

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5604

# **Röntgenabsorptionsspektroskopie an Hochtemperatursupraleitern und verwandten Übergangsmetalloxiden**

**E. J. H. A. Pellegrin**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

Juli 1995

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5604**

**Röntgenabsorptionsspektroskopie an Hochtemperatursupraleitern  
und verwandten Übergangsmetalloxiden**

***Eric Jean Hermann Albert Pellegrin***

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**1995**

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

## Zusammenfassung

Die elektronische Struktur der Hochtemperatursupraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  und  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  wurde anhand von polarisationsabhängiger Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) untersucht. Ferner wurde  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  als isostrukturelles Analogon zum  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  in die vorliegende Arbeit mit aufgenommen.

Aus der Analyse der Absorptionskanten läßt sich schließen, daß die elektronische Struktur dieser Verbindungen der eines p-dotierten Ladungstransfer-Isolators unter Einbezug von Elektron-Elektron-Korrelationen an den Cu(Ni)-Plätzen und einer starken Hybridisierung zwischen den Cu(Ni)- und O-Atomen entspricht. Die Anregungen bei niedrigen Energien in diesen Systemen können dabei auf der Grundlage eines effektiven Ein-Band-Hubbard-Modells beschrieben werden. Die Polarisationsabhängigkeit der Spektren belegt eindeutig den planaren Charakter der intrinsischen und dotierten Lochzustände. Der geringe nichtplanare Anteil dieser Ladungsträger und die Abhängigkeit dieses Anteils von der p-Dotierung widerlegen Modelle für einen mikroskopischen Mechanismus der Supraleitung, die auf eine hohe Lochdichte in den entsprechenden Apex- $\text{O}2p_z$  /  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen beruhen. Andererseits weist die Reduzierung dieser Anisotropie in den überdotierten Verbindungen in Zusammenhang mit dazu analogen Befunden bei den makroskopischen Eigenschaften auf einen störenden Einfluß der nichtplanaren Orbitale auf die supraleitenden Eigenschaften hin.

Die Unterschiede in der elektronischen Struktur der undotierten Systeme  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  und NiO nahe der Fermienergie wurden bestimmt. Diese Differenzen können durch die unterschiedliche Größe der tetragonalen Kristallfeldaufspaltung  $E_Z$  gegenüber der aus der zweiten Hundschen Regel abgeleiteten Kopplung  $J_H$  erklärt werden. Daraus folgt, daß die undotierten Ni-Verbindungen in einem  $3d^8$  Grundzustand mit  $S = 1$  (high-spin) vorliegen (d. h.  $J_H > E_Z$ ). Die p-dotierten Kuprate hingegen liegen in einem Grundzustand mit  $S = 0$  (low-spin) vor, der vermutlich durch eine Absenkung von  $J_H$  durch den erhöhten  $\text{O}2p$ -Anteil der dotierten Ladungsträger in Verbindung mit einem höheren  $E_Z$  in diesen Systemen hervorgerufen wird. Die Strukturen im Vorkantenbereich des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  wurden anhand intraatomarer d-d Exzitonen interpretiert und stimmen mit Ergebnissen aus theoretischen Betrachtungen gut überein. Der Transfer spektralen Gewichts in den O1s-Spektren des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  weist einen erheblichen dynamischen Anteil auf. Daher wird vorgeschlagen, daß die Polaronen im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  auf dem Maßstab einer Gitterkonstante als nichtklassische Objekte betrachtet werden können und daß demzufolge die Entstehung von aus Polaronen zusammengesetzten Domänengrenzen und Polaronengittern möglicherweise als eine Folge dieser großen polaronischen Kohärenzlänge betrachtet werden muß.

## X-ray Absorption Spectroscopy on High-Temperature Superconductors and Related Compounds

### Summary

The electronic structure of the cuprate high-temperature superconductors  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  and  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  has been investigated using polarization-dependent near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS). In addition,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  has been included in the actual study as an isostructural analogon to the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  system.

From the analysis of the absorption edges, it appears that the electronic structure of these compounds corresponds to that of a p-type doped charge-transfer insulator including electron-electron interactions on the Cu(Ni) sites and a strong hybridization between Cu(Ni) and O atoms. From the comparison with predictions from theoretical calculations, it can be concluded that the low-energy excitations in these compounds can be described on the basis of an effective one-band Mott-Hubbard model. The polarization-dependence of the above spectra gives evidence for the strong in-plane character of the intrinsic and the doped holes. The small amount and the doping-dependence of the out-of-plane character of these charge carriers rule out models for a microscopic mechanism of superconductivity based on a large amount of hole states in the corresponding  $\text{Apex-O}2p_z/\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  orbitals. On the other hand, the reduction of this anisotropy in the overdoped compounds together with similar findings in the macroscopic properties seems to indicate a detrimental influence of non-planar orbitals on the superconducting properties.

The differences in the energetic ordering and atomic character of the states close to the Fermi level between the undoped compounds  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , and NiO have been determined from the NEXAFS data. From this, it is found that these differences can be explained by the different size of the tetragonal crystal field splitting  $E_Z$  compared to that of the Hund's rule interaction  $J_H$  in these systems. This gives evidence for the high-spin  $d^8$  ground state of the undoped nickelates (i.e.  $J_H > E_Z$ ). The low-spin ground state of the p-type cuprates is possibly due to the reduction of  $J_H$  by the enhanced ligand- $\text{O}2p$ -character ( $d^9\bar{L}$ ) of the doped charge carriers together with a larger  $E_Z$ . The  $\text{O}1s$ -absorption edges of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  are interpreted on the basis of intraatomic d-d exciton side bands and are in good agreement with the theoretical calculations. The transfer of spectral weight in the  $\text{O}1s$  spectra of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  shows a significant dynamical component. Thus, it is suggested that the polarons in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  can be seen as non-classical objects on the length scale of a lattice constant, and that the formation of polaron domain walls and polaron lattices has possibly to be considered as a result of the large coherence length of the polarons.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung in die Physik der Hochtemperatursupraleiter</b>	
1.1 Einführung: Klassische Supraleiter, Hochtemperatur-Supraleiter	3
1.2 Kristallstruktur einiger repräsentativer Systeme	9
1.3 Verhalten der Systeme bei Dotierung	12
1.4 Optische Eigenschaften	20
1.5 Modelle zur elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden	24
1.5.1 Qualitative Vorhersagen zur elektronischen Struktur	24
1.5.2 Das Hubbard-Modell und seine Anwendung auf Übergangsmetalloxide	25
1.5.3 Bandstrukturechnungen in der lokalen Dichte-Näherung und deren Verbesserungen	30
1.5.4 Elektronische Struktur der dotierten Systeme	33
<b>2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	
2.1 Rumpfanregungen an Einkristallen	39
2.2 Exzitonische Effekte	46
<b>3. Experimentelles</b>	
3.1 Monochromatoren	48
3.1.1 Der Dragon-Monochromator	49
3.1.2 Der SX 700-Monochromator	50
3.2 Detektionsmethoden für die Röntgenabsorptionsspektroskopie	51
3.2.1 Transmissionsmessungen	51
3.2.2 Total electron yield-Detektion	52
3.2.3 Fluoreszenzdetektion	54
3.3 Selbstabsorptionskorrekturen	55
3.3.1 Das Problem	55
3.3.2 Der Korrekturansatz	56
3.3.3 Ergebnisse	57
3.4 Probenpräparation	60
3.4.1 Einkristallines $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	60
3.4.3 Einkristallines $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	62

<b>4. Ergebnisse</b>	
4.1 O1s- und Cu2p-Kanten an einkristallinem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$	63
4.2 O1s- und Ni2p-Kanten an einkristallinem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	79
4.2.1 Elektronische Struktur und exzitonisches Anregungsspektrum	79
4.2.2 Transfer spektralen Gewichtes und polaronische Effekte	96
4.3 O1s- und Cu2p-Kanten an einkristallinem $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	100
<b>5. Zusammenfassung der Resultate</b>	
5.1 Kuprate	107
5.2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	112
<b>6. Referenzen</b>	114

## 1. Einführung in die Physik der Hochtemperatur-Supraleiter

### 1.1 Einführung: Klassische Supraleiter, Hochtemperatur-Supraleiter

Vor mehr als 8 Jahren veröffentlichten J. G. Bednorz und K. A. Müller<sup>1</sup> ihre Arbeit über das Auftreten von Supraleitung mit einer Sprungtemperatur  $T_c$  von ca. 30 K in einer oxidischen Verbindung mit der Strukturformel  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Dies bedeutete nach fast zehnjähriger Stagnation bei der damals bislang höchsten Sprungtemperatur von  $T_c \approx 23$  K im  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  ein Durchbruch zu einer vollkommen neuen Klasse von Supraleitern. Die in diese Systeme gesetzten ersten Hoffnungen wurden durch die kurz darauf im Januar 1987 durch die von C. W. Chu und M. K. Wu<sup>2</sup> beobachtete Sprungtemperatur von  $T_c = 90$  K im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  - dem ersten 'Hochtemperatur-supraleiter' - erfüllt. Die Entdeckung weiterer Kuprate und der damit einhergehende Aufwärtstrend der Sprungtemperaturen ist bis heute ungebrochen und hat bei einem Wert von  $T_c = 132$  K im  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  seinen bislang höchsten Wert erreicht. In dieser Einführung soll kurz auf die Entwicklung in diesem Gebiet und auf einen Vergleich mit den vorher bereits bekannten klassischen Supraleitern eingegangen werden.

Daß Bednorz und Müller ausgerechnet bei den oxidischen Materialien ihre Suche nach neuen Supraleitern unternahmen, basierte auf der Idee, Systeme mit sogenannten 'Jahn-Teller-Ionen' zu realisieren. Zu den letztgenannten gehören z. B.  $\text{Ni}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ , für die im Festkörper eine starke Wechselwirkung der Elektronen mit lokalen Verzerrungen der Gitterstruktur charakteristisch ist. Letztere senkt durch eine Aufhebung der Entartung elektronischer Niveaus die Energie des Elektronensystems ab. Die über die Elektron-Phonon-Kopplung bewerkstelligte Anbindung des Elektronensystems mit Versetzungen der umgebenden Ionen kann zur Bildung von Polaronen führen, deren Paarung zu Bipolaronen schließlich nach einem Modell von Chakraverty<sup>3</sup> zum Auftreten von Supraleitung führen könnte.

Bereits die Ergebnisse aus den ersten Untersuchungen an den Hochtemperatur-supraleitern haben gezeigt, daß die neuen oxidischen Materialien mit den klassischen Supraleitern viele Gemeinsamkeiten haben. Insbesondere weist die Beobachtung des in einem Magnetfeld auftretenden Flußliniengitters und die direkte Messung von Flußquanten  $\phi_0 = hc/2e$  auf die Existenz von Cooperpaaren mit der Ladung  $2e$  im supraleitenden Zustand hin. Tunnelexperimente belegen eindeutig das Auftreten einer Energielücke im Anregungsspektrum der Ladungsträger, welche wiederum eine von Cooperpaaren geprägte Vorstellung des zur Supraleitung führenden Mechanismus bestätigt. Schließlich belegt die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe eines

Magnetfeldes den im Rahmen der Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)-Theorie üblichen Singulett-Charakter des Paarungszustandes.

Gleichzeitig gibt es zwischen den physikalischen Eigenschaften der klassischen und der Hochtemperatursupraleiter auch grundlegende Unterschiede.

In Hinsicht auf die strukturellen Eigenschaften sind die Hochtemperatursupraleiter grundsätzlich aus perovskitähnlichen Strukturen aufgebaut und weisen die in Abschnitt 1.2 aufgeführte Vielfalt auf. Die zentrale Rolle spielen dabei die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, welche von aus anderen Ionen bestehenden Schichten voneinander getrennt sind. Eine Folge davon ist die für die Kuprate typische starke Anisotropie der elektronischen und supraleitenden Eigenschaften, die den zweidimensionalen Charakter der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen widerspiegeln.

Eine weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen Hochtemperatur- und klassischen Supraleitern ist die in den undotierten Kupraten vorliegende antiferromagnetische Anordnung der lokalisierten Spins an den Kupferplätzen. Das Dotieren der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen führt zur Zerstörung der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung im metallischen Zustand, es verbleiben jedoch starke kurzreichweitige Fluktuationen. Diese beeinflussen die Eigenschaften der Kuprate im normalleitenden Zustand und könnten die Ursache für einen nicht-phononischen Kopplungsmechanismus darstellen.

Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter ergaben einige Besonderheiten bei der Temperaturabhängigkeit des kritischen magnetischen Feldes und der spezifischen Wärme. Aus der bereits erwähnten starken Anisotropie der elektronischen Eigenschaften folgt eine dementsprechende starke Anisotropie des kritischen magnetischen Feldes parallel und senkrecht zu den Ebenen und der damit verbundenen Korrelationslänge. Eine Abschätzung der Korrelationslänge ergibt, daß diese parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen 12-15 Å beträgt und somit mehrere Einheitszellen umfaßt, während sie senkrecht dazu mit etwa 2-5 Å wesentlich kleiner ist als die Ausdehnung einer Einheitszelle in dieser Richtung. Ein Vergleich mit der isotropen Kohärenzlänge in reinen, klassischen Supraleitern von 500 bis 10 000 Å ergibt ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zu diesen Verbindungen.

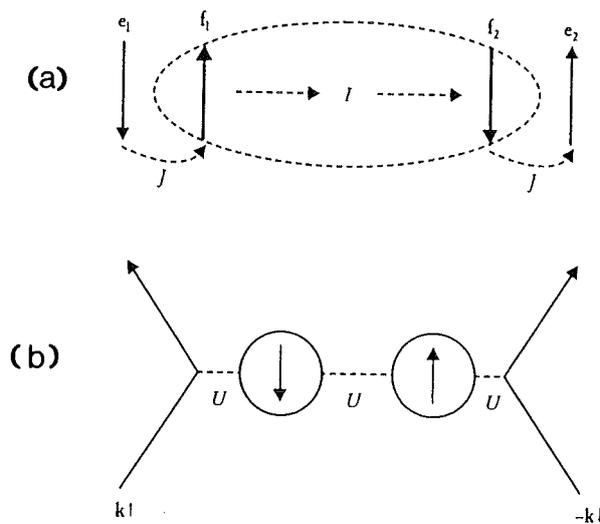
Eine starke Anisotropie der elektronischen Eigenschaften der Kuprate wurde bereits in den ersten Bandstrukturechnungen vorhergesagt. Es zeigte sich, daß der Hauptbeitrag zu den Zuständen nahe der Fermikante von den kovalenten Bindungen zwischen  $\text{Cu}3d$ - und  $\text{O}2p$ -Orbitalen stammt. Es zeigte sich jedoch auch, daß Elektron-Elektron-Korrelationen an den Kupferplätzen einen entscheidenden Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften dieser Substanzen haben und viele der letzteren nur unter Einbezug dieser Korrelationseffekte erklärt werden können. Dies ist ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit.

Für die supraleitende Energielücke der Kuprate wurde eine signifikante Anisotropie und ein im Vergleich zu den klassischen Supraleitern erhöhtes Verhältnis  $2\Delta(0)/k_B T_c$  von 4 - 6 festgestellt, während dieser Wert für die im Unterschied dazu isotrope Energielücke der konventionellen Supraleiter nahe dem aus der BCS-Theorie abgeleiteten universellen Wert von 3.53 liegt. Eine Ausnahme bilden dabei klassische 'stark koppelnde' Supraleiter mit erhöhter Elektron-Phonon-Kopplung wie Hg und Pb, welche Werte zwischen 4.3 und 4.6 ergeben.

Hochtemperatursupraleiter weisen bereits in ihrem metallischen Zustand ( $T > T_c$ ) außergewöhnliche Eigenschaften auf. Dazu gehören der lineare Anstieg des spezifischen Widerstandes parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen mit der Temperatur, eine temperaturabhängige Hallkonstante und die frequenzabhängige Relaxationsrate  $1/\tau$  in der optischen Leitfähigkeit. Diese Beobachtungen haben auf theoretischer Seite zu einer Vielzahl von Modellen geführt, die von 'konventionellen' Szenarien auf der Grundlage einer Fermi-Flüssigkeit bis hin zu 'exotischen' Vorstellungen unter Abkehr von den eben erwähnten Konzepten reichen. Zu den eher konventionellen Modellen gehören beispielsweise das einer antiferromagnetischen Fermi-Flüssigkeit,<sup>4</sup> das Van-Hove-Szenario<sup>5</sup> oder das einer 'nested Fermi-liquid'.<sup>6</sup> Als Beispiele für die exotischen Szenarien seien hier die von Anderson<sup>7</sup> vorgeschlagene Trennung von Spin- und Ladungsfreiheitsgraden in den betreffenden Substanzen in Spinonen (keine Ladung, Spin 1/2) bzw. Holonen (Ladung e, kein Spin) oder das Modell einer marginalen Fermi-Flüssigkeit<sup>8</sup> genannt.

Zu den der Supraleitung zugrundeliegenden mikroskopischen Mechanismen gibt es ebenfalls eine Vielzahl von theoretischen Modellen. Dazu gehören zum einen auf der Basis einer Fermi-Flüssigkeit beruhende Vorstellungen unter Einbezug einer verallgemeinerten BCS-Theorie. Unter 'verallgemeinert' ist zu verstehen, daß es sich dabei auch durchaus um nicht-phononische Kopplungsmechanismen (im Gegensatz zum *BCS-Modell*) zwischen den Elektronen handeln kann. Dazu gehört zum Beispiel der Austausch antiferromagnetischer Spinfluktuationen innerhalb des elektronischen Systems, wie sie schematisch in Abbildung 1.1.1 dargestellt sind.<sup>9,10</sup>

Zum anderen erfordert die bereits für die Erklärung des 'normalleitenden' Zustands der dotierten Kuprate möglicherweise notwendige Abkehr vom Konzept einer Fermi-Flüssigkeit konsequenterweise auch die Aufgabe der darauf beruhenden BCS-Theorie. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei theoretische Modelle zur Supraleitung näher betrachtet, die beide innerhalb des vom Konzept einer Fermi-Flüssigkeit bzw. von einer verallgemeinerten BCS-Theorie vorgegebenen Rahmens angelegt sind:



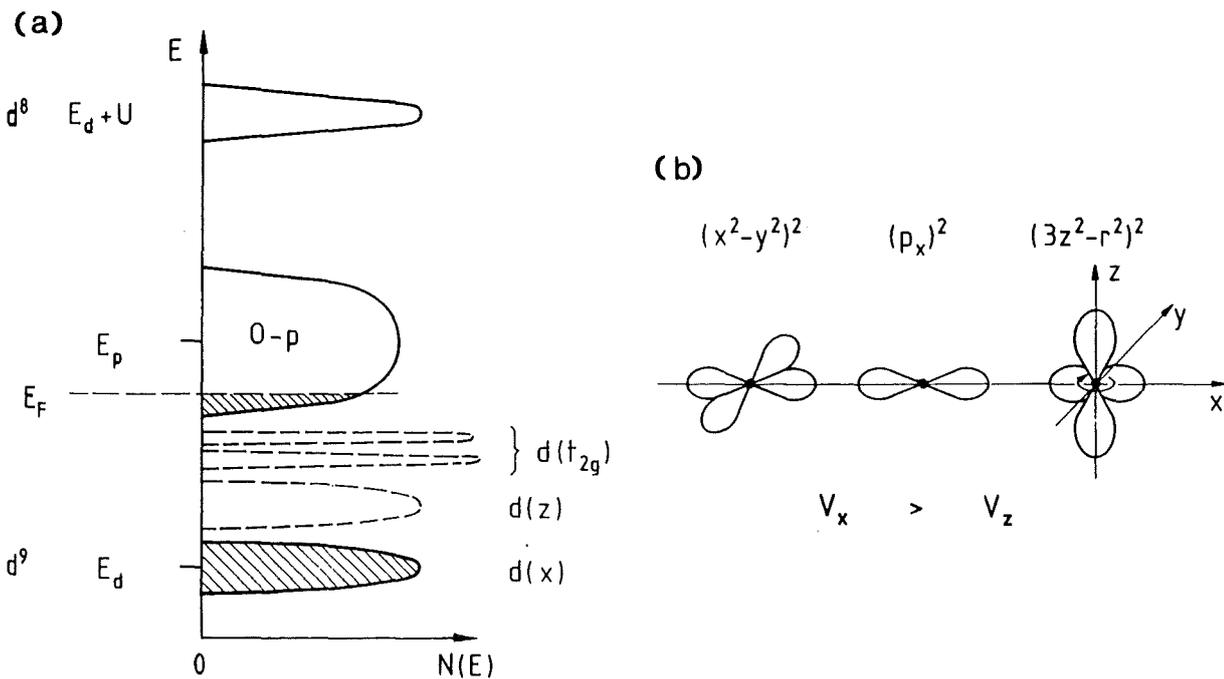
**Abb. 1.1.1:**

(a) Darstellung im Ortsraum unter der Annahme, daß die beweglichen Ladungsträger durch Austausch von Spinfluktuationen zwischen den lokalisierten Cu-Spins sich zu Paaren binden.  $J$  ist dabei die Kopplungskonstante, über die ein Ladungsträger  $e_1$  ein lokalisiertes Moment  $f_1$  polarisiert. Durch die antiferromagnetische Kopplung  $I$  wird ein weiteres lokalisiertes Moment  $f_2$  polarisiert, was diesen Gitterplatz über  $J$  wiederum zu einem bevorzugten Aufenthaltsort eines anderen beweglichen Ladungsträgers  $e_2$  macht. (b) Derselbe Vorgang im Impulsraum des Ein-Band-Hubbard-Modells dargestellt. Auch hier werden zur Paarbildung zwei Spinpolarisationen benötigt.<sup>14</sup>

Das erste Modell beruht auf einem durch intraatomare d-d Anregungen am Cu-Atom vermittelten Paarungsmechanismus und wurde von W. Weber vorgestellt.<sup>63</sup> Die aufgrund der Symmetrie des Kristallfeldes am Cu-Atom (s. Abschnitt 1.5.1) aufgespaltenen Cu3d-Niveaus führen zum Auftreten niederenergetischer d-d Anregungen zwischen diesen Niveaus. Diese exzitonischen Übergänge können dabei eine attraktive Wechselwirkung zwischen den dotierten Löchern in den bindenden O2p/Cu3d  $\sigma$ -Bändern der CuO<sub>2</sub>-Ebenen hervorrufen.

Der zur attraktiven Wechselwirkung führende Mechanismus kann nun wie folgt beschrieben werden: die niederenergetischste d-d-Anregung zwischen den aufgespaltenen Orbitalen mit  $e_g$ -Symmetrie besteht aus einem  $d_x \rightarrow d_z$  Jahn-Teller Übergang, wobei  $d_x$  bzw.  $d_z$  Zustände mit  $d_x^2-y^2$ - und  $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie bezeichnen (s. Abb. 1.1.2a). Die entsprechende Anregungsenergie wird von Weber et al.<sup>63</sup> mit  $E_{JT} \approx 0.5$  eV abgeschätzt. Die Coulomb-Wechselwirkung  $V_x$  zwischen dem dotierten O2p-Loch in  $p_\sigma(x,y)$ -Orbitalen und einem Loch in  $d_x$ -Zuständen wird als wesentlich größer angenommen als die entsprechende Wechselwirkung  $V_z$  mit einem Loch in  $d_z$ -

Zuständen; als Abschätzung wird von  $\Delta V = V_x - V_z \approx 0.5 \text{ eV}$  ausgegangen (s. Abb. 1.1.2b). Einer der beweglichen O2p-artigen Lochzustände kann nun in einem benachbarten CuO<sub>6</sub>-Cluster eine  $d_x \rightarrow d_z$ -Anregung hervorrufen, was zu einer Absenkung der Coulombenergie innerhalb dieses Clusters führt. Ein weiteres O2p-Loch in der unmittelbaren Umgebung kann nun ebenfalls an diesem Anregungsprozess mitwirken, was schließlich zu einer Paarbildung mit dem erstgenannten O2p-Loch führt. Die eben besprochene attraktive Wechselwirkung ähnelt in gewisser Weise der durch Elektron-Phonon-Kopplung induzierten, in der die Anziehung zwischen zwei Elektronen durch Anregung von Phononen hervorgerufen wird.



**Abb. 1.1.2:**

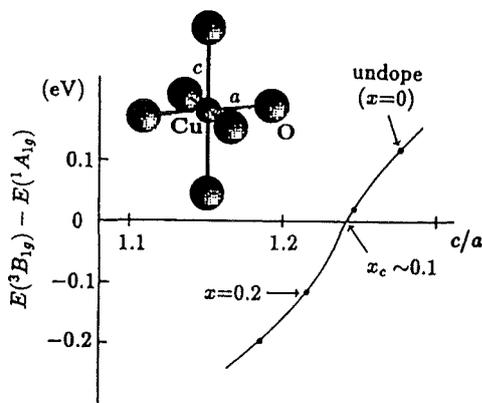
(a) Schematische Darstellung der elektronischen Struktur der p-dotierten Kuprate im Lochbild. Die Lage der angeregten  $d^9$ -Zustände ist gestrichelt abgebildet. (b) Darstellung der relevanten Orbitale und der entsprechenden Coulombschen Wechselwirkungen  $V_x$  und  $V_z$ .

In der einfachsten Näherung werden die Spinfreiheitsgrade am Cu-Atom vernachlässigt, lediglich die lokalisierten  $d_x$ - und  $d_z$ -Zustände mit den entsprechenden Coulombschen Wechselwirkungen werden berücksichtigt. Dieser exzitonische Anregungskanal ist somit über  $V_x$  und  $V_z$  mit dem p-Leitungselektronenband verknüpft. Die Berechnung der kritischen Temperatur für die Paarbildung im p-Leitungsband führt zurück zu dem aus der BCS-Theorie bekannten Ausdruck

$$T_c \approx E_{JT} \exp(-1/\lambda_{ex}) \quad (1.1.1)$$

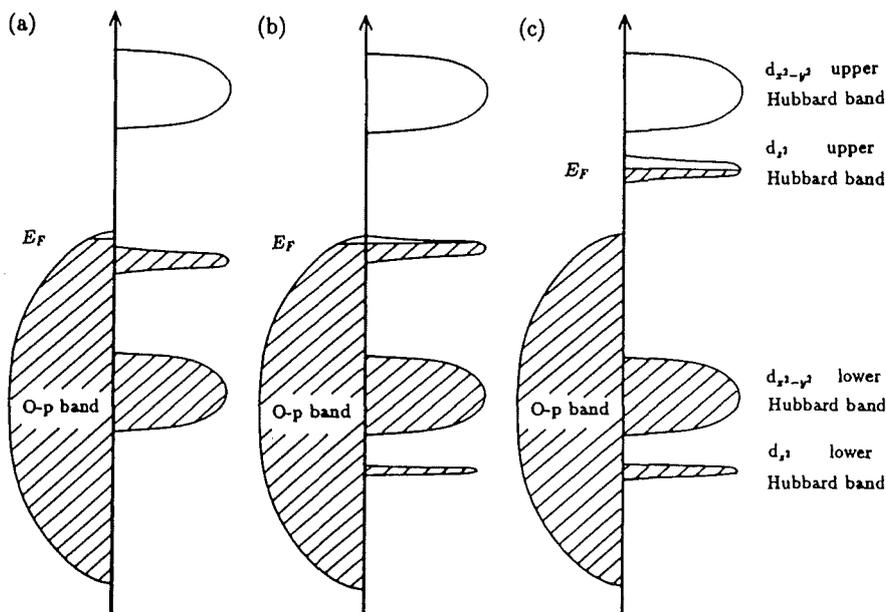
wobei die Kopplungskonstante  $\lambda_{ex} \approx N(0) (\Delta V)^2 / E_{JT}$  entspricht. Mit den für die Kuprate üblichen Parametern erhält man  $\lambda_{ex} \approx 0.1 - 0.3$ ,  $E_{JT} \approx 5000$  K und die Übergangstemperatur ergibt sich zu  $T_c \sim 100$  K.

Das zweite Modell wurde von Kamimura et al.<sup>65</sup> vorgestellt und beruht auf einer Kopplung der durch p-Dotierung erzeugten Spin-Triplett-Zustände ( ${}^3B_{1g}$ -Symmetrie). Ausgangspunkt hierfür ist die aus strukturellen Untersuchungen bekannte Verringerung der Cu-Apex-O-Bindungslänge mit wachsender p-Dotierung. Für den Grundzustand eines  $\text{CuO}_6$ -Clusters hat dies laut ihren Rechnungen zur Folge, daß ab einer Sr-Konzentration von  $x_c \sim 0.05 - 0.1$  anstatt der  ${}^1A_{1g}$ -Low-Spin-Konfiguration die  ${}^3B_{1g}$ -High-Spin-Konfiguration energetisch günstiger wird (s. Abb. 1.1.3 und Abschn. 4.2.1).



**Abb. 1.1.3:**

Energieaufspaltung zwischen  ${}^3B_{1g}$ - und  ${}^1A_{1g}$ -Zuständen eines  $\text{CuO}_6$ -Clusters in Abhängigkeit der Apex-O-Cu Bindungslänge  $c$ . Der  ${}^3B_{1g}$ -Zustand liegt für  $x > x_c$  tiefer als der  ${}^1A_{1g}$ -Zustand. Die planare O-Cu Bindungslänge  $a$  ist mit  $1.89$  Å festgelegt worden.<sup>65</sup>



**Abb. 1.1.4:**

Die von Kamimura et al.<sup>65</sup> vorgeschlagene elektronische Struktur von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt  $x$ : (a)  $x \leq x_c$ , isolierende Phase; (b)  $x \geq x_c$ , supraleitende Phase; (c)  $x \gg x_c$ , überdotierte Phase.

Es bildet sich ein sogenanntes Spin-Polaron. Für p-dotierte Kuprate wie das  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  führt dies zu dem in Abb. 1.1.4 abgebildeten Modell für die Änderungen in der elektronischen Struktur mit ansteigender Dotierung. Demzufolge ist ab einem Sr-Gehalt  $x \geq x_c$  (der dem für das Einsetzen der Supraleitung entsprechen soll) mit einem signifikanten Anstieg der Lochdichte in nichtplanaren Apex- $\text{O}2p_z$ - $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen zu rechnen, während für  $x \gg x_c$  lediglich unbesetzte nichtplanare Zustände vorliegen. Die Kopplung zwischen zwei Spin-Polaronen im supraleitenden Zustand wird dann über eine langreichweitige magnetische Wechselwirkung bewerkstelligt.<sup>11</sup>

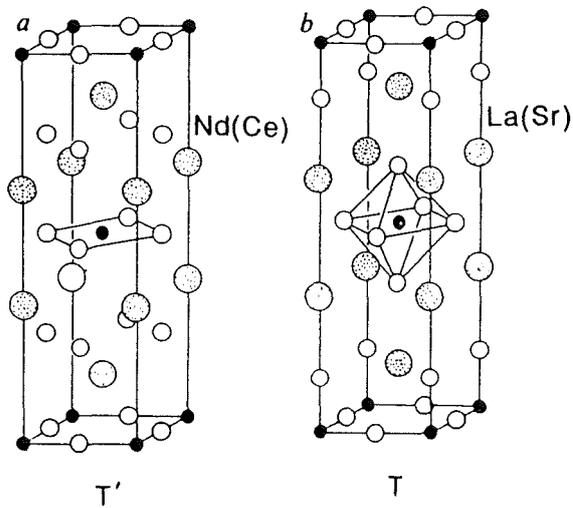
Aufgrund der Vielzahl der vorgeschlagenen Modelle sind experimentelle Informationen über Änderungen in der elektronischen Struktur dieser Systeme im normalleitenden Zustand als Funktion der Dotierung bei der Überprüfung der theoretischen Voraussagen hilfreich. Im Rahmen der hier nun vorliegenden Arbeit wurden einkristalline Proben der Systeme  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  und  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  mittels polarisationsabhängiger Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Aus diesen Untersuchungen lassen sich Charakter und Symmetrie der unbesetzten Zustandsdichte und deren Änderung als Funktion der Dotierung ableiten. Zudem wurde das zum  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  isostrukturelle  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  als weiteres Mitglied in der Familie der Übergangsmetalloxide untersucht. Der Schwerpunkt innerhalb der letzteren Meßreihe lag dabei auf einem Vergleich zwischen der elektronischen Struktur der Cu- bzw. der Ni-Verbindung anhand der gewonnenen Meßergebnisse.

## 1.2 Kristallstruktur einiger repräsentativer Systeme

Wesentliches Strukturmerkmal aller supraleitender Kuprate sind  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, in denen die Cu-Atome mit vier Sauerstoffliganden in quadratisch-planarer Anordnung umgeben sind. Die Übergangsmetallatome sind wiederum über die O-Atome miteinander verknüpft und bilden somit die obengenannten ebenen Strukturen. Die übrigen Strukturmerkmale hängen stark vom jeweils betrachteten System ab. Auf diese unterschiedlichen Kristallstrukturen soll nun im folgenden kurz eingegangen werden.

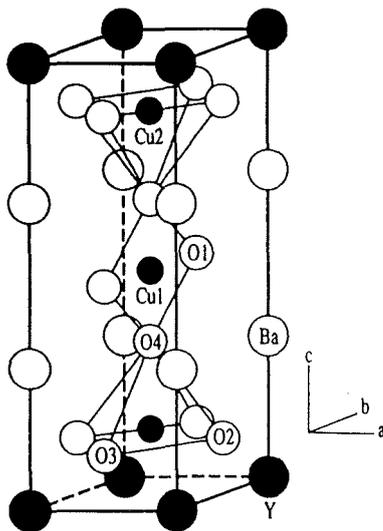
$\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  gehören beide zu den sogenannten T-Phasen mit der Perovskitstruktur des  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typs (s. Abb. 1.2.1). In diesen Verbindungen befinden sich ober- bzw. unterhalb der Cu-Atome zwei weitere Sauerstoffliganden, die sogenannten Apex-Sauerstoffatome. Somit liegt ein  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder vor, der aufgrund der gegenüber der planaren Cu-O-Bindung längeren nicht-planaren Cu-Apex-O Bindung eine Verzerrung in der kristallographischen c-Richtung aufweist. Die Apex-Sauerstoffe sind wiederum in quadratisch-planarer Anordnung mit La-Atomen

umgeben, welche somit gemeinsam die zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebene parallelen  $\text{LaO}$ -Ebenen bilden.



**Abb. 1.2.1:**  
 Kristallstrukturen von (a)  
 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (T'-Phase) und (b)  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (T-Phase).

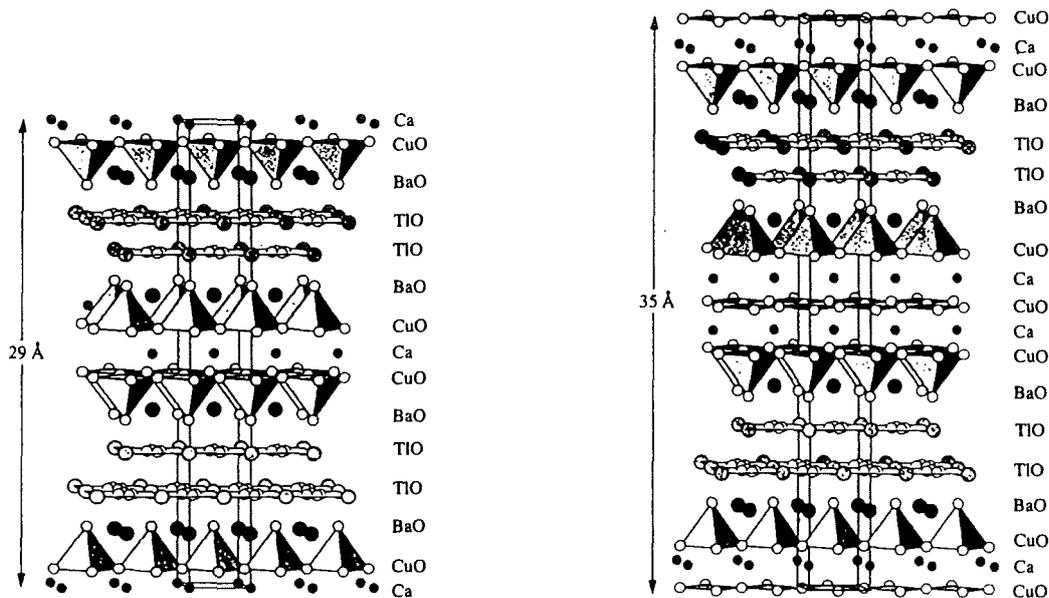
Die Systeme  $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  und  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  gehören zu den sogenannten T'-Phasen, bei denen planare  $\text{CuO}_2$ -Ebenen (ohne Apex-Sauerstoffatome) durch (Sm,Nd)O-Lagen voneinander getrennt sind (s. Abb. 1.2.1). Dies hat zur Folge, daß statt der bisherigen oktaedrischen Umgebung der Cu-Atome nun lediglich quadratisch-planare  $\text{CuO}_2$ -Schichten vorliegen.



**Abb. 1.2.2:**  
 Kristallographische Einheitszelle von  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  einschließlich der hier  
 verwendeten Bezeichnungen für die  
 unterschiedlichen Gitterplätze.

Im Falle der wohlbekannteren Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  liegt eine etwas kompliziertere Kristallstruktur vor, in der pro kristallographischer Einheitszelle zwei  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden

vorliegen, deren Basen durch eine Schicht von Y-Atomen getrennt sind. Die Ebenen werden somit von Cu(2), O(2) und O(3)-Plätzen gebildet. Ferner sind die O(4) Apex-Sauerstoffplätze, welche die Spitzen der CuO<sub>5</sub>-Pyramiden bilden, über die Cu(1)-Plätze miteinander verbunden. Werden nun wie im Falle des YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (s. Abb 1.2.2) die O(1)-Plätze zwischen den Cu(1)-Plätzen mit Sauerstoffatomen besetzt, so entstehen zusätzliche O(1)-Cu(1)-O(1) Ketten, die man sich unter Einbeziehung der O(4)-Atome auch als eine Abfolge eckenverknüpfter CuO<sub>4</sub>-Rauten vorstellen kann.



**Abb. 1.2.3:**

*Kristallstruktur von  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  und  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ .<sup>12</sup>*

In Abbildung 1.2.3 sind die Kristallstrukturen der Systeme  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  und  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  dargestellt.<sup>12</sup> Diese gehören zur Klasse der  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ -Verbindungen, in denen pro kristallographischer Einheitszelle  $n$  CuO<sub>2</sub>-Ebenen vorliegen welche jeweils durch Ca-Ebenen voneinander getrennt sind. Die äußeren CuO<sub>2</sub>-Schichten bilden mit den Sauerstoffatomen aus den benachbarten BaO-Ebenen wiederum CuO<sub>6</sub>-Oktaeder (für  $n = 1$ ) bzw. CuO<sub>5</sub>-Pyramiden (für  $n = 2, 3, 4, \dots$ ). Diese Struktureinheiten sind wiederum durch zwei TlO-Ebenen voneinander getrennt.

Strukturell eng verwandt mit den eben erwähnten Tl-Systemen sind die in Abbildung 1.2.4 dargestellten  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ -Verbindungen. Der wichtigste strukturelle Unterschied zu den Tl-Kupraten besteht in der variablen Besetzung der Sauerstoffplätze in den zu den TlO-Ebenen analogen HgO-Schichten. Für die undotierten Verbindungen ( $\delta = 0$ ) sind diese unbesetzt, so daß lediglich eine

quadratisch-planare Anordnung von Hg-Atomen vorliegt. Für die p-dotierten Proben werden diese Sauerstoffplätze mit wachsendem  $\delta$  zunehmend besetzt.

