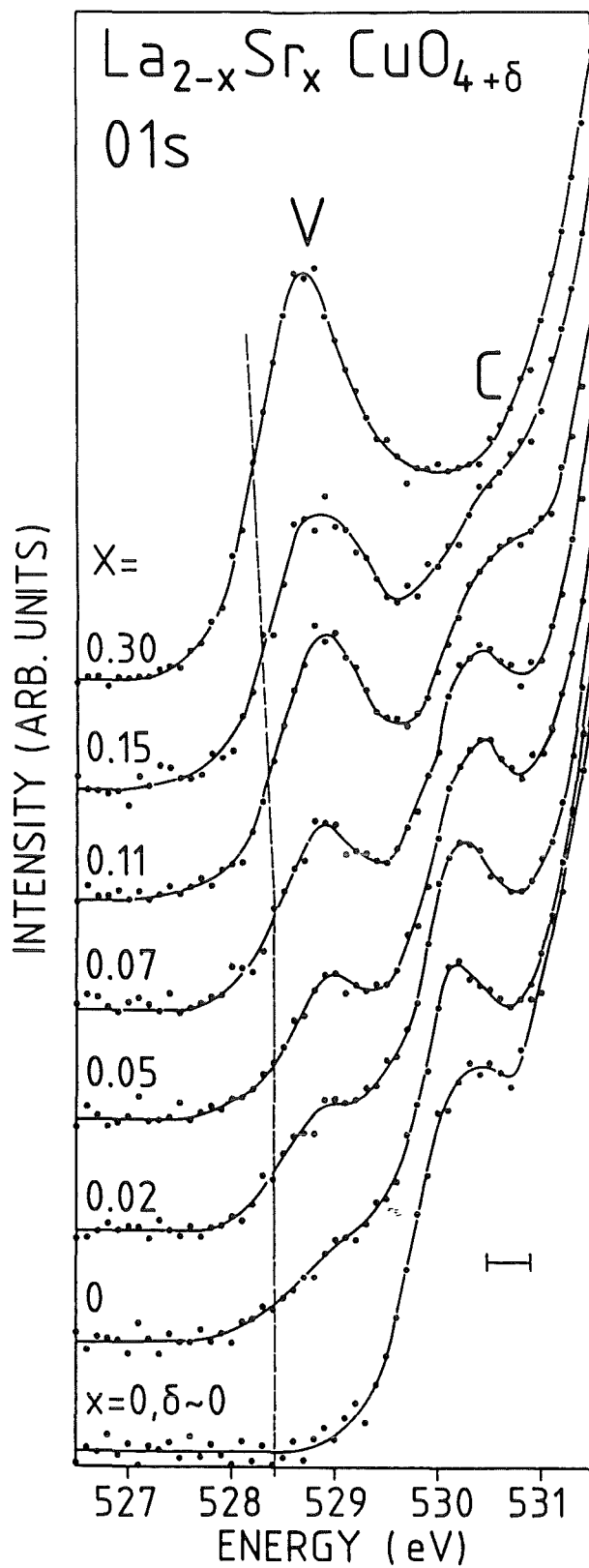


Abb. 4.1.1.1:
O1s Absorptionskanten von
 $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4-y}$ ($y \approx -0.04$),
 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$
 $\text{La}_{1.89}\text{Sr}_{0.11}\text{CuO}_4$
 $\text{La}_{1.925}\text{Sr}_{0.075}\text{CuO}_4$
 $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$
 $\text{La}_{1.975}\text{Sr}_{0.025}\text{CuO}_4$
 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ($y \approx 0.015$) und
 $\text{La}_2\text{CuO}_4/89\%$.

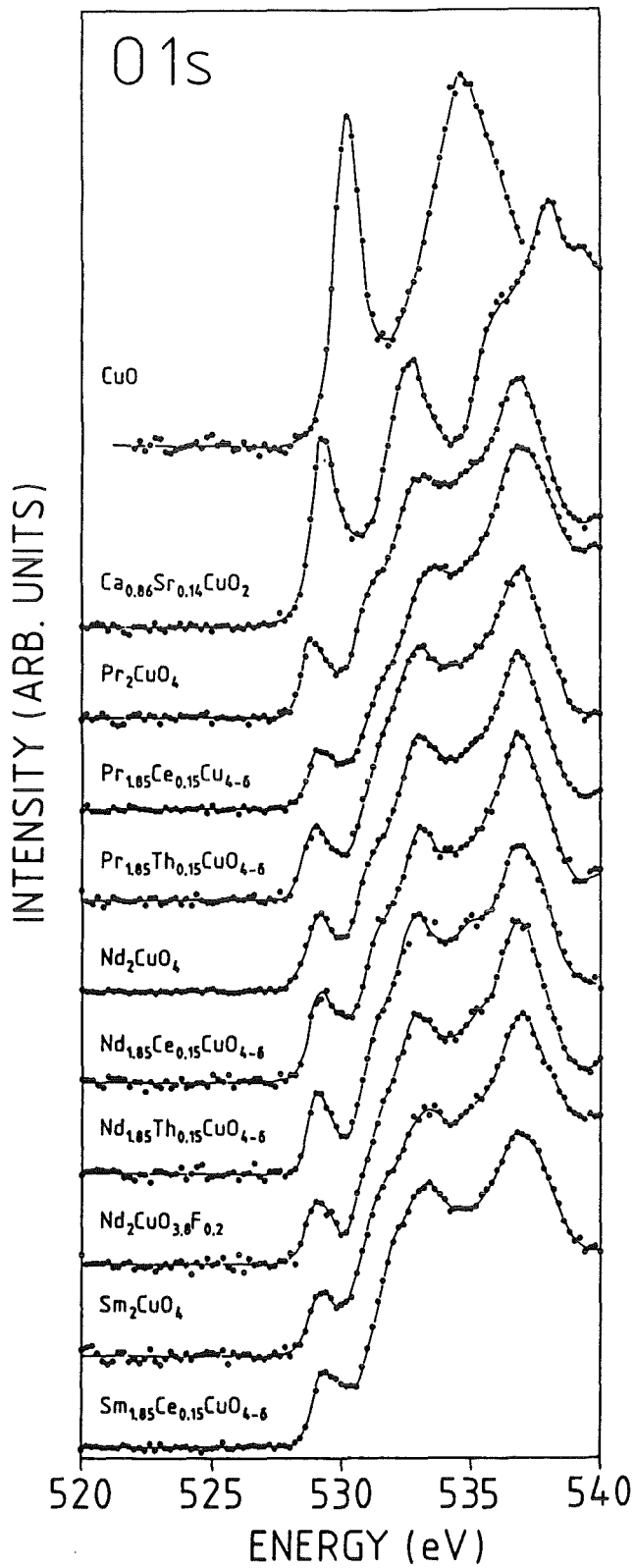


Abb. 4.1.1.2:
 01s Absorptionskanten von
 CuO ,
 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$
 Pr_2CuO_4
 $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$
 $\text{Pr}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$
 Nd_2CuO_4
 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$
 $\text{Nd}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$
 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$
 Sm_2CuO_4 und
 $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}/83/$.

528.8 eV Anregungsenergie. Die energetisch höher liegenden Anregungen besitzen keine Ähnlichkeit mit denen von $R_{2-x}M_xCuO_{4-\delta}$ oder $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ und deren Beitrag zum Spektrum fehlt somit. Es treten jedoch in $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ neue Anregungsformen innerhalb der Spektren auf. Diese werden verursacht durch Ca4s und 3d, sowie durch Sr5s und 4d Zuständen, die den Onp Zuständen ($n > 1$) beigemischt sind.

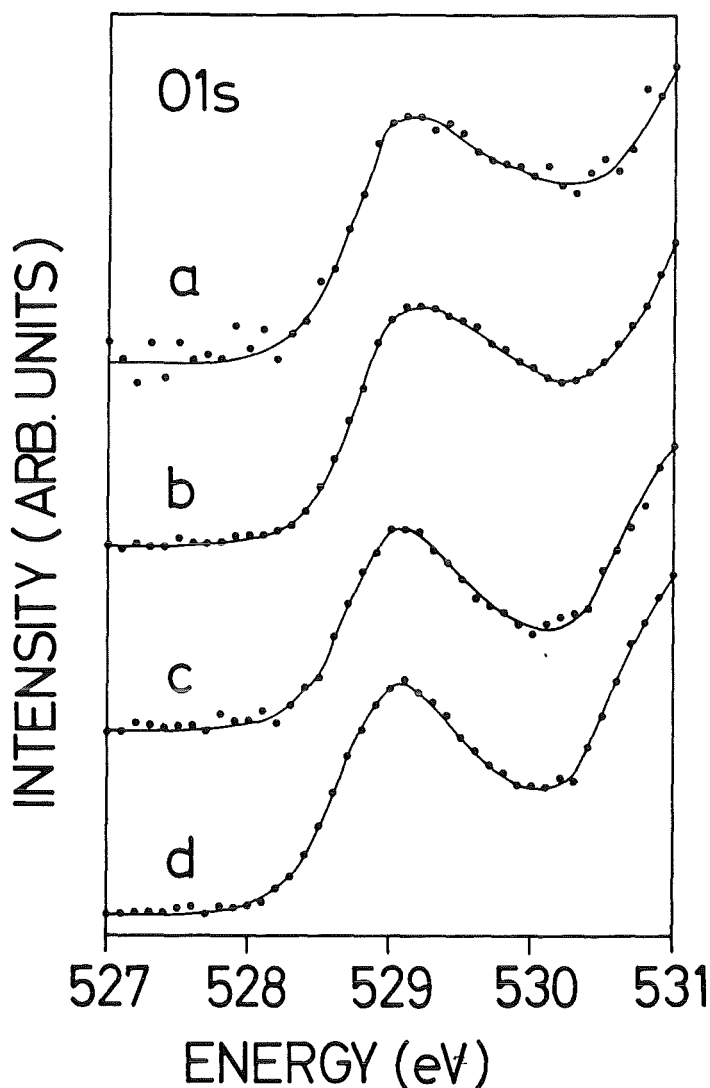


Abb. 4.1.1.3:
O1s Absorptionskanten von
 (a) $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$,
 (b) $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$,
 (c) $Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-\delta}$ und
 (d) Nd_2CuO_4 .

In Abb. 4.1.1.3 sind die O1s Absorptionskanten im Bereich von 527 - 531 eV der Substanzen $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (a), $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ (b), $Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-\delta}$ (c) und Nd_2CuO_4 (d) dargestellt. Die Größe δ ist positiv und ≤ 0.04 [91a]. Sie kennzeichnet einen Sauerstoffdefizit in den n- Supraleitern. Dieses Defizit wird bei der Herstellung der Proben durch tempern in einer reduzierenden Atmosphäre (N_2 , He oder Ar) erreicht. Nur mit $\delta > 0$ kann Supraleitfähigkeit erhalten werden. Der genaue Grund hierfür ist jedoch noch nicht bekannt. Klar ist, daß der

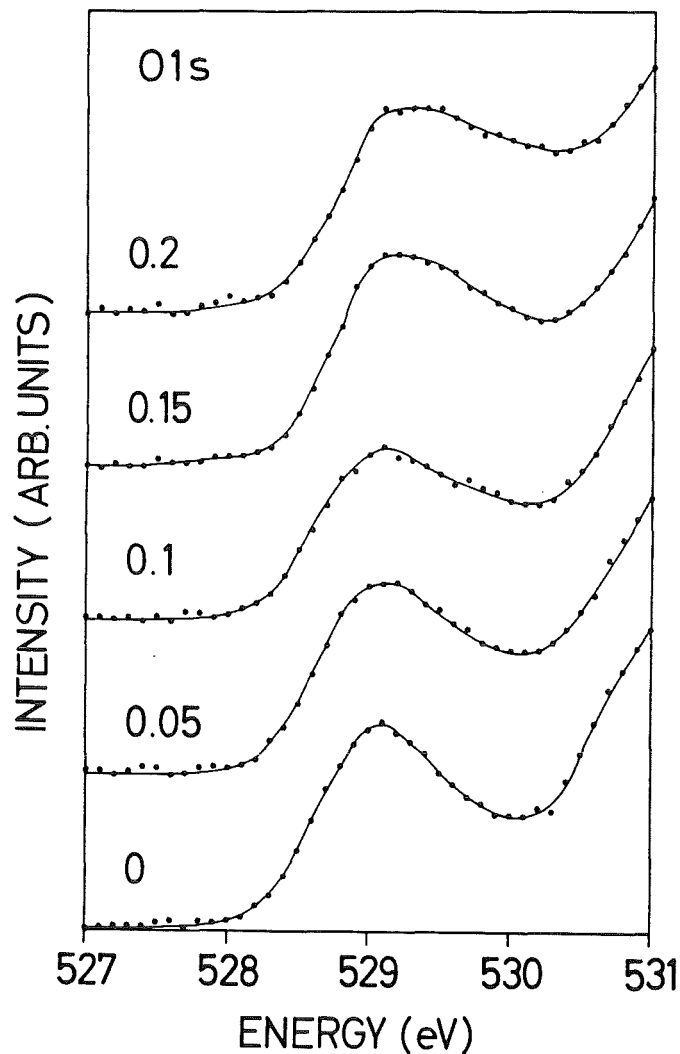


Abb. 4.1.1.4:
O1s Absorptionskanten von
 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$
 ($x = 0.2, 0.15, 0.1, 0.05, 0$)

Reduktionsschritt mehr bewirkt, als eine bloße Erhöhung der Elektronenzahl /91b/.

Auffallend in Abb. 4.1.1.3 ist die Zunahme spektralen Gewichts auf der höherenergetischen Seite der Vorkantenstruktur im Falle von Ce Dotierung (a - b). Dabei scheint es kaum von Belang zu sein, ob die Probe einem Reduktionsprozess (b) unterworfen wurde oder nicht (a), denn beide Spektren stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Da im Falle der Th dotierten Probe (c) diese Veränderung des beobachteten Spektrums nicht auftritt, liegt die Vermutung nahe, daß auf eine noch näher zu diskutierende Weise Ce Zustände den O2p Zuständen beigemischt sind. Im Falle der Th dotierten Substanzen findet eine solche Beimischung im betrachteten Energiebereich nicht statt. In Abb. 4.1.1.4 wird derselbe Energiebereich für $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß das spektrale Gewicht der Vorkante auf der höherenergetischen Seite mit dem Dotierungsgrade stetig zunimmt. Korre-

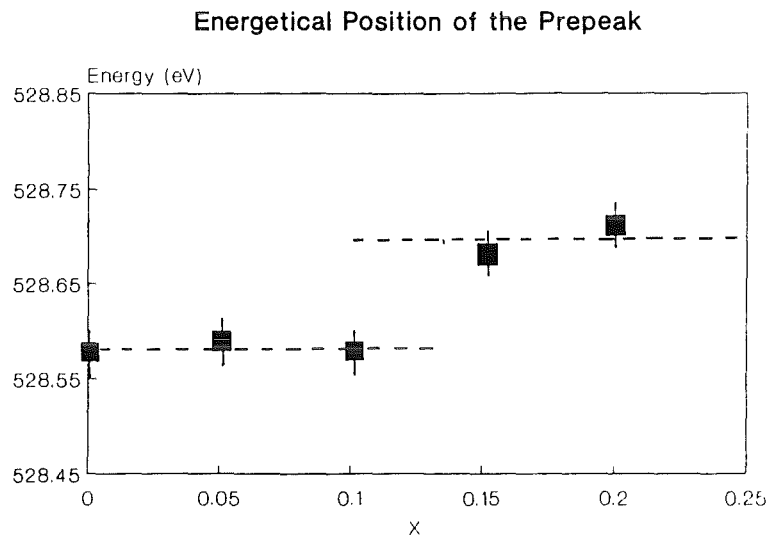


Abb. 4.1.1.5 Lage der O1s Absorptionsvorkantenstrukturen von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ ($x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$).

liert mit diesem Anwachsen ist die stetige Verschiebung des Minimums von $E \approx 530.1$ eV bei Nd_2CuO_4 zu höheren Energien hin ($\sim 530.3 - 530.4$ eV bei $x = 0.2$). Ferner nimmt der Intensitätsunterschied zwischen dem Maximum bei ca. $529.1 - 529.2$ eV und dem Minimum bei etwa $530.1-530.4$ eV stetig mit dem Dotierungsgrad x ab. Als Folge davon kann man annehmen, daß die zusätzliche durch Ce Dotierung auftretende Intensität mindestens eine energetische Ausdehnung von 1 eV besitzt. Bei einer genauen Untersuchung der energetischen Lage des Beginns der Absorption in Abhängigkeit mit der Dotierung x findet man ab $x = 0.15$ eine Verschiebung um etwa $0.1 - 0.15$ eV zu höheren Energien hin (siehe Abb. 4.1.1.5). Da die Größe der Verschiebung mit etwa 0.1 eV sehr gering ist, könnten die Ergebnisse auch mit einem linearen Anstieg mit der Dotierung verträglich sein. Da jedoch, wie sich im folgenden Abschnitt zeigen wird bei der Cu2p Kante ein ähnliches Ergebnis auftritt, ist die Interpretation als sprunghafte Veränderung der Absorptionskante sicher richtig. Diese Verschiebung tritt auch im Falle einer Th Dotierung auf und ist somit unabhängig von der Art der Dotierungsatome zu betrachten. In Abb. 4.1.1.6 unseren ersten Messungen an diesen Systemen /92/, deutet sich bereits die später genauer untersuchte Verschiebung der Absorptionskante an, wurde jedoch von uns aufgrund mangelnder Statistik, sowie mangelnder Anzahl untersuchter Proben nicht entdeckt. Der Intensitätszuwachs in der Vorkante wurde zwar bereits erwähnt, jedoch nicht im jetzigen Sinne interpretiert.

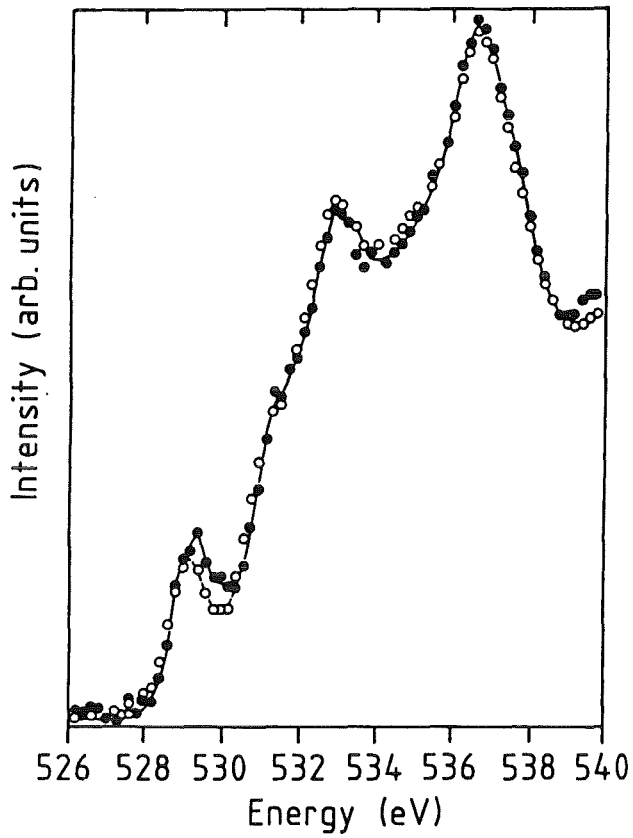


Abb. 4.1.1.6:
O1s Absorptionsmessungen von
 Nd_2CuO_4 (○) und
 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ (●)/92/.

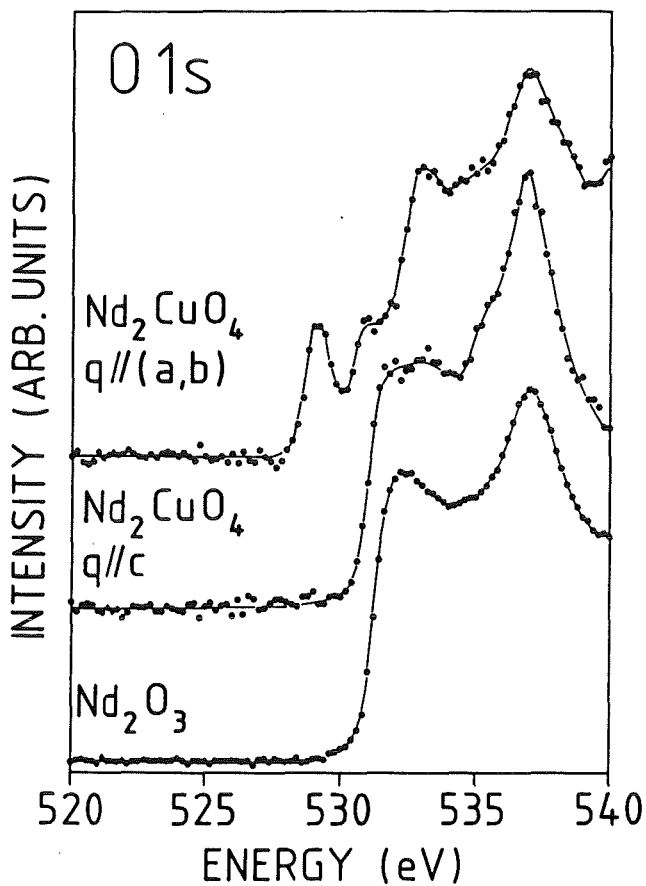


Abb. 4.1.1.7:
O1s Absorptionskanten von
einkristallinem Nd_2CuO_4 mit
Impulsübertrag $q \parallel (a, b)$ und $q \parallel c$, sowie
O1s Absorptionskante von Nd_2O_3 /83/

Abb. 4.1.1.7 zeigt die O1s Spektren von einkristallinem Nd_2CuO_4 und polykristallinem Nd_2O_3 . Die Einkristallspektren wurden wie in Abschn. 2.7 erläutert mit Impulsüberträgen \mathbf{q} parallel zur (a, b)-Ebene und senkrecht dazu gewonnen, sowie mittels des in /60/ vorgestellten Auswertungsverfahrens korrigiert. Wie klar zu erkennen ist die Vorkantenstruktur in der (a, b)-Ebene polarisiert. Desweiteren treten eine Schulter bei ~ 531 eV und zwei Anregungen bei ~ 533 und 537 eV auf. Im Spektrum mit $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ liegt die Absorptionskante bei ~ 531 eV, gefolgt von einer intensiven Anregung bei ~ 537 eV. Durch die große Ähnlichkeit zwischen dem $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ Spektrum von Nd_2CuO_4 und dem von Nd_2O_3 liegt die Annahme nahe, daß die Hauptstrukturen bei $E \geq 531$ eV durch die Nd_2O_2 -Ebenen verursacht sind. Die kleineren Unterschiede sind u.U. dadurch bedingt, daß die Umgebung und der Abstand der Sauerstoffionen untereinander und von den Nd-Ionen nicht in beiden Verbindungen dieselben sind. In Abb. 4.1.1.8 sind vergleichend die O1s Einkristallspektren von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ und nochmals von Nd_2CuO_4 dargestellt. Die Korrekturparameter im Falle des $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ Einkristalls wurden ebenfalls nach dem in /60/ vorgestellten Verfahren gewonnen. Es zeigt sich jedoch, daß mit den gefundenen

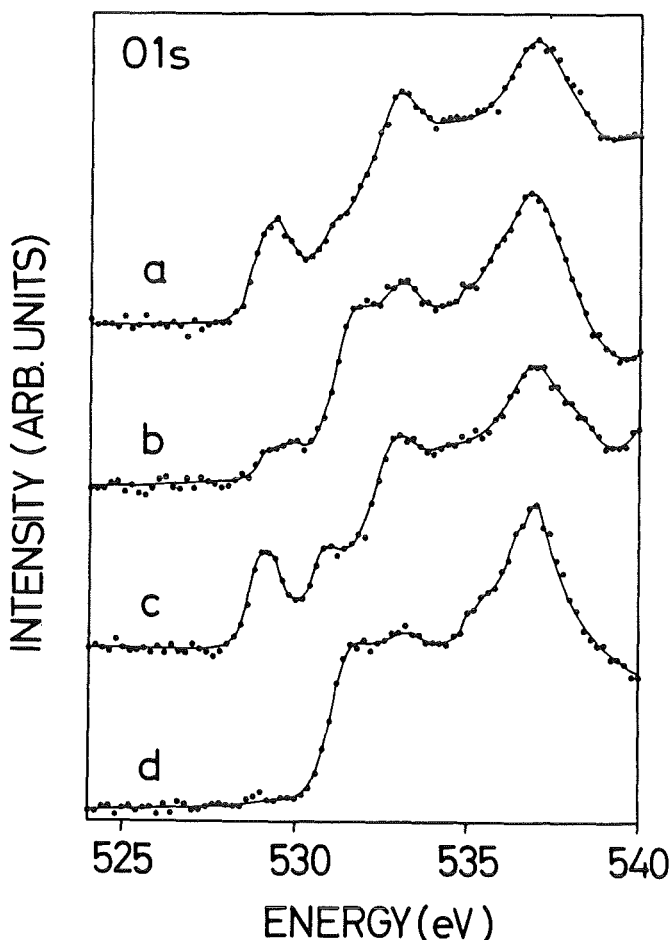


Abb. 4.1.1.8:
 O1s Kanten von Nd_2CuO_4 und $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ Einkristallen.
 (a) und (b): $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$
 (c) und (d): $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ in Nd_2CuO_4 .
 Die Spektren sind korrigiert nach dem in /60/ beschriebenen Verfahren.

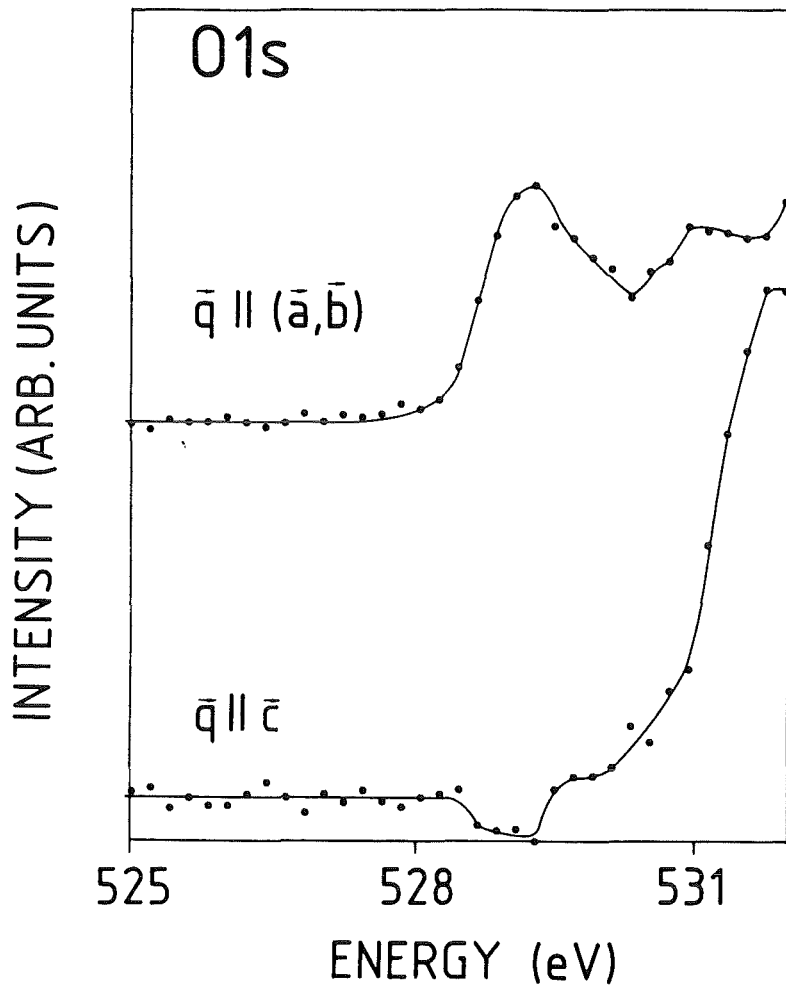


Abb. 4.1.1.9:
Überkorrigiertes O1s Spektrum eines $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ Einkristalls

Korrekturparametern der $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ Anteil an der elektronischen Struktur als wohl übertrieben groß herauskommt (siehe Absch. 4.1.2). Benutzt man jedoch Parameter, welche den $3d_{3z^2-r^2}$ Anteil zum Verschwinden bringen, erhält man ein korrigiertes O1s Spektrum wie in Abb. 4.1.1.9 gezeigt. Dabei ist die Intensität vor der Hauptkante negativ, ein unmögliches Ergebnis.

4.1.2 Ergebnisse der $\text{Cu}2p_{3/2}$ Spektren

In Abb. 4.1.2.1 sind die $\text{Cu}2p_{3/2}$ Absorptionsspektren der Verbindungen Nd_2CuO_4 , $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$, Sm_2CuO_4 und $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ dargestellt. Sie bestehen aus einer bei ca. 931.5 eV gelegenen Hauptabsorptionslinie und einer energetisch dieser Linie folgenden Struktur. Die Ursache für dieses relativ einfache Spektrum liegt darin, daß beim dipolerlaubten Übergang $2p \rightarrow 3d$, welcher den Hauptbeitrag des Spektrums liefert, eine starke Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung auftritt. Diese sorgt dafür, daß statt der partiellen unbesetzten $\text{Cu}3d$ Zustandsdichte nur eine exzitonische Anregung

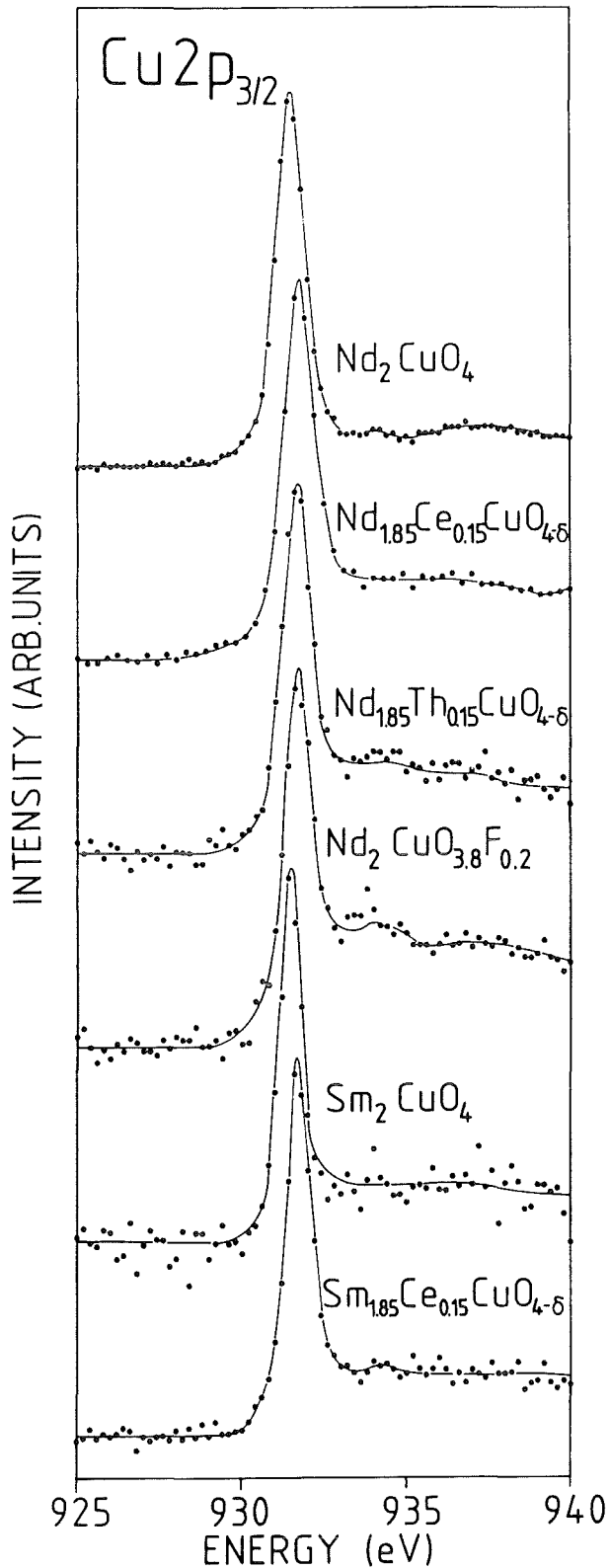


Abb. 4.1.2.1:
 Die $Cu2p_{3/2}$ Absorptionskanten von
 Nd_2CuO_4 ,
 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$,
 $Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-\delta}$,
 $NdCuO_{3.8}F_{0.2}$,
 Sm_2CuO_4 und
 $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ /83/.

beobachtet werden kann. Bei genauer Auswertung der Linienpositionen fällt auf, daß die der metallischen Proben um etwa 0.2 eV zu höheren Energien hin verschoben sind. In Abb. 4.1.2.2 sind die $Cu2p_{3/2}$ Kanten von Nd_2CuO_4 , $Nd_{1.95}Ce_{0.05}CuO_{4-\delta}$, $Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4-\delta}$, $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ und $Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_{4-\delta}$

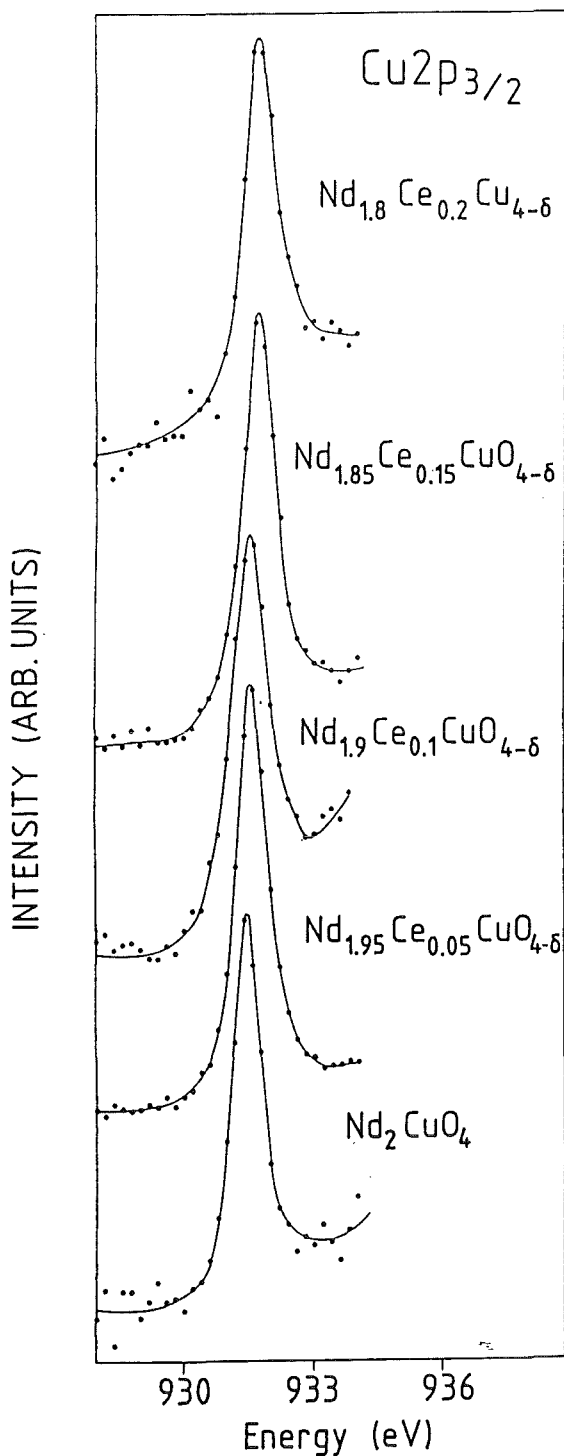


Abb. 4.1.2.2:
Cu2p_{3/2} Kanten von
Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}
(x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)

dargestellt. Leider wurden hierbei nicht wie im Falle der O1s Kanten auch nichtreduzierte Proben untersucht. Es fällt auf, daß die in Abb. 4.1.2.2 beobachtete Verschiebung der Absorptionslinie nicht in den niedrigdotierten Proben Nd_{1.95}Ce_{0.05}CuO_{4-δ} und Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4-δ} auftritt. In Abb. 4.1.2.3 sind die Positionen der Cu2p Kantenmaxima gegen die Dotierung x aufgetragen. Die Verschiebung der Absorptionskante ist wie im O1s Spektrum nicht vom Dotanden abhängig und findet sich auch in den Th dotierten Proben. Eine weitere Tatsache

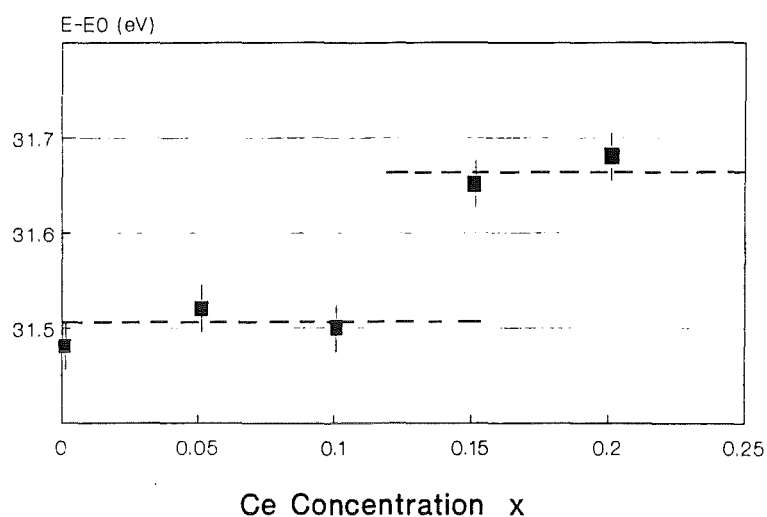


Abb. 4.1.2.3 Lage der Cu 2p Absorptionskanten von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ ($x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$). $E_0=900$ eV

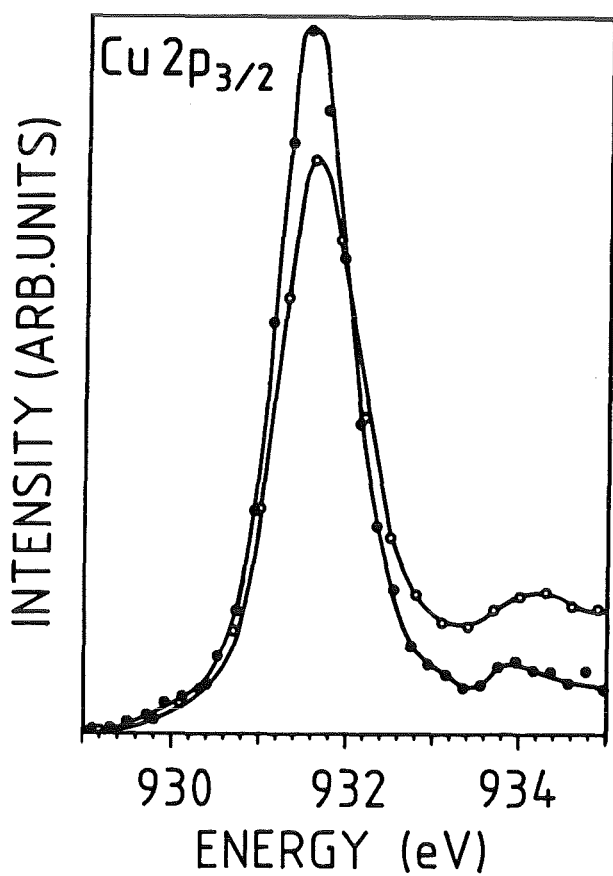


Abb. 4.1.2.4: Vergleich der Cu2p_{3/2} Absorptionskanten von Nd_2CuO_4 , (●) und $Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-\delta}$ (○) normiert auf die Nd3d_{5/2} Absorptionskante /83/.

ist die gegenüber den undotierten Proben Nd_2CuO_4 und Sm_2CuO_4 erhöhten Absorptionsintensitäten ab ~ 933 eV. Der Hauptunterschied tritt zwischen Nd_2CuO_4 , sowie den entsprechenden n-dotierten Supraleitern auf. Die Differenz in den Sm Proben ist nicht so stark ausgeprägt. Eine Ermittlung von $\text{Cu}2p_{3/2}$ Spektren in den Pr Proben war aufgrund der überlagerten etwa 10-20 mal so intensiven $\text{Pr}3d_{5/2}$ Anregungen nicht möglich. In Abb. 4.1.2.4 ist die Reduktion der Absorptionsintensität der $\text{Cu}2p_{3/2}$ Kante bei einer Th Dotierung von $x = 0.15$ dargestellt. Die Normierung der Cu Kanten wurde durch die gleichzeitige Aufnahme des $\text{Nd}3d_{5/2}$ Spektrums gewährleistet. Eine Reduktion der Nd Konzentration von 2 auf 1.85 wurde berücksichtigt. Da die Fläche unterhalb der Absorptionskante mit der $\text{Cu}3d$ Lochkonzentration korreliert ist, läßt ein Vergleich der Flächen auf die Änderung der $\text{Cu}3d$ Besetzung schließen. Eine Verringerung der $\text{Cu}3d$ Lochkonzentration um $14 \pm 4\%$ läßt sich ermitteln. Dabei wurden 20 Filme von 4 verschiedenen Proben untersucht. Um den Einfluß einer etwaig auftretenden Textur der Probe zu eliminieren, wurden die Spektren für drei aufeinander orthogonal stehende Impulsüberträge \mathbf{q} aufgenommen und dann aufaddiert.

Im Gegensatz zu den p-dotierten Supraleitern wie beispielsweise $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ oder $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ besitzt die $\text{Cu}2p_{3/2}$ Kante in $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) eine symmetrische Form, sowohl in den halbleitenden, als auch in den metallischen Proben. Wie Abb. 4.1.2.5 zeigt tritt diese Symmetrie auch an der $\text{Cu}2p_{3/2}$ Kante von $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ auf. Diese Substanz kann wie in Abschnitt 1 erwähnt als Muttersubstanz der meisten Hochtemperatursupraleiter betrachtet werden, sofern die elektronische Struktur der CuO_2 Ebene als in der Hauptsache verantwortlich für das Entstehen der Supraleitfähigkeit in diesen Substanzen zeichnet. Jedoch kann gegenüber den Muttersubstanzen der n-Supraleiter eine Verschiebung der $\text{Cu}2p_{3/2}$ Absorptionskante um ~ 0.2 eV zu höheren Energien hin beobachtet werden. Dies ist unter Umständen durch unterschiedliche Madelungpotentiale und/oder verschieden starke Hybridisierung bedingt.

Die Halbwertsbreiten betragen, sowohl in den dotierten, als auch in den undotierten Substanzen etwa 0.9 eV. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ konnte demgegenüber eine Halbwertsbreite von ~ 1.3 eV ermittelt werden /93/. In den halbleitenden Substanzen La_2CuO_4 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ wurde vergleichbar mit $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) und $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ eine Halbwertsbreite von ~ 0.9 eV gefunden /93/. Betrachtet man die zugegebenerweise mit mangelhafter Statistik aufgenommenen $\text{Cu}2p_{3/2}$ Kanten von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CuO}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$, (Abb. 4.1.2.6) so findet man ebenfalls eine Verschiebung (~ 0.2 eV) der Absorptionskante, sobald die Substanz

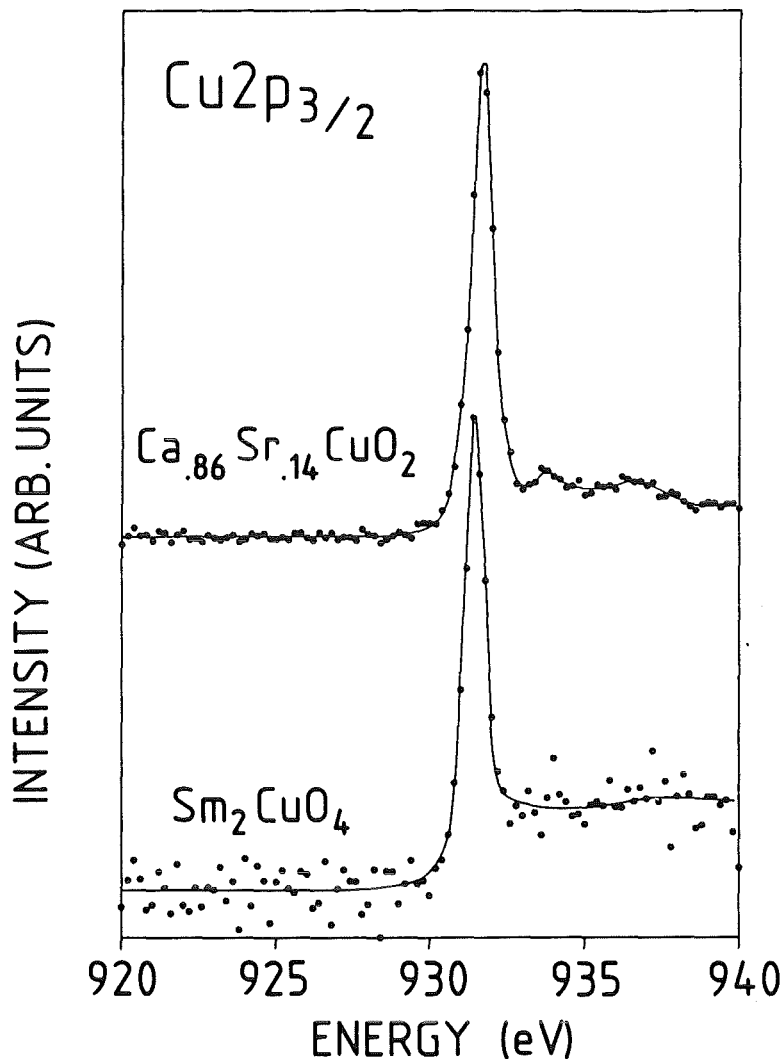


Abb. 4.1.2.5:
*Cu2p_{3/2} Kanten von
 Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO₂ und
 Sm₂CuO₄*

ableitend wird und zwar konsistent mit dem Verhalten in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4.8}$ zu niedrigeren Energien hin. Eine Abschätzung der Halbwertsbreite liefert etwa ~ 0.85 eV, was den Werten in undotierten Muttersubstanzen der p-Supraleiter entspricht.

In Abb. 4.1.2.7 sind die korrigierten $\text{Cu}2p_{3/2}$ Spektren an einem Nd_2CuO_4 Einkristall mit Impulsübertrag $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ wiedergegeben. Die Absorptionslinie mit $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ist um etwa 90 % gegenüber der mit $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ reduziert und nicht in ihrer energetischen Lage verschoben. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für p-dotierte Supraleiter erhalten /93, 94/. In Abb. 4.1.2.8(a)-(d) sind die $\text{Cu}2p$ Kanten mit $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ für verschieden starke Korrekturen dargestellt. Die in (a) verwendeten Parameter sind die mittels Messung erhaltenen. Die weiteren Ergebnisse sind durch eine entsprechende Überhöhung derselben gewonnen. Abb. 4.1.1.9 und 4.1.2.8(d) sind mit einander zugehörigen Parametersätzen gewonnen worden.

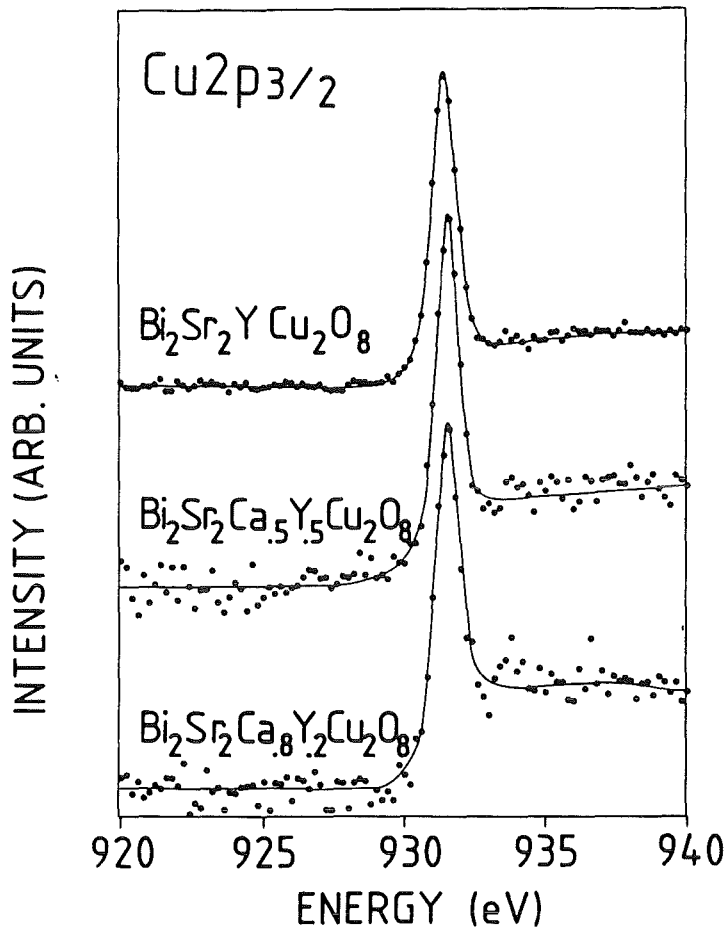


Abb. 4.1.2.6:
Cu $2p_{3/2}$ Kanten von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$
($x = 0.2, 0.5, 1$)

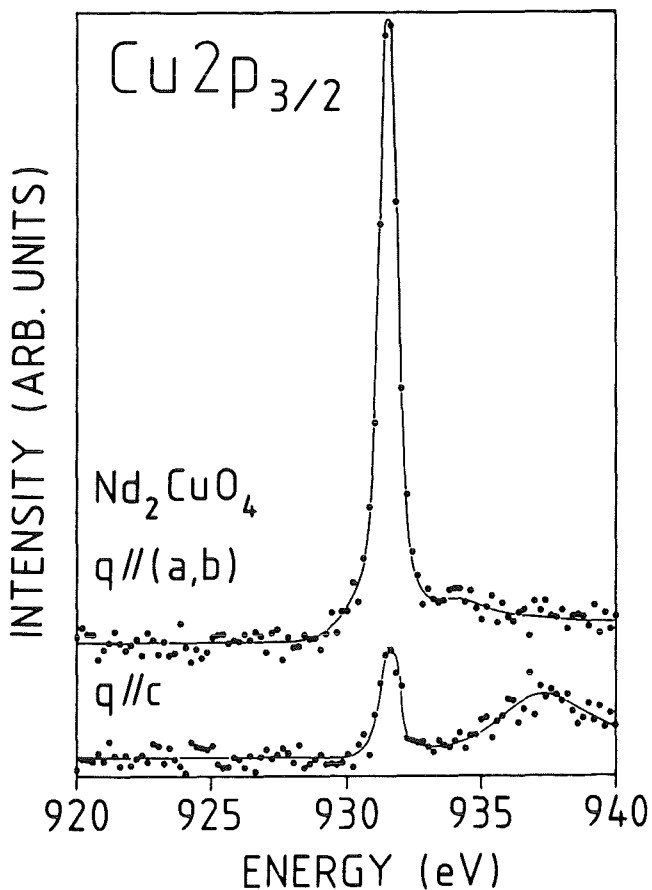


Abb. 4.1.2.7:
Die Cu $2p_{3/2}$ Absorptionskante eines
 Nd_2CuO_4 Einkristalls mit Impul-
übertrag q parallel und senkrecht
zur CuO_2 Ebene /83/. Verwendet
wurde das in /60/ beschriebene Kor-
rekturverfahren.

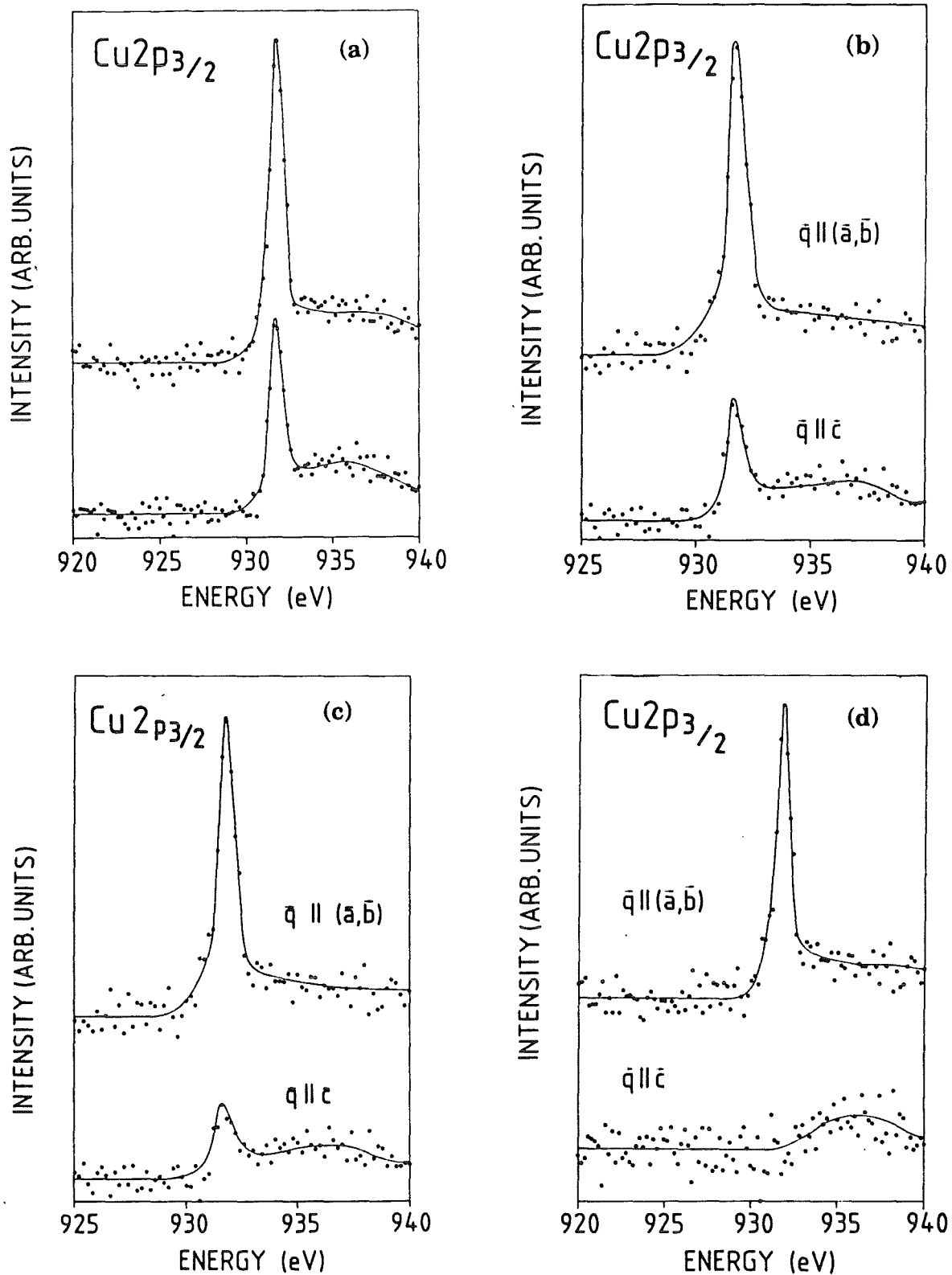


Abb. 4.1.2.8 Korrigierte (nach /60/) $\text{Cu } 2p_{3/2}$ Einkristallspektren von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$.

(a)-(d) verschiedene Sätze von Korrekturparametern

Oben: $q \parallel (\bar{a}, \bar{b})$

Unten: $q \parallel \bar{c}$

4.2.1 Interpretation der spektralen Strukturen und Bestimmung der Lage des

Ferminiveaus

Im Zuge der Interpretation der Vorkantenstrukturen in sämtlichen p-dotierten Supraleitern als Übergang von O1s Elektronen in Lochzustände im hauptsächlich sauerstoffartigen Valenzband erscheint das Auftreten einer ähnlichen Anregung in den n-dotierten Supraleitern sowie deren halbleitenden Muttersubstanzen etwas erstaunlich. Eine genauere Untersuchung von La_2CuO_4 (Abb. 4.1.1.1) zeigte jedoch, daß eine ähnliche Struktur bei ca. 530 eV auch im un- bzw. schwach dotierten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ auftritt. Diese war in früheren Messungen aufgrund mangelnder Statistik nicht auflösbar /91/. Ferner verschwindet diese Struktur rasch bei Dotierung mit Sr. Dieses Verhalten wird unter anderem in Anhang A einer theoretischen Analyse im Rahmen eines modifizierten Anderson Impurity Modells untersucht. Eine weitere Analyse unter Verwendung eines Zweizustandsmodells findet sich in /60/.

Durch die Beobachtung einer ähnlichen Struktur in La_2CuO_4 ist die zuerst gegebene Interpretation von Lochzuständen im sauerstoffartigen Valenzband /92/ als nicht korrekt anzusehen, da diese Lochzustände zumindest in un- und schwach dotiertem $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ an den Sauerstoffatomen lokalisiert sein müßten. Dies hätte zur Folge, daß bei Dotierung unter Zugrundelegung eines starren Bandbildes eine Verschiebung des Ansatzes der Absorption zu beobachten sein sollte. Dies ist jedoch bis zum Dotierungsgrad $x = 0.1$ nicht der Fall (Abb. 4.1.1.4). Nimmt man nun an, die Lochzustände befinden sich in der R_2O_2 -Ebene, so zeigen die Ergebnisse der Einkristallmessungen (Abb. 4.1.1.7), daß ausschließlich $\text{O}2p_{x,y}$ -Zustände Löcher besitzen. Bei Beachtung der Kristallstruktur von Nd_2CuO_4 (T' -Struktur, Abb. 1.3.4) kann man das Kristallfeld, welches von den R^{3+} Ionen am Ort der Sauerstoffionen erzeugt wird qualitativ abschätzen. Dadurch ist die energetische Lage der entsprechenden $\text{O}2p$ -Zustände in der R_2O_2 -Ebene bestimmbar. In erster Näherung ist jedes Sauerstoffion durch vier nächste Seltenerdionennachbarn in einer quasitetraedrischen Anordnung umgeben. Es ist nun bekannt, daß die Zustände p_x , p_y und p_z in tetraedrischer Umgebung entartet sind. Jedoch befinden sich in der T' -Struktur die Seltenerdionen näher an der O_2 -Ebene, als es eine tetraedrische Anordnung erwarten ließe. Dadurch wird das p_z -Orbital energetisch zur Bildung von Lochzuständen favorisiert. Dies steht jedoch im Gegensatz zum experimentellen Befund. Auch unter Einschluß einer Hybridi-

sierung von Sauerstoff- und Seltenerdionen ist zu erwarten, daß dieses Resultat nicht vollständig umgekehrt wird. Ferner zeigte sich keine solche Vorkantenstruktur im O1s Absorptionsspektrum von Nd_2O_3 (Abb. 4.1.1.6). Weiter erwartet man, daß die 4f Zustände sich zu niederen Energien hin verschieben, falls man von Pr über Nd zu Sm gelangt. Die Voranregung jedoch änderte ihre Lage bei Austausch von Pr, Nd und Sm nicht. Die heute akzeptierte Interpretation für die Ursache der Vorkantenstruktur sowohl in $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, als auch in La_2CuO_4 spricht von Übergängen der O1s Elektronen in das zweidimensionale Leitungsband. Dieses wird auch häufig in Anlehnung an das Hubbardmodell (siehe Abschn. 1.7) oberes Hubbardband genannt /47/.

Interessant ist die Tatsache, daß die O1s Absorptionsspektren von verschiedenen isolierenden Muttersubstanzen der Hochtemperatursupraleiter, sofern man die energetische Lage der Vorkanten in Abhängigkeit zum Cu-O Abstand in der CuO_2 Ebene aufträgt in etwa auf einer Geraden liegen (Abb. 4.2.1.1). Dasselbe gilt auch für den Ansatz der Absorption bei den durch Lochzustände im Valenzband verursachten Absorptionskanten. Zusätzlich sind in Abb. 4.2.1.1 die Breiten der Bandlücke in Abhängigkeit des Cu-O Abstandes dargestellt /95/. Die Verschiebung des Absorptionsansatzes innerhalb der isolierenden Substanzen ist erklärbar durch eine Änderung der Bandlückenweite, als auch eine Verschiebung der O1s Energie (chemische Verschiebung) durch eine etwas veränderte Umgebung. Beispielsweise kann man annehmen, daß bei Zunahme des Cu-O Abstandes die Hybridisierung zwischen $\text{Cu}3d$ und $\text{O}2p$ Zuständen abnimmt, womit eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 2p Elektronen am Sauerstoff verknüpft ist. Dadurch wird simultan die effektive von den O1s Elektronen spürbare Kernladung abgesenkt, wodurch die Bindungsenergie des 1s Zustandes abnimmt /96/. Clusterrechnungen unter Berücksichtigung von Madelungpotentialen von Maekawa et al. /96a/ reproduzieren die experimentellen Ergebnisse und stützen deren Interpretation. Für die p-dotierten Systeme folgt, da die Absorptionskante ca. 1.5 eV unterhalb der isolierenden Systeme einsetzt, daß das Fermi-niveau nahe an der Valenzbandoberkante liegt (siehe auch Abb. 4.2.1.1 und 4.1.1.1). Ähnliche Argumente sprechen dafür, daß das Fermi-niveau in den n-dotierten Substanzen knapp unterhalb des Leitungselektronenbandes liegt.

Matsuyama et al. /54/ und Takahashi /97/ vermuten, daß sich aufgrund der Daten Defektzustände innerhalb der Bandlücke bilden sollten, welche zumindest im metallischen Zustand teilweise gefüllt sein sollten. Dadurch wären sie jedoch für EELS sichtbar und sollten sofern sich die Fermienergie tatsächlich nicht

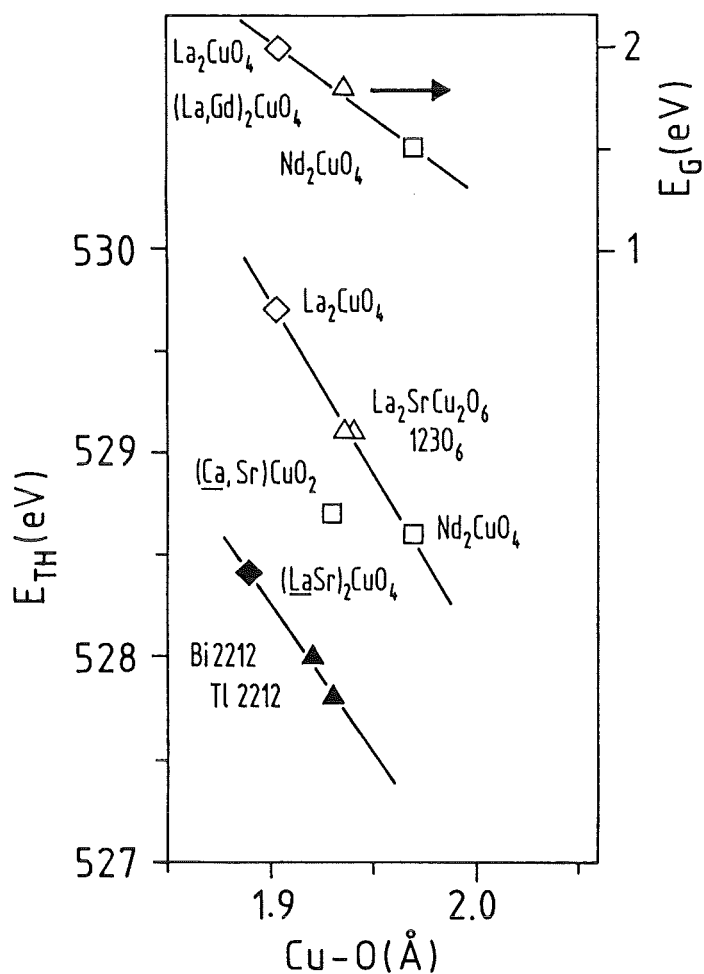


Abb. 4.2.1.1:

Die Größe der Bandlücke E_g und die O1s Absorptionskantenenergie E_{TH} in Abhängigkeit vom Cu-O Abstand für verschiedene undotierte (offene Symbole) und dotierte (ausgefüllte Symbole) Kuprate.

Rauten: Substanzen mit zwei Apex Sauerstoffatomen;

Dreiecke: Substanzen mit einem Apex Sauerstoffatom;

Quadrate: Substanzen ohne Apex Sauerstoffatom /83/.