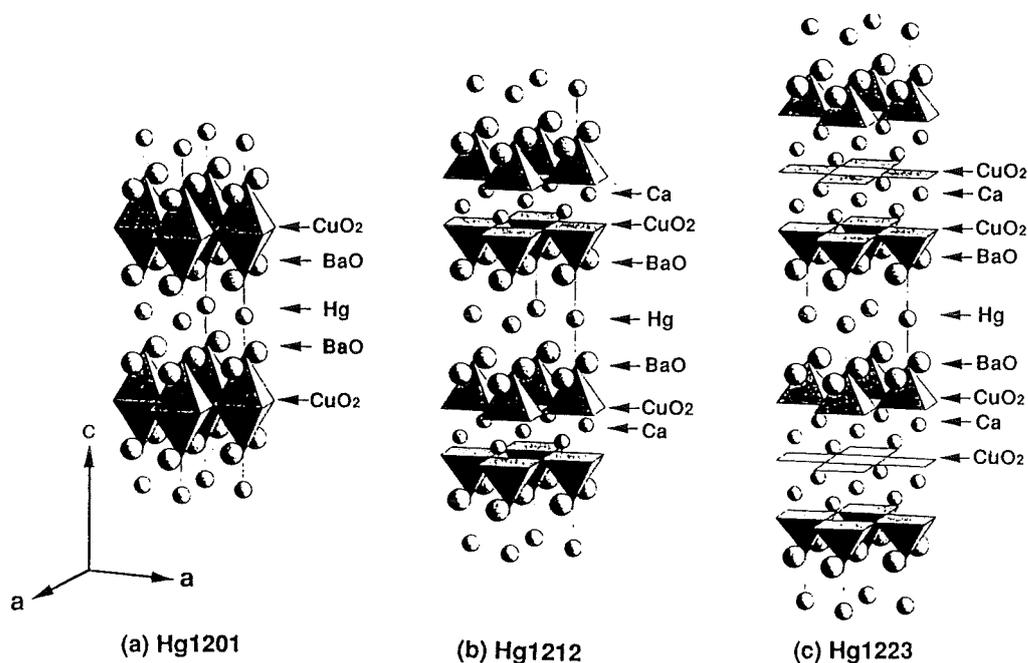


Abb. 1.2.4:

Kristallstruktur der  $HgBa_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ -Familie: (a)  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  (Hg-1201), (b)  $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$  (Hg-1212), (c)  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  (Hg-1223).<sup>13</sup>

### 1.3 Verhalten der Systeme bei Dotierung

Die makroskopischen Eigenschaften der Kuprate hängen stark vom Dotierungsgrad der betrachteten Proben ab. Dabei ist zwischen den p-dotierten, n-dotierten und den sogenannten selbstdotierten Systemen zu unterscheiden.

Zu den p-dotierten Systemen gehören die Verbindungen  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (bzw. als strukturelles Analogon  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ) und  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Betrachtet man in einem ionischen Bild die Valenz der Cu-Atome im undotierten  $La_2CuO_4$ , so erhält man unter der Annahme, daß  $La^{+3}$  und  $O^{-2}$  vorliegen, eine Valenz von +2 (d.h. ein intrinsisches Loch in der Cu3d-Schale). Ersetzt man nun die dreiwertigen  $La^{+3}$ -Atome mit zweiwertigen  $Sr^{+2}$ -Atomen, so führt dies zu einer Lochdotierung der  $CuO_2$ -Ebenen. Somit dienen die (La, Sr)O-Struktureinheiten als Ladungsreservoir beim Dotierungsprozeß. In Abbildung 1.3.1 ist das Phasendiagramm von  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$  und n-dotiertem  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  wiedergegeben.<sup>14</sup> Das undotierte  $La_2CuO_4$  ist ein antiferromagnetischer Isolator mit einer Néeltemperatur von 250 K und einer Energielücke von etwa 2 eV. Mit wachsender Dotierung sinkt die Néeltemperatur rapide und ab  $x > 0.07$  zeigt sich bei Raumtemperatur metallische Leitfähigkeit,

während bei tiefen Temperaturen die Proben supraleitend werden. Die Sprungtemperatur  $T_c$  steigt mit zunehmender Dotierung an und erreicht bei  $x \approx 0.15$  einen maximalen Wert von 34 K. Für höhere Dotierungen sinkt  $T_c$  wieder ab, und die supraleitenden Eigenschaften verschwinden wieder für  $x > 0.3$ , während die metallische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur erhalten bleibt (s. Abb. 1.3.2).<sup>15</sup> Untersuchungen von Takagi et al.<sup>16</sup> haben jedoch gezeigt (s. Abb. 1.3.3), daß dieser Übergang in eine nicht-supraleitende Phase bereits bei einem niedrigeren Dotierungsgrad von  $x \approx 0.2$  stattfindet und dabei von einem strukturellen Phasenübergang begleitet wird.

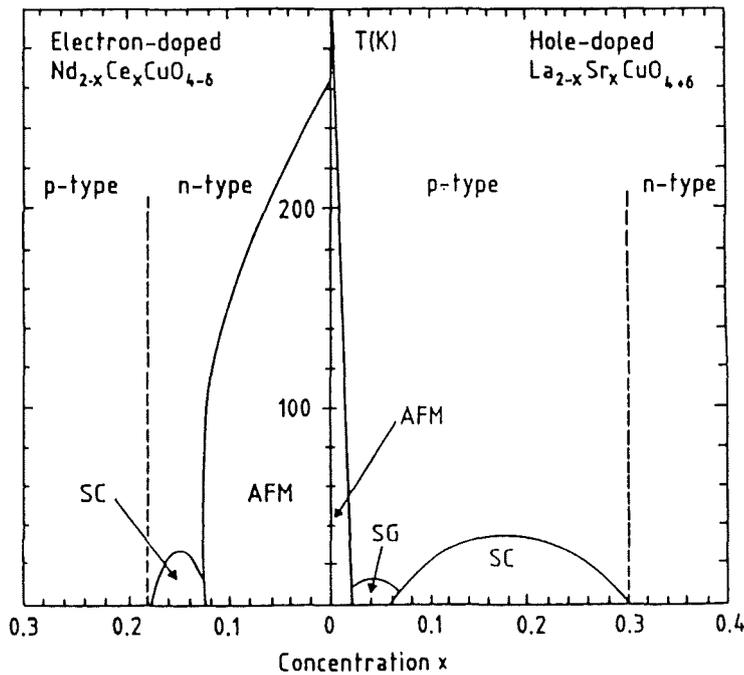


Abb. 1.3.1:

Gemeinsame Darstellung der Phasendiagramme n- und p-dotierter Hochtemperatursupraleiter am Beispiel von  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  und  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ <sup>14</sup>

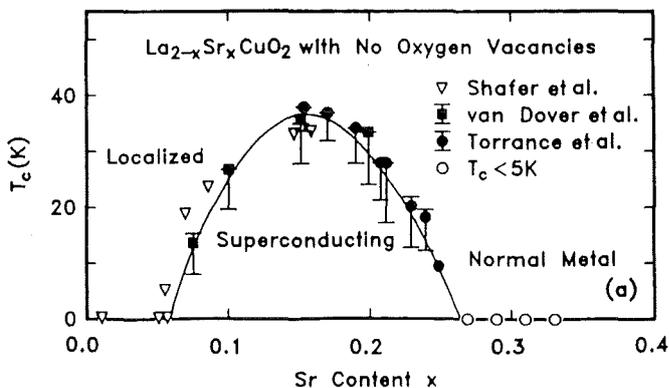
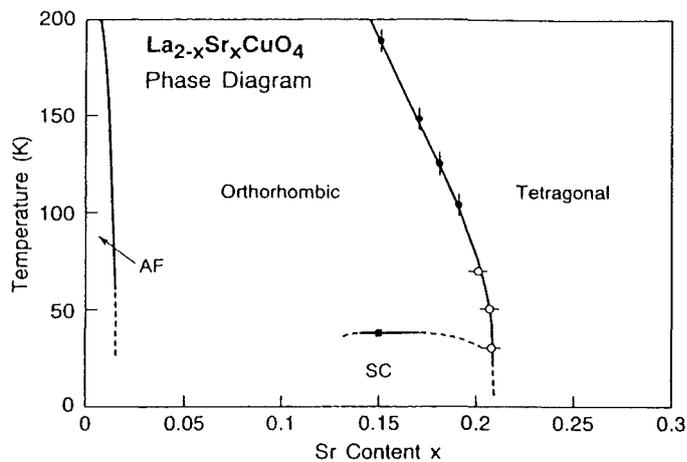


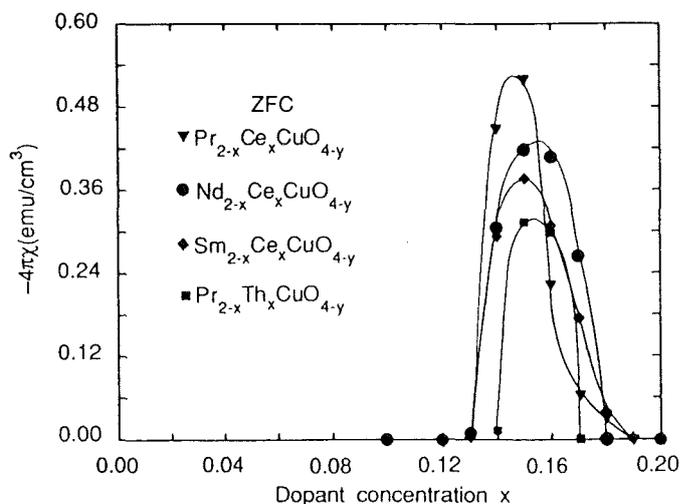
Abb. 1.3.2:

$T_c$  als Funktion der Sr-Dotierung x im  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ <sup>15</sup>



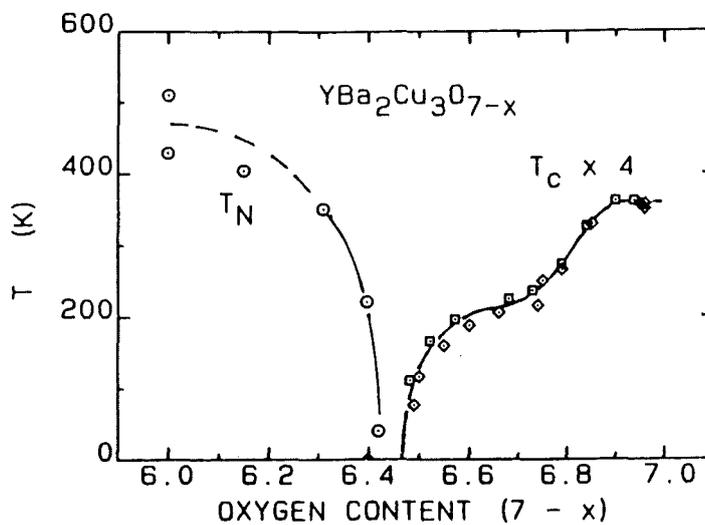
**Abb. 1.3.3:**  
Phasendiagramm von  
 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$  unter  
Berücksichtigung  
struktureller  
Phasenübergänge<sup>16</sup>.

Im Falle der n-dotierten Systeme wie z. B.  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  wird das dreiwertige  $Nd^{+3}$  durch vierwertiges  $Ce^{+4}$  substituiert, was zu einer Elektronendotierung der  $CuO_2$ -Ebenen führt. Dabei sinkt wie im Falle des  $La_2CuO_4$  die Néeltemperatur des ursprünglich antiferromagnetischen Isolators  $Nd_2CuO_4$  ab. Supraleitung tritt in einem Dotierungsbereich von  $0.12 < x < 0.18$  auf, der - verglichen mit dem des  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  - wesentlich schmaler ausfällt (s. Abb. 1.3.4).<sup>17</sup> Ferner ist noch zu vermerken, daß die T-Verbindungen trotz korrekt gewählter Dotierung stets nachträglich in einer inerten Atmosphäre (wie z. B. He) getempert werden müssen,<sup>18</sup> um supraleitende Eigenschaften aufzuweisen.



**Abb. 1.3.4:**  
Durch Messung der  
magnetsichen  
Suszeptibilität bestimmter  
supraleitender  
Volumenanteil im  
 $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-\delta}$  als  
Funktion der Dotierung  
x.<sup>17</sup>

Als weiteres zu den p-dotierten Verbindungen gehörendes System sei noch das  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  erwähnt. In diesem Falle wird - ausgehend von der undotierten Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  - die p-Dotierung durch eine zunehmende Besetzung der Sauerstoffplätze in den CuO-Ketten mit O-Atomen hervorgerufen.  $T_c$  zeigt dabei als Funktion der Sauerstoffkonzentration zwei Plateaus (siehe Abbildung 1.3.5).<sup>19</sup> Neuere Untersuchungen von  $T_c$  als Funktion der Sauerstoffkonzentration<sup>20</sup> haben jedoch gezeigt, daß oberhalb einer Sauerstoffstöchiometrie von 6.95 die Sprungtemperatur wieder absinkt. Dies bedeutet, daß es analog zu den anderen dotierten Kupratsupraleitern auch im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  einen überdotierten Bereich zu geben scheint, in dem die supraleitenden Eigenschaften wieder verschwinden.



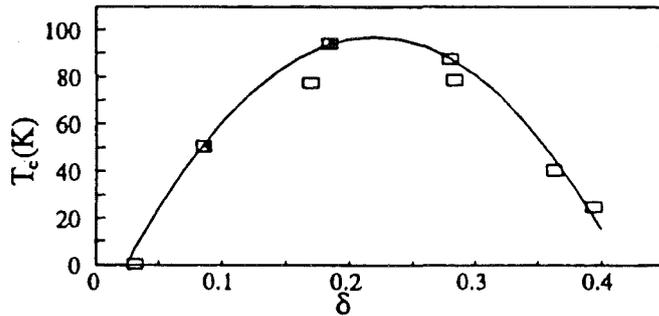
**Abb. 1.3.5:**

*Néeltemperatur und Sprungtemperatur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  in Abhängigkeit der Sauerstoffstöchiometrie.<sup>19</sup>*

Wie im gerade besprochenen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wird in den  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ -Verbindungen ( $n=1,2,3$ ) die p-Dotierung durch die Besetzung der ursprünglich freien Sauerstoffplätze in den HgO-Ebenen hervorgerufen. Am Beispiel des  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ist in Abbildung 1.3.6  $T_c$  als Funktion der Überschuß-Sauerstoffkonzentration aufgetragen.<sup>21</sup> Ähnlich der in Abb. 1.3.2 gezeigten Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Sr-Dotierung im Falle des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  zeigt sich auch beim  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ein parabelförmiger Verlauf, welcher auf die Existenz eines unterdotierten, optimal dotierten und überdotierten Bereichs auch in den Hg-Verbindungen hinweist.

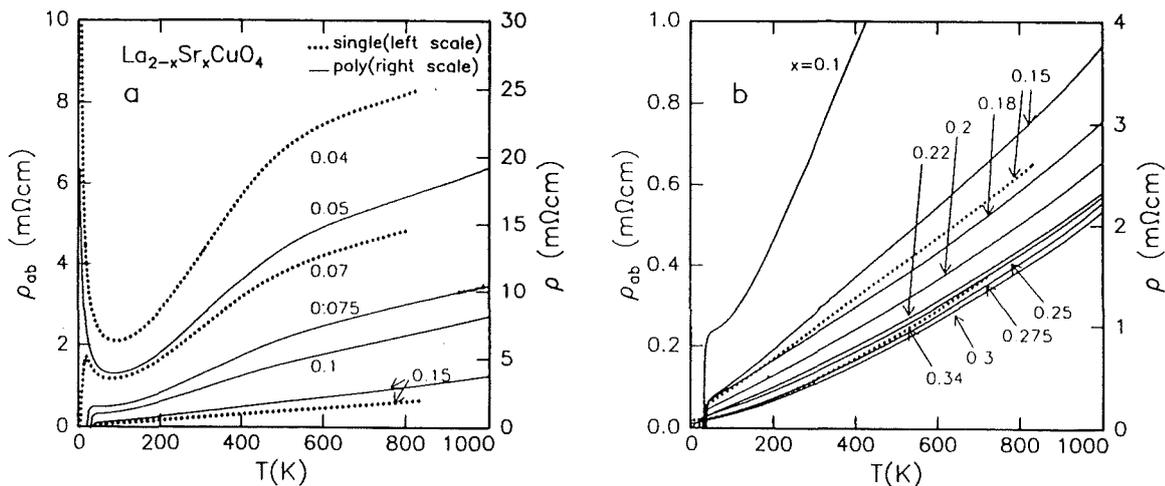
Die Beladung mit Überschuß-Sauerstoffatomen ist in den  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  - bzw.  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ -Verbindungen nicht der einzige Mechanismus, welcher zu einer Lochdotierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen führt. Im Gegensatz zum  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , bei

dem laut Bandstrukturrechnungen lediglich ein antibindendes  $\text{Cu}3d/\text{O}2p$ -Band an der Fermienergie  $E_F$  vorliegt, wird im Falle der Hg- und Tl-Kuprate bereits bei den undotierten Verbindungen ein Tl-O bzw. Hg-O Band bei  $E_F$  vorausgesagt. Da diese zum Teil unterhalb von  $E_F$  liegen bilden sich Elektronentaschen, welche zu einem Elektronentransfer von den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in die TlO- bzw. HgO-Schichten und somit zu einer Selbstdotierung in den genannten Verbindungen führen. Darauf soll in den betreffenden Abschnitten noch genauer eingegangen werden.



**Abb. 1.3.6:**  
Die Sprungtemperatur  $T_c$   
als Funktion des  
Überschuß-O-Gehalts  $\delta$  im  
 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>21</sup>

Im folgenden soll am Beispiel des einkristallinen  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  auf die Besonderheiten in der elektrischen Leitfähigkeit der supraleitenden Kuprate und deren Dotierungsabhängigkeit eingegangen werden. In Abbildung 1.3.7 ist der temperaturabhängige spezifische Widerstand von polykristallinen und einkristallinen  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Filmen gezeigt<sup>22</sup>, wobei die Einkristalldaten den Widerstand parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wiedergeben.



**Abb. 1.3.7:**

Der spezifische Widerstand von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  als Funktion der Dotierung und der Temperatur.<sup>22</sup> (a)  $0 \leq x \leq 0.15$ , (b)  $0 \leq x < 0.34$ . Durchgezogene Linien: polykristallines Material; punktierte Linien: spez. Widerstand  $\rho_{ab}$  einkristalliner Filme mit (001)-Orientierung parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen.

Für das unterdotierte System ( $0 < x < 0.1$ ) zeigt sich hin zu hohen Temperaturen ein Abflachen der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands. Diese kann damit erklärt werden, daß die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger bei hohen Temperaturen ihren Minimalwert erreicht, der den interatomaren Abständen entspricht. Im Bereich optimaler Dotierung ( $0.1 < x < 0.2$ ) verschwindet diese Sättigung und zeigt einen linearen Anstieg mit der Temperatur oberhalb von  $T_c$  bis hin zu hohen Temperaturen. Dieses Verhalten ist typisch für alle Kupratsupraleiter mit optimierter Sprungtemperatur und bereitet in Bezug auf seine Erklärung große Schwierigkeiten. Dies gilt ebenfalls für das überdotierte System ( $x > 0.2$ ), in dem der Widerstand proportional zu  $T^{3/2}$  ansteigt. Obwohl oftmals die überdotierten Kuprate als konventionelle Fermiflüssigkeiten diskutiert werden, ergibt dieser Ansatz bisher keine befriedigende Erklärung für das beobachtete Verhalten.

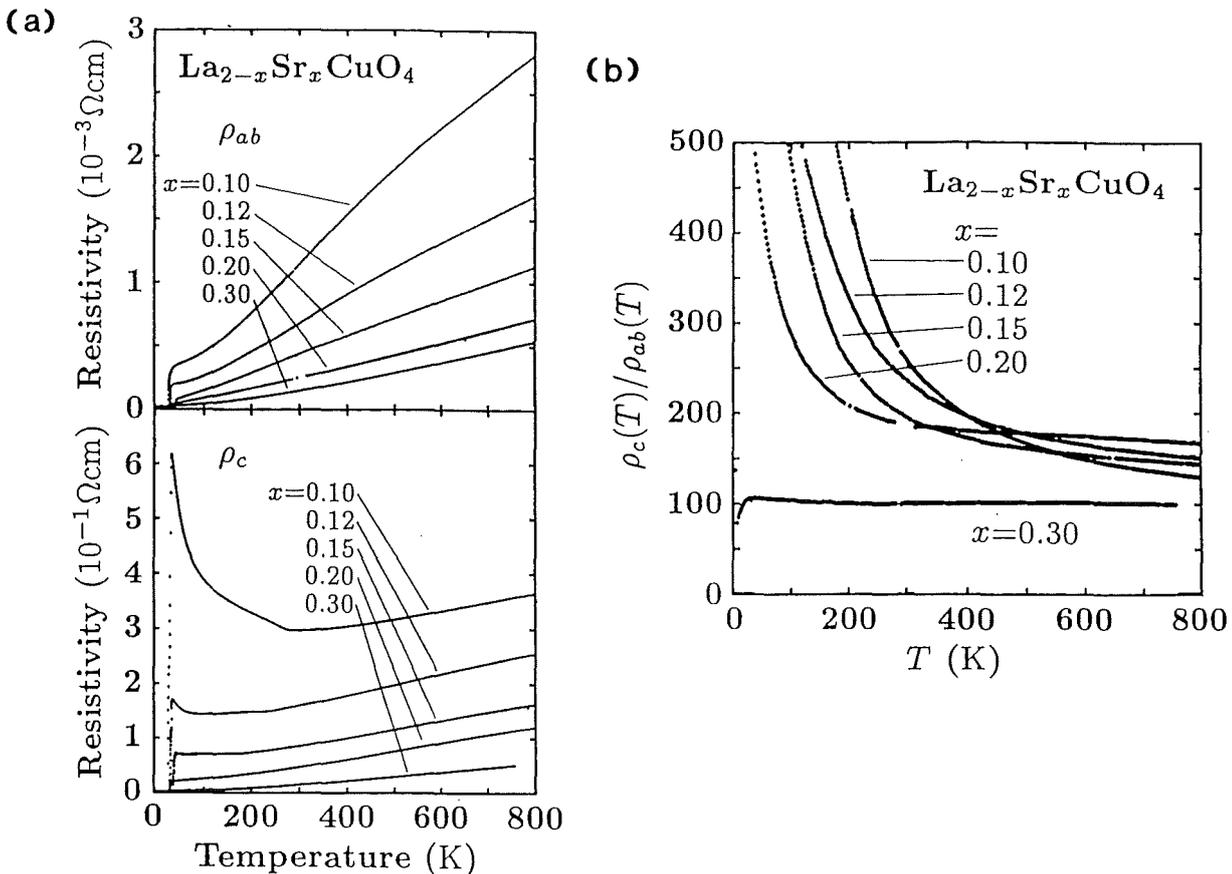
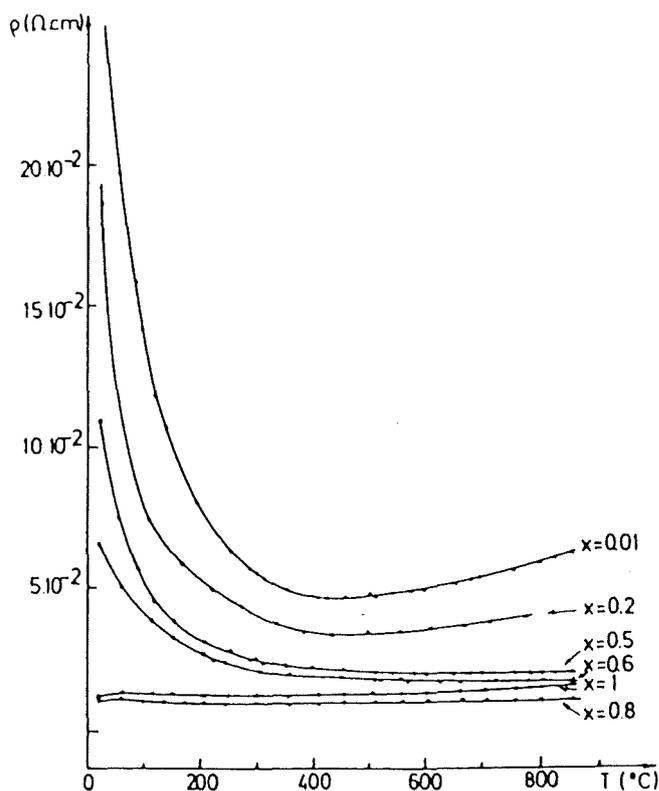


Abb. 1.3.8:

(a) Spezifischer Widerstand von einkristallinem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  als Funktion der Dotierung und der Temperatur parallel ( $\rho_{ab}$ ) und senkrecht ( $\rho_c$ ) zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. (b) Verhältnis  $\rho_c/\rho_{ab}$  in Abhängigkeit von Dotierung und Temperatur.<sup>23</sup>

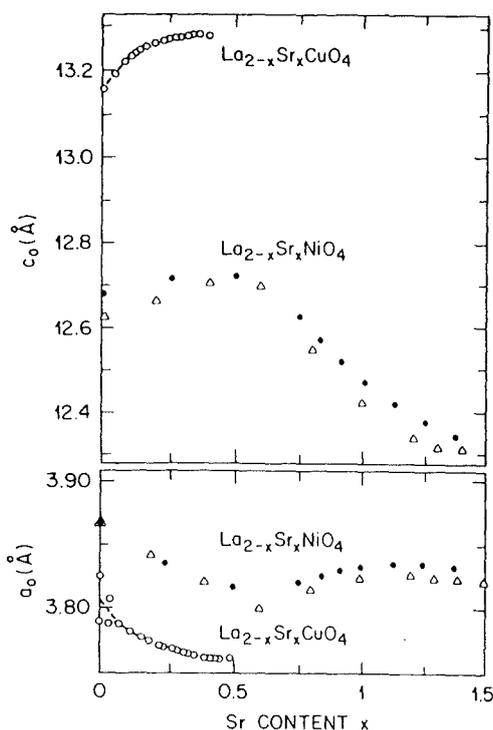
In Abbildung 1.3.8a ist der spez. Widerstand von einkristallinem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  parallel und senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen abgebildet.<sup>23</sup> Aus diesen Daten läßt sich ersehen, daß der Widerstand senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen für  $x \leq 0.2$  um mehr als zwei Größenordnungen höher ist als parallel dazu. Ferner zeigen die unterdotierten Proben ( $x < 0.15$ ) in dieser Richtung für  $T_c < T < 200$  K ein eindeutig isolierendes Verhalten. Geht man nun zu den überdotierten Proben ( $x > 0.2$ ) über, so wird die bisherige Anisotropie reduziert und beide Richtungen weisen einander stark ähnelnde Widerstandskurven auf. Deutlich wird dies auch aus dem in Abb. 1.3.8b gezeigten Verlauf von  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$ . Es läßt sich also für die überdotierten, nicht supraleitenden Proben mit  $x > 0.2$  eine Reduzierung ihrer anisotropen Transporteigenschaften feststellen.

Als Vergleichssubstanz aus der Reihe der späten Übergangsmetalloxide zum bisher diskutierten  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  soll hier das strukturelle Analogon  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  herangezogen werden. Diese Verbindung weist im Gegensatz zu den dotierten Kupraten keine Supraleitung auf, jedoch tritt auch hier ein von der p-Dotierung hervorgerufener Isolator-Metall-Übergang auf (siehe Abb. 1.3.9)<sup>24</sup>. Interessanterweise wird dieser erst bei einer Sr-Dotierung von  $x \approx 0.8-1.0$  erreicht. Dies ist um mehr als eine Größenordnung höher als der entsprechende Dotierungsgrad von  $x \approx 0.06$  für den Isolator-Metall-Übergang im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ . Eine der Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit war es, die Unterschiede in der elektronischen Struktur beider Substanzen zu untersuchen, welche für die genannten Unterschiede in den makroskopischen Eigenschaften verantwortlich sind.



**Abb. 1.3.9:**  
Spezifischer Widerstand von  
polykristallinem  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  als Funktion  
der Temperatur.<sup>24</sup>

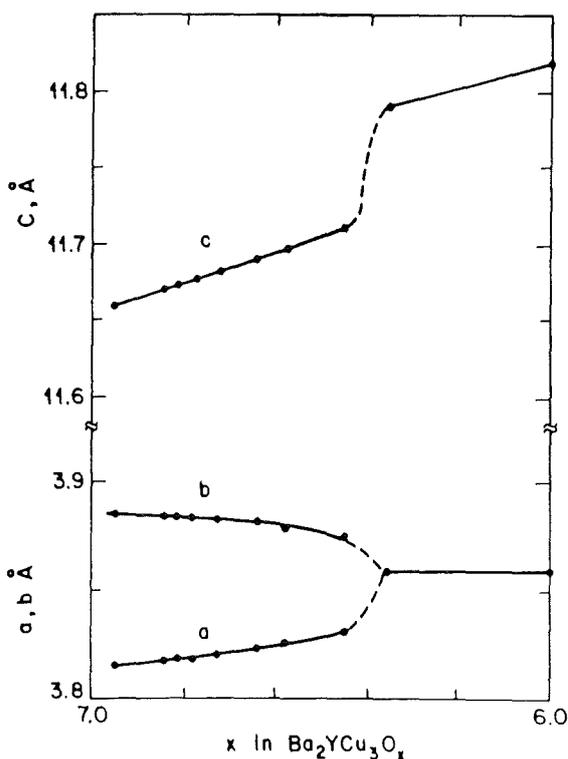
Auch die Gitterkonstanten der untersuchten Systeme ändern sich in signifikanter Weise mit dem Dotierungsgrad. In Abbildung 1.3.10 ist ein Vergleich der Gitterkonstanten als Funktion der Sr-Dotierung von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  wiedergegeben<sup>25</sup>. Bei den undotierten Verbindungen fällt zunächst auf, daß das Verhältnis  $c/a$  in dem Kuprat wesentlich größer ist als im  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Dies spiegelt die stärkere tetragonale Verzerrung des  $\text{CuO}_6$ -Oktaeders gegenüber der des  $\text{NiO}_6$ -Oktaeders wider. Die Konsequenzen hieraus für die elektronische Struktur dieser Systeme wird in Abschnitt 4.2.1 ausführlich erörtert. Mit wachsender Dotierung erhöht sich zunächst in beiden Systemen die Länge der Gitterkonstanten in  $c$ -Richtung (d.h. senkrecht zu den  $\text{Cu}(\text{Ni})\text{O}_2$ -Ebenen), während die in  $a$ -Richtung und somit die planare  $\text{Cu}(\text{Ni})\text{-O}$ -Bindungslänge sich verringert. Ab einer Sr-Konzentration von 0.5 - im Kuprat ist bei diesem Wert die Löslichkeitsgrenze von Sr bereits erreicht - sinkt im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  der  $c$ -Achsen-Parameter, während der Gitterparameter in  $a$ -Richtung in etwa konstant bleibt, was auf eine teilweise Aufhebung der tetragonalen Verzerrung des  $\text{NiO}_6$ -Oktaeders hinweist.



**Abb. 1.3.10:**  
 Änderungen der Gitterparameter im  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$   
 als Funktion der Dotierung.<sup>25</sup>

Die  $n$ -dotierten Systeme der  $T'$ -Phasen zeigen diesbezüglich ein anderes Verhalten<sup>26</sup>. Im Falle des  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  sinkt mit wachsender  $\text{Ce}$ -Dotierung der  $c$ -Achsen-Parameter über den gesamten Bereich deutlich ab, während der  $a$ -Achsen-Parameter ansteigt.

Entsprechend der komplexen Kristallstruktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ist auch das Verhalten der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration komplizierter als bei den bisher diskutierten Verbindungen. In Abbildung 1.3.11 sind die Gitterkonstanten als Funktion der Sauerstoffkonzentration dargestellt.<sup>27</sup> Ausgehend von der tetragonalen Kristallstruktur des undotierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  sinkt zunächst die Ausdehnung der Einheitszelle in c-Richtung, während die beiden übrigen Gitterkonstanten konstant bleiben. Ab einer Sauerstoffkonzentration von  $\sim 6.3$  kommt es aufgrund der sich parallel zur kristallographischen b-Achse sich bildenden  $\text{CuO}_3$ -Ketten zu einer orthorhombischen Verzerrung des Kristallgitters. Dies entspricht dem Dotierungsgrad bei dem bei tiefen Temperaturen Supraleitung auftritt. Bei dem Übergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase erhöht sich die Gitterkonstante in b-Richtung, während die in a- bzw. c-Richtung sich verringern.



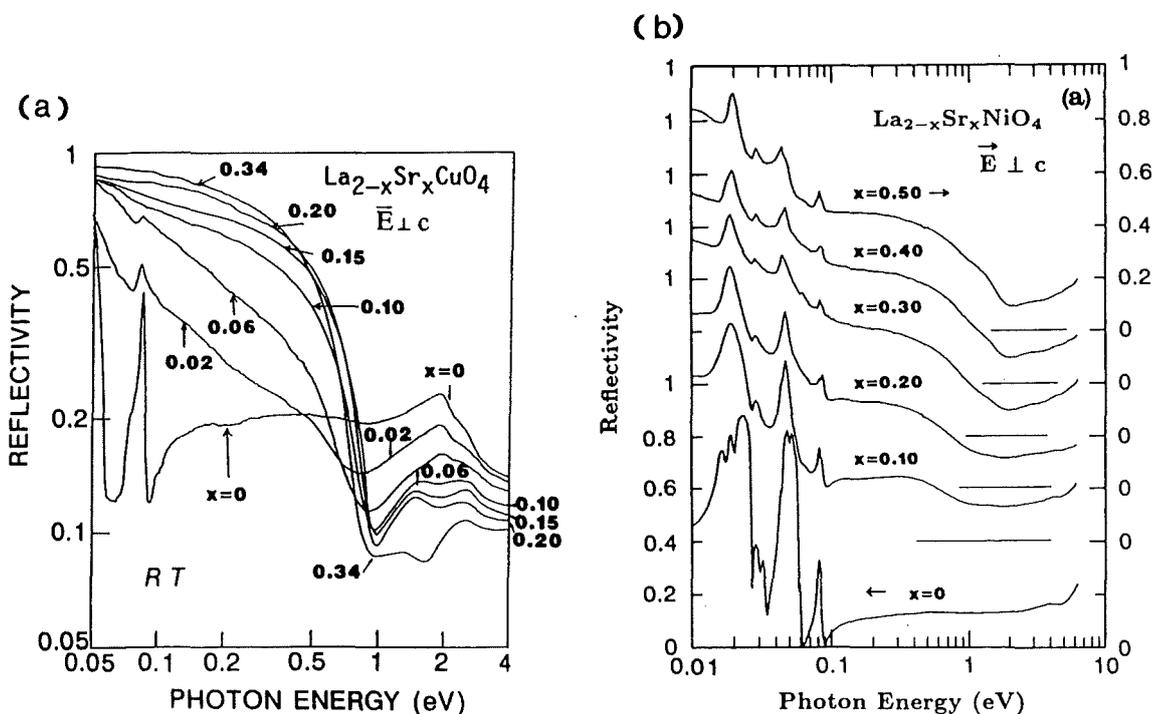
**Abb. 1.3.11:**  
Gitterparameter von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$   
als Funktion der Sauerstoff-  
Konzentration  $x$ .

#### 1.4 Optische Eigenschaften

Die bisher in der Literatur erschienenen Arbeiten über die optischen Eigenschaften von Kupratsupraleitern und den dazu verwandten späten Übergangsmetalloxiden ist äußerst umfangreich und soll der Übersichtlichkeit wegen exemplarisch am Beispiel der in

dieser Arbeit untersuchten Verbindungen  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  diskutiert werden.

Die in Abbildung 1.4.1 gezeigten Reflektivitätsmessungen wurden von Uchida et al.<sup>28</sup> bzw. Ido et al.<sup>29</sup> an einkristallinen Proben mit dem Polarisationsvektor des einfallenden Lichtes parallel zu den  $\text{CuO}_2$ - bzw.  $\text{NiO}_2$ -Ebenen durchgeführt. Diese Daten wurden jeweils einer Kramers-Kronig-Analyse unterzogen; die daraus resultierenden optischen Leitfähigkeiten für beide Systeme sind in Abb. 1.4.2 dargestellt. Es ist zu beachten, daß in diesen Experimenten die sogenannte kombinierte Zustandsdichte gemessen wird, die im wesentlichen einer (mit Übergangswahrscheinlichkeiten gewichteten) Faltung der besetzten mit der unbesetzten Zustandsdichte entspricht.

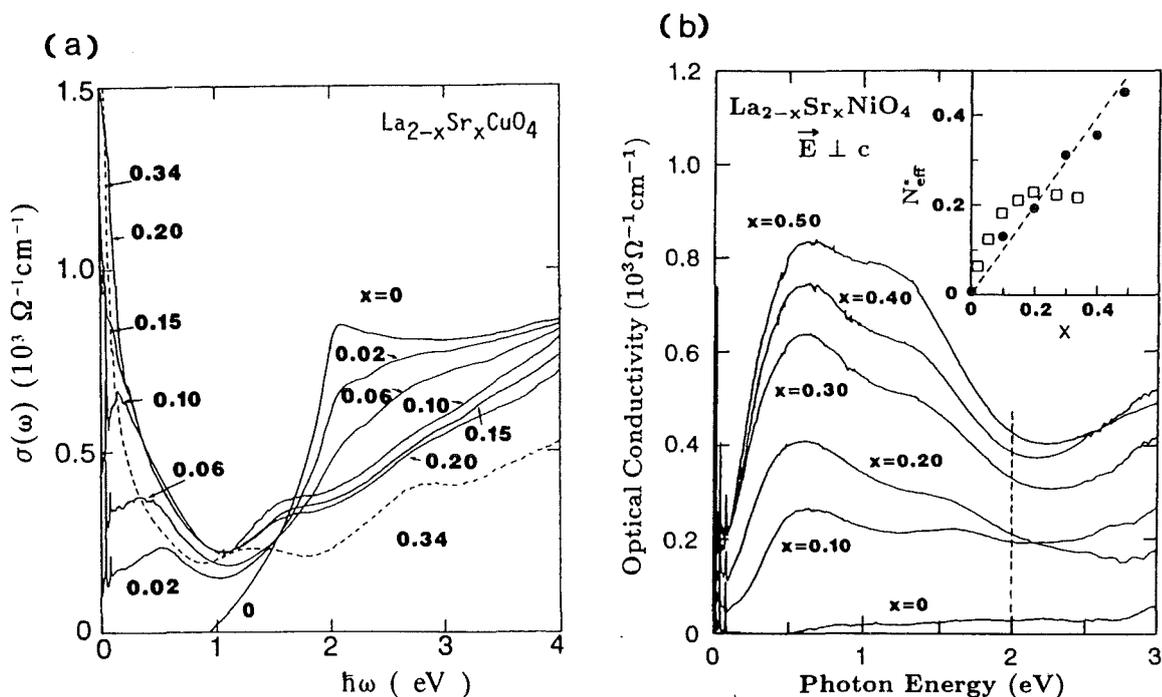


**Abb. 1.4.1:**

Reflektivität von (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  und (b)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  in Abhängigkeit der Dotierung bei Raumtemperatur mit Polarisation des einfallenden Lichtes parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen.<sup>28,29</sup>

Wir wollen uns zunächst dem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  zuwenden. Aus der optischen Leitfähigkeit (s. Abb. 1.4.2) ist klar zu ersehen, daß es sich bei den undotierten Proben um Isolatoren mit einer Energielücke von ca. 2 eV handelt. Mit zunehmender Dotierung verringert sich die Intensität dieser Anregung über die Energielücke hinweg und in der Reflektivität bildet sich eine Plasmakante bei ca. 0.9 eV. Weiterhin treten ein drudeartiger Anteil und zwei weitere Strukturen im Infraroten bei ca. 0.5 eV bzw. 1.5

eV auf, die sich mit wachsender Dotierung zu niedrigeren Energien hin verschieben. Es läßt sich leicht ersehen, daß dabei spektrales Gewicht aus dem Energiebereich oberhalb 1.5 eV in den Bereich der niederenergetischen Anregungen transferiert wird.



**Abb.1.4.2:**

Optische Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  von (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  und (b)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  als Funktion der Dotierung  $x$ . Diese Daten wurden durch eine Kramers-Kronig-Analyse der in Abb. 1.4.1 gezeigten Reflektivitätsspektren gewonnen.<sup>28,29</sup>

Konsequenzen daraus sind in Abbildung 1.4.3a zu ersehen. Dort ist die effektive freie Ladungsträgerdichte

$$N_{\text{eff}}^*(\omega) = \frac{2m_0V}{\pi e^2} \int_0^\omega \sigma(\omega') d\omega' \quad (1.4.1)$$

für  $\hbar\omega = 1.5$  eV dargestellt. Es zeigt sich, daß diese für  $0 < x < 0.25$  deutlich stärker als proportional zu  $x$  ansteigt, was im wesentlichen auf den oben genannten Transfer spektralen Gewichtes zurückzuführen ist. Hierauf soll später noch genauer eingegangen werden. Ab einer Sr-Konzentration von ca. 0.2 sättigt der Anstieg in der freien Ladungsträgerdichte. In dem Bereich schwacher bis mittlerer Dotierung läßt sich aus den gezeigten Daten auf die Koexistenz von lokalisierten und itineranten Zuständen nahe der Fermienergie schließen. Dies ändert sich für die überdotierten Systeme ( $x > 0.2$ ), wo sich aus dem Verschwinden der für  $x \leq 0.2$  noch vorhandenen Anregung über

die Energielücke bei ca. 2 eV ein vollständiger Zusammenbruch derselben schließen läßt. Der in diesem Dotierungsbereich am stärksten ausgeprägte Drudeanteil stimmt mit der in Abschnitt 1.3 angesprochenen, nunmehr fast isotropen metallischen Leitfähigkeit der überdotierten Proben überein.

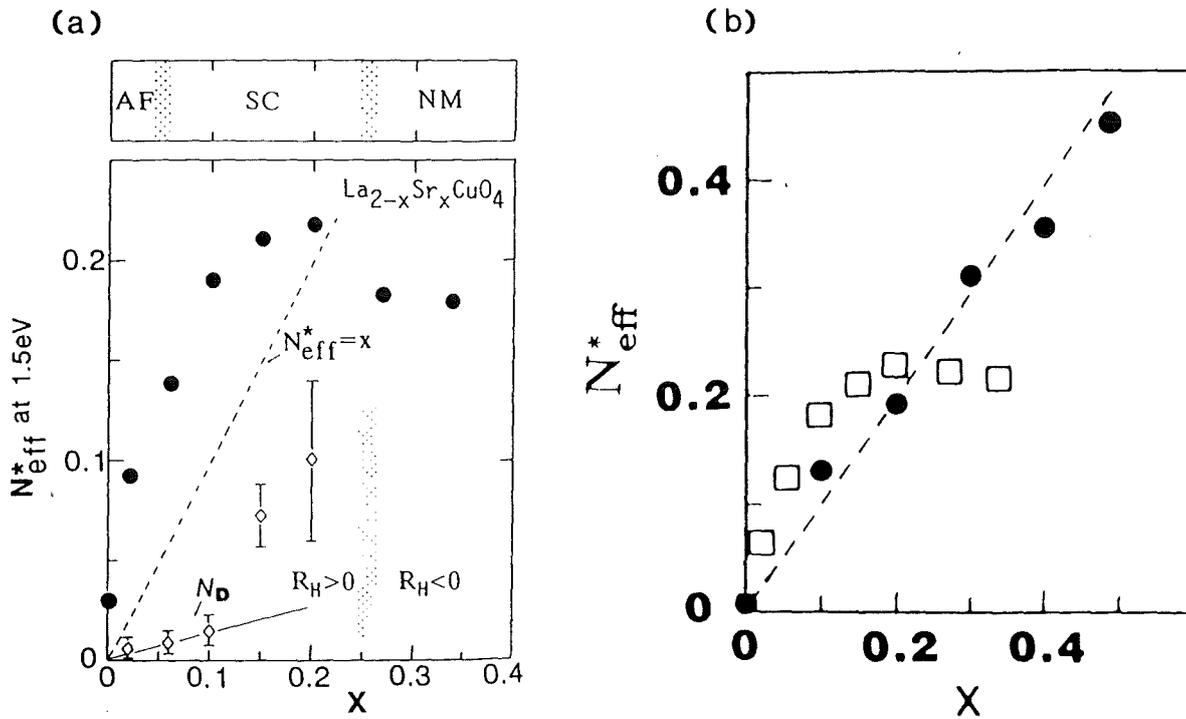


Abb. 1.4.3:

Effektive freie Ladungsträgerdichte  $N_{eff}^*(\omega)$  für (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  (Punkte,  $\hbar\omega = 1.5\text{ eV}$ ) und (b)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (Punkte,  $\hbar\omega = 2\text{ eV}$ ).<sup>28,29</sup> In (b) sind nochmals die Zahlenwerte von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  als Quadrate wiedergegeben.

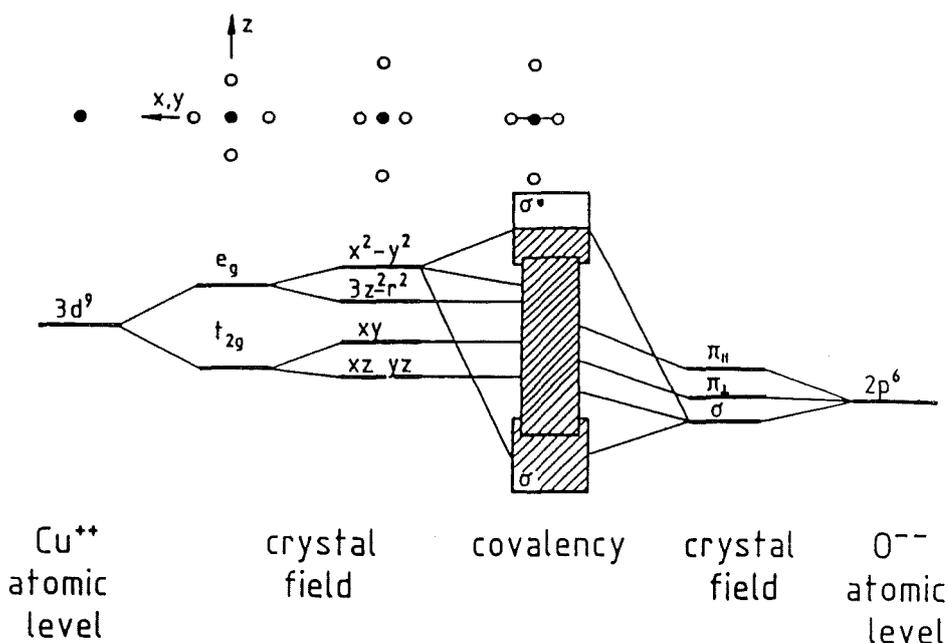
Ein davon deutlich verschiedenes Bild ergibt sich für die von der Dotierung hervorgerufenen Änderungen in den optischen Eigenschaften von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ . Im Falle des undotierten Systems liegt ein Isolator vor, dessen Energielücke mit ca. 4 eV doppelt so groß wie die des Kuprats ist, wie aus Referenz 29 zu ersehen. Im Gegensatz zum  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  lassen sich in der optischen Leitfähigkeit der dotierten Proben (s. Abb. 1.4.2b) bis zu einer Sr-Konzentration von 0.5 keine Anzeichen für einen Drude-Anteil feststellen, was mit deren isolierenden Charakter übereinstimmt. Hingegen treten im Infraroten ebenfalls zwei Anregungen bei 0.6 eV und 1.5 eV auf, die mit der Dotierung deutlich zunehmen und keinerlei Energieverschiebung zeigen. Berechnet man wiederum aus den optischen Leitfähigkeiten die effektive freie Ladungsträgerdichte  $N_{eff}^*(\omega)$  für  $\hbar\omega = 2\text{ eV}$ , so ergibt sich der in Abbildung 1.4.3b dargestellte Verlauf. Im Vergleich zum Kuprat fällt zunächst auf, daß bei der Nickel-Verbindung die freie Ladungsträgerdichte proportional zur Dotierung und somit

zunächst langsamer ansteigt und bis zu einer Sr-Konzentration von 0.5 keine Sättigung aufweist. Das unterschiedliche Verhalten von  $N_{eff}^*$  in Abhängigkeit von  $x$  wird im folgenden Aufschluß über die polaronischen Eigenschaften der dotierten Ladungsträger geben, die selbst wiederum die Ursache für die isolierende Eigenschaften von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  bis hin zu hohen Dotierungen ( $x \sim 0.8$ ) sind.

## 1.5. Modelle zur elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden

### 1.5.1 Qualitative Vorhersagen zur elektronischen Struktur

Hier sollen kurz die wesentlichen Elemente der elektronischen Struktur der  $\text{CuO}_2$ - bzw.  $\text{NiO}_2$ -Ebenen der späten Übergangsmetalloxide in der Nähe der Fermienergie besprochen werden. Die dazu benötigten Orbitale sind die 3d- (eventuell noch 4s- bzw. 4p-) Zustände der Übergangsmetallatome sowie die 2p-Zustände der Sauerstoffliganden. Beginnen wir auf der linken Seite von Abbildung 1.5.1.1.<sup>30</sup>

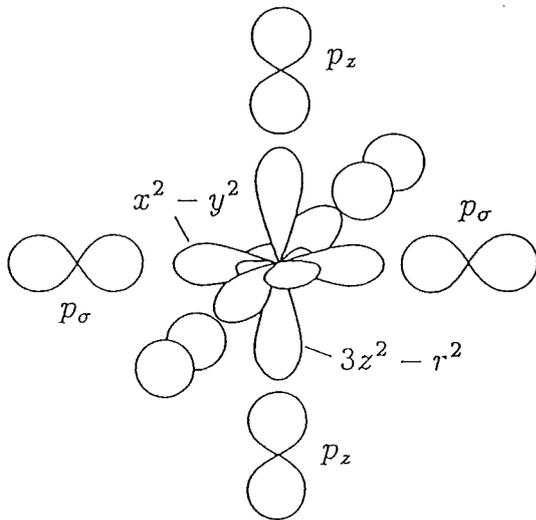


**Abb. 1.5.1.1:**

*Schematische Darstellung der Kristallfeldaufspaltung der Cu3d- und O2p-Zustände und der Einfluß ihrer Hybridisierung. Im Falle des NiO bzw. des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  wird das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion durch ein  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion ersetzt.<sup>30</sup>*

Dort sind die entarteten atomaren Cu(Ni)3d Niveaus dargestellt. Wird das Übergangsmetallatom in das Kristallfeld des unverzerrten Sauerstoffoktaeders mit kubischer  $\text{O}_h$ -Symmetrie eingebaut, so spalten die 3d Zustände in Orbitale mit  $e_g$ - bzw.

$t_{2g}$ -Symmetrie auf. Zu denen mit  $e_g$ -Symmetrie gehören die zweifach entarteten  $3d_{x^2-y^2}$ - und  $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale (s. Abb. 1.5.1.2), während zu den mit  $t_{2g}$ -Symmetrie die dreifach entarteten  $3d_{xy}$ -,  $3d_{xz}$ - und  $3d_{yz}$ -Orbitale gehören.



**Abb. 1.5.1.2:**

*Darstellung eines  $\text{Cu(Ni)O}_6$ -Oktaeders und der für die  $\sigma$ -Bindungen relevanten Orbitale.*

Beim  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  liegt nun eine tetragonale Jahn-Teller Verzerrung des  $\text{Cu(Ni)O}_6$ -Oktaeders vor, bei der die Bindungslängen zwischen Apex-Sauerstoffatomen und zentralem Übergangsmetallatom länger sind als die innerhalb der Ebenen. Dies führt zu einer Aufhebung der Entartung zwischen den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitalen und zu einer sogenannten tetragonalen Kristallfeldaufspaltung zwischen  $3d_{x^2-y^2}$ - und  $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen, bei der das letztere Orbital zu tieferen Energien hin verschoben wird. Diese Zustände hybridisieren nun mit den  $\text{O}2p$ -Orbitalen der Sauerstoffliganden mit entsprechender Symmetrie wobei u. a. ein halbgefülltes, antibindendes Band mit  $\text{O}2p_{x,y}$ - bzw.  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Charakter an der Fermienergie vorliegen sollte. Somit sollten bereits die undotierten Systeme in erster Näherung metallische Eigenschaften aufweisen. Wie nun jedoch hinreichend bekannt, liegen im Falle der undotierten Kuprate im Widerspruch zu dieser einfachen Darstellung im Einteilchenbild (d.h. ohne Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Korrelationen) Isolatoren vor.

### 1.5.2 Das Hubbard-Modell und seine Anwendung auf Übergangsmetalloxide

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Diskrepanzen zwischen theoretischen Vorhersagen und experimentellen Befunden bezüglich der makroskopischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide lassen sich zum Teil auf der Grundlage des

sogenannten Hubbard-Modells und dessen Abwandlungen erklären. Dies soll in diesem Abschnitt am Beispiel der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen diskutiert werden.

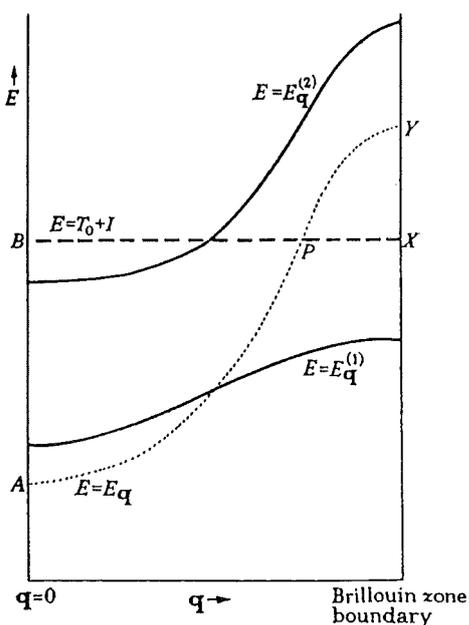
Der Einbezug starker Korrelationen in der Beschreibung der elektronischen Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen führt im Gegensatz zum vorherigen Abschnitt zu einer Situation mit lokalisierten Ladungsträgern, falls die Korrelationswechselwirkung  $U$  innerhalb des 3d-Orbitals eines Cu-Atoms dem interatomaren Hüpffparameter zwischen O2p- bzw. Cu3d-Orbitalen überwiegt. Dies kann auch folgendermaßen formuliert werden: die intraatomare Wechselwirkung  $U$  zwischen zwei Elektronen soll wesentlich größer sein als die ohne Berücksichtigung von Korrelationen ermittelte Bandbreite  $W$ :

$$U \gg W \quad (1.5.1.1)$$

Ein theoretisches Modell, das diesem Sachverhalt Rechnung trägt, wurde von Mott und Hubbard vorgeschlagen<sup>31,32,33,34</sup>. Es ist insofern stark vereinfacht, als daß dort ein aus lediglich einer Atomsorte aufgebautes Kristallgitter betrachtet wird. Die Grundzüge dieses Modells lassen sich jedoch daran bereits erläutern. Die Autoren gehen dabei von einem Kristallgitter von jeweils mit einem Elektron besetzter Gitterplätze aus (z. B. Cu-Atome mit  $3d^9$ -Konfiguration, d.h. einem Elektron bzw. Loch im  $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital; s. Abb. 1.5.1.1). Zwischen diesen sind Hüpffprozesse möglich, deren Wahrscheinlichkeit vom Überlappintegral  $t$  bestimmt wird. Ferner muß für die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes die Korrelationsenergie  $U$  aufgebracht werden. Der daraus sich ergebende Hamiltonoperator lautet

$$H = t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (d_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.5.2.2)$$

wobei lediglich über nächste Nachbarn  $\langle ij \rangle$  (mit  $i \neq j$ ) und deren Spin  $\sigma$  summiert wird. Hierbei sind  $d_{i\sigma}^+$  ( $d_{i\sigma}$ ) und  $p_{i\sigma}^+$  ( $p_{i\sigma}$ ) die Erzeuger (Vernichter) für Löcher an den jeweiligen Plätzen.



**Abb. 1.5.2.1:**  
Pseudo-Bandstruktur des ein-Band Hubbard-Modells unter Vernachlässigung (gepunktete Linie) bzw. Berücksichtigung (durchgezogene Linie) der Korrelationsenergie  $U$ .<sup>32</sup>

Die sich daraus ergebende Pseudo-Bandstruktur ist schematisch in Abbildung 1.5.2.1 dargestellt.

Für den unkorrelierten Fall mit  $U=0$  ergibt sich ein einzelnes Band mit der Breite  $W=8t$ . Liegt jedoch der stark korrelierte Fall mit  $U \gg W$  vor, so spaltet sich dieses Band in ein oberes und ein unteres Hubbardband auf, deren Schwerpunkte um die Coulombenergie  $U$  voneinander getrennt sind. Das untere Hubbardband ist dabei vollständig durch die einzelnen Elektronen auf den Gitterplätzen gefüllt, während das obere Hubbardband unbesetzt ist. Dieses wird dann im Fall einer Doppelbesetzung eines Gitterplatzes - z. B. durch einen interatomaren Hüpfprozeß oder durch n-Dotierung - gefüllt. Dabei ist zu beachten, daß es sich bei den eben besprochenen Bändern nicht um Zustandsdichten handelt, wie sie sich aus Bandstrukturrechnungen im Einteilchenbild ergeben, sondern um solche, die erst durch Anregungen des Systems (wie z. B. die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes im Falle des oberen Hubbardbandes) erzeugt werden. Dies führt bei Spektroskopie an den dotierten Systeme zu 'Anomalien', die bei der Erörterung der Meßergebnisse ausführlich diskutiert werden sollen.

Um nun ein realistisches Modell für die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen zu bekommen, müssen im Hamiltonoperator (1.5.2.2) nicht nur die planaren  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale, sondern auch die  $2p_{x,y}$ -Orbitale der Sauerstoffliganden berücksichtigt werden. Dies führt zu dem sogenannten Drei-Band-Hubbard- bzw. Emery-Modell, mit folgendem Hamiltonoperator:

$$H = \varepsilon_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \varepsilon_p \sum_{l\sigma} p_{l\sigma}^+ p_{l\sigma} + t_{pd} \sum_{\langle il \rangle, \sigma} (d_{i\sigma}^+ p_{l\sigma} + h.c.) + t_{pp} \sum_{\langle lm \rangle, \sigma} (p_{l\sigma} p_{m\sigma} + h.c.) + U_{dd} \sum_i n_{d_i\uparrow} n_{d_i\downarrow} + U_{pp} \sum_l n_{p_l\uparrow} n_{p_l\downarrow} + U_{pd} \sum_{\langle il \rangle, \sigma\sigma'} n_{d_i, \sigma} n_{p_l, \sigma'}$$

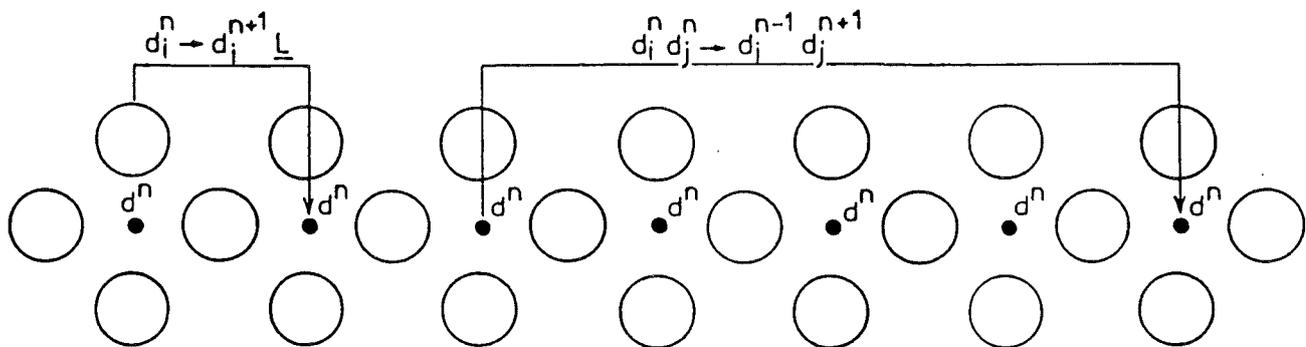
(1.5.2.3)

Hierbei sind  $d_{i\sigma}^+$  ( $d_{i\sigma}$ ) und  $p_{l\sigma}^+$  ( $p_{l\sigma}$ ) die Erzeuger (Vernichter) für Löcher in  $\text{Cu}3d$  bzw.  $\text{O}2p$  Orbitalen, während  $\varepsilon_d$  bzw.  $\varepsilon_p$  den atomaren Lochenergien auf den jeweiligen Atomen entsprechen. Die coulombschen Wechselwirkungsenergien zweier Löcher in einem  $\text{Cu}3d$  bzw.  $\text{O}2p$  Orbital werden durch  $U_{dd}$  bzw.  $U_{pp}$  berücksichtigt,  $U_{pd}$  stellt die entsprechende Wechselwirkung zwischen jeweils einem Loch in einem  $\text{O}2p$  und  $\text{Cu}3d$  Orbital dar. Werden die Terme mit  $t_{pp}$ ,  $U_{pp}$  und  $U_{pd}$  vernachlässigt, so erhält man den Hamiltonoperator des Zaanen-Sawatzky-Allen-Modells<sup>35</sup>. Dieses hat sich für die Beschreibung der Übergangsmetallverbindungen wie z. B. der Oxide und Halogenide als sehr erfolgreich erwiesen. Folgende elektronischen Anregungen (s. Abb. 1.5.2.2) sind von zentraler Bedeutung:

$$(i) d^n d^n \leftrightarrow d^{n-1} d^{n+1} \quad (1.5.2.4)$$

$$(ii) d^n p^m \leftrightarrow d^{n+1} p^{m-1}$$

Anregung (i) entspricht wiederum dem Hüpfen zwischen zwei Cu-Atomen, ist mit einer Anregungsenergie  $U_{dd}$  über die Hubbard-Energielücke verknüpft und ist uns bereits aus dem einfachen Hubbard-Modell bekannt. Anregung (ii) wird als Ladungstransfer-Anregung bezeichnet und ist mit einer Anregungsenergie  $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p$  verbunden. Beide Anregungen sind in Abbildung 1.5.2.2 wiedergegeben. Als weitere Parameter sind in dieser Betrachtungsweise die Bandbreiten  $w$  bzw.  $W$  der Hubbardbänder bzw. des O2p-Ligandenbandes von Bedeutung.



**Abb. 1.5.2.2:**

*Schematische Darstellung einer Ladungstransferanregung zwischen einem O- und einem Cu-Atom bzw. einer Anregung über die Hubbard-Energielücke zwischen zwei Cu-Plätzen.<sup>37</sup>*

Durch entsprechende Wahl der vier letztgenannten Parameter treten nun im wesentlichen vier Situationen auf:

(a) Mott-Hubbard-Isolatoren

$$U_{dd} < \Delta \text{ und } U_{dd} > W+w$$

(b) Ladungstransfer-Isolatoren

$$U_{dd} > \Delta \text{ und } \Delta > W+w$$

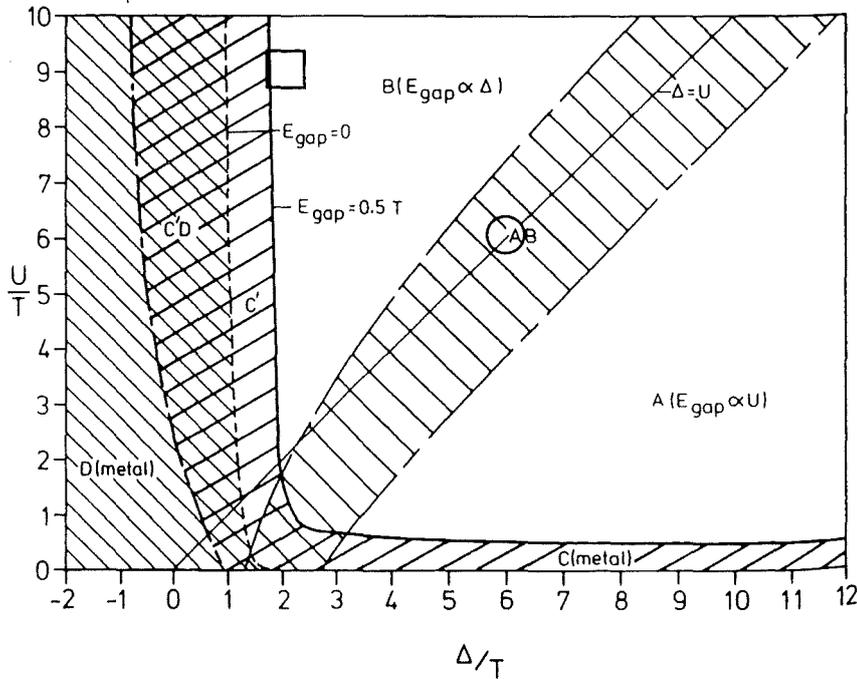
(c) d-Band-Metalle

$$U_{dd} < \Delta \text{ und } U_{dd} < W+w$$

(e) gemischtvalente Metalle

$$U_{dd} > \Delta \text{ und } \Delta < W+w$$

Diese Klassifizierung wird durch das sogenannte Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA)-Diagramm in Abbildung 1.5.2.3 wiedergegeben.



**Abb. 1.5.2.3:**

Das zur Klassifizierung von Übergangsmetallverbindungen verwendete Zaanen-Sawatzky-Allen Diagramm.<sup>35</sup> Die den Kupraten bzw. oxidischen Nickelverbindungen entsprechenden Bereiche sind durch ein Quadrat bzw. einen Kreis hervorgehoben.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen mit den  $\text{CuO}_2$ - bzw.  $\text{NiO}_2$ -Ebenen als wesentlichem Strukturmerkmal werden dabei mit den folgenden effektiven Parametersätzen beschrieben<sup>36,94</sup>:

Ebenen	$U_{dd}$ [eV]	$\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$ [eV]	$t_{pd}$ [eV]	$t_{pp}$ [eV]
$\text{CuO}_2$	8.8	3.5	1.3	0.65
$\text{NiO}_2$	6.7	6.2	1.3	0.5

Die den Kupfer- bzw. Nickeloxiden entsprechende Bereiche sind in Abb. 1.5.2.3 hervorgehoben. Daraus folgt, daß die Kuprate eindeutig der Klasse der Ladungstransfer-Isolatoren zuzuordnen sind, während die Nickeloxide bereits auf der Schwelle zwischen Ladungstransfer- und Mott-Hubbard-Isolatoren angesiedelt sind. Die Ergebnisse aus Clusterrechnungen<sup>35,37</sup> sagen beim Übergang von den späten Übergangsmetalloxiden (wie z. B.  $\text{CuO}_2$ ) zu den frühen (wie z. B.  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) ein systematisches Ansteigen der Ladungstransferenergie  $\Delta$  und ein Absinken der coulombschen Wechselwirkungsenergie  $U_{dd}$  am Metallatom voraus. Somit ist innerhalb dieser Reihe ein kontinuierlicher Übergang von Ladungstransfer- hin zu Mott-Hubbard-Isolatoren zu erwarten. Dies ist für die klassischen Übergangsmetalloxide zwischen  $\text{CuO}_2$  und  $\text{CoO}_2$  bereits experimentell abgesichert, bei den früheren Oxiden sind die experimentellen Ergebnisse jedoch noch widersprüchlich<sup>38</sup>.

Das ZSA-Modell gibt also eine realistische Beschreibung für die elektronischen Eigenschaften der undotierten Übergangsmetalloxide. Die Voraussagen dieses Modells im Falle der dotierten Systeme werden unter anderem in Abschnitt 1.5.4 besprochen.

### **1.5.3 Bandstrukturrechnungen in der lokalen-Dichte-Näherung und deren Verbesserungen**

In der Literatur findet man eine große Anzahl von Arbeiten über Anwendungen von Bandstrukturrechnungen auf der Grundlage des Dichtefunktionalformalismus (LDA), die ein breites Spektrum von Phänomenen in einer Vielzahl von Materialien erfolgreich behandeln<sup>39-42</sup>.

Jedoch ist festzustellen, daß die Anzahl der Verbindungen welche die LDA-Rechnungen nicht korrekt zu beschreiben vermögen ebenfalls rapide anwächst. Dazu gehören Substanzen mit hochinteressanten physikalischen Eigenschaften wie z. B. die hier behandelten Hochtemperatursupraleiter. Obwohl einige der experimentellen Befunde im Falle der Kuprate wie z. B. Gitterdynamik, Kompressibilität und Kristallstabilität korrekt durch konventionelle LDA-Rechnungen vorhergesagt werden, sind diese nicht in der Lage, den antiferromagnetischen und isolierenden Grundzustand dieser Systeme wiederzugeben. Dies gilt nicht nur für strukturell komplizierte Verbindungen wie die supraleitenden Kuprate, sondern auch für die klassischen, einfachen Übergangsmetalloxide wie  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{NiO}$ .

In den konventionellen LDA-Rechnungen wird die nichtlokale Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen durch eine lokale Näherung ersetzt. Es wird dabei die Elektronendichte selbstkonsistent so berechnet, daß sie im elektrostatischen Feld der positiv geladenen Ionenrümpfe und ihrer eigenen Ladungsverteilung unter

Berücksichtigung der gemittelten Austauschwechselwirkung den energetisch tiefsten, stabilen Zustand erreicht. Elektron-Elektron Korrelationen werden nur als ein Funktional der mittleren Ladungsdichten berücksichtigt, was in stark korrelierten Systemen wie den Übergangsmetalloxiden zu den oben genannten Mängeln führt.

In den letzten Jahren sind nun im wesentlichen zwei Methoden auf der Basis der lokalen-Dichte-Näherung entwickelt worden, die nun in der Lage sind, die Eigenschaften der undotierten Übergangsmetalloxide besser zu beschreiben. Nämlich der sogenannte SIC-Ansatz (Self-Interaction Correction) und ferner die LDA+U-Methode. Der SIC-Ansatz kompensiert die Wechselwirkung einer Ladungsdichte mit dem von ihr selbst erzeugten Feld. Somit behebt der SIC-Ansatz nicht das primäre Problem - nämlich die Korrelationen korrekt in den Rechnungen zu berücksichtigen - sondern korrigiert lediglich einen Fehler in den Standard-LDA-Rechnungen. Trotzdem wurden für MnO, FeO, CoO, NiO, CuO und undotiertes  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  Werte für Energielücke und magnetisches Moment der Übergangsmetallatome ermittelt,<sup>43,44</sup> die zumindest qualitativ mit den Messungen übereinstimmen.

In den LDA+U Bandstrukturen wird versucht, die Korrelationen in adäquater Weise in den Rechnungen zu berücksichtigen<sup>45,46</sup> (s. hierzu auch Abschn. 4.1). Die daraus resultierenden Änderungen in der Bandstruktur sollen hier kurz am Beispiel des undotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  diskutiert werden.

In Abbildung 1.5.3.1a ist die entsprechende Bandstruktur aus konventionellen LDA-Rechnungen, in Abb. 1.5.3.1b diejenige aus LDA+U-Rechnungen wiedergegeben<sup>47</sup>. Die entsprechenden atomprojizierten Zustandsdichten sind für Cu in Abb. 1.5.3.2, für O in Abb. 1.5.3.3 gezeigt. Beim Übergang von LDA zu LDA+U spalten sich aus dem antibindenden Valenzband mit O2p- und Cu3d-Charakter zwei schmale Bänder mit überwiegend Cu3d-Charakter ab, von denen das eine 7 eV unterhalb, das andere 2 eV oberhalb der Fermienergie liegt. Diese werden im allgemeinen als unteres bzw. oberes Hubbardband bezeichnet. Das verbleibende Valenzband mit überwiegend O2p-Charakter ist durch eine Energielücke von ca. 1.65 eV vom oberen Hubbardband getrennt. Interessant ist weiterhin die aus dem planaren Cu3d-Anteil mit  $3d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie in Abbildung 1.5.3.2b ersichtliche unterschiedliche Spinpolarisation des oberen bzw. unteren Hubbardbandes. Dies weist darauf hin, daß es sich bei diesen beiden Bändern um Spinbänder handelt, die jeweils nur mit Spin-up- bzw. Spin-down-Elektronen besetzt werden können.

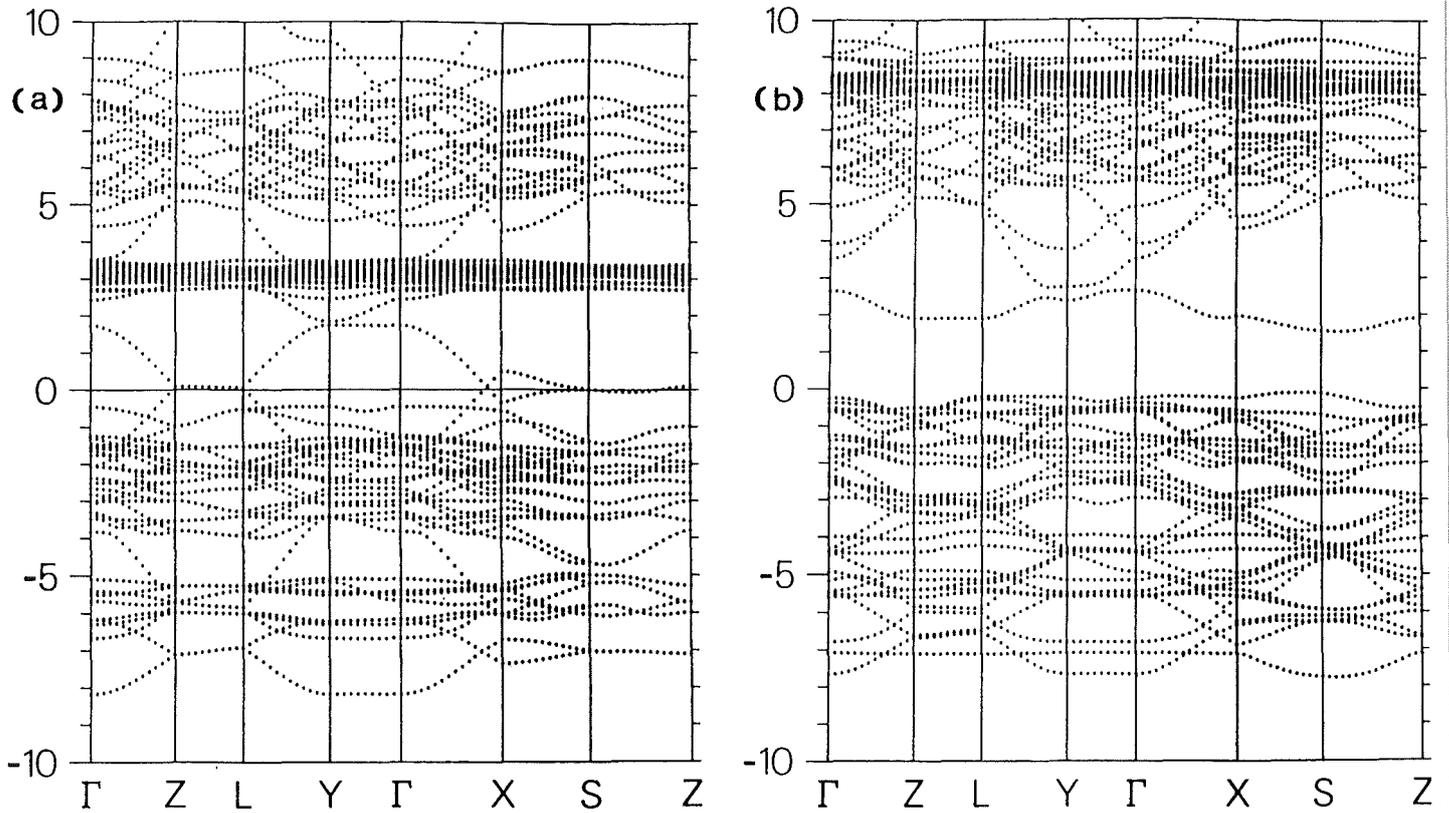


Abb. 1.5.3.1:

Bandstruktur von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  aus (a) Standard-LDA- und (b) LDA+U-Rechnungen.<sup>47</sup>

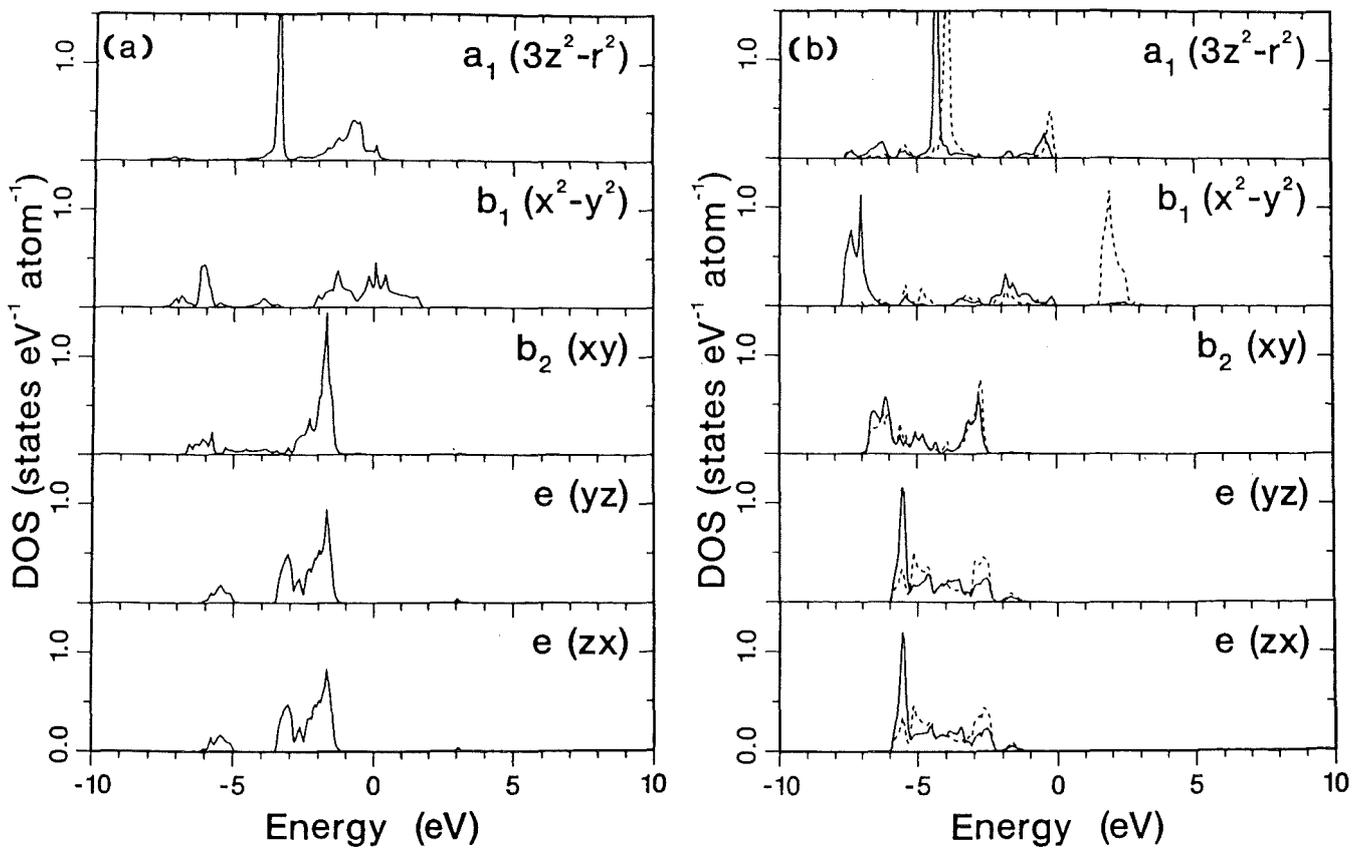
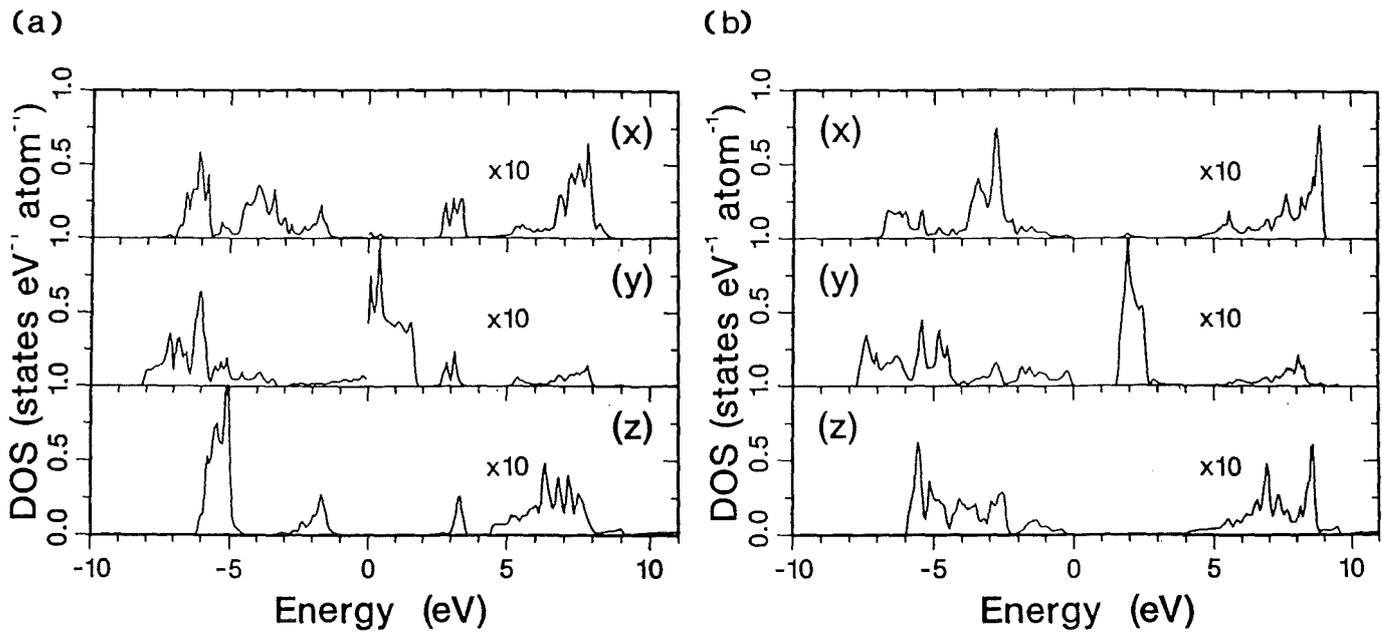


Abb. 1.5.3.2:

Symmetrieprojierte Cu3d-Zustandsdichten des  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  aus (a) standard-LDA und (b) LDA+U Bandstrukturrechnungen.<sup>47</sup> Durchgezogene bzw. gestrichelte Linien in (b) geben Zustandsdichten für Spin-up- bzw. Spin-down-Elektronen wieder.