ändert unterhalb der O1s Absorptionskante in Nd₂CuO₄ auftreten. Um eine grobe Abschätzung über die Größe der in EELS zu beobachtenden Struktur zu erhalten, können folgende Überlegungen angestellt werden. Ohne Dotierung und unter Nichtberücksichtigung einer Hybridisierung der Leitungsbandstruktur mit dem Valenzband ergeben sich für den undotierten und dotierten Fall folgende Szenarien:

undotiert: Die Fermienergie liegt in der Mitte der Bandlücke zwischen dem besetzten Valenz- und dem unbesetzten Leitungsband. Übergänge mit einer Intensität I_H sind nur in das Leitungsband möglich (Abb. 4.2.1.2a).

dotiert: Zustände werden vom Valenz- und Leitungsband abgezogen und an der Fermienergie aufgebaut (Abb. 4.2.1.2b). Unter der Annahme, daß die gleiche Zahl an Zuständen von den beiden Bändern kommt, ergibt sich für die zu erwartende Intensität $I_{\text{mid-gap}} \approx x/(1-2x) \cdot I_H$, mit $I_H = (1-2x) \cdot I_H$ und x als Dotierungsgrad.

Für $x \approx 0.15$ folgt: $I_{\text{mid-gap}}/I_H \approx 0.2$. Dies sollte klar mittels EELS beobachtbar sein. Unter Einbezug von Hybridisierungseffekten sollte sich dieses Verhältnis

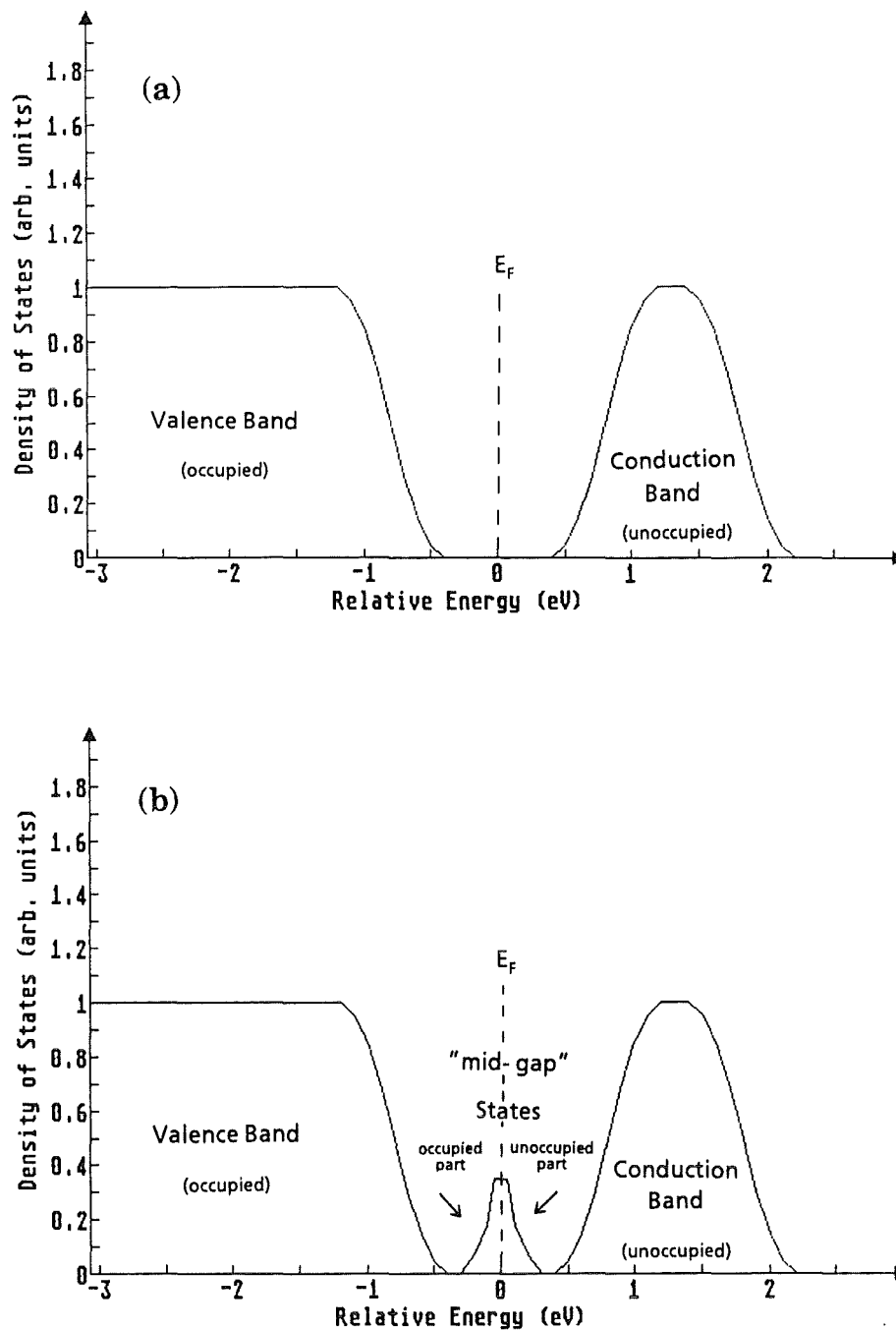


Abb. 4.2.1.2 Die schematischen Zustandsdichten von (a) undotierten Kupratsupraleitern und (b) dotierten im Bild der sich in der Mitte der Bandlücke ausbildenden "mid-gap" Zustände. Die Fermienergie E_F liegt bei der Energie 0. Sichtbar für EELS wären die unbesetzten Zustände in den "mid-gap" und Leitungsband-zuständen.

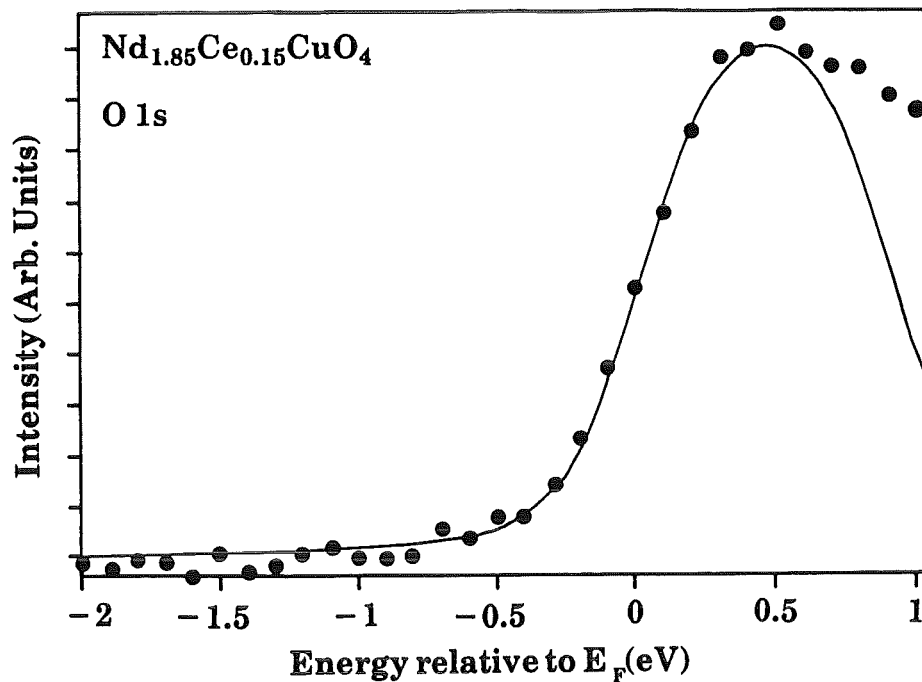


Abb. 4.2.1.3 O1s Absorptionskante von $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ im Bereich der Vorkante. Es ist keine weitere Struktur vor der Vorkante zu sehen. Die durchgezogene Linie resultiert aus der Faltung einer Rechteckfunktion mit der Spektrometerraufösung (Gaußkurve) und einer Lebensdauer verbreiterung (Lorentzkurve).

aufgrund ähnlicher Überlegungen wie sie für das O1s Spektrum eines p-dotierten Kuprats in Anhang A durchgeführt wurden zu höheren Werten hin verschoben.

In Abb. 4.2.1.3 ist eine O1s Messung an $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ mittels EELS dargestellt (Punkte). Die durchgezogene Linie entspricht der Faltung einer Rechteckfunktion mit der gaußförmig angenommenen Auflösung des Spektrometers sowie mit einer lorentzartigen Lebensdauer verbreiterung ($\Delta E_{1/2} = 0.1 \text{ eV} / 98$). Es ist deutlich, daß bei dieser O1s Kante, die als Summe von Messungen an verschiedenen $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ Proben zustande kam kein Anzeichen für das Auftreten eines teilweise gefüllten Defektbandes sichtbar ist. Die Genauigkeit der Messung betrug für die Standardabweichung im Untergrund (Bereich vor der Absorptionskante) etwa 2 % der Höhe der Vorkante. Das bedeutet, daß falls es ein Defektband geben sollte es wohl kaum O2p Anteil beigemischt hätte, was jedoch recht fraglich erscheint, falls dieses Band in der CuO₂ Ebene lokalisiert wäre. Die Hybridisierung der Cu3d and O2p Zustände ist dafür zu groß. Es bestünde die Möglichkeit, daß es sich nicht um Cu3d, sondern Cu4s oder 4p Zustände handeln könnte. Diese müßten jedoch in der Energie soweit abgesenkt sein, daß sie Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke aufweisen. Dies jedoch wäre wohl nur durch eine Hybridisierung mit O2p Zuständen möglich, wodurch diese wiederum ins Spiel kämen. Die einzige

Möglichkeit wäre in einer direkten Hybridisierung von Cu4s oder 4p Zuständen mit den entsprechenden Zuständen der nächsten Kupfernachbarn gegeben. Jedoch wäre es völlig unklar, warum dies bei Dotierung zu einer Erhöhung des Cu-O und somit auch des Cu-Cu Abstandes bei n-Dotierung führt, obwohl dieses Defektband doch bindenden Charakter besitzen sollte. Die Vergrößerung des Cu-O Abstandes bei n-Dotierung wird i.a. auf den Einfluß der hinzudotierten Elektronen in Cu3d-artige Zustände zurückgeführt, da diese, im Bandbilde gesprochen, antibindende Bänder auffüllen. Daraus resultiert das Ergebnis, daß es in den n-dotierten Kupraten keine "mid-gap" Zustände gibt. Gleichzeitig läßt sich schließen, daß das Fermi-niveau an der Unterkante des Leitungselektronenbandes liegt.

Oxygen K edge in CuO

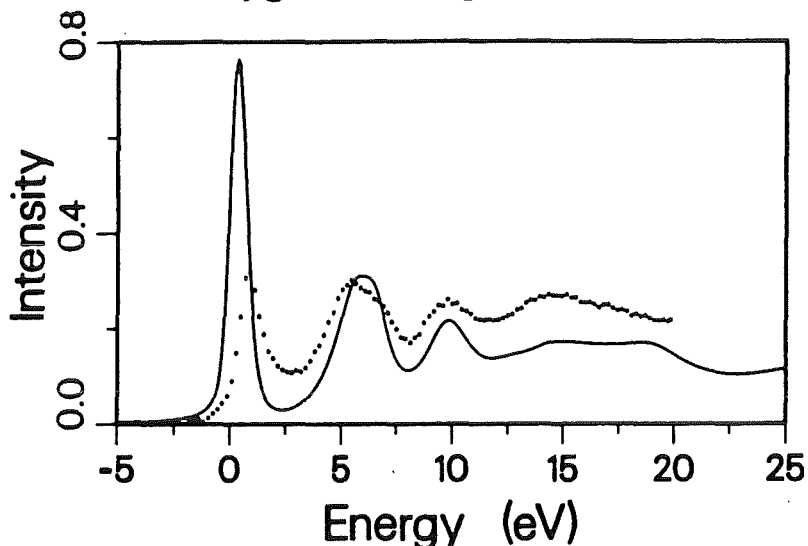


Abb. 4.2.1.4:
Experimentelles (Punkte) und
berechnetes (durchgezogene
Linie) O1s Spektrum von CuO
/99/.

Die Interpretation, daß die Vorkantenstruktur im O1s EELS Spektrum einem Übergang ins obere Hubbardband entspricht, wird gestützt durch die O1s XAS Absorptionsspektren von CuO und $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ (Abb. 4.1.1.2) bei den Energien (E_{th}) 529.6 und 528.8 eV. Ähnliche Ergebnisse für CuO wurden von Grioni et al. /99/ gefunden (Abb. 4.2.1.4). Auch die Auswertung dieser Ergebnisse spricht für einen Übergang von O1s Elektronen in die O2p-artige Beimischung zum oberen Hubbardband. Durch die Stärke der Absorptionslinie werden die Autoren dazu veranlaßt eine starke Hybridisierung zwischen den Cu3d und O2p Zuständen anzunehmen, so daß die jeweiligen Beimischungen zu den entsprechenden Bändern der anderen Spezies recht groß sind.

Um etwaige exzitonische Ursachen für die Vorkantenstruktur in CuO auszuschließen wurden von Ghysen et al. /100/ inverse Photoemissionsmessungen

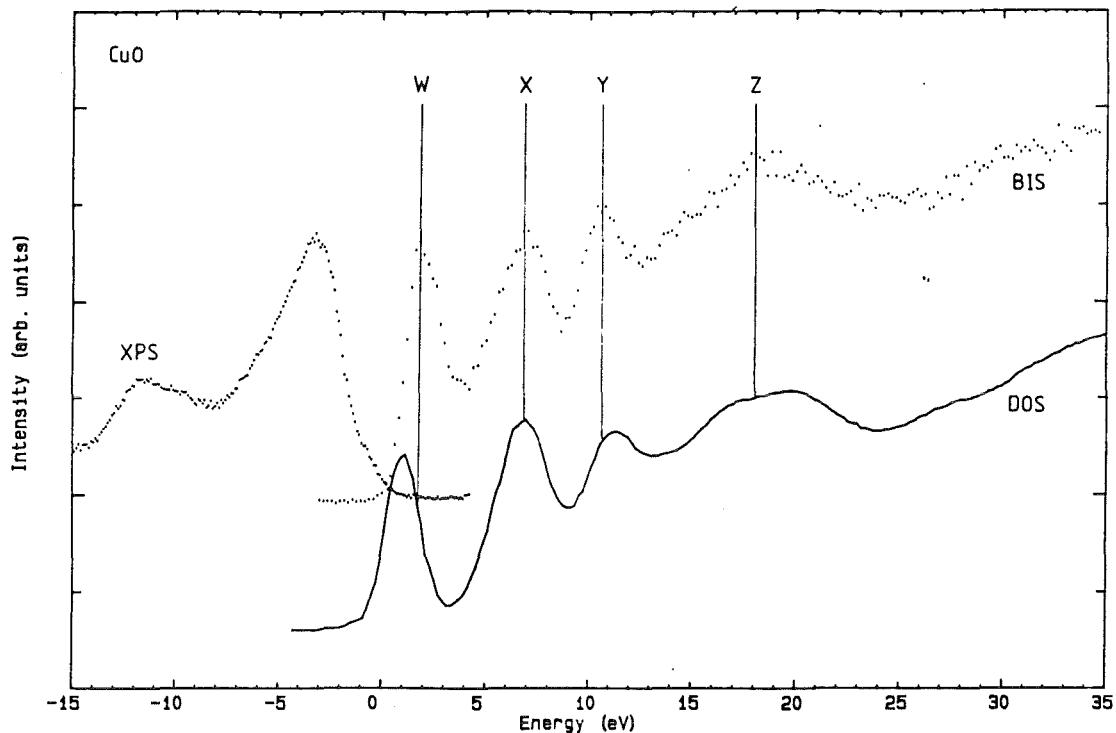


Abb. 4.2.1.5 XPS, BIS- Spektrum und berechnete Leitungsbandzustandsdichte in CuO. Die berechnete Zustandsdichte ist an der mit X bezeichneten Anregung an das experimentelle Spektrum angepaßt /104/. In XPS (X- ray Photoemission Spectroscopy) läßt sich durch Auswertung des durch Röntgenstrahlung induzierten Photoelektronenstromes die Zustandsdichte der besetzten Zustände ermitteln. Mit BIS (Bremsstrahlen Isochromate Spectroscopy) kann man durch den inversen Photoelektrischen Effekt Aussagen über die unbesetzte elektronische Zustandsdichte gewinnen.

Vergleiche hierzu auch Abb. 4.2.1.4.

durchgeführt, die belegen, daß die in EELS und XAS gemessene Struktur nicht durch Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung auftritt (Abb. 4.2.1.5). Zur Ergänzung der Messungen wird in der Abbildung zusätzlich die berechnete Zustandsdichte gezeigt. Die Diskrepanz in der relativen energetischen Lage von Struktur W und X wird auf starke Korrelationseffekte zurückgeführt. Inverse Photoemissionsmessungen an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ von Drube et al. /101/, (Abb. 4.2.1.6) sowie Ohta et al. /102/, zeigen zudem, daß die Vorkantenstruktur im O1s

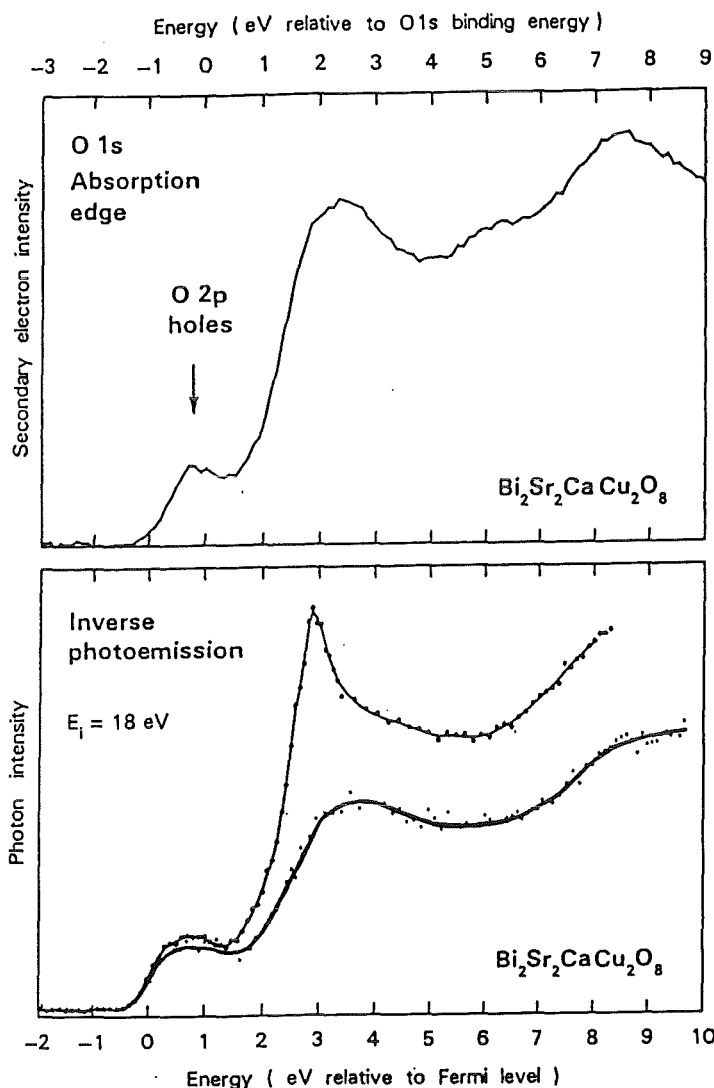


Abb. 4.2.1.6:
 oben: O1s XAS Absorptionskante
 von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.
 unten: inverse Photoemissions
 (IPS)-Spektren von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.
 Die beiden Spektren entsprechen
 unterschiedlichen Präparationsbe-
 dingungen /102/.

Absorptionsspektrum nicht wesentlich von Rumpflocheffekten exzitonischer Art beeinflusst ist.

Weiter ist durch die Ergebnisse von Allen und Grassmann et al. /103, 104/ klar, daß es keine 4f-artigen Zustände an der Fermikante gibt (Abb. 4.2.1.7). Bestimmt wurde dies durch resonante Photoemission, die keine Überhöhung der Elektronenemission an der Fermikante bei einer Photonenenergie, welche dem Ce $4d \rightarrow 4f$ Übergang entspricht, zeigt. Resonante Photoemission nutzt die Tatsache, daß der Photoelektronenstrom verstärkt wird sobald die Energie der einfallenden Photonen einer Absorptionsenergie der nachzuweisenden Substanz entspricht. Zusätzlich zur "normalen" Photoemission der Valenzelektronen tritt eine Emission von Elektronen auf, welche durch einen augerartigen Zerfall des Absorptionseindzustandes bedingt ist.

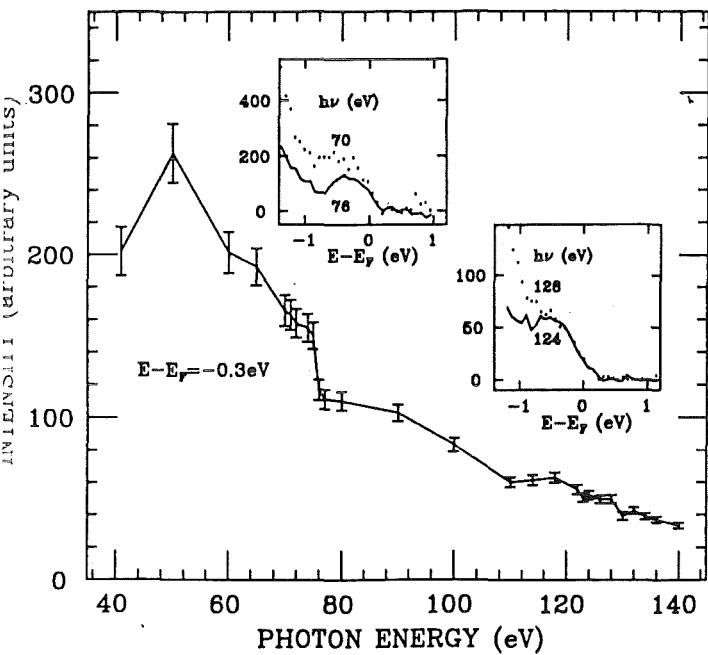


Abb. 4.2.1.7:
 Abhängigkeit der Photoelektronenemission von der Photonenenergie 0.3 eV unterhalb E_F für eine keramische $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ Probe. Eingefügte Bilder:
 Spektren von Zuständen, induziert durch Dotierung für Photonenenergien nahe der Cu und Nd Resonanzenergien /103/

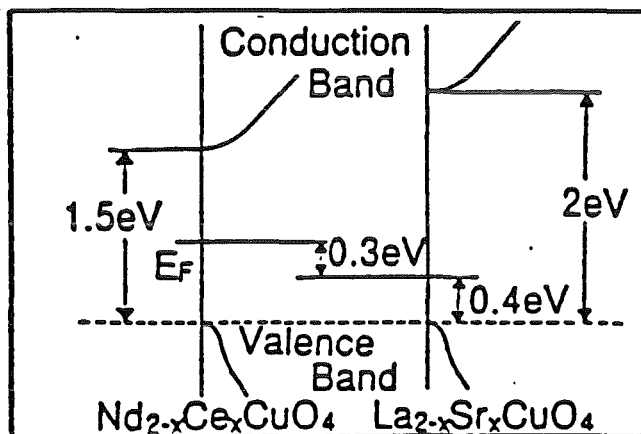
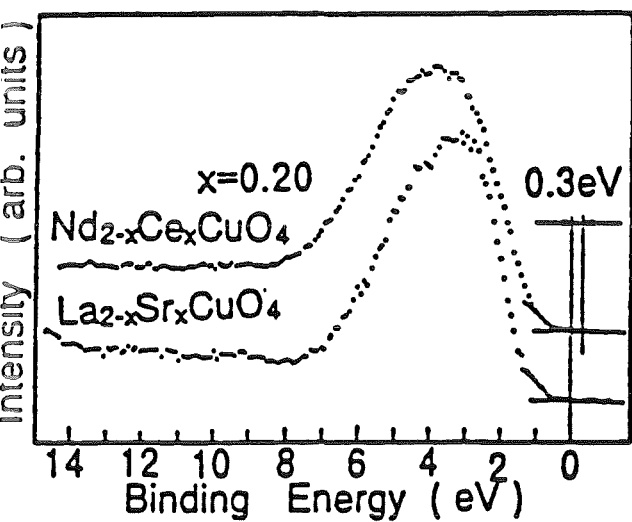


Abb. 4.2.1.8 links: Vergleich zweier Photoemissionsspektren von $Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_4$ und $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ /105/.
 rechts: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur nahe der Fermikanten in den beiden Systemen /105/.

Unsere Ergebnisse mittels EELS stehen im Widerspruch zu einigen Ergebnissen der Photoemission an p- und n-dotierten Hochtemperatursupraleitern. Allen et al. /103/ schließen aus ihren Photoemissionsmessungen, daß die Fermikante sowohl

bei La_2CuO_4 als auch bei Nd_2CuO_4 an derselben Stelle in der Bandlücke liegt. Gewonnen wird diese Aussage unter der Annahme, daß die Hauptvalenzbandanregung in beiden Substanzen bei der selben Energie liegt. Zu einem etwas modifizierten Ergebnis gelangen Namatame et al. /105/ ebenfalls mittels Photoemission. Bei deren Auswertung liegen die Fermikanten in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ etwa 0.3 eV auseinander (Abb. 4.2.1.8). Die Lage der Fermikante in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ wird mit Hilfe optischer Absorption auf 0.4 eV oberhalb der Valenzbandoberkante abgeleitet /106/. Namatame et al. gelangen zu diesem Wert unter der Annahme von in der Bandlücke bei Sr Dotierung neu entstehenden Zuständen etwa 0.4eV oberhalb der Valenzbandoberkante.

Allen et al. /103/ hingegen vermuten, daß sich kontinuierlich verteilte Zustände in der Bandlücke ausbilden, die natürlich bis zur Fermikante besetzt sind. Dieses Bild ist jedoch nur dann mit unseren Ergebnissen verträglich, sofern die Fermikanten in p- und n-dotiertem Falle nicht bei der selben Energie liegen. Es scheint jedoch als weisen die Ergebnisse der O1s Spektren an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ auf die Richtigkeit der Interpretation der gefüllten Bandlücke hin /85, 89/ und auch die Ergebnisse an n-dotierten Systemen führen zu keinem Widerspruch. Die Ursache für die unterschiedlichen Lagebestimmungen der Fermikanten mittels EELS und UPS liegen in der Tatsache, daß bei der Auswertung der Photoemissionsspektren die Lage des Maximums der Valenzbandphotoemission als unabhängig von der Dotierung angenommen wird. Diese Normierung erscheint jedoch auch im Hinblick auf theoretische Berechnungen von Photoemissionsspektren (Abb. 1.8.6, 1.8.7 und 1.8.8) recht fragwürdig. In den zitierten Rechnungen verschieben sich beispielsweise die energetischen Differenzen der Emissionsmaxima relativ zur Fermienergie.

Gestützt wird unsere Interpretation über die unterschiedliche Position der Fermikanten in p- bzw. n-dotierten Systemen durch theoretische Berechnungen der Photoemissions- und inversen Photoemissionsspektren n- und p-dotierter Systeme /63-64a,106-108/. (siehe auch Abschn. 1.8) Die berechneten Ergebnisse sind in Abb. 1.8.3, 1.8.4 und 1.8.6-1.8.8 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, daß sich die Lage des Ferminiveaus bei p-dotierten Substanzen an der oberen Valenzbandkante befindet und, daß bei Dotierung Lochzustände auch innerhalb der Bandlücke auftreten (Abb. 1.8.4 und Abb. 1.8.6 (a) und (b)). In /64a/ (Abb. 1.8.8) tritt dieses Auffüllen allerdings nicht auf. Doch ist auch in dieser Arbeit die Lage des Ferminiveaus am oberen Rande des Valenzbandes zu finden (innerhalb der mit C_s bezeichneten Korrelationsstruktur). In n-dotierten Systemen liegt die Fermikante am unteren Rand des Leitungselektronenbandes (Abb. 1.8.6 (c)). Die

in dieser Abbildung beobachtete hohe Intensitätsspitze am Fermi-niveau, welche experimentell durch unsere EELS O1s Kanten nicht verifiziert wird, kann unter Umständen durch die Einführung eines O1s Loches zum Verschwinden gebracht werden /107/, wodurch sich eine bessere Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen einstellen würde. Die Strukturen A und O in Abb. 1.8.4(a) und (d) konnten als Singulett-Zustand (Zhang-Rice Singulett /109/) identifiziert werden (Abb. 1.8.5). Ich verweise hierzu auch auf Abschn. 1.8. Desgleichen interpretierten auch Wagner et al. /64a/ die in Abb. 1.8.7 und 1.8.8 mit C_s gekennzeichneten Strukturen als Ausbildung des Zhang-Rice Singulett. Nur Reihl et al. /110/ interpretierten ihre Photoemissions- und inversen Photoemissionsmessungen im Hinblick auf eine in den Bandstrukturrechnungen von Massidda et al. /35/ vorhergesagte Verschiebung des Fermi-niveaus innerhalb eines ansonsten starren Bandbildes (Abb. 4.2.1.9). Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu unseren Ergebnissen, sowie Ergebnissen von XAS Messungen der O1s Kante von Strebel et al. /111/, Takahashi et al. /112/, sowie Krol et al. /113/. Deren Ergebnisse sind in Abb. 4.2.1.10-4.2.1.12 dargestellt. In diesen Arbeiten wurde keine Verschiebung des Ansatzes der O1s Absorptionskante beobachtet,

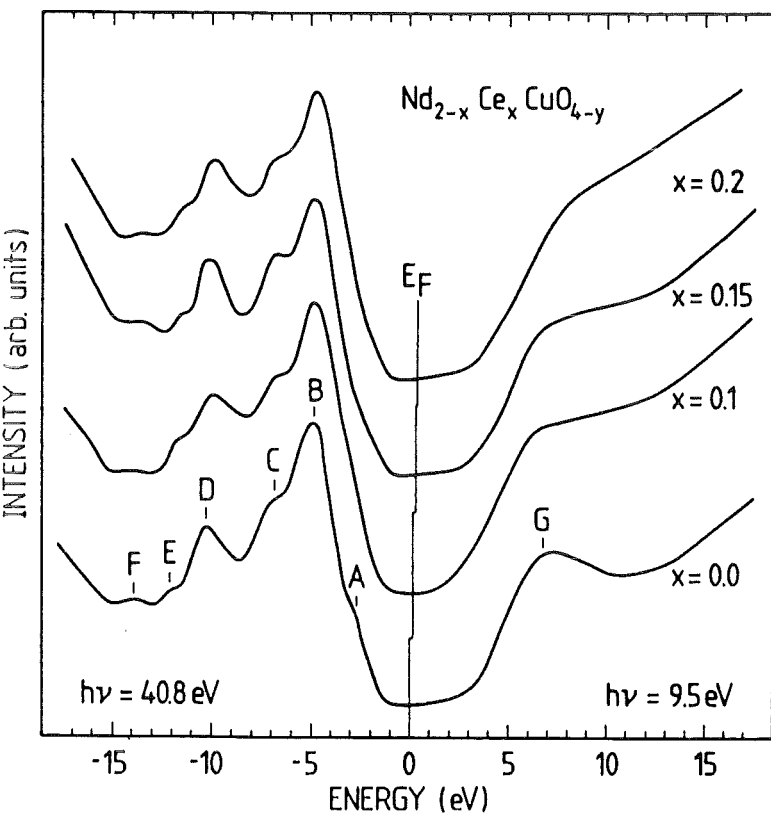


Abb. 4.2.1.9:
UPS und IPS Spektren von
 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$). Die sich verschiebende Fermi-energie E_F ist eingezeichnet und wurde durch Anpassung der Hauptemissionsstruktur (B) gewonnen/110/.

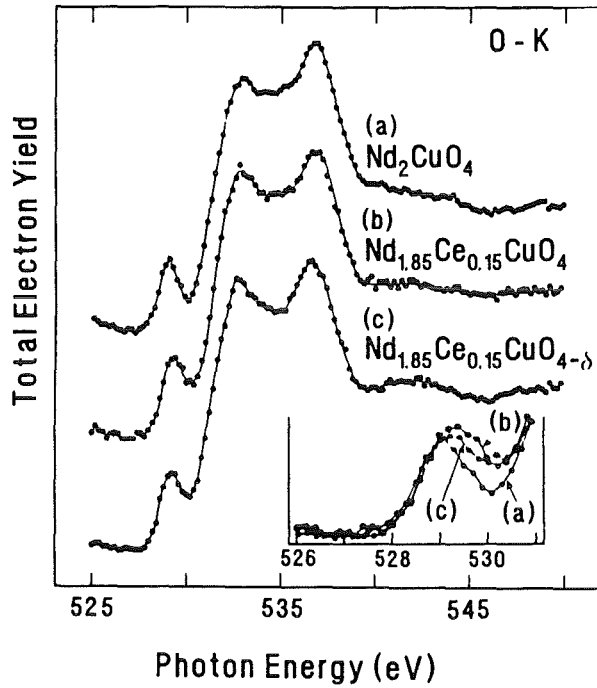


Abb. 4.2.1.10:
*O1s XAS Spektren von
 Nd_2CuO_4
 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ und
 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ /111/.*

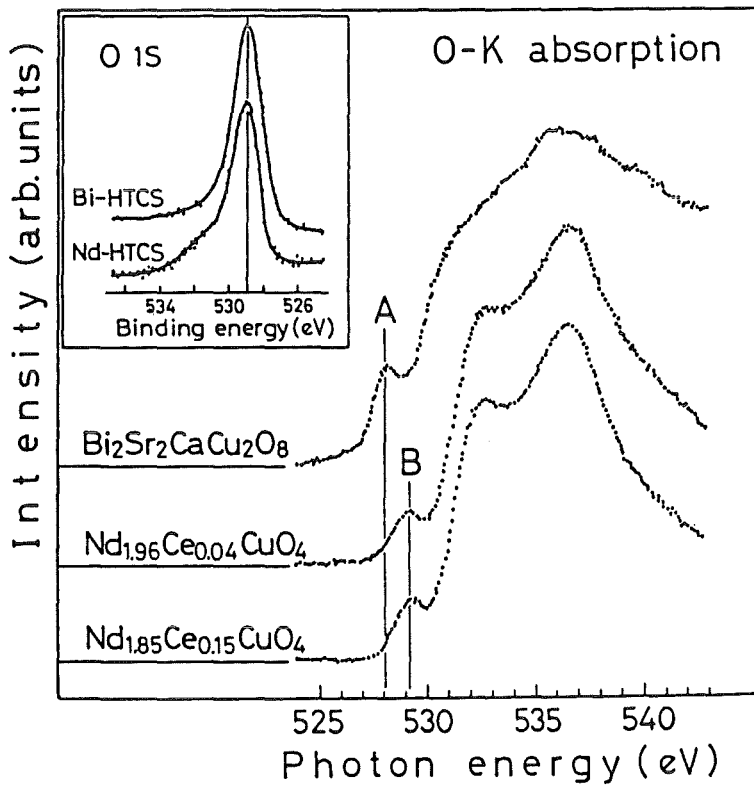


Abb. 4.2.1.11:
*O1s XAS Spektren von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$,
 $\text{Nd}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{CuO}_4$ und
 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$.
 Zusätzlich sind links die O1s
 XPS Spektren von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und
 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ angege-
 ben/112/.*

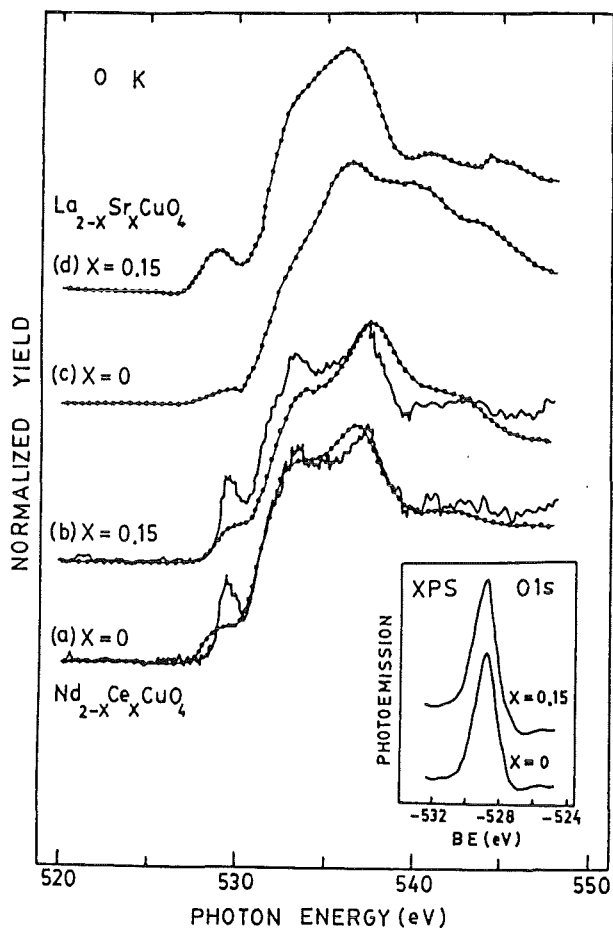


Abb. 4.2.1.12:

O1s XAS Spektren von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ und $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x = 0, 0.15$). Die Kanten in (a) und (b) sind sowohl im "total electron yield"-Modus (gepunktet), als auch im Fluoreszenz-Modus (Linie), der die charakteristische Röntgenstrahlung, die bei der Rekombination des angeregten Elektrons mit dem erzeugten Lochzustand auftritt, gemessen.

unten rechts: O1s XPS Spektren von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, welche die Bindungsenergie der O1s Zustände anzeigen/113/.

was unter der Annahme einer konstanten O1s Bindungsenergie gegen eine Verschiebung der Fermikante mit der Dotierung spricht.

4.2.2 Der Charakter der Ladungsträger

Die $Cu2p_{3/2}$ Kanten der n-Hochtemperatursupraleiter zeigen im dotierten Fall (d.h. dotiert mit Ce, Th oder F) eine erhöhte Absorptionsintensität ab etwa 933.2 eV verglichen mit den undotierten Muttersubstanzen. Da nun der Wirkungsquerschnitt des $2p \rightarrow 3d$ Übergangs etwa 30 mal größer ist als der von $2p$ nach $4s$ /114/, welcher ebenfalls einer Dipolauswahlregel genügt, kann dies zur Folge haben, daß $Cu3d$ und $4s$ Zustände hybridisieren und diese neuen Zustände energetisch höher liegen als die $3d$ Zustände alleine /90, 115-117/. Diese in sphärischer Umgebung verbotene Hybridisierung kann durch die Potentiale der Dotierungsatome erlaubt werden. Ein Einfluß der $Ce3d_{3/2} \rightarrow 4f$ Linie mit einem Maximum bei 901.5 eV kann ausgeschlossen werden, weil dasselbe spektrale Gewicht oberhalb 933 eV auch in Th und F dotierten Substanzen auftritt, und Th wie F keine Absorptionskante in der Nähe der untersuchten $Cu2p_{3/2}$ Kante besitzen. Ein jedoch weit überzeugenderer Hinweis auf die Bildung von

einwertigem Cu liefert die Reduktion der $\text{Cu}2p_{3/2}$ Kante bei 15 % Th Dotierung (Abb. 4.1.2.4). Da die integrale Intensität unterhalb der Absorptionskante proportional zur Lochkonzentration in $\text{Cu}3d$ artigen Zuständen ist, weist eine Reduktion dieser Kante auf ein Auffüllen dieser Zustände mit Elektronen hin. Unsere Ergebnisse liefern eine Reduktion der Lochbesetzung um 14 ± 4 % bei einer reduzierten Probe. Im Hinblick auf eine Th Dotierung von 15 % scheint dies zu bestätigen, daß die eingebrachten Elektronen bevorzugt und fast vollständig die $\text{Cu}3d$ Orbitale bevölkern.

Jedoch ist bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, daß durch den bei der Probenpräparation durchgeführten Reduktionsschritt zusätzlich Elektronendotierung erfolgt. Dadurch müßte die $\text{Cu}2p_{3/2}$ Linienintensität eine weitere Reduktion um ca. 4 - 8 % erfahren /14, 21, 118-120/. Leider wurden aufgrund des hohen Meßzeitbedarfs keine entsprechenden Messungen der $\text{Cu}2p$ Linienintensität an unreduzierten Proben durchgeführt.

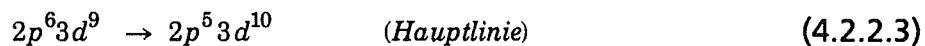
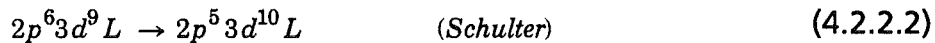
Die Intensitätsreduktion der $\text{Cu}2p_{3/2}$ Kanten muß nun nicht allein durch ein Auffüllen der $\text{Cu}3d$ Zustände erklärbar sein, sondern kann auch durch eine erhöhte Mischung der $\text{Cu}3d$ mit den Ligandenbandzuständen bedingt sein. Diese Mischung ist grob proportional $(t/\Delta)^2 / 96$, wobei t das Hüpfmatrixelement und Δ die Ladungstransferlücke darstellt. Es gilt nun /96/:

$$\left(\frac{t}{\Delta}\right)^2 \sim d_{\text{Cu-O}}^{\gamma}; \gamma = 6-10 \quad (4.2.2.1)$$

$d_{\text{Cu-O}}$ ist der Cu-O Abstand in der CuO_2 Ebene. Eine Abschätzung für die in Ce dotiertem Nd_2CuO_4 auftretenden Abstände liefert, daß sich das Mischungsverhältnis nur um maximal 2 % ändert. Diese Änderung jedoch kann unmöglich den experimentellen Tatbestand erklären. Weiter ist die Gültigkeit dieser Abschätzung am Metall-Isolator Übergang wohl recht fragwürdig, da Δ verschwindet. Auch kann man bei einer $\text{Cu}3d/4s$ Hybridisierung vermuten, daß $3d$ Zustände, welche zuvor leer waren an das Gemisch sozusagen abgegeben würden. Jedoch wurden solche Gemische bisher nur in formal einwertigen Cu Verbindungen vermutet. Da "einwertiges" Cu innerhalb der $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ Anregung energetisch erst ab der durch XPS ermittelten Bindungsenergie des $2p_{3/2}$ Zustands auftritt, die exzitonische Linie bei "zweiwertigen" Cu Verbindungen jedoch bei tieferen Energien liegt, sollte der Einfluß dieser Mischzustände auf die Intensität der Hauptabsorptionskante gering sein. Die in unseren $\text{Cu}2p_{3/2}$ Spektren scheinbar zu geringe Intensitätsabnahme der Absorptionslinie bei Dotierung und Reduktion kann durch mit Elektronen besetzte $\text{Cu}4s$, $4p$ oder $4d$

artige Zustände bedingt sein. Dennoch ist als klares Ergebnis festzuhalten, daß der Charakter der eindotierten Elektronen einen gewichtigen Anteil Cu3d besitzt.

Ein Hinweis auf die Nichtexistenz von Lochzuständen im O Valenzband (siehe Abschn. 4.2.1) ist durch die symmetrische Form der Cu2p_{3/2} Absorptionskante, sowie ihre Halbwertsbreite (~ 0.9 eV) gegeben. In allen bekannten p-dotierten Hochtemperatursupraleitern kann eine leichte Verbreiterung der Cu Linie, sowie das Auftreten einer Schulter auf der höherenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie beobachtet werden /93, 121-124/. Ein Beispiel ist in Abb. 4.2.2.1 gegeben. Die zusätzliche Intensität auf der höherenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie wurde den Lochzuständen im Valenzband (3d⁹L) zugeschrieben, wobei für die beiden relevanten Übergänge gilt:



Eine theoretische Betrachtung im Rahmen des Anderson Impurity Modells wird in Anhang A vorgestellt. Man kann jedoch bereits qualitativ an 4.2.2.3 erkennen, daß die Intensität der Schulter mit steigender Lochkonzentration zunimmt.

Grioni et al. /125/ konnten mittels Cu2p_{3/2} XAS zeigen, daß zumindest zu einem gewissen Teil in Cu Verbindungen Cu3d/4s Gemische vorliegen sollten, da die Intensität der 2p_{3/2} Kanten in formal ein- oder gar nullwertigen Substanzen mit 1/3 der Hauptabsorptionslinie von zweiwertigen Cu Verbindungen sehr hoch ist (Abb. 4.2.2.2 und 4.2.2.3). Unterstützt wird diese Vermutung durch ein Ergebnis von Williams et al. /126/, die in Cu Metall eine mittlere 3d Besetzungszahl von $\langle n_{3d} \rangle \sim 9.6$ fanden. Weiter kann gezeigt werden, daß Cu₂O einen großen Cu3d Anteil im Leitungsband besitzt /127, 128/. Dadurch wird die hohe Absorptionskante in Cu₂O erklärt. Wie aus Abb. 4.2.2.2 ersichtlich treten für unterschiedliche Cu Verbindungen ganz verschiedene 2p_{3/2} Absorptionskanten auf, deren Intensität ohne 3d Anteil nicht erklärt werden kann. Die formal zweiwertigen Cu Verbindungen (Abb. 4.2.2.3) zeigen hingegen sich stark ähnelnde Spektren mit einer Hauptabsorptionslinie exzitonischen Charakters und in der Intensität relativ schwachen Strukturen auf der höherenergetischen Seite. Dies läßt auf eine geringe Cu3d/4s Hybridisierung schließen. Das bedeutet jedoch für die n-Supraleiter, daß unter Umständen durch die Dotierungsatome Cu3d/4s Hybridzustände auftreten können, die für die

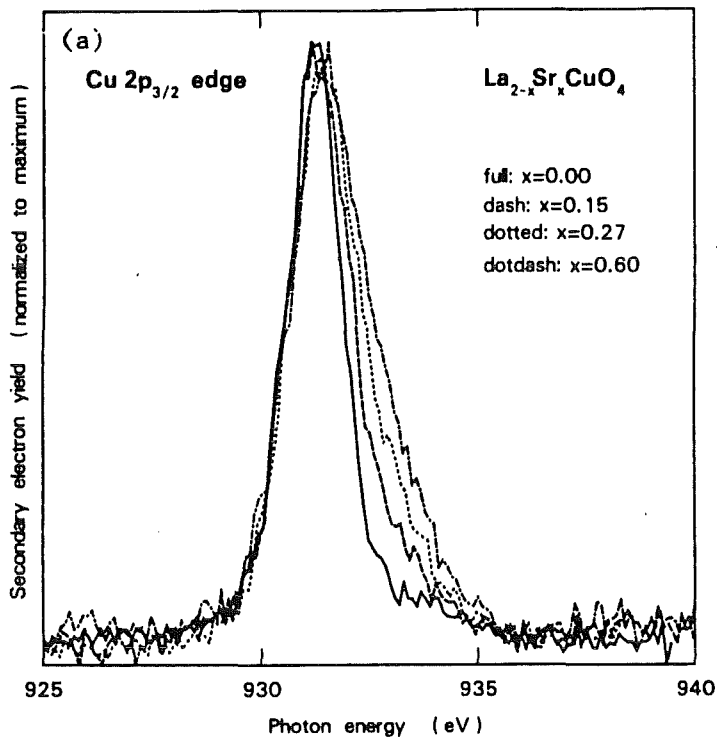
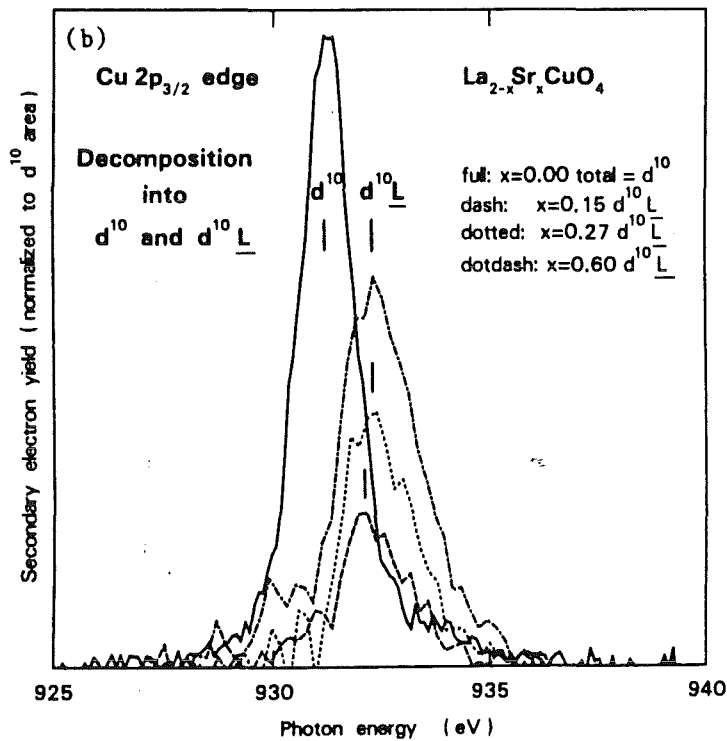


Abb. 4.2.2.1:

(a): Die $\text{Cu}2p_{3/2}$ Absorptionskanten von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ für verschiedene Werte von x

(b): Spektren des Ligandenloches $d^{10}\underline{L}$ für verschiedene Werte von $x/121/$.



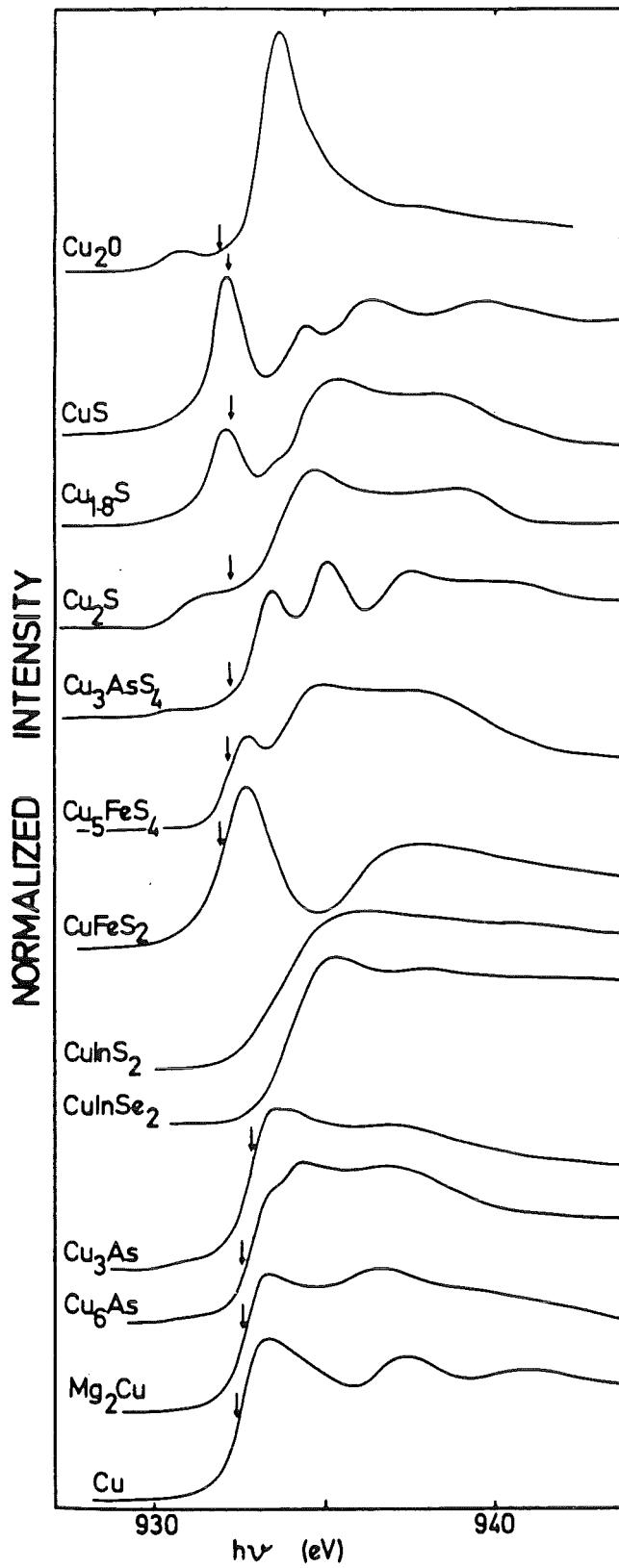


Abb. 4.2.2.2:

Cu2p_{3/2} XAS Absorptionskanten verschiedener formal einwertiger Cu Verbindungen /125/. Die Pfeile kennzeichnen die mittels XPS ermittelten Bindungsenergien.

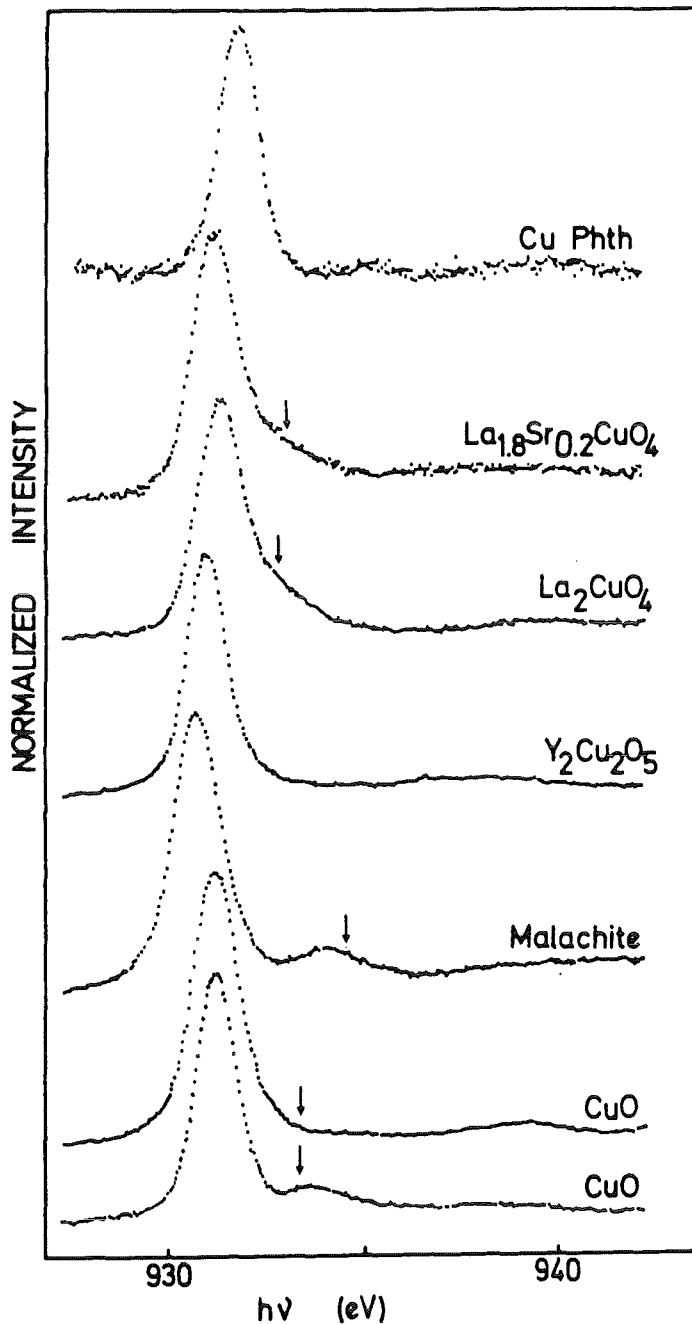


Abb. 4.2.2.3:
Cu_{2p_{3/2}} XAS Absorptionskanten
 verschiedener zweiwertiger Cu Ver-
 bindungen /125/. Die Pfeile kenn-
 zeichnen die mittels XPS ermittel-
 ten Bindungsenergien.

erhöhten Absorptionsintensitäten auf der höherenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie verantwortlich sind. Das deutet zusätzlich auf die Existenz von einwertigem Cu hin.

Ishii et al. /129/ konnten mittels $Cu_{2p_{3/2}}$ XPS ableiten, daß der Reduktionsschritt einen Einfluß auf die Lochbesetzung im Cu_{3d} Zustand besitzt (Abb. 4.2.2.4 und 4.2.2.5). Die Autoren glauben eine lineare Abhängigkeit der Lochbesetzung von der Dotierung bei unreduzierten Proben zu erkennen, wobei nach einem Reduktionsschritt die Lochbesetzung im Bereich 10 - 20 %-iger Dotierung näherungsweise konstant blieb. Eine in /129/ durchgeführte Auswertung der

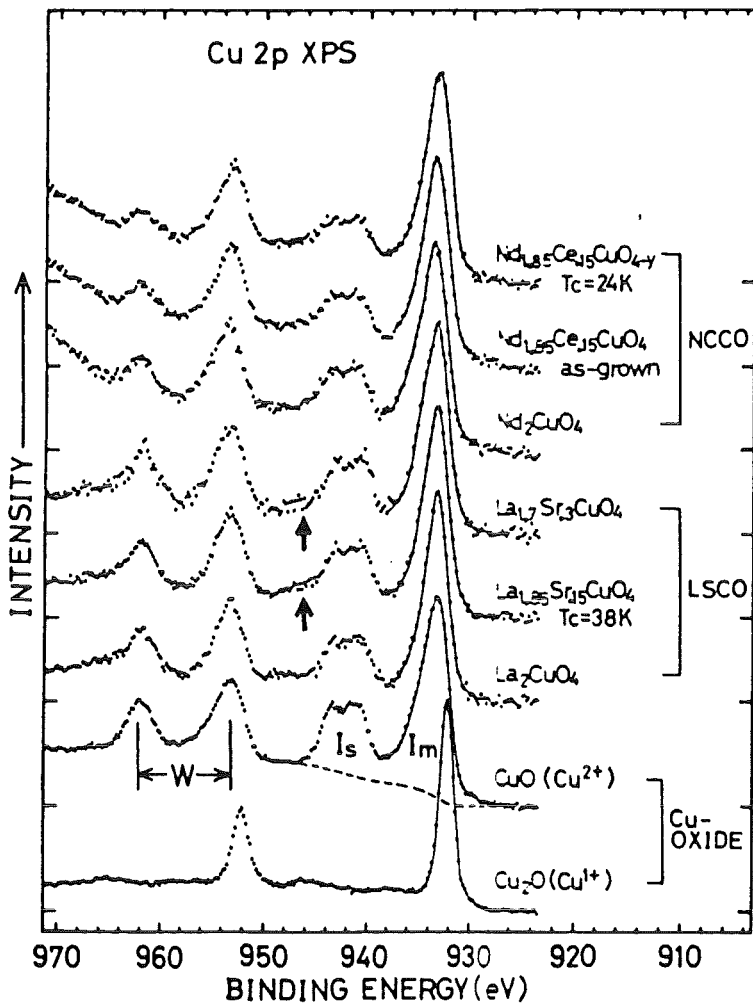


Abb. 4.2.2.4:

Cu2p XPS Spektren von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, CuO und Cu_2O /130/.

I_s und I_m stehen für die Intensitäten von Satelliten und Hauptlinie. W kennzeichnet den energetischen Abstand zwischen Hauptlinie und Satelliten. Die Hauptlinie ist verursacht durch einen $2p^5 3d^{10}\underline{L}$, der Satellit durch eine $2p^5 3d^9$ Multiplettstruktur.

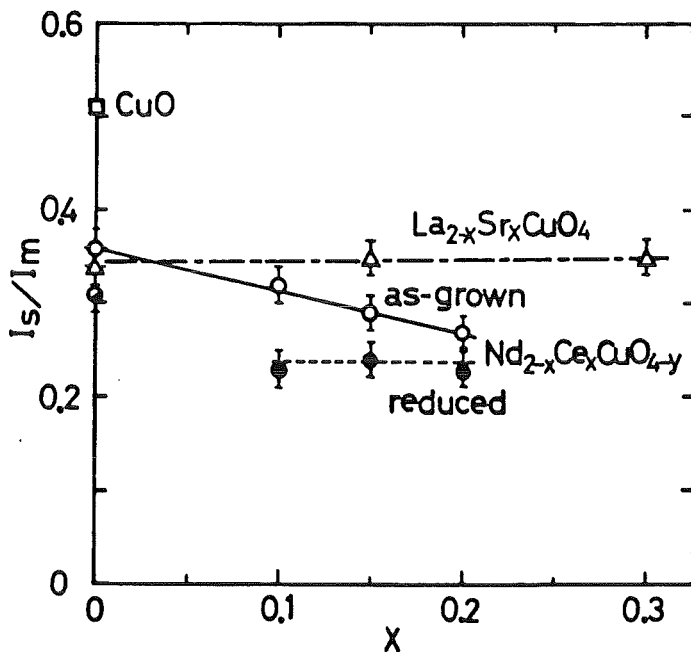


Abb. 4.2.2.5:

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Satellitenanregung zu Hauptlinie im $Cu2p$ XPS Spektrum von $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (Δ), unreduziertem $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (\circ) und reduziertem $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ (\bullet) /130/.

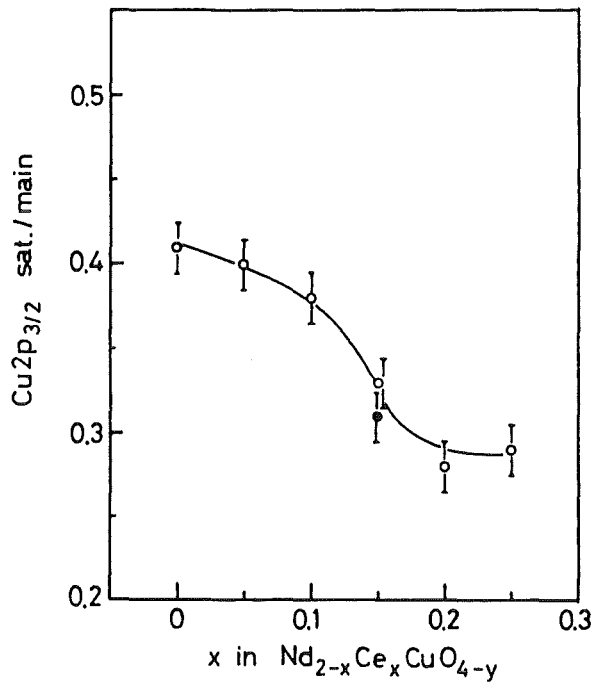


Abb. 4.2.2.6:

Intesitätsverhältnisse vom Satelliten zur Hauptlinie, wie in Abb. 4.2.2.5/132/.

○: unreduzierte Proben

●: reduzierte Probe

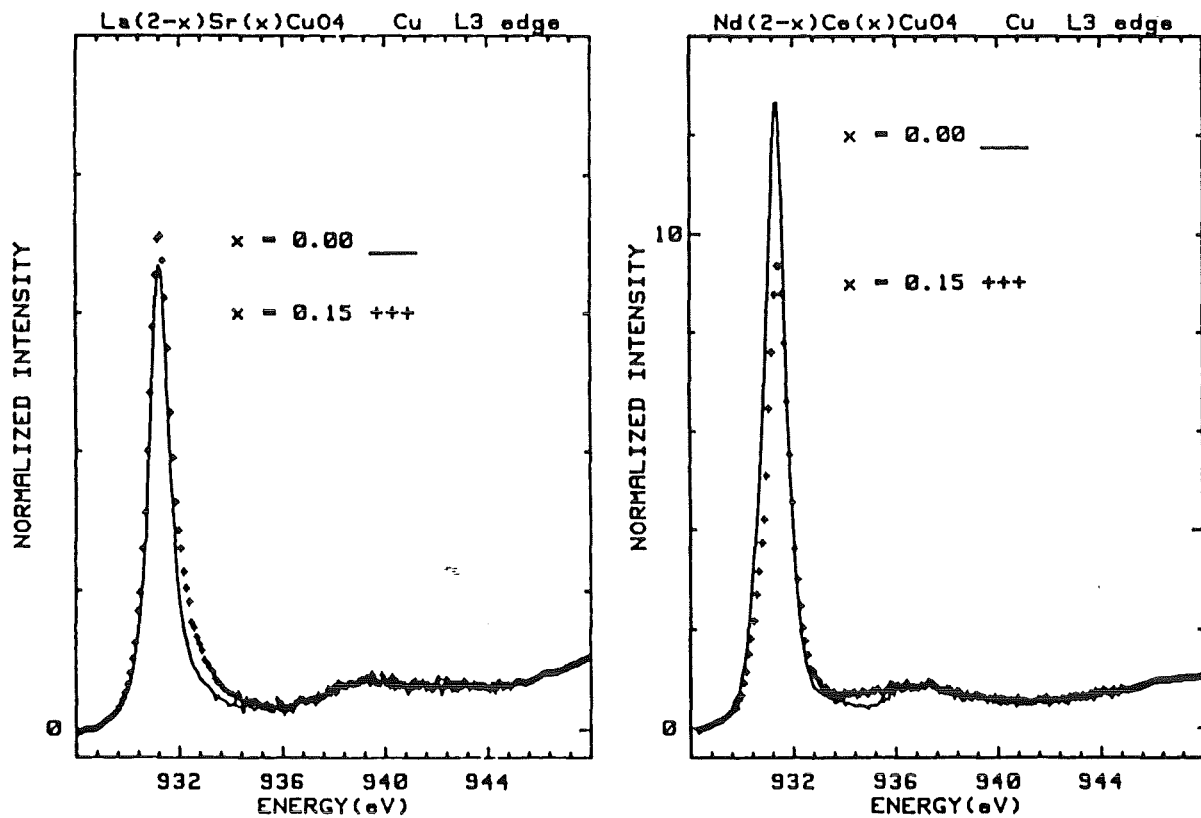


Abb. 4.2.2.7 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XAS Absorptionskante von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ für $x=0$ (-) und $x=0.15$ (+++)/135/.