**Abb. 1.5.3.3:**

*Symmetrieprojierte O2p-Zustandsdichten der Sauerstoffe in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen von La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> aus (a) Standard-LDA- und (b) LDA+U-Bandstrukturrechnungen.<sup>47</sup>*

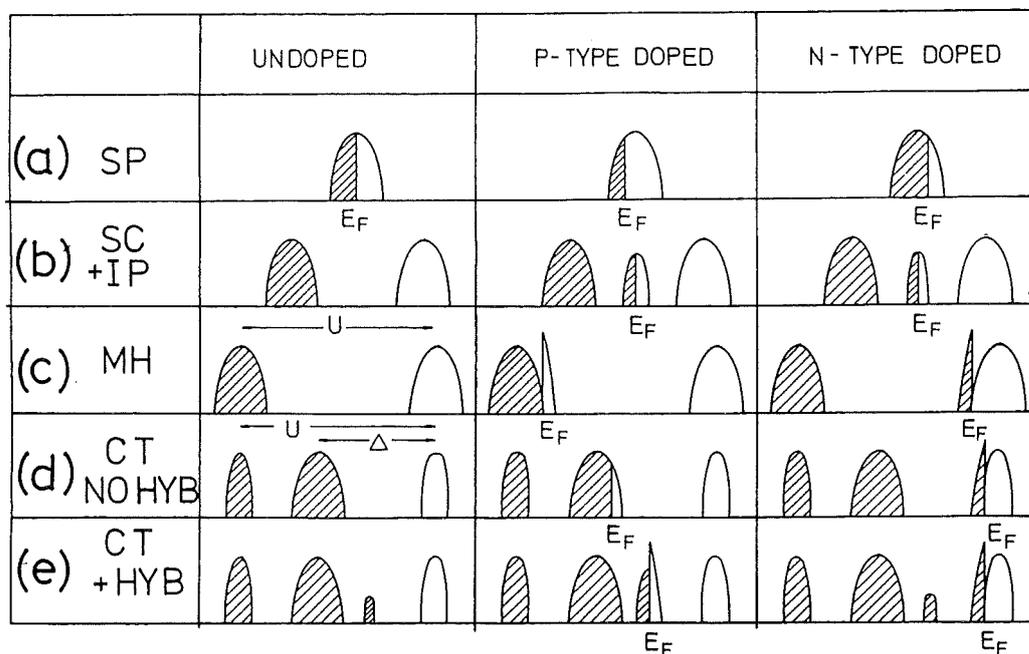
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß aufgrund der Weiterentwicklungen der letzten Jahre Bandstrukturrechnungen in der Lage sind, für die undotierten Systeme quantitative Aussagen zu machen. Ob dies für die dotierten bzw. metallischen Systeme ebenfalls der Fall sein wird, ist bislang noch nicht sichergestellt.

#### 1.5.4 Elektronische Struktur der dotierten Systeme

In Abbildung 1.5.4.1a-e sind verschiedene Szenarien für die Änderungen in den Photoemissions- und inversen Photoemissionsspektren in Abhängigkeit der p- bzw. n-Dotierung unter Zugrundelegung unterschiedlicher Modelle wiedergegeben.<sup>48</sup> Zeile (a) zeigt nochmals die zu erwartenden Änderungen im Rahmen der LDA-Bandstrukturrechnungen (d.h. im Einteilchenbild). In diesem Bild wird bei p- (n-) Dotierung das Fermi-Niveau zu niedrigeren (höheren) Energien verschoben, solange das Störpotential der Dotierungsatome (Sr bzw. Ce) in den Ebenen zwischen den CuO<sub>2</sub>-Ebenen nicht zu stark ist.

Abbildung 1.5.4.1(b) zeigt das konventionelle Halbleitermodell bei Dotierung unter Berücksichtigung eines starken Störpotentials durch die Dotierungsatome. Durch p- bzw. n-Dotierung bilden sich Akzeptor- bzw. Donatorniveaus, die aufgrund der Störpotentiale der Dotierungsatome innerhalb der Energielücke angesiedelt sind. Dieses Modell wird von Ergebnissen aus Photoemissionsmessungen unterstützt, die

aus den gemessenen Daten ein 'Pinnen' des Fermi-Niveaus in der Mitte der Energielücke bei p- bzw. n-Dotierung ableiten.



**Abb. 1.5.4.1:**

*Modelle für die Änderungen in der elektronischen Struktur der Kuprate bei p- bzw. n-Dotierung.<sup>48</sup> SP: Einteilchenbild; SC+IP: Halbleiter inkl. Störpotential der Dotierungsatome; MH: Mott-Hubbard Isolator; CT/NO HYB: Ladungstransfer-Isolator ohne Cu3d/O2p-Hybridisierung; CT+HYB: Ladungstransfer-Isolator einschließlich Cu3d/O2p-Hybridisierung.*

Ein Möglichkeit zur Erklärung der isolierenden Eigenschaften der CuO<sub>2</sub>-Ebenen ist das in Abschnitt 1.5.2 eingeführte Mott-Hubbard Modell (Abb. 1.5.4.1c). Wie dort bereits erwähnt, bilden sich aufgrund der starken coulombschen Wechselwirkungsenergie auf den Cu-Plätzen ein oberes und ein unteres Hubbardband. In einem ionischen Bild befindet auf jedem Cu-Platz ein intrinsisches Loch in der Cu3d-Schale, entsprechend einer Cu3d<sup>9</sup> Konfiguration. Dabei ist wiederum zu beachten, daß es sich bei den Hubbardbändern nicht um Zustandsdichten handelt, wie sie sich aus Bandstrukturrechnungen im Einteilchenbild ergeben, sondern um solche, die erst durch Anregungen des Systems (wie z. B. die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes im Falle des oberen Hubbardbandes) auftreten. Wird ein extrinsisches Loch durch p-Dotierung oder durch Photoemission erzeugt, so muß dafür zusätzlich zur Bindungsenergie eines Cu3d-Elektrons noch die Coulombsche Wechselwirkungsenergie  $U_{dd}$  zweier Löcher in einem Cu3d-Orbital in der Größenordnung von 8-10 eV aufgebracht werden. Darin

liegt der Grund für die Entstehung des unteren Hubbardbandes. Die Größe von  $U_{dd}$  wird dabei durch Röntgen-Photoemissionsmessungen (XPS)<sup>49</sup> bzw. durch Bandstrukturrechnungen<sup>50-52</sup> bestimmt. Durch n-Dotierung wird die 3d-Schale einiger Cu-Plätze vollständig gefüllt und erlangt damit eine  $3d^{10}$ -Konfiguration; um an diesen Plätzen nun ein Loch zu erzeugen, wird nun die Korrelationsenergie  $U_{dd}$  nicht mehr benötigt. Daher entspricht die Bindungsenergie dieser Zustände der des oberen Hubbardbandes, und demzufolge erscheint das diesen Zuständen entsprechende besetzte spektrale Gewicht an der Unterkante des oberen Hubbardbandes. Analog hierzu taucht bei p-Dotierung unbesetztes spektrales Gewicht an der Oberkante des unteren Hubbardbandes auf. Somit verschiebt sich beim Übergang von n- zu p-Dotierung die Lage des Fermi-Niveaus vom oberen zum unteren Ende der Energielücke. Dabei steigt die Intensität dieses spektralen Gewichts an der Unterkante des oberen bzw. an der Oberkante des unteren Hubbardbandes mit der doppelten Konzentration  $x$  der jeweiligen Dotierungsatome an. Ein Beispiel hierzu: bei n-Dotierung wird das bei der Photoemission auftretende spektrale Gewicht an der Unterkante des oberen Hubbardbandes zum einen durch das Auffüllen eines Zustandes in diesem Band verursacht (proportional zur Dotierung  $x$ ), zum anderen aber auch durch Verlagerung des vor der Dotierung einfach besetzten Zustandes aus dem unteren in das obere Hubbardband. Daher ist *auch beim unteren Hubbardband* bei n-Dotierung ein Verlust spektralen Gewichts proportional zur Dotierung  $x$  gegeben. Diese einfachen Überlegungen zeigen bereits, daß zwischen dem oberen und dem unteren Hubbardband ein Transfer spektralen Gewichts stattfindet. Dieses Verhalten bei Dotierung unterscheidet einen Mott-Hubbard-Isolator in grundlegender Weise von einem konventionellen Halbleiter (d.h. mit vernachlässigbar kleinen Elektron-Elektron-Korrelationen), bei dem z. B. im Falle der n-Dotierung das spektrale Gewicht des Valenzbandes unverändert bleibt. Eine genaue theoretische Studie des eben geschilderten Sachverhalts wurden im Rahmen von Clusterrechnungen durchgeführt<sup>53,54</sup>.

Wie bereits in Abschnitt 1.5.2 erwähnt, konnte bereits vor der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter anhand des Ladungstransfer-Isolator-Modells erklärt werden, warum die Energielücke der späten Übergangsmetalloxide wesentlich kleiner ausfällt als im Rahmen des Mott-Hubbard-Modells vorhergesagt<sup>55,56</sup>. Dies führt zu dem in Abbildung 1.5.4.1d dargestellten Schema für die elektronische Struktur, welche aus einem erweiterten Drei-Band Hubbard-Modell unter Einbezug der planaren  $Cu3d_{x^2-y^2}$ - und  $O2p_{x,y}$ -Orbitale abgeleitet werden kann. Vernachlässigt man die Hybridisierung zwischen den eben genannten Orbitalen so verschiebt sich das Fermi-niveau bei p-Dotierung in das Valenzband, das in diesem Fall reinen  $O2p$ -Charakter hat. Da in diesem Band Elektron-Elektron-Korrelationen nicht von

Bedeutung sind, steigt die Anzahl der dotierten Löcher analog dem Einteichenbild (Abb. 1.5.4.1a) oder dem eines klassischen Halbleiters (Abb. 1.5.4.1b) proportional zur Dotierung  $x$  an. Im Gegensatz hierzu ähnelt das Verhalten bei n-Dotierung dem des Mott-Hubbard-Modells, da auch hier das besetzte spektrale Gewicht an der Unterkante des (mit Elektron-Elektron-Korrelationen behafteten) oberen Hubbardbandes mit der zweifachen Dotierungskonzentration ansteigt. Daraus wird klar, daß beim Ladungstransfer-Isolator Modell eine grundlegende Asymmetrie zwischen p- und n-Dotierung besteht. Ferner sei darauf hingewiesen, daß in diesem Modell bei p-Dotierung kein Transfer spektralen Gewichts zwischen dem oberen Hubbardband und den dotierungsinduzierten unbesetzten Zuständen im Valenzband stattfindet.

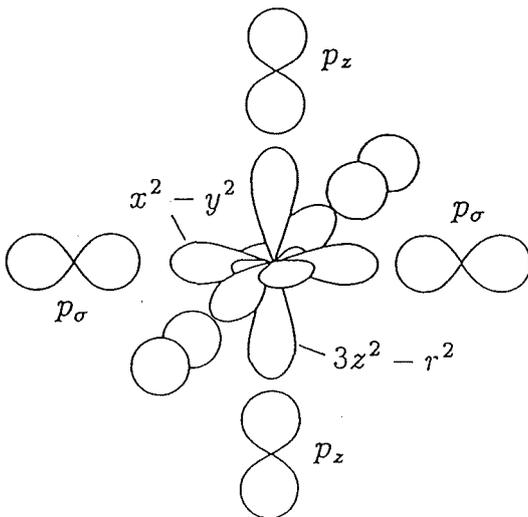
Die Situation ändert sich in drastischer Weise wenn eine Hybridisierung zwischen O2p- und Cu3d-Orbitalen mit einbezogen wird wie in Abbildung 1.5.4.1e gezeigt. Mit wachsendem Überlappintegral  $t_{pd}$  zwischen Cu3d $_{x^2-y^2}$ - und O2p $_{x,y}$ -Orbitalen werden in zunehmenden Maße dem O2p-Valenzband Cu3d-Anteile beigemischt, während entsprechend dem oberen Hubbardband O2p-Zustände beigemischt werden. Bei p-Dotierung wächst das unbesetzte spektrale Gewicht an der Oberkante des Valenzbandes proportional zu  $\alpha x$  an, wobei  $\alpha$  von einem Wert von 1 für  $t_{pd}=0$  eV bis zu  $\alpha \approx 2$  für  $t_{pd} = 2$  eV anwächst<sup>53,54,57</sup>. Die in Ref. 54 durchgeführten Rechnungen zeigen, daß bei der Wahl eines für die CuO<sub>2</sub>-Ebenen realistischen Wertes für  $t_{pd}$  von 1.5 eV der überwiegende Teil des vom oberen Hubbardband transferierten spektralen Gewichtes Cu3d-Charakter hat. Bei n-Dotierung hat das an der Unterkante des oberen Hubbardbandes entstehende besetzte spektrale Gewicht weiterhin überwiegend Cu3d-Charakter.

Zur vollständigen Beschreibung der CuO<sub>2</sub>-Ebenen kann noch eine magnetische Wechselwirkung zwischen dem intrinsischen Loch am Cu-Atom und dem dotierten Loch mit überwiegend O2p-Charakter hinzugezogen werden. Diese führt zu Triplett- bzw. Singulett-Zuständen, die aufgrund der Austauschwechselwirkung energetisch voneinander getrennt sind. Die Endzustände niedrigster Energie, welche dann durch einen Photoemissionsprozeß (d.h. durch Erzeugung eines Lochs) erreicht werden, entsprechen den sogenannten Zhang-Rice-Singulett<sup>58</sup>, die aufgrund der obengenannten magnetischen Wechselwirkung vom Valenzband hinweg zu höheren Energien abgespalten sind. Dies gilt nicht nur für die dotierte, sondern auch für die undotierte CuO<sub>2</sub>-Ebene, da durch den Photoemissionsprozeß am O-Atom ebenfalls ein Loch erzeugt wird, das wiederum mit dem intrinsischen Loch am Cu-Atom wechselwirkt.

Das durch p-Dotierung entstehende spektrale Gewicht wurde bereits von verschiedenen theoretischen Modellen auf der Grundlage des Drei-Band-Hubbard-Modells vorhergesagt. Dazu gehören Clusterrechnungen<sup>53,54,59-60,61</sup> sowie auf der

sogenannten Kumulantenmethode beruhende Verfahren. In Bezug auf die Resultate aus diesen Rechnungen ergibt sich ein einheitliches Bild: bei p- bzw. n-Dotierung verschiebt sich das Fermi-niveau in das Singulett-Band oberhalb des Valenzbandes bzw. an die Unterkante des oberen Hubbardbandes.

Bei den bisherigen Überlegungen wurde stets davon ausgegangen, daß die niederenergetischen Eigenschaften der Kuprate im Rahmen eines Drei-Band-Hubbard-Modells beschrieben werden können, in dem nur drei Arten von Orbitalen innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen berücksichtigt werden. Dies sind, wie bereits erwähnt, das  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Orbital und die aufgrund von  $\sigma$ -Bindungen damit hybridisierten  $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitale. Zur Zeit besteht noch eine Kontroverse darüber, ob zur vollständigen Beschreibung der Transporteigenschaften und der Supraleitung in den Kupraten die nichtplanaren Orbitale von Bedeutung sind. Zu diesen gehören das  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbital, die  $2p_z$ -Orbitale der Apex-Sauerstoffatome oberhalb und unterhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen sowie die planaren  $\text{O}2p_{x,y,z}$ -Orbitale, die über  $\pi$ -Bindungen mit dem zentralen Cu-Atom verknüpft sind (s. Abb. 1.5.4.2).



**Abb. 1.5.4.2:**  
Darstellung eines  $\text{Cu(Ni)O}_6$ -Oktaeders  
und der für die  $\sigma$ -Bindungen  
relevanten Orbitale

Ob der Einfluß dieser Orbitale sich insbesondere auf die supraleitenden Eigenschaften förderlich auswirkt, ist ebenfalls noch umstritten. Zunächst seien Beiträge genannt, welche sich in Bezug auf die Supraleitung förderlich auswirken sollten. Arbeiten von Müller et al.<sup>62</sup> sagen eine Erhöhung von  $T_c$  aufgrund von Bewegungen des Apex-Sauerstoffs in einem anharmonischen Potential voraus. Ein auf intraatomaren  $d-d$  Anregungen beruhendes Modell für den Paarungsmechanismus zwischen den  $\text{O}2p$ -artigen dotierten Ladungsträgern wurde von Weber<sup>63</sup> bzw. Cox et al.<sup>64</sup> vorgeschlagen. In dem Modell von Kamimura und Eto<sup>65</sup> sind die beweglichen Ladungsträger im Falle der p-dotierten Kuprate in Hybridorbitalen angesiedelt, die aus  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ - und Apex-

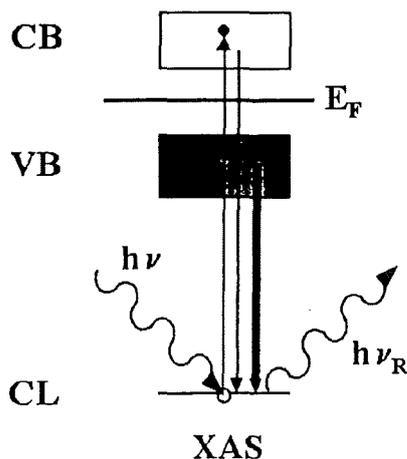
O<sub>2</sub>p<sub>z</sub>-Orbitalen zusammengesetzt sind (s. Absch. 1.1). Im supraleitenden Zustand wird die Paarung dieser beweglichen Ladungsträger durch die Wechselwirkung mit lokalisierten Cu3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-O<sub>2</sub>p<sub>x,y</sub>-Zuständen hervorgerufen. Die Stabilität von Polaronen im La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>x</sub> und La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub> wurde auf der Grundlage von LDA+U-Rechnungen von Anisimov et al. untersucht<sup>66</sup>. Die dabei betrachteten zwei Typen von polaronischen Gitterverzerrungen sind zum einen das sogenannte 'breathing'-Polaron, bei dem sich die vier Sauerstoffliganden in dem p-dotierten Cu(Ni)O<sub>6</sub>-Cluster auf das zentrale Cu(Ni)-Atom hin bewegen, zum anderen das 'Anti-Jahn-Teller'-Polaron, in dem die in Abschnitt 1.5.1 besprochene Jahn-Teller-Verzerrung des Cu(Ni)O<sub>6</sub>-Oktaeders durch eine Verkürzung der Cu(Ni)-Apex-O Bindungslängen zum Teil wieder aufgehoben wird. Falls diese Verzerrung im Kuprat stabil sein sollte, erwarten die Autoren dotierte Ladungsträger mit jeweils zur Hälfte Cu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>- bzw. O<sub>2</sub>p<sub>z</sub>-Charakter und einem Gesamtspin von S=1.

Im Gegensatz hierzu gibt es ebenfalls Modelle, die eine Unterdrückung der supraleitenden Eigenschaften aufgrund des Einflusses der nichtplanaren Orbitale vorhersagen. Zum Beispiel fanden Ohta et al.<sup>67</sup> eine Korrelation zwischen der Aufspaltung von planaren O<sub>2</sub>p<sub>x,y</sub>- bzw. nichtplanaren O<sub>2</sub>p<sub>z</sub>-Niveaus und T<sub>c</sub>. Die Autoren folgern aus ihren Untersuchungen, daß in den p-dotierten Hochtemperatursupraleitern die Stabilität des lokalisierten Zhang-Rice-Singulets und damit T<sub>c</sub> vermutlich von der eben erwähnten O<sub>2</sub>p<sub>x,y</sub>/O<sub>2</sub>p<sub>z</sub>-Aufspaltung kontrolliert wird. Ähnlich lauten die Folgerungen von Di Castro und Mitarbeitern<sup>68,69</sup> aus der Analyse eines Fünf-Band-Hubbard-Modells (d.h. inklusive Cu3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-, Cu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>-, O<sub>2</sub>p<sub>x,y</sub>- und Apex-O<sub>2</sub>p<sub>z</sub>-Orbitalen). Die höchsten T<sub>c</sub>-Werte sollen dabei in Verbindungen erreicht werden, in denen die Wechselwirkung zwischen den CuO<sub>2</sub>-Ebenen und den Apex-Sauerstoffatomen am schwächsten ist.

## 2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

### 2.1 Rumpfanregungen an Einkristallen

Unter einer Rumpfanregung versteht man im allgemeinen den Übergang eines Elektrons aus einem Rumpfniveau in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie. Diese Anregung kann entweder durch hochenergetische Elektronen oder durch Röntgenstrahlung wie im Falle der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) oder der Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) erfolgen. Dies ist in Abb. 2.1.1 schematisch dargestellt. Der dabei gemessene Absorptionskoeffizient ist in erster Näherung aus einer Faltung zwischen der Zustandsdichte des Rumpfniveaus und der unbesetzten Zustandsdichte gegeben. Da sich nun die Zustandsdichte eines atomaren Rumpfniveaus sich als Deltafunktion in der Energie gut nähern läßt, gibt die Faltung direkt die unbesetzte Zustandsdichte wieder. Dies ist z.B. bei der optischen Spektroskopie nicht der Fall, wo man durch diesen Faltungsprozeß die sogenannte kombinierte Zustandsdichte aus Valenz- und Leitungsband erhält. Weitere wichtige Vorteile der Hochenergiespektroskopie folgen aus der Tatsache, daß die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion der Rumpforbitale sehr klein ist (typischerweise  $\ll 0.5 \text{ \AA}$ ), und daß ferner Dipolauswahlregeln gelten. Der Anregungsprozeß hat somit stark lokalen Charakter, und daher gibt z. B. ein O1s-Spektrum den Anteil der unbesetzten lokalen Zustandsdichte mit O2p-Charakter wieder.



**Abb. 2.1.1:**

*Schematische Darstellung der Anregung eines Elektrons mit einem Photon der Energie  $h\nu$  aus einem Rumpfniveau (CL) in unbesetzte Zustände des Valenzbandes (CB). Der Zerfall des dadurch erzeugten Elektron-Loch-Paares unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons der Energie  $h\nu_R$  ist ebenfalls dargestellt.*

Der eben in heuristischer Art und Weise dargestellte Sachverhalt soll nun mathematisch etwas genauer gefaßt werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit und damit der Absorptionskoeffizient bei der Anregung eines N-Elektronen-Systems von einem

Anfangs- in einen Endzustand läßt sich durch Fermis Goldene Regel wie folgt ausdrücken<sup>70</sup>:

$$\mu(\omega) \propto \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |M_{i,f}|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (2.1.1)$$

wobei  $\hbar\omega$  die Energie der einfallenden Photonen und die Indizes  $i$  bzw.  $f$  den Anfangs- bzw. Endzustand des betrachteten N-Elektronen Systems bezeichnen, während die Deltafunktion die Energieerhaltung gewährleistet. Das Matrixelement  $M_{i,f}$  ist gegeben durch

$$M_{i,f} = \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_i^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \mathcal{H}' \Psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1.2)$$

wo die Wellenfunktionen des Anfangs- bzw. Endzustands durch  $\Psi_i$  bzw.  $\Psi_f$  bezeichnet sind und  $\mathcal{H}'$  die Elektron-Photon-Wechselwirkung beschreibende Störoperator gegeben ist als

$$\mathcal{H}' = -i\hbar \frac{e}{c} \vec{A} \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{k}\vec{r}_j) \vec{n} \nabla_j \quad (2.1.3)$$

$\vec{A}$  bezeichnet das Vektorpotential der monochromatisierten Synchrotronstrahlung,  $\vec{n}$  den Einheitsvektor, in deren Polarisationsrichtung und schließlich  $\vec{r}_j$  bzw.  $-i\hbar \nabla_j$  den Ortsvektor bzw. den Impulsoperator des  $j$ -ten Elektrons. Das Produkt aus dem Impuls  $\vec{k}$  des einfallenden Photons und der Ausdehnung der Wellenfunktionen  $\vec{r}$  von Rumpforbitalen kann als wesentlich kleiner als 1 angenommen werden, und somit läßt sich die Exponentialfunktion in Gl. 2.1.3 durch  $e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1$  nähern. Dies führt auf die ebenfalls in der optischen Spektroskopie gültigen Dipolnäherung, bei der somit Quadrupolübergänge bzw. Übergänge höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Die in Gl. 2.1.2 auftretenden Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  unterscheiden sich in Bezug auf die Besetzung zweier Zustände: im Rump fzustand  $\psi_i$  ist ein Elektron vernichtet und im Endzustand  $\psi_f$  ist ein Elektron erzeugt worden. Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen lassen sich als Slater-Determinanten eines N-Teilchen-Systems unter Verwendung der Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_k$  des Anfangs- bzw.  $\varphi_k$  Endzustands angeben:

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

$$\Psi_f(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{N-1}, \bar{r}_f) = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P [\varphi_1(\bar{r}_1) \dots \varphi_{N-1}(\bar{r}_{N-1}) \varphi_f(\bar{r}_f)]$$

$$(2.1.4)$$

$P$  bezeichnet dabei den Permutationsoperator, während  $\psi_i$  bzw.  $\varphi_f$  den Anfangszustand der Rumpfwellenfunktion bzw. den Endzustand in Anwesenheit des Rumpflochs. Durch Einsetzen von Gl. 2.1.4 in Gl. 2.1.2 erhält man

$$M_{i,f} = \langle i | \mathcal{K}' | f \rangle \sum_P (-1)^P [\langle 1 | i_1 \rangle \langle 2 | i_2 \rangle \dots \langle N-1 | i_{N-1} \rangle] \quad (2.1.5)$$

wobei gilt

$$\langle k | i_k \rangle = \int d\bar{r} \psi_k^*(\bar{r}) \varphi_{ik}(\bar{r}) \quad (2.1.6)$$

Hieraus wird klar, daß sich das Übergangsmatrixelement  $M_{i,f}$  in Einteilchen-Matrixelemente  $\langle i | \mathcal{K}' | f \rangle$  der am Übergang 'direkt' beteiligten Zustände und einem Überlappintegral zwischen den Slater-Determinanten der 'passiven' Zustände zerlegen läßt. Dies führt zu dem oben erwähnten 'lokalen' Charakter der Anregung. Geht man davon aus, daß die an der Anregung nicht beteiligten Elektronen vom Rumpfloch nicht beeinflußt werden, so folgt daraus  $\langle k | i_k \rangle = \delta_{k,ik}$  und das Matrixelement in Gl. 2.1.2 vereinfacht sich schließlich zu:

$$M_{i,f} = \int d\bar{r} \psi_i^*(\bar{r}) \mathcal{K}' \varphi_f(\bar{r}) \quad (2.1.7)$$

Schreibt man den Störoperator  $\mathcal{K}'$  in Gl. (2.1.3) mit Hilfe des Polar- bzw. Azimutalwinkels  $\theta$  bzw.  $\phi$  und des Einheitsvektors  $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$  auf sphärische Koordinaten um, so erhält man

$$\mathcal{K}' = -i\hbar \frac{e}{c} \bar{A} \left[ \sin(\theta) \cos(\phi) \frac{\partial}{\partial x} + \sin(\theta) \sin(\phi) \frac{\partial}{\partial y} + \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial z} \right]$$

$$= -i\hbar \frac{e}{c} \bar{A} \left[ \frac{1}{2} \sin(\theta) e^{i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{1}{2} \sin(\theta) e^{-i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) + \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial z} \right]$$

$$(2.1.8)$$

Einsetzen in Gl. (2.1.7) ergibt schließlich

$$M_{i,f} = -i\hbar \frac{e}{c} \frac{4\pi}{3} \bar{A} \sum_{m=-1}^1 (-1)^m Y_{1,m}(\nabla) \langle n_i \psi_i | Y_{1,-m}(\nabla) | n_f \phi_f \rangle$$

(2.1.9)

wobei gilt:

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

(2.1.10)

Die Variablen  $n_i$  un  $n_f$  bezeichnen die Hauptquantenzahlen des Anfangs- bzw. Endzustandes. Unter Verwendung des Wigner-Eckart-Theorems kann das Matrixelement in Gl. 2.1.9 in einen radialen und seinen winkelabhängigen Anteil aufgespalten und mit Hilfe der Clebsch-Gordon-Koeffizienten  $\langle n_i l_i ; 1 m | l_f m_f \rangle$  ausgedrückt werden:

$$\langle n_i \psi_i | Y_{1,m} | n_f \phi_f \rangle = \frac{(-1)^{l_i - l_f - m_i - m_f}}{2l_f + 1} \langle l_i m_i ; 1, -m | l_f m_f \rangle \langle n_i l_i || Y_1 || n_f l_f \rangle$$

(2.1.11)

Das reduzierte Matrixelement  $\langle n_i l_i || Y_1 || n_f l_f \rangle$  entspricht dem radialen Integralanteil. Für dipolerlaubte Übergänge müssen nun für die Drehimpuls- bzw. für die magnetischen Quantenzahlen folgende Gleichungen erfüllt sein:

$$l_f = l_i \pm 1, \quad m_f = m_i + m$$

(2.1.12)

Wendet man nun Gl. 2.1.11 und 2.1.12 auf das Übergangsmatrixelement  $M_{i,f}$  in Gl. 2.1.9 an, so ergeben sich für linear polarisiertes Licht in Richtung des Einheitsvektors  $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$  mit  $s$ - bzw.  $p$ -Rumpfniveaus als Anfangszustände die in Gl. 2.1.13 aufgeführten Ausdrücke.

$$\begin{aligned}
\langle n_i s | \mathcal{H}' | n_f p_x \rangle &= -\bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi \\
\langle n_i s | \mathcal{H}' | n_f p_y \rangle &= -\bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi \\
\langle n_i s | \mathcal{H}' | n_f p_z \rangle &= -\bar{M}_{i,f} \cos \theta \\
\langle n_i p_x | \mathcal{H}' | n_f d_{x^2-y^2} \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi \\
\langle n_i p_x | \mathcal{H}' | n_f d_{3z^2-r^2} \rangle &= \frac{1}{6} \sqrt{6} \bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi \\
\langle n_i p_y | \mathcal{H}' | n_f d_{x^2-y^2} \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi \\
\langle n_i p_y | \mathcal{H}' | n_f d_{3z^2-r^2} \rangle &= \frac{1}{6} \sqrt{6} \bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi \\
\langle n_i p_z | \mathcal{H}' | n_f d_{x^2-y^2} \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi \\
\langle n_i p_z | \mathcal{H}' | n_f d_{3z^2-r^2} \rangle &= \frac{1}{6} \sqrt{6} \bar{M}_{i,f} \sin \theta \cos \phi
\end{aligned}$$

$$\bar{M}_{i,f} = -i\hbar \frac{e}{c} \frac{4\pi}{3} \bar{A} \frac{1}{\sqrt{2l_f+1}} \langle n_i l_i \| Y_1 \| n_f l_f \rangle$$

(2.1.13)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Messungen unter Verwendung linear polarisierten Lichtes mit  $\mathbf{n}=(0,0,1)$  (d.h.  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ),  $\mathbf{n}=(1,0,0)$  (d.h.  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$ ,  $\theta = 90^\circ$ ,  $\phi = 0^\circ$ ) bzw.  $\mathbf{n}=(0,1,0)$  (d.h.  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$ ,  $\theta = 90^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ ) durchgeführt. Die in diesen Fällen gültigen Auswahlregeln beispielsweise für O1s- und Cu2p-Absorptionskanten sind in Tabelle 2.1.1 aufgeführt.

	Polarisation	O2p <sub>x</sub>	O2p <sub>y</sub>	O2p <sub>z</sub>
O1s	$\mathbf{E}  \mathbf{x}$	1	0	0
O1s	$\mathbf{E}  \mathbf{y}$	0	1	0
O1s	$\mathbf{E}  \mathbf{z}$	0	0	1

	Polarisation	$\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$	$\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$
Cu2p <sub>x</sub>	<b>E  x</b>	1/2	1/6
	<b>E  y</b>	-	-
	<b>E  z</b>	-	-
Cu2p <sub>y</sub>	<b>E  x</b>	-	-
	<b>E  y</b>	1/2	1/6
	<b>E  z</b>	-	-
Cu2p <sub>z</sub>	<b>E  x</b>	-	-
	<b>E  y</b>	-	-
	<b>E  z</b>	-	2/3

**Tabelle 2.1.1:**

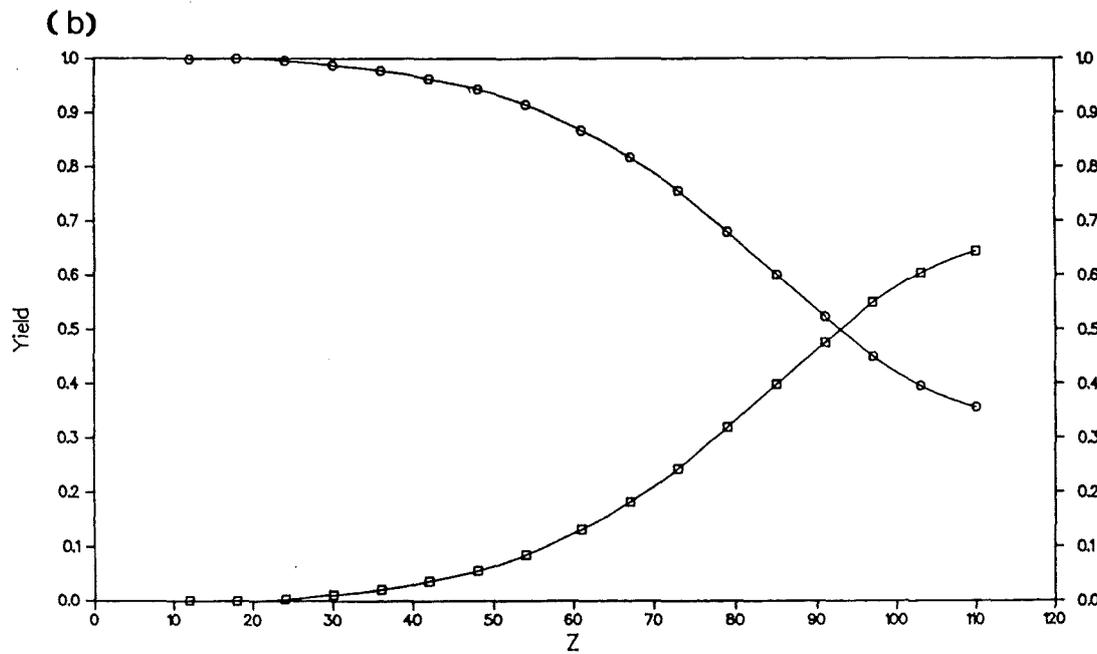
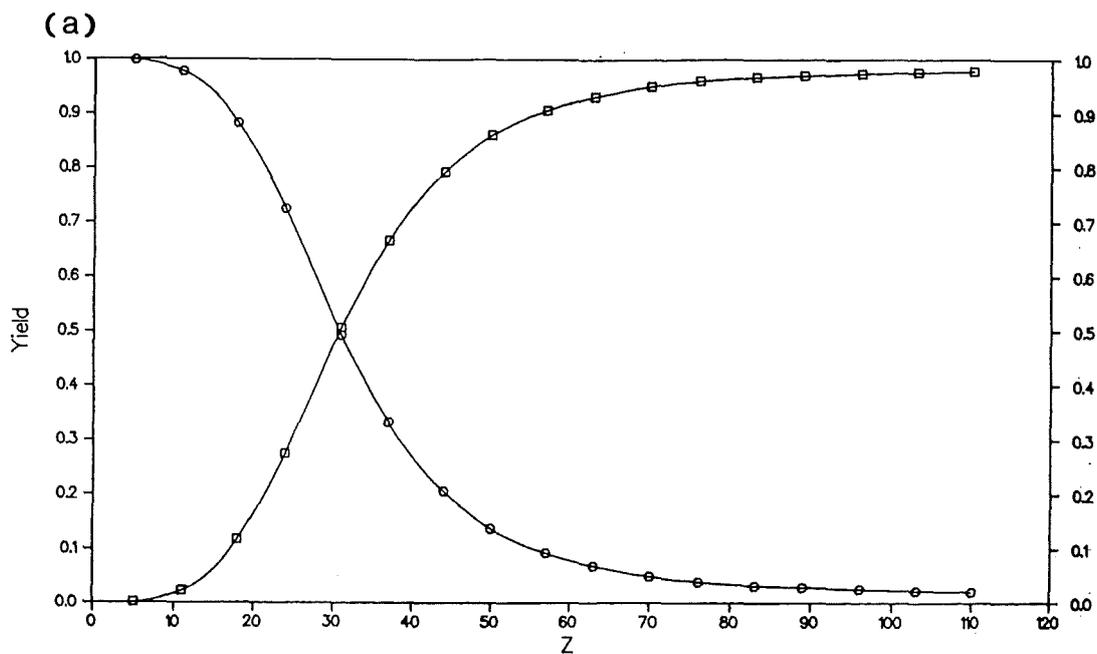
*Übergangsmatrixelemente für Übergänge aus O1s- und Cu2p-Rumpforbitalen in Dipolnäherung.*

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß sich mit Hilfe der Hochenergiespektroskopie der *atomare Charakter* und die *Symmetrie* der *unbesetzten lokalen Zustandsdichte* bestimmen läßt. Dies gilt jedoch uneingeschränkt nur für den Fall, daß man die Anregung im Einteilchenbild betrachtet. Die durch Vielteilcheneffekte entstehenden Komplikationen sollen im Abschnitt 2.2 besprochen werden.

Das bei der Anregung erzeugte Elektron-Loch Paar zerfällt nach einiger Zeit, und dies führt zu einer lorentzartigen Lebensdauerverbreiterung der gemessenen Spektren. Im Falle der O1s-Spektren erhält man dadurch eine natürlichen Linienbreite von etwa 0.2 eV, während sich bei den Cu2p-Kanten mit etwa 0.6 eV ein wesentlich größerer Wert ergibt<sup>71,72</sup>. Folgende Zerfallskanäle stehen dabei zur Verfügung:

- Zerfall unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons
- Zerfall unter Emission von Augerelektronen
- Coster-Kronig-Zerfallsprozesse

Welcher von diesen drei Zerfallsmechanismen dabei überwiegt, hängt von der Kernladungszahl des betrachteten Elements ab. Bei den leichten Elementen wird das Rumpfloch zu über 95% durch Augerprozesse aufgefüllt, während die Fluoreszenzausbeute sehr niedrig ist<sup>73</sup>. Dieses ändert sich bei den schwereren Elementen ab einer Kernladungszahl Z von etwa 30. Abbildung 2.1.2 zeigt Auger- und Fluoreszenzausbeuten in Abhängigkeit von Z für K- bzw. L-Kanten.



**Abb. 2.1.2:**  
 Fluoreszenz- bzw. Augerausbeuten (Quadrate bzw. Kreise) in Abhängigkeit der Kernladungszahl  $Z$  im Falle von (a) K- und (b)  $L_{III}$ -Kanten.<sup>73</sup>

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden sowohl durch Nachweis der Augerelektronen (d.h. im total-yield Modus) als auch der Fluoreszenzstrahlung gemessen. Technische Grundlagen sowie Vor- und Nachteile dieser Detektionsverfahren werden in Abschnitt 3.3 besprochen.

## 2.2 Exzitonische Effekte

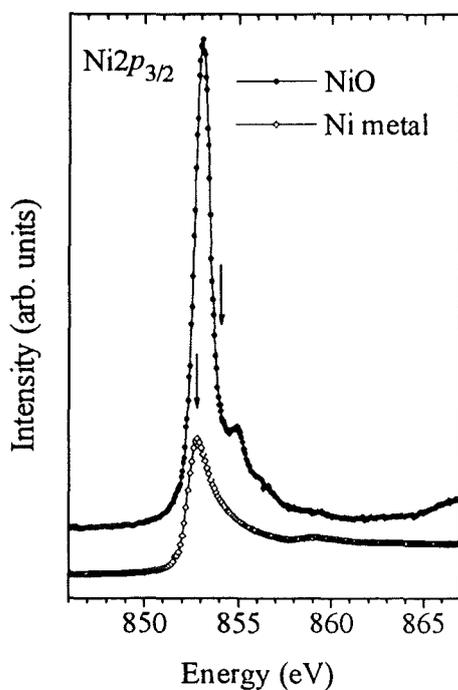
Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, ergibt der Vergleich zwischen der experimentell ermittelten Absorptionskante und der entsprechenden projizierten Zustandsdichte aus Bandstrukturrechnungen auch bei einfachen Systemen nur in einigen wenigen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung. Dies liegt an Vielteilcheneffekten wie z.B. der Wechselwirkung zwischen dem bei der Anregung erzeugten Rumpfloch und dem angeregten Elektron. Im einfachsten Fall führt das attraktive Potential des Rumpflochs zu einer Relaxation der elektronischen Struktur in dessen unmittelbarer Umgebung und demzufolge zu einer leichten Änderung der Form der Absorptionskante in der Nähe der Absorptionsschwelle. Es können aber auch kompliziertere Phänomene wie die einer erheblichen Austausch- als auch einer Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und angeregtem Elektron auftreten. Im Rahmen von EELS-Messungen an den 2p-Absorptionskanten der Übergangsmetalle Ca, Sc und Ti wurden folgende Abweichungen festgestellt:

- (i) Das Verhältnis der  $2p_{3/2}$  zur  $2p_{1/2}$ -Kante weicht von dem erwarteten Verhältnis 2:1 ab. Beide Kanten unterscheiden sich außerdem bezüglich ihrer Form.
- (ii) Es treten deutliche Unterschiede zwischen den gemessenen Spektren und den partiellen 3d-Zustandsdichten auf.

Wie stark diese Effekte nun zum Tragen kommen, hängt in erster Linie davon ab, wie groß ihre Wechselwirkungsenergien im Vergleich zu der Bandbreite der Endzustände sind. Ist z.B. die Bandbreite groß gegenüber der Coulombwechselwirkung, so kann *näherungsweise* ein Einteilchenbild verwendet werden, da nach wie vor exzitonische Effekte in gewissem Umfang auftreten. Metallisches Al oder Mg sind hier als Beispiele zu nennen. In einer einfachen Betrachtungsweise läßt sich dies durch eine instantane Abschirmung des positiv geladenen Rumpflochs durch delokalisierte Ladungsträger veranschaulichen. Ist hingegen die Bandbreite sehr gering, so bestimmen die oben genannten Effekte das Aussehen des gemessenen Spektrums, welches dadurch immer stärker einem atomaren Anregungsspektrum ähnelt.

Bei den hier betrachteten oxidischen Kupfer- bzw. Nickelverbindungen gehören die Übergangsmetall 2p-Kanten zur letztgenannten Kategorie. Die aufgrund der mangelhaften Abschirmung des 2p-Rumpflochs starke Wechselwirkung zwischen dem Loch und dem angeregten Elektron im 3d-Zustand führt zur Bildung eines gebundenen, wasserstoffähnlichen Zustandes, eines Exzitons. Die dazu notwendige Anregungsenergie entspricht dabei der um die Bindungsenergie des Exzitons

verminderte Anregungsenergie in freie Zustände. Vergleicht man die Schwellenenergie der Übergangsmetall- $2p_{3/2}$ -Kante aus dem NEXAFS-Spektrum mit der aus XPS-Messungen bekannten Bindungsenergie des  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus, so stellt man fest, daß erstere tatsächlich um die Bindungsenergie des Exzitons zu niedrigeren Energien verschoben ist. In Abbildung 2.2.1 ist dieser Sachverhalt am Beispiel des NiO aufgezeigt. Zur Veranschaulichung einer NEXAFS-Anregung bei guter Abschirmung des Rumpflochs ist dort ebenfalls die  $2p_{3/2}$ -Kante von metallischem Ni und die XPS-Bindungsenergie des  $Ni2p_{3/2}$ -Niveaus wiedergegeben. Der exzitonische Charakter der  $Ni2p$ -Kante im NiO ist dabei deutlich an der Überhöhung der Linie zu erkennen - das gesamte spektrale Gewicht dieser Anregung ist durch die Bildung eines exzitonischen Endzustandes in einer schmalen Linie zusammengefasst. Ferner sind oberhalb 854 eV atomare Multipllettstrukturen vorhanden.



*Abb. 2.2.1:*

*Ni $2p_{3/2}$ -Kante von NiO und metallischem Ni. Die aus XPS-Messungen ermittelten Bindungsenergien des Ni $2p_{3/2}$  Niveaus sind als Pfeile wiedergegeben.*

Im Fall der O1s-Kanten der Übergangsmetalloxide bzw. der Kuprate ist der Einfluß exzitonischer Effekte auf die Spektren auf theoretischer Seite noch umstritten. Rechnungen von Hybertsen et al.<sup>74</sup> lassen darauf schließen, daß auch hier aufgrund exzitonischer Effekte eine Verlagerung spektralen Gewichts zu niedrigeren Energien und eine leichte Verformung der Absorptionskanten stattfindet. Im Gegensatz dazu ist den Arbeiten von Eskes und Sawatzky<sup>59</sup> zufolge der Einfluß des O1s-Rumpfloches auf die Spektren vernachlässigbar.

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Monochromatoren

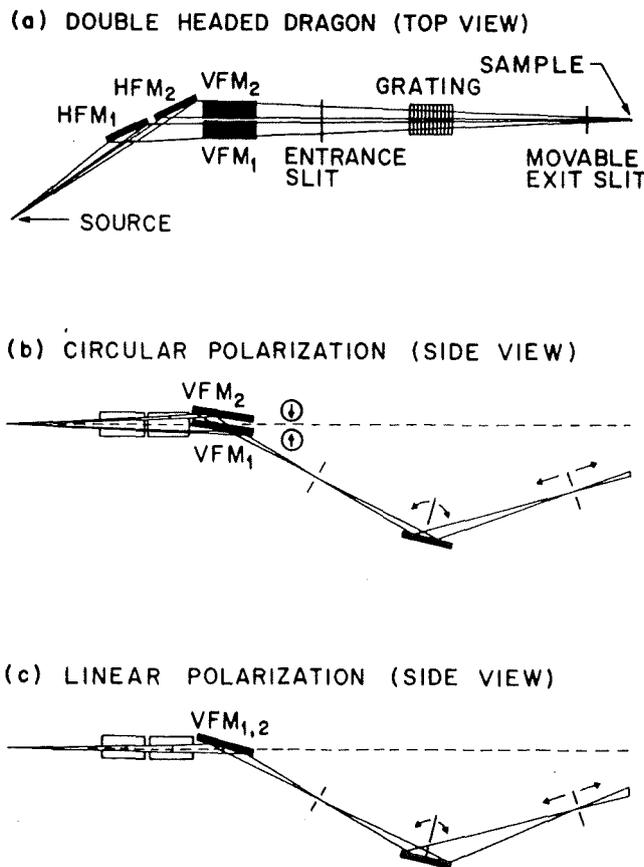
Die Verfügbarkeit einer brillanten, durchstimbaren und in hohem Maße monochromatischen Lichtquelle im weichen Röntgenbereich (ca. 6 eV bis 1200 eV) war seit jeher der Wunschtraum vieler Spektroskopiker. In diesem Energiebereich sind sowohl die *K*-Kanten der zweiten Periode (B, C, N, O,...) als auch die *L*- bzw. *M*-Kanten der Übergangsmetalle angesiedelt. Da weiterhin die Lebensdauer-verbereitungen dieser Anregungen mit Werten zwischen 50 und 300 meV relativ klein ausfallen, eignen sie sich in besonderer Weise zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern.

Der Entwurf und die Realisierung von Monochromatoren für Synchrotronstrahlung in diesem Energiebereich hat sich bis vor kurzem als schwierig erwiesen. Die im harten Röntgenbereich üblichen Kristallmonochromatoren kommen aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten der Kristalle und der zu geringen Gitterkonstanten hierfür nicht in Frage. Als Alternative kommen Gittermonochromatoren in Betracht. Hier besteht die Schwierigkeit darin, daß wegen der sehr geringen Reflektivität von herkömmlichen Spiegelmaterialien bei großen Einfallswinkeln in diesem Energiebereich sämtliche optischen Komponenten unter streifendem Einfall betrieben werden müssen. Bei so kleinen Einfallswinkeln können Aberrationen und Oberflächenfehler der optischen Komponenten erhebliche Abbildungsfehler und Streulicht verursachen, was sich wiederum äußerst negativ auf Energieauflösung und Transmission eines Monochromators auswirkt.

In den letzten Jahren wurden zur Lösung dieses Problems von H. Petersen<sup>75</sup> im Falle des SX700-Monochromators bzw. von C.T. Chen<sup>76</sup> im Falle des Dragon-Monochromators zwei unterschiedliche Konzepte für Gittermonochromatoren entwickelt und realisiert. Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl am SX700-Monochromator der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) als auch am Dragon-Monochromator der AT&T Bell Laboratories an der National Synchrotron Light Source (Brookhaven National Laboratory) durchgeführt. Die Konzepte beider Monochromatoren sollen in diesem Abschnitt kurz besprochen werden.

### 3.1.1 Der Dragon-Monochromator

In Abbildung 3.1.1.1 ist die geometrische Anordnung des Dragon-Monochromators wiedergegeben. Die ersten beiden optischen Komponenten bestehen aus sphärischen Spiegeln, von denen der vordere das von der Strahlquelle kommende Licht in der Horizontalen auf die Probe fokussiert. Der nächste sphärische Spiegel ist zweigeteilt und fokussiert den Strahl auf den Eintrittsspalt. Das nun folgende sphärische Gitter spaltet das einfallende Licht in seine monochromatischen Bestandteile auf und fokussiert diese in der Vertikalen auf den Austrittsspalt. Da der Abstand des Fokalkpunktes des Gitters von der gewünschten Wellenlänge abhängt, ist der Austrittsspalt längs zur Strahlrichtung verfahrbar. Somit läßt sich die Position des Austrittsspalts beim Durchfahren der Wellenlängen auf die sich ändernde Position des Gitterfokus einstellen. Die erreichbare Energieauflösung des Monochromators hängt hiervon entscheidend ab. Entsprechend dem gewünschten Energiebereich können Gitter mit Gitterkonstanten zwischen 300 und 1200 Linien/mm ohne Belüften ausgetauscht werden. *In erster Ordnung* wurden bisher Energieauflösungen  $E/\Delta E$  von  $10^4$  bei 400 eV Photonenenergie erreicht.



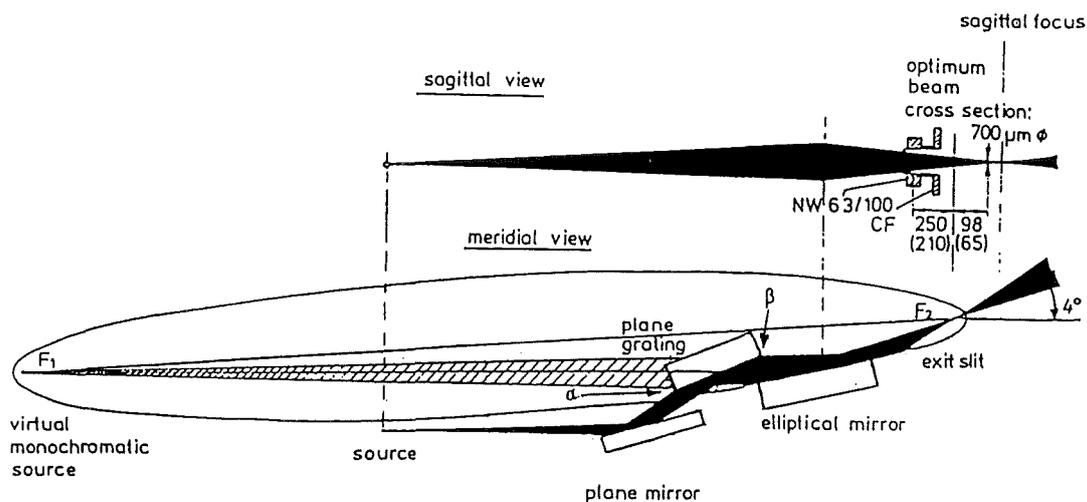
**Abb. 3.1.1.1:**

*Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der optischen Komponenten des Dragon-Monochromators: (a) Aufspaltung des Strahls durch identische Paare von horizontalen und vertikalen Fokussierspiegeln; (b) Einstellung für zirkuläre Polarisation, in welcher jeweils einer der vertikalen Fokussierspiegel oberhalb bzw. unterhalb der Bahnebene Licht abgreift; (c) Einstellung für linear polarisiertes Licht.*

Durch Einstellen des zweiten, zweigeteilten Spiegels oberhalb bzw. unterhalb der Ebene der Elektronenbahn läßt sich links- bzw. rechtshändig elliptisch bzw. zirkular polarisiertes Licht einstellen, welches dann zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern Verwendung findet.

### 3.1.2 Der SX 700-Monochromator

In Abbildung 3.1.2.1 ist die geometrische Anordnung der optischen Komponenten des SX 700-Monochromators wiedergegeben.



**Abb. 3.1.2.1:**

*Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der optischen Komponenten des SX 700-Monochromators.<sup>77</sup>*

Der SX700-Monochromator beruht auf dem Konzept einer festen virtuellen monochromatischen Quelle, die mit einem Ellipsoidspiegel auf einen ebenfalls festen Austrittsspalt fokussiert wird. Es wird dabei kein Eintrittsspalt verwendet, und daher empfiehlt es sich, diesen Monochromator in Verbindung mit einer Synchrotronquelle geringer Emittanz und insbesondere kleiner vertikaler Quellgröße zu verwenden, da letztere starken Einfluß auf die Energieauflösung hat. Der Monochromator besteht aus drei Komponenten: einem beweglichen planaren Spiegel, einem beweglichen planaren Gitter und einem fixierten Ellipsoidspiegel. Der planare Spiegel und das planare Gitter bilden die reale weiße Lichtquelle auf eine monochromatische virtuelle Lichtquelle in einen der Brennpunkte des Ellipsoidspiegels ab. Die Photonenenergie wird durch Rotation des planaren Spiegels und des Gitters durchfahren, wobei das monochromatische Abbild der Lichtquelle auf den zweiten Brennpunkt des Ellipsoidspiegels - an dem sich der Austrittsspalt befindetet - fest eingestellt bleibt.

Die erreichbare Energieauflösung  $\Delta E$  läßt sich als Vektorsumme von drei Summanden ausdrücken:

$$\Delta E \propto E^{3/2} m^{-1/2} (\Delta E_e^2 + \Delta E_b^2 + \Delta E_s^2)^{1/2} \quad (3.1.2.1)$$

Zunächst bestimmen die eingestellte Energie  $E$  und das verwendete Beugungsmaximum  $m$ -ter Ordnung die Energieauflösung. Weitere wichtige Terme sind: (i)  $\Delta E_g$  berücksichtigt die Fehler der optischen Komponenten, insbesondere des Ellipsoidspiegels, (ii)  $\Delta E_b$  beinhaltet den Einfluß der Größe und Stabilität der Lichtquelle auf die Auflösung und schließlich wird mit (iii)  $\Delta E_s$  die Größe des Austrittsspalt mit einbezogen. Die technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung eines Ellipsoidspiegels mit geringen Tangentenfehlern haben bis vor kurzem das Erreichen hoher Energieauflösungen erschwert, jedoch durch Fortschritte in der Fertigungstechnik sind nun solche Spiegel mit Tangentenfehlern unterhalb  $\pm 1$  arsec erhältlich. Dies hat wesentlich zur nun auch vom SX 700 erreichten Auflösung von  $E/\Delta E \approx 10^4$  beigetragen, wobei zu vermerken ist, daß dieser Wert in *zweiter Ordnung* erreicht wurde.

In letzter Zeit wurde mit der Inbetriebnahme des SX 700/III bei BESSY der Nachweis für die Tauglichkeit dieses Monochromators zur Produktion zirkular bzw. elliptisch polarisierten Lichtes erbracht<sup>78</sup>.

## 3.2 Detektionsmethoden für die Röntgenabsorptionsspektroskopie

### 3.2.1 Transmissionsmessungen

Das in Abschnitt 2.1 eingeführte Matrixelement für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- bzw. Endzustand eines  $N$ -Teilchen Systems bei einer Anregung durch Absorption eines Photons ist, wie dort bereits erwähnt, proportional dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  des entsprechen Atoms im NEXAFS-Experiment. Daher ist es stets von Vorteil, bei NEXAFS-Messungen direkt den Absorptionskoeffizienten durch eine Messung *in Transmission* zu bestimmen. Die Intensität  $I(E)$  monochromatischen Röntgenlichts der Energie  $E$  mit der Primärintensität  $I_0$  nach dem Durchgang durch eine Probe der Dicke  $d$  mit dem aus den Absorptionkoeffizienten der einzelnen Elemente in der Probe zusammengesetzten totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_T(E)$  läßt sich dabei ausdrücken als

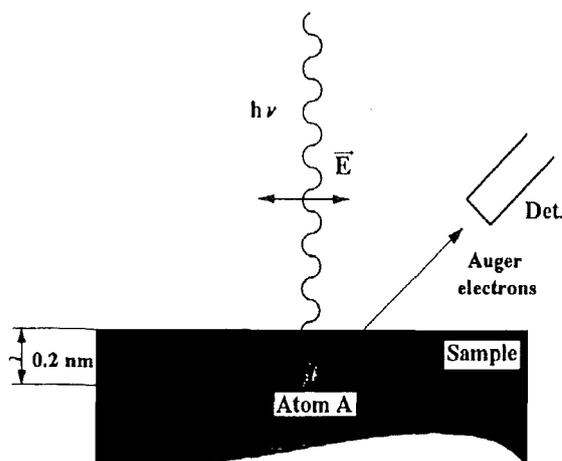
$$I(E) = I_0 e^{-\mu_T(E)d} \quad (3.2.1.1)$$

Leider sind die Absorptionskoeffizienten im Vakuum-Ultraviolett-Bereich (d.h. zwischen ca. 6 und 2000 eV Photonenenergie) so hoch, daß die Dicke der Probe je

nach Zusammensetzung maximal 1  $\mu\text{m}$  oder weniger betragen sollte, damit die durch Absorptionskanten hervorgerufenen Intensitätsvariationen hinter der Probe noch meßbar sind. Dies führt insbesondere bei Präparation einkristalliner Proben für Transmissionsmessungen - bis auf einige wenige Ausnahmen - zu großen Schwierigkeiten, ähnlich denen bei EELS in Transmission. Im Bereich harter Röntgenstrahlung bestehen diese Probleme nicht, da dort die Absorptionskoeffizienten wesentlich geringer sind.

### 3.2.2 Total-electron-yield-Detektion

Wegen der oben genannten Präparationsprobleme weicht man bei NEXAFS-Messungen auf Detektionsverfahren aus, die Sekundärprozesse beim Zerfall des durch Anregung erzeugten Elektron-Loch-Paares nachweisen. Zu diesen verschiedenen Zerfallskanälen gehören die in Abschnitt 2.1 besprochenen Fluoreszenz- und Augerprozesse. Bei NEXAFS-Messungen unter Verwendung des total-electron-yield-Modus (Elektronenausbeutemodus) weist man die aus der Probe austretenden Elektronen mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers nach. Zu diesen Augerelektronen gehören zunächst die Primärelektronen (Photo- und Augerelektronen), die beim Austritt aus der Probe keine inelastischen Streuungen erlitten haben und daher aus den obersten 10-30  $\text{\AA}$  der Probenoberfläche stammen. Die Sekundärelektronen haben hingegen an inelastischen Streuprozessen teilgenommen und stammen überwiegend aus Probenschichten in bis zu 100  $\text{\AA}$  Tiefe. Dieser Detektionsmodus ist damit als oberflächenempfindlich zu betrachten. Falls man nun aber an den Bulkeigenschaften der betrachteten Systeme interessiert ist, müssen Proben im UHV gespalten bzw. gefeilt werden, um Messungen an kontaminierten Oberflächen zu vermeiden. Abbildung 3.2.2.1 zeigt schematisch den Absorptionsprozeß unter Verwendung des total-electron-yield-Detektionsmodus.



*Abb. 3.2.2.1:  
Schematische Darstellung des  
Absorptionsvorgangs und der  
Detektion unter Verwendung des  
total-electron-yield-Modus.*

Der Meßvorgang läßt sich in drei Teilschritte untergliedern:

1. Ein Röntgenstrahl mit der Primärintensität  $I_0$  dringt in die Probe ein und wird dabei auf der Strecke der Länge  $d'$  zum betrachteten Aufatom durch den totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_T(E)$  abgeschwächt. Für die am Aufatom A übrigbleibende Intensität ergibt sich:

$$I_A(E) \propto I_0 e^{-\mu_T(E)d'} \quad (3.2.2.1)$$

2. Die am Aufatom ankommende Intensität wird proportional zum Absorptionskoeffizienten  $\mu_A(E)$  des Aufatoms absorbiert.

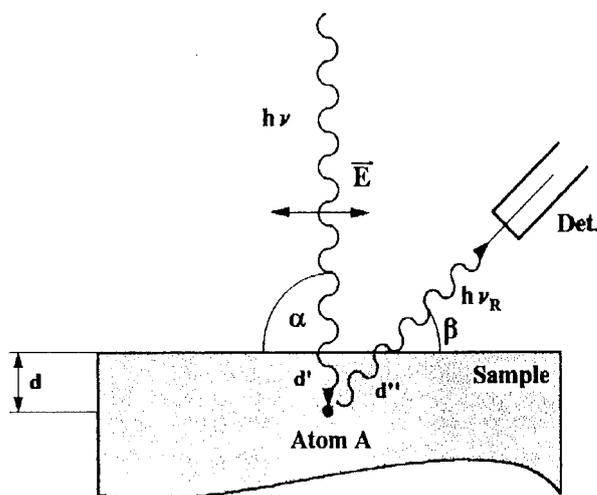
3. Das durch Absorption erzeugte Elektron-Loch-Paar zerfällt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (s. Abb. 2.1.2) unter Aussendung von Augerelektronen. Die Zerfallswahrscheinlichkeit wird dabei durch  $Y_{TY}$  gegeben. Die Integration von Gl. 3.2.2.1 über den Abstand des Aufatoms von der Probenoberfläche  $d'$  ergibt für das über den total-yield-Modus nachweisbare Signal

$$\begin{aligned} I_{TY}(E) &\propto Y_{TY} \mu_A(E) \int_0^D I_0 e^{-\mu_T(E)d'} dd' \\ &= Y_{TY} I_0 \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E)} \{1 - \exp[-\mu_T(E)D]\} \\ &\approx Y_{TY} I_0 \mu_A(E) D \end{aligned} \quad (3.2.2.2)$$

Aufgrund der geringen Austrittstiefe der Elektronen ist die entsprechende effektive Probendicke  $D$  sehr klein und dies rechtfertigt die in Gl. 3.2.2.2 angewandte Näherung der Exponentialfunktion.

### 3.2.3 Fluoreszenzdetektion

Diese Detektionsmethode beruht auf dem zum Augerprozeß konkurrierenden Zerfall des Elektron-Loch Paares unter Emission eines Röntgenquants, dessen Wahrscheinlichkeit für die jeweilige atomare Spezies aus Abbildung 2.1.2 entnommen werden kann. Da die mittlere freie Weglänge des hochenergetischen Fluoreszenzphotons der des einfallenden Röntgenstrahls entspricht (im Falle einer Cu2p-Kante 2000-3000 Å), ist dieser Detektionsmodus als nicht oberflächenempfindlich zu betrachten. In Abbildung 3.2.3.1 ist wiederum schematisch der Absorptionsprozeß gezeigt, diesmal unter Verwendung des Fluoreszenzdetektionsmodus.



*Abb. 3.2.3.1:  
Schematische Darstellung des  
Absorptionsvorgangs unter  
Verwendung des  
Fluoreszenzdetektionsmodus*

Die ersten beiden Teilschritte - zunächst Abschwächung des Röntgenstrahls bis zum Erreichen des betrachteten Aufatoms A und Absorption am Aufatom selbst - entsprechen den im vorherigen Abschnitt besprochenen Mechanismen. Zerfällt nun das Elektron-Loch-Paar unter Emission eines Fluoreszenzphotons der Energie  $E_f$  mit der Zerfallsrate  $Y_{FY}$ , so wird dieses auf dem Weg der Länge  $d''$  zurück an die Probenoberfläche abgeschwächt, und es ergibt sich für das Fluoreszenzsignal

$$I(E) \propto Y_{FY} I_0 \mu_A(E) \exp\{-\mu_T(E)d'\} \exp\{-\mu_T(E_f)d''\} \quad (3.2.3.1)$$

Die Größe  $\mu_T(E)$  entspricht dabei wiederum dem totalen Absorptionskoeffizienten, der sich aus demjenigen der betrachteten Atomsorte A und dem der übrigen (Hintergrund-) Elemente zusammensetzt:  $\mu_T(E) = \mu_A(E) + \mu_B(E)$ . Einsetzen der geometrischen Winkelbeziehungen zwischen  $d$  und  $d'$  (bzw.  $d''$ ) liefert:

$$\begin{aligned}
I(E) &\propto Y_{FY} I_0 \mu_A(E) \exp\left\{-[\mu_A(E) + \mu_B(E)] \frac{d}{\sin \alpha}\right\} \\
&\times \exp\left\{-[\mu_A(E_f) + \mu_B(E_f)] \frac{d}{\sin \beta}\right\} \\
(3.2.3.2)
\end{aligned}$$

Schließlich muß noch über alle möglichen Abstände  $d$  des Aufatoms von der Probenoberfläche integriert werden. Liegt nun eine im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Photonen sehr dicke Probe vor, kann zur Vereinfachung von 0 bis  $\infty$  integriert werden. Damit ergibt sich für die Fluoreszenzzählrate:

$$\boxed{I_{FY}(E) \propto Y_{FY} I_0 \frac{\mu_A(E)}{\mu_A(E) + \mu_B(E) + \left\{\mu_A(E_f) + \mu_B(E_f)\right\} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}}}$$

(3.2.3.3)

$\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen dabei den Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Probenoberfläche bzw. zwischen Detektorlängsachse und Probenoberfläche.

### 3.3 Selbstabsorptionskorrekturen

#### 3.3.1 Das Problem

Aus Gl. 3.2.3.3 ist leicht zu ersehen, daß das gemessene Signal  $I_{FY}(E)$  nicht immer proportional zu dem gesuchten Absorptionskoeffizienten  $\mu_A(E)$  ist, da diese Größe ebenfalls im Nenner der zu erwartenden Fluoreszenzrate auftritt. Dort tritt außerdem das ebenfalls energieabhängige  $\mu_B(E)$  auf.  $I_{FY}(E) \propto \mu_A(E)$  ist damit nur für den Fall erfüllt, daß  $\mu_B(E)$  im betrachteten Energiebereich einen monotonen Verlauf aufweist und die Absorptionskoeffizienten der Hintergrundatome wesentlich größer sind als die des betrachteten Atoms:

$$\mu_A(E) \left\{1 - \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right\} \ll \mu_B(E) \left\{1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right\}$$

(3.3.1.1)

Obige Ungleichung ist zum Beispiel für die Absorptionskanten stark verdünnt vorliegender Elemente in einer Festkörpermatrix, d. h. für  $\mu_A(E) \ll \mu_B(E)$ , erfüllt. Im Falle konzentrierter Systeme, wie bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben, ist dieser Sachverhalt weder für die O1s- noch für die Cu2p- bzw. Ni2p-Absorptionskanten gegeben. Dies hat zur Folge, daß in den NEXAFS-Spektren in

Bereichen, in denen Absorptionskoeffizient hoch ist, Sättigungseffekte in den gemessenen Kantenstrukturen auftreten. Bereits bei den O1s-Kanten der betrachteten Kuprate sind die Effekte deutlich zu sehen. Drastische, durch Sättigung hervorgerufene Verzerrungen der gemessenen Spektren sind bei den stark exzitonischen Cu2p-Absorptionskanten zu beobachten, in deren Energiebereich die Absorptionskoeffizienten der Hintergrundelemente klein ist. Ein deutliches Beispiel hierfür ist die Cu2p-Kante von CuO; die Verzerrungen der mit Fluoreszenz gemessenen Cu2p-Kante machen die Daten wertlos. Die Sachlage ändert sich mit der Stöchiometrie der betrachteten Substanzen wegen des damit sich ändernden Absorptionsquerschnitts  $\mu_B(E)$ . Daher sind z.B. im Falle der Cu2p-Kante im  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die Sättigungseffekte zwar vorhanden, aber aufgrund des höheren  $\mu_B(E)$  durch das im nächsten Abschnitt vorgestellte Korrekturverfahren behebbar.

Ferner spielt wegen des in Gl. 3.2.3.3 auftretenden winkelabhängigen Faktors die experimentelle Geometrie eine Rolle, da sie einen großen Einfluß auf die relative Gewichtung der Summanden im Nenner hat.

### 3.3.2 Der Korrekturansatz

Ausgangspunkt für das hier eingeführte Korrekturverfahren ist Gl. 3.2.3.3. Ähnliche Verfahren wurden von anderen Autoren auf NEXAFS<sup>79</sup> bzw. EXAFS<sup>80</sup> angewandt. Die Meßdaten für die entsprechende Absorptionskante  $I_{FY}(E)$  sollten bezüglich der Änderungen des Monitorstroms während der Messung bereits korrigiert vorliegen und - im Falle polarisationsabhängiger Einkristallmessungen - weit oberhalb der Absorptionsschwelle (ca. 60-70 eV) normiert sein. Ferner wird davon ausgegangen, daß an den Daten eine Energieeichung durchgeführt wurde.

Vor der Absorptionsschwelle und im Normierungsbereich weit oberhalb lassen sich die Daten auf tabellierte atomare Absorptionskoeffizienten<sup>81,82</sup>  $\mu_x(E_V)$  bzw.  $\mu_x(E_N)$  ( $x = A, B$ ) normieren. Dies ergibt für die zu erwartende Zählrate in diesen beiden zur Normierung verwendeten Energiebereichen:

$$I_{FY}^V(E_V) = C \frac{\mu_A(E_V)}{\mu_A(E_V) + \mu_B(E_V) + \left\{ \mu_A(E_f) + \mu_B(E_f) \right\} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}} \quad (3.3.2.1)$$

$$I_{FY}^N(E_N) = C \frac{\mu_A(E_N)}{\mu_A(E_N) + \mu_B(E_N) + \left\{ \mu_A(E_f) + \mu_B(E_f) \right\} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}}$$

$C$  ist dabei ein Normierungsfaktor,  $E_f$  die Energie des beim Zerfall entstehenden Fluoreszenzphotons, die sich aus Veröffentlichungen über

Röntgenemissionsmessungen (XES) entnehmen läßt. Einsetzen in Gleichung 3.2.3.3 und Auflösen nach dem gesuchten Absorptionskoeffizienten  $\mu_A(E)$  ergibt:

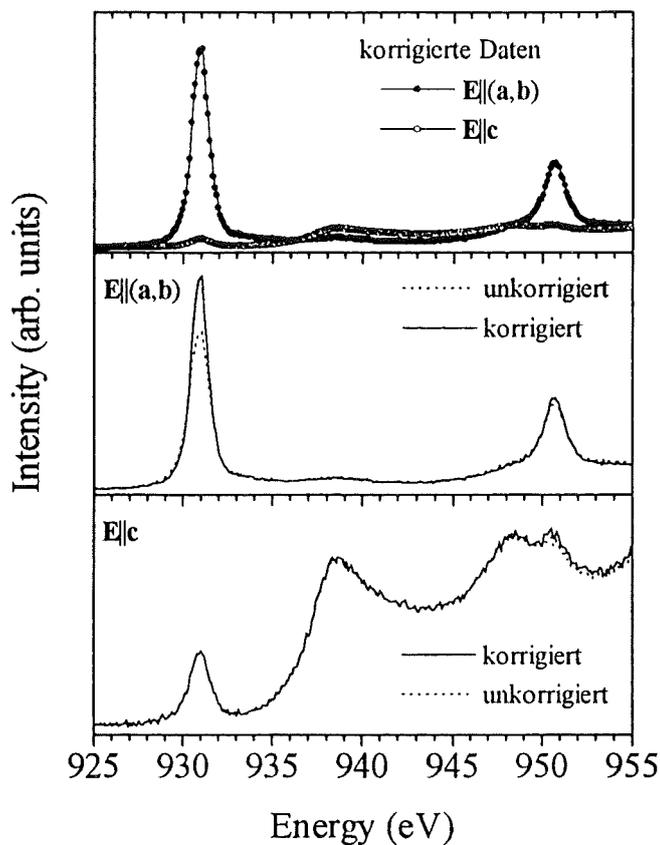
$$\mu_A(E) \propto \frac{\mu_B(E) + \{\mu_A(E_f) + \mu_B(E_f)\} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}}{\left\{ \frac{1}{\frac{I_{FY}(E)}{C} + I_{FY}^V(E_V)} - 1 \right\}} \quad (3.3.2.2)$$

Diese Gleichung muß nun iterativ gelöst werden, da bei der Berechnung von  $\mu_A(E)$  die Größe  $\mu_A(E_f)$  benötigt wird. Im Rahmen der ersten Iteration wird  $\mu_A(E_f)$  zunächst auf der Grundlage des tabellierten atomaren Absorptionskoeffizienten berechnet. In den späteren Iterationsschritten wird  $\mu_A(E_f)$  dann aus der Faltung des mit einer Lorentzkurve entsprechender Lage und Breite genäherten XES-Spektrums der betrachteten Atomsorte/Verbindung und dem im vorherigen Schritt berechneten  $\mu_A(E)$  berechnet. Die Iterationen werden fortgesetzt bis sich das resultierende Spektrum durch weitere Schritte nicht mehr weiter verändert, was in der Regel nach etwa 10 Iterationsschritten der Fall ist.

### 3.3.3 Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen am Beispiel von O1s- bzw. Cu2p-Kanten des undotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die Auswirkungen der Selbstabsorptionskorrekturen auf die Spektren besprochen werden.

In Abbildung 3.3.3.1 sind die unkorrigierten bzw. korrigierten Cu2p-Kanten wiedergegeben. Für Polarisation des einfallenden Strahls parallel zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) ist die exzitonische Cu2p<sub>3/2</sub>-Kante am höchsten und somit auch der damit verbundene Absorptionskoeffizient. Dies führt zu einer wesentlich stärkeren Unterdrückung dieser Linie durch Selbstabsorptionseffekte in dieser Polarisationsrichtung als an der Cu2p<sub>1/2</sub>-Kante bei ca. 951 eV oder zu den Messungen mit  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . Im Rahmen der Korrekturen ergibt sich aufgrund dieses Sachverhalts eine Erhöhung der Cu2p<sub>3/2</sub>-Kante um ca. 44%, während sich für die Cu2p<sub>1/2</sub>-Kante lediglich ein Wert von 13% ergibt. Für  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  hingegen ändern die Korrekturen nichts an der Form der Spektren, da in diesem Fall der Cu-Absorptionskoeffizient aufgrund des planaren  $3d_{x^2-y^2}$ -Charakters des intrinsischen Lochs am Cu-Atom über den gesamten Energiebereich wesentlich geringer ausfällt.



**Abb. 3.3.3.1:**  
*Polarisationsabhängige Cu2p-Absorptionskanten von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Die gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien stellen die bzgl. Selbstabsorptionseffekten unkorrigierten bzw. korrigierten Daten dar. Im obersten Teilbild sind die korrigierten Daten für beide Polarisationsrichtungen im selben Maßstab normiert dargestellt.*

Starke Veränderungen der gemessenen Spektren durch Korrekturverfahren bedürfen natürlich der Überprüfung, bevor sie als gesichert gelten können. Dies läßt sich im vorliegenden Fall auf einfache Art und Weise überprüfen. Wie bereits erwähnt, wird die  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Kante für  $E \perp c$  den deutlichsten Änderungen unterworfen, während sich die  $\text{Cu}2p_{1/2}$ -Kante für beide Polarisationsrichtungen kaum verändert und somit von Selbstabsorptionseffekten unbehelligt bleibt. Falls nun die *korrigierten* Daten für die  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linie die korrekte Anisotropie dieser Anregung wiedergeben, müßte der Abzug des mit diesem Anisotropiefaktor gewichteten *unkorrigierten*  $E \perp c$ -Spektrums von dem für  $E \parallel c$  (ebenfalls *unkorrigiert*) die  $\text{Cu}2p_{1/2}$ -Linie zum Verschwinden bringen. Verschiedene Differenzspektren  $E \parallel c - f \{E \perp(a,b)\}$  sind in Abbildung 3.3.3.2 gezeigt. Dabei entspricht  $f = 0.04$  dem Anisotropiefaktor der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Kante aus den selbstabsorptionskorrigierten Daten. Vergleicht man die Differenzspektren, so zeigt sich, daß die Abzüge für  $f < 0.04$  und  $f > 0.04$  in Bezug auf das Verschwinden  $\text{Cu}2p_{1/2}$ -Kante unter- bzw. überkorrigiert sind. Damit ist gezeigt, daß die selbstabsorptionskorrigierten Daten die Anisotropie der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Kante korrekt wiedergeben und das Korrekturverfahren somit gerechtfertigt ist.