Cu3d Besetzungszahlen ergab allerdings im Gegensatz zu unseren Ergebnissen nur eine etwa 9 %-ige Reduktion der Cu3d Lochkonzentration. Allerdings ist dabei zu beachten, daß dieser Wert nur für den Fall einer unreduzierten Probe ermittelbar war, weil die Auswerteprozedur für den reduzierten Fall keine Auflösung der auftretenden Gleichungen zuließ! Buchkremer et al. /130/ fanden hingegen mit derselben Methode einen dem Dotierungsgrade entsprechende Cu¹⁺ Konzentration. Bei Dotierung wurde dabei

$$d = x + 2 \delta \quad (4.2.2.4)$$

angenommen. x bedeutet die Ce Konzentration, δ den Sauerstoffdefizit und d stellt den Dotierungsgrad dar. Der Sauerstoffdefizit δ soll nach Oyanagi /131/ jedoch aufgrund von Schwierigkeiten in der chemischen Analyse wesentlich kleiner als normalerweise bestimmt sein. Man beachte jedoch bezüglich des Auswerteverfahrens die Ausführungen in Anhang C, welche die eingeschränkten Auswertemöglichkeiten der Cu2p_{3/2} XPS Spektren aufzeigen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Fukuda et al. /132/ gefunden (Abb. 4.2.2.6). Im Gegensatz zu Ishii et al. ist keine lineare Abhängigkeit der Linienintensitäten zwischen Satelliten (3d⁹) und Hauptabsorptionslinie (3d¹⁰L) zu beobachten. Es wurde jedoch eine mit der Ce Konzentration stetige Abnahme der Lochkonzentration ermittelt. Zusätzlich verschiebt sich die Hauptabsorptionslinie zu niedrigeren Energien hin, was zusätzlich als ein Anzeichen sich bildenden Cu¹⁺ aufgefaßt wird (siehe auch Anhang C). Vergleicht man direkt Abb. 4.2.2.5 und 4.2.2.6, ist zu erkennen, daß die ermittelten Intensitätsverhältnisse I_s/I_m zwischen Satellit und Hauptlinie in ihren Absolutwerten nicht übereinstimmen. Dies kann ein Hinweis auf die Schwierigkeiten, die im Auswerteverfahren von Cu2p XPS Spektren liegen sein. Natürlich ist auch ein Einfluß etwaiger Oberflächenkontamination gegeben. Mittels derselben spektroskopischen Methode war es auch Grassmann et al. /104, 133/ möglich einen Nachweis dafür zu erbringen, daß sich Cu¹⁺ bei Dotierung mit Ce oder F bildet. Zur Auswertung der Daten wurde in /133/ ein Rumpfloch-Elektron Wechselwirkungsparameter Q von 9 eV benutzt. Dieser war von Ghijsen et al. /100/ abgeschätzt worden. Es sollte jedoch erwähnt werden, daß Fujimori et al. /124/ keine stetige Abnahme von I_s/I_m mit der Ce Dotierung nachweisen konnten. Die Autoren schlossen daraus, daß sich kein Cu¹⁺ bildet und das Elektron wohl keinen Cu3d Charakter besitzt. Eine solche Diskrepanz zu den meisten anderen Veröffentlichungen über die Ladungsänderung des Cu bei n-Dotierung könnte unter Umständen mit einer kontaminierten Oberfläche zusammenhängen oder auch mit inhomogen dotierten Proben. Erstaunlicherweise fällt

die der reduzierten Probe zugehörige Messung jedoch in den Bereich des erwarteten Intensitätsverhältnis I_s/I_m . Dies jedoch auch wieder im Gegensatz zu Ergebnissen anderer Gruppen, die eine Reduktion von I_s/I_m unter das rein durch Ce oder Th Dotierung zu erwartende beobachten.

Ähnliche Ergebnisse wie die unsrigen, allerdings mittels $Cu2p_{3/2}$ XAS, erzielten Tolentino et al. /135/ (Abb. 4.2.2.7). Sie konnten zeigen, daß bei Ce-Dotierung von 15 % die Intensität der $Cu2p_{3/2}$ Absorptionslinie auf etwa 80 ± 4 % derjenigen der undotierten Probe Nd_2CuO_4 zurückging. Zusätzlich waren die Autoren in der Lage auf der höherenergetischen Seite der Absorptionslinie eine gegenüber der undotierten Substanz leicht erhöhte Absorptionsintensität in der mit Ce dotierten festzustellen. Jedoch fiel diese Erhöhung nicht so stark wie in unseren Experimenten aus. Diese Diskrepanz läßt sich nicht eindeutig aufklären. Die auch von uns gefundene Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien hin ist in den Ergebnissen von Tolentino et al. deutlich erkennbar, findet jedoch ebenso wie die bei Ce Dotierung leicht erhöhte Intensität ab ~ 933.2 eV keine Erwähnung. Strebel et al. /111/ führten ebenfalls $Cu2p_{3/2}$ Absorptionsmessungen mittels XAS durch. Die Autoren erwähnen keine Intensitätsreduktion der Absorptionslinie bei Ce-Dotierung, sondern weisen darauf hin, daß bei der reduzierten Probe eine zusätzliche Anregung bei etwa 934 eV, ähnlich wie in $YBa_2Cu_3O_{6.05}$ auftritt. Diese Struktur wird als kennzeichnend für die Bildung von Cu^{1+} angesehen. Dabei wird aber außer acht gelassen, daß es in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ zwei unterschiedliche Cu Plätze gibt, nicht aber in den n-dotierten Supraleitern. Man kann vermuten, daß die Struktur bei ~ 934 eV nicht intrinsischen Charakter besitzt, sondern unter Umständen auf eine Kontamination der Probe, eventuell mit Cu_2O zurückzuführen ist.

Die Bildung von einwertigem Cu bei Ce, Th oder F Dotierung wurde von Tranquada et al. /136/ und Kosugi et al. /137/ anhand der $Cu1s$ XAS Absorptionskante nachgewiesen. Dabei vergleichen die Autoren die spektrale Veränderung der Kantenform bei Dotierung mit der $Cu1s$ Kante von Cu_2O . Durch das Auftreten von für Cu^{1+} "charakteristischen" Anregungen, sowie die Reduktion eines für Cu^{2+} "charakteristischen" schlossen beide Autorengruppen auf lokale Cu^{1+} ($3d^{10}$) Konfigurationen. Diese Interpretation ist jedoch nicht unumstritten. Alp et al. /138/ vermuten, daß die eingebrachten Elektronen keine lokale $Cu3d^{10}$ Konfiguration erzeugen, sondern gleichmäßig über alle Cu Atome verteilt sind, und somit ein bandähnliches Verhalten an den Tag legen. Begründet wird diese Aussage durch die Unmöglichkeit das in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ erhaltene Spektrum durch eine gewichtete Aufsummation von $Cu1s$ Kanten des Nd_2CuO_4 und das Cu_2O zu

erhalten, da bei wachsender Ce Dotierung die Cu1s Absorptionskanten zu niedrigeren Energien hin verschieben. Diese Verschiebung wird als Folge einer Reduktion der effektiven Cu Ladung auf allen Cu Atomen interpretiert. Weiter wird erwähnt, daß eine Cu^{1+} Konfiguration in Oxiden bisher nur in einer linearen Koordination beobachtet wurde.

Ein weiterer Hinweis auf den Charakter der durch Ce in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-8}$ eingebrachten Ladungsträger liefern Fukuda et al. /132/. Mittels Valenzband-photoemissionsmessungen waren sie in der Lage neben der Existenz einer Fermikante ab $x = 0.15$, gleich ob eine reduzierte Probe vorlag oder nicht, den Charakter der Ladungsträger als Cu3d-artig zu bestimmen. Die Autoren verwendeten dazu Al K_{α} -Strahlung ($\hbar\omega = 1486.6 \text{ eV}$), für die der Wirkungsquerschnitt der Photoemission für Cu3d Zustände etwa um den Faktor 30 größer ist als der für O2p Zustände /139/. Ein analoges Ergebnis erzielten Sakisaka et al. /140/. Durch resonante Photoemission war es den Autoren möglich zu zeigen, daß nicht nur keine O2p sondern auch kaum Cu4s Zustände an der Fermikante beobachtbar sind (Abb. 4.2.2.8). Die Übereinstimmung der gemessenen Daten mit auf atomarer Basis berechneten /141/ ist sehr gut. Erstaunlicherweise betrieben die Autoren keine resonante Photoemission bei einer Photonenenergie von $E_{\text{ph}} \approx 74 \text{ eV}$, was üblicherweise verwendet wird, um Cu3d Zustandsdichte resonant zu verstärken. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen Hwu et al. /142/ ebenfalls durch

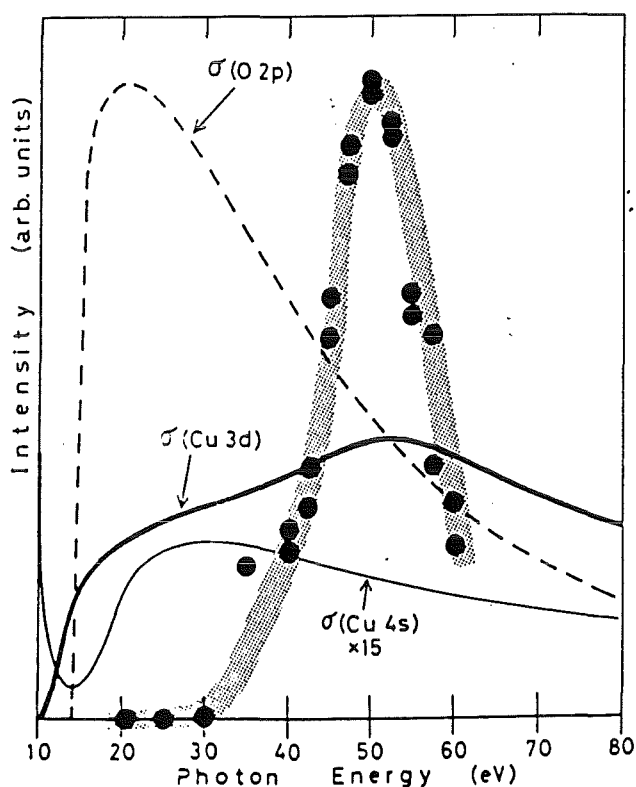


Abb. 4.2.2.8:

- (a): $h\nu$ Abhängigkeit
der Emissionsspektren von
 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ an der Fermikante.
(b): Totaler Wirkungsquerschnitt σ von
verschiedenen Atomorbitalen in
Abhängigkeit von der
Photonenenergie $h\nu$ verglichen mit
den experimentellen Daten (●)
/140/.

resonante Photoemission ($E_{ph} = 74 \text{ eV}$), jedoch in der Constant Initial State (CIS) Technik. Dabei wird eine bestimmte Anregung bei einer festen Energie aus dem Valenzbandspektrum ausgewählt und ihr Intensitätsverhalten in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahlten Photonen aufgezeichnet. Bei Auswertung der erhaltenen Spektren zeigt sich ein Anwachsen der Cu^{1+} Konzentration mit der Ce Dotierung. Eine quantitative Auswertung erweist sich jedoch aus Normierungsgründen, sowie Schwierigkeiten beim Untergrundabzug als mit einer großen Ungenauigkeit behaftet. Die Tendenz der erhaltenen Werte weist jedoch auf einen höheren Anteil einwertigen Kupfers in den reduzierten gegenüber den unreduzierten Proben hin.

4.2.3 Der Einfluß des Dotierungsgrades

In Abb. 4.1.1.4 wird eine Erhöhung der Vorkantenintensität auf der höherenergetischen Seite beobachtet, sofern mit Ce dotiert wird. Wie die Ergebnisse von Abb. 4.1.1.3 zeigen, ist der Intensitätsgewinn auf der höherenergetischen Seite der Vorkantenstruktur bei Th Dotierung nicht zu beobachten. Es war uns im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht möglich eine erneute Intensitätsverminderung bei reduzierten Proben zu verifizieren. Die Meßergebnisse weisen darauf hin, daß die Ursache für den Intensitätszuwachs in der Vorkantenanregung an der sauerstoffartigen Beimischung zu den Ce4f oder 5d Zuständen liegt, die natürlich aufgrund der Dotierung mit Ce Atomen auftreten. Ein klarer Hinweis, daß diese Zustände mit den Ce Atomen verknüpft sind liefert die Abb. 4.1.1.4, in der die Vorkantenstruktur in Abhängigkeit von der Ce-Dotierung x aufgetragen ist. Klar ersichtlich ist das Anwachsen der Intensität

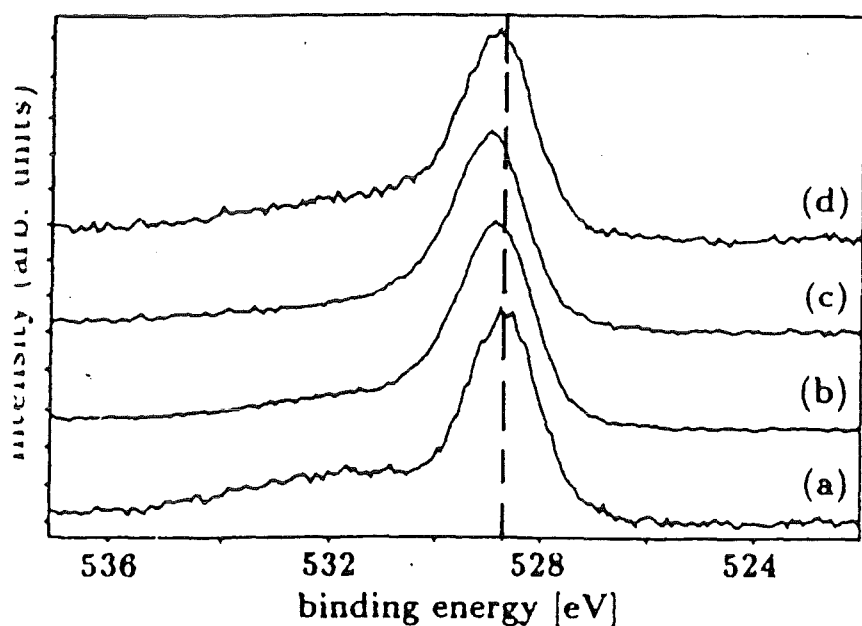


Abb. 4.2.3.1:
O 1s XPS Spektren von
 (a) Nd_2CuO_4 ,
 (b) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$,
 (c) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$
 und (d) $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ /121/.
 Die Spektren geben die Bin-
 dungsenergie der Sauerstoffa-
 tome an.

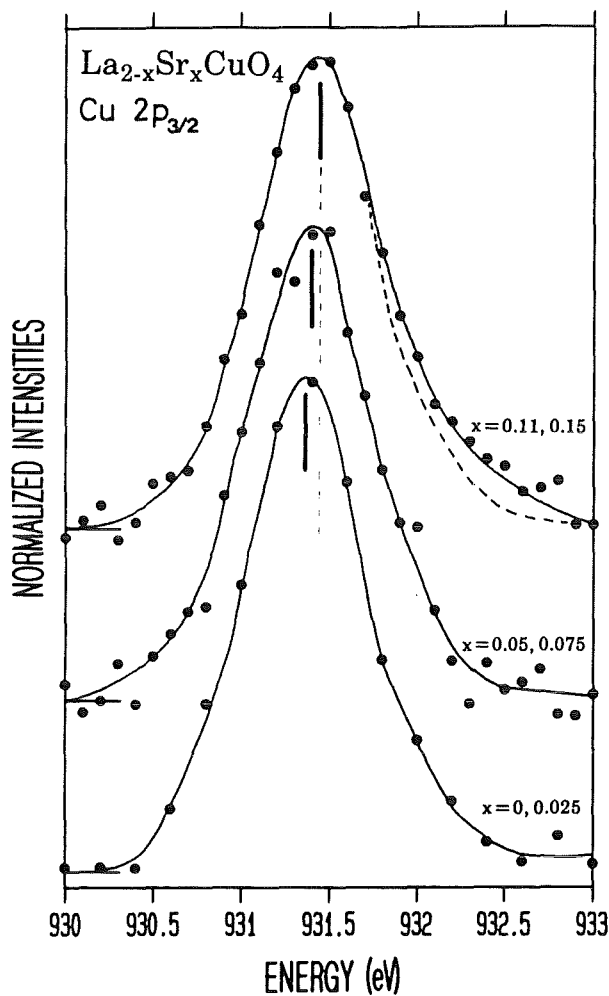


Abb. 4.2.3.2:
EELS Messungen der Cu2p_{3/2} Absorptionskante von polykristallinem La_{2-x}Sr_xCuO₄ (x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.11 und 0.15) /60/. Aus Gründen der Statistik wurden jeweils zwei Spektren mit unterschiedlicher Dotierung addiert.

auf der höherenergetischen Seite der Vorkante mit der Ce Konzentration x . Szotek et al. /36/ haben im Rahmen ihrer Bandstrukturrechnungen für das System $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ auch partielle Zustandsdichten angegeben. In Abb. 1.6.2(c) zeigt sich, daß in der partiellen Zustandsdichte für Sauerstoff nahe den Ce Atomen ca. 1eV oberhalb der Fermikante Zustandsdichte auftritt. Dagegen findet sich eine solche Struktur innerhalb der Nd_2O_2 Ebene im undotierten System nicht. Nach /36/ sind dies sauerstoffartige Beimischungen zu Ce5d Zuständen. Es ist jedoch nicht ganz klar, warum die Ce5d artige Zustandsdichte energetisch so schmal sein soll. Dies könnte hier insofern der Fall sein, daß die sehr verdünnt auftretenden Ce Ionen wegen ihres großen Abstandes voneinander nur zur Ausbildung eines sehr schmalen 5d artigen Bandes fähig sind. Eine weitere Interpretation wäre die Beimischung, von O2p zu Ce4f Zuständen. Diese Vermutungen werden gestützt durch die Tatsache, daß bei der Untersuchung des O1s Absorptionsspektrums von CeO_2 sehr schmale Anregungen bei etwa 530.2 eV sowie bei 532.8 eV gefunden wurden (Abb. 6.1.2 unten). Mögliche Erklärungsversuche der Doppelstruktur und Vergleiche mit anderen

Seltenerdoxidenspektren werden in Abschnitt 6, sowie auf mehr theoretischer Basis in Anhang A gegeben. Wir nehmen jedoch an, daß diese Strukturen durch Übergänge von O1s Zuständen in die den Ce4f und 5d Zuständen beigemischten O2p Zuständen verursacht werden. Theoretische Rechnungen bestätigen eine entsprechende energetische Lage der Ce4f Zustände knapp oberhalb des hauptsächlich sauerstoffartigen Valenzbandes und einer entsprechenden Hybridisierung der Ce4f und O2p Zustände /143-148/. Es wäre nun möglich, da der Vergleich der Ce3d_{5/2} Absorptionskanten in R_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} und in CeO₂ die "Vierwertigkeit" der Ce Ionen unterstreichen (siehe Absch. 7), daß die elektronische Struktur im Bereich der Ce4f Energien in beiden Substanzen sehr ähnlich sind und somit auch die O1s Spektren von CeO₂ und der R_{2-x}Ce_xO₂ Ebene in diesem Energiebereich ähnliche Gestalt besitzen.

Unterstrichen wird diese Annahme durch die Anwendbarkeit des Anderson Impurity Formalismus /149/, bei dem von einer einzigen Störstelle innerhalb einer Ligandenmatrix ausgegangen wird. Da dieses Modell in CeO₂ einen gewissen Erfolg in der Vorhersage von Spektren verschiedenster Art (XPS, UPS, XES und XAS bzw. EELS) erzielt, ist anzunehmen, daß der Abstand der Ce-Ionen innerhalb des Kristalls nicht von zu großer Bedeutung ist. Dadurch könnte auch eine unregelmäßige Anordnung der Ce-Ionen, wie dies in R_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} der Fall ist, zu mit CeO₂ vergleichbaren Spektren führen. Es soll jedoch erwähnt werden, daß die theoretischen Modelle ohne Hinzunahme der Ce 5d Zustände die Spektren nicht korrekt zu reproduzieren vermögen. Weiter ist nicht ganz einsichtig, warum nicht noch zusätzlich eine zweite Anregung 2-3eV oberhalb der ersten in Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} zu beobachten ist.

Abb. 4.1.1.3 zeigt repräsentativ die O1s Absorptionskanten von Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄(a), Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}(b), Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-δ}(c) und Nd₂CuO₄(d) übereinander aufgetragen. Erkennbar ist die Verschiebung der Absorptionskanten der mit x = 0.15 Ce oder Th dotierten Proben um $\Delta E \approx 0.1 - 0.15$ eV. Repräsentativ bedeutet hierbei, daß Kurve (d) für alle untersuchten Proben mit x < 0.15 steht, die drei anderen für alle mit x ≥ 0.15. Abb. 4.1.1.5 zeigt die Lage der Absorptionskanten in Abhängigkeit von der Dotierung, wie sie aus Abb. 4.1.1.4 folgt. Es scheint eine Unstetigkeit bei x=0.15. aufzutreten Die Cu2p_{3/2} Hauptabsorptionslinie der Systeme R_{2-x}M_xCuO_{4-δ} (R = Nd, Sm; M = Ce, Th) erfährt ab x = 0.15 ebenfalls eine Verschiebung um ~ 0.2 eV zu höheren Energien hin (Abb. 4.1.2.2). Da dieser Effekt nicht stetig in x, sondern wie im Falle der O1s Kanten diskontinuierlich erfolgt (Abb. 4.1.2.3), liegt die Annahme nahe, daß für beide Verschiebungen dieselbe Ursache verantwortlich zeichnet.

Die Erklärung dieser Verschiebung ist bisher nicht ganz klar. Sie könnte unter Umständen mit dem bei $x \approx 0.12 - 0.13$ auftretenden Metall-Isolator Übergang /14/ korreliert sein. Möglich wäre die Reduktion der Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung durch nun frei bewegliche Ladungsträger (Elektronen). Unterstützt wird diese These durch das plötzliche Auftreten der Verschiebung mit der Dotierung, da im Gegensatz hierzu beispielsweise die Gitterkonstante in a Richtung (d.h. der Cu-O-Abstand) sich stetig mit der Dotierung ändert (Abb. 1.3.12). Erklärungsversuche durch einen etwaigen Einfluß von Madelungpotentialen durch die eindotierten Ionen oder die Verschiebung von Endzuständen scheinen recht unwahrscheinlich, da man in beiden Fällen eher mit stetigen Effekten zu rechnen hat.

Bei genauer Auswertung von Abb. 4.1.1.3 zeigt sich, daß auch die unreduzierte Probe $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ eine Verschiebung in der O1s Absorptionskante aufweist. Legt man die zuvor genannte Interpretation der Verschiebung durch die Abschirmung beweglicher Ladungsträger zugrunde, kommt man nicht umhin auch der unreduzierten Probe metallische Eigenschaften zuzuschreiben. Dieses metallische Verhalten ließ sich bereits mit optischen Mitteln /96/, als auch mit Photoemissionsmessungen nachweisen /132/. In /96/ wurde ein Drude-ähnliches Verhalten beobachtet, und ab ca. $x = 0.15$ ließ sich bei der in /132/ durchgeführten Valenzbandphotoemission eine Fermikante nachweisen.

Strebel et al. /111/ erhielten für die O1s Absorptionskante ähnliche Ergebnisse wie wir. Ihre Resultate sind in Abb. 4.2.1.10 als Einfügung dargestellt. Beobachtet wird hierbei, wie schon in Abb. 4.1.1.4 dargestellt, eine Erhöhung der Absorptionsintensität auf der höherenergetischen Seite der Vorkantenstruktur mit dem Dotierungsgrad x . Weiter finden Strebel et al. eine Abnahme der Anregungsintensität bei Reduktion. Die Autoren weisen diese Veränderungen jedoch intrinsischen Eigenschaften der CuO_2 -Ebene zu. Wie jedoch in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist diese Interpretation der Ergebnisse nicht korrekt, da nur die Beimischung von Ce Zuständen für die Erhöhung der Intensität auf der höherenergetischen Seite der Vorkante im O1s Spektrum verantwortlich ist. Auch waren wir nicht in der Lage einen ähnlichen Einfluß des Reduktionsschrittes auf die spektrale Gestalt des O1s Spektrums zu finden.

Unklarheit besteht weiter in der Lage des O1s Niveaus. Manche Autoren finden eine konstante Lage der O1s Bindungsenergie /113 /, andere stellen eine Verschiebung der O1s XPS Kante mit der Ce Dotierung zu höheren Bindungsenergien hin fest /130/. Jedoch nur in der Größenordnung von etwa 0.4 eV für

$x = 0.15$, wobei die Reduktion nur einen geringen Effekt besitzt. Ein Beispiel von verschobenen O1s XPS Kanten ist in Abb. 4.2.3.1 dargestellt. Eine planmäßige Untersuchung bezüglich der O1s Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Dotierung x existiert zur Zeit noch nicht, würde jedoch Aufschluß darüber geben, ob die beobachtete Verschiebung der O1s Bindungsenergie echt ist und ob sie stetig mit der Dotierung verläuft. Weiter wäre interessant zu wissen, ob die Art der Dotierungsatome (Ce, Th oder F) einen Einfluß auf eine etwaige Verschiebung haben. Falls diese Verschiebung nicht stetig erfolgt, könnte dies ein weiterer Hinweis auf den Metall-Isolator Übergang sein. Berücksichtigen sollte man dabei jedoch, daß die O1s XPS Linie nicht durch Sauerstoff in einer einzigen Umgebung erzeugt wird, sondern daß es zwei unterschiedliche Sauerstoffplätze gibt, deren O1s Bindungsenergien wohl unterscheidbar sein könnten. Es wäre daher von Vorteil Untersuchungen der O1s Bindungsenergie an den von Smith et al. /150/ und Takano et al. /151/ hergestellten $(\text{Nd,Sr})\text{CuO}_2$ und $(\text{Ba,Sr})\text{CuO}_2$ Hochtemperatursupraleitern durchzuführen, da es hierbei keine Schwierigkeiten mit verschiedenen Sauerstoffplätzen gibt. Desgleichen böten diese Substanzen die Möglichkeit direkt innerhalb derselben Kristallstruktur zwischen p-Dotierung ($(\text{Ba, Sr})\text{CuO}_2$) und n-Dotierung ($(\text{Nd, Sr})\text{CuO}_2$) mittels der O1s Absorptionskante zu unterscheiden. Dies würde interessante Aspekte bezüglich der elektronischen Struktur von CuO_2 Ebenen eröffnen. Als Beispiel für eine O1s Absorptionsmessung an einer solchen Substanz ($\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$) sei auf das zweite Spektrum von oben in Abb. 4.1.1.2 verwiesen. Dabei wird die erste Anregung bei ~ 529 eV einem Übergang vom O1s Zustand in das obere Hubbardband zugeordnet. Erwartet wird im Fall von n-Dotierung ($(\text{Nd, Sr})\text{CuO}_2$) wohl wie in $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ keine starke Änderung in der Gestalt des Spektrums. Ganz im Gegensatz zum p-dotierten Fall ($(\text{Ba, Sr})\text{CuO}_2$), wo eine Reduktion der Intensität bei ~ 529 eV zugunsten einer neuen Anregung ca. 1.5 - 2 eV tiefer auftreten sollte. Ferner ist nach unterschiedlichen bereits erwähnten theoretischen Rechnungen eine Verschiebung der Anregung ins obere Hubbardband zu höheren Energien hin zu erwarten /63-64a, 108/. Diese grundsätzlich unterschiedliche Entwicklung der O1s Absorptionskanten bei n- und p-Dotierung würde eine eindeutige Beantwortung der Frage gestatten, welche der $(\text{Sr, M})\text{CuO}_2$ ($\text{M} = \text{Ba, Nd}$) Proben elektronen-, welche lochdotiert sind.

Ein Vergleich mit $\text{Cu}2p_{3/2}$ Kanten p-dotierter Substanzen (Abb. 4.2.3.2) zeigt im Falle des $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit wachsendem Dotierungsgrad x ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Energien hin. Diese Verschiebung besitzt jedoch stetigen Charakter und dürfte durch die zusätzliche Intensität auf der höherenergetischen Seite ($|\text{3d}^{10} \underline{\text{L}} >$ - Endzustand) bedingt sein. Es mag sein, daß

die Abschirmfähigkeit der beweglichen Ladungsträger (Löcher) in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ am Cu nicht so wirksam ist, da ihr Charakter als hauptsächlich O2p-artig angenommen wird. Dies ist im Gegensatz zu den n-dotierten Substanzen, bei denen die in die CuO_2 Ebene eingebrachten Elektronen einen großen Cu3d Charakter besitzen. In Y dotierten $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ hingegen sieht es wiederum so aus (Abb. 4.1.2.6), als sei die Verschiebung der Cu2p_{3/2} Kante diskontinuierlich wie in den n-dotierten Substanzen. Da $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ bis $x \approx 0.58$ nicht isolierend ist, scheint die Beobachtung noch verträglich mit der Interpretation des Metall-Isolator Übergangs als Ursache. Jedoch wären zur Stützung dieser These weitere Messungen für verschiedene Dotierungsgrade x nötig.

4.2.4 Die Symmetrie der unbesetzten Zustände

Bei der Diskussion der O1s Einkristallspektren von Nd_2CuO_4 ist zunächst festzustellen, daß, wie Abb. 4.1.1.7 zeigt, die das Leitungselektronenband kennzeichnende Anregung (Vorkante) in der CuO_2 Ebene polarisiert ist. Das bedeutet, daß nur O2p_{x,y} Orbitale an der Bindung zu den Cu3d Orbitalen beteiligt sind. Es läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob es sich dabei um reine σ -, oder auch um π -Bindungen in den Ebenen handelt (siehe Abb. 4.2.5.1). Jedoch folgt aus Symmetrieüberlegungen, daß O2p _{σ} -orbitale nur mit Cu3d_{x²-y²} oder Cu3d_{3z²-r²}-Orbitalen zu hybridisieren vermögen, wohingegen O2p _{π} -Orbitale mit dem Cu3d_{xy} Orbital eine nichtverschobene Hybridisierung eingehen können. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß die nicht in der Ebene liegenden O2p _{π} Orbitale nur mit Cu3d_{yz} und Cu3d_{xz} eine Bindung ausbilden können /152/.

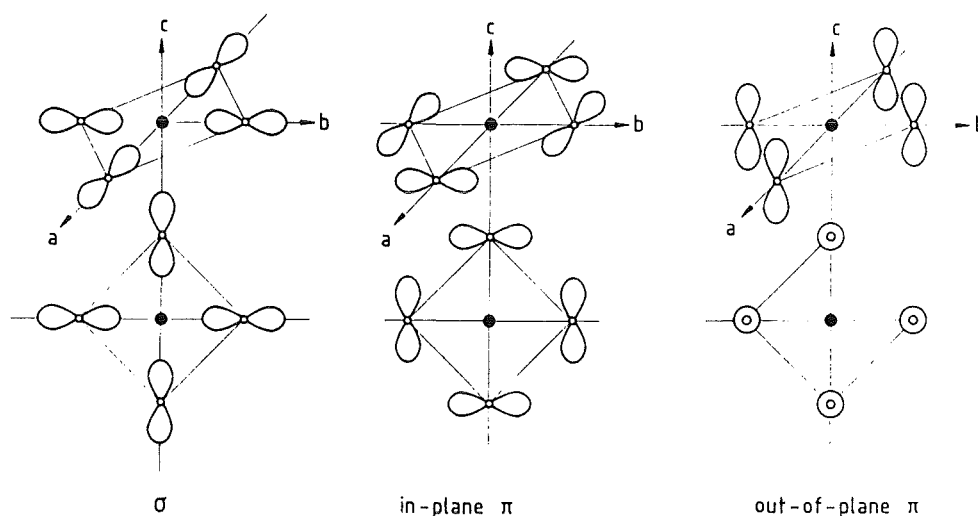


Abb. 4.2.4.1 Die im CuO_2 Netzwerk auftretenden O Orbitale. Obere Zeile: perspektivisch. Untere Zeile: Aufsicht.

Nimmt man nun jedoch an, daß aufgrund des durch die umgebenden Sauerstoffionen erzeugten Kristallfeldes das $3d_{x^2-y^2}$ Orbital energetisch für einen Lochzustand bevorzugt ist, so kann man annehmen, daß die beobachtete Anregung für einen Impulsübertrag $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ die $O2p_{\sigma}$ -artige Beimischung zum hauptsächlich aus $Cu3d_{x^2-y^2}$ Zuständen gebildeten oberen Hubbardbande ist. Aufgrund der Tatsache, daß es sich nicht um schmale Zustände, sondern um Bänder handelt kann weiter angenommen werden, daß unter Umständen das nächsthöhere $Cu3d_{3z^2-r^2}$ Orbital dem oberen Hubbardbande zusätzlich noch beigemischt ist. Jedoch ist aus dem oben Gesagten klar, daß damit nicht automatisch eine z -Komponente der $O1s \rightarrow O2p$ Anregung auftritt (dies folgt aus der unterschiedlichen Spiegelsymmetrie der auftretenden Orbitale). Das bedeutet, daß die für die elektronische Struktur der CuO_2 Ebene relevanten Sauerstofforbitale in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ $O2p_x$ und $O2p_y$ sind.

Durch Strahlaflösungseffekte, sowie eine Probenmißorientierung (siehe Abschn. 3.2) bedingt, sind nicht die reinen (\mathbf{a}, \mathbf{b}) - bzw. \mathbf{c} -Richtungen in den $O1s$ und $Cu2p_{3/2}$ Spektren gemessen worden. Führt man eine Korrektur nach dem in /60/ vorgestellten Verfahren durch ergeben sich die in Abb. 4.1.1.8 für Nd_2CuO_4 (unten) und $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ (oben) dargestellten Resultate für die $O1s$ Spektren. Dabei ist klar zu erkennen, daß die Vorkante in \mathbf{c} -Richtung für $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ unter Berücksichtigung der experimentell gewonnenen Korrekturparameter nicht vollständig verschwindet. Dieses Ergebnis konnte auch durch neuere Messungen mittels XAS /153/ bestätigt werden. Nach den Ausführungen bezüglich der $O1s$ Spektren polykristalliner $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ Proben ist es verständlich, daß eine Anregung in \mathbf{c} -Richtung leicht oberhalb der Vorkantenstruktur auftreten sollte. Es erhebt sich nun jedoch die Frage, eine wie große Korrektur der EELS Spektren vorzunehmen ist. Auch die Untersuchung der $Cu2p_{3/2}$ -Kante von einkristallinem $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ hilft nicht viel weiter. Eine Korrektur der EELS-Daten, die bewirkt, daß die $Cu2p_{3/2}$ Anregung in \mathbf{c} -Richtung verschwindet, führt im $O1s$ Spektrum zu negativen Intensitäten im Vorkantenbereich, einem völlig absurden Ergebnis (Abb. 4.1.1.9). Dies läßt unter anderem die Schlußfolgerung zu, daß sofern die Cu Hauptlinie in \mathbf{c} -Richtung sehr klein werden sollte, wie beispielsweise in den p -dotierten Supraleitern, die Korrekturmethode für Einkristallspektren nicht alle Faktoren, welche Relevanz besitzen berücksichtigt und somit ein zu einfaches Modell zugrunde gelegt wird. Beispielsweise könnten die Strahlaflösungen bei verschiedenen Impulsüberträgen unterschiedlich sein. Weiter ist nicht gesagt, ob sie als isotrop anzunehmen sind. Auch scheint es mir möglich, daß durch den Schneideprozeß subtilere Störungen der Kristallstruktur auftreten könnten, wie die in Absch. 3

beschriebenen. Um den Einfluß des Schneideprozesses auf die Probenqualität näher zu analysieren, böte es sich an EELS Spektren von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Einkristallen mit entsprechenden XAS Spektren an denselben Proben zu vergleichen. Der Grund für diese Wahl, liegt in der Präparation der für EELS benutzten Filme, denn diese werden nicht geschnitten, sondern mittels eines Klebebandes abgelöst und dann auf ein Mikroskopiernetzchen gebracht. Dadurch reduziert sich der Unterschied der Spektren fast ausschließlich auf den Spektrometereinfluß.

Die energetische Verschiebung der Vorkanten in den Einkristallspektren mit $x = 0$ und $x = 0.15$, um etwa 0.1 eV zu höheren Energien (im Falle des $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$) hin, spricht neben dem Auftreten eines Leitungselektronenplasmons (Absch. 8) bei etwa 1 eV , sowie einer beobachteten Verschiebung der $\text{Cu}2p_{3/2}$ Anregung um ca. 0.15 eV für die Metallizität der einkristallinen Proben.

Bereits Erwähnung fand die 10%- ige Beimischung der $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ Zustandes zum $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ in Nd_2CuO_4 , wie es auch bereits zuvor in anderen, p- dotierten Hochtemperatursupraleitern /154/ gefunden wurde. Nicht klar jedoch ist, ob diese Beimischung aufgrund eines nicht ausreichenden Korrekturverfahrens auftritt oder eine Entsprechung in der realen elektronischen Struktur dieser Kuprate besitzt. Die Antwort auf diese Frage muß künftigen Messungen mittels XAS überlassen bleiben.

Bereits in Abb. 4.1.2.8 wurden die Ergebnisse für $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ vorgestellt. Ähnliche spektrale Gestalt der $\text{Cu}2p$ -Spektren in (a, b)- und c-Richtung findet sich auch in $\text{Nd}_{1.975}\text{Ce}_{0.025}\text{CuO}_{4-\delta}$ /153/. Um ein vollständiges Verschwinden der exzitonischen Linie mit Impulsübertrag q parallel zur c-Richtung durch eine Korrektur zu erreichen, muß eine ziemlich große, wohl zu große Verteilung der durch den Schneideprozeß erzeugten Kristallite angenommen werden, ganz zu schweigen von der bereits weiter oben erwähnten Tatsache einer negativen Vorkantenintensität im $\text{O}1s$ Spektrum.

Ein weiterer Faktor, der Beachtung verdient ist die sehr hohe Absorptionsintensität ab etwa 935.0 eV in Abb. 4.1.2.8. Bedingt durch die Gültigkeit der Dipolauswahlregel sind nur folgende Übergänge möglich:

$$2p \rightarrow 3d \quad (4.2.4.1)$$

$$2p \rightarrow 4s \quad (4.2.4.2)$$

Der zweite Anregungskanal besitzt wie bereits erwähnt einen wesentlich geringeren Wirkungsquerschnitt als der erste. Daraus muß man wohl schließen, daß in **c**-Richtung eine Anregung in $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ Zustände erfolgt. Erstaunlich jedoch ist, daß eine ähnlich hohe Absorptionsintensität auf der höherenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie in den XAS Spektren polykristalliner $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ Proben von Tolentio et al. /135/ nicht nachweisbar ist (Abb. 4.2.2.7). Betrachtet man Abb. 4.1.2.6, so ist zu erkennen, daß in der EELS Messung mit $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ab ca. 935 eV eine gegenüber der $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ -Messung erhöhte Intensität auftritt. Allerdings sollte man bemerken, daß in Abb. 4.1.2.8, wo die $\text{Cu}2p_{3/2}$ Absorptionskanten für verschieden starke Korrekturen dargestellt sind, dieser Unterschied zwischen der **(a, b)**- und **c**-Richtung nicht so klar in Erscheinung tritt. Auf atomarer Basis entsprechen, wie aus Tab. 2.7.1 ersichtlich, bei $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 25% der zu beobachtenden Intensität Übergängen in $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ Orbitalen und 75% in $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$. Demgegenüber sind im Falle von $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ keine Übergänge in $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ beigemischt. Dies hätte zur Folge, daß auch im $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ Spektrum $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ Zustände sichtbar sein müßten. Bei Vergleich der $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ mit den $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ Spektren scheint das nicht der Fall zu sein, da die höhere Intensität ab 935 eV ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$) keine Andeutung im $\mathbf{q} \parallel (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ Spektrum erfährt. Eine direkte Folgerung hieraus ist, daß Wechselwirkungen mit der Umgebung die Anwendbarkeit dieser atomaren Überlegungen verhindern. Somit scheint es unmöglich die bei 935 eV nachgewiesene Intensität im $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ Spektrum reinen $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ Zuständen zuzuweisen, da jene in dieser Symmetrie unter Umständen im Festkörper nicht existieren. Die Ursache dieser großen Absorptionsintensität in **c**-Richtung bleibt somit ungelöst und es muß zukünftigen Messungen und Rechnungen überlassen bleiben endgültige Klarheit zu schaffen.

5. O1s Kanten anderer untersuchter Hochtemperatursupra- leitersysteme

5.1 Ergebnisse

Bild 5.1.1 zeigt unsere O1s Kanten Messungen an den Proben $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 1.0$). Auffällig ist das rasche Verschwinden der Vorkante bei etwa ~ 528 eV mit der Y Dotierung. Obwohl unsere Statistik nicht besonders gut ist scheint es so zu sein, als verschiebt sich die Absorptionskante des Vorstruktur. Die Kante ab ca. 530 eV setzt sich größtenteils aus dem O2p Beimischungen zu Bi6p, Sr4d, Ca3d und bei Dotierung auch zu Y4d Zuständen zusammen. Die gegenüber der undotierten ($x = 0$) Verbindung bei ca. 534 eV auftretenden Strukturen sind nicht intrinsischer Natur, sondern rühren von Verunreinigungsphasen innerhalb der dotierten Substanzen her. Dies läßt sich dadurch begründen, daß die relative Höhe dieser Struktur gegenüber anderen Anregungen, etwa der bei ~ 536 eV auftretenden Hauptabsorptionslinie

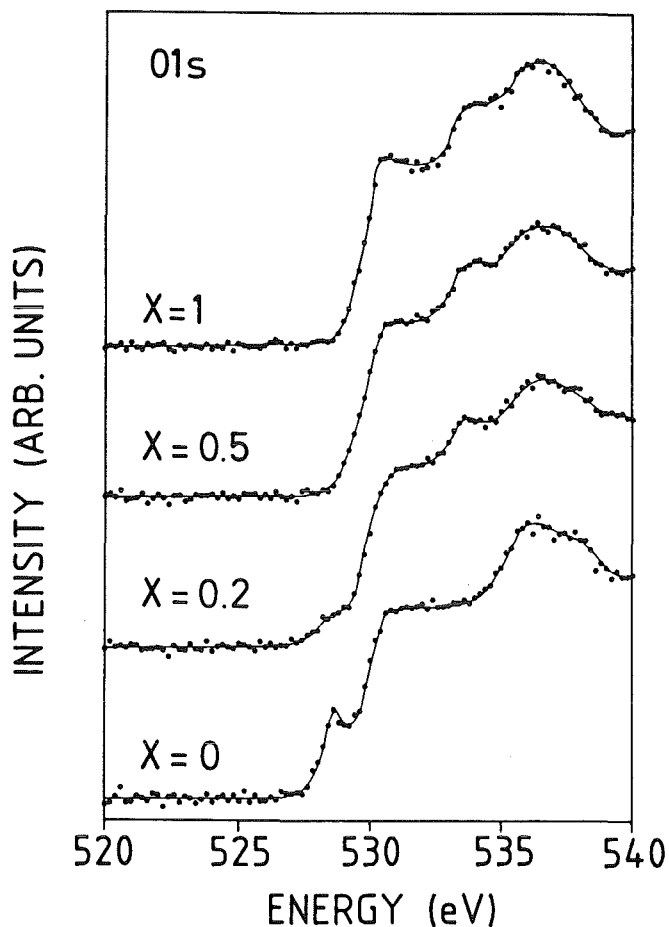


Abb. 5.1.1:
Die O1s EELS Spektren von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$
($x = 0, 0.2, 0.5$ und 1.0)/155/

in unterschiedlichen Proben verschieden ist. Korreliert mit der Höhe dieser "Verunreinigungsanregung" ist eine Veränderung im niederenergetischen Verlustspektrum und ein stark amorpher Untergrund im Braggpektrum. Es war jedoch nicht möglich die Art der Verunreinigung bzw. die Substanz oder Substanzen festzustellen. Alle O1s Absorptionskanten außer der mit $x = 1$ gekennzeichneten sind mit einer Auflösung von $\Delta E = 400$ meV gemessen worden, wohingegen die O1s Kante der volldotierten Probe aufgrund der schlechteren Qualität mit $\Delta E = 700$ meV gemessen werden mußte. Eine genaue Lagebestimmung des Fußpunktes der Absorptionskante in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$ deutet auf eine Verschiebung der letzteren um ca. 100 meV zu höheren Energien hin. Es sollte jedoch beachtet werden, daß die weniger gute Statistik diesen Schluß nicht ganz eindeutig zuläßt.

5.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit anderen Messungen

Durch die Tatsache, daß man keine eindeutige Verschiebung in der Absorptionskante der Vorkantenstruktur nachweisen kann, scheint die Interpretation des Dotiervorgangs als ein bloßes Auffüllen eines ansonsten starren Bandes mit durch Y eingebrachten Elektronen nicht gerechtfertigt, obwohl neuere Untersuchungen des Valenzbandphotoelektronenspektrums von Mante et al. /155/ eine Interpretation im Sinne eines starren Bandes zumindest im metallischen Bereich (ca. bis $x \sim 0.4 - 0.5$) nahelegen (Abb. 5.2.1) /106/. Dabei gehen die Autoren so vor, daß sie die Hauptvalenzbandanregung bei ca. 3.2 eV für $x = 0$, welche sich, da die Fermienergie bei Photoemissionsexperimenten apparatebedingt bei der selben Energie bleibt, bei Dotierung zu kleineren Bindungsenergien hin verschiebt, an einer festen Energie belassen, womit sich die Fermikante zu höheren Energien hin bewegt. Ab ca. $x = 0.5$ verschwindet die Fermikante in Übereinstimmung mit Leitfähigkeits- /156, 157/ und Magnetisierungsmessungen /158/. Es besteht natürlich die Frage, ob die Hauptemissionslinie bei ca. 3.2 eV tatsächlich auch bei Dotierung an der selben Energie bleibt und nicht vielleicht doch eine tatsächliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien hin auftritt. Wäre dies der Fall, so könnte man nicht von einer Verschiebung der Fermikante zu höheren Bindungsenergien hin mit der Y Dotierung reden. Es bleibt folglich theoretischen Modellen überlassen zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Erwähnung sollte noch die Tatsache besitzen, daß Matsuyama et al. /54/ die bei Mante und auch Fukuda et al. /159/ gefundene Verschiebung der Hauptemissionslinie nicht erwähnt haben, sie sich in ihren Messungen jedoch ebenso andeutet. Die Diskrepanz der EELS und UPS Ergebnisse wird noch verstärkt durch die Beobachtung, daß die O1s

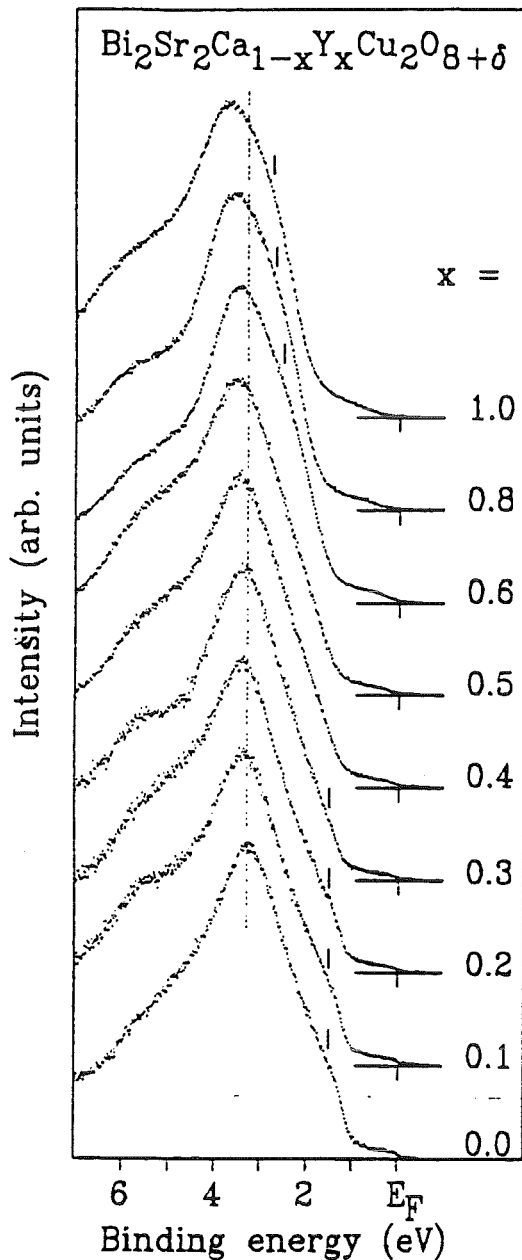


Abb. 5.2.1:
Die UPS Spektren von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$
($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ und
1.0)/155/.

Bindungsenergie mit x größer wird /160/. Dadurch sollte unter Annahme eines starren Bandbildes auch im O1s Absorptionsspektrum eine energetische Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Werten hin auftreten. Obwohl der von Itti et al. /160/ (Abb. 5.2.2) beobachtete Effekt nur ca. 0.5 eV zwischen $x = 0$ und $x = 1$ beträgt, sollte er klar zu beobachten sein. Auch falls die Verschiebung der Bindungsenergie durch die BiO oder SrO Bindungen zustandekommt, müsste dies zumindest zu einer Verschiebung der Hauptabsorptionskante (ab etwa 530 eV) führen. Diese Diskrepanz ist möglicherweise erklärbar durch die unterschiedlichen Endzustände, die es zu betrachten gilt. Im Falle der Photoemission liegt ein relativ zu den anderen O Atomen einfach ionisiertes vor. Bei guter O-O Hybridisierung (Metall) sollte es nun möglich sein ein zum Ausgleich des O1s

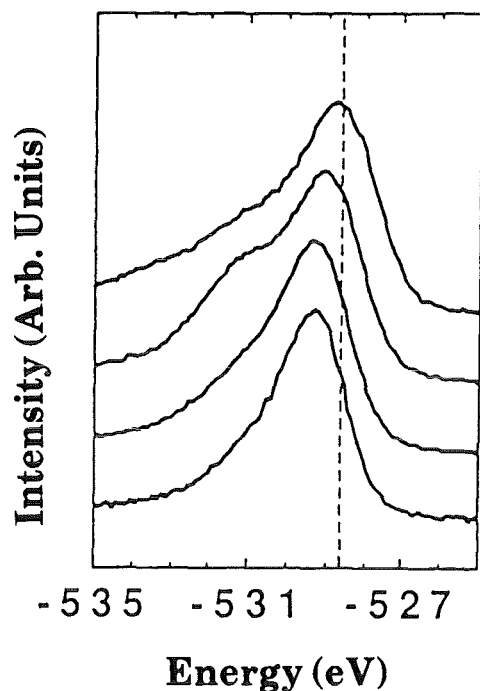


Abb. 5.2.2:
O1s XPS Rumpfspektren von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$
($x = 0, 0.5, 0.8$ und 1.0)/160/.

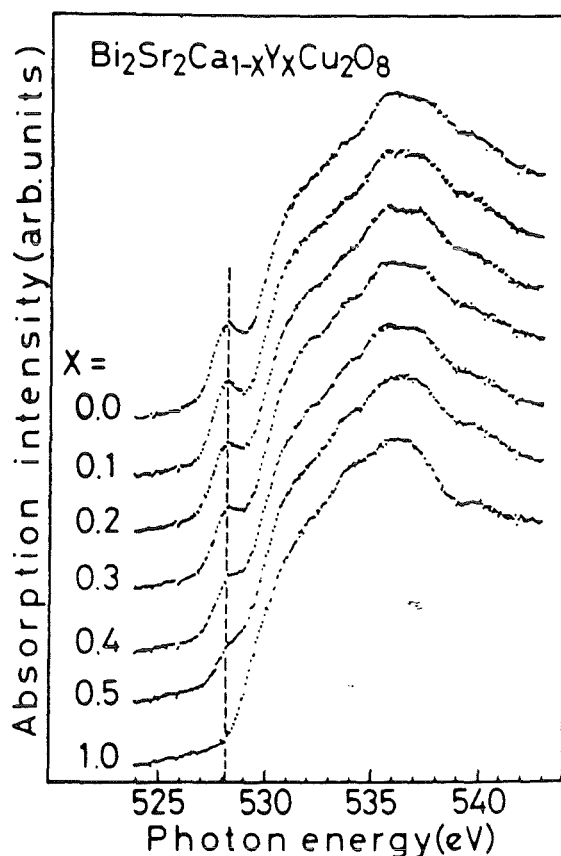


Abb. 5.2.3:
O1s XAS Spektren von
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$
($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ und 1.0)/54/.

Loch benötigtes Elektron von den umgebenden Sauerstoffatomen zu dem angeregten zu transferieren. Falls die Metallizität abnimmt könnte es sein, daß es auch $|2p^5\underline{1s}\rangle$ Zustände gibt (5 Elektronen in der 2p-Schale und ein Loch im 1s Niveau). Diese liegen natürlich energetisch höher als $|2p^6\underline{1s}\rangle$ Zustände. Diese Annahme

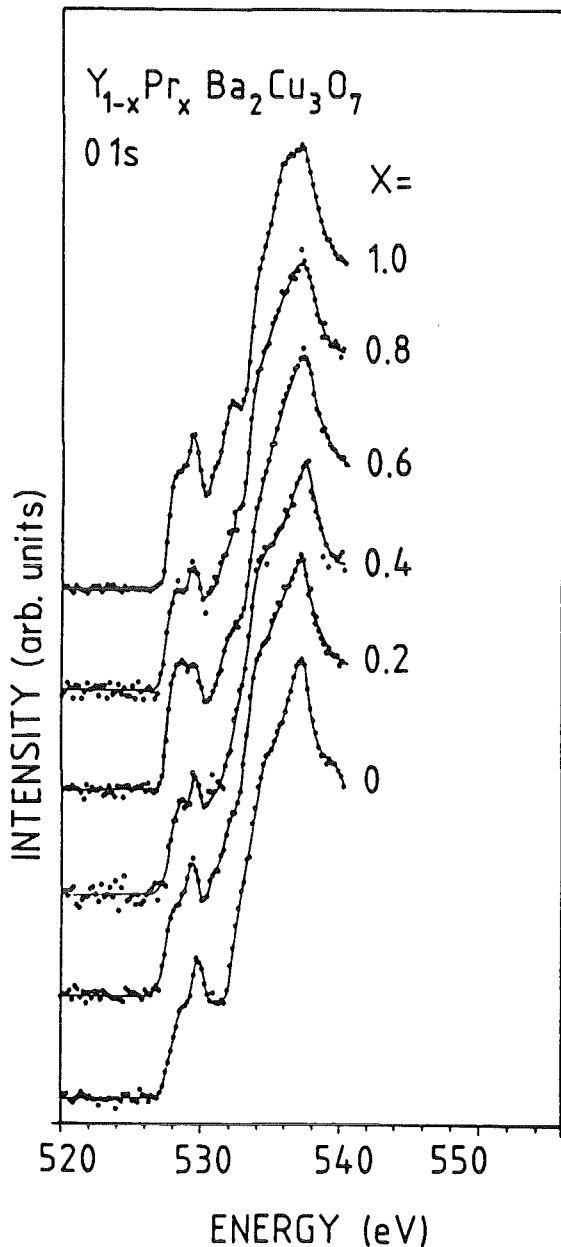


Abb. 5.2.4:
 O1s Absorptionskanten von
 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mit
 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ und 1.0 /171/.

könnte vielleicht auch erklären, warum eine stetige Zunahme der O1s Bindungsenergie mit der Dotierung x erfolgt. Im Falle einer O1s \rightarrow O2p Anregung bildet sich immer eine $2p^6\underline{1s}$ Konfiguration und folglich sollte mit der Dotierung x nicht eine Energieverschiebung, sondern nur eine Intensitätsabnahme erfolgen. Berücksichtigt bei dieser Überlegung ist jedoch noch nicht der etwaige Einfluß einer Verschiebung der Fermikante, da obiges Bild einen ziemlich lokalen Charakter, bis auf den abschirmenden Einfluß der Elektronen durch die Metallizität, besitzt. Matsuyama et al. /54/ finden in ihren XAS Messungen der O1s Absorptionskante mit unseren Spektren vergleichbare Ergebnisse, obwohl das Verschwinden der Vorkante mit dem Dotierungsgrad in unseren Spektren wesentlich rascher erfolgt (Abb. 5.2.3). Allerdings finden diese Autoren in ihren

UPS Spektren kein starres Bandverhalten. Es sollte jedoch erwähnt werden, daß der Cu-O Abstand in der CuO₂ Ebene bei Dotierung zunimmt /156/ und folglich nach /54/ für diese Sauerstoffatome die O1s Bindungsenergie abnehmen sollte. Dies könnte zumindest bei alleiniger Betrachtung der nicht verschiebenden Vorkante im O1s EELS Spektrum dazu führen, daß die in UPS beobachtete starre Bandverschiebung zumindest teilweise kompensiert wird.

Daß bei der Dotierung von Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ mit Y tatsächlich Elektronen in die CuO₂ Ebenen gebracht werden, haben Golden et al. /161/ und Shichi et al. /162/ mittels XPS Messungen der Cu2p_{3/2} Kante gezeigt. Dies bedeutet, daß die Lochzustände nicht nur, wie durch die O1s EELS Spektren gezeigt, Sauerstoffcharakter, sondern bedingt durch die Hybridisierung mit den Cu3d Zuständen auch Cu Charakter besitzen. Erstaunlicherweise zeigt die Auswertung der Cu2p_{3/2} XPS Spektren von Sichi et al. /162/ für die Proben mit x = 0.5 und 0.8 Y den verglichen mit der x = 0 Probe größeren Anteil von Cu²⁺. Dies wird durch das Vorhandensein von Cu³⁺ erklärt. Dadurch ist auch |3d⁹L> ein möglicher Endzustand, der im Bereich der Satellitenanregung (normalerweise |3d⁹>) liegt und somit dessen Intensität erhöht. Weiter existiert im Bereich der Cu²⁺ Hauptlinie ein |3d¹⁰L²> Endzustand, welcher dessen Intensität erhöht und zwar stärker als der |3d⁹L> Zustand die des Satelliten /163, 164/. Durch Einbringen von Elektronen wird nun der Cu³⁺ Anteil zuerst in Cu²⁺ umgewandelt (bis etwa x = 0.5) und erst dann Cu¹⁺ gebildet, was sich in der Tatsache niederschlägt, daß bei x = 1 das Intensitätsverhältnis von Satelliten zu Hauptanregung unter das von x = 0 gefallen ist. Ferner ist die Halbwertsbreite der Hauptlinie zurückgegangen. Dies kann als ein Zeichen der Bildung von Cu¹⁺ interpretiert werden. Ein ähnliches Ergebnis erhielten auch Golden et al. /161/, allerdings nur für x = 0 und x = 0.85. Dabei ist zu beachten, daß Cu³⁺ nicht unbedingt die Existenz eines 3d⁸ Zustandes voraussetzt. In /164/ und /165/ kommen die Autoren nur auf einen Anteil von ca. 3 % im Grundzustand. Der Hauptanteil der Cu³⁺-Linie soll durch ein lokales Singulett mit ¹A₁ Symmetrie verursacht sein. Dieses Singulett läßt sich unter Umständen mit dem von Zhang und Rice vorgeschlagenen /109/ identifizieren.

Interessant ist der Vergleich der O1s Absorptionsspektren von Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O₇ (Abb. 5.2.4) mit den obig diskutierten von Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O₈. Wie im letzteren System, so tritt auch bei entsprechender Pr Dotierung (x ≈ 0.6) ein Metall-Isolator Übergang in Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O₇ auf /166, 167/. Nimmt man wie im Falle der Bi Verbindung die Substitution eines Aⁿ⁺ durch ein B⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ Ion an, sollten die in O1s Absorptionsmessungen nach-

weisbaren Lochzustände vor der Hauptkante verschwinden. Ein Vergleich der O1s Spektren in Abb. 5.2.4 zeigt sofort, daß die Ursache für den Metall Isolatorübergang nicht im Auffüllen von hauptsächlich O2p artigen Lochzuständen liegt. Dies zeigen auch Pr3d /168/ und Pr4d XAS Messungen /169/ sowie resonante Photoemissionsmessungen der 4f Zustände des Pr /170/, die eine Dreiwertigkeit des Pr Ions nahelegen. In /171, 172/ wird vorgeschlagen, daß eine starke Hybridisierung der Pr4f Zustände mit den Lochzuständen in der CuO₂ Ebene eine Lokalisierung der letzteren zur Folge hat, so daß ab einem gewissen Dotierungsgrad ($x \approx 0.6$) ein Übergang in den isolierenden Zustand beobachtbar ist. Die leichten Schwankungen in der spektralen Gestalt der Vorkante beruhen auf etwas unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in den einzelnen Proben. Beispielsweise entspricht die Kurve mit $x = 0.6$ einem Sauerstoffgehalt von ca. 6.8, die anderen Kurven in etwa dem von 6.7. Diese Abschätzung folgt beispielsweise aus der Auswertung der O1s XAS Daten von Kuiper et al. /173/.

Dies zeigt deutlich, daß die Mechanismen, die zum Metall- Isolator Übergang in Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O₈ und Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O₇ führen unterschiedlicher Natur sind.

6. Die O1s Spektren der Seltenerdoxide

6.1 Ergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen der n-dotierten Supraleiter stellte sich unter anderem die Frage, in welchem Valenzzustand sich die auftretenden Ionen befinden. Um diese Frage zu beantworten, wurden Messungen an den Seltenerdionen 3d und 4d Absorptionskanten durchgeführt und mit denen ausgewählter Seltenerdoxide verglichen (Kapitel 7). Zusätzlich wurden O1s Absorptionsmessungen an den Systemen CeO_2 , BaCeO_3 , PrO_2 , Pr_6O_{11} , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 und Sm_2O_3 durchgeführt. Dabei stellten sich interessante und großteils ungeklärte Ergebnisse, besonders an den "vierwertigen" Verbindungen CeO_2 , BaCeO_3 und PrO_2 ein.