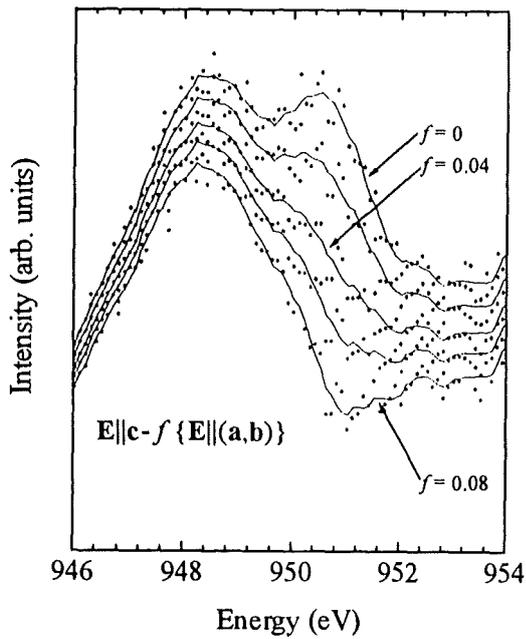


Abb. 3.3.3.2:  
Differenzspektren  $E||c - f\{E||a,b\}$   
im Energiebereich der  $Cu2p_{1/2}$ -Kante  
für  $0 \leq f \leq 0.08$ .

Soweit zu den Cu2p-Kanten. In Abb. 3.3.3.3 sind die O1s-Absorptionskanten des dotierten  $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$  aus EELS- und NEXAFS-Messungen wiedergegeben.

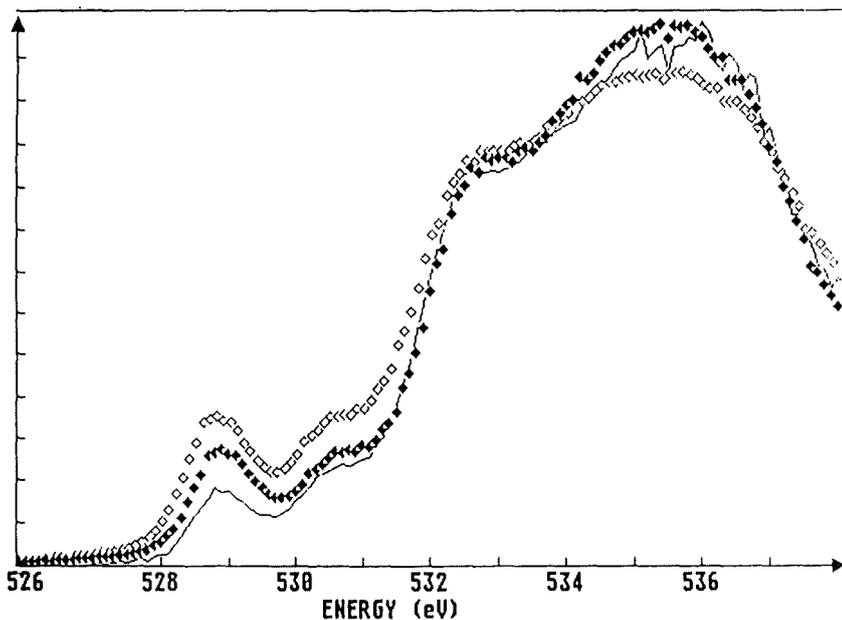


Abb. 3.3.3.3:  
 $O1s$ -Kanten von undotiertem  $La_2CuO_{4+\delta}$  Durchgezogene Linie: EELS-Daten;  
offene Rauten: NEXAFS-Daten ohne Selbstabsorptionskorrektur; geschlossene  
Rauten: NEXAFS-Daten inklusive Selbstabsorptionskorrekturen.

Da im Falle der EELS-Messungen nur Daten von polykristallinen Proben vorlagen, wurden die polarisationsabhängigen NEXAFS-Messungen für  $E \parallel (a,b)$  bzw.  $E \parallel c$  im Verhältnis 2:1 aufaddiert. Dies wurde sowohl für die bezüglich Selbstabsorptionseffekten unkorrigierten bzw. korrigierten NEXAFS-Daten durchgeführt. Unter der Annahme, daß bei beiden Meßmethoden der primäre Absorptionsmechanismus derselbe ist und daß weiterhin EELS-Messungen von Selbstabsorptionseffekten frei sind, hat man durch den Vergleich der Daten aus beiden Spektroskopien eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des hier vorgeschlagenen Korrekturverfahrens. Wie aus Abb. 3.3.3.3 zu ersehen, kommen die NEXAFS-Daten durch die Korrektur den EELS-Daten bezüglich des Intensitätsverhältnisses zwischen Vorkanten- und Hauptkantenmaximum näher, jedoch bleibt die Übereinstimmung unbefriedigend. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man auch beim Vergleich der O1s-Kanten aus EELS und NEXAFS im Falle des  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ .<sup>83</sup>

Es bleiben also, was die Vollständigkeit des hier vorgestellten Korrekturverfahrens angeht, noch Fragen offen. Ein Ansatzpunkt bietet der von F.M.F. de Groot et al.<sup>84</sup> vorgeschlagene Weg, die Unterschiede zwischen den verschiedenen Zerfallskanälen beim Fluoreszenzzerfall in Betracht zu ziehen. Systematische Unterschiede zwischen EELS und NEXAFS sind möglicherweise auch noch zu berücksichtigen.

### 3.4 Probenpräparation

#### 3.4.1 Einkristallines $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ und $La_{2-x}Sr_xNiO_4$

Die  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  und  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  Einkristalle wurden gemäß der 'travelling-solvent-floating-zone' (TSFZ) Methode gezogen und für diese Arbeit von Prof. S. Uchida, University of Tokyo, zur Verfügung gestellt<sup>85</sup>. Dieses Verfahren hat gegenüber den übrigen Methoden einige Vorteile. Erstens wird der Einkristall nicht durch Verunreinigungen aus dem Tiegelmaterial kontaminiert, da dieses Verfahren keinerlei Tiegel benötigt. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die flüssige Phase während des Wachstums des Kristalls bei einem fest eingestellten Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Ausgangsatom La, Sr und Cu bzw. Ni verbleibt.

Zunächst werden die Ausgangsmaterialien  $La_2O_3$ ,  $SrCO_3$  und  $CuO$  bzw.  $NiO$  zu einem polykristallinen Stab verarbeitet. Dazu werden die pulverförmigen Oxide bzw. Karbonate in stöchiometrischem Verhältnis und einem  $CuO$ -Überschuß als Lösungsmittel vermischt, gemahlen und bei hohen Temperaturen kalziniert. Nach abermaligem Mahlen wird das Pulver zu einem Stab mit 50 mm Länge und 5 mm Durchmesser gepreßt und bei ca. 1300 K bis zu 30 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre gesintert.



In Abbildung 3.4.1.1 sind die Ergebnisse aus Suszeptibilitätsmessungen für die  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ -Proben mit unterschiedlichem Sr-Gehalt wiedergegeben. Die Messungen zur Charakterisierung der Proben wurden von S. Uchida (Universität Tokyo) durchgeführt.<sup>87</sup>

Kurz vor dem Einbau in die Meßkammer wurden die zu untersuchenden Oberflächen der Proben noch mit Hilfe eines mit einem Diamantmesser versehenen Ultramikrotoms nachgeschnitten, um die beim letzten Tempern entstandenen Verunreinigungen zu beseitigen.

### 3.4.2 Einkristallines $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Die  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ - (Tl2212) und  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ -Einkristalle (Tl2223) wurden von J. Bernhard und K. F. Renk (Universität Regensburg) bzw. von G. Kumm und K. Winzer (Universität Göttingen) zur Verfügung gestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Kristallzuchtverfahren findet sich in den Arbeiten von G. Jehl<sup>88</sup> und K. Winzer<sup>89</sup>. Beide Systeme wurden nach dem Selbstflußverfahren hergestellt.

Im Falle des Tl2212 wird eine Mischung der pulverförmigen Ausgangsmaterialien  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , CaO und CuO der Zusammensetzung 2 : 1.5 : 2.5 bei 890° C 4 Stunden lang an Luft kalziniert. Nach anschließendem Mahlen wurde  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ -Pulver im Verhältnis 2.5 : 2 : 1.5 : 2.5 beigemischt und das Gemisch zu Pellets gepreßt. Diese wurden in einem dicht schließenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingebracht und innerhalb von 2 Stunden auf 930° C aufgeheizt. Nach 10 Stunden bei dieser Temperatur wurde mit einer Rate von 5° C/h auf 855° C und schließlich mit 100° C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Oberfläche der dabei entstandenen einkristallinen Plättchen mit den Abmessungen bis zu  $2 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  ist parallel zur kristallographischen (001)-Ebene orientiert. Röntgenbeugung und energiedispersive Röntgenanalyse bestätigten das Vorliegen einer einphasigen Tl2212-Phase. Induktive  $T_c$ -Messungen zeigten einen scharfen Übergang in die supraleitende Phase bei 113 K.

Als Ausgangsmaterial für die Zucht von Tl2223-Einkristallen verwendet man ein Gemisch aus  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$ , CuO und CaO im Kationenverhältnis 2 : 2 : 2.4 : 4. Dieses wird in ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen eingefüllt, das wiederum in einen dicht schließenden Tiegel eingeschlossen wird. Nach halbstündigem Heizen bei 912° C unter fließendem Sauerstoff und anschließendem Abkühlen auf 800° C mit 5° C/h wird die Probencharge nach Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Die dabei entstandenen einkristallinen Plättchen wiesen eine Kantenlänge von bis zu 1.5 mm und eine Dicke von 50  $\mu\text{m}$  auf. Induktive  $T_c$ -Messungen ergaben Sprungtemperaturen zwischen 118 und 121 K mit einer Sprungbreite  $\Delta T_c$  unterhalb von 3 K.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 O1s- und Cu2p-Kanten an einkristallinem $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$

In Abb. 4.1.1 sind die polarisationsabhängigen O1s-Kanten des antiferromagnetischen Isolators  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  und des Supraleiters  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  für  $E \perp c$  bzw.  $E \parallel c$  gezeigt<sup>90</sup>.

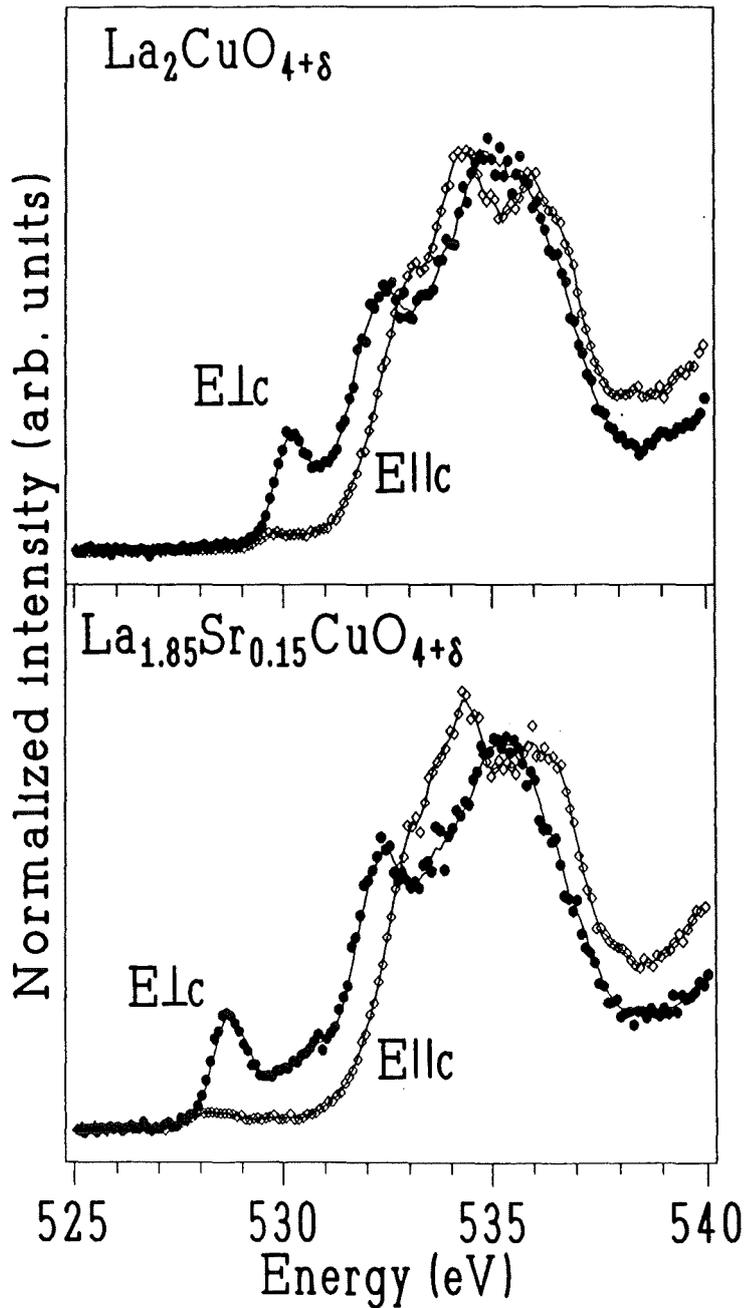


Abb. 4.1.1:  
Polarisationsabhängige  
O1s-Kanten von  
einkristallinem  
undotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$   
und p-dotiertem  
 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>90</sup>  
Punkte:  $E \perp c$ , offene  
Rauten:  $E \parallel c$ .

Die Daten sind bezüglich Selbstabsorptionseffekten korrigiert und zwischen 580 und 600 eV normiert. Dies kann damit begründet werden, daß in diesem Energiebereich ca. 60-70 eV oberhalb der Fermienergie die bei der Anregung erreichten Endzustände den Charakter freier Ladungsträger besitzen und daher weder von der Dotierung noch von der Polarisation der einfallenden Strahlung abhängen sollten.

Gemäß Gl. 2.1.13 sind für  $E\parallel c$  ( $\theta = 0^\circ$ ) nur  $1s \rightarrow p_z$  Übergänge erlaubt, während für  $E\perp c$  ( $\theta = 90^\circ$ ) nur  $1s \rightarrow p_{x,y}$  Anregungen gestattet sind. Geht man wie im vorliegenden Fall von einer tetragonalen Kristallstruktur mit quadratischen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen aus, so sollten die Anregungen innerhalb der Ebenen ( $E\perp c$ ) isotrop sein. Ferner hat dies zur Folge, daß man für eine vorgegebene Polarisation  $E\perp c$  genau die Hälfte der unbesetzten planaren Zustände sieht. So werden z. B. für  $E\parallel a$  lediglich  $1s \rightarrow p_x$  Übergänge beobachtet, während für eine quadratisch planare  $\text{CuO}_2$ -Ebene ebensoviele unbesetzte Zustände mit  $p_y$ -Charakter vorliegen.

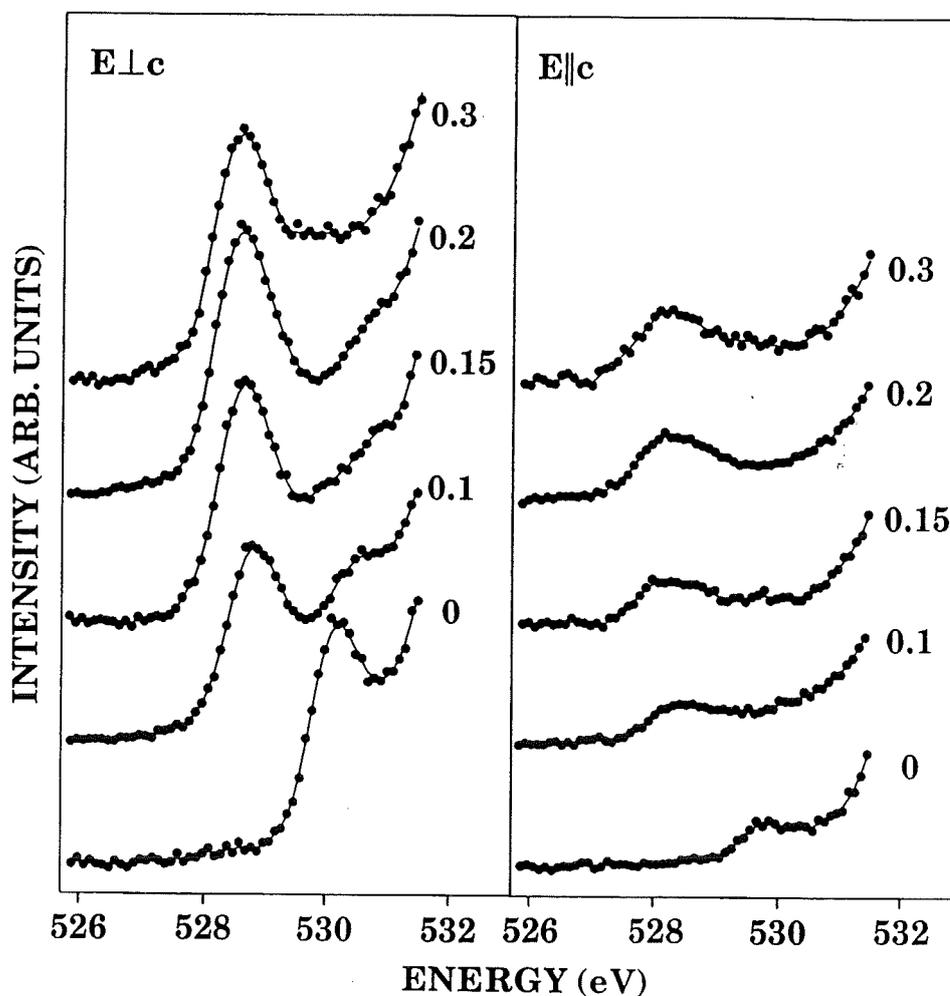
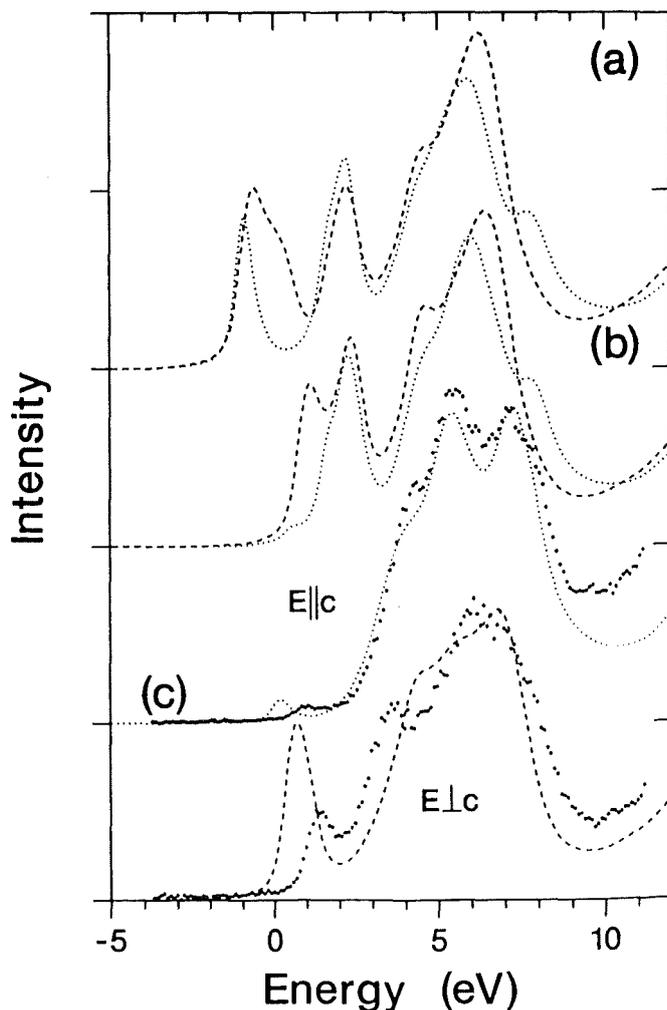


Abb. 4.1.2:

Vorkantenbereich der polarisationsabhängigen O1s-Spektren von einkristallinem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  in Abhängigkeit der Sr-Konzentration  $x$ .<sup>90</sup>

Das spektrale Gewicht oberhalb 531.5 eV wird durch Übergänge in unbesetzte O2p-Zustände innerhalb der (La, Sr)O-Ebenen verursacht, welche mit La4f- bzw. 5d-Orbitalen hybridisiert sind. Wie zu erwarten, hängt die Form dieser Hauptkante kaum von der Konzentration der Sr-Atome ab. Da die zwei LaO-Ebenen pro Einheitszelle ebenfalls zweidimensionale Struktureinheiten darstellen, weist das damit verbundene spektrale Gewicht eine deutlich ausgeprägte Anisotropie auf. Die in Abb. 4.1.2 gezeigten Anregungen im Vorkantenbereich hängen sehr stark von der Dotierung der Proben und der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung ab.

Wir wollen uns zunächst mit dem undotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  befassen. Die stark anisotrope Vorkantenstruktur bei 530.2 eV mit der Absorptionsschwelle bei 529.7 eV ist bereits im Rahmen von EELS<sup>91</sup> bzw. NEXAFS<sup>92</sup>-Untersuchungen an polykristallinem Material dem Übergang  $3d^{10}\underline{L} \rightarrow \underline{O}1s3d^{10}$  und damit Anregungen in den O2p-artigen Anteil des oberen Hubbardbandes zugeordnet worden ( $\underline{L}$  und  $\underline{O}1s$  bezeichnen Löcher in O2p-Ligandenorbitalen und im O1s-Rumpfniveau). Wie bereits in Abschnitt 1.5.4 erwähnt, ist dieser im Ladungstransfer-Isolator Modell aufgrund der Hybridisierung zwischen  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ - bzw.  $\text{O}2p_{x,y}$ -Orbitalen dem oberen Hubbardband mit überwiegend Cu3d-Charakter beigemischt, was zu einem Grundzustand des undotierten Systems der Form  $|\text{G.S.}\rangle = \alpha |3d^9\rangle + \beta |3d^{10}\underline{L}\rangle$  führt.



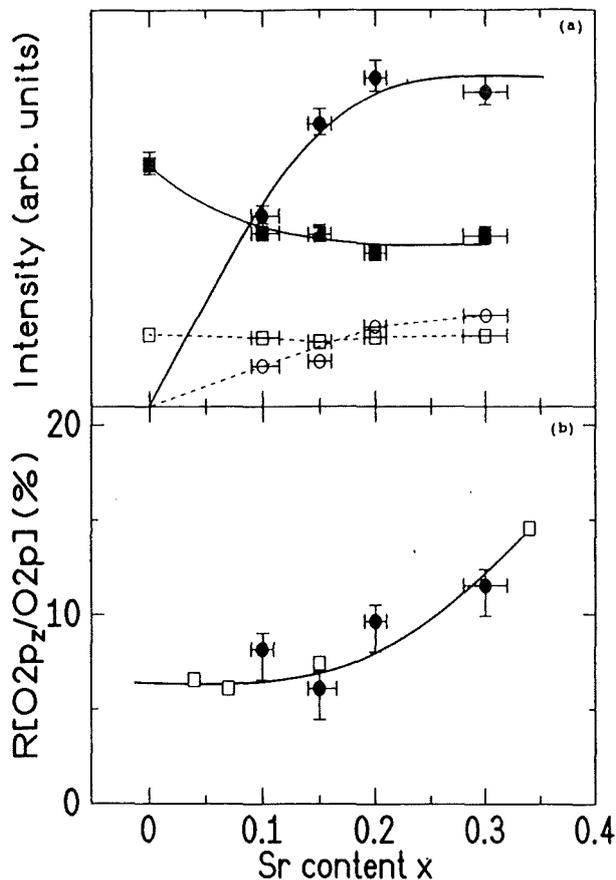
**Abb. 4.1.3:**  
*Vergleich zwischen gemessenen und von Czyzyk et al.<sup>47</sup> berechneten O1s-Kanten von undotiertem  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Gestrichelte Linien: berechnete  $E_{\perp c}$ -Spektren; gepunktete Linien: berechnete  $E_{\parallel c}$ -Spektren. Punkte: experimentelle Spektren. Die theoretischen Kurven beruhen auf (a) standard-LDA, (b) LDA+AMF bzw. auf (c) LDA+U Bandstrukturrechnungen (siehe Text).*

Ein Vergleich zwischen den gemessenen O1s-Kanten für beide Polarisationsrichtungen und den entsprechenden projizierten Sauerstoffzustandsdichten aus den LDA, LDA+AMF und LDA+U Bandstrukturrechnungen von M. Czyzyk et al.<sup>47</sup> ist in Abbildung 4.1.3 wiedergegeben. In Rahmen des LDA+AMF (around mean field)-Ansatzes wird versucht, Korrelationen zwischen lokalisierten d- oder f-Elektronen explizit zu berücksichtigen. Dies geschieht, indem man zum LDA-Energiefunktional die aus Vielteilchen-Hamiltonoperatoren abgeleiteten relevanten Terme für die Elektron-Elektron Wechselwirkung hinzufügt. Die dafür notwendigen Parameter für Coulomb- und Austauschwechselwirkung U und J werden dabei nicht lediglich als skalare Größen eingebracht sondern als Matrizen, um Anisotropien innerhalb der betrachteten Systeme gerecht zu werden. Beim LDA+U-Ansatz wird auf dem LDA+AMF Formalismus weiter aufgebaut. Zusätzlich wird dabei noch die Diskontinuität auf der Skala der Eigenenergien beim Übergang von besetzten zu unbesetzten Zuständen berücksichtigt. Insbesondere beim Vergleich mit den entsprechenden Spektroskopien (Photoemission, inverse Photoemission, NEXAFS...) sind solche Diskontinuitäten von Bedeutung.

Offensichtlich stehen die konventionellen LDA- und LDA+AMF-Rechnungen im Widerspruch zum Experiment. Der Vergleich mit den Zustandsdichten aus den LDA+U-Rechnungen hingegen ergibt eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Die dem oberen Hubbardband zugeordnete niederenergetische Struktur für  $E_{\perp c}$  wird analog zur obigen Interpretation auf Übergänge in die mit den  $Cu3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen hybridisierten planaren  $O2p_{x,y}$ -Zuständen zurückgeführt. Entsprechend ist die schwache Struktur zwischen 0 und 2 eV im  $E_{\parallel c}$ -Spektrum auf Übergänge in die mit  $Cu3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen hybridisierten  $O2p_z$ -Zuständen der Apex-Sauerstoffe zurückzuführen.

Bei den dotierten Proben taucht für  $E_{\perp c}$  eine weitere ebenfalls stark anisotrope Struktur bei 528.7 eV mit einer Schwellenenergie von 528.4 eV auf, deren Intensität mit wachsendem Sr-Gehalt zunimmt und welche sich zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Die oben erwähnte Anregung in das obere Hubbardband hingegen verliert mit zunehmender Dotierung an Intensität und verschiebt sich zu höheren Energien. In Abb. 4.1.4a sind die Intensitäten der Anregungen in Valenz- als auch Leitungsband (d.h. oberes Hubbardband) für beide Polarisationsrichtungen wiedergegeben. Die angegebenen Intensitäten wurden durch zwei unabhängige Verfahren bestimmt. Bei der ersten Methode wurde das Spektrum des undotierten Systems ( $x = 0$ ) für die jeweilige Polarisation von denen der dotierten Systeme ( $x > 0$ ) abgezogen und das spektrale Gewicht der Valenzband- bzw. Leitungsbandanregung durch Integration der Differenzspektren zwischen 527.0 eV und 529.7 eV bzw. 529.7 eV und 530.7 eV ermittelt. Die zweite Vorgehensweise bestand aus einer Anpassung des

Vorkantenbereichs durch zwei Gaußkurven für die Vorkantenstrukturen und einer weiteren Gaußkurve zur Simulation des von der Hauptkante hervorgerufenen Untergrunds in diesem Energiebereich. Beide Vorgehensweisen führten dabei zu übereinstimmenden Ergebnissen.



**Abb. 4.1.4:**

(a) Intensität der O2p-artigen Lochzustände im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  in Abhängigkeit der Sr-Konzentration  $x$ .<sup>90</sup> ●:

Lochzustände im Valenzband mit planarer O2p<sub>x,y</sub>-Symmetrie; ○: Valenzbandzustände mit O2p<sub>z</sub>-Charakter; ■: O2p<sub>x,y</sub>-Zustände im oberen Hubbardband; □: O2p<sub>z</sub>-Zustände im oberen Hubbardband.

(b) Anteil R der unbesetzten Zustände mit O2p<sub>z</sub>-Charakter relativ zur gesamten O2p-Lochdichte des Valenzbandes.

●: eigene Ergebnisse; ○: Resultate von Chen et al..<sup>114</sup>

Die Bindungsenergie des O1s-Rumpfniveaus relativ zur Fermienergie wurde anhand XPS-Messungen an leicht mit Überschuß-O dotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ -Proben auf 528.5 eV bestimmt<sup>93</sup>. Zieht man den Einfluß exzitonischer Effekte im Fall der NEXAFS-Messungen in Betracht, so läßt sich die Absorptionsschwelle der dotierten Proben bei 528.4 eV mit der Lage der Fermienergie gleichsetzen. Für niedrige Sr-Konzentrationen wächst die Intensität der durch Dotierung hervorgerufenen Struktur bei 528.7 eV in etwa proportional zum Sr-Gehalt an (s. Abb. 4.1.4a). Für  $x > 0.2$  jedoch scheint diese Anregung in Sättigung zu gehen, was durch einen für die hochdotierten Proben typischen O-Unterstöchiometrie verursacht sein könnte. Ausgehend vom Grundzustand des dotierten Systems  $|G.S.\rangle = \alpha |3d^8\rangle + \beta |3d^9\bar{L}\rangle + \gamma |3d^{10}\bar{L}^2\rangle$  ist diese Struktur einem Übergang  $3d^9\bar{L} \rightarrow O1s3d^9$  zuzuordnen, was einer Anregung in unbesetzte Zustände des Valenzbandes mit überwiegend O2p-Charakter entspricht. Eine weitere Möglichkeit bestünde aus der Anregung  $3d^{10}\bar{L}^2 \rightarrow O1s3d^{10}\bar{L}$ . Ausgehend von den für

Kuprate bekannten Werten<sup>94</sup> für  $\Delta$ ,  $U_{pp}$  und  $U_{pd}$  (s. Tabelle 4.1.1) ist die Besetzungswahrscheinlichkeit  $\gamma$  der entsprechenden Grundzustandskomponente  $|3d^{10}\underline{L}^2\rangle$  aufgrund der gegenüber  $|3d^9\underline{L}\rangle$  um  $\Delta+U_{pp}-U_{pd} \approx 7.75$  eV höheren Energie erheblich abgesenkt und somit sollte der entsprechende Endzustand  $O1s3d^{10}\underline{L}$  im Spektrum nicht auftauchen.

Parameter	$\Delta$	$U_{pp}$	$U_{dd}$	$U_{dp}$
Zahlenwert	2.75-	6	8.8	<1
[eV]	3.75			

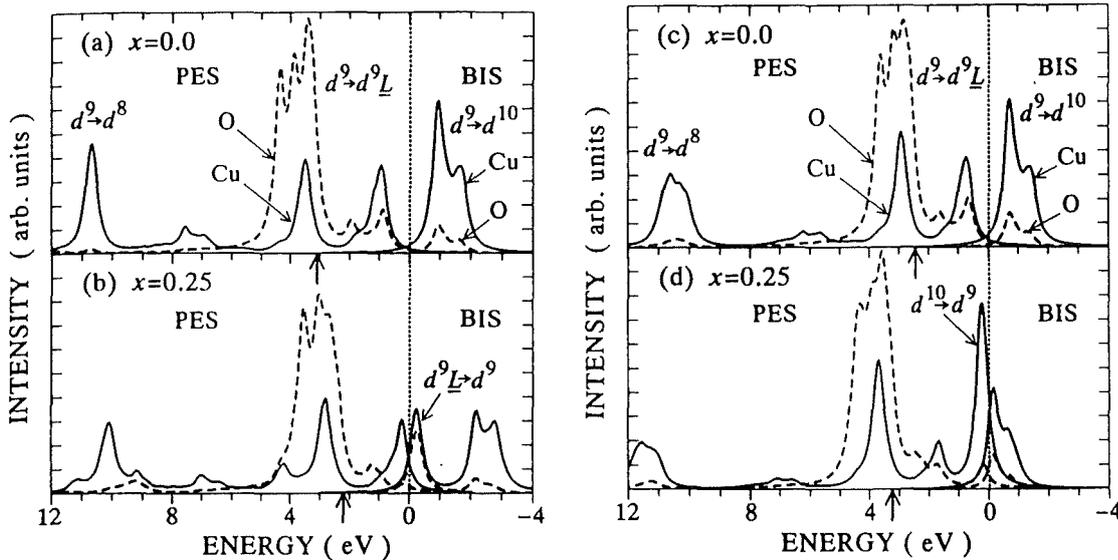
**Tabelle 4.1.1:**

*Parameter für Kuprate aus dem Vergleich zwischen Clusterrechnungen und Spektroskopie (aus Ref. 94).*

Im Ladungstransfer-Isolator-Modell *ohne* Cu3d/O2p-Hybridisierung (Abb. 1.5.4.1d) wächst analog zum Experiment die Anzahl der unbesetzten Zustände mit wachsender p-Dotierung an. Das obere Hubbardband sollte in diesem Bild reinen Cu3d-Charakter haben und sein spektrales Gewicht sich als Funktion der p-Dotierung nicht verändern, was im Experiment jedoch *nicht* beobachtet wird. Der durch Hybridisierung zwischen O2p<sub>x,y</sub>- und Cu3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbitalen dem oberen Hubbardband beigemischte O2p-Anteil führt zum Auftreten einer entsprechenden Struktur in den O1s-Spektren, der zudem noch mit zunehmender Dotierung an Intensität verliert. Diese Beobachtung und der damit verknüpfte Transfer spektralen Gewichtes hin zu der durch Dotierung hervorgerufenen Anregung lassen sich im Rahmen des Ladungstransfer-Isolator-Modells *unter Einbezug einer Cu3d/O2p-Hybridisierung* (siehe Abb. 1.5.4.1e) bzw. auf der Grundlage des ein-Band Hubbard-Modells erklären. In Zusammenhang mit der in Abb. 1.5.4.1e schematisch wiedergegebenen elektronischen Struktur eines Ladungstransfer-Isolators wird die Struktur bei 528.7 eV dem unbesetzten Teil des Zhang-Rice-Singulett-Bandes zugeordnet, dessen Breite durch die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen dem intrinsischen Loch im Cu3d-Orbital bzw. dem dotierten O2p-Loch bestimmt wird. In den Abbildungen 4.1.5 und 4.1.6 sind zur Veranschaulichung Elektronenadditions- bzw. Subtraktionsspektren für den dotierten/undotierten Fall aus Clusterrechnungen von verschiedenen Autoren wiedergegeben.<sup>95,54</sup> Ähnliche Ergebnisse wurden auch von anderen Autoren erzielt.<sup>96-99</sup>

In beiden Arbeiten bestehen die ersten Ionisationszustände aus dem oben erwähnten, vom eigentlichen O2p-Valenzband abgespaltenen Zhang-Rice-Singulett-Band, während der Elektronenaffinitätszustand knapp oberhalb der Fermienergie dem oberen Hubbardband entspricht. Vergleicht man die Elektronenadditionsspektren für verschiedene p-Dotierungen, so wird auch hier der bereits in Abschnitt 1.5.4 erwähnte

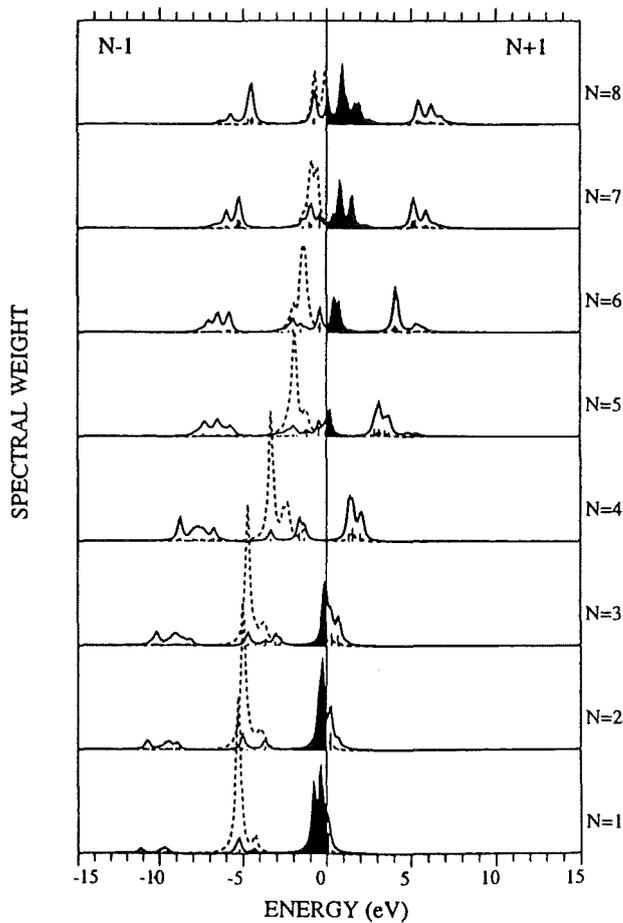
Transfer spektralen Gewichtes deutlich. Das Auftreten dieses Phänomens in den O1s-Spektren des p-dotierten  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  weist darauf hin, daß - aufgrund der Beimischung der korrelierten  $\text{Cu}3d$ -Zustände in das Valenzband - dieses sich wie ein Abbild des unteren Hubbardbandes verhält. Damit ist ein direkter Nachweis gegeben, daß sich diese Verbindung als ein dotierter Ladungstransfer-Isolator inklusive einer starken Hybridisierung zwischen  $\text{Cu}3d$ - und  $\text{O}2p$ -Zuständen beschreiben läßt.



**Abb. 4.1.5:**

Elektronenadditions- (BIS) bzw. Subtraktionsspektren (PES) für (a) undotiertes ( $x = 0$ ) und (b) p-dotiertes ( $x = 0.25$ )  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  bzw. (c) undotiertes ( $x = 0$ ) und (d) n-dotiertes ( $x = 0.25$ )  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .<sup>95</sup> Die senkrechte, gestrichelte Linie bei 0 eV entspricht der Fermienergie.

Beim Mott-Hubbard-Modell beträgt das Verhältnis zwischen dem Gewinn an unbesetzten Zuständen an der Oberkante des Valenzbandes und dem Verlust im Energiebereich des oberen Hubbardbandes als Funktion der Sr-Konzentration genau 2 (s. Abschn. 1.5.4). Der aus den vorliegenden Daten ermittelte Wert für  $E_{LC}$  liegt bei ca. 4.5, während die Literaturwerte aus EELS<sup>91</sup>- bzw. NEXAFS<sup>92</sup>-Messungen zwischen 3 und 5 liegen. Die breite Streuung dieser Werte wird möglicherweise durch die unterschiedlichen Vorgehensweisen bei der Normierung der Spektren und der Bestimmung der Intensität der Vorkantenstrukturen verursacht.



**Abb. 4.1.6:**  
*Imaginärteil der Einteilchen-Greensfunktion für einen periodischen eindimensionalen  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Cluster.<sup>54</sup> Die gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien entsprechen dem p- bzw. d-artigen spektralen Gewicht. Die Anzahl der Löcher im Grundzustand ist ebenfalls angegeben. Das niederenergetische spektrale Gewicht entspricht der dunkel eingefärbten Fläche.*

Eine quantitative Analyse des Transfers spektralen Gewichtes wurde von theoretischer Seite von mehreren Autoren durchgeführt<sup>54,100,101</sup>. Ein Vergleich der experimentellen Intensitäten der NEXAFS-Anregungen in Valenzband- bzw. Leitungsband als Funktion der Dotierung mit theoretischen Voraussagen auf der Grundlage des Ein-Band-Hubbard-Modells ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Dabei ist zu beachten, daß der überwiegende Teil des vom oberen Hubbardband an die Oberkante des Valenzbandes verlagerten spektralen Gewichtes erwartungsgemäß Cu3d-Charakter hat und nur zu einem geringen Anteil aus O2p-Zuständen besteht. Dieser ist jedoch offensichtlich ausreichend groß, um in den hier vorgestellten O1s-Spektren nachgewiesen zu werden.