In Abb. 6.1.1 sind die O1s Kanten von Nd_2O_3 und Sm_2O_3 dargestellt. Außer einer ausgeprägten Absorptionskante bei etwa 531 eV und 531.2 eV treten in beiden Spektren zwei ausgeprägte Kanten bei 532.5 eV, sowie in Nd_2O_3 bei 537 eV und in Sm_2O_3 bei etwa 537.5 eV auf. Bemerkenswert ist das Fehlen einer Vorkantenstruktur in beiden Spektren. Dies steht im krassen Gegensatz zu den Ergebnissen der O1s Kanten von CeO_2 und BaCeO_3 sowie PrO_2 , Pr_6O_{11} und Pr_2O_3 , die in Abb. 6.1.2 und 6.1.3 dargestellt sind. Die O1s Absorptionskante von CeO_2 zeichnet sich durch eine ausgeprägte Doppelanregungsstruktur bei ca. 530 und 532.2 eV aus. Die volle Halbwertsbreite der beiden Anregungen beträgt etwa 1 - 1.2 eV, was mit einer Spektrometerauflösung von 400 meV eine reale Halbwertsbreite von etwa 0.6 eV - 0.8 eV ergibt. Zusätzlich tritt eine breitere (~ 2.8 eV) Anregung bei etwa 536 eV auf. Danach setzen bei ~ 541.5 eV die Übergänge in energetisch breitere Zustände ein. Ein sehr ähnliches Verhalten ist im O1s Spektrum des Perowskiten BaCeO_3 zu erkennen. Auch hierbei treten als erstes zwei verhältnismäßig scharf ausgeprägte Anregungen bei etwa 530.4 und 532.8 eV auf, d.h. etwa an der Stelle, bei der auch die intensiven Absorptionslinien im CeO_2 zu beobachten sind. Auch die Halbwertsbreiten der ersten Anregungen in beiden Substanzen stimmen mit etwa 1.2 eV überein. Die zweite Absorptionslinie im O1s Spektrum von BaCeO_3 scheint gegenüber der in CeO_2 verbreitert zu sein, jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß bereits Absorptionsstrukturen auf der höherenergetischen Seite auftreten, welche in CeO_2 entweder erst bei höheren Energien oder unter Umständen überhaupt nicht zu beobachten sind. Aus demselben Grunde ist ein direkter Vergleich des Verhältnisses der beiden Absorptionsintensitäten nicht sinnvoll. Bei etwa 537 eV

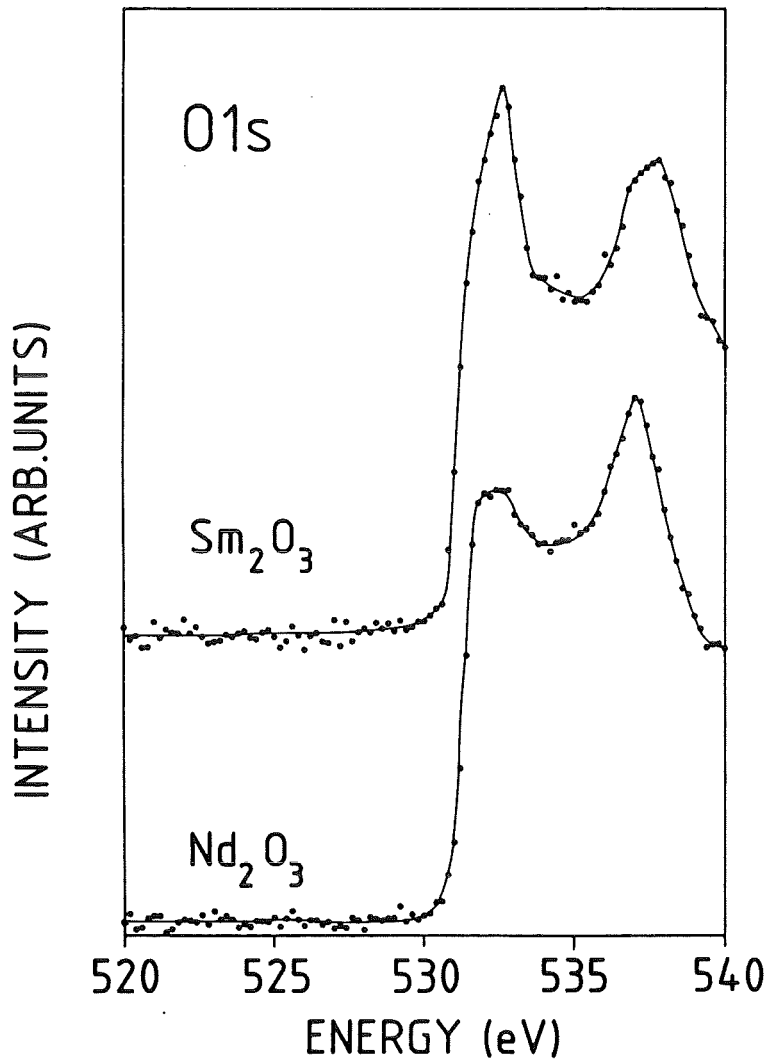


Abb. 6.1.1:
O1s Absorptionskanten von
 Sm_2O_3 und Nd_2O_3 .

beginnt eine dritte Absorptionlinie, welche wesentlich breiter (etwa 4.5 eV), als die zwei vorangehenden Anregungen ist. Danach setzt eine kontinuierliche und relativ glatte Absorptionsstruktur ein. Die Spektren der Pr-Verbindungen weisen im Falle von PrO_2 , dem Pendant zu CeO_2 , ebenfalls eine Doppellinienstruktur auf. Das Maximum der ersten liegt bei etwa 528.7 eV, das der zweiten bei etwa 532.7 eV. Die Halbwertsbreite der ersten Anregung kann auf 1.4 - 1.6 eV, also etwas breiter wie in CeO_2 , festgelegt werden. Die Halbwertsbreite der zweiten Linie ist aufgrund einer zusätzlich auftretenden Absorptionsstruktur nicht direkt ermittelbar. Aus diesem Grunde kann ebenfalls wie in BaCeO_3 kein relatives Intensitätsverhältnis der beiden Anregungslinien gewonnen werden. Bei ~ 537.4 eV tritt eine weitere breite Absorptionskante auf. Es handelt sich dabei um eine ähnliche Struktur wie in CeO_2 bei 536 eV. Betrachtet man die O1s Spektren von Pr_6O_{11} , einem Gemisch aus Pr_2O_3 und PrO_2 kann, sofern auf die dritte Anregung normiert wird, eine Abnahme, sowohl des ersten als auch in schwächerem Umfang der zweiten Absorptionskante beobachtet werden. Im

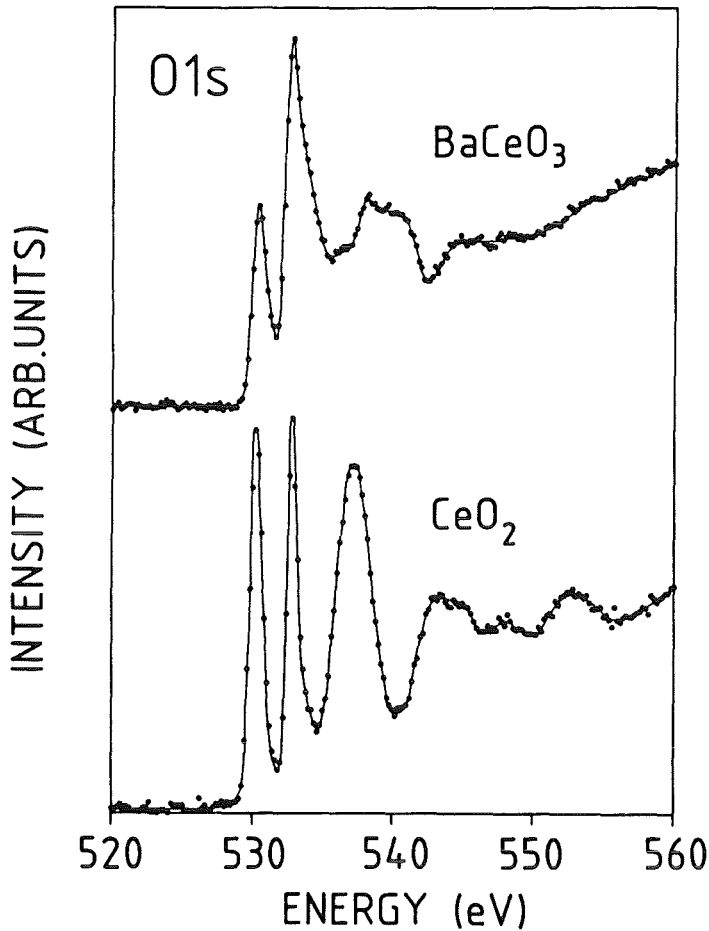


Abb. 6.1.2:
O1s Absorptionskanten von
BaCeO₃ und CeO₂.

Spektrum von Pr₂O₃ ist eine weitere Reduktion der ersten Anregung feststellbar. Weiter fällt eine Verschiebung der Absorptionskante der zweiten Anregung zu niedrigen Energien hin auf. Sie beträgt etwa 0.4 eV. Die Lage der ersten Absorptionsstruktur bleibt dagegen im Rahmen der Messgenauigkeit erhalten.

Um die Veränderung des O1s Absorptionsspektrums von CeO₂ bei Erhitzen der Probe im Ultrahochvakuum zu untersuchen, wurde zuerst ein O1s Spektrum der unbehandelten Probe aufgenommen. Das Ergebnis war identisch mit dem Spektrum von CeO₂ in Abb. 6.1.2. Danach wurde die Probe langsam auf 700°C erhitzt und etwa 14 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Allein durch die direkte Beobachtung mit dem bloßen Auge konnte bereits eine Veränderung festgestellt werden. CeO₂ besitzt eine gelbliche Färbung, wohingegen die ausgeheizte Probe eine deutliche Schwarzfärbung aufwies. In Abb. 6.1.4 sind die O1s Spektren von CeO₂ vor (unten) und nach (oben) dem Ausheizprozeß dargestellt. Eine deutliche Reduktion der ersten Anregung bei ~ 530 eV im Vergleich zur zweiten bei ca. 531.8 eV ist zu beobachten. Weiter verschiebt sich die Absorptionskante der zweiten Anregung zu niedrigeren Energien hin ($\Delta E \sim 0.3$ eV). Das im Spektrum des unreduzierten CeO₂ ausgeprägt bei

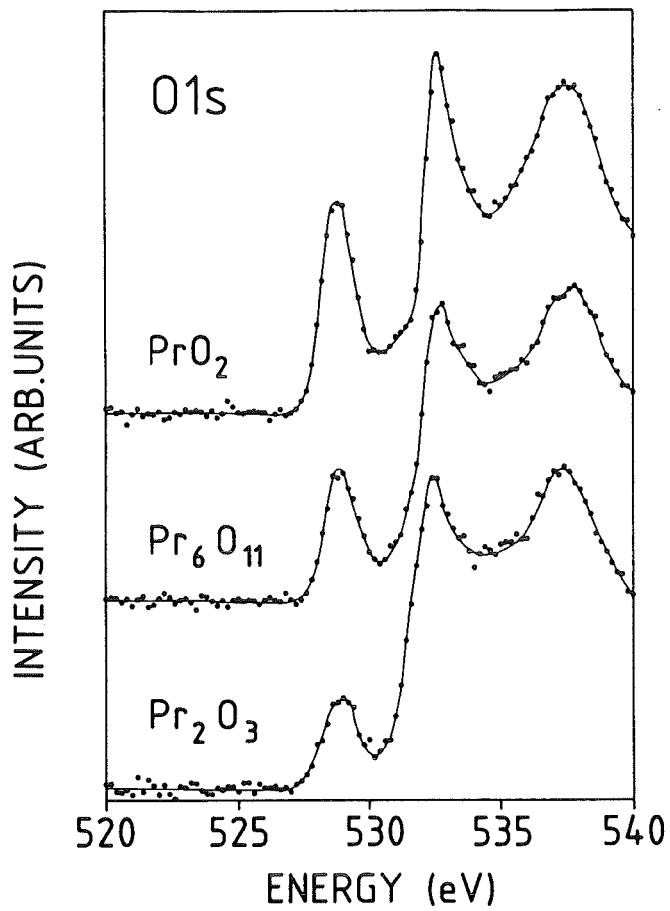


Abb. 6.1.3:
O 1s Absorptionskanten von
 PrO_2 , Pr_6O_{11} und Pr_2O_3 .

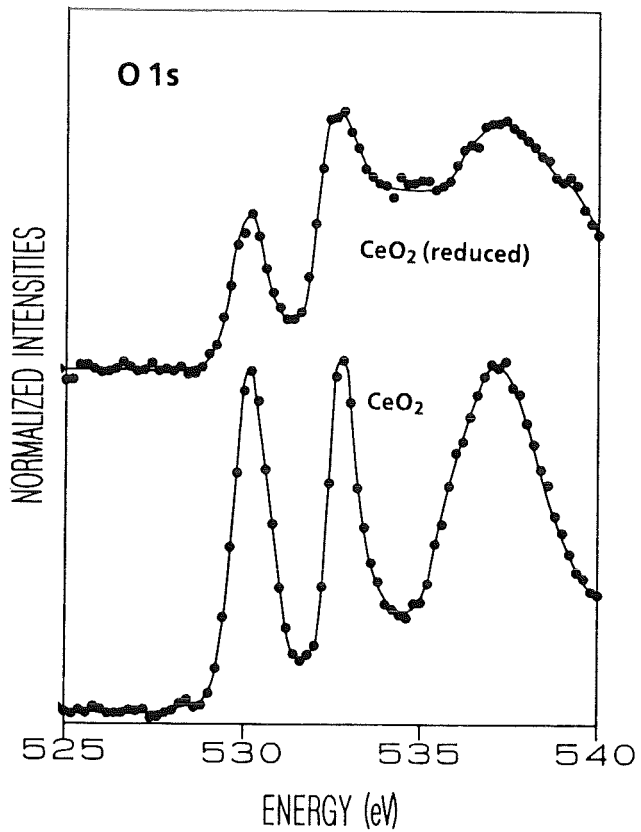


Abb. 6.1.4:
 Die *O 1s* Absorptionsspektren von
 CeO_2 vor (unten) und nach dem im
 Text beschriebenen Ausheizprozeß
 (oben)

~ 534.6 eV auftretende Minimum nach der zweiten scharfen Anregungsstruktur verschwindet im Fall der ausgeheizten Probe stark und resultiert in einer um diese Anregungsenergien herum verbreiterten Absorptionsstruktur. Ein Vergleich mit Abb. 6.1.3 zeigt, daß dieses Verhalten beim Übergang von PrO_2 zu Pr_2O_3 völlig analog verläuft.

6.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit anderen Messungen

Um eine mögliche Interpretation der CeO_2 Spektren zu geben, wurden in Anhang A theoretische O1s Absorptionskanten im CeO_2 System ermittelt. Dies sowohl ohne, als auch unter Berücksichtigung des Einflusses eines Rumpflochs im O1s Zustand des angeregten Sauerstoffatoms. Dabei ließ sich ausschließen, daß sich innerhalb des verwendeten Modells (Anderson Impurity Model) unter alleiniger Berücksichtigung von Ligandenband, korrelierten, entarteten 4f Zuständen sowie Rumpflocheffekten die beobachtete Doppelabsorptionsstruktur reproduzieren ließ. Eine Erklärung der Doppelanregungsstruktur etwa durch Kristallfeldeffekte läßt sich wohl ausschließen, da deren Einfluß auf die energetische Aufspaltung der 4f Niveaus um ~ 0.3 eV /174/ zu klein ist, um den Linienabstand von ~ 2.5 eV zu erklären. Selbst ein Einschluß der Spin-Bahn Kopplung mit einer energetischen Trennung von ~ 0.3 eV /174/ zwischen $\text{Ce}4f_{5/2}$ und $4f_{7/2}$ Zustand liefert maximal einen energetischen Abstand des tiefsten vom höchsten Zustand von ca. 0.6 - 1.2 eV, letzteres, falls man eine gewisse Hybridisierung $V \approx 0.6$ eV /144/ rein additiv mit berücksichtigt. Diese Hybridisierung der Spin-Bahn bzw. kristallfeldaufgespaltenen Zustände mit dem Sauerstoffligandenband sollte bei Anregung ähnlich wie im O1s Spektrum von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ zu einer Reduktion der Intensität des höherenergetischen Übergangs zugunsten des energetisch tiefer liegenden führen /60/. Beide Anregungen im CeO_2 Spektrum sind jedoch etwa gleich hoch. Weiter ist zu erwarten, da der entartete 4f Zustand knapp oberhalb der Valenzbandoberkante liegt, daß die Sauerstoffbeimischung zum tieferliegenden wohl größer ist, was sich ebenfalls in einem Intensitätsgewinn der ersten Anregung manifestieren sollte. Interessant ist der Vergleich des O1s Spektrums von CeO_2 mit dem BIS Spektrum ($E \geq 0$ eV in Abb. 6.2.1). Dieses Spektrum zeigt die unbesetzte, hauptsächlich $\text{Ce}4f$ und $5d$ artige Zustandsdichte. Die scharfe Anregung bei etwa 1.8 eV entspricht einem Spin- Bahn aufgespaltenen, einfach besetztem $\text{Ce}4f_{7/2}$ - $4f_{5/2}$ Dublett. Die Halbwertsbreite von 1.2 eV läßt sich durch eine Faltung der beiden Anregungen mit der Instrumentenauflösung und Lebensdauererweiterung erklären /175/. Die Anregungen ab 4 eV bis etwa 11 eV werden $\text{Ce}5d$ Zuständen zugeordnet. Da die O1s Anregung unter Nichtberücksichtigung der Rumpfloch- Elektron

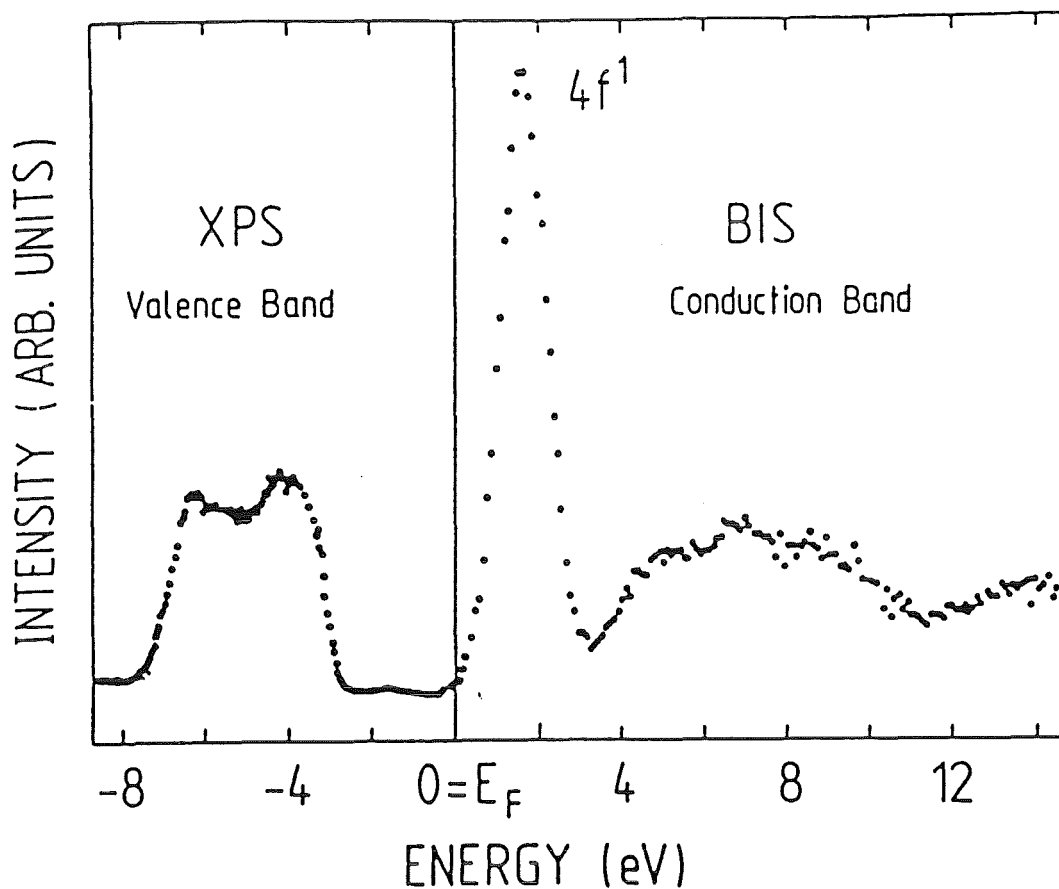


Abb. 6.2.1 *Darstellung des Valenzband XPS und Leitungsband BIS Spektrums von CeO_2 /175/. Die Autoren interpretieren die scharfe Anregungsstruktur zwischen 1 und 2.5 eV als durch das $Ce4f$ Band verursacht. Das breite Absorptionsband von 4 bis 11eV wird durch $Ce5d$ Zustände hervorgerufen. $O2p$ Zustandsdichte ist bei den üblicherweise verwendeten Primärenergien (~ 1490 eV) des eingestrahlten Elektronenstrahls nicht sichtbar.*

Wechselwirkung nur die $O2p$ artige partielle Zustandsdichte widerspiegeln würde, sollte in diesem Fall bis auf relative Intensitätsverhältnisse das $O1s$ Spektrum mit dem durch BIS gewonnenen übereinstimmen. Da dies nicht der Fall ist, spielen Rumpflocheffekte am Sauerstoff in dieser Verbindung eine erhebliche Rolle. Bei genauer Auswertung der energetischen Lage des Maximums der scharfen Anregung im BIS Spektrum (~ 1.8 eV) und Vergleich mit den entsprechenden zwei Anregungen im $O1s$ Spektrum (530.4 und 533.2 eV) zeigt sich, daß das Maximum der BIS Anregung etwa bei 531 eV zu liegen kommt. Dabei wurde wie im BIS Spektrum vom Fußpunkt der Absorptionskante an gezählt. Das heißt es besteht die Möglichkeit, daß durch den Einfluß des Rumpfloches am Sauerstoffatom eine Aufspaltung der $Ce4f$ Zustände erfolgen

könnte. Der dafür verantwortliche Mechanismus ist bisher jedoch völlig unbekannt. Er müsste für eine weitere Aufspaltung der $Ce4f$ Zustände um etwa einen Faktor 8 sorgen.

Interessant ist ferner die Tatsache, daß XPS Valenzbandspektren der $4f$ Zustände von $4f^n$ Metallen den BIS Spektren von $4f^{14-n}$ Metallen symmetrisch sind, allerdings unter der Einschränkung unterschiedlicher Spin- Bahn Kopplungsstärken /176/. Stellt man sich Ce in CeO_2 als vierwertig vor, und behandelt man in grober Näherung die $O1s$ Spektren trotz des großen Einflusses des $O1s$ Rumpfloches als BIS artig, so zeigt ein Vergleich mit dem XPS Valenzbandspektrum ($E < 0$) von Yb ($n=14$) eine erstaunliche Übereinstimmung im Bereich der Doppelanregung (Abb. 6.2.2). Die XPS Valenzbandspektren der Seltenerdmetalle können atomar beschrieben werden, da die $4f$ Zustände stark lokalisiert sind. Es ist jedoch nicht möglich sich die Spin- Bahn Kopplung in CeO_2 unter der Anwesenheit eines $O1s$ Rumpfloches um einen Faktor 8 vergrößert vorzustellen. Frappierend jedoch bleibt die Ähnlichkeit der Spektren aus Abb. 6.1.2 und 6.2.2 im Bereich der Doppelanregung. Damit läßt sich schließen, daß die Doppelstruktur im $O1s$ Spektrum von CeO_2 mit dem $Ce4f^0$ Zustand korreliert ist.

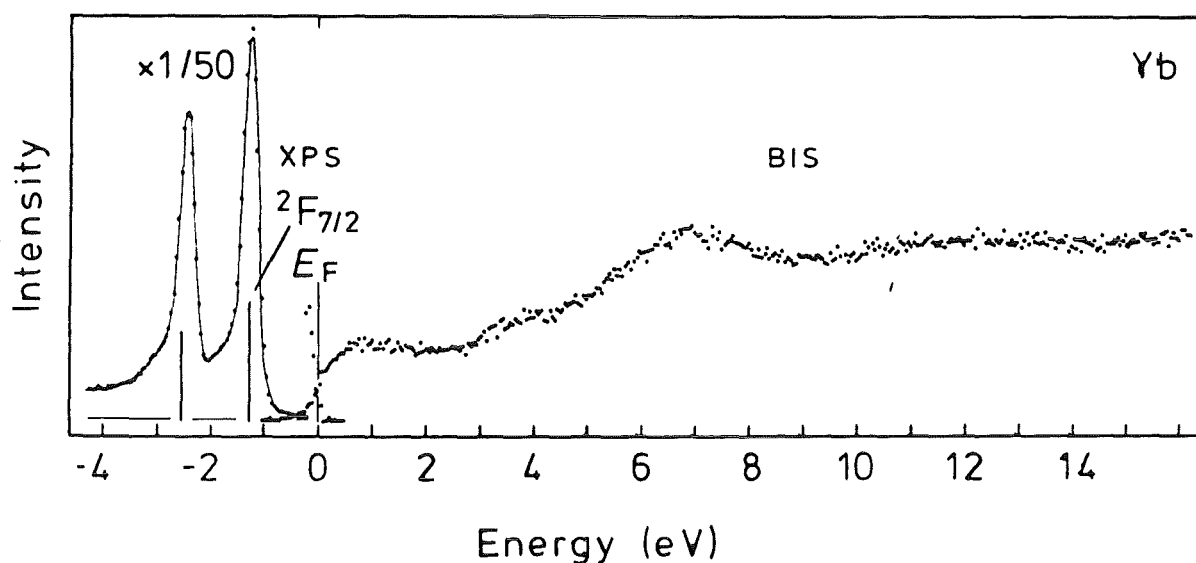


Abb. 6.2.2 Valenzband XPS und Leitungsband BIS Spektrum des Seltenerdmetalls Yb. Im Bereich unterhalb der Fermienergie ($E < 0$) zeigen sich zwei aufgrund der LS- Kopplung aufgespaltene $4f^{13}$ Endzustände, da in diesem Energiebereich ein Elektron durch den Photoemissionsprozeß aus den besetzten $4f$ Zuständen abgegeben wird /176/.

Ein weiterer Hinweis darauf, daß die beiden ersten Anregung im O1s Absorptionsspektrum von CeO_2 einer O2p-artigen Beimischung zum $\text{Ce}4f^0$ Band entspricht findet sich in der Beobachtung, daß im O1s Spektrum von CeO_2 und reduziertem CeO_2 die Intensität der Doppellinienstruktur bei wachsender Dreiwertigkeit des Ce abnimmt. Für die zweite Anregung ist dies nicht so deutlich zu erkennen. Da für unsere Messungen kein reines Ce_2O_3 zur Verfügung stand, verschwindet die Vorkantenstruktur beim Übergang zur reduzierten Probe nicht wie zu erwarten vollständig. Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch an den O1s Spektren für PrO_2 , Pr_6O_{11} und Pr_2O_3 gewinnen (Abb. 6.1.3), obwohl das Pr_2O_3 nicht völlig frei von Kontamination durch "vierwertige" Pr Verbindungen, d.h. PrO_2 und/oder Pr_6O_{11} war. Da die dritte Anregung sowohl im CeO_2 , als auch im Pr_xO_y bei Reduktion nur eine geringe Veränderung zeigt, läßt dies den Schluß zu, daß es sich dabei um Ce bzw. Pr 5d Zustände handelt, die den O2p Zuständen beigemischt sind. Weiter tritt im Bereich der zweiten Anregungsstruktur um 534 eV bei Reduktion zusätzliche O2p artige Zustandsdichte auf.

Eine weitere Möglichkeit für die Doppellinien im O1s Spektrum von CeO_2 beruht auf der Tatsache, daß unter Umständen das O1s Niveau selbst nicht für alle Sauerstoffatome bei der selben Energie liegt. Eine Ursache hierfür wäre eine unterschiedliche Hybridisierung verschiedener Sauerstoffatome mit Ce Atomen. Dies könnte zu chemischen Verschiebungen der O1s Bindungsenergie führen. Einen Hinweis darauf erhielt Liangzhong /176a/, der O1s XPS Spektren aufnahm und zwei unterschiedliche O1s Bindungsenergien fand, die erstaunlicherweise etwa 2.5 eV auseinanderliegen (Abb. 6.2.3). Die Ursache für die unterschiedlichen O1s Bindungsenergien ist jedoch völlig unklar, da sowohl CeO_2 , als auch PrO_2 in

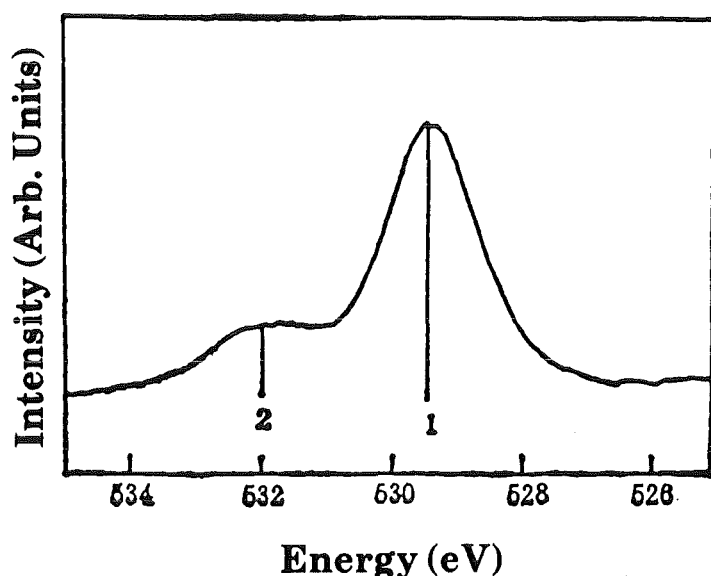


Abb. 6.2.3:
O1s XPS Spektrum von CeO_2 .
Erkennbar sind die zwei unterschiedlichen Bindungsenergien der O1s Elektronen (1), (2)/176a/.

einer CaF_2 Struktur kristallisieren. Darin sind alle Sauerstoffplätze äquivalent. Sie sind tetraedrisch von Ce oder Pr Atomen umgeben. Das bedeutet, daß Liangzhong /176a/ möglicherweise einer Oberflächenkontamination aufgesessen ist. Jedoch sollten zur genaueren Analyse diese O1s XPS Spektren an CeO_2 und PrO_2 unbedingt wiederholt werden.

Eine ähnliche Struktur des O1s Absorptionsspektrums wie in CeO_2 ist auch in BaCeO_3 beobachtbar, obwohl die dritte Anregung bei etwa 538 eV keine solch symmetrische Form wie in CeO_2 besitzt. Es sollte jedoch beachtet werden, daß durch Ba5d oder 4f Zustände eine Modifikation des Spektrums erfolgen kann. BaCeO_3 kristallisiert jedoch in einer Perowskitstruktur, in der der Sauerstoff linear von zwei Ce und koplanar von vier Ba Atomen umgeben ist. Dies ist eine völlig andere Umgebung als in CeO_2 . Damit scheint eine Erklärung der Doppelanregung im O1s Spektrum aufgrund unterschiedlicher O1s Bindungsenergien sehr unwahrscheinlich.

Vergleicht man nun BIS Messungen /176/ an Nd und Sm Metall (Abb. 6.2.4) mit den O1s Kanten von Nd_2O_3 und Sm_2O_3 , so fällt eine verblüffende Ähnlichkeit der Spektren auf. Es findet sich in beiden Fällen jeweils eine Doppelanregungsstruktur, wobei die relativen Intensitätsverhältnisse des jeweils nieder- zum höherenergetischeren in Nd und Nd_2O_3 sowie in Sm und Sm_2O_3 einen qualitativ sehr ähnlichen Wert aufweisen. Der Bereich um die Fermikante in den Seltenermetallen tritt natürlich in dieser Form in den Oxiden nicht auf, da diese Isolatoren sind. Die Doppelabsorptionsstruktur kann in Nd und Sm mittels einer $4f^4$ und $4f^5$ Multiplettanalyse und einer entsprechenden Energieverbreiterung befriedigend erklärt werden /177/. Die Abstände der Anregungen betragen in den BIS Spektren ~ 2 eV in Nd und 3.3 eV in Sm, in den O1s Kanten ergeben sich Werte von ~ 4.5 eV in Nd_2O_3 und ~ 5.1 eV in Sm_2O_3 . Diese vergrößerten Abstände sind möglicherweise auf den Einfluß der Sauerstoffatome auf die Nd und Sm 4f Zustände zurückzuführen. Möglicherweise ist die Größe der Multiplettaufspaltung in den Metallen durch Abschirmeffekte beweglicher Ladungsträger gegenüber den Oxiden vermindert /176/. Es scheint jedoch so, als ob die Rumpflocheffekte keinen entscheidenden Einfluß auf die Struktur der O1s Spektren haben. Es spricht dafür, daß, da die Spektren in den Metallen bzw. den Oxiden sehr ähnliche Gestalt besitzen, dabei Übergänge in Zustände mit stark lokalem Charakter induziert werden. Die Anwendbarkeit einer Multiplettrechnung stellt ein Indiz dafür dar. Ein weiterer sehr starker Hinweis auf den lokalen Charakter der 4f-Zustände in Nd_2O_3 und Sm_2O_3 sowie Nd und Sm stellen die in Abschnitt 7 vorgestellten Nd und Sm3d-Kanten dar.

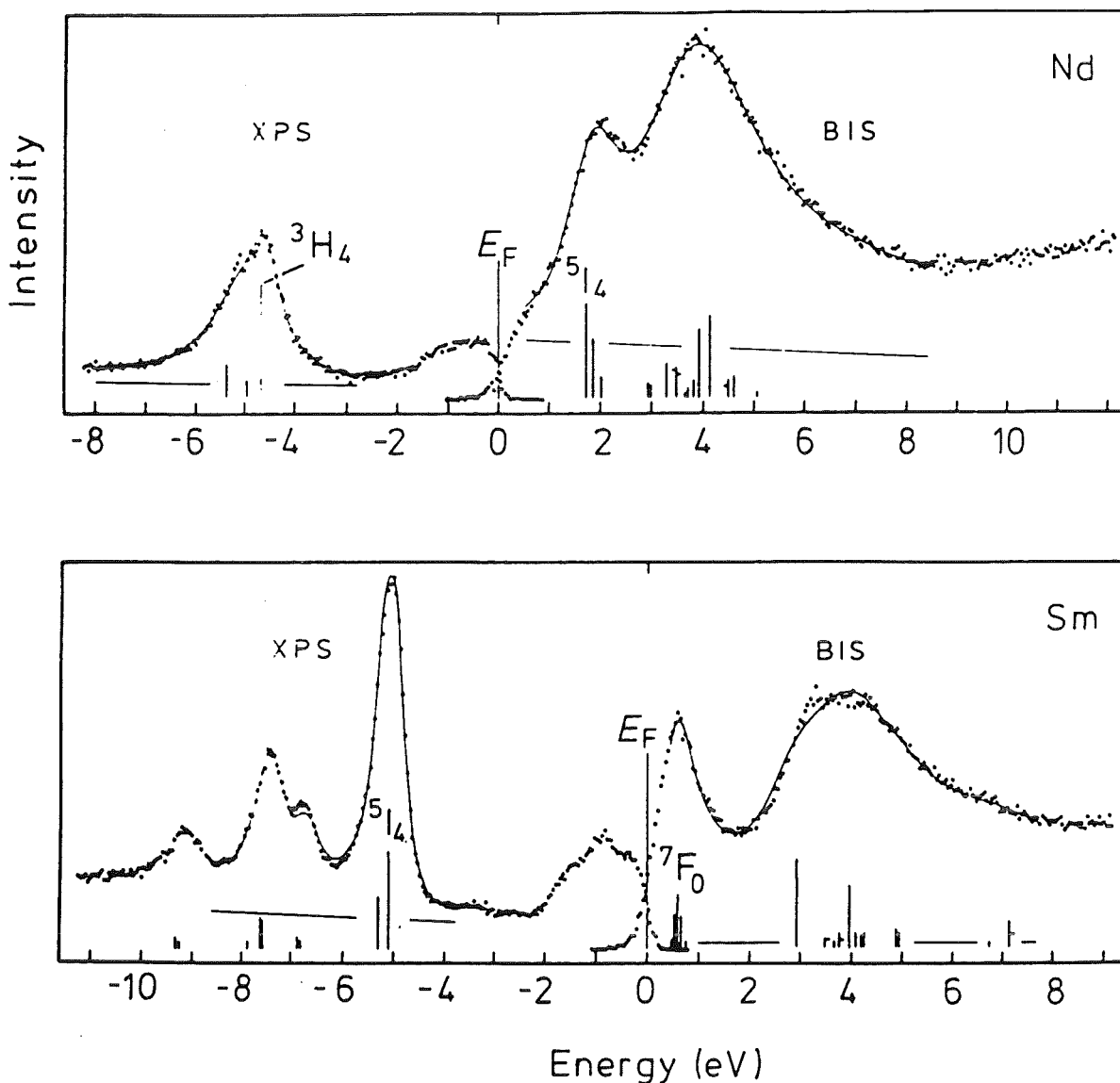


Abb. 6.2.4 Photoemissions (XPS)- und inverse Photoemissionsspektren (BIS) von Nd (oben) und Sm (unten). Bis auf den Bereich um die Fermikante sind die BIS- Spektren den O1s Absorptionsspektren (Abb. 6.1.1) durchaus vergleichbar /176/.

Bandstrukturrechnungen von Koelling et al. /178/ für CeO_2 und PrO_2 zeigen in der berechneten Zustandsdichte (Abb. 6.2.5) keine Strukturen, wie sie im O1s Spektrum gefunden werden. Dies spricht zusätzlich für die Notwendigkeit der Berücksichtigung von O1s Rumpflöchern und Korrelationseffekten zur Beschreibung der erhaltenen Spektren. Auch Modellrechnungen, die Endzustandseffekte approximativ berücksichtigen (siehe Anhang A), sind nicht in der Lage das beobachtete O1s Spektrum von CeO_2 zu erklären. Der verwendete

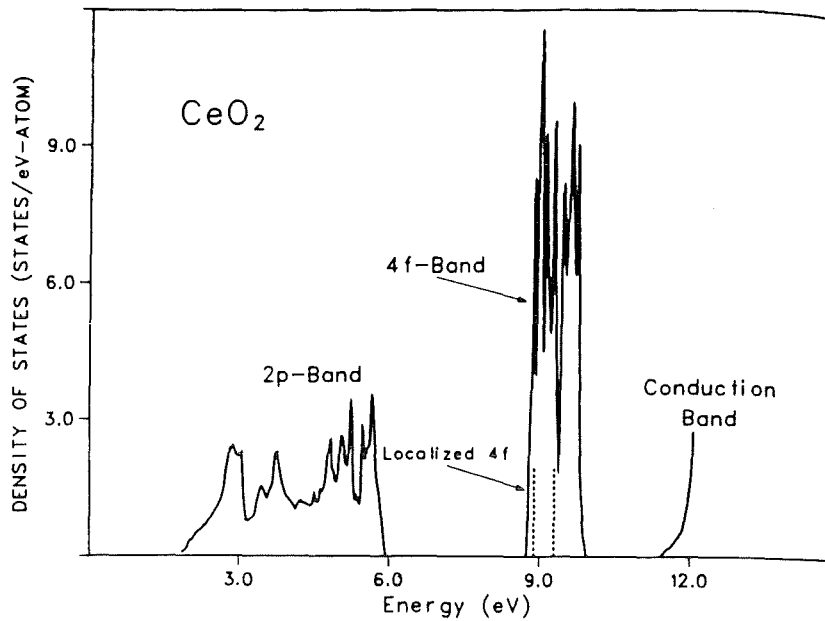
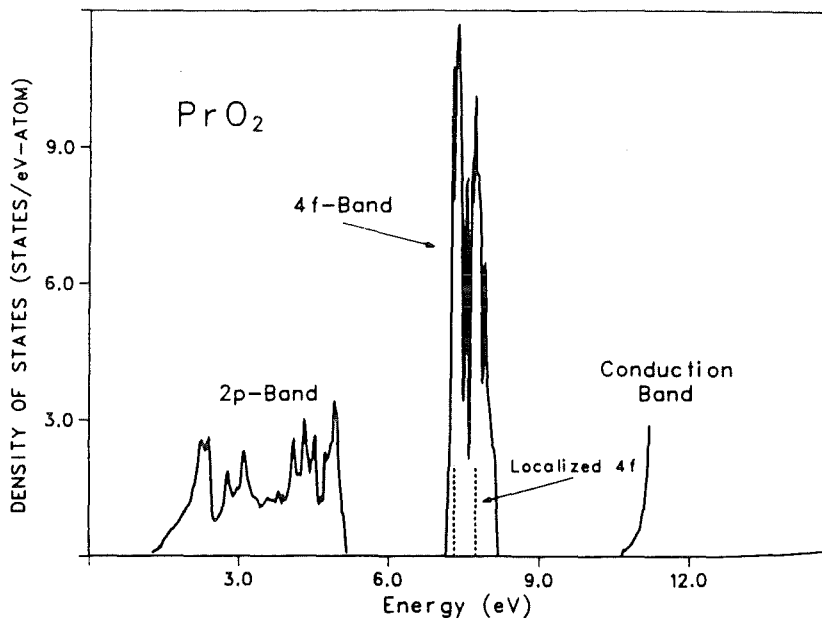


Abb. 6.2.5:
Zustandsdichte
(Bandstrukturrechnung) der O2p und
Ce4f Bänder in CeO₂
und PrO₂/178/.



Modellhamiltonoperator stellt folglich eine zu grobe Vereinfachung selbst zur approximativen Beschreibung des behandelten Systems dar.

Zusammenfassend ist folgende Charakterisierung der O1s Absorptionsstrukturen beim jetzigen Stand der Kenntnis möglich:

- 1.) Anregung eins und zwei werden einer O2p-artigen Beimischung zum aufgespalteten 4f⁰ Band zugeordnet. Die Ursache dieser Aufspaltung ist noch nicht bekannt, hängt jedoch entweder mit Rumpflocheffekten, sowie der gemischten Valenz in den ternären Oxiden, oder mit unterschiedlichen O1s Bindungsenergien zusammen. Das letztere ist jedoch recht fraglich.
- 2.) Anregung drei entspricht der O2p-artigen Beimischung zum Ce5d Band.

7. Die R (R = Ce, Pr, Nd, Sm) 3d und 4d Spektren der Seltenerdoxide und n-dotierten Hochtemperatursupraleiter

7.1.1 Ergebnisse der R 3d Kantenmessungen

Um Aufschluß über die Ladungsstruktur der in den n-Supraleitern enthaltenen Seltenerdionen (Ce, Pr, Nd und Sm) zu erhalten wurden unter anderem charakteristische 3d Absorptionsmessungen durchgeführt und mit denen von Seltenerdoxiden verglichen. In Abb. 7.1.1.1 sind die Ce 3d_{5/2} Kanten von CeO₂ (Referenzsubstanz), Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}, Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} und Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} dargestellt. Die spektrale Gestalt aller vier gezeigten Kanten ist sehr ähnlich. Sie besteht aus einer Hauptabsorptionslinie bei etwa 884.2 eV und einer kleineren Struktur bei ~ 889 eV. Eine leichte Verschiebung der Hauptabsorptionsstruktur (~ 0.2 eV) zu niedrigeren Energien hin kann bei den Ce3d Spektren der n-Supraleiter gegenüber dem von CeO₂ beobachtet werden. Ferner bemerkt man eine Schulter auf der niederenergetischen Seite der Ce3d_{5/2} Kante in Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}. In Abb. 7.1.1.2 sind die Ce3d_{5/2} Kanten von CeO₂

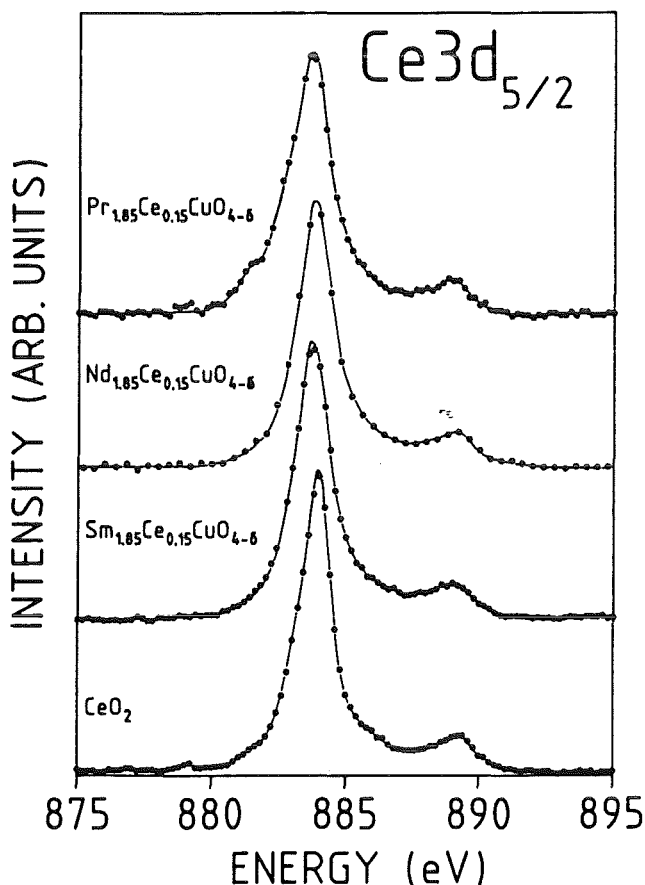


Abb. 7.1.1.1:
Die Ce3d_{5/2} Absorptionskanten
von Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ},
Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ},
Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} und
CeO₂/83/.

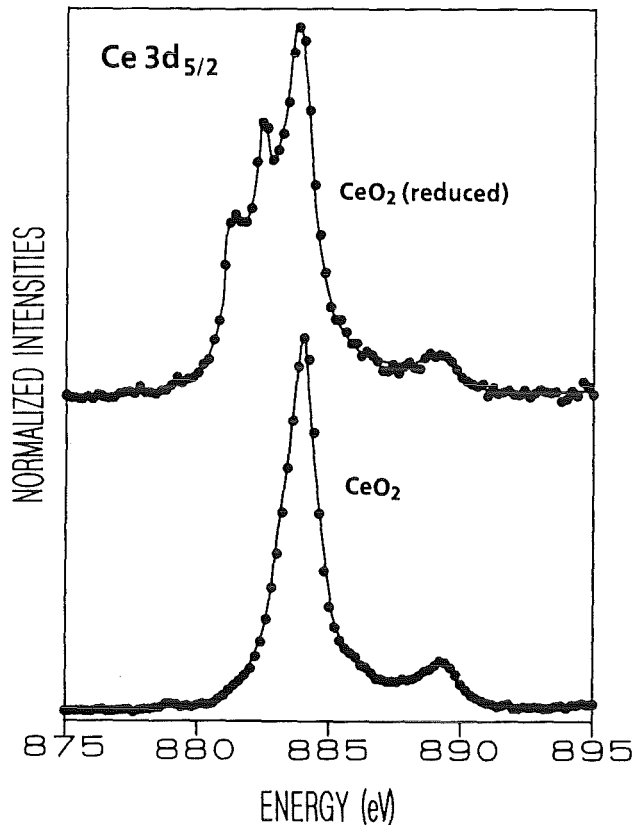


Abb. 7.1.1.2:

Die Ce3d_{5/2} Absorptionskanten von CeO₂ (unten) und der ausgeheizten und dadurch teilweise reduzierten Probe (oben).

vor und nach dem in Abschnitt 6 beschriebenen Ausheizvorgang dargestellt. Deutlich erkennbar sind die zusätzlichen Strukturen bei etwa 881.4 und 882.4 eV im Spektrum der ausgeheizten Probe. Gleichzeitig ist eine Verschiebung der Hauptabsorptionslinie um ca. 0.2 eV zu niedrigeren Energien hin beobachtbar. Weiter fällt eine Reduktion der Absorptionsintensität im Bereich um ~ 889 eV auf. In Abb. 7.1.1.3 sind die Pr3d_{5/2} Kanten der n-dotierten Hochtemperatursupraleiter, sowie der bereits im vorigen Abschnitt erwähnten Pr-Oxide dargestellt. Die spektrale Form der Pr3d_{5/2} Kanten von Pr₂CuO₄, Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8} und Pr_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4.8} ist völlig gleich und setzt sich aus einer Hauptabsorptionslinie bei 929.5 eV und wesentlich schwächeren Anregungen bei etwa 926 eV zusammen. Die Pr3d_{5/2} Kanten der Oxide zeigen zumindest im Falle von PrO₂ und Pr₆O₁₁ wesentliche Unterschiede dazu auf. In beiden Substanzen befindet sich ein nicht unerheblicher Anteil vierwertigen Pr's. Die zugehörigen 3d_{5/2} Kanten weisen das Maximum ihrer Hauptlinie bei etwa 931 eV auf, wohingegen bei Pr₆O₁₁ die dem dreiwertigen Pr zugewiesene Linie stark reduziert auftritt und in PrO₂ nur noch als Schulter zu beobachten ist. Pr₂O₃ sollte formal eine Pr3d_{5/2} Kante besitzen, die einem dreiwertigen Pr-Ion entspricht. Jedoch scheint eine gewisse Verunreinigung mit PrO₂ vorzuliegen, da die charakteristische Pr⁴⁺ 3d_{5/2} Hauptanregung noch deutlich sichtbar ist. Diese

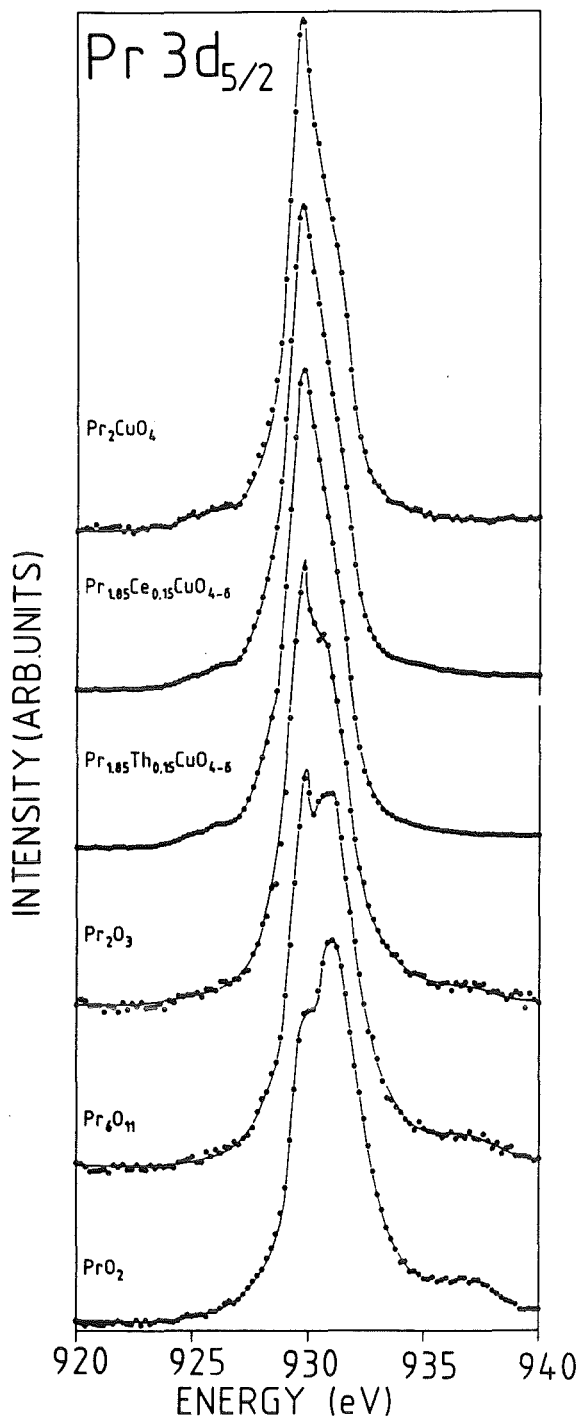


Abb. 7.1.1.3
 Die $Pr3d_{5/2}$ Absorptionskanten von
 Pr_2CuO_4 ,
 $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$,
 $Pr_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-\delta}$,
 Pr_2O_3 ,
 Pr_6O_{11} und
 PrO_2 /83/.

Vermutung wurde bereits im vorigen Abschnitt bei der Diskussion der $O1s$ Kanten von Pr_2O_3 ausgesprochen und findet jetzt eine weitere Bestätigung.

Abb. 7.1.1.4 zeigt ergänzend die $Pr3d_{3/2}$ Kanten von $PrBa_2CuO_7$, Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} und PrO_2 . In $PrBa_2CuO_7$, in dem Pr dreiwertig vorliegt, zeigt sich eine Doppellinie bei ~ 949.5 eV. Zuvor tritt eine Vorkantenstruktur bei ~ 946 eV auf. Diese ist, falls sie intensiv auftritt ein Zeichen für dreiwertiges Pr. Man sieht deutlich die Reduktion dieser Linie beim Übergang zum Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} und

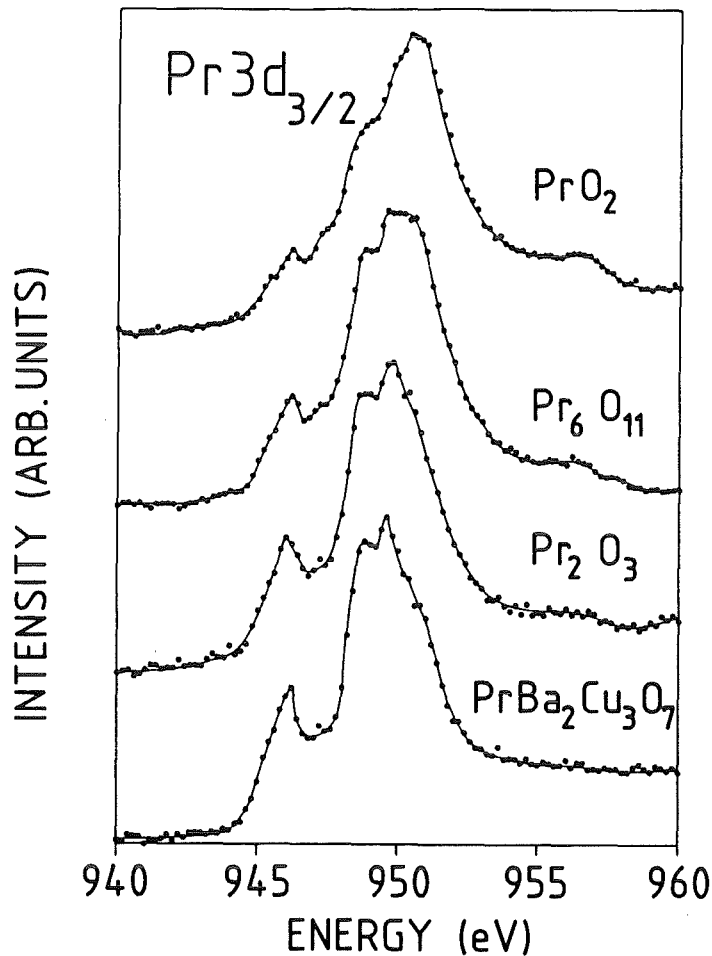


Abb. 7.1.1.4:
Die $Pr3d_{3/2}$ Absorptionskanten von
 PrO_2 ,
 Pr_6O_{11} ,
 Pr_2O_3 und
 $PrBa_2Cu_3O_7$.

schließlich zum PrO_2 . Gleichzeitig reduziert sich die erste Anregung der Doppellinienstruktur auf eine Schulter in PrO_2 . Zusätzlich nimmt die Breite der zweiten Anregung zu. Ähnlich wie in CeO_2 läßt sich in Pr_6O_{11} , besser noch in PrO_2 eine hochenergetische Anregung bei etwa 956.5 eV feststellen. Mit dem Zentrum bei ca. 956.5 eV tritt in allen Spektren außer dem für $PrBa_2Cu_3O_7$ eine Absorptionsstruktur auf.

Abb. 7.1.1.5 zeigt $Nd3d_{5/2}$ Kanten von Nd_2CuO_4 , $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8}$, $Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4.8}$, $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ und Nd_2O_3 . Die Gestalt der Kanten ist in allen Fällen dieselbe mit einer Hauptabsorptionslinie bei ~ 978.5 eV. Eine intensitätsschwache Struktur bei etwa 974 eV geht dieser Hauptlinie voran.

Zum Abschluß der $3d_{5/2}$ Kanten seien noch die von Sm in Sm_2CuO_4 , $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8}$ und Sm_2O_3 gezeigt (Abb. 7.1.1.6). Auch hier herrscht perfekte Übereinstimmung bezüglich ihrer Gestalt. Die Hauptlinie liegt bei 1080 eV, gefolgt von einer Schulter bei 1082 eV. Eine in der Intensität schwache Anregung tritt bei ~ 1075 eV auf.

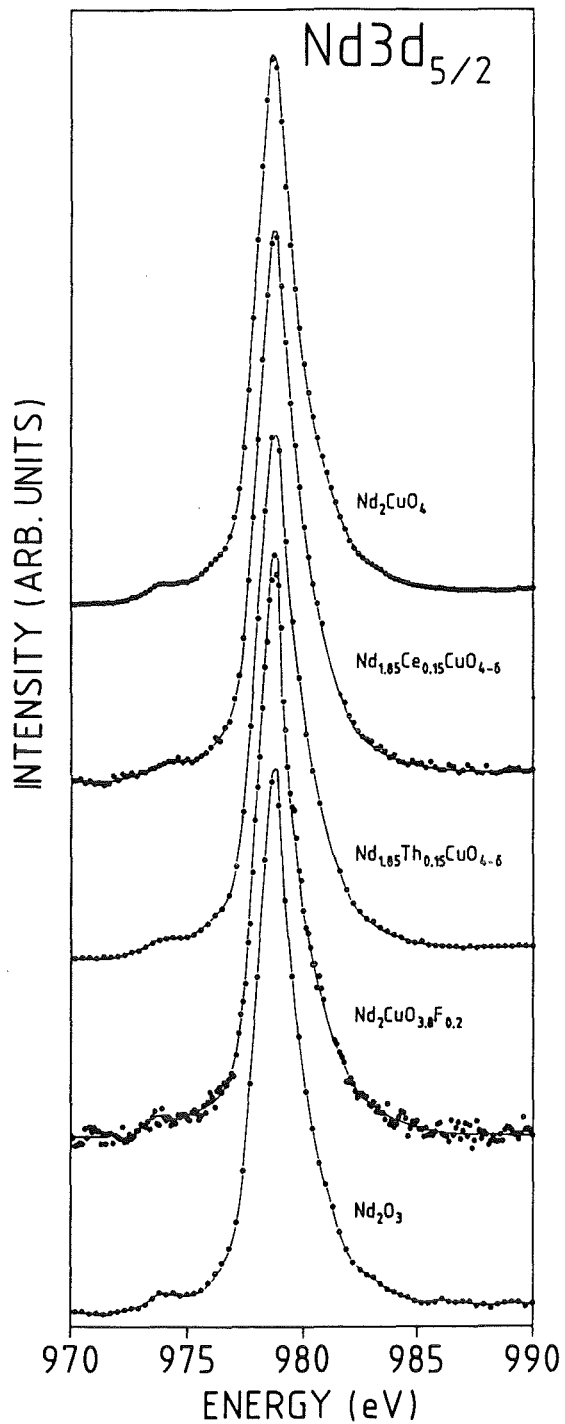


Abb. 7.1.1.5:
 Die Nd3d_{5/2} Absorptionskanten von
 Nd₂CuO₄,
 Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ},
 Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-δ},
 Nd₂CuO_{3.8}F_{0.2} und
 Nd₂O₃/83/.

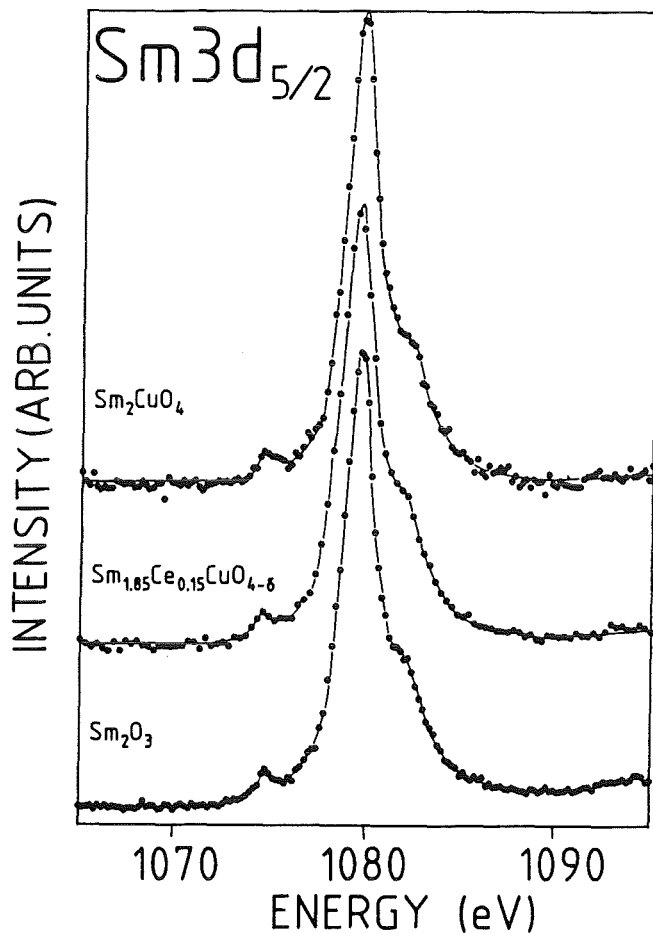


Abb. 7.1.1.6:
Die $Sm3d_{5/2}$ Absorptionskanten von
 Sm_2CuO_4 ,
 $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$, und
 Sm_2O_3 /83/.

7.1.2 Ergebnisse der R 4d Kantenmessungen

In Abb. 7.1.2.1 - 7.1.2.3 sind die 4d Kanten der Pr, Nd und Sm-Verbindungen dargestellt. Die durch Multiplettaufspaltung erklärbaren Spektren stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit recht gut überein. Nur das 4d Spektrum von $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ in Abb. 7.1.2.3 weist eine Anomalie bei etwa 124 eV auf. Diese ist jedoch durch die sogenannte Riesenresonanz innerhalb der Ce4d Kante verursacht /179, 180/. Solche Riesenresonanzen (Giant resonances) wurden von uns in den 4d Kanten von Ce, Pr, Nd und Sm Verbindungen beobachtet (Abb. 7.1.2.4).

In Abb. 7.1.2.5 sind die Ce4d Absorptionskanten für CeO_2 vor und nach dem Ausheizvorgang dargestellt. Abb. 7.1.2.5(a) zeigt den Bereich von 100 - 116 eV und 7.1.2.5(b) den von 118 - 140 eV (Bereich der Riesenresonanz). Es fällt auf, daß die Multiplettstruktur im Bereich von 100 - 116 eV in beiden Fällen unterschiedlich ist. Bei der ausgeheizten Probe treten zusätzliche Anregungen bei $\sim 104.1, 105.8, 106.3, 110.1$ und 111.3 eV auf. Im Bereich der Riesenresonanz läßt sich ein Anwachsen der sich auf der niederenergetischen Seite der

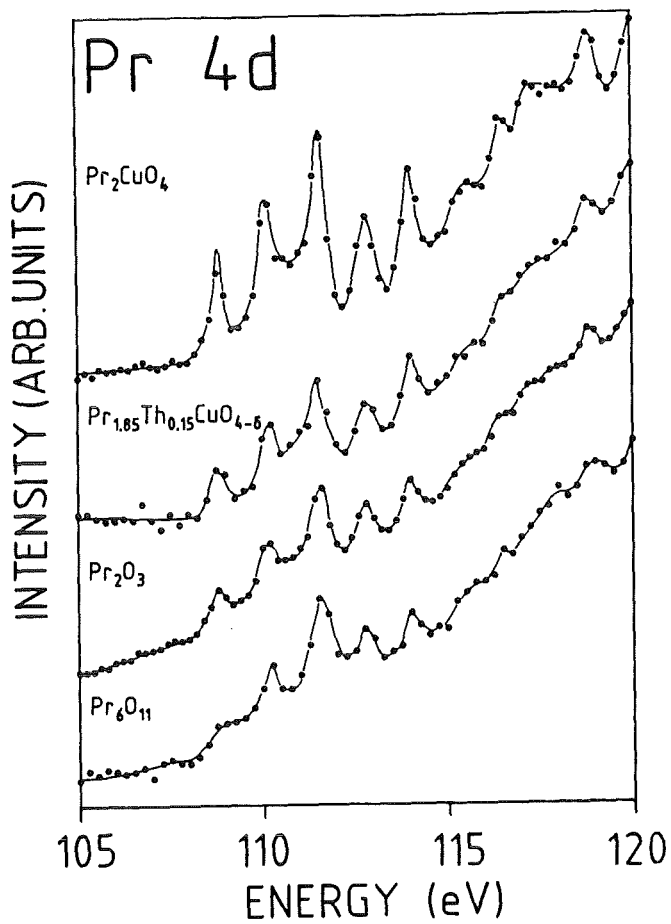


Abb. 7.1.2.1:
Die Pr4d Absorptionskanten
im Bereich vor der Riesenre-
sonanz von
Pr₂CuO₄,
Pr_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-δ},
Pr₂O₃ und
Pr₆O₁₁/83%.