Dieser bisher ausschließlich im Rahmen der Hochenergiespektroskopie diskutierte Befund ist auch in optischen Reflektivitätsmessungen zwischen 0.004 und 35 eV Photonenenergie nachgewiesen worden<sup>28</sup>. In der in Abb. 1.4.2a gezeigten optischen Leitfähigkeit des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  für  $E \perp c$  ist ebenfalls ein im Vergleich zum Anstieg der Dotierung überproportionales Anwachsen der Intra- und Interbandanregungen unterhalb 1.5 eV Photonenenergie auf Kosten der Interbandanregungen bei höheren Energien zu beobachten.

Die Absorptionsschwelle der Vorkantenstruktur der dotierten Proben für  $E_{\perp c}$  liegt um etwa 1.4 eV unterhalb der für die Anregungen in das obere Hubbardband im Falle der undotierten Probe. Dieser Zahlenwert entspricht etwa dem mit optischer Spektroskopie ermittelten Wert für die Größe der Ladungstransfer-Energielücke von 1.7 eV.<sup>28,102</sup> Dies bedeutet, daß bei den p-dotierten Kupraten das Fermi-Niveau etwa 1.4 eV unterhalb des oberen Hubbardbandes - d.h. an der Oberkante des Valenzbandes - angesiedelt ist. Mit den Aussagen aus den oben genannten Ladungstransfer-Isolator bzw. Ein-Band-Mott-Hubbard-Modellen besteht diesbezüglich Übereinstimmung (s. Abb. 4.1.5 und 4.1.6). Die Interpretation von Photoemissionsdaten am p-dotierten  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  und am n-dotierten  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  steht jedoch hierzu im Widerspruch.<sup>103,104,105</sup> Dort wird der Schluß gezogen, daß bei n-Dotierung das Fermi-Niveau sich nicht an die Oberkante des Valenzbandes verschiebt, sondern in der Mitte der ehemaligen Energielücke verbleibt.

Im folgenden soll nun auf die Symmetrie der intrinsischen bzw. dotierten Ladungsträger eingegangen werden. Zunächst ist aus Abb. 4.1.2 zu ersehen, daß sowohl bei den undotierten als auch bei den dotierten Systemen die Absorptionsschwelle der ersten Anregung für  $E_{\parallel c}$  gegenüber der für  $E_{\perp c}$  um 0.3 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben ist. Ursache hierfür ist die aufgrund der verschiedenen chemischen Umgebungen der Ebenen- bzw. Apex-Sauerstoffe unterschiedliche Bindungsenergie des O1s-Rumpfniveaus. Dies wird von LDA-Bandstrukturrechnungen<sup>106</sup> unterstützt, die für Sauerstoffplätze innerhalb der LaO-Ebenen eine geringere O1s-Bindungsenergie als für jene in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen vorhersagen. Daher kann - wie bisher implizit getan - die Anregung im Vorkantenbereich für  $E_{\perp c}$  unbesetzten planaren  $\text{O}2p_{x,y}$ -Zuständen zugeordnet werden, während jene für  $E_{\parallel c}$  den  $\text{O}2p_z$ -Zuständen am Apex-Sauerstoff zuzuordnen ist. In Abb. 4.1.4b ist das aus dieser Interpretation sich ergebende Verhältnis  $R$  zwischen den durch Dotierung hervorgerufenen unbesetzten Valenzbandzuständen mit  $\text{O}2p_z$ -Charakter und der gesamten Lochdichte in  $\text{O}2p$ -Zuständen<sup>90</sup> zusammen mit den dazu analogen Ergebnissen von Chen et al.<sup>92</sup> aufgetragen. Das entsprechende Verhältnis  $R$  für das obere Hubbardband (nicht abgebildet) beträgt zwischen 12 und 15%. Die in Abb. 4.1.4a dargestellte Intensität von Valenz- und Leitungsbandanregung für  $E_{\perp c}$  als Funktion der Dotierung entspricht im wesentlichen den Ergebnissen von NEXAFS-Messungen am polykristallinen Material, da die dotierten Ladungsträger offensichtlich überwiegend in der  $\text{CuO}_2$ -Ebene polarisiert sind.

Wie bereits oben erwähnt, sind im Falle des undotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ca. 12% der mit dem oberen Hubbardband hybridisierten  $\text{O}2p$ -Zustände in den  $\text{O}2p$ -Orbitalen der Apex-Sauerstoffe angesiedelt. Vorhersagen aus LDA-Bandstrukturrechnungen<sup>107</sup> ergeben einen entsprechenden Zahlenwert von 8%, während Rechnungen auf der

Grundlage des Hartree-Fock Ansatzes unter Einbezug eines effektiven Acht-Bänder-Hamiltonoperators keinen signifikanten  $O2p_z$ -Charakter vorhersagen<sup>108</sup>. Für die dotierten Proben mit  $x \leq 0.15$  haben ca. 8% der durch p-Dotierung an den Sauerstoffplätzen hervorgerufenen Löcher  $O2p_z$ -Charakter (s. Abb.4.1.4), welche wiederum auf die beiden äquivalenten Apex-Sauerstoffplätze verteilt sind. Bei den überdotierten (d.h. nicht supraleitenden Proben) mit  $x = 0.3$  wurde ein signifikant erhöhter  $O2p_z$ -Anteil von 13% ermittelt. Das Resultat für den Dotierungsbereich  $x \leq 0.15$  stimmt mit den von Grant und McMahan<sup>108</sup> berechneten Wert von 11% für  $x = 0.0625$  hervorragend überein. Im Gegensatz hierzu ist der sich aus der Standard-LDA-Bandstrukturechnung ergebende Wert von 25% um einen Faktor drei größer als das experimentelle Ergebnis. Eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse auf dem Hintergrund der in Abschnitt 1.1 angeführten Modellen zur Supraleitung ist in Abschnitt 5 wiedergegeben.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 besprochen, lassen sich aus den  $Cu2p$ -Absorptionskanten Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte an den Cu-Plätzen ableiten. Da wiederum Dipolauswahlregeln gelten, sind bei den eben genannten Absorptionskanten lediglich Übergänge in unbesetzte Zustände mit s- bzw. d-Charakter erlaubt. Ferner läßt sich anhand atomarer Rechnungen<sup>109</sup> zeigen, daß die Matrixelemente für  $p \rightarrow s$  Übergänge ca. um einen Faktor 30 kleiner sind als diejenigen für  $p \rightarrow d$  Anregungen. Somit lassen sich die gemessenen  $Cu2p$ -Spektren in guter Näherung hauptsächlich durch  $p \rightarrow d$  Übergänge beschreiben.

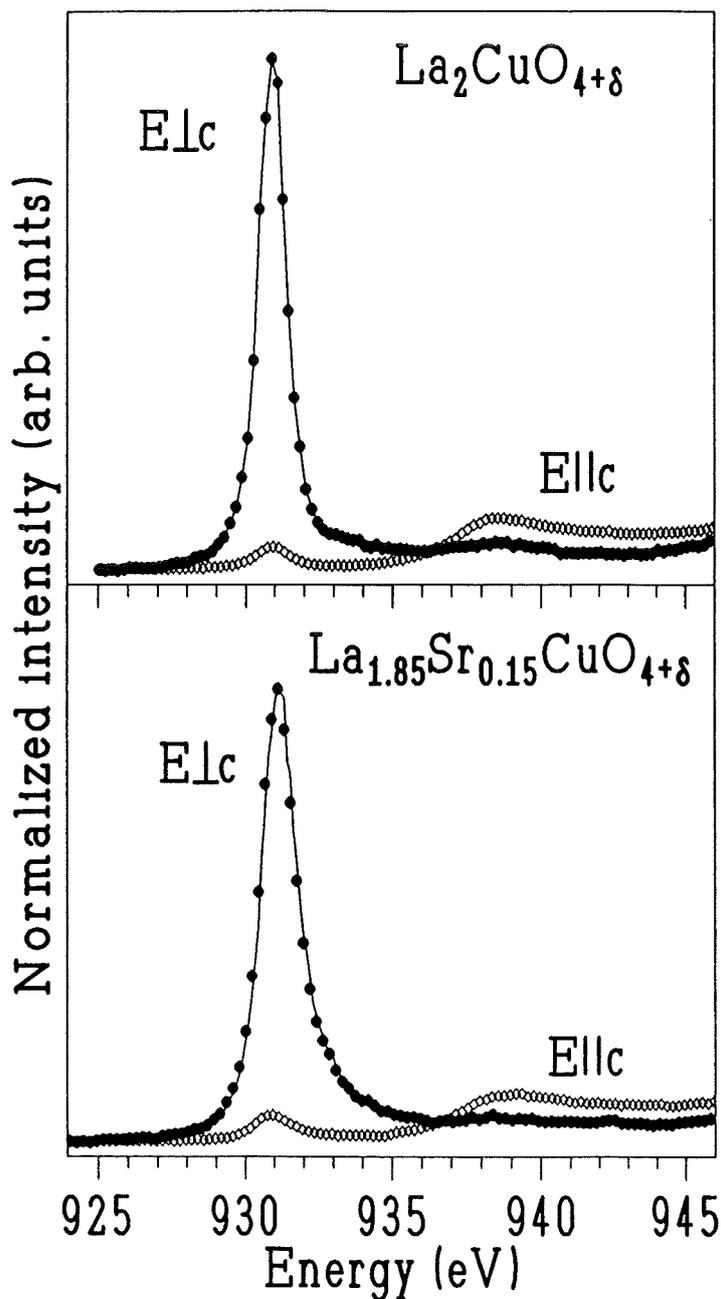
Die starke attraktive coulombsche Wechselwirkung zwischen dem während des Absorptionsprozesses erzeugten Rumpflochs und dem angeregten Elektron führt zu exzitonischen Effekten in den gemessenen Spektren (s. Abschn. 2.2). Daher können aus der Form der Absorptionskanten keinerlei Rückschlüsse über die Verteilung der unbesetzten  $Cu3d$ -Zustandsdichte gezogen werden. Das spektrale Gewicht der Absorptionskante ist jedoch nach wie vor proportional zur Anzahl der unbesetzten Zustände mit  $Cu3d$ -Charakter.

Vom intrinsischen Loch in den undotierten Kupraten wird angenommen, daß es hauptsächlich  $3d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie besitzt (s. Abschnitt 1.5.1), jedoch besteht bislang noch Uneinigkeit über das Vorhandensein und die Bedeutung von Zuständen mit  $3d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie nahe der Fermienergie. In der vorliegenden Arbeit wird von der Annahme ausgegangen, daß bei den Kupraten die  $t_{2g}$ -Orbitale (d.h.  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$  und  $3d_{xz}$ ) vollständig gefüllt und weit unterhalb der Fermienergie angesiedelt sind. Damit verbleiben als durch Anregungsprozesse besetzbare Zustände die oben erwähnten  $e_g$ -Orbitale. Die Matrixelemente für die entsprechenden Übergänge sind in Tabelle 2.1.1 aufgeführt. Aus diesen Matrixelementen geht hervor, daß für  $E \perp c$  Anregungen in  $3d_{x^2-y^2}$ - und  $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale stattfinden, während für  $E \parallel c$  lediglich Übergänge in

$3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale erlaubt sind. Somit lassen sich mit Hilfe der bekannten Matrixelemente aus den Spektren für  $E \perp c$  und  $E \parallel c$  die beiden einzelnen Anregungskanäle voneinander trennen.

In Abb. 4.1.7 sind die polarisationsabhängigen  $Cu2p_{3/2}$ -Spektren von einkristallinem  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$  mit  $x = 0$  und  $x = 0.15$  gezeigt. In beiden Messungen für  $E \perp c$  ist bei 931 eV eine ausgeprägte exzitonische Linie zu sehen, die, ausgehend vom Grundzustand des undotierten Systems  $|G.S.\rangle = \alpha |3d^9\rangle + \beta |3d^{10}\underline{L}\rangle$ , durch den Übergang  $3d^9 \rightarrow Cu2p3d^{10}$  hervorgerufen wird und daher Anregungen in das obere Hubbardband zuzuordnen ist. Da für  $E \parallel c$  lediglich in unbesetzte Zustände mit  $3d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie angeregt wird und da deren Intensität sehr gering ausfällt, ist die exzitonische Linie für  $E \perp c$  fast nur auf unbesetzte  $3d_{x^2-y^2}$ -Zustände zurückzuführen. Dies zeigt, daß im  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$  sowohl die intrinsischen als auch die dotierten Löcher an den Cu-Plätzen überwiegend planaren  $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter haben.

Wie bereits bei der Diskussion der  $O1s$ -Spektren erwähnt, läßt sich der Grundzustand der dotierten Systeme als  $|G.S.\rangle = \alpha |3d^8\rangle + \beta |3d^9\underline{L}\rangle + \gamma |3d^{10}\underline{L}^2\rangle$  ausdrücken. Bei einer  $Cu2p$ -Kante kommen damit die Anregungen  $3d^8 \rightarrow Cu2p3d^9$  und  $3d^9\underline{L} \rightarrow Cu2p3d^{10}\underline{L}$  in Betracht. Da die Grundzustandskomponente  $|3d^8\rangle$  gegenüber  $|3d^9\underline{L}\rangle$  um  $U_{dd} - U_{pd} - \Delta \approx 5$  eV zu höheren Energien hin verschoben ist, fällt die entsprechende Besetzungswahrscheinlichkeit  $\alpha$  kleiner aus und der zugehörige Endzustand  $Cu2p3d^9$  sollte im Spektrum nicht auftauchen. Ferner sollte diese Anregung in Analogie zu den entsprechenden XPS-Messungen<sup>110</sup> zu einem in atomare Multipletts aufgespaltenen  $Cu2p3d^9$ -Endzustand führen<sup>93</sup>. Aus dem Vergleich der  $Cu2p$ -Spektren in Abb. 4.1.7 ist kein solcher zusätzlicher, aufgespaltenen Endzustand für das dotierte System zu erkennen. Daraus läßt sich folgern, daß aufgrund der starken Coulombwechselwirkung  $U_{dd}$  der zwei Löcher in der  $Cu3d$ -Schale die  $3d^8$ -Konfiguration des formal dreiwertigen  $Cu^{3+}$  im Grundzustand der p-dotierten Systeme nicht in Erscheinung tritt. Zusätzlich zu den durch p-Dotierung hervorgerufenen Änderungen in den  $O1s$ -Spektren ist dies ein weiterer Hinweis auf den  $O2p$ -Charakter der dotierten Ladungsträger.

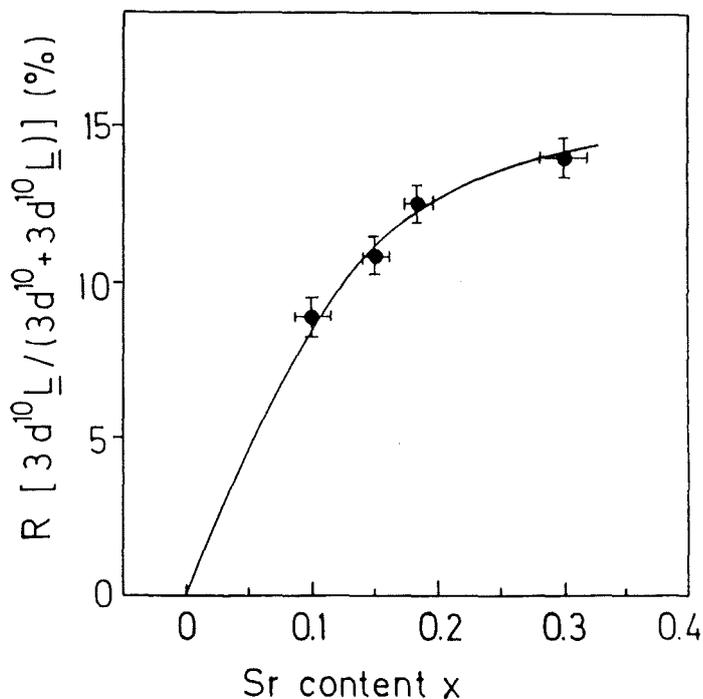


**Abb 4.1.7:**  
 Polarisationsabhängige  
 $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Spektren des  
 einkristallinen  
 undotierten Isolators  
 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  und des p-  
 dotierten Supraleiters  
 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>90</sup>  
 Punkte:  $E_{\perp c}$ ; Rauten:  
 $E_{\parallel c}$ .

In dem  $\text{Cu}2p$ -Spektrum der dotierten Verbindung ( $x > 0$ ) für  $E_{\perp c}$  taucht an der hochenergetischen Seite der exzitonischen Linie bei ca. 933 eV gegenüber dem undotierten System zusätzliche Intensität auf, welche der Anregung ein unsymmetrisches Aussehen verleiht. Diese zusätzliche Struktur wird dem Übergang  $3d^9\bar{L} \rightarrow \text{Cu}2p3d^{10}\bar{L}$  zugeschrieben und ist aufgrund der  $3d^9\bar{L}$ -Grundzustandskomponente charakteristisch für die p-dotierten Kuprate. Unterstützt wird diese Zuordnung durch XPS-Messungen an formal zweiwertigen Kupraten, in denen die demselben  $\text{Cu}2p3d^{10}\bar{L}$ -Endzustand zugewiesene Struktur ebenfalls wie im NEXAFS-Experiment bei ca. 933 eV auftritt. Ferner erscheint in NEXAFS-Messungen

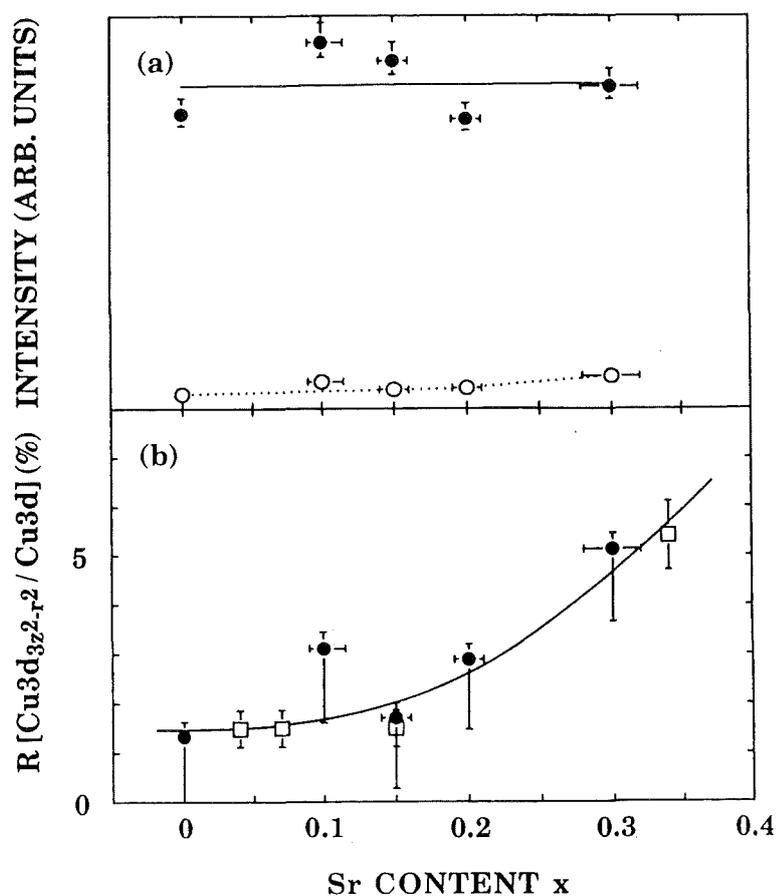
der Cu2p-Kante in formal dreiwertigen Kupraten<sup>111</sup> der  $3d^9\bar{L} \rightarrow Cu2p3d^{10}\bar{L}$ -Übergang ebenfalls bei 933 eV, d.h. ca. 1.5-2 eV oberhalb der  $3d^9 \rightarrow Cu2p3d^{10}$ -Anregung in den formal zweiwertigen Cu-Verbindungen. Schließlich wird diese Zuweisung ebenfalls von detaillierten Clusterrechnungen an formal zwei- bzw. dreiwertigen Kupraten unterstützt<sup>112,113</sup>. Die Intensität der hier besprochenen  $3d^9\bar{L} \rightarrow Cu2p3d^{10}\bar{L}$ -Anregung ist somit analog dem Übergang  $3d^9\bar{L} \rightarrow O1s3d^9$  in den O1s-Spektren ein Maß für die Besetzungswahrscheinlichkeit der  $|3d^9\bar{L}\rangle$ -Komponente (d.h. des Zhang-Rice-Singulets) des Grundzustandes.

Vom experimentellen Standpunkt her gesehen ist die Bestimmung des spektralen Gewichts dieser Anregung nicht unkompliziert, da sie von der dominierenden exzitonischen  $Cu2p3d^{10}$ -Linie zum Teil verdeckt wird. Alle bisherigen NEXAFS-Untersuchungen am  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$  ergaben eine in etwa proportional zum Dotierungsgrad ansteigende Intensität. In Abb. 4.1.8 ist das aus den vorliegenden Cu2p-Kanten sich ergebende Verhältnis zwischen der  $Cu2p3d^{10}\bar{L}$ -Linie und der Summe aus  $Cu2p3d^{10}$ - und  $Cu2p3d^{10}\bar{L}$ -Linie wiedergegeben. Für  $x \leq 0.2$  steigt die Intensität fast linear mit der Dotierung an und sättigt im Bereich der überdotierten Systeme, wobei der Kurvenverlauf stark der in Abb. 4.1.4a gezeigten Intensität der Valenzbandanregungen in  $O2p_{x,y}$ -Orbitale für  $E \perp c$  ähnelt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß man sowohl mit den O1s-Valenzbandanregungen als auch mit der hochenergetischen  $Cu2p3d^{10}\bar{L}$ -Schulter die Anzahl der Zhang-Rice-Singulets ausmißt.



**Abb. 4.1.8:**  
*Intensität des hochenergetischen  $Cu2p3d^{10}\bar{L}$ -Endzustandes relativ zum gesamten spektralen Gewicht in diesem Energiebereich (Summe aus  $Cu2p3d^{10}$  und  $Cu2p3d^{10}\bar{L}$ ).<sup>48</sup> Die durchgezogene Linie ist als Hilfslinie gedacht.*

Neuere Clusterrechnungen von van Veenendaal et al.<sup>113</sup> weisen darauf hin, daß ähnlich wie bei der Interpretation von XPS-Spektren auch im Falle der Cu2p-Kanten aus NEXAFS-Messungen nicht-lokale Effekte bei der Berechnung der Endzustände hinzugezogen werden müssen. So ist dem hohen Cu $\underline{2p}3d^{10}\underline{L}_{x^2-y^2};3d^9$ -Anteil (d.h. Cu $\underline{2p}3d^{10}\underline{L}_{x^2-y^2}$  Konfiguration im Cluster mit dem Rumpfloch,  $3d^9$ -Konfiguration im benachbarten Cluster) des Endzustandes noch ein wesentlicher Cu $\underline{2p}3d^{10};2$  Loch-Anteil (d.h. Cu $\underline{2p}3d^{10}$ -Konfiguration im Cluster mit dem Rumpfloch, 2 Löcher im benachbarten Cluster) mit nicht-planarer  ${}^3B_1$ -Symmetrie beigemischt.



**Abb. 4.1.9:**

Intensität der Lochdichte auf Kupferplätzen, die zur exzitonischen Linie der Cu $2p_{3/2}$ -Spektren beitragen, als Funktion der Sr-Konzentration  $x$ : (a) ●: Cu $3d_{x^2-y^2}$ -Zustände; ○: Cu $3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände. (b) Anteil  $R$  der unbesetzten Cu $3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände relativ zur gesamten Cu $3d$ -Lochdichte nahe der Fermienergie.<sup>90</sup> ●: eigene Ergebnisse; ○: Resultate von Chen et al.<sup>114</sup>. Die gestrichelten und durchgezogenen Linien sind als Hilfslinien gedacht.

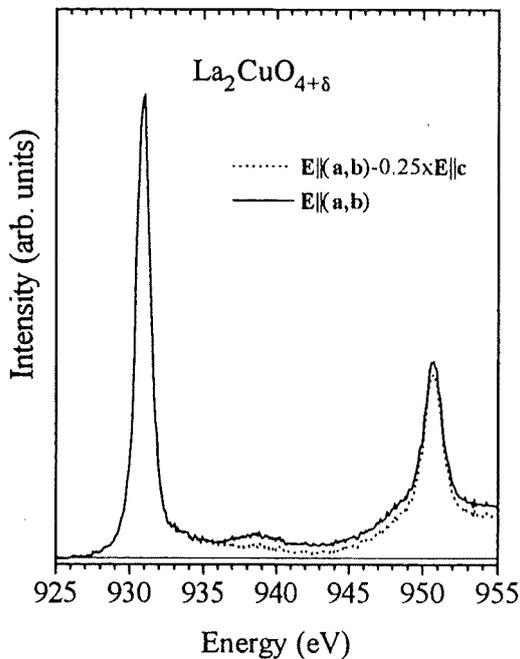
Letzterer wird durch die Hinzunahme von Apex-Sauerstoffen gegenüber der ebenfalls möglichen 2-Loch-Konfiguration mit  $^1A_1$ -Symmetrie (dem Zhang-Rice-Singulett) energetisch abgesenkt und führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen den berechneten Spektren und den experimentellen Ergebnissen. In einem lokalen Bild hingegen hätte der Endzustand reinen  $\text{Cu}2p3d^{10}\underline{L}_{x^2-y^2};3d^9$ -Charakter und würde von dem Vorhandensein der Apex-Sauerstoffe unbeeinflusst bleiben.

In Abb. 4.1.9a ist die Intensität der  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linie für  $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$  bzw.  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  in Abhängigkeit der Sr-Konzentration dargestellt. Zusätzlich ist in Abb. 4.1.9b das Verhältnis  $R$  der unbesetzten Zustände mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter relativ zur gesamten unbesetzten  $\text{Cu}3d$ -Zustandsdichte aus den in dieser Arbeit vorliegenden Daten und analogen Messungen von Chen et al.<sup>114</sup> wiedergegeben.

Innerhalb der Fehlergrenzen ändert sich die Anzahl der Zustände mit  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Charakter nicht wesentlich, wobei zu beachten ist, daß die in Abb. 4.1.9a wiedergegebenen Intensitäten für  $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$  sowohl die der  $\text{Cu}2p3d^{10}$ -Hauptlinie als auch die der  $\text{Cu}2p3d^{10}\underline{L}$ -Schulter mit beinhalten. Dies stimmt mit den Erwartungen aus dem Ladungstransfer-Isolator-Modell überein, da sich dort die Anzahl der unbesetzten  $\text{Cu}3d$ -Zustände in erster Näherung nicht ändert (s. Abb. 1.5.4.1e), es findet bei p-Dotierung lediglich ein Transfer vom oberen Hubbardband in das Zhang-Rice-Singulett-Band bzw. Valenzband statt. Die Anzahl der unbesetzten Cu-Zustände mit  $3d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie steigt mit der Dotierung  $x$  leicht an. Wie aus Abb. 4.1.9b zu ersehen, beträgt das Verhältnis  $R$  der unbesetzten  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände relativ zur gesamten unbesetzten  $\text{Cu}3d$ -Zustandsdichte im Energiebereich der Hauptlinie für niedrige Dotierungen lediglich zwischen 1 und 3%. Innerhalb der Fehlergrenzen wächst dieser Wert bis zu einer Sr-Konzentration von  $x = 0.15$  - die Probe mit der höchsten Sprungtemperatur  $T_c$  - nicht weiter an. Demzufolge besteht aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse keine Korrelation zwischen der Anzahl der unbesetzten  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände und  $T_c$ . Im überdotierten Bereich ( $x > 0.2$ ) wächst  $R$  auf ca. 5% an. Dies läßt sich im Rahmen eines einfachen ionischen Modells<sup>115</sup> anhand einer teilweisen Aufhebung der Anisotropie des Kristallfeldes am Ort des Cu-Atoms durch dotierungsinduzierte Ladungsumverteilungen innerhalb eines  $\text{CuO}_6$ -Clusters erklären, welche wiederum zu einer Verringerung der Aufspaltung zwischen  $3d_{x^2-y^2}$  und  $3d_{3z^2-r^2}$  Niveaus führt (s. Abb. 1.5.1.1). Die entsprechenden Bänder mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter werden dadurch näher an das Fermi-niveau herangerückt, was schließlich mit wachsender Dotierung zu einer ansteigenden Lochdichte in  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen führt. Der geringe  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter des oberen Hubbardbandes stimmt qualitativ mit den Ergebnissen aus Clusterrechnungen von Grant und McMahan<sup>108</sup> überein, welche für das undotierte bzw. dotierte  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  einen  $3d_{3z^2-r^2}$ -Anteil  $R$  von 0.3% bzw. 1.9% erhalten. Bandstrukturrechnungen im Rahmen LDA<sup>107</sup> führten zu Werten für  $R$

von 4% für  $x = 0$  bzw. 5% für  $x = 0.15$ . Dabei ist zu beachten, daß die betrachteten  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände nicht einem teilweise besetzten  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  / Apex- $\text{O}2p_z$  Band zuzuordnen sind, sondern einer entsprechenden Beimischung zu dem antibindenden  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$  /  $\text{O}2p_{x,y}$ -Band. Eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse auf dem Hintergrund der in Abschnitt 1.1 angeführten Modellen zur Supraleitung ist in Abschnitt 5 wiedergegeben.

Oberhalb der exzitonischen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linie ist für beide Polarisationsrichtungen bis zum Einsetzen der  $\text{Cu}2p_{1/2}$ -Kante bei ca. 951 eV noch deutlich Intensität zu verzeichnen (s. Abb. 4.1.7). Zieht man unter Berücksichtigung der in Tabelle 2.1.1 aufgeführten Übergangsmatrixelemente das mit einem Faktor 0.25 gewichtete normierte Spektrum für  $E||c$  vom dem für  $E\perp c$  ab, so ergibt sich das in Abb. 4.1.10 dargestellte Differenzspektrum.



*Abb. 4.1.10:*  
*Cu2p-Absorptionskante für  $E\perp c$*   
*und Differenzspektrum  $\{E\perp c -$*   
 *$0.25 \times (E||c)\}$  des undotierten*  
 *$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$*

Aus der Tatsache, daß beim Differenzspektrum nach Abzug nur noch wenig Intensität verbleibt, kann man auf einen  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter der unbesetzten Zustände in diesem Energiebereich weit oberhalb der Fermikante von grob geschätzt 50% schließen. Das verbleibende spektrale Gewicht weist jedoch auch auf einen nicht vernachlässigbaren Anteil von unbesetzten  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$  oder auch  $\text{Cu}4s$ -Zuständen hin. Dies stimmt mit Arbeiten von Grioni et al.<sup>116</sup> überein, die unbesetzte  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände nur in Verbindung mit einer Hybridisierung mit  $4s$ -Orbitalen voraussagen. Analog hierzu haben Rechnungen von Mei und Stollhoff<sup>117</sup> an  $\text{Cu}_m\text{O}_n$ -Clustern ergeben, daß ohne Berücksichtigung der  $\text{Cu}4s$ - bzw.  $4p$ -Orbitale die Anzahl der unbesetzten  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände vernachlässigbar ist.

## 4.2 O1s- und Ni2p-Kanten am einkristallinen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

### 4.2.1 Elektronische Struktur und exzitonisches Anregungsspektrum

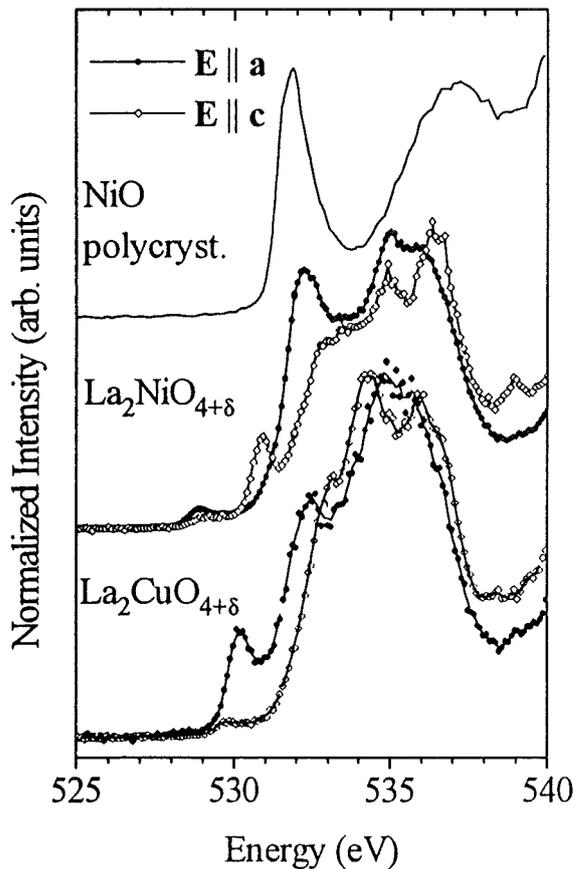
Die elektronische Struktur des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (LSNO) ist schon seit längerer Zeit aufgrund seiner magnetischen und strukturellen Eigenschaften Gegenstand einer anhaltenden Diskussion<sup>25,118</sup>. Ein weiterer Grund hierfür ist die nahe strukturelle Verwandtschaft zum Supraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  (LSCO), jedoch auch seine im Abschnitt 1.3 besprochenen, gegenüber dem Kuprat grundsätzliche verschiedenen Transporteigenschaften. So steht zum Beispiel nun fest, daß  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  bis hinunter zu tiefen Temperaturen nicht supraleitend wird und bei Raumtemperatur erst bei einer sehr hohen Sr-Konzentration von 0.8-1.0 metallische Leitfähigkeit aufweist.

In letzter Zeit wird zunehmend deutlich, daß  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  vielfältige physikalisch interessante Phänomene wie z. B. Elektron-Elektron-Korrelationen und Lokalisierung von Ladungsträgern aufgrund des Auftretens von Polaronen aufweist. Sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Seite gibt es nun Hinweise darauf, daß damit die Elektron-Phonon-Kopplung eine der Hauptursachen für die isolierenden Eigenschaften des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  darstellt. Auf experimenteller Seite waren es Strangfeld et al.,<sup>119</sup> die aufgrund ihrer Leitfähigkeitsmessungen als erste den polaronischen Charakter der dotierten Ladungsträger in diesem System herausstellten. Bi und Eklund<sup>120</sup> bestimmten aus optischen Daten die polaronische Lokalisierungsenergie und erhielten einen Wert von  $\sim 0.2$  eV. Dieser Wert stimmt mit theoretischen Vorhersagen von Anisimov et al.<sup>121</sup> überein, die weiterhin die stärkere 'Selbstlokalisierung' der dotierten Löcher im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  gegenüber dem Kuprat hervorhoben. Der Grund für die Bildung kleiner Polaronen liegt ihrer Ansicht nach in dem Wechselspiel zwischen einer planaren 'breathing'-Gitterrelaxation des  $\text{NiO}_6$ -Oktaeders und der in der Ni-Verbindung stärkeren magnetischen Kopplung zwischen den dotierten O2p-artigen Ladungsträgern und den intrinsischen Löchern am Ni-Atom. Eine detaillierte theoretische Analyse der Mechanismen, die zur Bildung von Polaronengittern und -domänen führen, wurde von Zaanen und Littlewood<sup>122</sup> durchgeführt. Gemäß ihren Ergebnissen wird die Bildung solcher Strukturen durch die Wechselwirkung von Elektron-Phonon-Kopplung und der durch die Bildung von Zhang-Rice-Singulett hervorgerufenen Lokalisierung ermöglicht.

Der direkte Nachweis für die Ordnung von Polaronen zu Polaronengittern bei höheren Dotierungen ( $x=0.5$ ) und tiefen Temperaturen gelang Chen et al.<sup>123</sup> mittels elastischer Elektronenbeugung. Tranquada et al.<sup>124</sup> stellten anhand von Neutronenbeugung an Einkristallen fest, daß sich bei dem niedriger dotierten  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,<sup>125</sup> die dotierten

Löcher bzw. Polaronen in Domänengrenzen anordnen, welche wiederum gegenphasig zueinander geordnete antiferromagnetische Bereiche voneinander trennen.

Sinn und Zweck der hier nun vorliegenden Messungen war es zu untersuchen, ob vom NEXAFS-Standpunkt aus gesehen zwischen der elektronische Struktur von  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  signifikante Unterschiede vorliegen.



*Abb. 4.2.1.1:*  
Polarisationsabhängige O1s-Spektren von einkristallinem  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  und  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  für  $E \parallel a$  (Punkte) und  $E \parallel c$  (offene Rauten).<sup>125</sup> Zusätzlich ist noch die O1s-Kante von poly-kristallinem NiO gezeigt

In Abb. 4.2.1.1 sind die polarisationsabhängigen O1s-Absorptionskanten der undotierten antiferromagnetischen Isolatoren  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  und  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  wiedergegeben. Zusätzlich ist zum Vergleich noch das entsprechende Spektrum von undotiertem NiO gezeigt.<sup>125</sup> Da im Falle des NiO die Kristallstruktur der des kubischen NaCl entspricht, ist für die erstere Verbindung keinerlei Anisotropie zu erwarten, und demzufolge kann diese Absorptionskante direkt mit den anisotropen Spektren der anderen Verbindungen verglichen werden. Wie in den übrigen Abschnitten, sind auch diese Spektren im Energiebereich zwischen 590 und 610 eV entsprechend ihrer Sauerstoffstöchiometrie normiert. Die NiO-Daten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit mit einem Faktor 4 multipliziert. Alle O1s-Spektren wurden mit dem Fluoreszenzdetektionsmodus aufgenommen und sind bezüglich Selbstabsorptionseffekten korrigiert.

Die ebenfalls mit Fluoreszenzdetektion gemessenen Ni $2p_{1/2}$ -Spektren des La $_2$ NiO $_{4+\delta}$  bzw. des La $_{1.9}$ Sr $_{0.1}$ NiO $_{4+\delta}$  sind für beide Polarisationsrichtungen in Abb. 4.2.1.2 dargestellt. Die Ni $2p_{3/2}$ -Kante konnte nicht zur Auswertung herangezogen werden, da sie von der La $3d_{3/2}$ -Kante überlagert wurde und zudem Selbstabsorptionseffekte diese stark exzitonischen Linien erheblich beeinträchtigen.

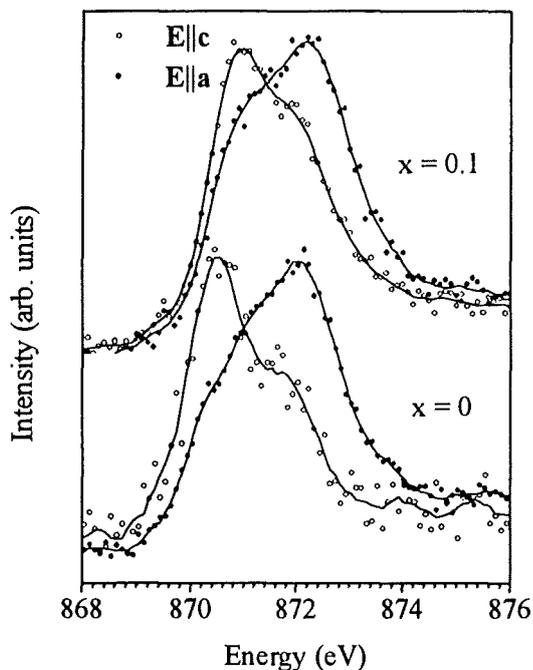


Abb. 4.2.1.2:

Ni $2p_{1/2}$ -Absorptionskanten von undotiertem ( $x = 0$ ) und dotiertem ( $x = 0.1$ ) La $_{2-x}$ Sr $_x$ NiO $_{4+\delta}$  für E||a (Punkte) und E||c (Kreise).<sup>125</sup>

Aus den in Abschnitt 2.1 vorgestellten Dipolauswahlregeln folgt, daß für E||a bzw. E||c im Falle der Sauerstoffspektren  $1s \rightarrow p_x$  bzw.  $1s \rightarrow p_z$  Übergänge erlaubt sind. Analog hierzu gilt für die Ni $2p$ -Spektren, daß für E||c lediglich Anregungen in unbesetzte  $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale möglich sind, während für E||a hauptsächlich in Zustände mit  $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter angeregt wird.