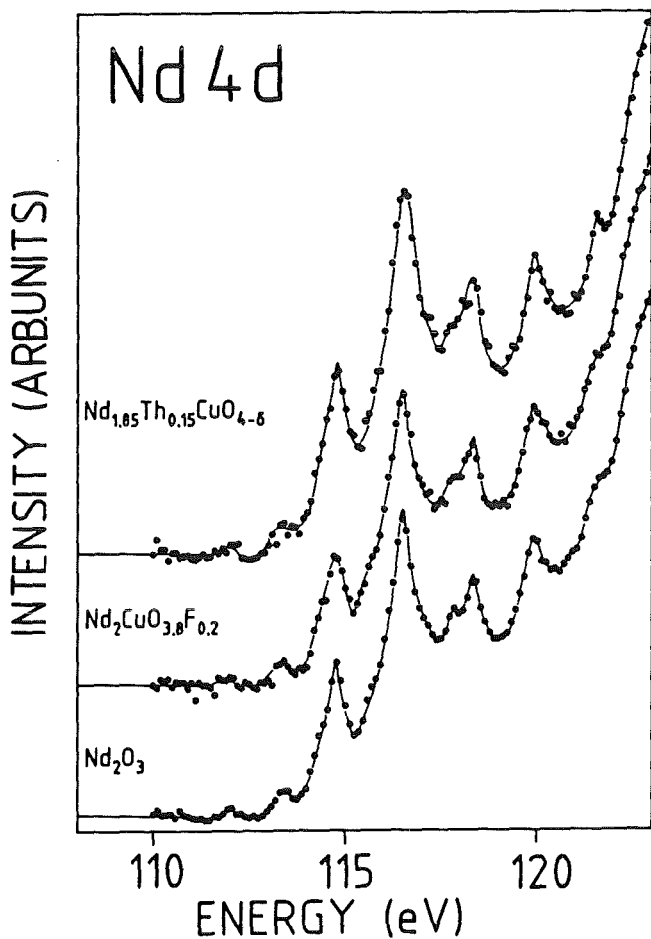


Abb. 7.1.2.2:
Die Nd4d Absorptionskanten
im Bereich vor der Riesenre-
sonanz von
Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-δ},
Nd₂CuO_{3.8}F_{0.2} und
Nd₂O₃/83%.

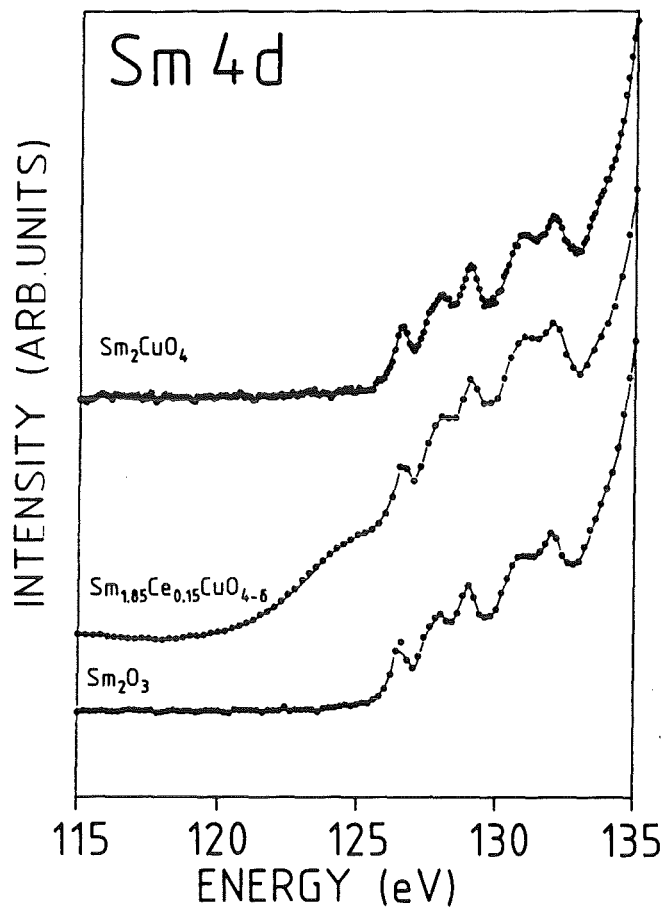


Abb. 7.1.2.3 :

Die Sm4d Absorptionskanten unterhalb der Riesenresonanz von

Sm_2CuO_4 ,

$\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, und

Sm_2O_3 .

Die Absorptionsstruktur vor der eigentlichen Multiplettanregung bei $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ ist auf die Riesenresonanz der Ce4d Anregung zurückzuführen /83/.

Hauptabsorptionslinie befindenden Schulter bei der ausgeheizten Probe nachweisen. Gleichzeitig verschiebt sich die Lage des Maximums der Hauptabsorption von etwa 131 eV nach ungefähr 130.5 eV.

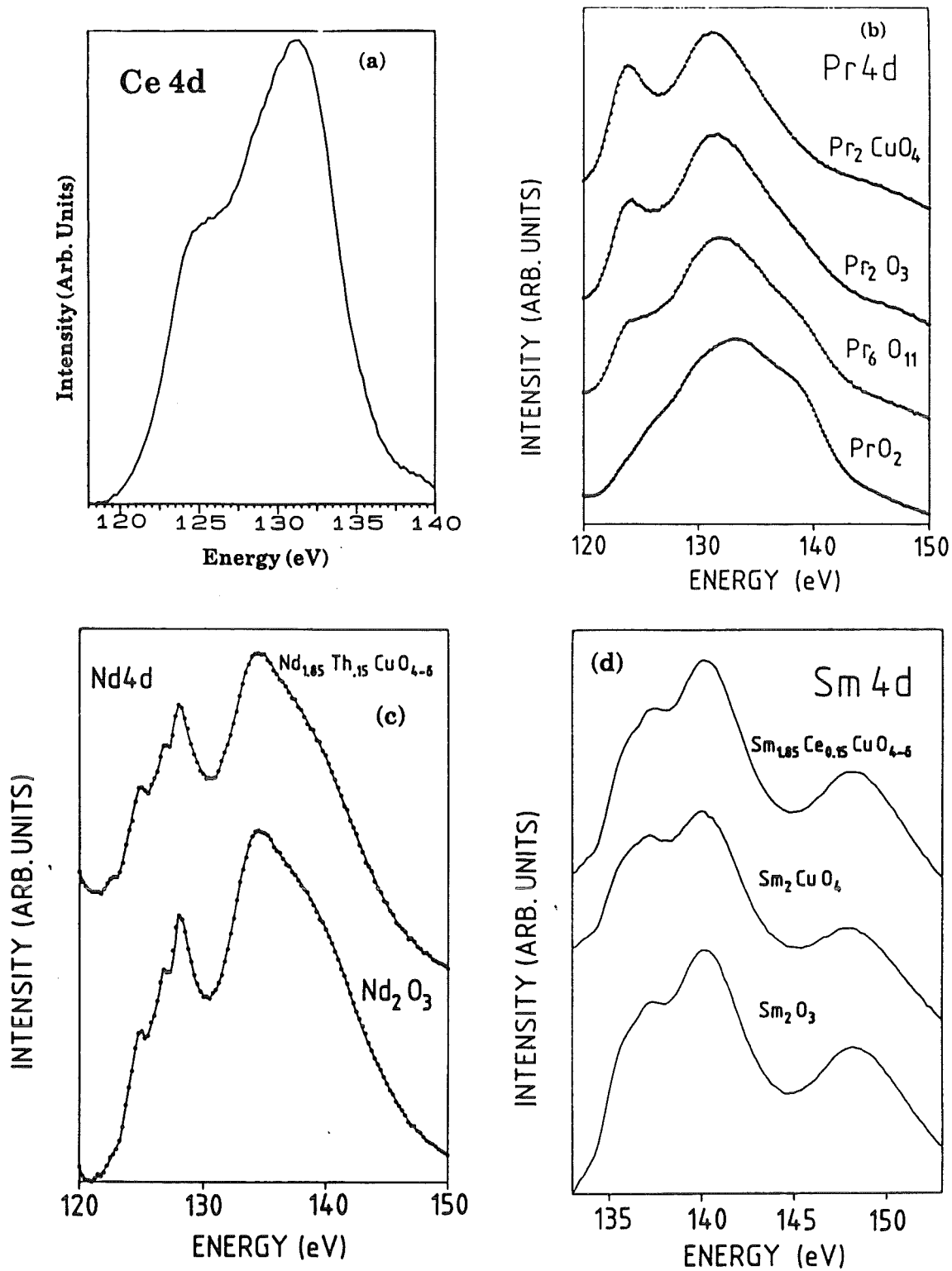


Abb. 7.1.2.4 Die Riesenresonanzen innerhalb der 4d Absorptionskanten von Ce in (a) CeO_2 , (b) Pr in Pr_2CuO_4 , Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} und PrO_2 , (c) Nd in $\text{Nd}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, und Nd_2O_3 und (d) Sm in $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, Sm_2CuO_4 und Sm_2O_3

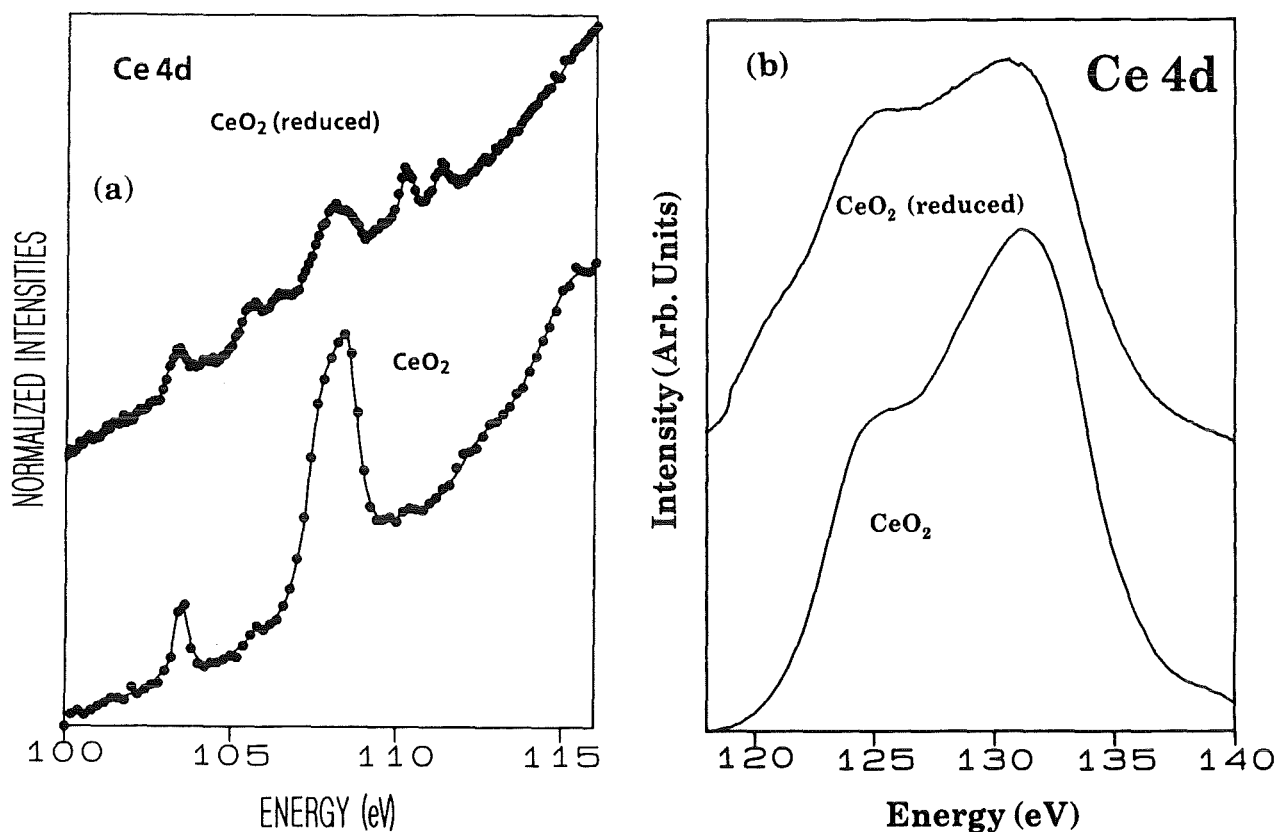


Abb. 7.1.2.5 Ce4d Absorptionskanten der nicht reduzierten (unten), sowie der reduzierten (oben) CeO₂ Probe im Bereich von (a) 100- 116 eV und (b) im Bereich von 118- 140 eV.

7.2.1 Diskussion der R 3d Kanten und Vergleich mit anderen Messungen

Das Interesse an der Bestimmung der Ladungsstruktur des Ce resultiert aus der Notwendigkeit eines vierwertigen Ce Ions um Elektronendotierung zu erhalten. Weiter mußte natürlich die Valenz der übrigen Seltenerdionen (Pr, Nd, Sm) untersucht werden, da eine Reduktion derselben bedeuten würde, daß das durch vierwertiges Ce eingebrachte Elektron nicht in die CuO₂ Ebene gelangt. Aufgrund der Ergebnisse aus Absch. 4 ist eine Dotierung der CuO₂ Ebene mit Elektronen klar. Das bedeutet, daß die Überprüfung der Valenz des Ce zur weiteren Bestätigung des bereits bestehenden Bildes eines Elektronentransfers aus der Seltenerdoxid- in die CuO₂ Ebene dient.

Zur Interpretation der Ce3d_{5/2} Kanten ist zu bemerken, daß alle gemessenen Ce-Spektren eine höhere Wertigkeit als +3 von Ce vorhersagen. CeO₂ ist als Referenzsubstanz gemessen. Von Kotani et al. /144/ wird mittels eines Anderson Impurity Ansatzes eine Valenz von + 3.5 in CeO₂ ermittelt. Eigene Rechnungen

ergaben etwa + 3.53, stehen also in Einklang mit Literaturwerten. Nimmt man nun die Ergebnisse von Karnatak et al. /181/, die aussagen, daß je "vierwertiger" Ce in einer Verbindung ist, desto mehr ist die Hauptabsorptionslinie zu höheren Energien hin verschoben, zur Hand, so zeigt sich, daß die Valenz von Ce in den n-dotierten Supraleitern etwa der in CeO₂ entspricht wodurch folgt, daß die Valenz der Ce-Ionen ca. +3.5 zu sein hat. Allerdings fällt im Falle von Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8} auf, daß dessen Hauptlinie bei der im Vergleich mit den anderen Substanzen niedrigsten Energie liegt. Ferner tritt die in diesem Spektrum beobachtbare auf der niederenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie liegende Schulter nach Kalkowski et al. /182/ bei einem gewissen Anteil von Ce³⁺ auf. Es wäre also möglich, daß falls dieser Effekt nicht unbedingt intrinsisch ist, eine Verunreinigung durch Ce₂O₃ vorliegt, was unter Umständen durch den bei der Herstellung dieser Substanzen bedingten Reduktionsschritt verursacht sein könnte. Wie im folgenden gezeigt wird war in Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8} keine Spur von vierwertigem Pr zu erkennen, was wohl eine Konkurrenzreaktion von Pr und Ce zur Erlangung von "Vierwertigkeit" ausschließt. Wie Jo et al. /183/, aber auch Thole et al. /184/ gezeigt haben, läßt sich die Hauptabsorptionslinie in vierwertigem Ce durch eine Multiplettrechnung gut reproduzieren. Die energetisch höher liegende Anregung jedoch beruht auf einem Vielteilcheneffekt und es kann keine Multiplettstruktur zugewiesen werden (Abb. 7.2.1.1). Das Intensitätsverhältnis der Vielteilchenanregung zur Hauptabsorptionslinie ist nicht unbedingt ein Maß für die Ce-Valenz, da hierbei auch Effekte wie die Stärke der Hybridisierung bzw. die energetische Lage des Ce4f Niveaus bezogen auf die Valenzbandoberkante eine gewisse Rolle spielen. Nimmt man jedoch ähnliche Hybridisierungen und Lagen des Ce4f Niveaus an, gibt die Größe dieses Intensitätsverhältnisses grob einen Eindruck von der Ce-Valenz. Die ermittelten Werte waren etwa 8 % kleiner für die n-Supraleiter, als für CeO₂, was bei gleicher Hybridisierung bzw. energetischen Lage des Ce4f Niveaus auf eine leichte Reduktion der Ce-Valenz führt. Zu einem analogen Resultat führen Betrachtungen der Halbwertsbreiten der Hauptlinien der Ce3d_{5/2} Kanten. Diese lassen sich für CeO₂ zu 1.5 ± 0.1 eV, für Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8} und Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8} zu 1.6 ± 0.1 eV und für Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8} zu 1.9 ± 0.1 eV ermitteln. Dies bedeutet eine Verbreiterung der Hauptabsorptionslinie in den n-Supraleitern, was mit einer höheren Kovalenz korreliert sein sollte. Diese erhöhte Kovalenz führt nun zu einer etwas abgesenkten Valenz des Ce. Die größere Breite in Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8} stimmt recht gut mit der Annahme einer Ce³⁺ Verunreinigung überein /182/.

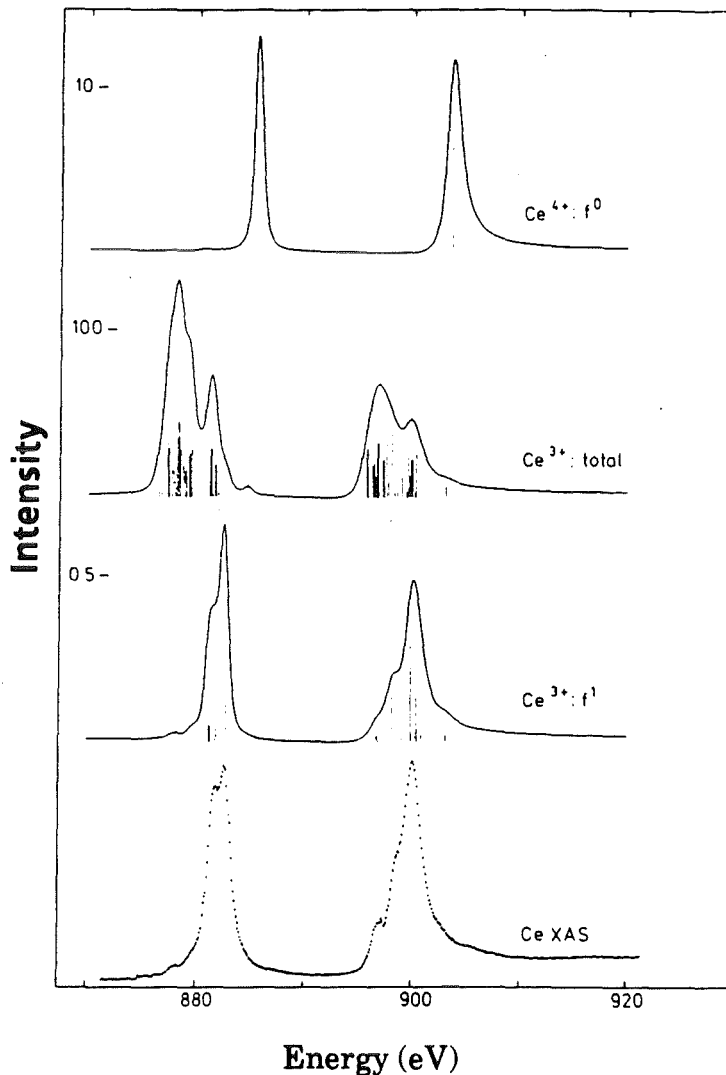


Abb. 7.2.1.1:

Berechnete (atomare Multiplettrechnung) 3d XAS Spektren von Ce^{4+} und Ce^{3+} im Vergleich zum Experiment an γ Ce. Ce^{3+} total steht für die gesamte Multiplettstruktur, $Ce^{3+}:f^1$ nur für die dipolerlaubten Übergänge /184/.

Die Untersuchung der $Ce3d_{5/2}$ -Kante in $Nd_{1.95}Ce_{0.05}CuO_4$ ergab keine Anzeichen einer geringeren Ce Valenz in dieser Substanz, sondern, da die Halbwertsbreite in $Nd_{1.95}Ce_{0.05}CuO_{4-\delta}$ gegenüber $R_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ ($R=Nd, Sm$) um ~ 0.15 eV reduziert ist, unter folgender Annahme gar eine höhere. Die Energiedifferenz zwischen Valenzbandoberkante und $Ce4f$ Niveau bleibe konstant. Dann tritt wahrscheinlich aufgrund der etwas größeren c -Achse eine geringere Valenzband- $Ce4f$ -Hybridisierung auf. Dies wiederum hat eine erhöhte Valenz des Ce Ions zur Folge. Das bedeutet nun, daß das zusätzliche durch Ce eingebrachte Elektron auch bei geringer Dotierung nicht am Ce Atom lokalisiert ist, sondern sofort in die CuO_2 Ebene transferiert wird. Ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit dieser Aussage findet sich bei Fukuda et al. /159/, wo die Auswertung der $Cu2p_{3/2}$ XPS Kante auf ein stetiges Auffüllen der $Cu3d$ Zustände mit Elektronen schließen läßt (siehe Absch. 4).

Unsere Resultate bestätigen somit das Bild von der Elektronendotierung der CuO_2 Ebene durch die Substitution eines drei- durch ein vierwertiges Ion unter gleichzeitigem Transfer des Elektrons von der Seltenerdoxid- in die CuO_2 Ebene.

Der Einfluß des Ausheizprozesses auf das $\text{Ce}3d_{5/2}$ Spektrum von CeO_2 resultiert in zusätzlichen Anregungen und einer Verschiebung der Hauptabsorptionslinie. Die bei 881.4 eV und 882.4 eV auftretenden Linien sind charakteristisch für dreiwertiges Ce /185/, wohingegen die Linie um 884 eV dem vierwertigen Ce zugeschrieben wird /185/. Es ist also klar ersichtlich, daß die ausgeheizte Probe nicht vollständig reduziert ist, sondern einen noch recht großen Anteil vierwertigen Cer's (CeO_2) enthält. Die Reduktion der Vielteilchenanregung um 889 eV läßt sich somit durch den geringeren Anteil an vierwertigem Ce erklären. Dadurch reduziert sich natürlich auch die für vierwertiges Ce charakteristische Absorptionslinie bei 884 eV, so daß das Verhältnis Hauptlinie zu Vielteilchenanregung in etwa konstant bleibt. Die Verschiebung der Hauptabsorptionslinie bei ~ 884 eV hängt mit dem Auftreten der durch Ce^{3+} verursachten zusätzlichen Intensität auf der niederenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie für vierwertiges Ce zusammen. Ein ähnliches Ergebnis stellt sich bei der Diskussion der $\text{Pr}3d_{5/2}$ Kante des Pr_2O_3 ein.

Analysiert man die $\text{Pr}3d_{5/2}$ Kanten in Abb. 7.1.1.3, so erkennt man, daß Pr in einer dreiwertigen Form in $\text{Pr}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; x = 0, 0.15$) vorliegen muß, da die ermittelten Kanten gut mit den von Thole et al. /184/ berechneten und gemessenen übereinstimmen (Abb. 7.2.1.2). Demgegenüber weisen die $\text{Pr}3d_{5/2}$ Kanten mit Beimischung "vierwertiger" Pr Ionen eine zusätzliche Anregung etwa bei 931 eV, sowie ähnlich wie in gemischtvalenten Ce Verbindungen eine bei ~ 937 eV gelegenen Vielteilchenstruktur auf. Der Vergleich des $\text{Pr} 3d_{5/2}$ Spektrums von Pr_2O_3 mit denen von $\text{Pr}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ oder dem für dreiwertiges Pr berechneten zeigt wie bereits unter Absch. 6 erwähnt eine Beimischung von PrO_2 oder Pr_6O_{11} zu Pr_2O_3 . Man erkennt dies an der ausgeprägten Schulter bei etwa 931 eV. Weiter scheint in PrO_2 eine geringe Beimischung von Pr_2O_3 oder Pr_6O_{11} aufzutreten, da im Vergleich mit dem berechneten Spektrum bei Thole et al. /184/ die auf der niederenergetischen Seite der Absorptionslinie befindliche Schulter eine etwas zu hohe Intensität aufweist. Wie bereits erwähnt kann natürlich die durch Vielteilcheneffekte hervorgerufene Absorptionsstruktur bei ~ 937 eV durch die atomare Multiplettrechnung nicht reproduziert werden. Die Mischungen der Oxide sind auch beim Vergleich der gemessenen $\text{Pr}3d_{3/2}$ Kanten (Abb. 7.1.1.4) mit den berechneten zu erkennen. Bei Pr_2O_3 tritt auf der höherenergetischen Seite der Doppellinienstruktur eine Schulter auf, die

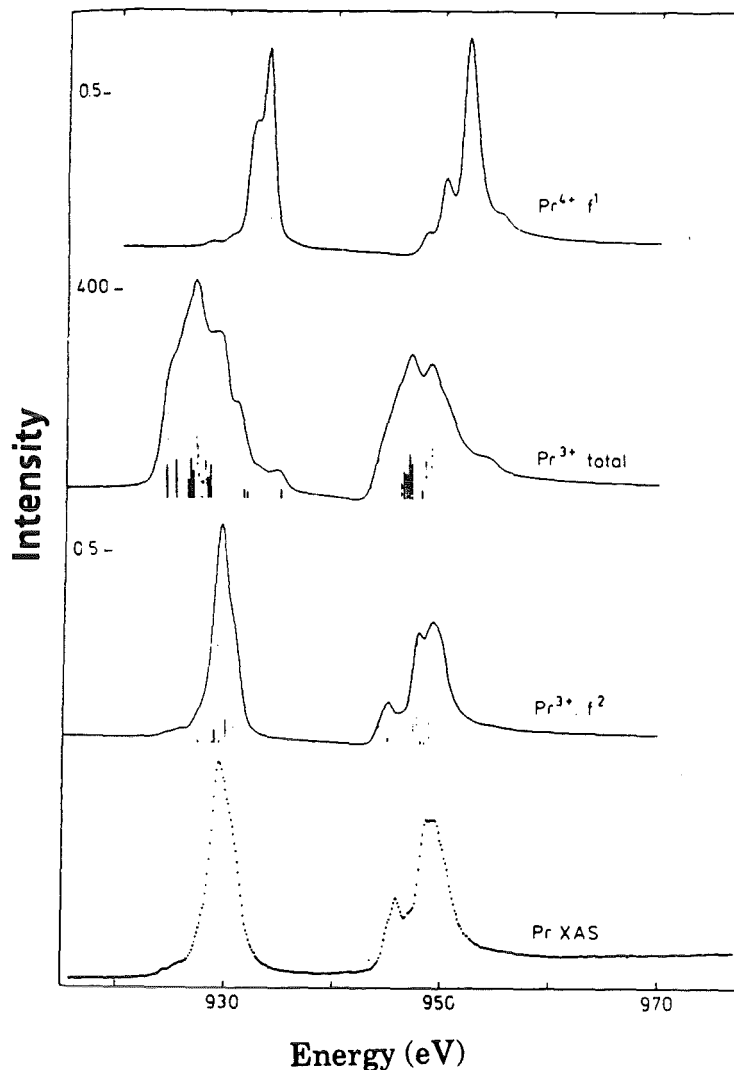


Abb. 7.2.1.2 :

Die 3d Absorptionskanten (atomare Multiplettorechnung) von Pr^{4+} und Pr^{3+} im Vergleich zum experimentellen Spektrum von Pr Metall. Pr^{3+} total steht für die gesamte Multiplettstruktur, $Pr^{3+} : f^2$ nur für die dipolerlaubten Übergänge /184/.

eindeutig ihren Ursprung in "vierwertigem" Pr besitzt. Im PrO_2 sind auf der niederenergetischen Seite der Hauptabsorptionsanregung in Form einer Schulter Reste von dreiwertigem Pr zu finden.

Die Untersuchung der Nd und $Sm3d_{5/2}$ Absorptionskanten in $Nd(Sm)_{2-x}M_xCuO_{4.8}$ und $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ ergab eine Dreiwertigkeit sowohl der Nd, als auch der Sm Ionen in allen untersuchten Verbindungen. Experimentell war dies zu bestätigen durch den Vergleich der Kanten in den n-Supraleitern mit denjenigen aus den entsprechenden Oxiden. Gerechnete Kanten sind in Abb. 7.2.1.3 und 7.2.1.4 dargestellt. Im Falle des dreiwertigen Sm wird die Diskrepanz der Rechnung mit der gemessenen Kante auf der höherenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie von Thole et al. /184/ durch eine Mischung des $Sm4f^5 \ ^6H_{5/2}$ mit dem energetisch nur um ca. 100 meV höherliegenden $^6H_{7/2}$ Zustands erklärt. Eine solche Mischung ist in einer nichtsphärischen Umgebung ohne weiteres möglich. Dadurch könnte die atomare Multiplettorechnung (mit dem $^6H_{5/2}$

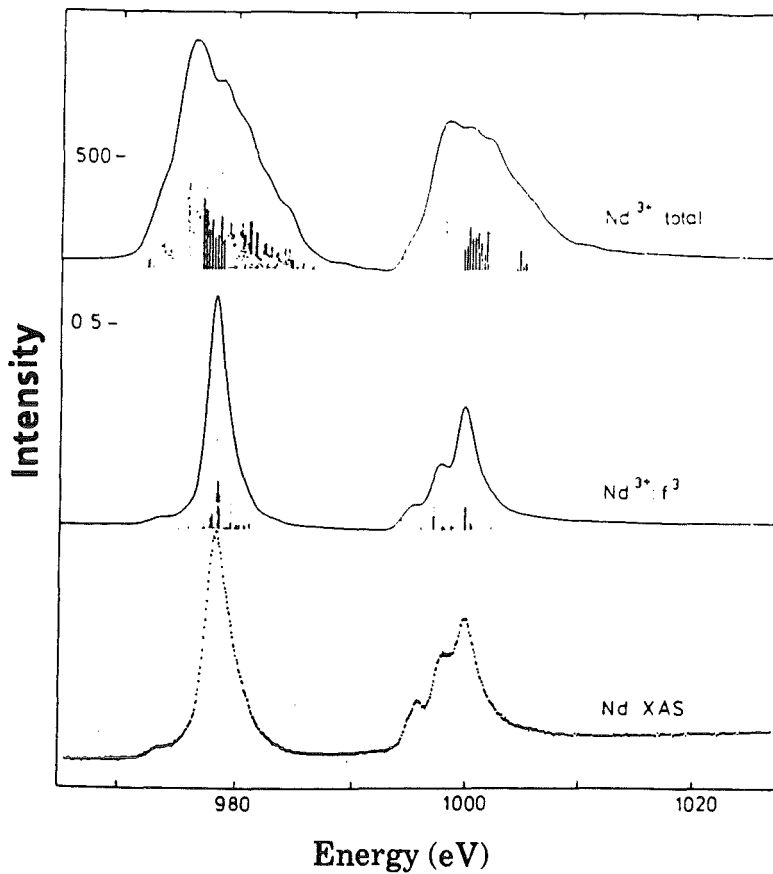


Abb. 7.2.1.3:

Die 3d Absorptionskanten (atomare Multipliettrechnung) von Nd^{3+} im Vergleich zum experimentellen Spektrum von Nd Metall. Nd^{3+} total steht für die gesamte Multipliettstruktur, $Nd^{3+}:f^3$ nur für die dipolerlaubten Übergänge /184/.

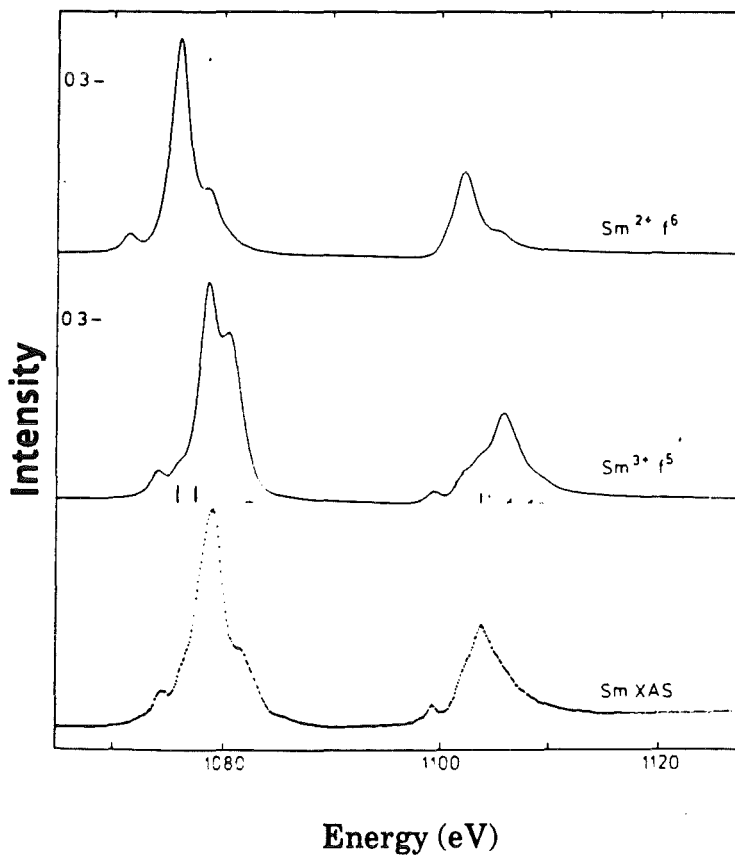


Abb. 7.2.1.4:

Die 3d Absorptionskanten (atomare Multipliettrechnung) von Sm^{3+} im Vergleich zum experimentellen Spektrum von Sm Metall. Sm^{3+} total steht für die gesamte Multipliettstruktur, $Sm^{3+}:f^5$ nur für die dipolerlaubten Übergänge /184/.

Grundzustand) eine Modifikation erfahren, welche die auftretenden Diskrepanz zu erklären vermag.

Strebel et al. /111/ finden bei der Untersuchung der $Ce3d_{5/2}$ Kante mittels XAS ebenfalls eine starke Ähnlichkeit der Spektren von $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ und CeO_2 . Die Beobachtung einer Reduktion des Intensitätsverhältnisses von Viel-elektronenanregung (B) und Hauptabsorptionslinie (A). (Abb. 7.2.1.5), sowie einer Verringerung der Linienbreite der Hauptabsorption führen die Autoren zu dem Schluß, Ce eine etwas höhere Ionizität als in CeO_2 zuzuweisen. Dies steht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen,

Die $Ce3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ Kanten von Krol et al. /113/ sind in ihrer Auflösung nicht mit den unseren zu vergleichen. Dies ist bereits an der Linienbreite von ~ 5 eV klar zu erkennen (Abb. 7.2.1.6). Dadurch bedingt ist die Vielelektronenanregung allein als Schulter erkennbar und die Autoren sind nur in der Lage zu zeigen, daß die Ce-Valenz zwischen +3 und +4 liegen muß. Der Nachweis einer Valenz in Ce von mehr als +3 wurde von einigen Gruppen auch durch Aufnahme von $Ce3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ XPS Spektren erbracht. /130, 133, 134, 186/. Als Beispiel betrachte man Abb. 7.2.1.7, in der die $Ce3d$ XPS Kanten von

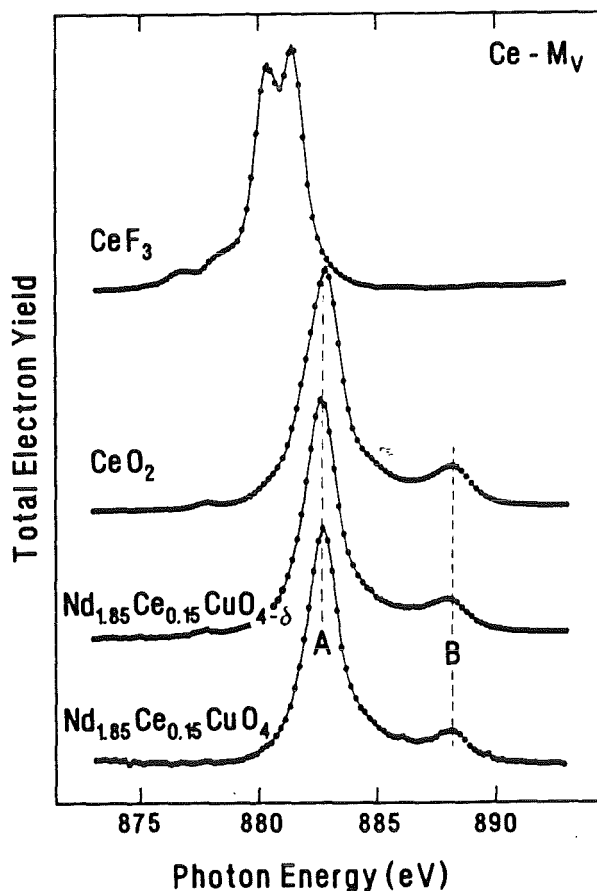


Abb. 7.2.1.5:
 $Ce3d_{5/2}$ Absorptionskanten von CeF_3 , CeO_2 , $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ mit $\delta > 0$ und $\delta \approx 0$. A kennzeichnet die Hauptabsorptionskante, B die Vielteilchenanregung /111/.

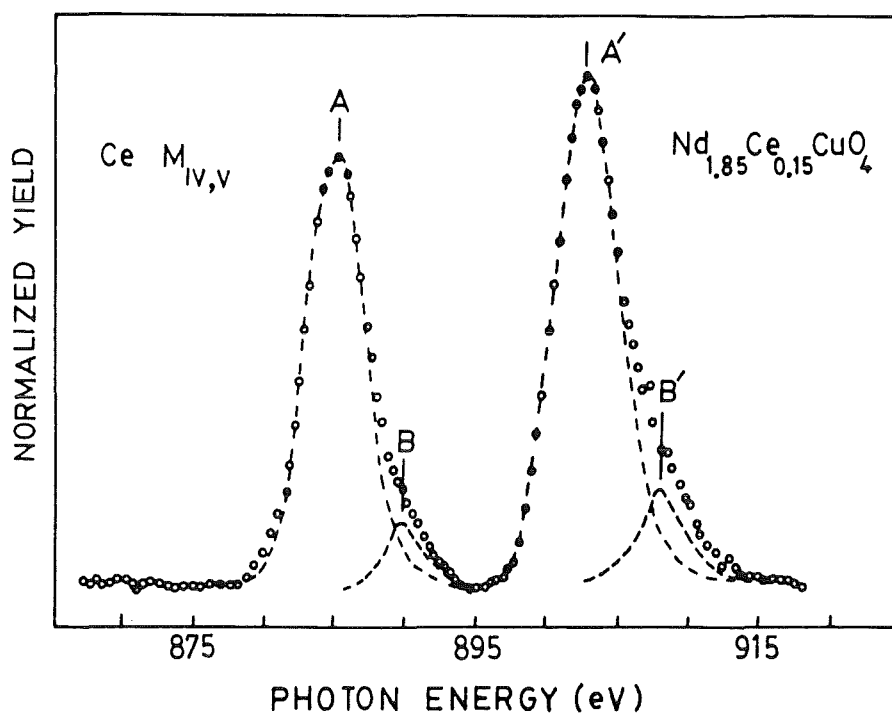


Abb. 7.2.1.6 Das $\text{Ce}3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ XAS Absorptionsspektrum von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Die gestrichelten Linien sind angepaßte Gaußkurven. A und A' kennzeichnen die Hauptabsorptionskante, B und B' die Vielteilchenanregung /113/.

$\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{1.4}\text{Ce}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, CeO_2 und zum direkten Vergleich mit einer Ce^{3+} Verbindung, Ce_2O_3 , dargestellt sind. Theoretisch sind diese Spektren mit Hilfe des in Anhang A vorgestellten Modells nachvollziehbar (siehe auch /148/). Die beiden ersten Anregungen bei etwa 880 (889) und 886 (905) eV besitzen einen stark gemischten Charakter aus $4f^2$ und $4f^1$ Endzuständen, wohingegen die Anregung bei 897 eV (916 eV) fast einem reinen $4f^0$ Zustand entspricht. Die Energiewerte sind dem $\text{Ce}3d_{5/2}$ ($3d_{3/2}$) XPS Spektrum zugehörig.

Eine weitere Möglichkeit die Valenz von Ce zu bestimmen liegt in der Anregung eines 3p Elektrons in einen leeren Ce5d Leitungsbandzustand. Alp et al. /138/ konnten mittels $\text{Ce}3p_{3/2}$ XAS nachweisen, daß Ce im "vierwertigen" Ladungszustand vorliegt (Abb. 7.2.1.8). Die erste der beiden auftretenden Hauptanregungen entspricht einem Gemisch aus $4f^1$ und $4f^2$ Endzuständen, wohingegen die zweite Anregung einem fast reinen $4f^0$ Zustand entspricht. Gegenüber dem $\text{Ce}3p_{3/2}$ Spektrum von CeO_2 (durchgezogene Linie) ist das von $\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_{4.8}$ (gestrichelt) um einen kleinen Betrag zu niedrigeren Energien hin verschoben. Die Linienweiten sind in etwa gleich groß. Verwendet

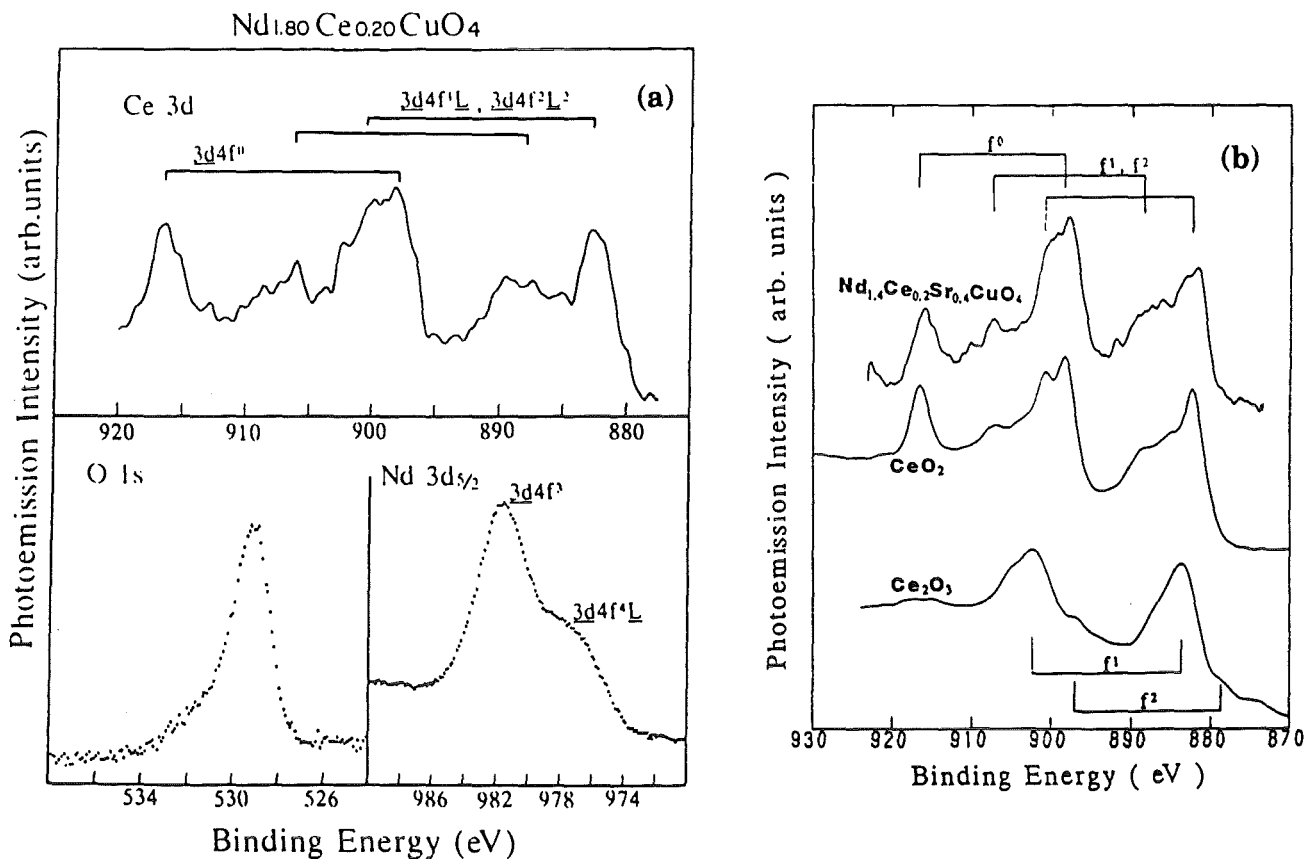


Abb. 7.2.1.7 XPS Spektren der Ce3d Rumpfniveaus von (a) $Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_4$ /134/ und (b) $Nd_{1.4}Ce_{0.2}Sr_{0.4}CuO_4$, CeO_2 und Ce_2O_3 /186/. Zusätzlich sind in (a) noch das O1s und das Nd3d_{5/2} XPS Rumpfspektrum dargestellt. Die Beschriftungen an den Anregungen kennzeichnen die Endzustände. Diese treten aufgrund der Spin- Bahn Aufspaltung des Ce3d Niveaus doppelt auf.

man die Ergebnisse von Kaindel et al. /187/, die Ce3p_{3/2} XAS an CeO_2 und CeF_4 durchführten so folgt, daß die ionischere Verbindung (CeF_4) ihre Absorptionskante bei höheren Energien besitzt und die beiden Linien schmäler sind. Dadurch liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die Ionizität von CeO_2 größer ist, als die der (Nd, Ce)O-Ebene in den n-Supraleitern. Dies dürfte auf eine höhere Kovalenz in der (Nd, Ce)O-Ebene gegenüber CeO_2 hinweisen in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß fast alle Gruppen, die sich mit der Valenz des Ce in den n-dotierten Kupraten befassen, wie wir zu dem Ergebnis gelangen, daß Ce vierwertig ist und folglich tatsächlich eine n-Dotierung auftritt.

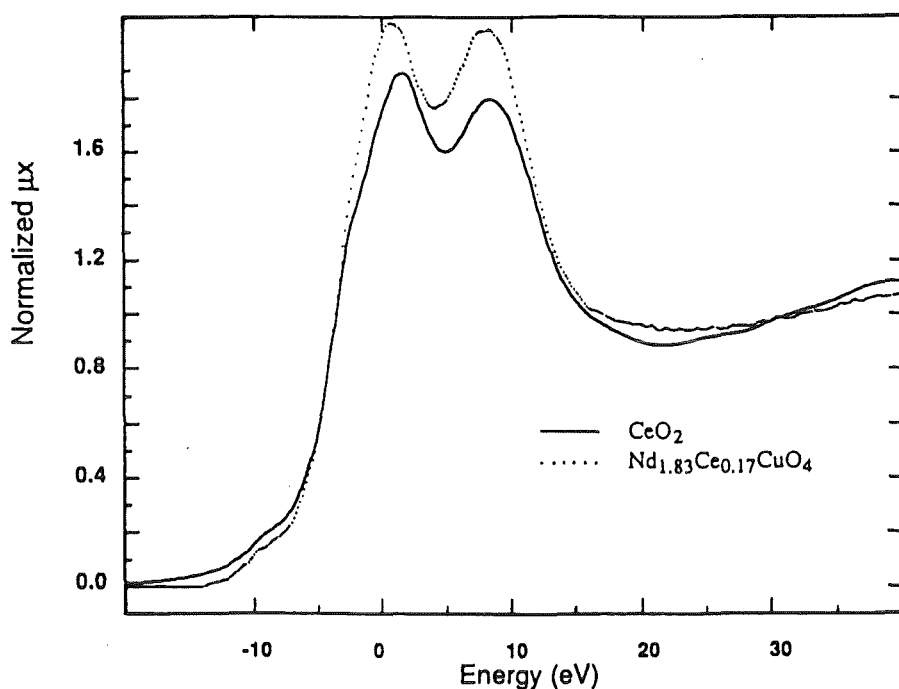


Abb. 7.2.1.8 Die $Ce2p_{3/2}$ XAS Absorptionskante von CeO_2 und $Nd_{1.83}Ce_{0.17}CuO_4$ /138/.

Unstimmigkeit besteht nur in der Frage, wohin die zusätzlichen Elektronen transferiert werden, obwohl es uns möglich war, eindeutig nachzuweisen, daß die hineindotierten Elektronen hauptsächlich Cu 3d Charakter besitzen.

7.2.2 Diskussion der R 4d Kanten und Vergleich mit anderen Messungen

Die Interpretation der R (R = Pr, Nd und Sm) 4d Kanten hinsichtlich der Valenz der betrachteten Seltenerdionen ist nicht ganz so klar wie bei der Behandlung der R 3d Kanten. Was auffällt, ist, daß beim Übergang von Pr_2CuO_4 zu $Pr_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-8}$, sowie Pr_2O_3 und Pr_6O_{11} (Abb. 7.1.2.7) eine Verbreiterung der einzelnen Anregungen beobachtbar ist. Dies wird häufig /188, 189/ entweder durch Vergrößerung der Hybridisierung oder durch wachsende metallische Eigenschaften erklärt /190/. Eine wachsende Metallizität der (Pr,Th)O- oder (Pr,Ce)O-Ebene mit der Dotierung ist höchstwahrscheinlich auszuschließen, was unter anderem durch Aussagen der Bandstrukturrechnung /35, 36/ gestützt wird. Ferner läßt sich eine erhöhte Metallizität der Seltenerdoxidebene durch die energetische Lage der $Ce3d_{5/2}$ Kante wohl widerlegen (siehe Absch. 7.2.1). Dies bedeutet, daß unter Umständen die Hybridisierung der $Pr4f$ zu den $O2p$ Zuständen in $Pr_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-8}$, Pr_2O_3 und Pr_6O_{11} gegenüber Pr_2CuO_4 zugenommen hat. Die entsprechenden Kanten in $Nd_{1.85}Th_{0.15}CuO_{4-8}$,

$\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$, Nd_2O_3 sowie Sm_2CuO_4 , $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ und Sm_2O_3 zeigen eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung wie bereits auch im Vergleich der $3d_{5/2}$ Kanten gefunden wurde. Im $\text{Sm}4d$ Spektrum von $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ tritt im Bereich von etwa 124 eV die Riesenresonanz des Ce auf, was die beobachtete Schulter im Spektrum erklärt.

Die Interpretation der Riesenresonanzen in Abb. 7.1.2.3 läßt sich auf ähnliche Art und Weise wie die der Multiplettstruktur ein paar eV unterhalb durchführen /191/. Am besten läßt dies sich im Falle der Pr enthaltenden Verbindungen Pr_2CuO_4 , Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} und PrO_2 erklären. Die von Sugar /191/ benutzte atomare Multiplettberechnungsmethode wurde unter der Annahme einer $\text{Pr}4f^2$ Konfiguration angewandt (Abb. 7.2.2.1). Auf der rechten Seite der Abb. 7.2.2.1 ab etwa 120 eV ist die Riesenresonanz des Pr gezeigt. In Abb. 7.1.2.4(b) ist klar ersichtlich, daß die erste Anregung bei ~ 124 eV mit Zunahme des Pr^{4+} Anteils abnimmt. Gleichzeitig kann eine Verschiebung der Hauptabsorptionslinie von ~ 131 eV in Pr_2CuO_4 zu ~ 134 eV in PrO_2 beobachtet werden. Zusätzlich wächst auf der hochenergetischen Seite der Hauptabsorptionslinie eine Schulter heran. Dies scheint ein allgemeiner Trend zu sein, falls man die $\text{Ce}4d$ Spektren von einigen Ce Verbindungen /189/ (Abb. 7.2.2.2) und CeO_2 (Abb. 7.1.2.4) vergleicht. Jedoch sieht es so aus, als ob die Schulter hierbei zu einer Linie angewachsen ist.

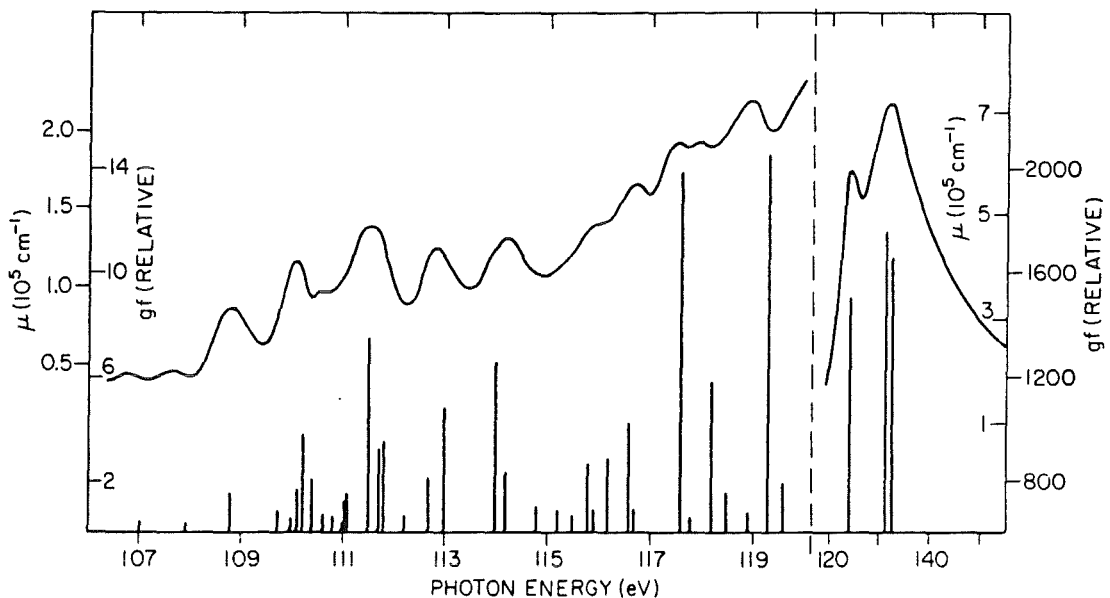


Abb. 7.2.2.1 Vergleich einer atomaren Multiplettrechnung der $\text{Pr}^{3+}4d$ Absorptionskante mit experimentellen Daten (durchgezogene Kurve). Die Riesenresonanz ab ca. 120 eV ist in verkleinertem Maßstab dargestellt /191/.

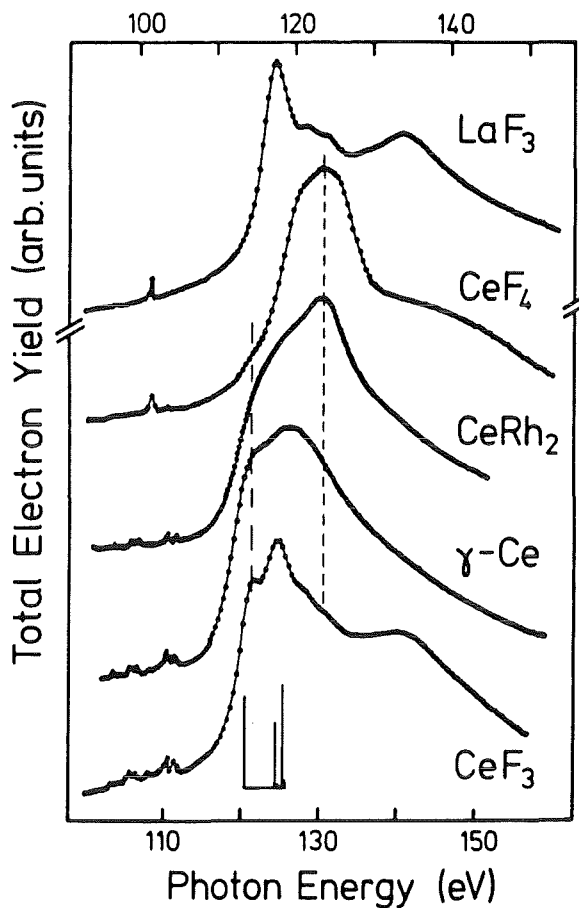


Abb. 7.2.2.2 :

Ce4d Absorptionskanten im Bereich der Riesenresonanz von LaF_3 , CeF_4 , CeRh_3 , γ Ce und CeF_3 . Der Unterschied zwischen drei- und vierwertigen Ce Verbindungen liegt am Auftreten einer zusätzlichen Anregung an der niederenergetischen Flanke der Riesenresonanz /189/.

Die Vermutung liegt nahe, daß die 4d Spektren von Systemen mit R^{3+} und R^{4+} Anteil ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$) als Mischspektrum der dreiwertigen und der um einem gewissen Energiebetrag verschobenen Anregung des im Periodensystem eine Position zuvor kommenden dreiwertigen Ions auftreten. Man sollte jedoch berücksichtigen, daß der Einfluß der Hybridisierung nicht vernachlässigt werden sollte. Da aber besonders im Ce nur wenige Linien, im Falle von Ce^{4+} nur eine, zur Riesenresonanz beitragen, sollte die Hybridisierung weniger Einfluß auf das Spektrum besitzen als im Bereich von 102 - 118 eV.

Es zeigt sich beim Vergleich mit dem Ce4d Spektrum von beispielsweise CeF_3 (Abb. 7.2.2.3), daß sämtliche für Ce^{3+} charakteristische Linien im Spektrum der Abb. 7.1.2.5(a) auftreten. Natürlich sind auch die in CeO_2 vorkommenden Anregungen aufgrund der unvollständig erfolgten Reduktion noch nicht ganz verschwunden. Dieses Ergebnis unterstreicht zusammen mit der Analyse des $\text{Ce}3d_{5/2}$ Spektrums, daß sich Ce_2O_3 gebildet hat. Bei der Analyse der Riesenresonanzabsorption vor und nach dem Ausheizprozeß ergab sich eine Reduktion der Hauptabsorptionslinie bei etwa 131.5 eV unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Energien (~ 130.5 eV) hin. Diese Verschiebung ist wohl durch den nun stärkeren Einfluß der Schulter bei ca.

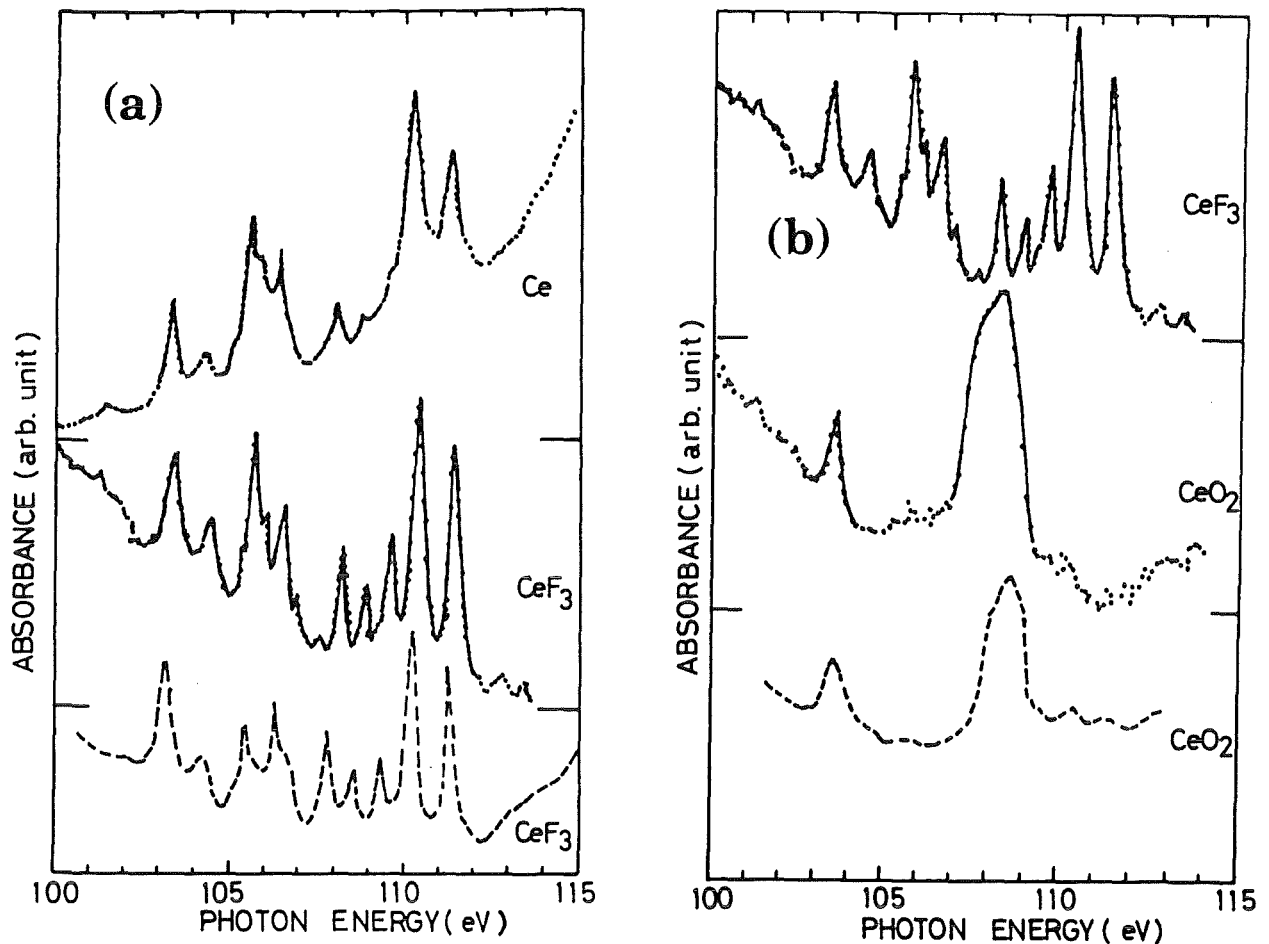


Abb. 7.2.2.3 Vergleich der Multipllettstruktur (a) innerhalb der Ce4d Kante von Ce Metall, CeF₃ (vergleichend ein älteres Spektrum, gestrichelt dargestellt) und (b) CeO₂ (jeweils ein neues und älteres [gestrichelt] Spektrum)/190/.

125 eV im Spektrum von CeO₂ begründet. Die spektrale Gestalt der 4d Kanten, sowohl der Multipllettstruktur vor der Riesenresonanz, als auch der Riesenresonanz selbst, lassen sich theoretisch befriedigend beschreiben, sowohl für den vierwertigen, als auch den dreiwertigen Fall/191/.

Die Riesenresonanzen von Nd und Sm in den n-Supraleitern zeigen gute Übereinstimmung mit denen der entsprechenden Oxide und weisen zusätzlich auf die Dreiwertigkeit dieser Ionen hin.

Die Ce4d Absorptionskanten würden in den mit Ce dotierten n-Supraleitern eine weitere Möglichkeit bieten die Valenz von Ce abzuschätzen. Begründet ist dies durch den Vergleich der 4d Kanten von CeO₂ mit beispielsweise CeF₃, wie von Hanyu et al. /190/ und Miyahara et al. /192/ und sehr früh von Haensel et al.

/180/ durchgeführt. In Abb. 7.2.2.3 sind entsprechende Ce4d Kanten von Ce Metall, CeF₃ und CeO₂ vergleichend dargestellt. Man erkennt sofort den Unterschied in den Absorptionskanten. Die reichhaltige Multiplettstruktur, welche in dreiwertigen Ce Verbindungen auftritt ist im CeO₂ völlig verschwunden. In Abb. 7.1.2.5(a) ist zum Vergleich ein 4d Absorptionsspektrum von CeO₂, das von uns mittels EELS aufgenommen wurde dargestellt. Man erkennt die gute Übereinstimmung mit den von Hanyu et al. /190/ erhaltenen Daten. Eine theoretische Beschreibung dieses Spektrums findet sich bei Kotani et al. /193/. Die Autoren benutzten das atomare Multiplettprogramm von Cowan /194/, gekoppelt mit dem Anderson Impurity Modell. Kotani et al. /193/ waren in der Lage zu zeigen, daß das erhaltene Spektrum kritisch sowohl von der Hybridisierung, der Rumpfloch- Elektron Wechselwirkung und der effektiven Bandbreite des Ligandenbandes abhängt. Dies führt auf eine weiter unten erwähnte Möglichkeit die Größe der Valenzband Ce4f Hybridisierung in den n-Supraleitern im Vergleich zu CeO₂ abzuschätzen. Durch die starke Parameterabhängigkeit des Spektrums war es den Autoren möglich diese im Anderson Impurity Modell auftretenden Parameter sehr genau abzuschätzen. Das theoretische Spektrum und vergleichend dazu das von Miyahara et al. /192/ experimentell gefundene sind in Abb. 7.2.2.4 dargestellt. Kotani et al. /193/ bemerken in ihrer Arbeit, daß die Absorptionsstruktur etwa 6-7 eV oberhalb der Hauptabsorptionslinie bisher experimentell nicht realisiert wurde, aber bei Auswertung von Abb. 7.2.2.3 und 7.1.2.4(a) ist eine solche Struktur bei ~ 114 eV bzw. ~ 115 eV klar zu erkennen. Dieses Ergebnis stützt die Gültigkeit des verwendeten Modells zusätzlich.

Eine Untersuchung der Ce4d Kante in Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} wurde von uns zwar durchgeführt, aber die Ce Konzentration ist zu klein, um innerhalb einer vertretbaren Meßzeit dieses Absorptionsspektrum zu erhalten. Jedoch sollte es möglich sein mittels XAS unter Verwendung intensiver Röntgenstrahlung ein solches Spektrum auch an den n-Supraleitern aufzunehmen, um dadurch die "Vierwertigkeit" des eingebrachten Ce nachzuweisen. Weiter wäre, da die exakte Form des 4d Spektrums stark von der Hybridisierung und der effektiven Ligandenbandbreite abhängt, interessant zu sehen, ob sich die spektrale Form der 4d Anregungen ändert, um etwaige Hinweise auf die Größe dieser Parameter zu erhalten. Es wäre nämlich von Interesse zu erfahren, ob die Hybridisierung, wie bei der Interpretation der Ce3d_{5/2} Kanten vermutet, tatsächlich gegenüber der in CeO₂ verstärkt, oder ob die effektive Ligandenbandbreite verändert ist.

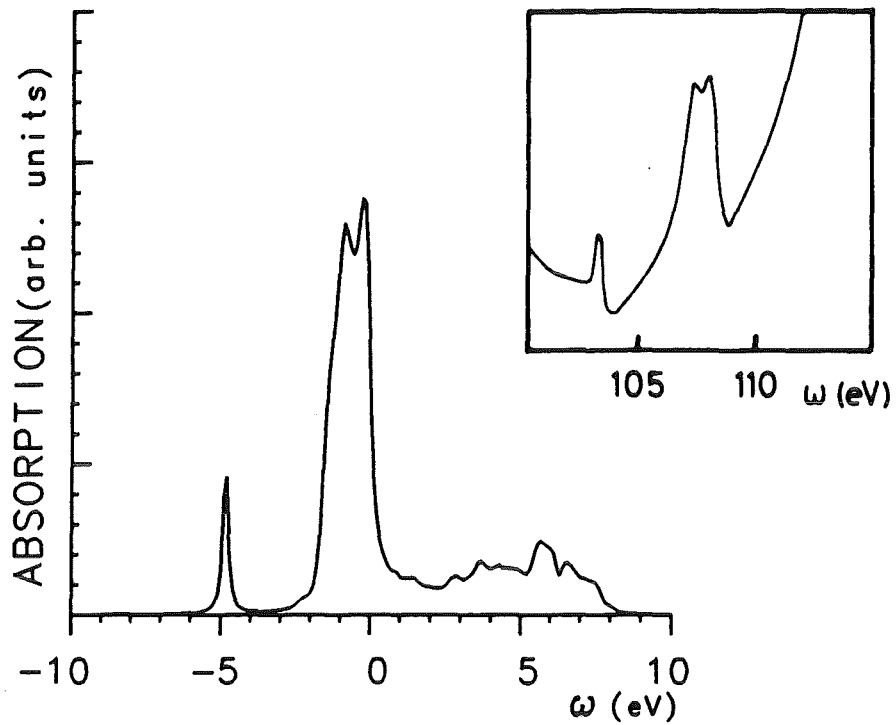


Abb. 7.2.2.4 Ein berechnetes (Anderson Impurity Formalismus unter Einschluß von Multipletteffekten) Ce4d Absorptionsspektrum von CeO₂. In der rechten oberen Bildhälfte ist zum Vergleich ein experimentelles Spektrum gezeigt /193/. Die Energieskala des theoretischen Spektrums ist auf eine bestimmte Anregung normiert.

8. Die niederenergetischen Verlustspektren der n-Supraleiter und Seltenerdoxide

8.1.1 Ergebnisse der Verlustmessungen an n-Supraleitern

Die mittels EELS gewonnenen niederenergetischen Verlustmessungen lassen sich, sofern der Impulsübertrag q nicht zu groß gewählt wird, direkt mit optischen Daten vergleichen. Insbesondere geschieht dies durch die Anwendung einer Kramers Kronig Analyse auf die Verlustspektren. Dadurch kann man beispielsweise die optische Leitfähigkeit σ , den Real- und Imaginärteil der Dielektrischen Funktion ϵ , sowie die Reflektivität R erhalten. (siehe Absch. 2). In Abb. 8.1.1.1 sind die Verlustspektren von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ für (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.1$, (d) $x = 0.15$ und (e) $x = 0.2$ im Energiebereich von 0 bis 48 eV dargestellt. Die bei niedrigen Energien auftretende Intensität ist auf quasielastische Streuprozesse zurückzuführen. Klar erkennbar ist, daß der Einfluß der Dotierung

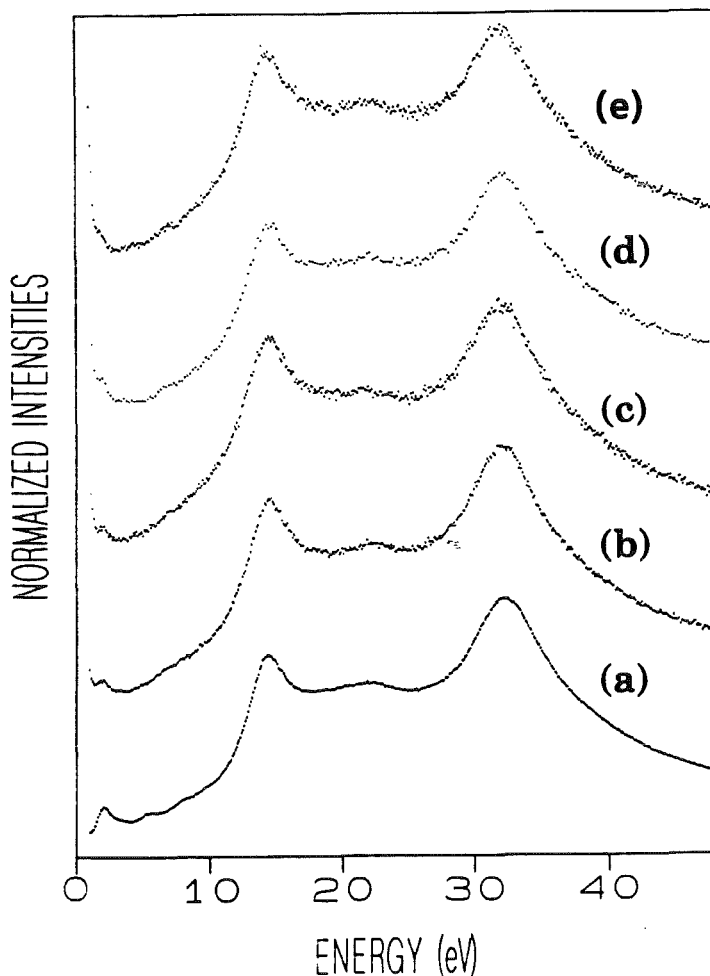


Abb. 8.1.1.1 :
Verlustspektren von
 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ mit
(a) $x = 0$,
(b) $x = 0.05$,
(c) $x = 0.1$,
(d) $x = 0.15$ und
(e) $x = 0.2$.

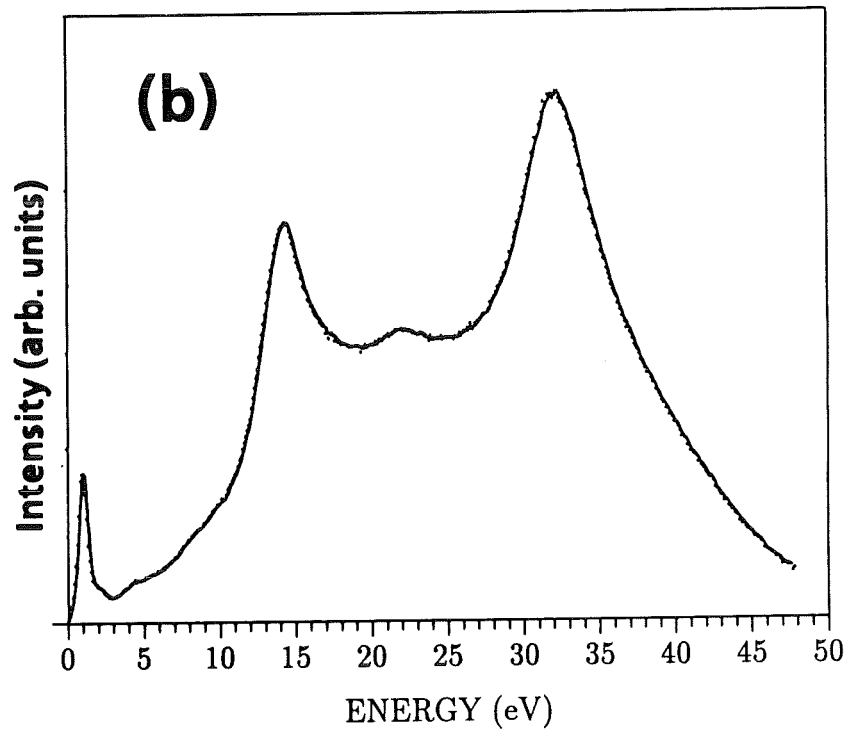
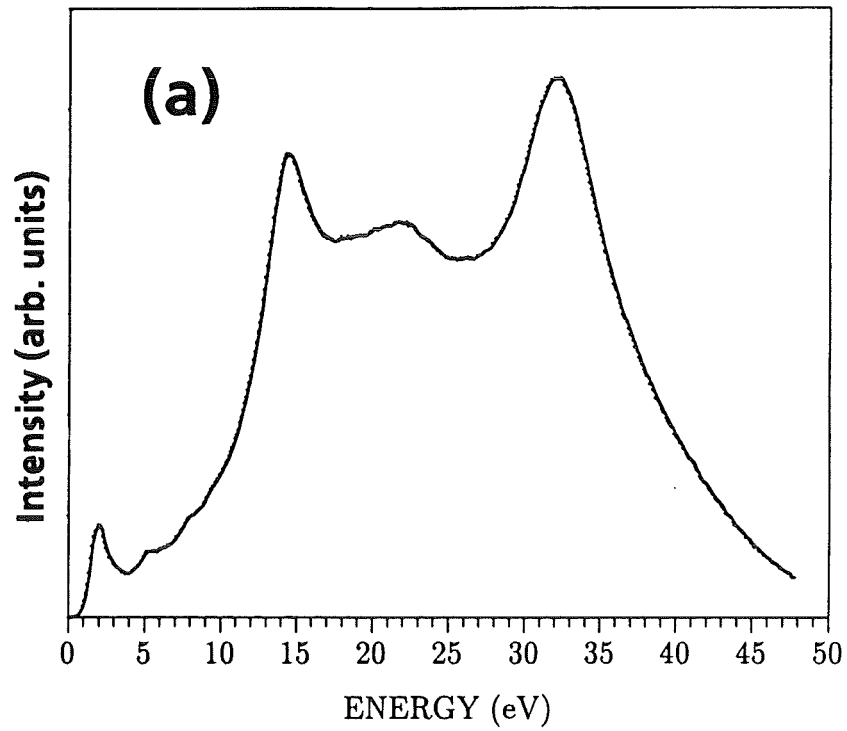


Abb. 8.1.1.2 Verlustfunktionen von einkristallinen $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ Proben mit $q_{\parallel}(a,b)$ und $q=0.15 \text{ \AA}^{-1}$. (a): $x=0$, (b): $x=0.15$.

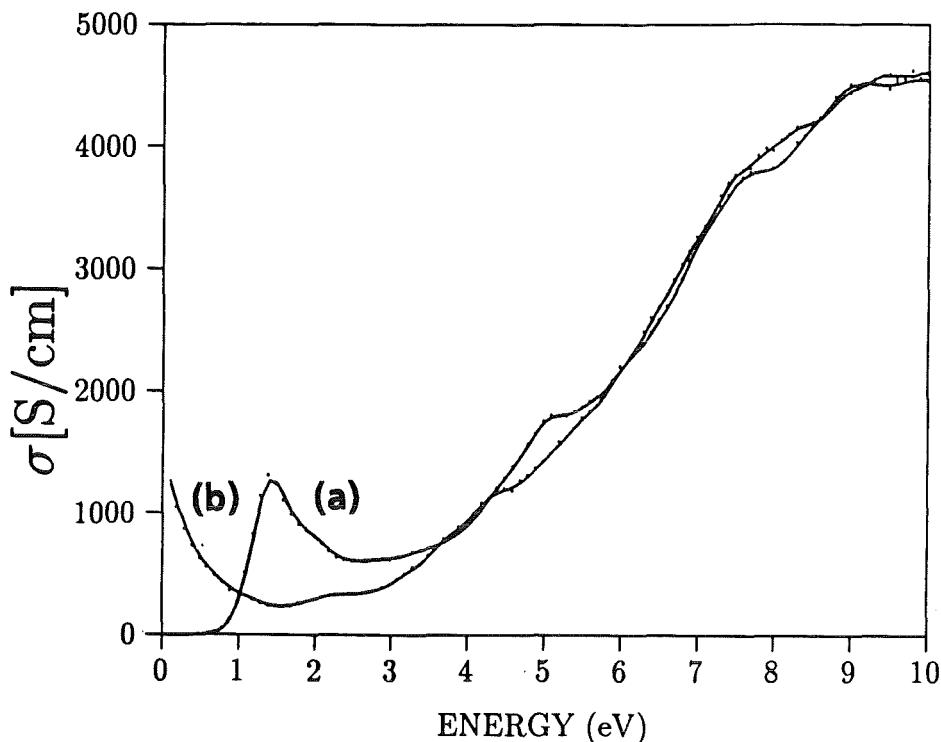


Abb. 8.1.1.3 Optische Leitfähigkeit von (a) Nd_2CuO_4 und (b) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, gewonnen durch Kramers Kronig Transformation der Verlustfunktionen in Abb. 8.1.1.2.

auf die spektrale Form der Verlustspektren bei höheren Energien (oberhalb etwa 4 eV) gering ist. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da ein merklicher Einfluß sich nur im niederenergetischen Teil (etwa bis 4 eV) bemerkbar machen sollte. Dominiert werden die Spektren durch zwei Anregungen bei etwa 14 und 32 eV, zwischen denen sich eine weitere, etwas schwächer ausgeprägte, etwa bei 21 eV befindet. Diese Anregungen sind mit Übergängen in der (Nd, Ce)O Ebene verknüpft. Jedoch ist erkennbar, daß bei ca. 2 eV eine Anregung beobachtbar ist, welche bei wachsendem Dotierungsgrad an Intensität verliert. Weitere Anregungen bis 10 eV sind in den gewonnenen Spektren ebenso auszumachen. Die Normierung der Spektren erfolgte im Bereich ab 46 eV.

In Abb. 8.1.1.2 sind die Verlustfunktionen der Einkristalle von Nd_2CuO_4 (a) und $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ (b) wiedergegeben. Der Impulsübertrag \mathbf{q} war auf 0.1 \AA^{-1} in Richtung \mathbf{a} eingestellt, so daß das Spektrum im wesentlichen Anregungen parallel zur (\mathbf{a}, \mathbf{b}) -Ebene zeigt. Der Hauptunterschied zwischen (a) und (b) liegt im Auftreten einer Anregung bei etwa 1 eV im Falle von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ und der gleichzeitigen Verminderung der 2 eV Anregung unter einer zusätzlichen Verschiebung zu etwas höheren Energien hin. Weiter sind die Anregungen im Be-

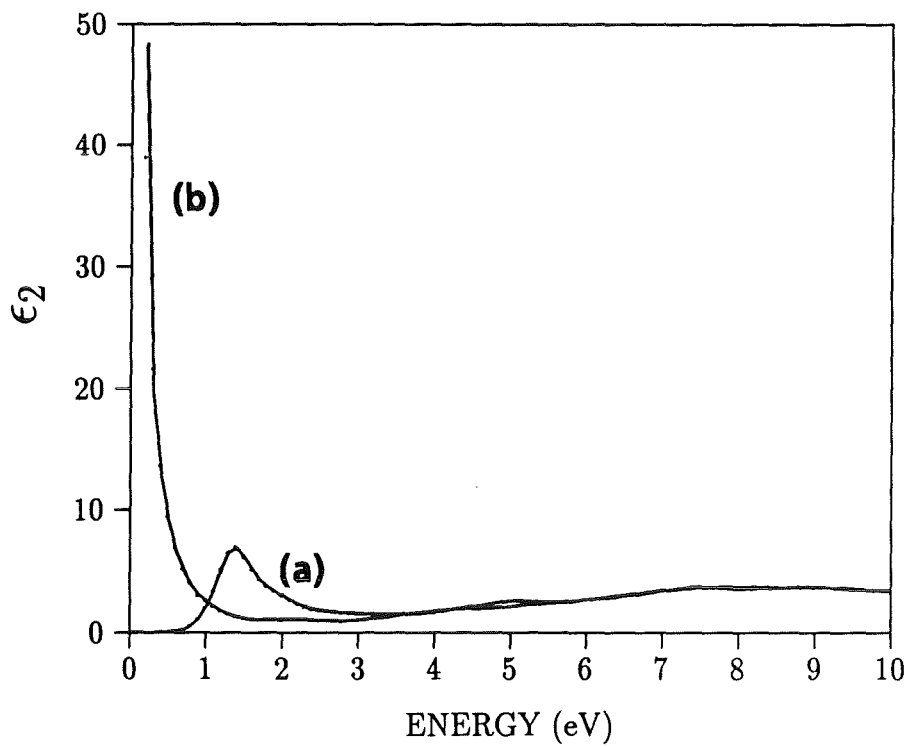
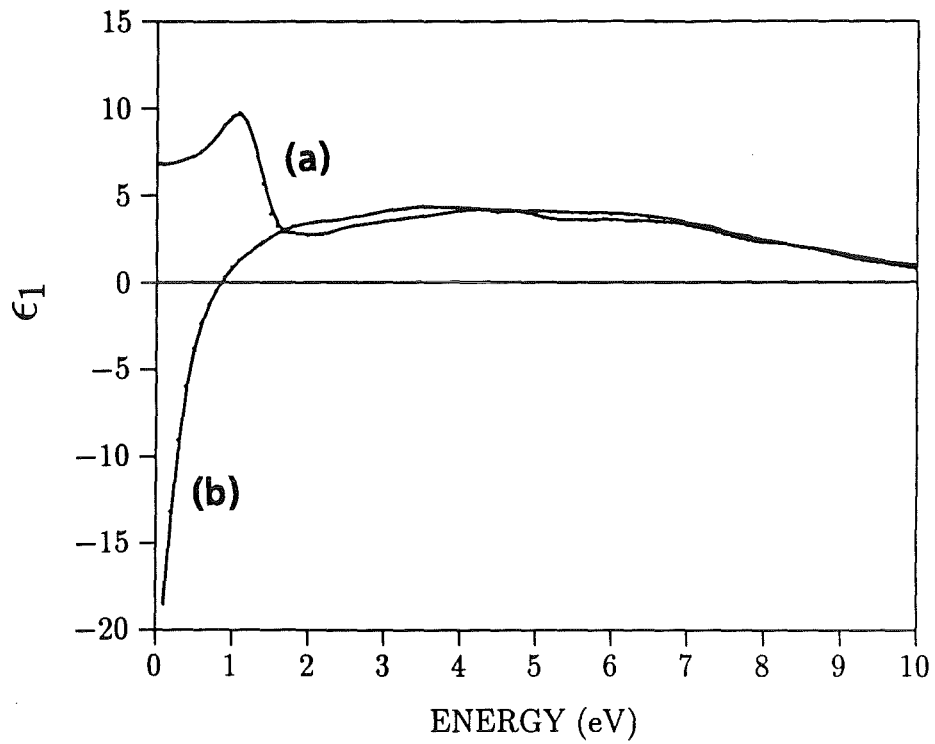


Abb. 8.1.1.4 (oben) Real- und (unten) Imaginärteil der mittels Kramers Kronig Analyse aus den Verlustfunktionen von Nd_2CuO_4 (a) und $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ (b) gewonnenen Dielektrischen Funktion.

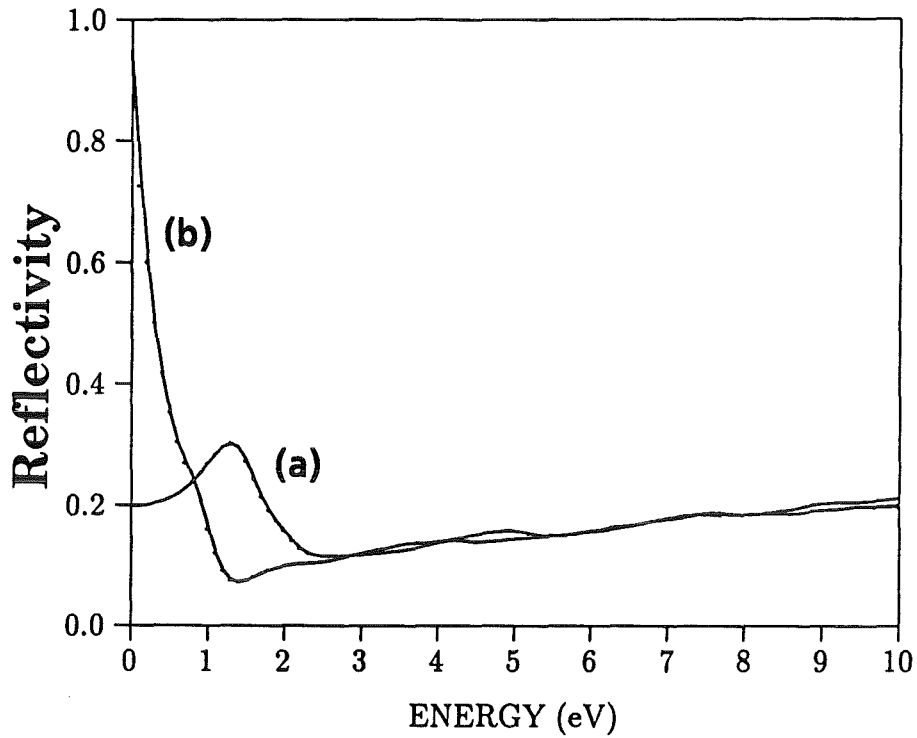


Abb. 8.1.1.5 : Reflektivität von (a) Nd_2CuO_4 und (b) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$, mittels Kramers Kronig Analyse aus den Verlustfunktionen gewonnen.

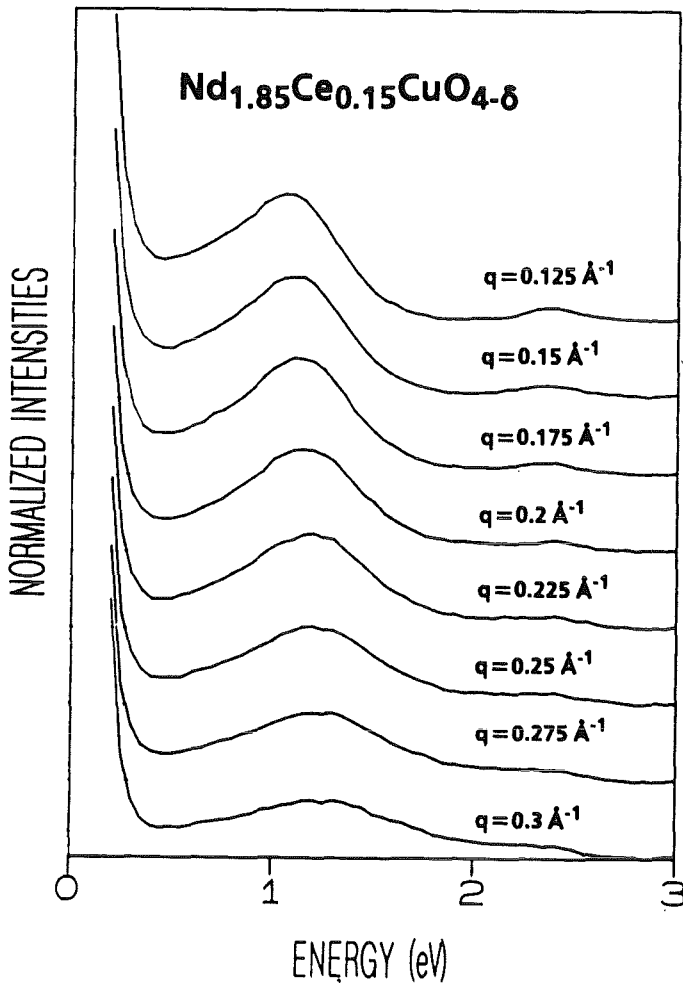


Abb. 8.1.1.6 : Verlustspektren von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ im Bereich von 0.2 - 3 eV für verschiedene Impulsüberträge q .

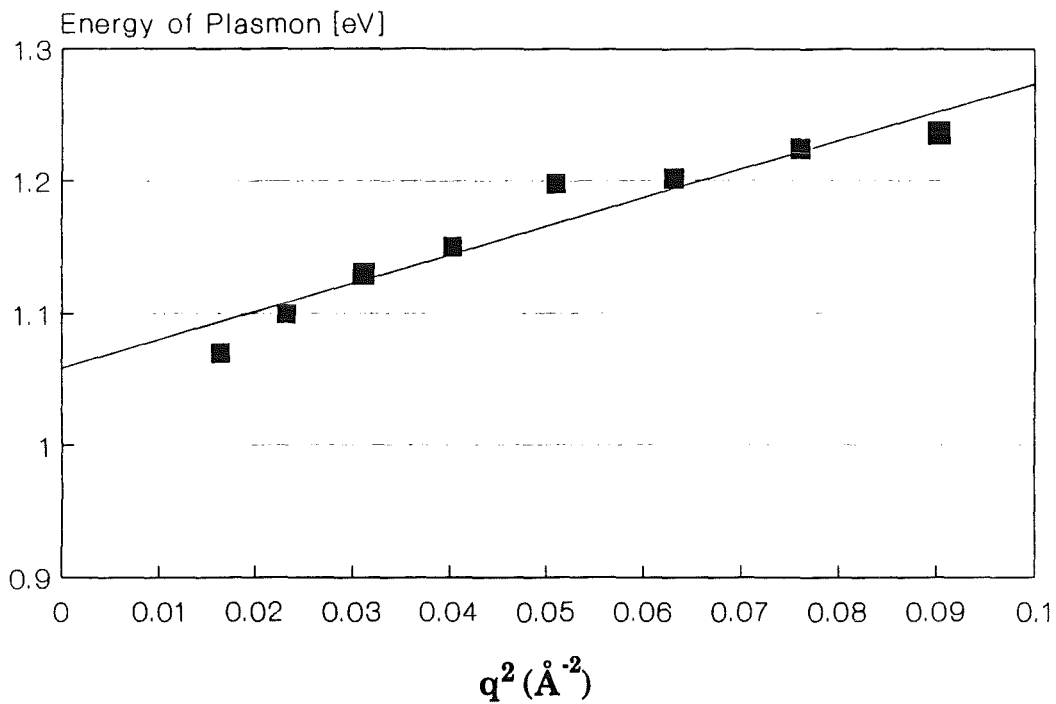


Abb. 8.1.1.7 Plasmondispersion des Ladungsträgerplasmons in $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ von 0.125 \AA^{-1} bis 0.3 \AA^{-1} .

reich von 5 - 10 eV in der metallischen Probe weniger stark ausgeprägt, bzw. sie erfahren eine stärkere Verschmierung als im Halbleiter. Mittels einer Kramers-Kronig Analyse und voriger Mehrfachstreckkorrektur, sowie Abzug der elastischen Linie (nach Absch. 2.8) ließen sich die optische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ (Abb. 8.1.1.3), der Real- $\epsilon_1(\omega)$ und der Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$ der Dielektrischen Funktion (Abb. 8.1.1.4), sowie die Reflektivität $R(\omega)$ (Abb. 8.1.1.5) gewinnen. Für die metallische Probe wurde ein $\epsilon(\omega=0)$ von ∞ , für die halbleitende ein Wert von 6.85 /195/ gewählt. Benutzt für Nd_2CuO_4 wurden dazu die in /195/ gemessene Reflektivität $R=0.2$ und Ausdruck 2.1.13, sowie 2.1.10.

In Abb. 8.1.1.6 ist eine Folge von Verlustspektren an $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-\delta}$ im Bereich von 0 - 3 eV für von oben nach unten wachsenden Impulsübertrag q dargestellt. Es läßt sich eine Dispersion dieser Plasmonenanregung mit wachsendem Impulsübertrag feststellen (Abb. 8.1.1.7). Gleichzeitig ist eine Verbreiterung der Anregung mit wachsendem q zu erkennen. Außerdem zeigt sich, daß die schwache Anregungsstruktur bei ca. 2.2 eV mit wachsendem Impulsübertrag verschwindet.

8.1.2 Ergebnisse der Verlustmessungen an Seltenerdoxiden

In Abb. 8.1.2.1 ist vergleichend zu den polykristallinen Verlustspektren der n- Supraleiter das Verlustspektrum von Nd_2O_3 dargestellt, bei dem die beiden Hauptanregungen im Bereich um 14 und 32 eV liegen. Weiter ist auch im Zwischenbereich die in den n-Supraleitern nachweisbare Anregung zu finden. Damit ist klar, daß die spektralen Erscheinungen im Bereich oberhalb 10 eV zum überwiegenden Teil mit der NdO-Ebene korreliert sind. Der steile Anstieg im vorderen Teil des Spektrums ist wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt durch quasielastische Streuprozesse bedingt und verhindert die Analyse von etwaigen Anregungen etwa unterhalb 0.6 eV. Dieser Wert hängt jedoch stark davon ab, ob man es mit poly- oder einkristallinen Proben zu tun hat. In Polykristallen ist die Mannigfaltigkeit möglicher Anregungen im niederenergetischen Bereich enorm vergrößert, bedingt durch Korngrenzen, Mikrorisse usw.. Diese Linie ist in den Verlustspektren der Seltenerdoxide durch einfaches Nullsetzen der Zählrate abgezogen. In den Spektren der n- dotierten Kuprate wurde dies nicht durchgeführt, da zumindest ab $x=0.15$ die Bandlücke verschwindet und nicht klar ist, wie man den

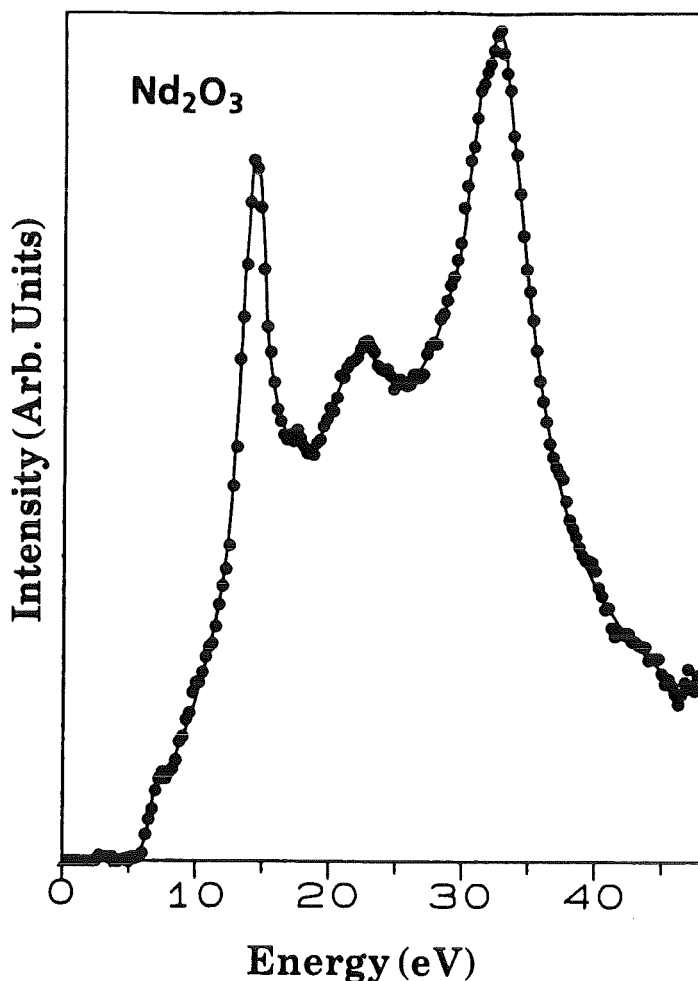


Abb. 8.1.2.1 :
Verlustspektrum von
 Nd_2O_3 .

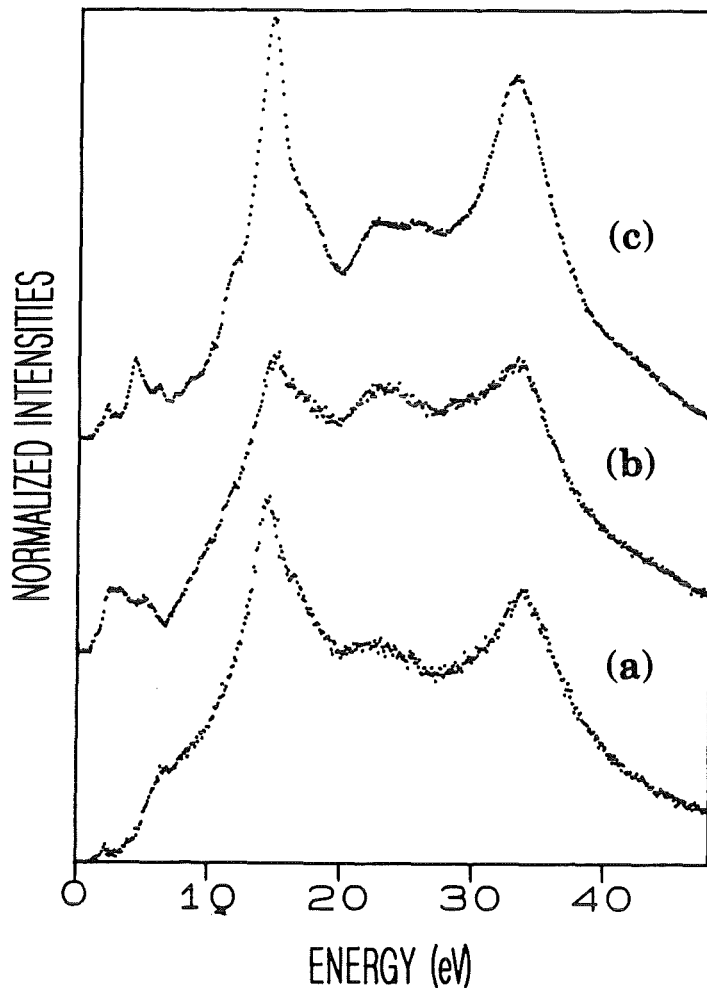


Abb. 8.1.2.2:
Verlustspektren von
(a) CeO_2 ,
(b) PrO_2 und
(c) Sm_2O_3 .

unter der quasielastischen Linie liegenden Teil des Spektrums genau zu beschreiben hat.

In Abb. 8.1.2.2 sind die Verlustspektren von CeO_2 , PrO_2 und Sm_2O_3 im Bereich von 0 bis 48 eV dargestellt. Verblüffend ist die reichhaltige Anregungsstruktur im Bereich bis 10 eV von CeO_2 . Diese ist vergrößert in Abb. 8.1.2.3 dargestellt. Klare Anregungen treten auf bei etwa 2.2 eV, gefolgt von einer schwächeren bei ~ 2.7 eV, woran sich die innerhalb dieses Energiebereichs stärkste Anregung bei 4.2 eV anschließt. Bei etwa 6.3 eV tritt klar eine vierte Anregungsstruktur auf und ab ~ 7.3 eV scheinen sich mehrere stark überlagerte Anregungen zu zeigen. Die Hauptanregungen im Verlustspektrum von CeO_2 jedoch treten bei ~ 15 eV und ~ 33 eV auf. Zwischen diesen findet sich eine weitere Absorptionsstruktur im Bereich von ca. 21 eV - 28 eV. Auf der höherenergetischen Seite der 15 eV Anregung ist klar die Ausbildung einer Schulter zu erkennen. Das Spektrum von PrO_2 zeigt im Bereich bis 10 eV wie CeO_2 ebenfalls Anregungen, jedoch weit weniger scharf. Desweiteren ist die spektrale Gestalt der Kante, die zur ersten großen Anregung bei etwa 15 eV führt, von der in CeO_2 verschieden. Eine

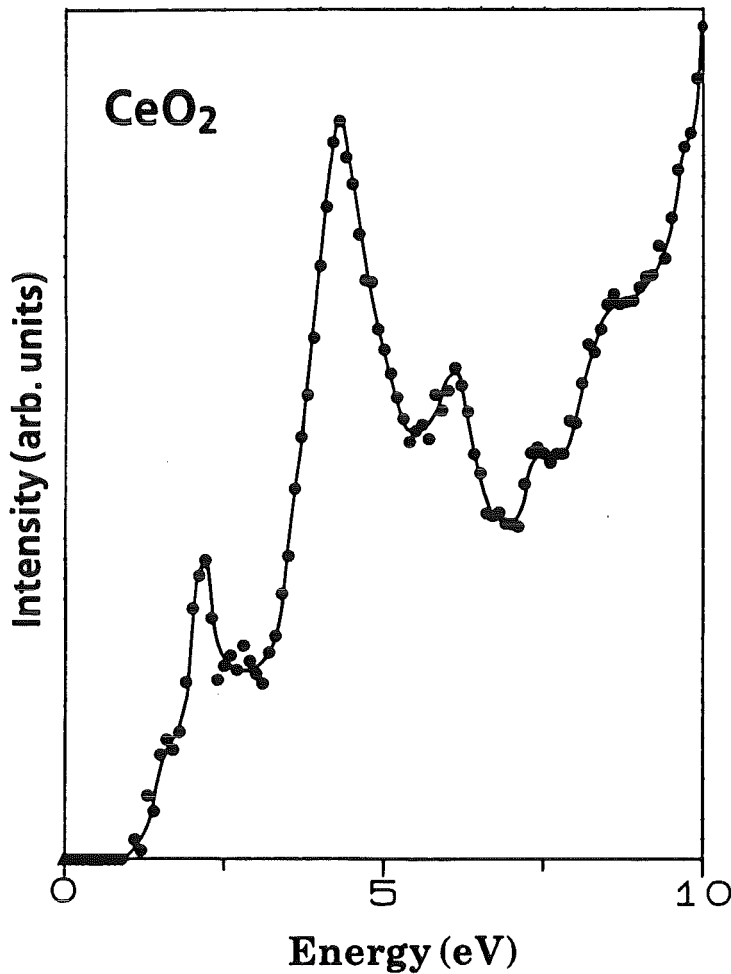


Abb. 8.1.2.3:
Verlustspektrum von CeO_2
im Bereich von 0 - 10 eV.

zweite starke Anregung tritt im Verlustspektrum von PrO_2 bei etwa 33 eV auf. Zwischen den beiden Hauptanregungen tritt wiederum wie in CeO_2 Intensität auf. Das Verhältnis der ersten zur zweiten Hauptanregung in PrO_2 ist kleiner als in CeO_2 . Auch ist die Anregung im Bereich um 20 eV in PrO_2 stärker ausgeprägt als in CeO_2 . Sm_2O_3 schließlich zeigt im Energiebereich ab 10 eV wie die zuvor genannten Systeme eine Doppelabsorptionsstruktur mit Anregungen zwischen beiden Linien. Jedoch ist im Gegensatz zu CeO_2 und PrO_2 im niederenergetischen Bereich (< 10 eV) eine nur schwach ausgeprägte Anregung bei etwa 2.5 eV zu erkennen. Eine stärkere bei ~ 8 eV geht als Schulter in die Absorptionskante zur ersten großen Absorptionsstruktur über.

In Abb. 8.1.2.4 schließlich sind die Verlustspektren einer unreduzierten (a) und einer reduzierten (b) CeO_2 -Probe dargestellt. Klar erkennbar ist, daß sich die Anregungsstruktur unterhalb 10 eV durch den Reduktionsschritt bedingt völlig verändert. Die klar auflösbaren Anregungen in CeO_2 verwaschen und bilden eine Schulterstruktur bei etwa 6 - 7 eV. Gleichzeitig scheint die Absorptionsstruktur zwischen den Hauptanregungen ebenfalls auszuschmieren bzw. die Schulter auf der hochenergetischen Seite der 15 eV Absorption könnte eine starke Verbreite-

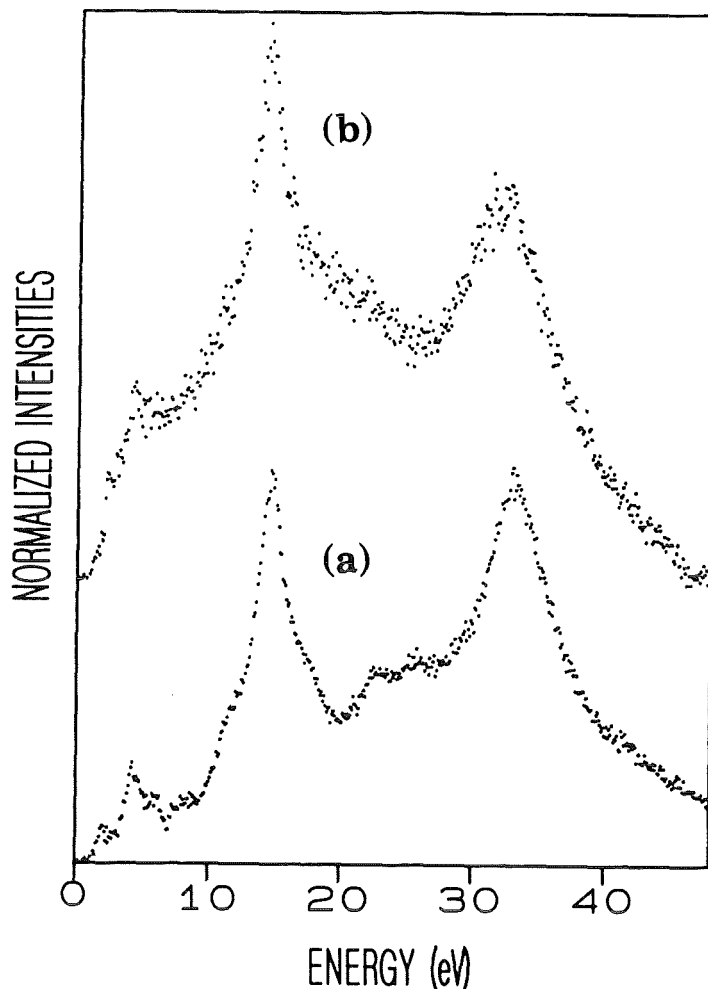


Abb. 8.1.2.4:
Verlustspektrum von (a)
CeO₂ und derselben Probe
nach im Text beschriebenen
Ausheizprozeß (b).

nung erfahren haben und somit die Zwischenanregungsstrukturen zudecken. Schließlich kann eine Verbreiterung und Verschiebung der 33 eV Struktur in CeO₂ zu niedrigeren Energien (~ 32 eV) nachgewiesen werden.

8.2.1 Diskussion der Verlustmessungen an n-Supraleitern und Vergleich mit anderen Messungen

Wie aus Abb. 8.1.1.1 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Verlustspektren der n-dotierten Hochtemperatursupraleiter in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad x im Bereich $E \geq 5$ eV kaum voneinander. Dies ist aufgrund der Ce-Dotierung von 0 bis 10% (bezogen auf den Nd-Gehalt pro Elementarzelle) auch nicht unbedingt zu erwarten. Ferner zeigt das Spektrum von CeO₂ im betrachteten Energiebereich ab 10 eV einen ähnlichen Verlauf (Abb. 8.1.2.2) wie das von Nd₂CuO₄ oder Nd₂O₃ (Abb. 8.1.2.1).

Da eine Dotierung hauptsächlich die elektronischen Eigenschaften der CuO₂ Ebene beeinflusst (siehe Absch. 4), sollte sich der Dotierungseffekt hauptsächlich im niederenergetischen Bereich (≤ 5 eV) bemerkbar machen. Insbesondere

re ist zu erwarten, daß sich in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.8}$, dem Metall, eine Plasmonenanregung bei niedrigen Energien ausbildet. Dies ist auch der Fall, wie Abb. 8.1.1.2 bzw. 8.1.1.3 zeigen. Diese Plasmonenanregung zeigt nun in Abhängigkeit des eingestellten Impulsübertrages eine deutliche Dispersion. Eine Auswertung anhand eines einfachen RPA-Modells, bei dem die Dispersionsrelation nach 2.2.11 in der Form:

$$E_p(q) = E_p(q=0) + \beta q^2 \quad (8.2.1.1)$$

verwendet wurde, führt auf (Abb. 8.1.1.6):

$$\beta \approx 2.2 eV\text{\AA}^2 \quad (8.2.1.2)$$

Da die Werte der Hallkoeffizienten R_H je nach Probe zwischen $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ und $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ schwanken /196-199/ wurden die daraus gewonnenen Elektronendichten (über $n = e/R_H$) nicht verwendet. Ein Grund für diese enorme Streubreite kann unter Umständen in der nur ungenauen Bestimmung des Reduktionsgrades δ liegen. Neuere Ergebnisse von Fortune et al. /200/ zeigen den starken Einfluß dieser Größe auf den Wert des Hallkoeffizienten. Die zur Auswertung der Messungen benutzte Dichte der Ladungsträger wurde anhand der Dotierung $x = 0.15$ bestimmt:

$$n \approx 1 \cdot 10^{21} \pm 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \quad (8.2.1.3)$$

Die verhältnismäßig große Streuung in n wurde aufgrund der ungenauen Kenntnis von δ in der von uns benutzten Probe angesetzt. Die durch einfache Auswertung der Halleffektmessungen gewonnenen Dichten liegen alle darüber! Für $m^* \cdot \epsilon_\infty$ ergibt sich:

$$m^* \cdot \epsilon_\infty \approx 1.3 \pm 0.7 m_e \quad (8.2.1.4)$$

Wobei m_e für die freie Elektronenmasse, m^* für die effektive Masse und ϵ_∞ für die Dielektrische Funktion des Hintergrundes steht. Nimmt man nun $\epsilon_\infty \approx 6$ an, wie etwa aus optischen Daten /196, 96/ folgt, so gilt:

$$m^* \approx 0.22 \pm 0.11 m_e \quad (8.2.1.5)$$

Das bedeutet, daß die effektive Masse der Leitungselektronen maximal ein Drittel der freien Elektronenmasse beträgt. Daraus läßt sich schließen, daß die Elektronen einer starken Wechselwirkung beispielsweise mit dem Gitter oder aber Korrelationswechselwirkungen ausgesetzt sind, obwohl hierbei im allgemeinen die Masse zunimmt. In $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ /201/ wurde dagegen $m^* \approx m_e$ gefunden.

Verwendet man 8.2.1.2, so gelangt man zu der Fermigeschwindigkeit

$$v_F \approx 0.3 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (8.2.1.6)$$

Die Fermigeschwindigkeit liegt unter denen normaler Metalle /202/.

Bei Betrachtung von Abb. 8.1.1.7 fällt auf, daß die Werte der Plasmonenenergien für $q = 0.125 \text{Å}^{-1}$ oder geringer (nicht gezeigt) und hohe Impulsüberträge etwas zu klein werden. Im ersten Fall dürfte dies auf den Einfluß des Primärstrahls, dessen Breite bei kleinen Impulsüberträgen groß ist, zurückzuführen sein. Bei hohen Impulsüberträgen ist durch die große Breite der Anregung eine genaue Bestimmung des Maximums kaum mehr möglich.

Die Möglichkeit einer Anregung bei etwa 0.7 eV wird durch die Auswertung optischer Spektren gegeben /203, 32/. Uchida et al. /203/ meinen, daß die Übergänge unterhalb 1 eV ("midinfrared" Übergänge) wahrscheinlich verursacht sind durch Übergänge innerhalb der korrelierten Zustände ("Zhang-Rice-Singulett" /64a/), was in der Sprachregelung der Bandstruktur einem Intrabandübergang entsprechen würde. Desweiteren ließen sich im Rahmen des t-J Modells auch inkohärente Übergänge in diesem Energiebereich nachweisen. Die Inkohärenz wird verursacht durch Streuung an Spinfluktuationen und erstreckt sich bis zu einer Energie, die der Ordnung der Cu-O Ladungstransferenergie t entspricht /204-207/. Falls nun diese Übergänge, welche im Falle des $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ für höhere Dotierungsgrade verschwinden (geringer werdende Korrelationen), mit optischen Mitteln nachweisbar sind, so sollten sie auch im EELS Spektrum auftreten. Die Auswahlregeln sind in beiden Fällen für einen nicht zu großen Impulsübertrag bei der EELS Messung dipolartig. Ein Hinweis auf diese Übergänge ist beispielsweise in der aus Reflektivitätsdaten gewonnenen optischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ in Abb. 8.2.1.1 /32/ im unteren Bildteil erkennbar. Der für ein "normales" Metall auftretende Drudeabfall unterhalb etwa 1.8 eV ist überlagert durch zusätzliche "midinfrared"-Anregungen. Diese Anregungen deuten sich in der aus den Verlustspektren gewonnenen optischen Leitfähigkeit von $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ (Abb. 8.1.1.3) nur in wesentlich geringerem Ausmaße an. Das bedeutet, die EELS Messungen zeigen die "midinfrared"-Anregungen wesentlich weniger deutlich als op-

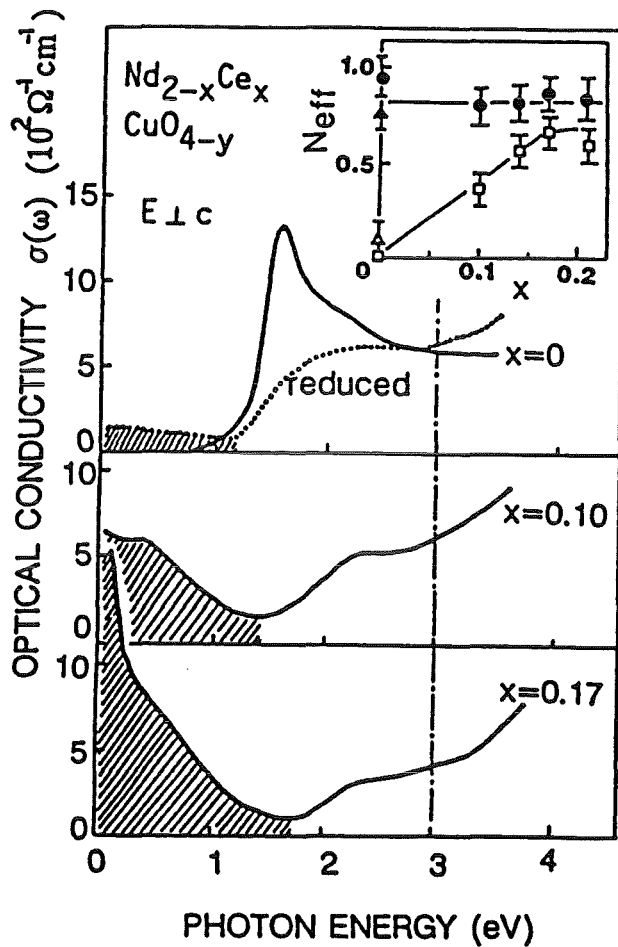


Abb. 8.2.1.1:
 Optische Leitfähigkeit von $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$.
 Einfügung: effektive Ladungsträgerzahl pro CuO_2 Einheit ohne (\square) und mit (\bullet) Reduktionsschritt /32/.

tische Messungen. Es sollte jedoch erwähnt werden, daß der Abzug der elastischen Linie gewisse Unsicherheiten unterhalb etwa 0.4 eV mit sich bringt. Aus Abb. 8.1.1.3 folgt, daß die Ladungstransferanregung bei etwa 1.6 eV in der Nd_2CuO_4 Messung im Spektrum von $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.8}$ an Intensität verloren hat und gleichzeitig eine Verschiebung zu etwas höherer Energie (~ 2 eV) aufweist. Ein vergleichbares Ergebnis zeigt sich in den optischen Daten /32/ in Abb. 8.2.1.1. Dies ist auch in Abb. 8.1.1.2 beobachtbar. Uchida et al. /203/ vermuten, daß sich durch die Beobachtung der Ladungstransferanregung die Fortexistenz der starken Korrelationen auch im metallischen Bereich manifestiert. Ähnliche Resultate wurden auch in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ gefunden /203/.

Der direkte Vergleich von Reflektivitätsdaten (Abb. 8.2.1.2) mit den von uns durch eine Kramers Kronig Analyse gewonnenen (Abb. 8.1.1.5), zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung im Energiebereich $E \leq 4$ eV. Für Nd_2CuO_4 ist im dargestellten Bereich eine fast quantitative Übereinstimmung feststellbar, da beispielsweise die maximale Reflektivität in unseren, wie in den Ergebnissen von Tokura et al. /195/ etwa 0.3 beträgt. Selbst die in Abb. 8.2.1.2 auftretende, relativ scharfe Anregung im Bereich von etwa 4 - 5.6 eV, zeigt sich in unseren Messun-

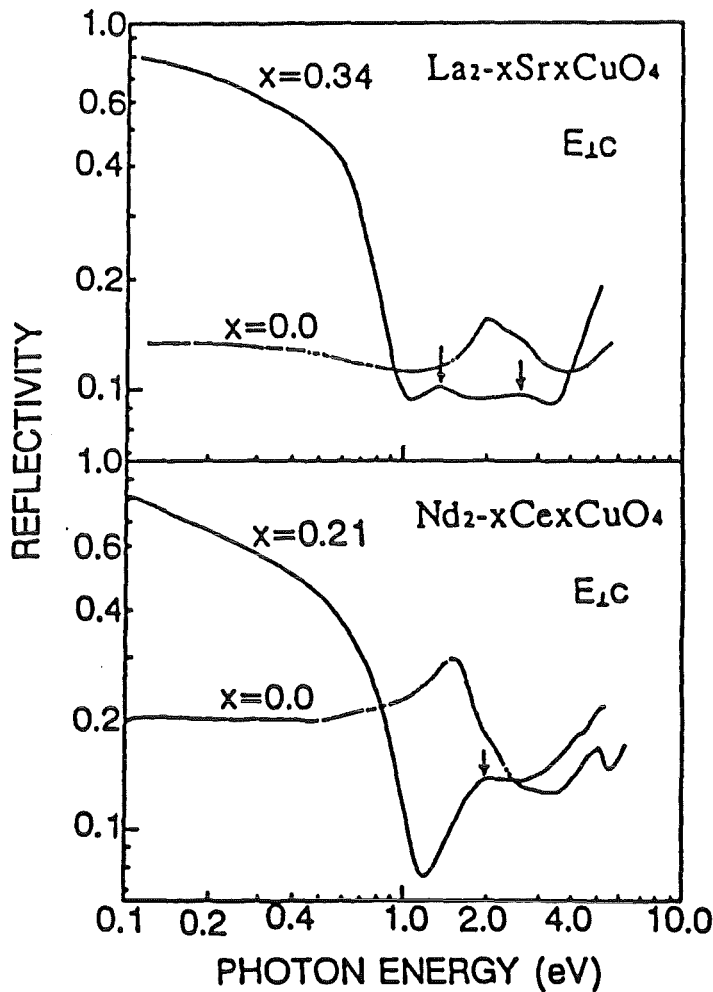


Abb. 8.2.1.2:
 Reflektivität von
 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
 ($x=0, 0.34$) und
 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$
 ($x=0, 0.21$).
 Elektrischer Feldvektor \mathbf{E}
 jeweils parallel zur CuO_2
 Ebene /195/.

gen. Sie erscheint jedoch aufgrund der linearen Energieskalierung wesentlich breiter. Ein Vergleich der Reflektivitätsdaten der metallischen Proben zeigt keine so gute Übereinstimmung. Diese sollte man auch nicht unbedingt erwarten, da die Dotierungsgrade doch recht unterschiedlich sind. Im Großen und Ganzen jedoch stimmen die in den optischen Daten auftretenden Strukturen mit den von uns gefundenen recht gut überein.

8.2.2 Diskussion der Verlustmessungen an Seltenerdoxiden und Vergleich mit anderen Messungen

Bei der Behandlung der Verlustspektren von CeO_2 , PrO_2 und Sm_2O_3 (Abb. 8.1.2.2) ist es sinnvoll den Energiebereich in einen niederenergetischen (< 10 eV) und einen hochenergetischen Teil (> 10 eV) einzuteilen, da die Spektren oberhalb $E > 10$ eV ähnliche Strukturen aufweisen und sich nur im Energiebereich unterhalb etwa 10 eV stark unterscheiden.

Im Bereich unterhalb 10 eV kann keine Anregung aus Rumpfbereichen, weder des Ce's noch des O's auftreten, so daß nur Eigenschaften des Valenzelektronenbandes (hauptsächlich sauerstoffartig) und des Leitungselektronenbandes (hauptsächlich 4f, 5d und 6s artig) Einfluß auf die spektrale Gestalt der erhaltenen Verlustspektren besitzen. In Abb. 8.1.2.3 ist der näher zu analysierende Bereich vergrößert dargestellt. Wie aus vielen Untersuchungen folgt, liegt die Bandlücke in den Lanthanoxiden etwa im Bereich von 4 bis 6 eV /208, 209/. Das bedeutet, daß die bei etwa 2 eV beobachtete Anregung im Spektrum von CeO₂ einer besonderen Interpretation bedarf. Es könnte sich dabei um einen Übergang vom Valenzband in lokalisierte 4f Zustände handeln. Durch exzitonische Effekte erscheint die Bandlücke verkleinert. Da wie aus Abb. 6.2.1 hervorgeht, die Oberkante des Valenzbandes und die Unterkante des schmalen 4f Bandes etwa 4 eV auseinanderliegen. Eine weitere Erklärung ist durch die etwaige Existenz von Verunreinigungszuständen in der Bandlücke gegeben. Dies würde bedeuten, daß der beobachtete Übergang nicht intrinsischer Natur wäre. Solche Effekte wurden bereits von Brown et al. /210/ gefunden. Ihrer Meinung nach würde auch die Existenz einer indirekten Bandlücke in den Bereich des Möglichen fallen. Die eigentliche im niederenergetischen Bereich charakteristische Anregung für CeO₂ findet sich bei ca. 4 eV und wurde bereits von Netzer et al. /211/ als exzitonischer Übergang vom Valenzband (VB) in das Leitungselektronenband (CB) der Ce Verbindung interpretiert. Die Autoren führten zu diesem Zweck EELS Messungen in Reflexion durch (Abb. 8.2.2.1). Dabei setzten sie Ce Metall unterschiedlichen Mengen Sauerstoff aus und beobachteten die Veränderung des Verlustspektrums. Es zeigte sich, daß die in Ce Metall auftretende Anregung bei etwa 8 eV mit zunehmender Oxidation verschwand, sich dafür aber bei etwa 4 eV eine neue Anregung aufbaute, welche als Charakteristikum für CeO₂ angesehen wird /212-214, 210/. Die in unserem EELS Spektrum gut auflösbare Anregung bei etwa 6 eV findet sich in den Spektren von Netzer et al. /211/ und Bloch et al. /213/ (Abb. 8.2.2.2) wahrscheinlich aus Auflösungsgründen nur als Schulter wieder. Eine direkte Zuweisung dieser Anregungsstruktur zu einem spezifischen Übergang ist bisher nicht möglich. Es ist jedoch sicher, daß auch hier eine Zuweisung VB→CB gerechtfertigt ist. Der energetische Abstand zwischen der Anregung bei etwa 2 eV und der bei 4 eV ist mit 2 eV in der Größenordnung des Abstandes der beiden O1s→O2p Anregungen in CeO₂ (Abb. 6.1.2) mit 2.5 eV. Man sollte dabei jedoch bedenken, daß das Verlustspektrum in erster Näherung aus einer Faltung der Valenzband-, sowie der Leitungsbandszustandsdichte entsteht. Betrachtet man in Abb. 6.2.1 das Valenzband (XPS)- Spektrum, erkennt man, daß der Abstand der beiden Valenzbandmaxima etwa 2 eV beträgt. Damit kann unter Annahme eines ähnlichen exzitonischen Ef-

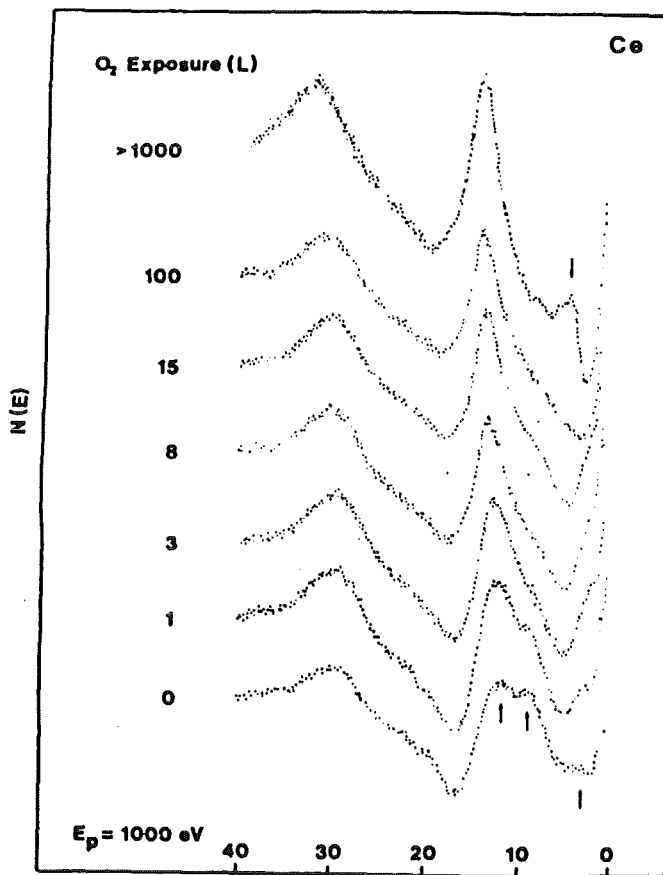


Abb. 8.2.2.1:
Niederenergetisches
EELS Spektrum (in Re-
flexion) von Ce in Abhän-
gigkeit von der Sauerstof-
fexposition /211/.

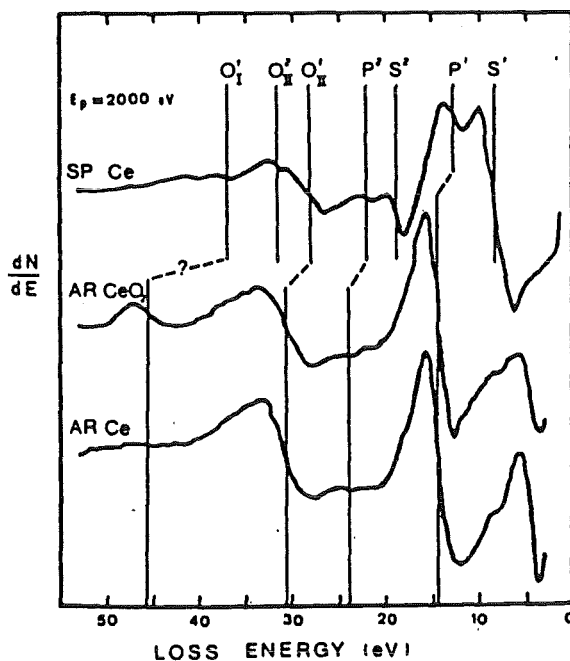


Abb. 8.2.2.2:
Niederenergetisches EELS Spek-
trum (in Reflexion) von Ce und CeO₂
/213/.

fektes für eine Anregung aus dem ersten und dem zweiten Valenzbandmaximum in die 4f Zustände der ermittelte Abstand der zwei ersten Anregungen im EELS Spektrum erklärt werden. Die der Anregung bei etwa 4 eV folgende (~ 6 eV) kann nun ebenfalls durch einen Übergang vom Valenz- ins 4f Band beschrieben wer-

den. Nimmt man an, daß durch die Faltung die Breiten der Valenzbandzustandsdichte (~ 4.5 eV), sowie der Leitungsbandzustandsdichte (~ 1.2 eV) sich in etwa addieren, ergibt sich für die Breite des durch die Übergänge aus dem Valenz- in das 4f Band verursachten Verlustspektrums etwa 5.5 - 6 eV. Dies entspricht ziemlich genau der energetischen Ausdehnung (im EELS Spektrum) der Anregung mit Fußpunkt bei ~ 1 eV und der letzten bei etwa 7 eV. Dadurch ist eine Interpretation der Anregungen von etwa 1 - 7 eV im Rahmen von Übergängen zwischen dem Valenz- und dem 4f Band möglich. Die eigentliche VB \rightarrow CB Absorption würde somit erst ab etwa 8 eV beginnen, d.h. bei der energetischen Lage, an der die Hauptabsorptionskante in unseren Messungen beginnt. Erstaunlicherweise befindet sich in den Messungen von Bloch et al. bei 8 eV noch eine abfallende Flanke, wohingegen die Ergebnisse von Netzer et al. einen starken Anstieg in der Absorption, ähnlich wie in unseren Spektren zeigen. Im Energiebereich oberhalb 10 eV tritt eine Anregung bei etwa 14 eV auf, was von Colliex et al. /215/ als Übergang von der Oberkante des Valenzbandes an die Unterkante des Leitungselektronenbandes interpretiert wird. Gefolgt wird diese Anregung durch eine weitere mit stark kollektivem Charakter, was Colliex et al. aus der Diskussion des Realteils der von ihnen erhaltenen dielektrischen Funktion ableiten. Eine ähnliche Interpretation wurde auch von Cukier et al. /216/ mittels EELS in Reflexion gefunden. Diese Zuordnung trifft nach allgemeiner Meinung /215, 216/ auf sämtliche Seltenerdoxide zu. Die Unterschiede liegen nur in der absoluten Lage der ersten Hauptabsorptionsanregung, sowie auch der zweiten bei Energien um 30-35 eV. Diese zweite Anregung (bei etwa 32eV in CeO₂) wird einer Rumpfanregung des Ce (bzw. allgemein des Lanthanids) zugeschrieben und zwar /215/:

$5p \rightarrow 5d$

(8.2.2.1)

Diese Anregung wird ebenfalls, wie die erste von einer mit kollektivem Charakter gefolgt. Zwischen diesen beiden Hauptanregungen im Verlustspektrum von CeO₂ finden sich Anregungen, die wiederum auf VB \rightarrow CB zurückgeführt werden /215/, nun jedoch auf Übergänge von der Unterkante des Valenzbandes zur Oberkante des Leitungsbandes. Der Charakter dieses Leitungsbandes ist im wesentlichen Ce 5d und 6s artig.

Die Abb. 8.1.2.4 zeigt die Ergebnisse der Verlustmessungen an CeO₂ vor (unten) und nach (oben) dem Ausheizen, d.h. vor und nach der Bildung von Ce₂O₃. Klar erkennbar ist, daß im höherenergetischen Teil (> 10 eV) nur im Bereich zwi-

schen den Hauptabsorptionslinien stärkere Veränderungen auftreten. Möglicherweise deutet sich im Bereich um 5 eV ein Übergang vom Valenzband in Leitungsbandzustände an, worauf sich Übergänge vom Valenzband in 4f Zustände ($4f^1 \rightarrow 4f^2$) anschließen. Dies folgt aus der Betrachtung des XPS/BIS Spektrums von Ce_2O_3 (Abb. 8.2.2.3) /217/. Weiter verschiebt sich die Anregung bei 32 eV in CeO_2 um etwa 1 eV zu niedrigeren Energien hin unter gleichzeitiger Verbreiterung. Diese Verbreiterung folgt möglicherweise aus einer Überlappung von CeO_2 und Ce_2O_3 Verlustfunktionen in diesem Energiebereich. Die Deutung, daß sich in Ce_2O_3 5d Leitungsbandzustände zu niedrigeren Energien hin erstrecken, stützt die in Absch.6 aufgestellten Thesen, daß die zweite Anregung durch 5d Bandzustände ersetzt bzw. überlagert wird.

Die höherenergetischen Übergänge ($E > 10$ eV) bei PrO_2 und Sm_2O_3 sind in ihren Interpretationen analog zu denen in CeO_2 . Der Unterschied findet sich hauptsächlich im niederenergetischen Bereich ($E < 10$ eV), wo in PrO_2 keine so klare und gut auflösbare Anregungsstruktur im Bereich von 2-6 eV beobachtbar ist. Dies liegt daran, daß wie bereits in Absch. 6 und 7 erwähnt ein nicht unbeträchtlicher Anteil an dreiwertigem Pr_2O_3 beigemischt ist, was zu einer Verschmierung dieser Anregungen wie im $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ Gemisch führt. Diese Veränderung deutete sich bereits beim Vergleich der O1s Absorptionskante von PrO_2 und der von CeO_2 in Absch. 6 an.

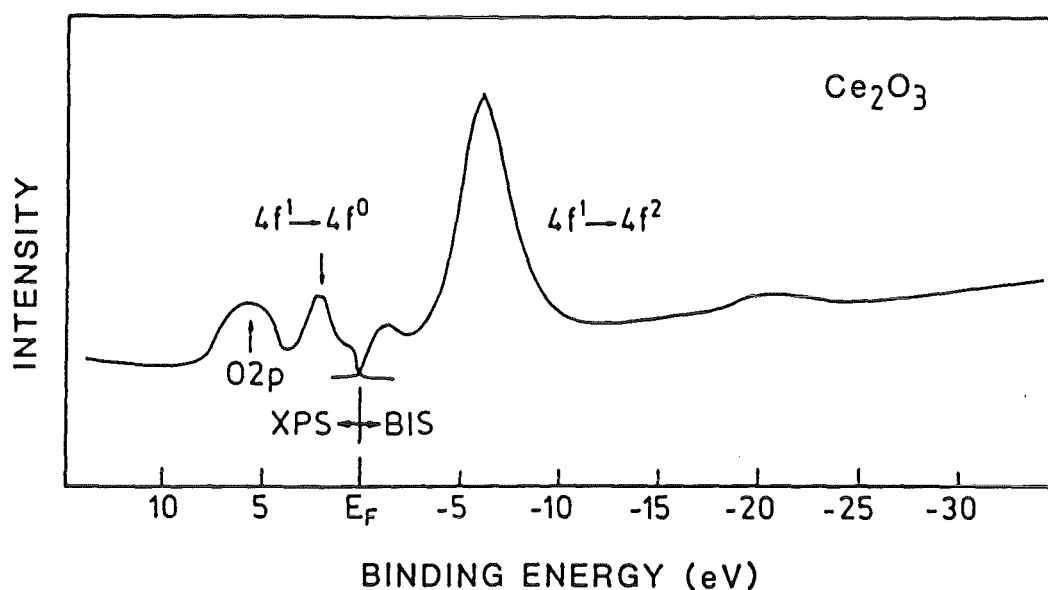


Abb. 8.2.2.3 Valenzband XPS und Leitungsband BIS Spektrum von Ce_2O_3 /217/.

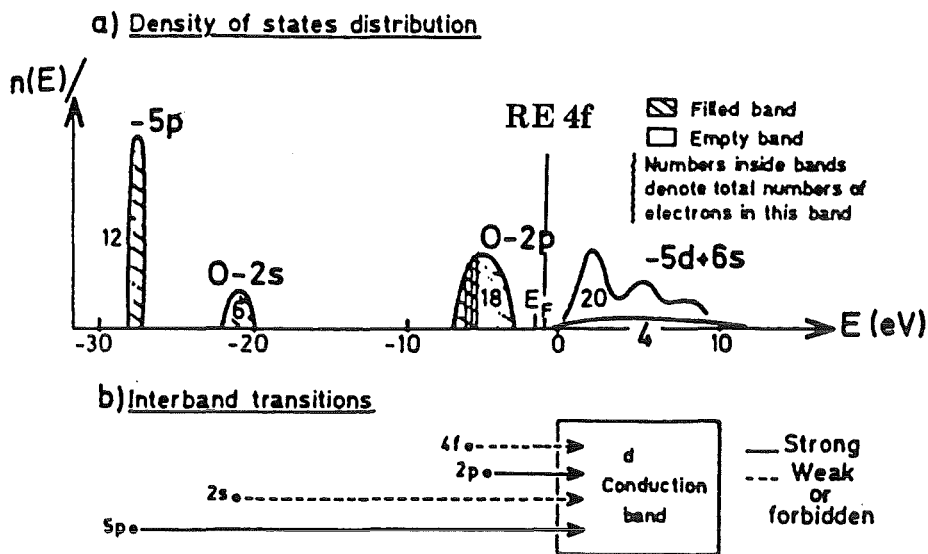


Abb. 8.2.2.4 Schematische Zustandsdichte von Seltenerdoxidien /215/.

Bei der Verlustfunktion von Sm_2O_3 im Bereich unterhalb 10 eV fällt bei etwa 3 eV eine Anregung auf, die wohl extrinsischen Charakters ist, da Sm eine $4f^4$ Konfiguration besitzt und innerhalb der Bandlücke keine 4f Zustände liegen sollten. Weiter wird im O1s Spektrum keine von der Hauptabsorptionskante abgespaltene Anregung beobachtet. Die VB→CB Absorption beginnt bei etwa 4 eV, d.h. sofern die anregenden Elektronen genug Energie übertragen haben, daß die Bandlücke überwunden werden kann.

In Abb. 8.2.2.4 sind obige Ausführungen schematisch zusammengefaßt. Die $\text{O}2s \rightarrow 5d$ Übergänge spielen keine große Rolle, da deren Intensität sehr gering ist. Die waagrechte Linie um E_F soll einen 4f Zustand zwischen dem Valenz- und dem 5d/6s Leitungsband andeuten, wie er etwa in CeO_2 vorliegt. Dieselben Aussagen für $E > 6$ eV gelten sinngemäß wie in den Seltenerdoxidien natürlich auch in den $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ Spektren von Abb. 8.1.1.1.

9. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden Elektronenenergieverlustmessungen an n- dotierten Hochtemperatursupraleitern, ihren halbleitenden Muttersubstanzen, Y- dotiertem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und einigen Seltenerdoxiden vorgestellt.

Die undotierten Muttersubstanzen Ln_2CuO_4 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) zeigen die Existenz eines Leitungselektronenbandes, welches aus der CuO_2 Ebene resultiert. Dieses Band besteht hauptsächlich aus den Cu $3d_{x^2-y^2}$ Zuständen, denen O $2p_{x,y}$ Zustände beigemischt sind. Eine geringe Beimischung von Cu $3d_{3z^2-r^2}$ Orbitalen zu den in der CuO_2 Ebene liegenden, dominanten Cu $3d_{x^2-y^2}$ Orbitalen wurde gefunden. Die Valenz der Ln Ionen ließ sich zu +3 bestimmen.

Bei Dotierung von Ln_2CuO_4 mit den vierwertigen Elementen Ce und Th für Ln, sowie dem einwertigen F für O konnte weder ein starres Bandverhalten des Leitungselektronenbandes, noch die von einigen Gruppen vorhergesagte Ausbildung von "mid- gap" Zuständen beobachtet werden. Die Dotierung der CuO_2 Ebene des Ladungstransferisolators Nd_2CuO_4 mit Elektronen konnte bei allen untersuchten Dotierungsgraden aus der nachgewiesenen Reduktion der unbesetzten Zustandsdichte am Cu eindeutig bestätigt werden. Es konnte gezeigt werden, daß die eingebrachten Elektronen hauptsächlich Cu 3d Charakter besitzen. Die Lage des Fermi-niveaus ergab sich im Gegensatz zu Ergebnissen aus Photoemissionsmessungen als an der Unterkante des Leitungselektronenbandes befindlich. Bei Ce Dotierung zeigte sich außerdem das Auftreten von Zustandsdichte knapp oberhalb der Fermienergie. Diese ist auf die Beimischung von Ce zu O Zuständen zurückzuführen. Ein messbarer Einfluß des zur Erhaltung der Supraleitfähigkeit nötigen Reduktionsschritts auf die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände war nicht nachzuweisen. Eine Korrelation des Metall-Isolator Übergangs mit charakteristischen Energieverschiebungen der gemessenen O und Cu Anregungen war erkennbar und hängt wahrscheinlich mit der im Metall verbesserten Abschirmfähigkeit durch frei bewegliche Ladungsträger zusammen. Ein solcher Effekt zeigte sich auch bei Y- dotiertem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, wobei zudem nachgewiesen werden konnte, daß die Lochzustände im Valenzband mit zunehmendem Dotierungsgrade ebenfalls, nicht einem starren Bandbilde entsprechend, verschwanden.

Die niederenergetischen Verlustspektren zeigten im Fall von Nd_2CuO_4 eine Ladungstransferenergielücke von etwa 1,4 eV, einem gegenüber La_2CuO_4 leicht

reduzierten Wert. Im Falle der metallischen Phase $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.8}$ war das Auftreten eines Plasmons bei etwa 1 eV, bei gleichzeitiger Reduktion der Ladungstransferanregung, zu beobachten. Die Dispersion des Plasmons konnte bestimmt werden. Ein Vergleich mit optischen Daten zeigte eine gute Übereinstimmung der gefundenen niederenergetischen Anregungen.

Untersuchungen an den Seltenerdoxiden CeO_2 und PrO_2 ergaben bisher ungeklärte Resultate und lassen das Verständnis der elektronischen Struktur dieser Systeme als unvollständig erscheinen.

Anhang A

Einfache Anderson Impurity Rechnungen zu spektralen Strukturen in Hochtemperatursupraleitern und 4f-Oxiden.

A I. Das verwendete Modell:

Zur Beschreibung von Seltenerd- und einigen Übergangsmetallverbindungen hat sich das von Anderson eingeführte Impurity Modell bewährt /149/. Dabei wird das Seltenerd- oder Übergangsmetall als eine Verunreinigung (Impurity) in einem Gitter von das Valenzband erzeugenden Atomen (in den betrachteten Fällen Sauerstoff) gedacht. Bis auf einen Kopplungsterm (Hybridisierung) werden die beiden Teilsysteme atomar (Seltenerd- oder Übergangsmetallatom) bzw. bandartig beschrieben. Dabei wird das Valenzband auf die Symmetrien der betrachteten Impurity transformiert, d.h. gewisse durch die Impurity nicht repräsentierten Symmetrien des Valenzbandes werden herausprojiziert und innerhalb der weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt. Der Hamiltonoperator erhält somit folgende Gestalt /218/.

$$H = \sum_{\Gamma\sigma} \int_{VBU_{\Gamma}}^{VBO_{\Gamma}} \varepsilon a_{\Gamma\sigma}^{+}(\varepsilon) a_{\Gamma\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{\Gamma\sigma} \varepsilon_{\Gamma}^{I} c_{\Gamma\sigma}^{+} c_{\Gamma\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma\sigma\Gamma'\sigma'} U_{\Gamma\Gamma'} c_{\Gamma\sigma}^{+} c_{\Gamma\sigma} c_{\Gamma'\sigma'}^{+} c_{\Gamma'\sigma'} + \quad (\text{A.1})$$

$$\sum_{\Gamma\sigma} \int_{VBU_{\Gamma}}^{VBO_{\Gamma}} V_{\Gamma}(\varepsilon) (a_{\Gamma\sigma}^{+}(\varepsilon) c_{\Gamma\sigma} + c_{\Gamma\sigma}^{+} a_{\Gamma\sigma}(\varepsilon)) d\varepsilon$$

Dabei bedeuten Γ die Symmetrie-, σ die Spinindizes. VBU_{Γ} kennzeichnet die energetische Lage der Valenzbandunter-, VBO_{Γ} die der Valenzbandoberkante für Valenzbandelektronen der Symmetrie Γ . Ihre jeweilige Energie ist durch ε bezeichnet. Die $a_{\Gamma\sigma}^{+}(\varepsilon)$ ($a_{\Gamma\sigma}(\varepsilon)$) stellen die Erzeuger (Vernichter) von Valenzbandelektronen der Symmetrie Γ und des Spins σ dar. Die ε_{Γ}^{I} stellen die atomare Energie eines Impurityelektrons der Symmetrie Γ dar. Die $c_{\Gamma\sigma}^{+}$ ($c_{\Gamma\sigma}$) sind seine Erzeuger (Vernichter). Die Größe $U_{\Gamma\Gamma'}$ repräsentiert die Korrelationsenergie zweier Impurityelektronen mit Symmetrie Γ bzw. Γ' . Austauschenergien und Spinbahnkopplungsterme wurden in diesem Hamiltonoperator vernachlässigt. Schließlich stellt $V_{\Gamma}(\varepsilon)$ das Hybridisierungsmatrixelement zwischen Valenzband-

und Impurityelektronen dar. Für eine einfache numerische Behandlung ist der Hamiltonoperator in dieser Form noch zu kompliziert. Deshalb werden die in (A.1) stetig angenommenen Valenzelektronenenergien diskretisiert. Dadurch gehen die Integrale in Summen über. Eine weitere Vereinfachung wird durch eine Unabhängigkeit von V_{BO_Γ} und V_{BU_Γ} von der Symmetrie Γ erreicht. Desweiteren werden ϵ_Γ und $U_{\Gamma\Gamma}$ als von der Symmetrie unabhängig erachtet. (A.1) stellt sich dann wie folgt dar:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\Gamma\sigma} \sum_k \epsilon_k a_{k\Gamma\sigma}^+ a_{k\Gamma\sigma} + \epsilon^I \sum_{\Gamma\sigma} c_{\Gamma\sigma}^+ c_{\Gamma\sigma} \\
 & + U/2 \sum_{\Gamma\Gamma'\sigma'\sigma} c_{\Gamma\sigma}^+ c_{\Gamma\sigma} c_{\Gamma'\sigma'}^+ c_{\Gamma'\sigma'} + \sum_{\Gamma\sigma k} \frac{V_{\Gamma k}}{\sqrt{N}} (a_{\Gamma\sigma k}^+ c_{\Gamma\sigma} + c_{\Gamma\sigma}^+ a_{\Gamma\sigma k}) \quad (A.2)
 \end{aligned}$$

$k=1, \dots, N$

Dabei wurde der Diskretierungsgrad N angenommen. Ein Vergleich mit (A.1) liefert weiter den Übergang von $V_\Gamma(\epsilon)$ nach $V_{\Gamma k}/\sqrt{N}$. Dadurch wird gewährleistet, daß $V_{\Gamma k}$ unabhängig von der Diskretisierung N gewählt werden kann [219]. k stellt nun dem Energieindex dar.

Der Hamiltonoperator (A.2) kann auf verschiedene Fälle angewendet werden. Als Beispiele werden hier im Bezug auf die experimentellen Ergebnisse zur inversen Photoemissionsspektroskopie (IPS), auch Bremsstrahlen Isochromaten Spektroskopie (BIS) genannt, für 4f-, als auch 3d-Impurities vorgestellt. Zusätzlich werden weiter Ergebnisse zur 2p-Kante (2p-XAS) von 3d-Impurities vorgestellt.

A II. Das Ligandenband - BIS Spektrum einer 4f - Verunreinigung

Bei dieser Methode der Spektroskopie wird ein Übergang von einem N -Elektronensystem zu einem mit $(N+1)$ Elektronen durchgeführt. Die in der Überschrift gegebene Einschränkung wurde gewählt um ein O1s XAS Experiment, am CeO_2 zu simulieren. Dabei muß angenommen werden, daß die 1s Rumpfloch-Valenzbandelektron-Wechselwirkung gegenüber der Valenzbandbreite W_V als vernachlässigbar angenommen werden darf. Die direkte Berechnung der O1s \rightarrow O2p Übergangintensitäten ist aufgrund der lokalen Wechselwirkung des Loches im 1s Zustand mit dem angeregten Elektron unter Verwendung des Hamiltonoperators (A.2) nicht direkt möglich, da eine Rücktransformation des Valenzbandanteiles aus der Energie in die Realraumdarstellung nicht ohne

weiteres möglich ist. Ein Versuch dies durchzuführen wird in einem späteren Abschnitt beschrieben. In dem hier betrachteten Fall ist (A.2) sowohl für den Grundzustand, als auch für die verschiedenen Endzustände direkt zu übernehmen. Der Grundzustand $|g\rangle$ wird als Linearkombination folgender Zustände beschrieben:

$$|f^0\rangle = \prod_{k=1}^N \prod_{\Gamma=1}^{N_f} a_{k\Gamma}^+ |vac\rangle \quad (\text{A.3})$$

$$|f^1, L_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f}} \sum_{\Gamma} c_{\Gamma}^+ a_{k\Gamma} |f^0\rangle \quad (\text{A.4})$$

$$|f^2, L_{k_1} L_{k_2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{N_f(N_f-1)}} \sum_{\Gamma_1 > \Gamma_2} c_{\Gamma_1}^+ a_{k_1\Gamma_1} c_{\Gamma_2}^+ a_{k_2\Gamma_2} |f^0\rangle; (k_1 = k_2) \quad (\text{A.5})$$

$$\sqrt{\frac{1}{N_f(N_f-1)}} \sum_{\Gamma_1 \neq \Gamma_2} c_{\Gamma_1}^+ a_{k_1\Gamma_1} c_{\Gamma_2}^+ a_{k_2\Gamma_2} |f^0\rangle; (k_1 \neq k_2)$$

Hierbei bedeuten $|vac\rangle$ den Vakuumzustand, c_{Γ}^+ (c_{Γ}) den Erzeuger (Vernichter) eines Elektrons im 4f-Zustand. Dabei kennzeichnet der Index Γ (im Gegensatz zu (A.2)) hierbei lediglich den Entartungsgrad eines 4f-Niveaus, d.h. Symmetrieabhängigkeiten besonders hinsichtlich der Hybridisierungsmatrixelemente werden vernachlässigt ($V_{\Gamma_k} = V_k$). Ebenso wird die Energieabhängigkeit der Hybridisierung nicht berücksichtigt ($V_k \equiv V$). Ferner ist auf eine explizite Berücksichtigung des Spins verzichtet worden. Der Spinindex σ ist mithin in Γ enthalten. L_{k_i} entspricht einem Loch im Valenzband. Auf die explizite Einbeziehung eines f^3 -Zustandes wurde wegen der Größe der Coulombwechselwirkung der Elektronen im 4f-Zustand ($U \approx 10$ eV) /144/ verzichtet. Die zur Diagonalisierung der Hamiltonmatrix benötigten Elemente lauten:

$$\langle f^0 | H | f^0 \rangle = N_f \sum_k \epsilon_k \equiv E_0 \quad (\text{A.6})$$

$$\langle f^1, L_k | H | f^1, L_k \rangle = E_0 + \epsilon^I - \epsilon_k \equiv E_0 + \epsilon_f^0 - \epsilon_k \quad (\text{A.7})$$

$$\langle f^2, L_{k_1} L_{k_2} | H | f^2 L_{k_1} L_{k_2} \rangle = E_0 + 2\varepsilon_f^0 - \varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2} + U \quad (\text{A.8})$$

$$\langle f^1, L_k | H | f^0 \rangle = V \sqrt{\frac{N_f}{N}} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \langle f^2, L_{k_1} L_{k_2} | H | f^1 L_{k_1} \rangle &= \langle f^2, L_{k_1} L_{k_2} | H | f^1 L_{k_2} \rangle \\ &= V \sqrt{\frac{2(N_f-1)}{N}} ; k_1 = k_2 \\ &= V \sqrt{\frac{N_f-1}{N}} ; k_1 \neq k_2 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon_v^0 - (VBO - VBU) \left(\frac{1}{N} (k - 1/2) - 1/2 \right)$$

$$W_V = (VBO - VBU)$$

ε_v^0 stellt die Valenzbandmitte dar, W_V die Breite des Valenzelektronenbandes. Weiter wird die Energieabhängigkeit der Hybridisierung nicht mehr berücksichtigt ($V_k \equiv V$).

Die Basiszustände für die mit Valenzband-BIS erreichbaren Endzustände $|i\rangle$ lauten:

$$|f^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f}} \sum_{\Gamma} c_{\Gamma}^+ |f^0\rangle \quad (\text{A.11})$$

$$|f^2, L_k\rangle = \sqrt{\frac{1}{N_f(N_f-1)}} \sum_{\Gamma_1 \neq \Gamma_2} c_{\Gamma_1}^+ c_{\Gamma_2}^+ a_{\Gamma_1 k} |f^0\rangle \quad (\text{A.12})$$

Die Hamiltonmatrix nimmt folglich folgende Gestalt an:

$$\langle f^1 | H | f^1 \rangle = E_0 + \varepsilon_f^0 \quad (\text{A.13})$$

$$\langle f^2, L_k | H | f^2 L_k \rangle = 2\varepsilon_f^0 - \varepsilon_k + U + E_0 \quad (\text{A.14})$$

$$\langle f^1 | H | f^2 L_k \rangle = -V \sqrt{\frac{N_{f-1}}{N}} \quad (\text{A.15})$$

Der zu betrachtende Übergangsoperator, der den Übergang vom Grund- zu den angeregten Zuständen beschreibt lautet:

$$\hat{O} = \frac{1}{\sqrt{NN_f}} \sum_{\Gamma k} a_{\Gamma k}^+ \quad (\text{A.16})$$

Dieser Operator sorgt dafür, daß dem System ein Elektron mit Valenzbandcharakter hinzugefügt wird. Die Übergangsintensitäten können nun mit Hilfe von Fermis Goldener Regel ausgewertet werden:

$$I^{Bis}(\omega) \sim \sum_i |\langle i | \hat{O} | g \rangle|^2 L(\omega - E_i + E_g) \quad (\text{A.17})$$

Dabei stellt $L(\omega)$ eine Lorentzkurve dar, deren Halbwertsbreite die endliche Lebensdauer des Endzustandes $|i\rangle$ widerspiegelt

$$L(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (\text{A.18})$$

A.III Einbau einer Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung in das Modell

Da das valenzbandartige BIS-Spektrum nicht das gewünschte Ergebnis einer Doppelanregungsstruktur im O1s Absorptionsspektrum einer 4f-Verbindung liefert (siehe A.VI), lag der Verdacht nahe, daß der Einfluß der Rumpfloch Elektron Wechselwirkung einen entscheidenden Einfluß auf die Gestalt des Spektrums haben könnte. Eine Abänderung des Endzustandshamiltonians ist die Folge. Da es sich jedoch bei den betrachteten Valenzbandzuständen um symmetrieadaptierte Zustände handelt, ist die Behandlung der Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung nicht so einfach wie in /219/. Man kann jedoch annehmen, daß die "wirkliche" Valenzbandbreite der symmetrieadaptierten entspricht. Folglich kann unter Vernachlässigung der Symmetriequantenzahl Γ nur die k-Abhängigkeit in den Wechselwirkungshamiltonoperator eingebaut werden:

$$H^{CE} = - \frac{U_{pc}}{N} \sum_k a_v^+(k) a_v(k') \quad (\text{A.19})$$

U_{pc} ist die Größe der Elektron-Loch Wechselwirkung. Dabei ist nun zu beachten, daß bei einer Auswertung der Matrixelemente die Symmetrie unberücksichtigt bleibt:

$$\langle f^1 | H^{CE} | f^1 \rangle = - U_{pc} \quad (\text{A.20})$$

$$\langle f^2 L_{k_1} | H^{CE} | f^2 L_{k_2} \rangle = - U_{pc} \delta_{k_1 k_2} + \frac{U_{pc}}{N} \quad (\text{A.21})$$

Die in den 4f Besetzungen nichtdiagonalen Matrixelemente bleiben von der Einführung der Rumpfloch Elektron Wechselwirkung unbeeinflusst.

A.IV Das Cu2p Absorptionsspektrum im Anderson Impurity Modell

Verwendet wird hierbei der Hamiltonoperator (A.2), wobei im undotierten Einlochfall nur eine Symmetrie für den betrachteten Lochzustand erlaubt wird. Das Loch soll sich hierbei in einem $3d_{x^2-y^2}$ artigen Zustand aufhalten, mithin b_{1g} Symmetrie besitzen /220/. Die auch von uns für alle Hochtemperatursupraleiter gefundenen geringen Beimischungen von $3d_{3z^2-r^2}$ (a_{1g} -Symmetrie) artigen Lochzuständen /154/ wird bei dieser Modellrechnung nicht in Betracht gezogen. Zuerst wird nun die Rechnung für den undotierten Zustand vorgestellt. Die betrachteten Basiszustände für den Grundzustand des Systems lauten:

$$|3d^9\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} d_{b_{1g}\sigma} |0\rangle \quad (\text{A.22})$$

$$|3d^{10} L_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} p_{b_{1g}k\sigma} |0\rangle \quad (\text{A.23})$$

$$|0\rangle = |3d^{10}\rangle \quad (\text{A.24})$$

Dabei bedeuten σ den Spinindex, k den Energieindex, $d_{b_{1g}\sigma}$ ($p_{b_{1g}\sigma k}$) einen Elektronenvernichter (Locherzeuger) mit Symmetrie b_{1g} , Spinprojektion σ und $3d$ -($2p$ -)artigem Charakter. Um den Energieeigenwert des Grundzustandes, sowie den Grundzustand selbst zu bestimmen, muß die mit Hilfe der obigen Basiszu-

stände gebildete Hamiltonmatrix diagonalisiert werden. Die benötigte Matrixelemente lauten:

$$\langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle = \varepsilon_d \quad (\text{A.25})$$

$$\langle 3d^{10} L_k | H | 3d^{10} L_k \rangle = \varepsilon_k \quad (\text{A.26})$$

$$\langle 3d^9 | H | 3d^{10} L_k \rangle = - \frac{V_{b_1 g, k}}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.27})$$

ε_d (ε_k) bedeutet die Energie eines Loches im $3d_{x^2-y^2}$ -Zustand (Valenzband). Im Gegensatz zur Behandlung der 4f-Verbindungen wird eine explizite Energieabhängigkeit der Hybridisierung berücksichtigt /219/:

$$V_{\Gamma k}^2 = \frac{8 V_{\Gamma}^2}{\pi W_V} \left[\left(\frac{W_V}{2} \right)^2 - \left(\varepsilon_{k\Gamma} - \varepsilon_{v\Gamma}^0 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.28})$$

$$\varepsilon_{k\Gamma} = \varepsilon_{v\Gamma}^0 - \frac{W_V}{2} + W_V (1 - 1/2) / N \quad (\text{A.29})$$

W_V stellt wieder die Valenzbandbreite, $\varepsilon_{v\Gamma}^0$ das Valenzbandzentrum und N den Diskretierungsgrad des Valenzbandes dar. V_{Γ} ist die Hybridisierungsstärke innerhalb der Symmetrie Γ . Bei der Betrachtung des Endzustandes einer $2p \rightarrow 3d$ Absorption ist es nun nötig eine Rumpfloch-Elektron-Wechselwirkung U_{dc} einzuführen, wie sie charakteristisch für alle zweiwertigen Cu Verbindungen ist. Das aber bedeutet den Hamiltonoperator (A.2) etwas zu ergänzen. Der zusätzliche Term lautet:

$$H^{CE} = - U_{dc} \sum_{\Gamma\sigma} n_{\Gamma\sigma} (1 - a_c^+ a_c) \quad (\text{A.30})$$

Dabei bedeutet $n_{\Gamma\sigma}$ den Anzahloperator für Elektronen im $3d$ -Zustand mit Symmetrie Γ und Spinprojektion σ . $a_c^+ a_c$ ist der Anzahloperator für das Rumpfelektron. Falls dieses (hier $2p$ -artig) vorhanden ist, wird $\langle a_c^+ a_c \rangle \equiv 1$ und H^{CE} verschwindet. Wird jedoch ein Rumpfloch erzeugt, ist $\langle a_c^+ a_c \rangle \equiv 0$ und H^{CE} tritt zusätzlich zu H in (A.2) auf. Es ist bekannt /220/, daß U_{dc} in der Größenordnung von U (Korrelationsenergie) liegt und beide größer als die Valenzbandbreite sind. Der Übergangoperator, der zu einem $2p \rightarrow 3d$ Absorptionsprozeß

gehört läßt sich wie folgt formulieren /220/:

$$\hat{O}_\Gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma} d_{\Gamma\sigma}^+ a_{\sigma} \quad (\text{A.31})$$

Dieser Operator vermittelt den Übergang eines Rumpfelektrons in einen 3d-Zustand der Symmetrie Γ . Die erreichbaren Endzustände lauten:

$$|3d^{10}2p\rangle = a_c |3d^{10}\rangle \quad (\text{A.32})$$

Da es sich nur um einen Zustand handelt entartet die Hamiltonanmatrix zu einem Skalar und muß deshalb nicht mehr diagonalisiert werden, sondern die Eigenenergie des Endzustandes lautet:

$$\langle 3d^{10}2p | H + H^{CE} | 3d^{10}2p \rangle = -U_{dc} \quad (\text{A.33})$$

Es ist direkt ersichtlich, daß es nur einen Übergang vom Grundzustand zum Endzustand gibt. Dieser Übergang repräsentiert die gemessene Cu2p Absorptionslinie in einem undotierten Hochtemperatursupraleiter.

Zur Ermittlung der relativen Intensität wird wieder Fermis goldene Regel verwendet, was zu

$$\begin{aligned} I(\omega) &\sim |\langle 3d^{10}2p | \hat{O}_{b_1g} | g \rangle|^2 L\left(\omega - E_{3d^{10}2p} + E_g\right) \\ &= |a_0|^2 L\left(\omega - E_{3d^{10}2p} + E_g\right) \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

führt. Dabei wurde eine Entwicklung des Grundzustandes $|g\rangle$ nach den verwendeten Basiszuständen wie folgt angenommen:

$$|g\rangle = a_0 |3d^9\rangle + \sum_k a_k |3d^{10}L_k\rangle \quad (\text{A.35})$$

Im Falle des lochdotierten Zustandes ist es zunächst einfacher die Endzustände zu betrachten. Diese setzen sich zusammen aus $|3d^92p\rangle$ und $|3d^{10}L_k2p\rangle$, wobei 2p ein Loch im Cu2p Zustand bedeutet. Aus Gründen, die später noch klar werden, ist es günstig die Endzustände in Eigenzuständen des Spinoperators S_x (siehe Anhang C) zu entwickeln:

$$|3d^92p S_x = \uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{2p} \sum_{\sigma} \left(d_{b_1g\sigma} \right) |3d^{10}\rangle \quad (\text{A.36})$$

$$|3d^9 2p S_x = \downarrow \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{2p} \sum_{\sigma} \sigma(d_{b_1 g \sigma}) |3d^{10} \rangle \quad (\text{A.37})$$

$$|3d^{10} L_k 2p S_x = \uparrow \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{2p} \sum_{\sigma} (p_{b_1 g \sigma k}) |3d^{10} \rangle \quad (\text{A.38})$$

$$|3d^{10} L_k 2p S_x = \downarrow \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{2p} \sum_{\sigma} \sigma(p_{b_1 g \sigma k}) |3d^{10} \rangle \quad (\text{A.39})$$

Die Eigenzustände mit $S_x = \downarrow$ sind für den verwendeten Operator $\hat{O}_{b_1 g} = a_{2p} \sum_{\sigma} (d_{b_1 g \sigma}^+)$ die adäquaten (siehe Beschreibung zum Grundzustand). Die zu berücksichtigenden Matrixelemente lauten (unter Weglassung der Spinausrichtung):

$$\langle 3d^9 2p | H + H^{CE} | 3d^9 2p \rangle = \epsilon_d \quad (\text{A.40})$$

$$\langle 3d^{10} L_k 2p | H + H^{CE} | 3d^{10} L_k 2p \rangle = -U_{dc} + \epsilon_k \quad (\text{A.41})$$

$$\langle 3d^9 2p | H + H^{CE} | 3d^{10} L_k 2p \rangle = -\frac{V_{kb_1 g}}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.42})$$

Mit Hilfe dieser Hamiltonmatrix lassen sich neben den Endzustandsenergien E_s die Koeffizienten der Endzustandsentwicklung gewinnen:

$$|f \rangle^s = \beta_0^s |3d^9 2p \rangle + \sum_{k=1}^N \beta_k^s |3d^{10} L_k 2p \rangle \quad (\text{A.43})$$

mit S als Zählvariable der Endzustände ($S = 1 \dots N+1$).

Der Grundzustand ist etwas komplizierter zu behandeln, da er einen Zweilochzustand repräsentiert. Nimmt man für den Grundzustand einen Spin-Singulett Zustand an ergibt sich für die Basiszustände:

$$|3d^8 \rangle^s = \left\{ d_{b_1 g \uparrow} d_{b_1 g \downarrow} \right\} |3d^{10} \rangle \quad (\text{A.44})$$

$$|3d^9 L_k \rangle^s = \frac{1}{2} \left\{ \left(p_{kb_1 g \uparrow} d_{b_1 g \downarrow} - p_{kb_1 g \downarrow} d_{b_1 g \uparrow} \right) \right\} |3d^{10} \rangle \quad (\text{A.45})$$

$$|3d^{10} L_k L_k \rangle^s = p_{kb_1 g \uparrow} p_{kb_1 g \downarrow} |3d^{10} \rangle \quad (\text{A.46})$$

$$|3d^{10}L_{k_1}L_{k_2}\rangle^s = \left(p_{k_1b_1g\uparrow} p_{k_2b_1g\downarrow} - p_{k_1b_1g\downarrow} p_{k_2b_1g\uparrow} \right) |3d^{10}\rangle \quad (\text{A.47})$$

Der Singulett-Zustand ist als der adäquale anzusehen, da die zwei Löcher gemeinsam im b_{1g} - Zustand sitzen können und darin ein Singulett bilden müssen (antiparallele Spinorientierung), d.h. $S^2 (d\uparrow d\downarrow) |3d^{10}\rangle = 0$. Mit Hilfe obiger Basiszustände und des Hamiltonoperators (A.2) folgt für die zu diagonalisierende Hamiltonmatrix:

$$\langle 3d^8 | H | 3d^8 \rangle = 2\varepsilon_d + U_{dd} \quad (\text{A.48})$$

$$\langle 3d^9 L_k | H | 3d^9 L_k \rangle = \varepsilon_d + \varepsilon_k \quad (\text{A.49})$$

$$\langle 3d^{10} L_{k_1} L_{k_2} | H | 3d^{10} L_{k_1} L_{k_2} \rangle = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} \quad (\text{A.50})$$

$$\langle 3d^8 | H | 3d^9 L_k \rangle = - \left(\frac{\sqrt{2} V_{kb_1g}}{\sqrt{N}} \right) \quad (\text{A.51})$$

$$\langle 3d^9 L_k | H | 3d^{10} L_{k_1} L_{k_2} \rangle = - \frac{V_{kb_1g}}{\sqrt{N}} \left(\delta_{kk_1} + \delta_{kk_2} \right); k_1 \neq k_2 \quad (\text{A.52})$$

$$\langle 3d^9 L_k | H | 3d^{10} L_k L_k \rangle = - \left(\frac{\sqrt{2} V_{kb_1g}}{\sqrt{N}} \right) \quad (\text{A.53})$$

Dabei bedeuten ε_d (ε_k) die Energie eines Loches im 3d-Niveau (Valenzband), U_{dd} die Korrelationsenergie zweier Löcher im 3d-Niveau und V_{kb_1g} die Hybridisierungsmatrixelemente zwischen Zuständen im Valenzband (Energie ε_k) und 3d-artigen Zuständen mit der Symmetrie $\Gamma = b_{1g}$. Die Lösung der zugehörigen stationären Schrödingergleichung liefert die Grundzustandsenergie (kleinste Energie E_g des Eigenwertproblems) sowie die Entwicklungskoeffizienten des Grundzustandes $|g\rangle$ nach den benutzten Basiszuständen.

$$|g\rangle = x_0 |3d^8\rangle + \sum_k x_k |3d^9 L_k\rangle + \sum_{k_1 \geq k_2} x_{k_1 k_2} |3d^{10} L_{k_1} L_{k_2}\rangle \quad (\text{A.54})$$

Die Anordnung von $k_1 \geq k_2$ trägt nur dem Umstand Rechnung, daß $|3d^{10} L_{k_1} L_{k_2}\rangle = |3d^{10} L_{k_2} L_{k_1}\rangle$ und vermeidet somit eine Doppelzählung des jeweiligen Zustandes. Der die Übergänge vermittelnde Operator $\hat{O} = \hat{O}_{b_{1g}}$ ist nun

auf $|g\rangle$ anzuwenden, um mit diesem Ergebnis die Übergangsmatrixelemente auszuwerten:

$$\hat{O}|g\rangle = \frac{a_{2p}}{2} \left[\sqrt{2} x_0 |3d^9\rangle + \sum_k x_k |3d^{10} L_k\rangle \right] \quad (\text{A.55})$$

Die benötigten Matrixelemente lauten:

$${}^s \langle f | \hat{O} | g \rangle = - \left\{ x_0 \beta_0^s + \sum_k \frac{x_k \beta_k^s}{2} \right\} \quad (\text{A.56})$$

Das bedeutet für die Intensitätsverteilung $I(\omega)$

$$I(\omega) \sim \sum_s \frac{1}{4} \left\{ x_0 \beta_0^s \sqrt{2} + \sum_k \frac{x_k \beta_k^s}{2} \right\}^2 L_\Gamma(\omega - E_s + E_g) \quad (\text{A.57})$$

$$L_\Gamma(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}$$

Dabei wurde wieder eine lorentzartige Verbreiterung der Übergänge durch die Einführung der Funktion $L_\Gamma(\omega)$ berücksichtigt (Γ : Dämpfung).

A.V Das O1s Spektrum im Anderson Impurity Modell

Für das sauerstoffartige Absorptionsspektrum ($O1s \rightarrow O2p$) entfällt die Neuberechnung des Grundzustandes $|g\rangle$. Alle benötigten Beziehungen wurden im vorangehenden Abschnitt ermittelt. Die Endzustände sind unter Berücksichtigung einer etwaigen Rumpfloch-Elektron-Wechselwirkung am angeregten Sauerstoffatom anzugeben. Diese Wechselwirkung wird wie in Abschnitt III angegeben approximativ behandelt. Dies führt auf Endzustände:

$$|3d^9 1s\rangle = \frac{a_{1s}}{\sqrt{2}} \left(d_{b_1g\uparrow} - d_{b_1g\downarrow} \right) |0\rangle \quad (\text{A.58})$$

$$|3d^{10} L_k 1s\rangle = \frac{a_{1s}}{\sqrt{2}} \left(p_{b_1g\uparrow k} - p_{kb_1g\downarrow} \right) |0\rangle \quad (\text{A.59})$$

Die Matrixelemente sind einfach zu gewinnen und lauten:

$$\langle 3d^9 1s | H | 3d^9 1s \rangle = \epsilon_d - U_{pc} \quad (\text{A.60})$$

$$\langle 3d^{10} L_k 1s | H | 3d^{10} L_k 1s \rangle = \left(\epsilon_d - U_{pc} \right) \delta_{kk'} + \frac{U_{pc}}{N} \quad (\text{A.61})$$

$$\langle 3d^9 1s | H | 3d^{10} L_k 1s \rangle = -\frac{1}{\sqrt{N}} V_{kb_1g} \quad (\text{A.62})$$

Die Bedeutung der Variablen folgt aus den Aussagen der vorangegangenen Abschnitte. Der den $O1s \rightarrow O2p$ Übergang vermittelnde Operator lautet:

$$\hat{O}_{b_1g} |g\rangle = \frac{a_{1s}}{\sqrt{2N}} \sum_{\sigma k} P_{b_1gk\sigma}^+ \quad (\text{A.63})$$

Seine Anwendung auf den im Abschnitt III definierten Grundzustand ergibt:

$$\begin{aligned} \hat{O}_{b_1g} |g\rangle = \frac{a_{1s}}{2\sqrt{N}} & \left[\sum_k x_k |3d^9\rangle + \sum_{k_1 > k_2} x_{k_1 k_2} \left\{ |3d^{10} L_{k_1}\rangle + |3d^{10} L_{k_2}\rangle \right\} \right. \\ & \left. + \sum_k x_{kk} \sqrt{2} |3d^{10} L_k\rangle \right] \quad (\text{A.64}) \end{aligned}$$

Dies führt auf die für diesen Absorptionsprozeß relevanten Übergangsmatrixelemente:

$${}^s \langle f | \hat{O}_{b_1g} |g\rangle = \left\{ \sum_k \frac{1}{2\sqrt{N}} \left\{ x_k \beta_0^s + \sqrt{2} x_{kk} \beta_k^s \right\} + \sum_{k_1 > k_2} \frac{1}{2\sqrt{N}} x_{k_1 k_2} \left\{ \beta_{k_1}^s + \beta_{k_2}^s \right\} \right\} \quad (\text{A.65})$$

s ist wiederum die Zählvariable für die Endzustände und schließlich führt dies auf folgende Intensitätsverteilung:

$$\begin{aligned} I(\omega) \sim \sum_s \frac{1}{4N} & \left\{ \sum_k \left(x_k \beta_0^s + \sqrt{2} x_{kk} \beta_k^s \right) + \sum_{k_1 > k_2} x_{k_1 k_2} \left(\beta_{k_1}^s + \beta_{k_2}^s \right) \right\}^2 \\ & L(\omega - E_f + E_g) \quad (\text{A.66}) \end{aligned}$$

Wobei für $L(\omega)$ wiederum eine lorentzartige Verteilungsfunktion anzunehmen ist.

A.VI Ergebnisse der Anderson Impurity-Rechnungen für CeO₂ und CuO₂-Ebenen

Bild (A.1) zeigt die N-Abhängigkeit der Lösung für das O1s Absorptionsspektrum von CeO₂. Man erkennt, daß für den gewählten Parametersatz wie er z.B. aus ähnlichen Rechnungen für das 3d XPS Spektrum von Ce folgt /144/ ($U_{ff} = 10.5$ eV, $\varepsilon_{f0} = 1.6$ eV, $\sqrt{N} \frac{V}{2} = 2.0$ eV, $N_f = 14$ und $W = 3.0$ eV, und $U_{pc} = 3$ eV) eine ausreichende Konvergenz für $N = 6$ erreicht wird. Weiter ist aus dem Bild klar zu ersehen, daß die gemessene Doppelanregungsstruktur wie sie im O1s Spektrum von CeO₂ auftritt (Abb. 6.1.2) innerhalb dieses Modells nicht zu reproduzieren ist. Eine Variation in der Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung wie in Bild (A.2) gezeigt führt fast ausschließlich zu einer reinen Relativverschiebung der beiden Absorptionsstrukturen. Desweiteren ist bei zunehmendem U_{pc} ein absoluter Intensitätszuwachs in der hochenergetischen Anregung zu beobachten. Die Erläuterungen der Relativverschiebung läßt sich einfach mit Hilfe eines Dreizustandsmodells unter Einschluß vereinfachender Annahmen erklären. Diese Annahmen beinhalten die Vernachlässigung einer Hybridisierung V zwischen dem tiefsten Zustand mit Energie $E = -U_{pc}$ (entspricht etwa dem $|4f^1 \underline{1s}\rangle$). Somit liegt die Energie dieses Zustandes fest und die Matrix besitzt Blockgestalt.

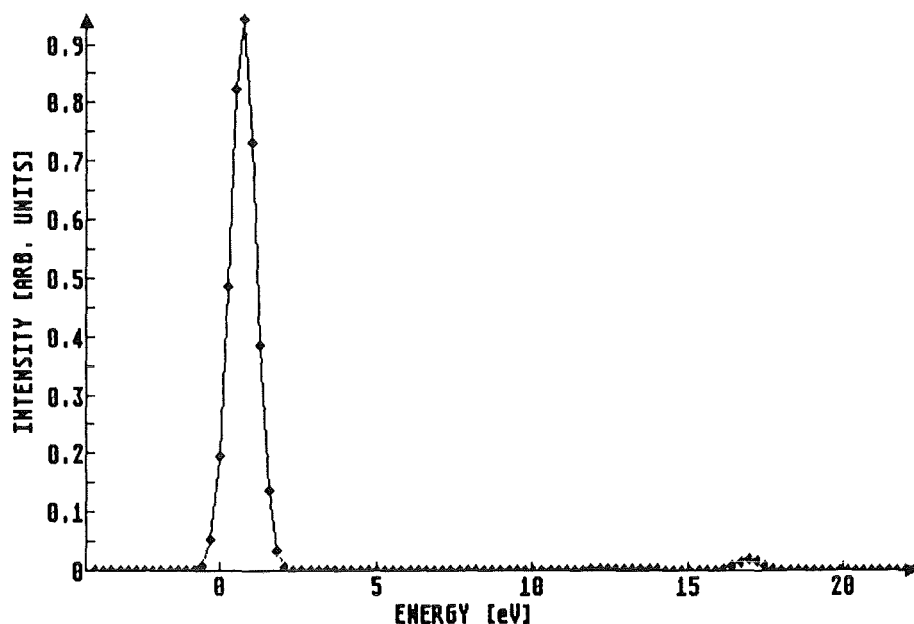


Abb. A.1 *N* Abhängigkeit des O1s Spektrums für CeO₂. Durchgezogene Linie: $N=6$, Rauten: $N=10$.

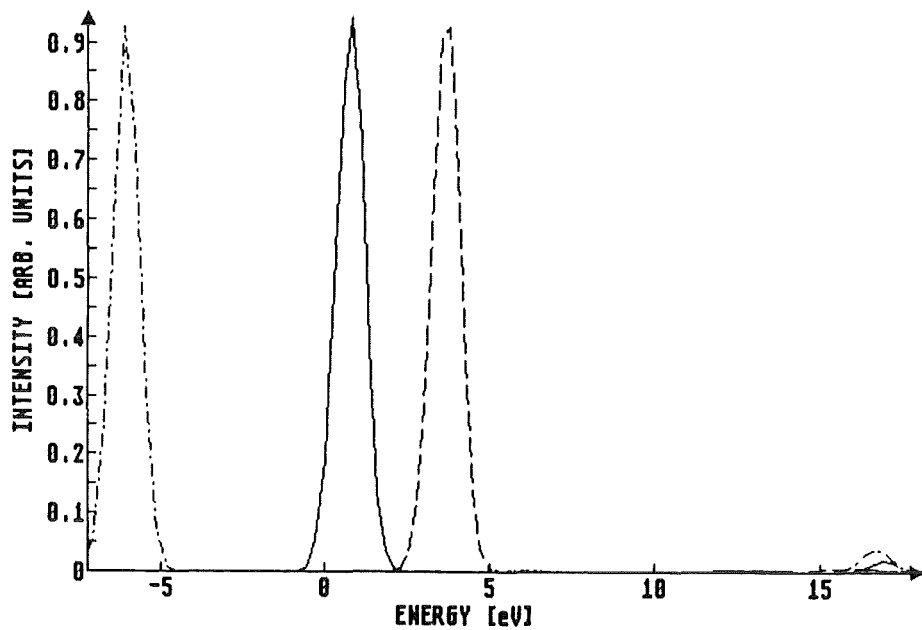


Abb. A.2 *Abhängigkeit der Lösung für das O1s Spektrum von CeO₂ vom Rumpfloch- Elektronwechselwirkungsparameter U_{pc} :
gestrichelt: $U_{pc} = 0$;
durchgezogen: $U_{pc} = 3 \text{ eV}$;
strichpunktiert: $U_{pc} = 10 \text{ eV}$;*

$$H = \begin{array}{ccc} & -2U_{pc} & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & 0 & A-U_{pc} & U_{pc}/2 \\ & 0 & U_{pc}/2 & B-U_{pc} \end{array} \quad (\text{A.67})$$

Zu beachten ist, daß die untere Blockmatrix bei Diagonalisierung energetisch im Bereich zwischen $A + B/2 - U_{pc} + 1/2[(A-B)^2 + 4U_{pc}^2]^{1/2}$ und $(A + B)/2 - U_{pc} - 1/2[(A-B)^2 + 4U_{pc}^2]^{1/2}$ liegt. Dies bleibt näherungsweise auch korrekt, falls die untere Blockmatrix erweitert wird auf $N \times N$ Format und dabei U_{pc} in den Nichtdiagonalelementen durch $2U_{pc}/N$ substituiert wird. In den Diagonalelementen treten Glieder der Form (A.21) auf. Eine Berechnung der Eigenwerte von H liefert für $U_{pc}^2 \ll (A-B)^2$:

$$E_1 = -2U_{pc}, \quad E_2 \approx A, \quad E_3 \approx B - U_{pc} \quad (\text{A.68})$$

Mit $B > A$ folgt, daß E_3 die höchste Energie ist und, mit wachsendem U_{pc} zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Für den entgegengesetzten Fall $U_{pc}^2 \gg (A-B)^2$

folgt:

$$E_1 = -2U_{pc}, E_2 \approx \frac{A+B}{2} - 2U_{pc}, E_3 \approx \frac{A+B}{2} \quad (\text{A.69})$$

Das bedeutet die höchste Energie bleibt stationär und die tiefste schiebt um $2U_{pc}$ zu niedrigeren Werten. Dies läßt sich anhand Bild (A.2) auch für $N > 2$ nachweisen. Physikalisch bedeutet die Konstanz der höchsten Energie, daß sich das Loch im Ligandenband bevorzugt in der Nähe des Rumpfloches aufhält, was umgekehrt die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit absenkt und somit die attraktive Coulombwechselwirkung quasi neutralisiert.

Die Zunahme der Absorptionsintensität des hochenergetischen Satelliten ist durch das Auftreten von Interferenzeffekten begründet, die dazu führen, daß Intensität auf Kosten der niederenergetischen, als auch der Zwischenanregungen zur hochenergetischen Anregung transferiert wird.

Die Erklärung für das Auftreten der zweiten Anregung im O1s Spektrum von CeO_2 oder nicht so deutlich auch in PrO_2 und BaCeO_3 liegt folglich nicht allein in der Einführung einer Rumpfloch-Elektron-Wechselwirkung innerhalb des verwendeten Modells!

Im Falle des Cu2p Spektrums in einer CuO-Verbindung liefert die Untersuchung der N-Abhängigkeit des Spektrums, daß ebenfalls bei $N = 6$ eine befriedigende Konvergenz auftritt (Bild A.3). Die verwendeten Parameter stammen aus [220] und lauten: $V = 2.5 \text{ eV}$, $\Delta = 2 \text{ eV}$, $U_{dd} = 7 \text{ eV}$, $U_{dc} = 8 \text{ eV}$ und $W = 3 \text{ eV}$. Die einzige Abweichung innerhalb des verwendeten Parametersatzes liegt in der Valenzbandbreite, die in dieser Arbeit um 1 eV schmaler angenommen wurde. Δ ist die Bandlücke und stellt die Differenz zwischen der Valenzbandoberkante und dem $3d^9$ Zustand bei verschwindender Hybridisierung V dar. Die Spektren sowohl für den Einloch-, als auch Zweilochfall sind in Abb. A.4 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß für eine extrem starke Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung $U_{dc} = 20 \text{ eV}$ das Gesamtspektrum im dotierten wie im undotierten Falle sich naturgemäß zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Im undotierten Falle sogar exakt um die Erhöhung in U_{dc} , da die Grundzustandsenergie nicht durch die Wahl von U_{dc} beeinflusst wird und somit in allen drei in Abb. A.4 gezeigten Fällen konstant ist. Im Falle der Dotierung verschiebt die niedrigste Energie des angeregten Zustandes sich um etwa:

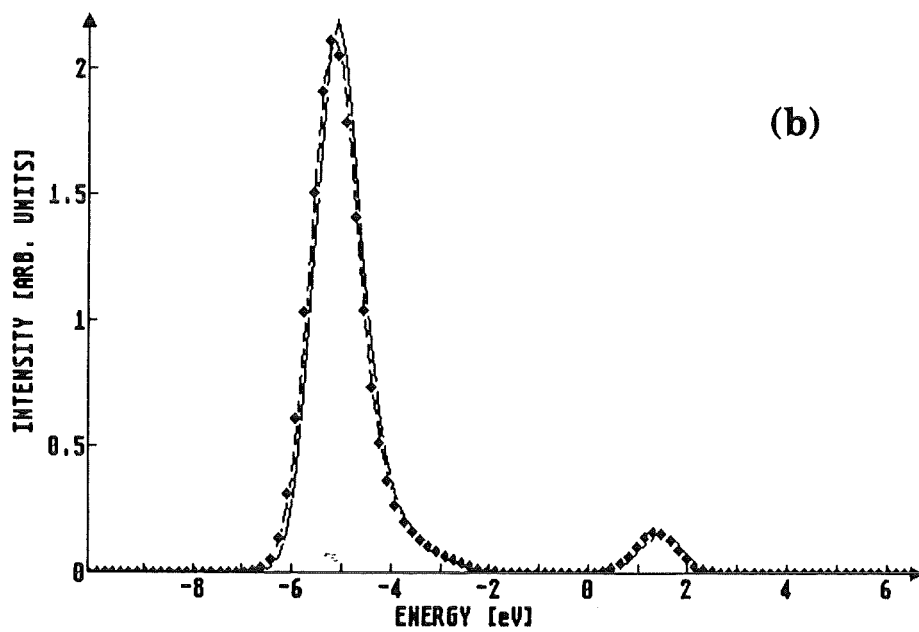
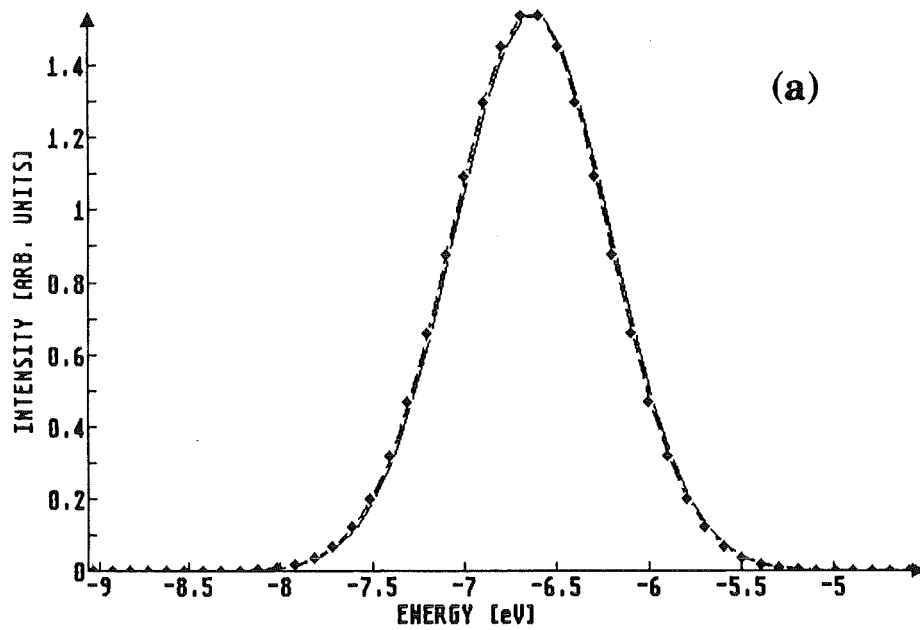


Abb. A.3 N Abhängigkeit des $\text{Cu}2p$ Absorptionsspektrums für den (a) Einloch- und (b) Zweilochfall:
 durchgezogen: $N=4$;
 gestrichelt: $N=6$;
 Rauten: $N=8$;

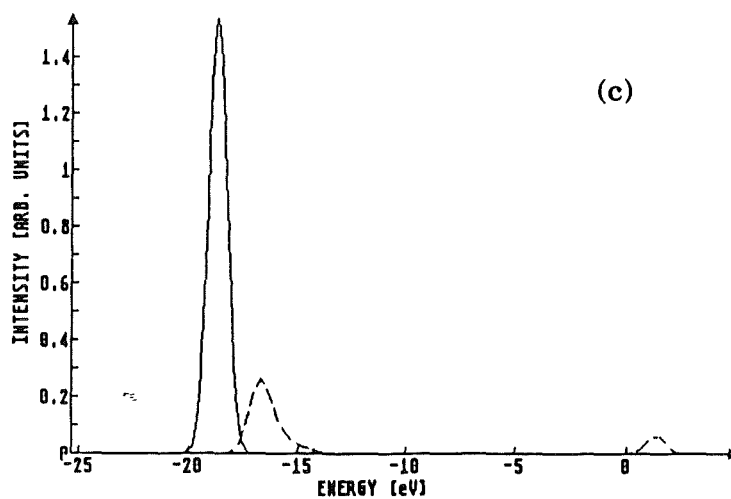
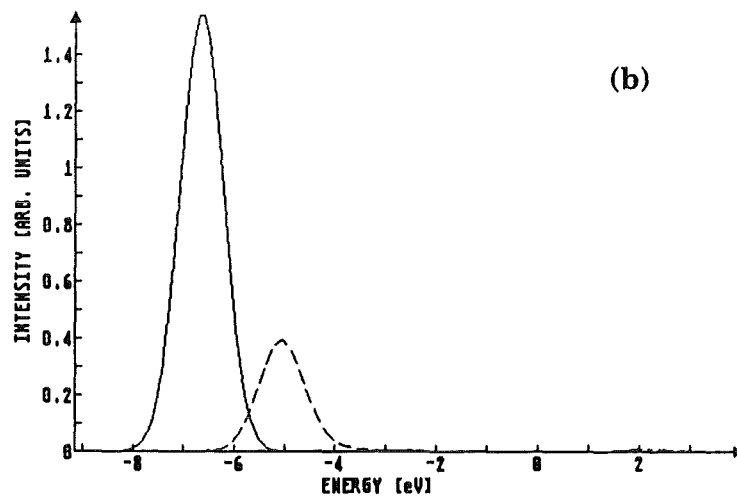
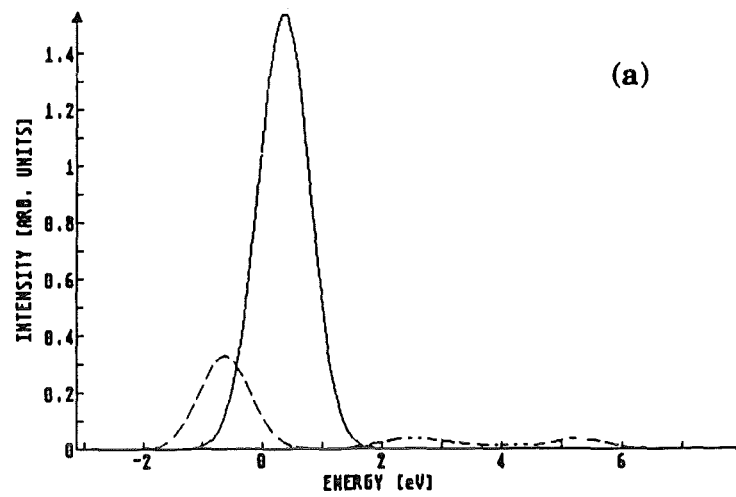


Abb. A.4

Cu2p Absorptionsspektren für den Einloch- (durchgezogen) und Zweilochfall (gestrichelt) in Abhängigkeit vom Rumpfloch-Elektronwechselwirkungsparameter U_{dc} :

(a) $U_{dc} = 1 \text{ eV}$;

(b) $U_{dc} = 8 \text{ eV}$;

(c) $U_{dc} = 20 \text{ eV}$;

$$\delta E \approx - U_{dc} \quad (\text{A.70})$$

gegen den Fall mit $U_{dc} = 0$. Dies ist dieselbe Reaktion wie im undotierten Fall, sodaß die Aussage gilt, daß der energetische Abstand zwischen Anregung ohne zusätzliches Loch und mit zusätzlichem Loch mit wachsenden U_{dc} gegen eine Konstante konvergiert. Betrachtet man jedoch den Fall einer kleinen Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung $U_{dc} = 1\text{eV}$ in Abb. A.4 (a), so zeigt sich, daß obige Relation für den niedrigst angeregten Zustand nicht mehr erfüllt ist und eine abschätzende Rechnung unter Verwendung eines Zweizustandssystems liefert:

$$\delta E \approx - \frac{U_{dc}}{2} - V \quad (\text{A.71})$$

d.h. es erfolgt, da $V > U_{dc}/2$ eine stärkere Verschiebung als im undotierten Fall, was die Inversion der Peaklage in Abb. A.4 (a) erklärt. D.h. innerhalb dieses Modells hätte man es in der Hand die relative Lage der Absorptionsstruktur sowohl durch Δ , als auch durch U_{dc} zu beeinflussen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß beide Parameter in einem physikalisch sinnvollen Wertebereich liegen müssen, sodaß die in Abb. A.4 (b) wiedergegebene Situation der Realität wohl sehr nahe kommt.

In Abb. A.5 wird die N-Abhängigkeit der O1s-Spektren einer Cu-O Verbindung gezeigt. Die Konvergenz in diesen Spektren ist nicht so gut wie in den vorherigen, reicht jedoch für qualitative Aussagen bezüglich der energetischen Lage und relativen Intensitäten aus. Die weiteren Rechnungen wurden mit $N = 8$ durchgeführt. Die Konvergenzgeschwindigkeit ist im Einlochfall höher als im Zweilochfall. In Abb. A.6 wird das O1s Spektrum des Einlochfalles mit dem des Zweilochfalles verglichen. Was auffällt ist die Reduktion der Anregungsstruktur in das obere Hubbardband auf Kosten der Anregung in das Valenzband (siehe auch /60/). Ferner ist eine energetische Verschiebung der eine Anregung in die O2p-artige Beimischung zum oberen Hubbardband zugeschriebenen Absorptionsintensität, zu erkennen. Beide Fakten sind auch experimentell verifiziert worden /85, 89/. In Abb. A.6 sind die O1s Absorptionsspektren für den Einloch-, wie Zweilochfall für die Rumpfloch-Elektronwechselwirkungen (a) $U_{pc} = 1\text{eV}$ (b) $U_{pc} = 8\text{eV}$ (c) $U_{pc} = 20\text{eV}$ dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die starke Variation in U_{pc} auf den interessanten niederenergetischen Teil des Spektrums qualitativ keinen starken Einfluß hat. Da die Intensität der Valenzbandanregung abnimmt, die des oberen Hubbardbandes jedoch näherungsweise konstant bleibt, verändert sich das

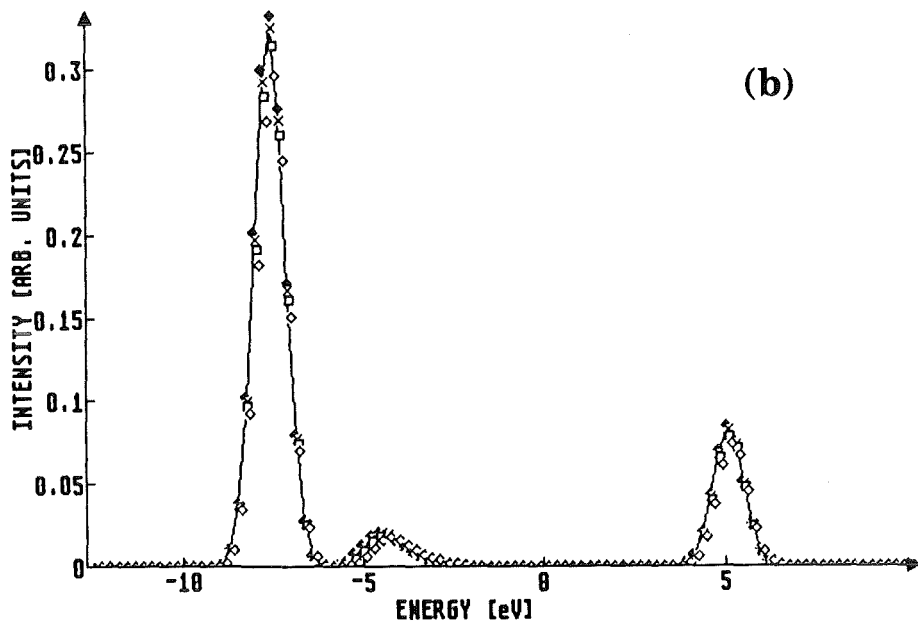
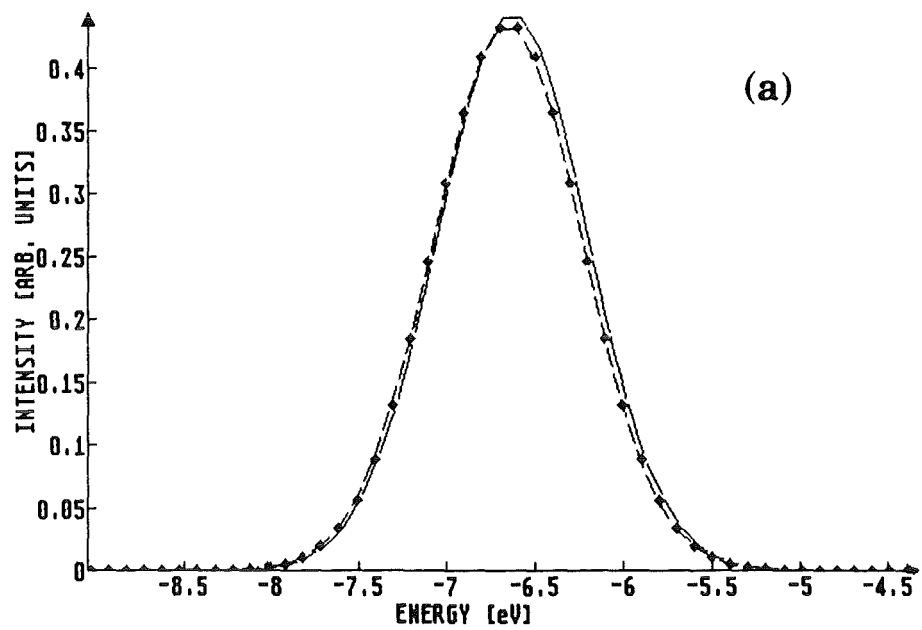


Abb. A.5 Die N Abhängigkeit des $O1s$ Absorptionsspektrums einer CuO Verbindung, für den (a) Einloch- und (b) Zweilochfall.

- (a): durchgezogen: $N=4$;
 Rauten: $N=8$;
 gestrichelt: $N=10$;
 (b): offene Rauten: $N=4$;
 offene Quadrate: $N=6$;
 Kreuze: $N=8$;
 gefüllte Rauten: $N=10$;

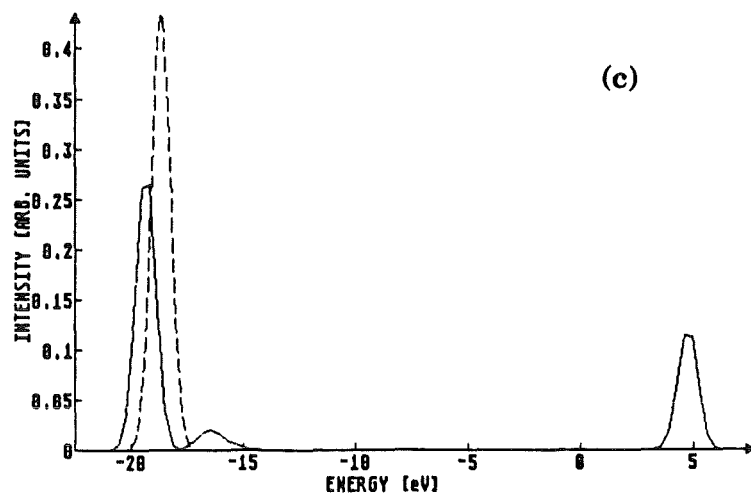
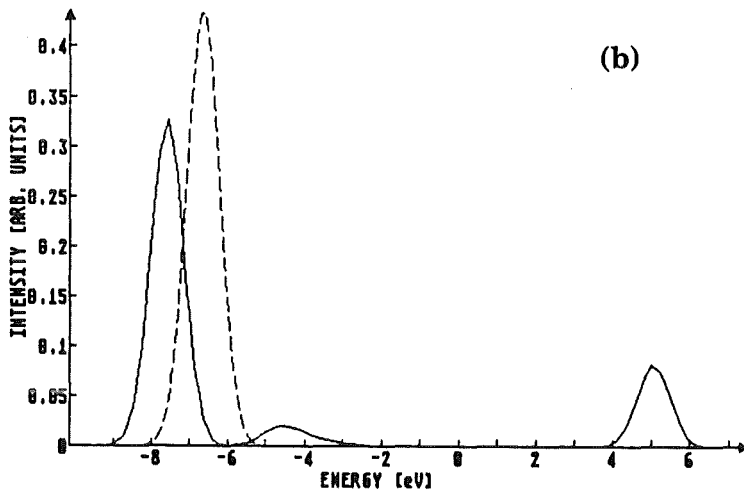
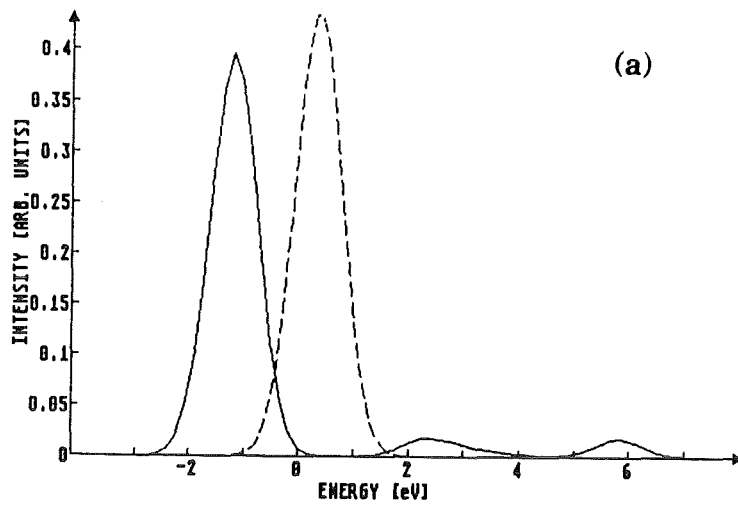


Abb. A.6 Die O1s Spektren einer CuO Verbindung, jeweils für den Einloch- (gestrichelt) und Zweilochfall (durchgezogen). (a) $U_{pc} = 1 \text{ eV}$ (b), $U_{pc} = 8 \text{ eV}$ und (c) $U_{pc} = 20 \text{ eV}$.

Verhältnis beider Intensitäten zu Ungunsten der Valenzbandanregung. Ihre "verlorene" Intensität wird zu der auf der energetisch höher liegenden Seite auftretenden durch U_{pc} verursachten Korrelationsanregung transferiert. Diese ist jedoch in einem realen Spektrum nicht sichtbar, da sie durch höherliegende Anregungen in O2p-artige Zustände, welche mit nicht berücksichtigten Orbitalen hybridisieren zugedeckt wird.

Anhang B

Darstellung eines Spin Singulett und Triplet Zustandes:

Für die theoretische Auswertung des Anderson Impurity Hamiltonoperators erweist es sich bei der Anwendung der Übergangoperatoren (A.31) und (A.63) als sinnvoll im Zweilochgrundzustand einen Singulettzustand zu verwenden. Es ist daher sinnvoll die Darstellung von Spinoperatoren mit Hilfe der Fermioperatoren einzuführen. In jeder Einführung der Quantenmechanik lassen sich folgende Relationen finden:

$$S_x = \frac{1}{2} (S^+ + S^-) \quad (\text{B.1})$$

$$S_y = \frac{1}{2i} (S^+ - S^-) \quad (\text{B.2})$$

Dabei sind die S^+ und S^- die Leiteroperatoren im Spinraum, d.h. sie erhöhen bzw. vermindern die magnetische Quantenzahl für einen vorgegebenen Drehimpuls S um 1. Für ein Spin $1/2$ System gilt für diese Auf- und Absteigeoperatoren:

$$S^+ = a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\downarrow} \quad (\text{B.3})$$

$$S^- = a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\uparrow} \quad (\text{B.4})$$

Die z -Komponente des Spins läßt sich wie folgt darstellen:

$$S_z = 1/2 (a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} - a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow}) \quad (\text{B.5})$$

Damit ergibt sich sofort für den Gesamtspinoperator im Quadrat:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4} (a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow} + a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} - 2 a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow} a_{\downarrow}^{\dagger} a_{\downarrow}) \quad (\text{B.6})$$

Die Eigenzustände zu S_z und S^2 lassen sich darstellen als:

$$a_{\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \quad \text{für } S_z = +1/2 \quad (\text{B.7})$$

$$a_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \quad \text{für } S_z = -1/2 \quad (\text{B.8})$$

Die Anwendung von S^2 auf diese Zustände liefert:

$$S^2 a_{\uparrow}^+ |0\rangle = \frac{3}{4} a_{\uparrow}^+ |0\rangle \quad (\text{B.9})$$

$$S^2 a_{\downarrow}^+ |0\rangle = \frac{3}{4} a_{\downarrow}^+ |0\rangle \quad (\text{B.10})$$

d.h. genau das, was zu erwarten ist. Führt man nun zwei Teilchen ein, lassen sich Singulett und Triplettzustände darstellen sofern eine zweite Quantenzahl zur Unterscheidung da ist:

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\uparrow k}^+ a_{\downarrow k'}^+ - a_{\downarrow k}^+ a_{\uparrow k'}^+) |0\rangle \quad (\text{B.11})$$

$$|T S_z = 1\rangle = a_{\uparrow k}^+ a_{\uparrow k'}^+ |0\rangle \quad (\text{B.12})$$

$$|T S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\uparrow k}^+ a_{\downarrow k'}^+ + a_{\downarrow k}^+ a_{\uparrow k'}^+) |0\rangle \quad (\text{B.13})$$

$$|T S_z = -1\rangle = a_{\downarrow k}^+ a_{\downarrow k'}^+ |0\rangle \quad (\text{B.14})$$

$|S\rangle$ kennzeichnet hierbei den Singulett-, $|T S_z = m\rangle$ den Triplettzustand mit magnetischer Quantenzahl m . Dies läßt sich durch Anwendung der Operatoren (B.5) und (B.6) verifizieren. Die Endzustände, welche nun mittels der Übergangsoperatoren aus den Singulettzuständen erzeugt werden, sind Eigenzustände zu S_x mit Eigenwert $+1/2$. Es ist daher ausreichend die Endzustände der Cu2p- oder O1s Absorption in diesen Eigenzuständen auszudrücken.

Anhang C

Zur theoretischen Interpretation der Cu2p XPS Spektren

Da innerhalb der Literatur häufig nur bei der Interpretation der Cu2p XPS-Spektren auf das Intensitätsverhältnis I_s/I_m des Satelliten unter der Hauptlinie eingegangen wird, um zu testen, ob sich unter Umständen Cu^{1+} bildet, falls nodiert wird möchte ich in diesem Anhang kurz auf die gängigste Beschreibung der Cu2p XPS-Spektren eingehen und untersuchen, wovon I_s/I_m sowie die energetische Relativlage der beiden Linien abhängen. Zur Beschreibung dieser XPS Anregung wird ein einfaches Zweiniveaumodell verwendet, wie es zuerst von van der Laan et al. /221/ eingeführt wurde.

Als Basiszustände werden dabei (dies gilt für den undotierten Fall!) $|3d^{10}L\rangle$ und $|3d^9\rangle$ betrachtet. L stellt einen Lochzustand im Ligandenband dar. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen betrage Δ . Dies liefert für die zu diagonalisierende Hamiltonmatrix H:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & \Delta \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

Das Hybridisierungmatrixelement wurde wie üblich mit V abgekürzt. Eine Auswertung der zu (C.1) gehörigen Eigenwertgleichung liefert für den Grundzustand $|g\rangle$:

$$E(|g\rangle) = \frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{2} \left[\Delta^2 + 4V^2 \right]^{1/2} \quad (\text{C.2})$$

$$|g\rangle = \cos \Theta |3d^9\rangle - \sin \Theta |3d^{10}L\rangle \quad (\text{C.3})$$

$$0 \leq \Theta \leq \pi/4 \leftrightarrow \Delta > 0$$

Im angeregten Zustand ist die Wechselwirkung Q des Rumpflochs mit dem Loch im $|3d^9\rangle$ Zustand zu berücksichtigen, was auf

$$H^f = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & \Delta - Q \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

führt. Die Lösung des Eigenwertproblems liefert:

$$E_{s, m} = \frac{1}{2} (\Delta - Q) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta - Q)^2 + 4 V^2 \right]^{1/2} \quad (\text{C.5})$$

Dies führt auf einen energetischen Abstand W der beiden Zustände von:

$$W = \left[(\Delta - Q)^2 + 4 V^2 \right]^{1/2} \quad (\text{C.6})$$

Die Eigenzustände lauten:

$$|\psi\rangle^s = \sin \Theta' |2p\ 3d^9\rangle + \cos \Theta' |2p\ 3d^{10} L\rangle \quad (\text{C.7a})$$

$$|\psi\rangle^m = -\cos \Theta' |2p\ 3d^9\rangle + \sin \Theta' |2p\ 3d^{10} L\rangle \quad (\text{C.7b})$$

Darum gilt:

$$\tan \Theta = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta} = \frac{\left(1 + \frac{4 V^2}{\Delta^2}\right)^{1/2} - 1}{\frac{2 V}{\Delta}} \quad (\text{C.8a})$$

$$0 \leq \Theta \leq \frac{\pi}{4} \leftrightarrow \Delta > 0$$

$$\tan \Theta' = -\frac{\left(1 + \frac{4 V^2}{(\Delta - Q)^2}\right)^{1/2} + 1}{\frac{2 V}{\Delta - Q}} \quad (\text{C.8b})$$

$$\frac{\pi}{4} \leq \Theta' \leq \frac{\pi}{2} \leftrightarrow \Delta - Q < 0$$

Damit läßt sich das Verhältnis der Intensitäten von Satellit und Hauptlinie ausdrücken als:

$$\frac{I_s}{I_m} = \left[\frac{\tan \Theta' - \tan \Theta}{1 + \tan \Theta \tan \Theta'} \right]^2 \quad (\text{C.9})$$

Um einen qualitativen Eindruck der Lösungen (C.6, C.9) zu erhalten, werden folgende Grenzfälle untersucht:

Für den energetischen Abstand W die Fälle:

- a) $(\Delta-Q)^2 \gg 4V^2$
- b) $(\Delta-Q)^2 \ll 4V^2$

sowie für das Intensitätsverhältnis I_s/I_m die Fälle:

- α) $(\Delta-Q)^2 \gg 4V^2$ und $\Delta^2 \gg 4V^2$
- β) $(\Delta-Q)^2 \gg 4V^2$ und $\Delta^2 \ll 4V^2$
- γ) $(\Delta-Q)^2 \ll 4V^2$ und $\Delta^2 \gg 4V^2$
- δ) $(\Delta-Q)^2 \ll 4V^2$ und $\Delta^2 \ll 4V^2$

Für a) folgt durch Entwicklung der Lösung für W :

$$W \approx (Q-\Delta) + \frac{2}{(Q-\Delta)} V^2 \quad (\text{C.10})$$

Für b):

$$W \approx 2V + \frac{1}{4V} (Q-\Delta)^2 \quad (\text{C.11})$$

Dies bedeutet, daß der Abstand der Hauptlinie zum Satelliten abhängig von der Hybridisierung V , sowie von $|\Delta-Q|$ ist und zwar für die beiden Fälle jeweils in kontärer Weise, d.h. der lineare bzw. quadratische Term tauschen ihre Rolle. Die Gültigkeit eines der beiden Grenzfälle ist jedoch für die in dieser Arbeit betrachteten Substanzen nicht sehr gut erfüllt, da wie z.B. aus /130/ folgt $|\Delta - Q|^2 \approx 40 - 50(\text{eV})^2$ und $4V^2 \approx 25 - 35(\text{eV})^2$. Dennoch ist Fall a) der qualitativ geeignetere. Bei der Analyse des Intensitätsverhältnisses folgt ($\Delta, Q-\Delta > 0$):

α)

$$\frac{I_s}{I_m} \approx \frac{1}{V^2} \left[\frac{Q-\Delta}{1 + \frac{Q-\Delta}{\Delta}} \right]^2 \quad (\text{C.12})$$

β)

$$\frac{I_s}{I_m} \approx 1 - \frac{2V}{Q-\Delta} \quad (\text{C.13})$$

γ)

$$\frac{I_s}{I_m} \approx 1 - \frac{4V}{\Delta} + \frac{Q-\Delta}{V} \quad (\text{C.14})$$

δ)

$$\frac{I_s}{I_m} \approx \frac{Q^2}{16 V^2} \quad (\text{C.15})$$

Man sieht deutlich, daß das Intensitätsverhältnis I_s/I_m je nach Näherung stark durch die Hybridisierung V , die Ladungstransferlücke Δ oder den Betrag der Differenz aus Ladungstransferlücke und Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung beeinflußt wird. Dies bedeutet, da bei Dotierung der Substanzen i.a. sowohl Δ , als auch V eine Änderung erfahren, kann eine Veränderung in I_s/I_m allein nicht als unabdingbarer Beweis für die Bildung von Cu^{1+} verwandt werden, sondern es muß gleichzeitig nach der entsprechenden nur auf Veränderung in Hybridisierung und Lücke empfindlichen relativen Verschiebung von Satellit und Hauptlinie gesucht werden.

Um die Güte der Näherungen α) - δ) zu testen sind nach den obigen Überlegungen nur noch die Größe Δ^2 und $4V^2$ zu vergleichen. Mit /130/ ergibt sich:

$$\Delta^2 \approx 1 \dots 4(eV)^2$$

$$4V^2 \approx 25 \dots 35(eV)^2$$

Dies hat zur Folge, daß am ehesten Fall β) in Betracht kommt. D.h. eine in etwa lineare Zunahme des Intensitätsverhältnisses eines mit der Hybridisierung. Physikalisch kann man dies wie folgt einsehen. Da $4V^2 \gg \Delta^2$ gilt, ist im Grundzustand jeder der beiden Basiszustände etwa gleich stark vertreten. Im Endzustand jedoch dominiert der $|3d^{10} L 2p\rangle$ Zustand stark im niederenergetischen Endzustand (Hauptlinie), der $|3d^9 2p\rangle$ Zustand dominiert im höher gelegenen Endzustand. Daraus resultiert nun nicht etwa ein geringes I_s/I_m , sondern durch Interferenzterme gilt in etwa:

$$I_s \sim \frac{1}{2} (\sin \Theta' - \cos \Theta')^2 \quad (\text{C.16})$$

$$I_m \sim 1/2 (\sin \Theta' + \cos \Theta')^2 \quad (\text{C.17})$$

Da für I_s und I_m jeweils $\sin \Theta'$ dominiert (siehe C.7a und C.7b) gilt:

$$I_s \approx I_m \quad (\text{C.18})$$

Abb. C.1 zeigt den Abstand von Haupt- und Satellitenanregung in Abhängigkeit von der Hybridisierung V . Der Gültigkeitsbereich liegt etwa im Bereich von 2.5 bis 3 eV für die Hybridisierung /130/. Vorstellbar sind in Abhängigkeit der untersuchten Substanz auch anderer Parameterbereiche. Angenommen wurde zusätzlich eine Rumpfloch-Elektron Wechselwirkung von $Q = 10$ eV /221/. Die Kurvenscharparameter waren die Gapweite $\Delta = 0.01$ eV, 1eV und 2 eV, wobei die letzteren Werte realistisch sein sollten. Erkennbar ist, daß eine Veränderung der Hybridisierung direkten Einfluß auf den Abstand der Linien besitzt, jedoch nur etwa in der Größenordnung von 100-200 meV für eine moderate Änderung in der Hybridisierung. Dies ist häufig nicht einfach nachzuweisen, da der Satellit sich i.a. aus Multiplettanregungen zusammensetzt

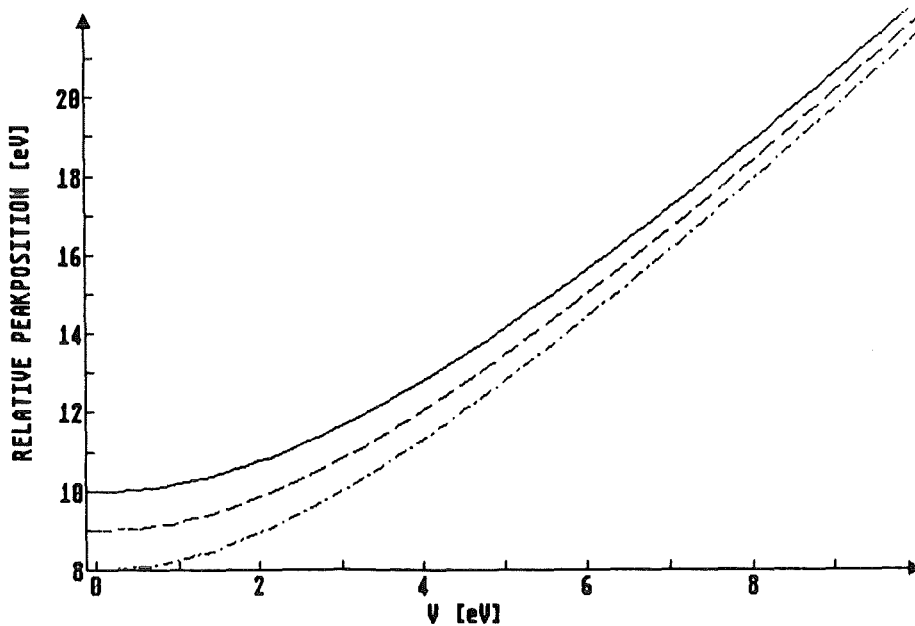


Abb. C.1 Abstand des Satelliten von der Hauptlinie in Abhängigkeit von der Hybridisierung V , mit einer Rumpfloch- Elektron Wechselwirkung $Q = 10$ eV.

durchgezogen: $\Delta = 0.01$ eV;

gestrichelt: $\Delta = 1$ eV;

strichpunktiert: $\Delta = 2$ eV;

und somit eine gewisse endliche Breite besitzt. Um einen energetischen Abstand zu bestimmen, muß nun der Schwerpunkt des Satelliten ermittelt werden, was allein schon mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Desweiteren ist nicht unbedingt klar, ob die Hybridisierung, d.h. die Wechselwirkung mit den Liganden nicht unter Umständen einen Einfluß auf die Multiplettstruktur besitzt und somit auch vielleicht den Schwerpunkt verschiebt. Rechnungen von Okada und Kotani /222/ scheinen diese Annahmen zu bestätigen. Unter Umständen kann eine Verschiebung auch etwas falsch interpretiert werden, und zwar als Zunahme der Cu^{1+} Konzentration, da Messungen zeigen /130, 133, 134/, daß die Cu^{1+} Anregung auf der niederenergetischen Seite der Hauptlinie in Cu^{2+} Verbindungen auftritt. Diese Tatsache kann dazu führen, daß das Maximum der Hauptlinie eine Verschiebung zu niedrigeren Energien hin erfährt, was möglicherweise aber auch teilweise auf eine Zunahme der Hybridisierung zurückführbar ist.

In Abb. C.2 ist die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_s/I_m von der Hybridisierung V dargestellt. Der interessierende Parameterbereich zeigt, daß

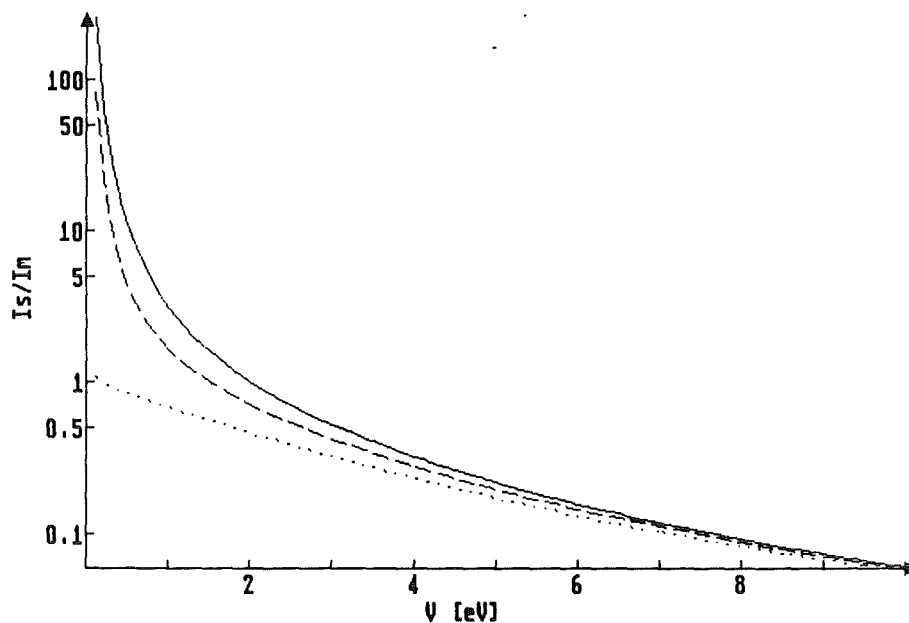


Abb. C.2 Intensitätsverhältnis I_s/I_m des Satelliten zur Hauptlinie in Abhängigkeit von der Hybridisierung V , mit Rumpfloch- Elektron Wechselwirkung $Q=10$ eV.
 durchgezogen: $\Delta=10$ eV;
 gestrichelt: $\Delta=2$ eV;
 punktiert: $\Delta=0.01$ eV;

I_s/I_m in etwa bei 0.5 liegt, sofern $Q = 10$ eV und $\Delta = 1 - 2$ eV angenommen werden. Auch hier ist eine Änderung dieses Verhältnisses mit der Hybridisierung gegeben und zwar streng monoton fallend in V . Aus optischen Messungen von Cooper et al. /223/ folgt für R_2CuO_4 -Systeme.

$$\frac{V}{\Delta} \sim d_{Cu-O}^2 \quad (C.19)$$

Dies führt, sofern man I_s/I_m in Abhängigkeit von $V/(Q-\Delta)$ darstellt auf die Ergebnisse in Abb. C.3. Der Scharparameter ist V/Δ . Da in etwa $Q \gg \Delta$ gilt, folgt:

$$\frac{V}{Q-\Delta} \approx \frac{V}{Q} + \frac{V\Delta}{Q^2} \quad (C.20)$$

Hierbei ist jedoch $V\Delta/Q^2$ eine Ordnung kleiner als V/Q . Das bedeutet, daß falls V nicht konstant bleibt bei Änderung des Cu-O Abstandes $V/(Q-\Delta)$ sich wie die Hybridisierung V ändert. Das bedeutet, bei einer Zunahme von d_{Cu-O} , nimmt V

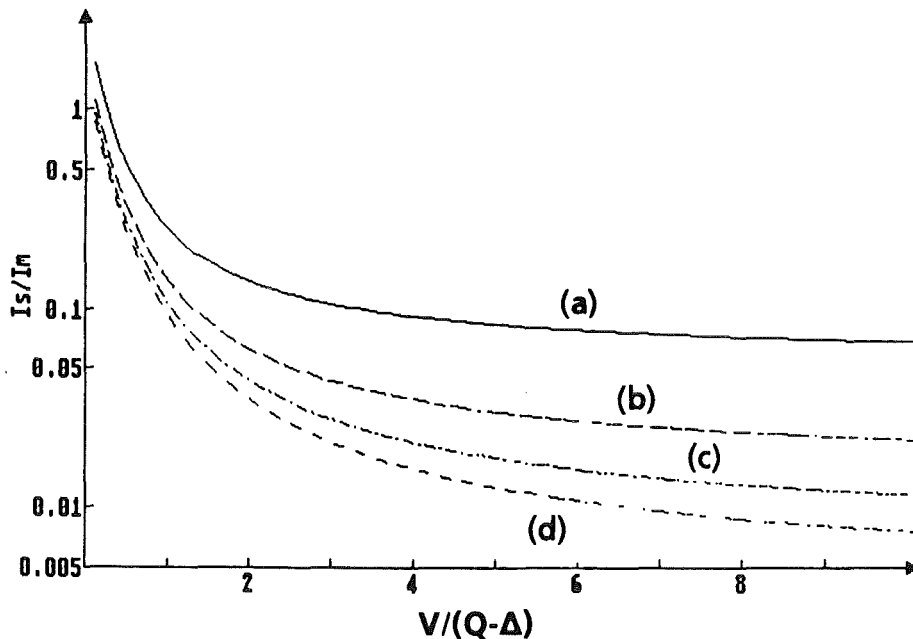


Abb. C.3 Intensitätsverhältnis I_s/I_m des Satelliten zur Hauptlinie in Abhängigkeit von $V/(Q-\Delta)$. Von oben nach unten gilt:

- (a): $V/\Delta = 1$;
- (b): $V/\Delta = 2$;
- (c): $V/\Delta = 3$;
- (d): $V/\Delta = 4$;

stärker zu als Δ und somit erhöht sich $V/(Q-\Delta)$ auch, was alleine zu einer Abnahme in I_s/I_m führen würde. Zusätzlich, da V/Δ zunimmt wird I_s/I_m kleiner, d.h. man würde eine stärkere Abnahme von I_s/I_m bemerken, was zu einer Überschätzung des Cu^{1+} Anteils führen würde.

Einen weiteren Einfluß von formal dreiwertigen Cu, d.h. Cu^{2+} und Ligandenloch ist in dieser knappen Analyse noch gar nicht berücksichtigt worden, obwohl auch hierbei spürbare Effekte auftreten können /164, 224, 225/.

Literaturverzeichnis

- /1/ H.K. Onnes, Comm. Leiden Nr. 108, Proc. Ray. Acad. Amsterdam 11, 168 (1908)
- /2/ D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen und R. Viswanathan, Mat. Res. Bull. 8, 777 (1973)
- /3/ A.W. Sleight, J.L. Gillson und P.E. Bierstedt, Solid State Commun. 17, 27 (1975)
- /4/ C. Michel und B. Raveau, Revue de Chimie Minerale t.21, 407 (1984)
- /5/ J.G. Bednorz und K.A. Müller, Z. Phys. B64, 189 (1986)
- /6/ H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa und S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. B26, L123 (1987)
- /7/ R.J. Cava, R.B. von Dover, B. Batlogg und R.A. Riemann, Phys. Rev. Lett. 58, 408 (1987)
- /8/ C. Politis, J. Geerk, M. Dietrich und B. Obst, Z. Phys. B66, 141 (1987)
- /9/ M.K. Wu, J.R. Ashburin, C.J. Torag, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.O. Wang und C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- /10/ Y. Tokura, H. Takagi und S. Uchida, Nature 337, 345 (1989)
- /11/ J.T. Markert und M.B. Maple, Solid State Commun. 70, 145 (1989)
- /12/ J.B. Torrance, A. Bezing, A.I. Nazzal, T.C. Huang, S.S.P. Parkin, D.T. Keane, S.J. La Placa, P.M. Horn und G.A. Held, Phys. Rev. B40, 8872 (1989)
- /13/ J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh und Y. Xu, Phys. Rev. Lett. 62, 2751 (1989)
- /13a/ M.G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough und J. T. Markert, Nature 351, 549 (1991)
- /14/ N.Y. Ayoub, J.T. Markert, E.A. Early, C.L. Seaman, L.M. Paulius und M.B. Maple, Physica C 165, 469 (1990)

- /15/ Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A.I. Nazzal, P. Lacorre und J.B. Torrance, *Nature* 342, 890 (1989)
- /16/ K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl und P. Blacha, *Phys. Rev.* B42, 2051 (1990)
- /17/ T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy und R.S. Roth, *Nature* 334, 231 (1988)
- /18/ Y. Jye, in "Springer Series in Materials Science", Vol. 11, Ed.: H. Kamimura und A. Oshiyama, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1989, Seite 263
- /19/ J. Fink, J. Pflüger, Th. Müller-Heinzerling, N. Nücker, B. Scheerer, H. Romberg, M. Alexander, R. Manzke, T. Buslaps, R. Claessen und M. Skibowski, in "Earlier and Recent Aspects of Superconductivity", Ed.: J.G. Bednorz, K.A. Müller, Springer-Verlag, Berlin (1990), Seite 377
- /20/ K. Sreedhar und P. Ganguly, *Phys. Rev.* B41, 371 (1990)
- /21/ J.-M. Tarascon, E. Wang, L.H. Greene, B.G. Bagley, G.W. Hull, S.M. D' Egidio, P.F. Miceli, Z.Z. Wang, T.W. Jing, J. Clayhold, D. Brawner und N.P. Ong, *Phys. Rev.* B40, 4494 (1989)
- /22/ J.T. Markert, J. Beille, J.J. Neumeier, E.A. Early, C.L. Seaman, T. Moran und M.B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* 64, 80 (1990)
- /23/ Y. Tokura und T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 2388 (1990)
- /24/ K.C. Hass, in "Solid State Physics", Vol. 42, Ed: H. Ehrenreich, D. Turnbull, Academic Press, Orlando, 1989, Seite 213
- /25/ M. E. Lopez- Morales und P. M. Grant, *Solid State Commun.* 71, 1079 (1989)
- /26/ M.D. Mateev, I.Z. Kostachinov, B. Alexandrov, J. Tihov, Tz. Ivanov, O. Petrov, E. Dinolova und V. Kovachev, *Physica C* 162-164, 993 (1989)
- /27/ S. Hayashi, K. Hirochi, H. Adachi, S. Kohiki, S. Hatta, K. Setsume, T. Hirao und K. Wasa, "Advances in Superconductivity", 2. Proceedings, Ed: T. Ishiguro und K. Kajimura, Tokyo, Springer Verlag Tokyo, (1990), Seite 943

- /28/ Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibasi, T. Ido und S. Uchida, *Phys. Rev. B* 41, 11657 (1990)
- /29/ A. Weidinger, Ch. Niedermayer, A. Galnik, R. Simon, E. Recknagel, J.I. Budnick, B. Chamberland und C. Banies, *Phys. Rev. Lett.* 62, 102 (1989)
- /30/ D.R. Harshman, G. Aeppli, B. Batlogg, G.P. Espinosa, R.J. Cava, A.S. Cooper, L.W. Rupp, E.J. Ansaldo und D. Ll. Williams, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1187 (1989)
- /30a/ T. Moriya, Y. Takahashi und K. Ueda, *Physica C* 185-189, 114 (1991)
- /30b/ H. Fukuyama, *Physica C* 185-189, XXV (1991)
- /30a/ M. Suzuki, *Phys. Rev. B* 39, 2312 (1989)
- /31/ C.C. Tsuei, A. Gupta und G. Koren, *Physica C* 161, 415 (1989)
- /32/ S. Uchida, H. Takagi und Y. Tokura, *Physica C* 162-164, 1677 (1989)
- /33/ Z.Z. Wang, D.A. Brawner, T.R. Chien, N.P. Ong, J.M. Tarascon und E. Wang, *Physica C* 162-164, 1013 (1989)
- /33a/ P. W. Anderson, *Physica C* 185-189, 11 (1991)
- /34/ L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1028 (1987)
- /35/ S. Massidda, N. Hamada, J. Yu und A.J. Freeman, *Physica C* 157, 571 (1989)
- /36/ Z. Szotek, G.Y. Guo und W.M. Temmerman, *Physica C* 175, 1 (1991)
- /37/ G. Mante, R. Claessen, T. Buslaps, S. Harm, R. Manzke, M. Skibowski und J. Fink, *Z. Phys.* B80, 181 (1990)
- /38/ R. Claessen, R. Manzke, H. Carstensen, B. Burandt, T. Buslaps, M. Skibowski und J. Fink, *Phys. Rev. B* 39, 7316 (1989)
- /39/ H. Krakauer und W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1665 (1988)
- /40/ A. Sawane und O. Gunnarson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1148 (1990)
- /41/ H. Winter, private Mitteilung

- /42/ T.C. Leung und B.N. Harmon, Preprint
- /43/ N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A62, 416 (1949)
- /44/ J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A281, 401 (1964)
- /45/ J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A277, 237 (1964)
- /46/ J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A276, 238 (1963)
- /47/ J. Zaanen, G.A. Sawatzky und J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985)
- /48/ H. Eskes und G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 61, 1415 (1988)
- /49/ L.H. Tieng, H. Eskes und G.A. Sawatzky, Preprint
- /50/ L.H. Tieng, J. van Elp, P. Kuiper und G.A. Sawatzky, Preprint
- /51/ M. Schlüter, Preprint
- /52/ M.S. Hybertssen, M. Schlüter und N.E. Christensen, Phys. Rev. B39, 9028 (1989)
- /53/ A.J. Arko, R.S. List, R.J. Bartlett, S.-W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson, C.G. Olson, A.-B. Yang, R. Liu, C. Gu, B.W. Veal, J.Z. Liu, A.P. Paulikus, K. Vandervoort, H. Claus, J.C. Campuzano, J.E. Schirber und N.D. Shinn, Phys.Rev. B40, 2268 (1989)
- /54/ H. Matsuyama, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Kashiwakura, Y. Okabe, S. Sato, N. Kosugi, A. Yagishita, K. Tanaka, H. Fujimoto und H. Inokuchi, Physica C 160, 567 (1989)
- /55/ C.M. Varma, P.B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams und A.E. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. 63, 1996 (1989)
- /56/ P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 64, 1839 (1990)
- /57/ P.W. Anderson, Science 235, 1196 (1987)
- /58/ S. Kivelson, D. Rokhsar und J. Sethna, Phys. Rev. B35, 8865 (1987)
- /59/ V. Kalmeyer und R.B. Laughlin, Phys. Rev. Lett. 59, 2095 (1987)

- /59a/ H. J. Weber, D. Weitbrecht, D. Brach, A. L. Shelankow, H. Keiter, W. Weber, T. Wolf, J. Geerk, G. Linker, G. Roth, P. C. Splittgerber- Hünnekes und G. Güntherodt, *Solid State Commun.* 76, 511 (1990)
- /59a/ S. Spielman, K. Fesler, C. B. Eom, T. H. Geballe, M. M. Fejer und A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* 65, 123 (1990). K. B. Lyons, J. Kwo, J. F. Dillon, G. P. Espinosa, M. McGlashan- Powell, A. P. Ramirez und L. F. Schneemeyer, *Phys. Rev. Lett.* 64, 2949 (1990)
- /60/ H. Romberg, Promotionsschrift, Univ. Karlsruhe, 1991
- /61/ H. Matsumoto, M. Sasaki und M. Tachiki, *Solid State Commun.* 71, 829 (1989)
- /62/ S. Tajima, S. Tamaka, T. Ido und S. Uchida, in "Proceedings of 2nd International Symposium on Superconductivity", Tsukuba, Japan, Springer im Druck
- /63/ W. Stephan und P. Horsch, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2258 (1991)
- /64/ P. Horsch, *Helv. Phys. Acta* 63, 345 (1990)
- /64a/ J. Wagner, W. Hanke und D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* 43, 10517 (1990)
- /65/ A.L. Fetter, J.D. Walecka: "Quantum Theory of Many-Particle Systems", McGraw-Hill, San Francisco, 1971, Seite 194
- /66/ D. Pines: "Elementary Excitations in Solids", W.A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1964
- /67/ L. van Hove, *Phys. Rev.* 95, 249 (1954)
- /68/ L.D. Landau und M. Lifschitz: "Quantenmechanik", Bd. 3,, 2. Auflage, Akademie-Verlag Berlin (1965) S. 161 ff., S. 497 ff.
- /69/ R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 12, 570 (1987)
- /70/ P.M. Platzmann und P.A. Wolff, *Solid State Phys. Suppl.* 13, 1 (1973)
- /71/ A.L. Fetter, *Ann. Phys.* 81, 367 (1973)
- /72/ J.D. Jackson: "Classical Electrodynamics", Kapitel 6, Kapitel 10, Wiley, New York, 1962

- /73/ J. Fink, *Adv. Electron. Electron. Phys.* 75, 121 (1989)
- /74/ S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* 54, 1017 (1982)
- /75/ V.D. Gorobchenko, V.N. Kohn und E.G. Maksimov, in "The Dielectric Function of Condensed Systems", Ed.: L.V. Keldysh, D.A. Kirzhnits und A.A. Maradudin, Elsevier Science Publishers B.V., 1989, Seite 87 ff.
- /76/ H. Ehrenreich und M.H. Cohen, *Phys. Rev.* 115, 786 (1959)
- /77/ J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F.U. Hillebrecht, J.C. Fuggle, J. Zaanen und G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 32, 4899 (1985)
- /78/ J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier und J.C. Fuggle, *Phys. Rev. B* 32, 4905 (1985)
- /79/ W. Drube, F.J. Himpsel, G.V. Chandrashekar und M.W. Shafer, *Phys. Rev. B* 39, 7328 (1989)
- /80/ J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K.-P. Bohnen und G. Creceluis, *Phys. Rev. B* 30, 1155 (1984)
- /81/ J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K.-P. Bohnen und G. Creceluis, *Phys. Rev. B* 31, 1244 (1985)
- /82/ B.T. Thole, G. van der Laan, J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky, R.C. Karnatak und J.-M. Esteva, *Phys. Rev. B* 32, 5107 (1989)
- /83/ M. Alexander, H. Romberg, N. Nücker, P. Adelman, J. Fink, J.T. Markert, M.B. Maple, S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, A.C.W.P. James und D.W. Murphy, *Phys. Rev. B* 43, 333 (1991)
- /84/ P. Aebi, M. Erbudak, F. Vanini, D.D. Vvendsky und G. Kostorz, *Phys. Rev. B* 41, 11760 (1990)
- /85/ C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, M.S. Hybertsen, E.B. Stechel, W.M.C. Foulkes, M. Schlüter, S.-W. Cheong, A.S. Cooper, L.W. Rupp, B. Batlogg, Y.L. Soo, Z.H. Ming, A. Krol und Y.H. Kao, *Phys. Rev. Lett.* 66, 104 (1991)
- /85a/ P. Livins, T. Anton und S. E. Schnatterly, *Phys. Rev. B* 38, 5511 (1988)
- /86/ A.C.W.P. James, S.M. Zahurak und D.W. Murphy, *Nature* 338, 240 (1989)

- /87/ J.T. Markert und M.B. Maple, *Solid State Commun.* 70, 145 (1989)
- /88/ M. Alexander, H. Romberg, N. Nücker, P. Adelman und J. Fink: "Electron Energy-Loss Studies on n-Type Doped Superconductors", *Springer Series in Solid State Sciences* 99, 157 (1990)
- /89/ H. Romberg, M. Alexander, N. Nücker, P. Adelman und J. Fink, *Phys. Rev.* B42, 8768 (1990)
- /90/ N. Nücker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert, C. Politis, P.J.W. Weijs und J.C. Fuggle, *Z. Phys.* B37, 9 (1987)
- /91/ N. Nücker, J. Fink, J.C. Fuggle, P.J. Durham und W.M. Temmermann, *Phys. Rev.* B37, 5158 (1988)
- /91a/ H. Takagi, S. Uchida und Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1197 (1989)
- /91b/ N. A. Fortune, K. Murata, M. Ishibashi, Y. Yokoyama und Y. Nishihara, *Phys. Rev. B* 43, 12930 (1991)
- /92/ N. Nücker, P. Adelman, M. Alexander, H. Romberg, S. Nakai, J. Fink, H. Rietschel, G. Roth, H. Schmidt und H. Spille, *Z. Phys.* B75, 421 (1989)
- /93/ N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer und Z.X. Zhao, *Phys. Rev.* B39, 6619 (1989)
- /94/ H. Romberg, N. Nücker, M. Alexander, J. Fink, D. Hahn, T. Zetterer, H.H. Otto und K.F. Renk, *Phys. Rev.* B41, 2609 (1990)
- /95/ Y. Tokura, T. Arima, S. Koshihara, T. Ido, S. Ishibashi, H. Takagi und S. Uchida, in "Proceedings of the Second International Symposium on Superconductivity", Tsukuba, Japan, 1991, Springer Verlag, Berlin, im Druck
- /96/ T. Arima, K. Kikuchi, M. Kasuya, S. Koshihara, Y. Tokura, T. Ido und S. Uchida, *Phys. Rev.* B44, 917 (1991)
- /96a/ S. Maekawa, Y. Ohta und T. Tohyama, preprint; Y. Ohta, T. Tohyama und S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1228 (1991)
- /97/ T. Takahashi, in "Strong Correlation and Superconductivity", Vol. 89 of *Springer Series in Solid State Sciences*, Ed.: H. Fukuyama, S. Maekawa und A.P. Malozenoff, Springer Verlag, Berlin, (1989) Seite 311-320

- /98/ E. E. Koch, "Handbook on Synchrotron Radiation", Vol. 1a, 1b, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983
- /99/ M. Grioni, M.T. Czyzyk, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle und B.E. Watts, Phys. Rev. B39, 4886 (1989)
- /100/ J. Ghijsen, L.H. Tieng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky und M.T. Czyzyk, Phys. Rev. B38, 11322 (1988)
- /101/ W. Drube, F.J. Himpsel, G.V. Chandrashekar und M.W. Shafer, Phys. Rev. B39, 7328 (1989)
- /102/ H. Ohta, T. Takahashi, K. Murata, H. Matsuyama, S. Suzuki, Y. Okabe und H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B39, 7354 (1989)
- /103/ J.W.Allen, C.G. Olson, M.B. Maple, J.-S. Kang, L.Z. Liu, J.-H. Park, R.O. Anderson, W.P. Ellis, J.T. Markert, Y. Dalichaouch und R. Liu, Phys. Rev. Lett. 64, 595 (1990)
- /104/ A. Grassmann, J. Schlötterer, J. Ströbel, M. Klauda, R.L. Johnson und G. Saemann-Ischenko, Physica C 162-164, 1383 (1989)
- /105/ H. Namatame, A. Fujimori, Y. Tokura, M. Nakamura, K. Yamaguchi, A. Misu, H. Matsubara, S. Suga, H. Eisaki, T. Ito, H. Takagi und S. Uchida, Phys. Rev. B41, 7205 (1990)
- /106/ M. Suzuki, Phys. Rev. B39, 2312 (1989)
- /106a/ CS. Maekawa, J. Inoue und T. Tohyama in, "Strong Correlation and Superconductivity", Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 89, Ed.: H. Fukuyama, S. Maekawa und A. P. Malozemoff, Springer Verlag, Berlin (1989), Seite 66- 76
- /107/ C.A.R. Sá de Melo und S. Doniach, Phys. Rev. B41, 6633 (1990)
- /108/ K.J. von Szczepanski, P. Horsch, W. Stephan und M. Ziegler, Phys. Rev. B41, 2017 (1990)
- /109/ F.C. Zhang und T.M. Rice, Phys. Rev. B37, 3759 (1988)
- /110/ B. Reihl, Y. Maeno, I. Mangelschots, K.O. Magnusson und C. Rossel, Solid State Commun. 74, 31 (1990)

- 4/111/ O. Strebels, P. Sladeczek, M. Asensio, C. Laubschat, A. Kolodzieczyk, R. Miranda und G. Kaindl, *Physica C* 162-164, 1331 (1989)
- /112/ T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida und H. Matsuyama, *Z. Phys.* B78, 343 (1990)
- /113/ A. Krol, C.S. Liu, Z.H. Ming, C.J. Shen, Y.H. Kao, C.L. Lin, S.L. Qiu, J. Chen, J.M. Tranquada, Myron Strongin, G.C. Smith, Y.K. Tao, R.L. Meng, P.H. Hor, C.W. Chu, Gang Cao und J.E. Crow, *Phys. Rev.* B42, 4763 (1990)
- /114/ E.U. Condon und G.H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Kapitel 5, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1959, Seite 133
- /115/ P. Marksteiner, P. Blaha und K. Schwarz, *Z. Phys.* B64, 119 (1986)
- /116/ H. Eschrig, *Physica C* 159, 545 (1989)
- /117/ T. Tohyama, Y. Ohta und S. Maekawa, *Physica C* 158, 525 (1989)
- /118/ J.T. Markert, E.A. Early, T. Bjørnholm, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.J. Neumeier, R.D. Price, C.L. Seaman und M.B. Maple, *Physica C* 158, 178 (1989)
- /119/ J.T. Markert, N.Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E.A. Early, C.L. Seaman, P.K. Tsai und M.B. Maple, *Physica C* 162-164, 957 (1989)
- /120/ E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, S. Uchida, K. Kato und H. Asono, *Physica C* 159, 634 (1989)
- /121/ M. Ronay, A. Santoni, A.G. Schrott, Z.J. Terminello, S.P. Kowalczyk und F.J. Himpsel, *Solid State Commun.* 77, 699 (1991)
- /122/ A. Bianconi, J. Budnick, A.M. Flank, A. Fontaine, P. Lagarde, A. Marcelli, H. Tolentino, B. Chamberland, C. Michel, B. Raveau und G. Demazeau, *Physics Lett. A* 127, 285 (1988)
- /123/ A. Bianconi, A. Congiu Castellano, M. De Santis, P. Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank und A. Marcelli, *Solid State Commun.* 63, 1009 (1987)
- /124/ G. Kaindl, D.D. Sarma, O. Strebels, C.T. Simmons, U. Neukirch, R. Hoppe und H.P. Müller, *Physica C* 153-155, 139 (1988)

- /125/ M. Grioni, J.B. Goodkoop, R. Schoorl, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, F. Schäfers, E.E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve und R.C. Karnatak, *Phys. Rev. B* 39, 1541 (1989)
- /126/ A.R. Williams und N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* 40, 954 (1978)
- /127/ S.L. Hubert, B.A. Bunker, F.C. Brown und P. Pianetta, *Phys. Rev. B* 30, 2120 (1984)
- /128/ P. Marksteiner, P. Blaha und K. Schwarz, *Z. Phys. B* 64, 119 (1986)
- /129/ H. Buchkremer-Hermanns, P. Adler und A. Simon, *J. Less. Comm. Met.* 164 + 165, 760 (1990)
- /130a/ H. Ishii, T. Koshizawa, H. Kataura, T. Hanyu, H. Takai, K. Mizoguchi, K. Kume, I. Shiozaki und S. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2B, 1952 (1989)
- /131/ H. Oyanagi, Y. Yokoyama, H. Yamaguchi, Y. Kuwahara, T. Katayama und Y. Nishihara, *Phys. Rev. B* 42, 10136 (1990)
- /132/ Y. Fukuda, T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Syono, K. Ohishi und M. Tachiki, *Solid State Commun.* 72, 1183 (1989)
- /133/ A. Grassmann, J. Ströbel, M. Klauda, J. Schlötterer und G. Saemann-Ischenko, *Europhys. Lett.* 9, 827 (1989)
- /134/ A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida und E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* 42, 325 (1990)
- /135/ H. Tolentino, A. Fontaine, A.M. Flank, P. Lagarde, J.-Y.-Henry, J. Rossad-Mignod, T. Gourieux, G. Krill und F. Studer, in "Electronic Properties of High-Tc Superconductors and Related Compounds", Vol. 99, Springer Series in Solid-State Sciences, Ed.: H. Kuzmany, M. Mehring und J. Fink, Springer Verlag, Berlin, 1990, Seite 176-183
- /136/ J.M. Tranquada, S.M. Heald, A.R. Moodenbaugh, G. Liang und M. Croft, *Nature* 337, 720 (1989)
- /137/ N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi und S. Uchida, *Phys. Rev. B* 41, 131 (1990)
- /138/ E.E. Alp, S.M. Mini, M. Ramanathan, B. Dabrowski, D.R. Richards und D.G. Hinks, *Phys. Rev. B* 40, 2617 (1989)

- /139/ J.H. Scofield, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 8, 129 (1976)
- /140/ Y. Sakisaka, T. Maruyama, Y. Morikawa, H. Kato, K. Edamoto, M. Okusawa, Y. Aiura, H. Yanashima, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto und K. Hirata, *Phys. Rev. B*42, 4189 (1990)
- /141/ J.J. Yeh und I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* 32, 1 (1985)
- /142/ Y. Hwu, M. Marsi, A. Terrasi, D. Rioux, Y. Chang, J.T. McKinley, M. Onellion, G. Margaritondo, M. Capozzi, C. Quaresima, A. Campo, C. Ottaviani, P. Perfetti, N.G. Stoffel und E. Wang, *Phys. Rev. B*43, 3678 (1991)
- /143/ S. Tanaka, H. Ogasawara, Y. Kaganuma und A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 58, 1087 (1989)
- /144/ T. Jo und A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 55, 2457 (1986)
- /145/ T. Jo und A. Kotani, *Physica Scripta* 35, 570 (1987)
- /146/ T. Jo und A. Kotani, *Solid State Commun.* 54, 451 (1985)
- /147/ A. Kotani, T. Jo, K. Okada, T. Nakano, M. Okada, A. Bianconi, A. Marcelli und J.C. Parlebas, *J. of Magn. Magn. Mat.* 70, 28 (1987)
- /148/ A. Kotani, H. Mizuta, T. Jo und J.C. Parlebas, *Solid State Commun.* 53, 805 (1985)
- /149/ P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 124, 41 (1961)
- /150/ M.G. Smith, A. Manterain, J. Zhou, J.B. Goodenough und J.T. Markert, *Nature* 351, 549 (1991)
- /151/ M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Y. Bando und Y. Takeda, *Physica C* 176, 441 (1991)
- /152/ W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", W.H. Freeman and Company, San Francisco (1980), Seite 481
- /153/ N. Nücker und E. Pellegrin, private Mitteilung

- /154/ N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander und J. Fink, in "High Temperature Superconductors", Vol. 6, Ed.: A. Narlikar, Nova Science, Commack, N.Y., 1990
- /155/ G. Mante, Th. Schmalz, R. Manzke, M. Skibowski, M. Alexander und J. Fink, preprint
- /156/ T. Tamegai, K. Koya, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakai und Y. Iye, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L112 (1989)
- /157/ K. Koyama, S. Kamo und S. Noguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1354 (1989)
- /158/ N. Fukushima, H. Niu und K. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1432 (1988)
- /159/ Y. Fukuda, K. Terashima, Y. Nakanishi, T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Syono und M. Tachiki, Physica C 162-164, 1315 (1989)
- /160/ R. Itti, F. Munakata, K. Ikeda, H. Yamauchi, N. Koshizuka und S. Tanaka, Phys. Rev. B43, 6249 (1991)
- /161/ M.S. Golden, S.J. Golden, R.G. Egdell und W.R. Flavell, J. Less. Comm. Met. 164-165, 1084 (1990)
- /162/ Y. Shichi, Y. Inoue, F. Munakata und M. Yamanaka, Phys. Rev. B42, 939 (1990)
- /163/ T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda und N. Kosugi, Preprint
- /164/ K. Okuda, A. Kotani, B.T. Thole und G.A. Sawatzky, Solid State Commun. 77, 835 (1991)
- /165/ F. Rochet, A. Balzarotti, M. De Crescenzi, N. Motta, Murali Sastry, F. Patella, J. Perrière, F. Kerhervé, G. Hauchecorne und M. Froment, Physica C 159, 447 (1989)
- /166/ L. Soderholm, K. Zhang, D.G. Hinks, M.A. Beno, J.D. Jorgensen, C.U. Serge und I.K. Schuller, Nature 328, 604 (1987)
- /167/ Y. Dalichaouch, M.S. Torikachvili, E.A. Early, B.W. Lee, C.L. Seaman, K.N. Yang, H. Zhou und M.B. Maple, Solid State Commun. 65, 1001 (1988)

- /168/ S. Horn, J. Cai, S.A. Shaheen, Y. Jeon, M. Croft, C.L. Chang und M.L. den Boer, Phys. Rev. B36, 3895 (1987)
- /169/ U. Neukirch, C.T. Simmons, D. Sladeczek, C. Laubschat, O. Strebel, G. Kaindl und D.D. Sarma, Europhys. Lett. 5, 567 (1988)
- /170/ J.-S. Kang, J.W. Allen, Z.-X. Shen, W.P. Ellis, J.J. Yeh, B.W. Lee, M.B. Maple, W.E. Spicer und I. Lindau, J. Less Comm. Met. 148, 121 (1989)
- /171/ J. Fink, N. Nücker H. Romberg, M. Alexander, M.B. Maple, J.J. Neumeier und J.W. Allen, Phys. Rev. B42, 4823 (1990)
- /172/ D.D. Sarma, P. Sen, R. Cimino, C. Carbooe, W. Gudat, E.V. Sampathkumaran und I. Das, Solid State Commun. 77, 377 (1991)
- /173/ P. Kuiper, G. Kriuzinga, J. Ghijsen, M. Grioni, P.J.W. Weijs, F.M.F. de Groot, G.A. Sawatzky, H. Verweij, L.F. Feiner und H. Petersen, Phys. Rev. B38, 6483 (1988)
- /174/ EA. Abragam, B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford (1970), Kapitel 5
- /175/ E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider und Y. Baer, Phys. Rev. Lett. 53, 202 (1984)
- /176/ J.K. Lang, Y. Baer und P.A. Cox, J. Phys. F11, 121 (1981)
- /176a/ Z. Liangzhong, Acta Phys. Sin. 38, 987 (1989)
- /177/ P.A. Cox, J.K. Lang und Y. Baer, J. Phys. F11, 113 (1981)
- /178/ D.D. Koelling, A.M. Boring und J.H. Wood, Solid State Commun. 47, 227 (1983)
- /179/ T. Miyahara, A. Fujimori, T. Koide, S. Sato, S. Shin, M. Ishigame, Y. Onuki und T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 3689 (1987)
- /180/ R. Haensel, P. Rabe und B. Sonntag, Solid State Commun. 8, 1845 (1970)
- /181/ R.C. Karnatak, J.-M. Esteve, H. Dexpert, M. Gasgnier, P.E. Caro und L. Albert, Phys. Rev. B36, 1745 (1987)

- /182/ G. Kalkowski, G. Kaindl, G. Wortmann, D. Lentz und S. Krause, Phys. Rev. B37, 1376 (1988)
- /183/ T. Jo und A. Kotani, Phys. Rev. B38, 830 (1988)
- /184/ B.T. Thole, G. van der Laan, J.C. Fuggle, G.A. Sawatzky, R.C. Karnatak und J.-M. Esteve, Phys. Rev. B32, 5107 (1985)
- /185/ G. Kaindl, G. Kalkowski, W.D. Braver, E.V. Sampathumaran, F. Holtzberg, A. Schach und V. Wittenau, J. Magn. Magn. Mat. 47 + 48, 181 (1985)
- /186/ Y. Tokura, A. Fujimori, H. Matsubara, H. Watabe, H. Takagi, S. Uchida, M. Sakai, H. Ikeda, S. Okuda und S. Tanaka, Phys. Rev. B39, 9704 (1989)
- /187/ G. Kaindl, G. Schmiester, E.V. Sampathkumaran und P. Wachter, Phys. Rev. B38, 10174 (1988)
- /188/ D.W. Lynch und R.D. Cowan, Phys. Rev. B36, 9228 (1987)
- /189/ G. Kalkowski, C. Laubschat, W.D. Brewer, E.V. Sampathkumaran, M. Domke und G. Kaindl, Phys. Rev. B32, 2717 (1985)
- /190/ T. Hanyu, H. Ishii, M. Yamagihara, T. Kamada, T. Miyahara, H. Kato, K. Naito, S. Suzuki und T. Ishii, Solid State Commun. 56, 381 (1985)
- /191/ J. Sugar, Phys. Rev. B5, 1785 (1972)
- /192/ T. Miyahara, A. Fujimori, T. Koide, S. Sato, S. Shin, M. Ishigame, Y. Onuki und T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 3689 (1987)
- /193/ A. Kotani, H. Ogasawara, K. Okada, B.T. Thole und G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B40, 65 (1989)
- /194/ R.D. Cowan, J. Opt. Soc. Am. 58, 808 (1968)
- /195/ Y. Tokura, H. Takagi, T. Arima, S. Koshihara, T. Ido, S. Ishibashi und S. Uchida, Physica C 162-164, 1231 (1989)
- /196/ S. Uchida, H. Takagi und Y. Tokura, J. Less. Comm. Met., 164 + 165, 741 (1990)

- /197/ W. Sadowski, M. Affronte, M. François, E. Koller und E. Walker, J. Less. Comm. Met. 164 + 165, 824 (1990)
- /198/ J. P. Ströbel, M. Klauda, J. Markl und G. Saemann- Ischenko, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 1439 (1990)
- /199/ H. Adachi, S. Hayashi, K. Setsune, S. Hatta, T. Mitsuyu und K. Wasa, Appl. Phys. Lett. 54, 2713 (1989)
- /200/ N.A. Fortune, K. Murata, Y. Yokoyama, M. Ishibashi und Y. Nishihara, Physica C 178, 437 (1991)
- /201/ N. Nücker, H. Romberg, S. Nakai, B. Scheerer, J. Fink, Y.F. Yan und Z.X. Zhao, Phys. Rev. B 39, 12379 (1989)
- /202/ N. Ashcroft und N.D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College, Philadelphia (1976)
- /203/ S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura und S. Tajima, Phys. Rev. B 43, 7942 (1991)
- /204/ C.L. Kane, P.A. Lee und N. Read, Phys. Rev. B 39, 6880 (1989)
- /205/ T.M. Rice und F.C. ZHANG, Phys. Rev. B 39, 815 (1989)
- /206/ A. Moreo und E. Dagotto, Phys. Rev. B 42, 4786 (1990)
- /207/ J. Inoue und S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2110 (1990)
- /208/ C.R. Helms und W.E. Spicer, Appl. Phys. Lett. 21, 237 (1972)
- /209/ A. Piatau und S.E. Karlson, Phys. Rev. B 18, 3820 (1978)
- /210/ L.M. Brown, C. Colliex und M. Gasgnier, J. Phys. C2-433 (1984)
- /211/ F.P. Netzer und J.A.D. Matthew, "Inelastic Electron Scattering Measurements", in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 10, Ed. : K.A. Gschneider, L. Eyring und S. Hufner, North Holland Physics Publishing (1987)
- /212/ M. Gasgnier und L.M. Brown, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 10, 23a (1985)

- /213/ J. Bloch, N. Shamir, M.H. Mintz und U. Atzmony, Phys. Rev. B 30, 2462 (1984)
- /214/ G. Strasser, G. Rosina, E. Bertel und F.P. Netzer, Surf. Sci. 152 + 153, 765 (1985)
- /215/ C. Colliex, M. Gasgnier und P. Trebbia, J. Phys. 37, 397 (1976)
- /216/ M. Cukier, B. Gauthe und C. Wehenkel, J. Phys. 41, 603 (1980)
- /217/ S. Hüfner, "Photoemission in Chalcogenides", in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 10, Ed. : K.A Gschneider, L. Eyring und S. Hüfner, North Holland Physics Publishing (1987)
- /218/ O. Gunnarson und K. Schönhammer, Phys. Rev. B28, 4315 (1983)
- /219/ A. Kotani, M. Okada, T. Jo, A. Bianconi, A. Marcelli und J.C. Parlebas, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 798 (1987)
- /220/ A. Kotani, K. Okada, S. Tanaka und Y. Seino, Springer Series in Solid State Sciences 89, 77 (1989)
- /221/ G. van der Laan, C. Westra, C. Haas und G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B23, 4369 (1981)
- /222/ K. Okada und A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2578 (1989)
- /223/ S.L. Cooper, G.A. Thomas, A.J. Millis, P.E. Sulewski, J. Orenstein, D.H. Rapkine, S.-W. Cheong und P.L. Trevor, Phys. Rev. B42, 10785 (1990)
- /224/ A. Bianconi, J. Budnick, G. Demazeau, A.M. Flank, A. Fontaine, P. Lagarde, J. Jegoudez, A. Revcolevski, A. Marcelli und M. Verdaguer, Physica C 153-155, 117 (1988)
- /225/ T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda und N. Kosugi, preprint