Wir wollen uns zunächst mit den O $1s$ -Spektren in Abb. 4.2.1.1 befassen. Die Intensität oberhalb 531 eV wird, wie beim La $_{2-x}$ Sr $_x$ CuO $_{4+\delta}$ , durch mit La $5d,4f$ -Zuständen hybridisierten O $2p$ -Orbitalen innerhalb der La-O Ebenen hervorgerufen. Die Form und Polarisationsabhängigkeit dieser Hauptkante im Falle des Kuprats ähnelt sehr stark der der Ni-Verbindung, während sie sich deutlich von der des NiO unterscheidet. Dies weist darauf hin, daß dieser Teil des Spektrums bei den ersten beiden Systemen, wie bereits erwähnt, den zweidimensionalen La-O-Ebenen zuzuordnen ist.

Trotz dieser groben Übereinstimmung zwischen den O $1s$ -Kanten dieser Verbindungen gibt es auch signifikante Unterschiede. Bei etwa 532 eV tritt sowohl beim LSNO als auch beim LSCO für E||a eine stark anisotrope Struktur auf, die sich beim Kuprat mit

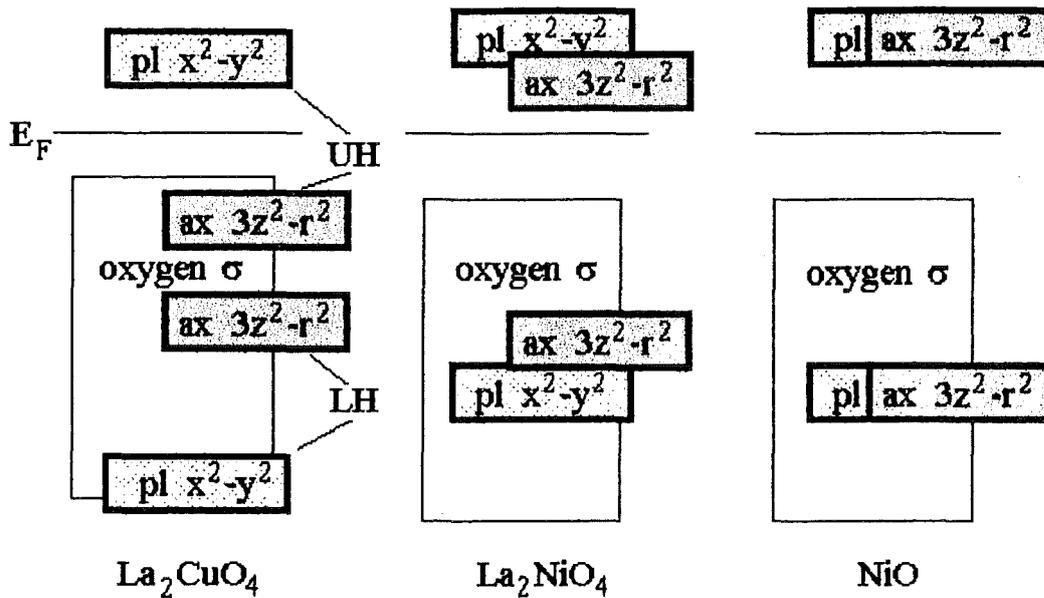
der Sr-Dotierung nicht verändert (s. Abschnitt 4.1). Im LSNO hingegen ist diese Anregung wesentlich stärker ausgeprägt und verschiebt sich unter gleichzeitig abnehmender Intensität mit wachsender p-Dotierung zu höheren Energien (s. Abb. 4.2.1.6). Analog zu der in einer Arbeit von Kuiper et al.<sup>126</sup> vorgestellten Interpretation, ist diese beim LSNO Übergängen in das mit  $O2p_{x,y}$ -Orbitalen hybridisierte, planare obere Hubbardband (OHB) innerhalb der  $NiO_2$ -Ebenen mit hauptsächlich  $Ni3d_{x^2-y^2}$ -Charakter zuzuordnen. Die entsprechende Anregung im Kuprat erreicht ihr Maximum bei 530.2 eV, während sie in der isotropen O1s-Kante des NiO bei 531.8 eV auftritt.

Die dem nicht-planaren OHB zugeordnete Vorkantenstruktur bei 530.9 eV im  $E||c$ -Spektrum des  $La_2NiO_{4+\delta}$  ist gegenüber dem entsprechenden spektralen Gewicht bei 529.7 eV im  $La_2CuO_{4+\delta}$  wesentlich stärker ausgeprägt und läßt somit auf eine erhöhte Lochdichte in den nicht-planaren Apex- $O2p_z/Ni3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen gegenüber der in den Zuständen mit Apex- $O2p_z/Cu3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter des Kuprats schließen. Analog zu den Ergebnissen aus den O1s-Kanten des  $La_2CuO_{4+\delta}$  ist davon auszugehen, daß beim  $La_2NiO_{4+\delta}$  zwischen den O1s-Bindungsenergien der planaren bzw. der Apex-Sauerstoffplätze eine Differenz von ca. 0.3 eV besteht, wobei der Apex-Sauerstoff die geringere Bindungsenergie besitzt.

Vergleicht man das NiO-Spektrum mit dem des undotierten  $La_2NiO_{4+\delta}$  und des undotierten  $La_2CuO_{4+\delta}$  für  $E||a$ , so stellt man fest, daß die Anregungen in das planare OHB bei jeweils 531.8 eV, 532.2 eV und 530.2 eV auftreten (wie bereits vorhin erwähnt, ist die schwache Vorkantenstruktur zwischen 528 und 530 eV im  $La_2NiO_{4+\delta}$  auf verbleibenden Überschuß-Sauerstoff zurückzuführen). Die dazu analoge Anregung in das nicht-planare OHB für  $E||c$ -Polarisation finden sich beim NiO,  $La_2NiO_{4+\delta}$  und  $La_2CuO_{4+\delta}$  jeweils bei 531.8 eV, 531 eV und 529.8 eV. Aus diesen Energien läßt sich schließen, daß die Aufspaltung zwischen dem planaren und dem nicht-planaren OHB im Falle des NiO verschwindet und beim  $La_2NiO_{4+\delta}$  unter Berücksichtigung der o.g. Bindungsenergieunterschiede ca. 1 eV beträgt. Im  $La_2CuO_{4+\delta}$  ist der Hauptanteil des nicht-planaren OHB offenbar besetzt und liegt demzufolge unterhalb der Fermienergie, so daß nur ein kleiner Ausläufer der zugehörigen Zustandsdichte in den O1s- und Cu2p-Kanten für  $E||c$  auftaucht (s. Abschnitt 4.1). Die Aufspaltung zwischen dem Schwerpunkt des planaren bzw. nicht-planaren OHB im Kuprat beträgt demnach grob geschätzt 1.8-2 eV, was etwa der Größe der Ladungstransfer-Energielücke entspricht. Der Grund für die verschiedenen Aufspaltungen zwischen den mit  $O2p$ -Orbitalen entsprechender Symmetrie hybridisierten  $e_g$ -Orbitalen ( $3d_{x^2-y^2}$  bzw.  $3d_{3z^2-r^2}$ ) der Übergangsmetallatome liegt in der unterschiedlichen Stärke der tetragonalen Jahn-Teller-Verzerrung der  $Cu(Ni)O_6$ -Oktaeder und der damit verbundenen Änderungen der Symmetrie des Kristallfeldes am Ort des Übergangsmetallatoms. Gemäß

struktureller Untersuchungen ist die tetragonale Verzerrung des Cu(Ni)O<sub>6</sub>-Oktaeders im Falle des La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> am stärksten und von mittlerer Größe im Falle des La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. Beim NiO liegt schließlich ein unverzerrter Oktaeder vor. Entsprechend weisen die in Abb. 4.2.1.1 vorliegenden Messungen auf eine beim Übergang vom Kuprat zum La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> sich verringernde Aufspaltung zwischen dem planaren und nicht-planaren OHB hin, während im NiO keine solche Aufspaltung mehr vorliegt. Ein qualitativer Hinweis auf die Gültigkeit dieser Interpretation kann aus LDA-Bandstrukturrechnungen von Guo et al.<sup>127</sup> entnommen werden, deren Ergebnisse ebenfalls auf eine Reduzierung der tetragonalen Kristallfeldaufspaltung mit abnehmender Oktaederverzerrung hinweisen. Der gleiche Trend wurde im Rahmen von Clusterrechnungen<sup>128</sup> unter Einbezug von Elektron-Elektron Korrelationen am La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> festgestellt. In Bezug auf die Symmetrie der unbesetzten Zustände ergab sich für das La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> x-Charakter, beim K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> hingegen z-Charakter (x bzw. z bezeichnen dabei x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> bzw. 3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup> Symmetrie) während sich beim Ni3d<sup>8</sup>-Grundzustand des La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> das aufgrund der ersten Hundschen Regel zu erwartende |x↑ z↑>-Triplet ergibt.

Beim Versuch, aus den O1s-Daten einen quantitativ korrekten Wert für die Größe der tetragonalen Kristallfeldaufspaltung E<sub>Z</sub> abzuleiten muß, man jedoch Vorsicht walten lassen. Laut neueren LDA+U Bandstrukturrechnungen von Czyzyk et al.<sup>47</sup> sind beim La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> im Gegensatz zum La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> im Energiebereich des oberen Hubbardbandes La5d-dominierte Leitungsbänder mit Apex-O2p<sub>Z</sub>-Beimischung angesiedelt. Dies führt zu einer starken Hybridisierung zwischen den eben genannten Bändern und somit zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Schwerpunkts des nicht-planaren OHB aus den O1s-Spektren. Ein Hinweis auf die Gültigkeit dieser Annahme ergibt sich aus der Beobachtung, daß die durch den Transfer spektralen Gewichtes in den E||c-Spektren in Abb. 4.2.1.6 bedingte Intensitätsabschwächung nicht nur auf die Vorkantenstruktur bei 531 eV beschränkt bleibt, sondern sich deutlich bis in den Energiebereich der Hauptabsorptionskante oberhalb 531.5 eV erstreckt. Eine verlässlichere Methode zur Bestimmung von E<sub>Z</sub> besteht in der Analyse der in Abb. 4.2.1.2 dargestellten polarisationsabhängigen Ni2p<sub>1/2</sub>-Kanten. Da für E||a bzw. E||c hauptsächlich Anregungen in unbesetzte Zustände mit x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> bzw. 3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup> Symmetrie bewerkstelligt werden, läßt sich aus der energetischen Aufspaltung zwischen den exzitonischen Linien für die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen ein Wert für E<sub>Z</sub> von 1.3-1.4 eV bestimmen. Kombiniert man die bisher vorliegenden Informationen mit Ergebnissen aus optischen Messungen, so läßt sich daraus das in Abb. 4.2.1.3 gezeigte Schema für die elektronische Struktur der undotierten Systeme La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> und NiO ableiten.



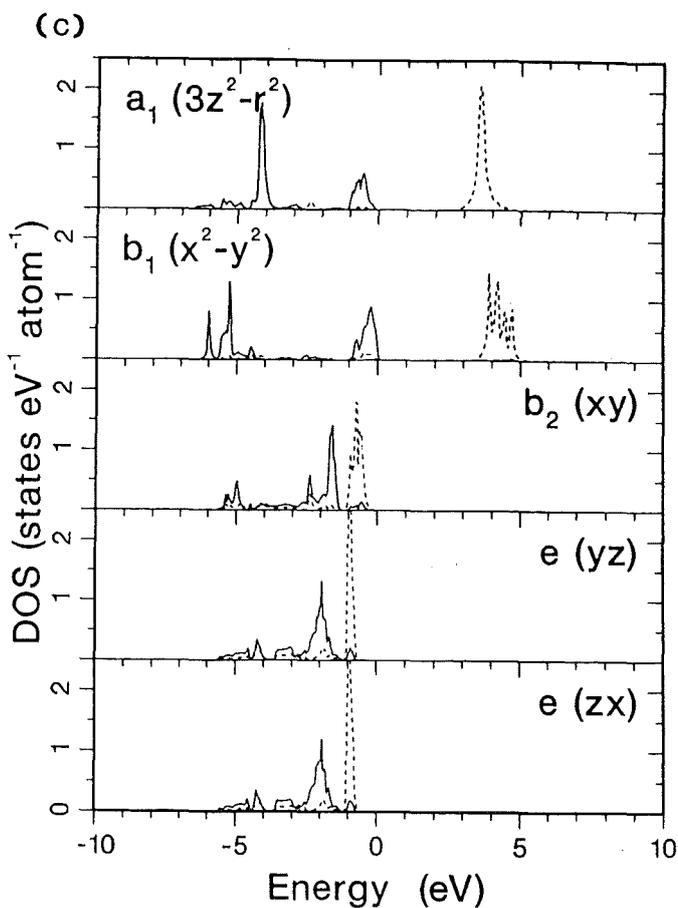
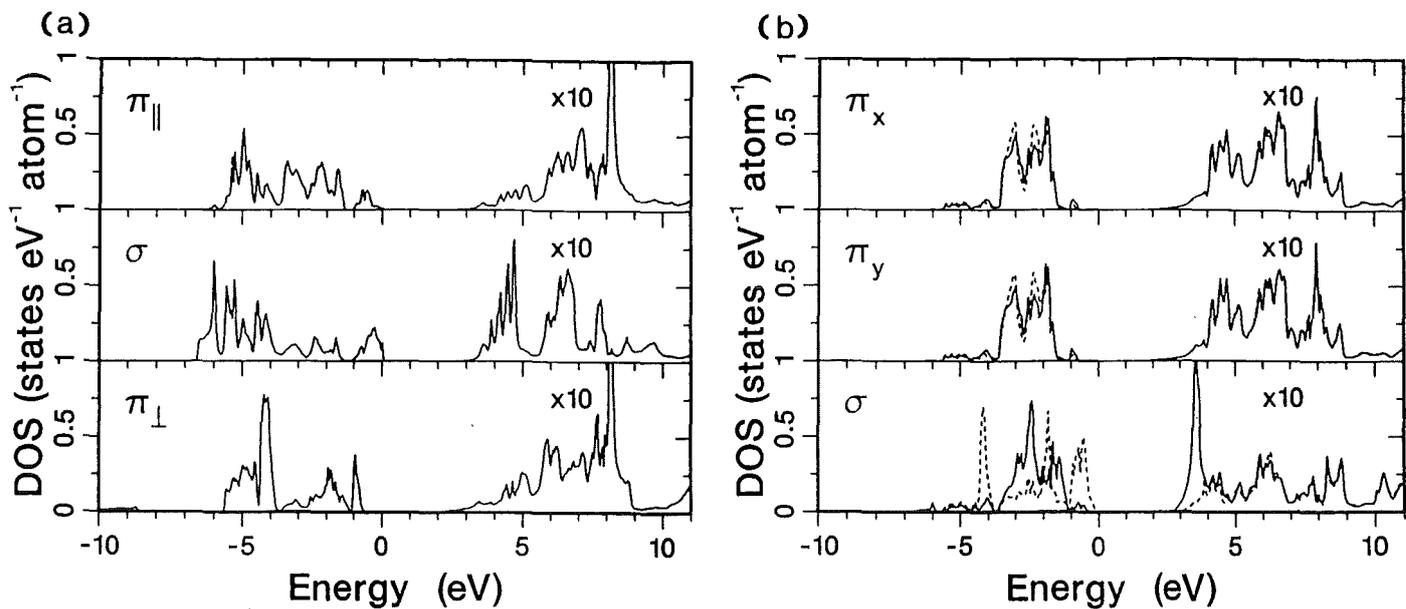
**Abb 4.2.1.3:**

*Schematische Darstellung der elektronischen Struktur der undotierten Systeme  $La_2CuO_4$ ,  $La_2NiO_4$  und  $NiO$  (pl = planar; ax = Apex; LH, UH = unteres bzw. oberes Hubbardband).<sup>125</sup>*

Demzufolge ist sowohl das  $La_2NiO_4$  als auch das  $NiO$  in einem high-spin  $|x\uparrow z\uparrow\rangle 3d^8$ -Grundzustand, woraus sich für die Beziehung zwischen der aus der ersten Hundschen Regel abgeleiteten Kopplungsstärke und der damit konkurrierenden tetragonalen Kristallfeld-aufspaltung  $J_H > E_Z$  folgern lässt. Läge hingegen beim  $La_2NiO_4$  eine Situation mit  $E_Z > J_H$  vor, so wäre statt dessen ein low-spin  $|x\uparrow x\downarrow\rangle$  Grundzustand realisiert.

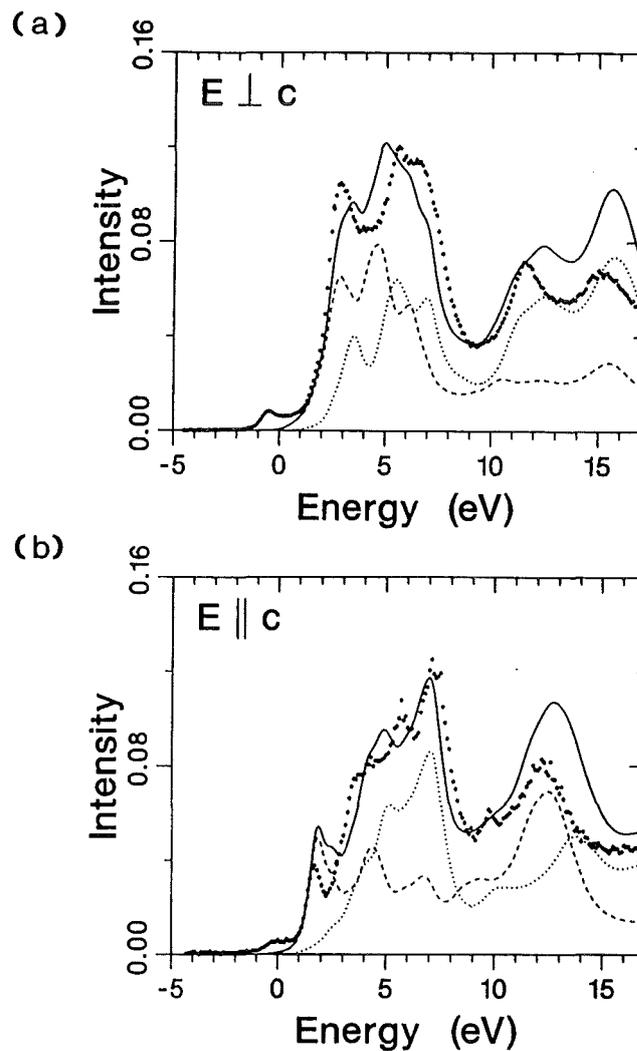
Der in Abb. 4.2.1.3 vorgestellte Vorschlag für die elektronische Struktur des  $La_2NiO_4$  bzw.  $La_2CuO_4$  stimmt mit den in Abb. 4.2.1.4 und 4.2.1.5 bzw. in Abb. 1.5.3.2 und 1.5.3.3 gezeigten projizierten Zustandsdichten aus den entsprechenden LDA+U Bandstrukturrechnungen von Czyzyk et al.<sup>47</sup> überein. Auch dort ist im Falle des  $La_2CuO_4$  das nicht-planare OHB mit  $Cu3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter und die damit hybridisierten Apex- $O2p_z$ -Orbitale unterhalb der Fermienergie angesiedelt und somit besetzt, während das planare OHB die Rolle des Leitungsbandes übernimmt (s. Abb. 1.5.3.2 und 1.5.3.3). Im  $La_2NiO_4$  hingegen liegen beide Hubbardbänder oberhalb  $E_F$  wobei das nicht-planare OHB mit  $Ni3d_{3z^2-r^2}$ /Apex- $O2p_z$ -Charakter durch die tetragonale Kristallfeldaufspaltung um ca. 1 eV zu niedrigeren Energien verschoben ist. Ebenfalls gute Übereinstimmung besteht zwischen den in Abb. 4.2.1.5 dargestellten, berechneten symmetrieprojierten Sauerstoff-p-artigen Zustandsdichten und den gemessenen O1s-Spektren für die verschiedenen Polarisationsrichtungen parallel und

senkrecht zu den NiO<sub>2</sub>-Ebenen. Insbesondere ist dabei die Polarisationsabhängigkeit der durch den Apex-O2p<sub>z</sub>-Anteil des nicht-planaren OHB hervorgerufenen Vorkantenstruktur für E||c und ihr planares Analogon für E||a hervorzuheben.



**Abb. 4.2.1.4:**

*Symmetrieprojierte  
partielle Zustandsdichten  
des La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> aus LDA+U  
Bandstrukturrechnungen  
von Czyzyk et al.<sup>47</sup>:  
(a) planarer O2p-, (b)  
Apex O2p- und (c) Ni3d-  
Anteil. Durchgezogene  
bzw. gestrichelte Linien  
sind dabei Zustandsdichten  
für Spins mit  
entgegengesetzter  
Orientierung zuzuordnen.  
Der Energienullpunkt  
entspricht der Oberkante  
des Valenzbandes.  
Durchgezogene bzw.  
gestrichelte Linien geben  
Zustandsdichten für Spin-  
up- bzw. Spin-down-  
Elektronen wieder.*



**Abb. 4.2.1.5:**

Vergleich zwischen gemessenen und auf der Grundlage von LDA+U Bandstrukturrechnungen von Czyzyk et al.<sup>47</sup> berechneten O1s-Kanten von undotiertem  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (a) für  $E \perp c$  bzw. (b)  $E \parallel c$ . Durchgezogene, gestrichelte bzw. fein gepunktete Linien stellen die berechnete O2p-Gesamtzustandsdichte, bzw. die Anteile von Apex- oder planarem Sauerstoffatomen für die jeweilige Polarisation dar. Die grob gepunkteten Daten entsprechen den experimentellen Spektren.

Von nun an soll auf die Ergebnisse am p-dotierten  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  eingegangen werden. In Abb. 4.2.1.6 sind die entsprechenden O1s-Absorptionskanten für  $E \parallel a$  und  $E \parallel c$  einschließlich des Energiebereichs der Hauptkante wiedergegeben, während in Abb. 4.2.1.7 der Nahkantenbereich vergrößert dargestellt ist.

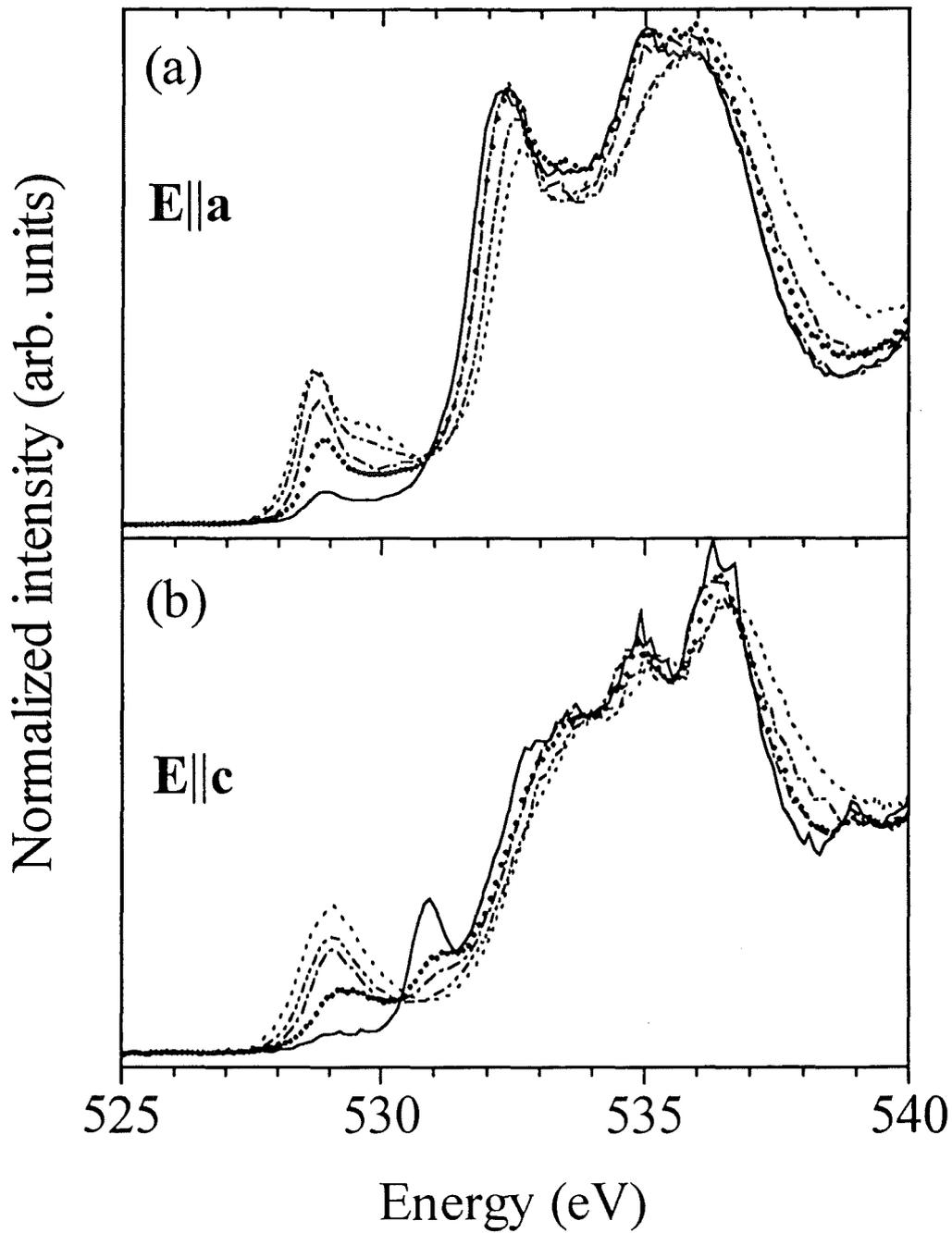
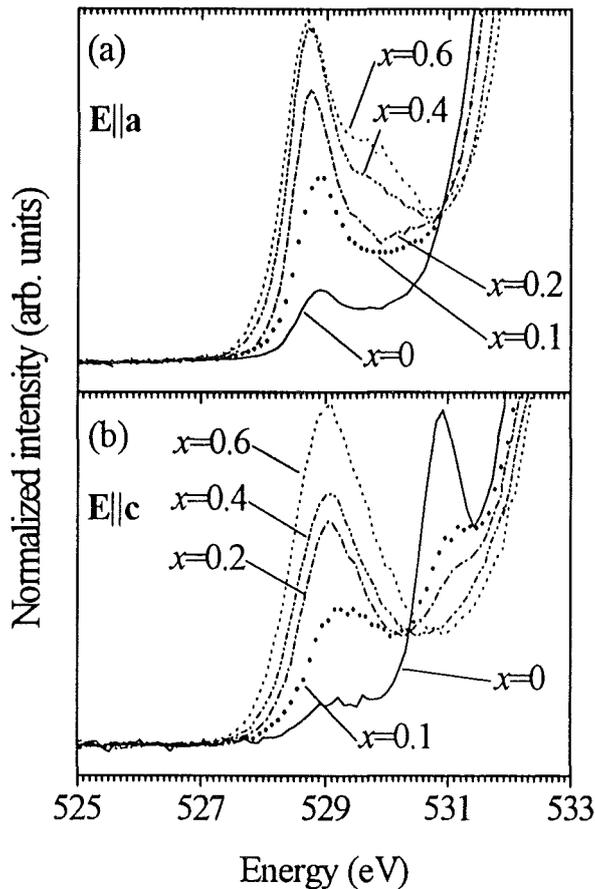


Abb. 4.2.1.6:

Polarisationsabhängige O1s-Absorptionskanten von p-dotiertem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  für  $E||a$  (a) und  $E||c$  (b).<sup>125</sup> Durchgezogene Linie:  $x=0$ ; Punkte:  $x=0.1$ ; strich-punktierte Linie:  $x=0.2$ ; punkt-punkt-gestrichelte Linie:  $x=0.4$ ; gestrichelte Linie:  $x=0.6$ .



**Abb. 4.2.1.7:**  
 Vorkantenbereich der  
 O1s-Kanten von p-  
 dotiertem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$   
 für  $E||a$  (a) und  $E||c$   
 (b).<sup>125</sup> Die Spektren sind  
 mit der jeweiligen Sr-  
 Konzentration  
 bezeichnet.

Wie bereits beim LSCO der Fall, treten die durch Dotierung hervorgerufenen Änderungen am stärksten im Nahkantenbereich der O1s-Spektren unterhalb 531 eV zutage. Für  $E||a$  tritt innerhalb der ehemaligen Energielücke bei ca. 528.7 eV eine Struktur auf, die mit wachsender Sr-Dotierung an Intensität gewinnt. Die Form dieser Anregung bezüglich der auf ihrer hochenergetischen Flanke sichtbaren Schulter unterscheidet sich deutlich von der im LSCO (s. Abb. 4.1.2a), ähnelt jedoch stark der entsprechenden dotierungsinduzierten Struktur im  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ <sup>129</sup>. Im  $E||c$ -Spektrum verliert die dem nicht-planaren OHB zugeordnete Struktur bei 530.9 eV an Intensität und verschiebt sich zu höheren Energien. Ein ähnliches Verhalten ist für  $E||c$  im LSCO (s. Abb. 4.1.2b) mit wesentlich geringeren Intensitäten ebenfalls zu beobachten.

Im folgenden soll nun eine mögliche Interpretation für diese drei durch Dotierung hervorgerufenen Strukturen auf der Grundlage von atomaren d-d-Exzitonen vorgestellt werden. Von besonderem Interesse ist dabei die hohe Intensität der Struktur bei 529 eV für  $E||c$ -Polarisation, verglichen mit der für  $E||a$ . Eine weitere Möglichkeit zur Interpretation dieser Strukturen besteht in einer Gitterverzerrung unter Einbezug eines 'Anti-Jahn-Teller'-Polarons, das zu einer Verkürzung der Bindungslänge zwischen Apex-O und dem zentralen Ni-Atom führt<sup>130</sup>. Aufgrund theoretischer Erwägungen<sup>66</sup> ist

jedoch die Stabilität dieses 'Anti-Jahn-Teller'-Polarons zweifelhaft. Um diese Fragestellung und auch um die durch d-d Exzitonen hervorgerufenen Anregungen genauer zu untersuchen, wurden begleitend zu den NEXAFS-Messungen von J. Zaanen (Universität Leiden) auf der Grundlage früherer theoretischer Betrachtungen<sup>131</sup> Clusterrechnungen an einem NiO<sub>6</sub>-Cluster durchgeführt.

Zunächst wollen wir uns der Einfachheit wegen auf den Grenzfall lokalisierter d-Elektronen beschränken, d. h. die Kovalenz zwischen den p-Orbitalen der Liganden und den d-Orbitalen der Übergangsmetallatome vernachlässigen. Wie später gezeigt werden soll, führt die Hinzunahme der Kovalenz zu keinen qualitativen Änderungen der im reinen d-Elektronenbild erhaltenen Ergebnisse. In einem weiteren Schritt muß man sich die niederenergetischen Anregungen des undotierten Systems mit d<sup>8</sup>-Konfiguration mit Energien unterhalb der Energielücke vergegenwärtigen. Diese Exzitonen haben stark lokalen Charakter und können im Rahmen einer einfachen Ligandenfeldtheorie beschrieben werden. Unter Beibehaltung der Notationen x bzw. z für unbesetzte Zustände mit x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> bzw. 3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup> Symmetrie und ferner unter Vernachlässigung der t<sub>2g</sub>-Orbitale findet man, ausgehend von tetragonalen D<sub>4h</sub> Symmetrie des Kristallfeldes, folgende Endzustände:

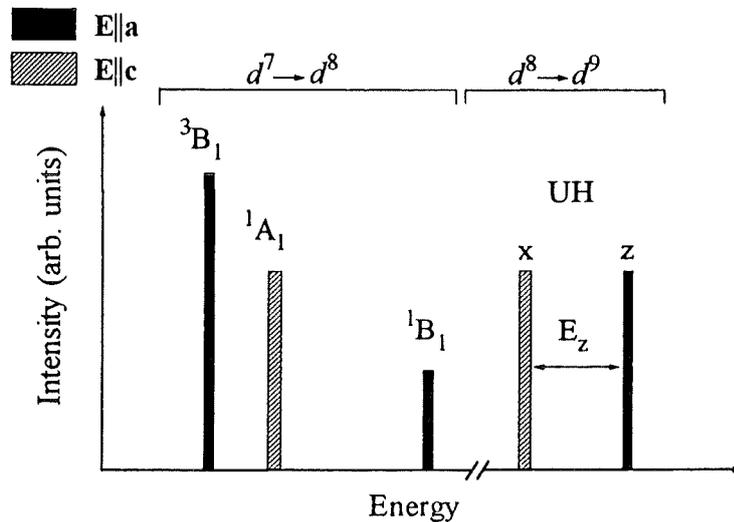
$$\begin{aligned} |{}^3B_1(xz)\rangle &= |x\uparrow z\uparrow\rangle & (4.2.1.1) \\ |{}^1A_1(xx)\rangle &= |x\uparrow x\downarrow\rangle \\ |{}^1B_1(xz)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\uparrow z\downarrow\rangle - |x\downarrow z\uparrow\rangle) \end{aligned}$$

Hinzu kommt noch ein weiterer, energetisch höher liegender und demzufolge hier vernachlässigter Singulett-Zustand  $|{}^1A_1\rangle = |z\uparrow z\downarrow\rangle$ . Der bereits besprochene Grundzustand des La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> besteht in dem high-spin  $|{}^3B_1\rangle$ -Triplet, da die aus der ersten Hundschen Regel abgeleitete Kopplungsstärke  $J_H$  offensichtlich die tetragonale Kristallfeldaufspaltung  $E_Z$  übertrifft. In der von Zaanen und Oles<sup>131</sup> verwendeten Terminologie ist dies gleichbedeutend mit einer durch die aus der ersten Hundschen Regel abgeleiteten Kopplungsstärke hervorgerufenen Anbindung eines x→z Exzitons an den low-spin  $|{}^1A_1\rangle$ -Zustand. Im Falle des NiO sind diese exzitonischen Anregungen bereits wohlbekannt und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>132-135</sup>.

Durch p-Dotierung wird ein d<sup>7</sup>-Grundzustand erzeugt, welcher in obiger Notation dem Dublett

$$|{}^2B_1\rangle = |x\uparrow x\downarrow z\sigma\rangle \quad (4.2.1.2)$$

entspricht. Führt man nun am dotierten System NEXAFS-Messungen durch, so entspricht dies einem  $d^7 \rightarrow d^8$  Übergang, und es ergibt sich die in Abbildung 4.2.1.8 dargestellte Spektralverteilung, welche die in Gl. 4.2.1.1 aufgeführten Endzustände aufweist.



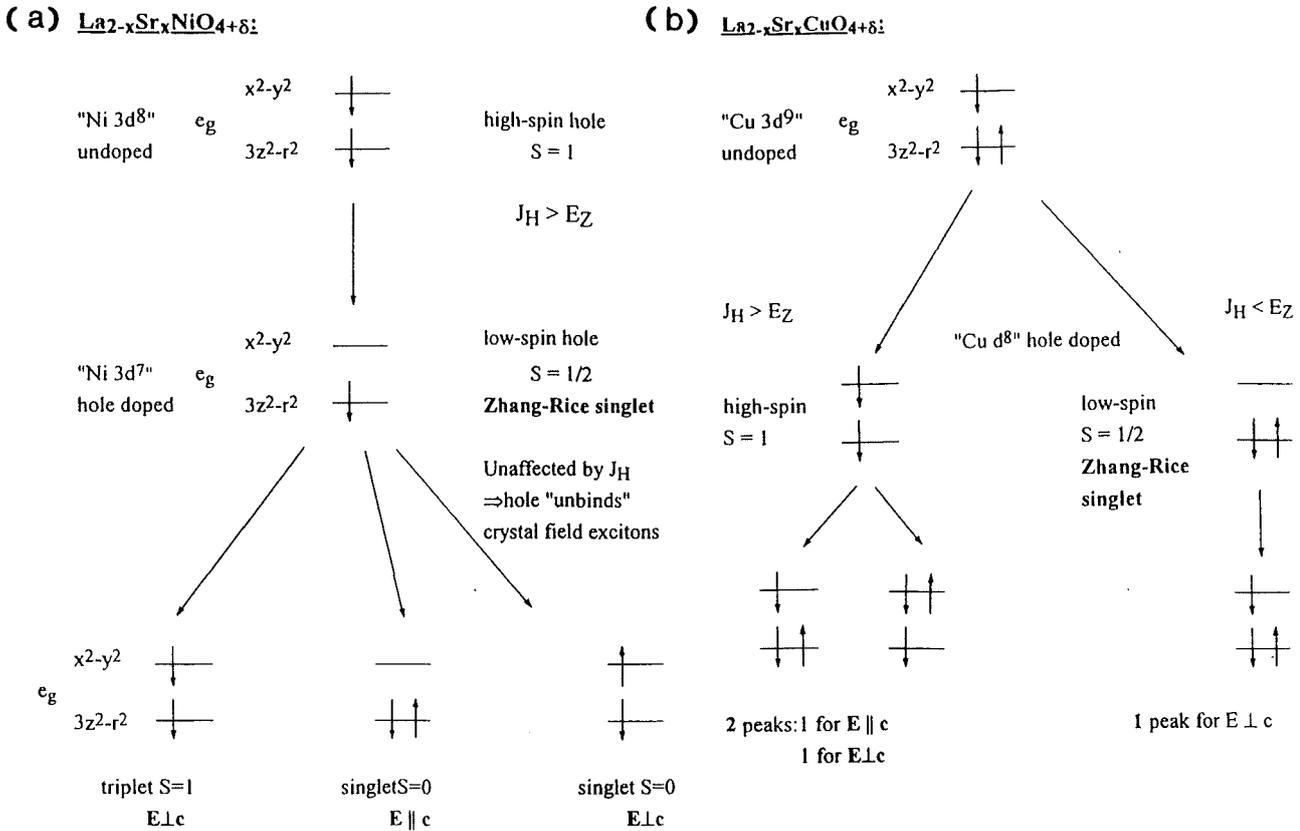
**Abb. 4.2.1.8:**  
Schematische NEXAFS-Spektralverteilung eines  $d^8$ -Systems mit low-spin ( $^2B_1$ ) Löchern (volle Balken:  $E||a$ ; schraffierte Balken:  $E||c$ ; UH: oberes Hubbardband).<sup>125</sup>

Beim dotierten System ( $d^7 \rightarrow d^8$ ) tritt für  $E||a$  zusätzlich zu dem  $^3B_1$ -Endzustand bei höheren Energien noch das  $^1B_1$ -Singulett als schwache Schulter auf, während dazwischen für  $E||c$  der  $^1A_1$ -Endzustand erscheint. Die Aufspaltung zwischen  $^3B_1$ - und  $^1A_1$ -Endzustand entspricht dabei interessanterweise der Energiedifferenz zwischen der high-spin- bzw. low-spin-Konfiguration des Gesamtsystems.

In einem lediglich auf die Übergangsmetall-d-Niveaus beschränkten Schema (s. Abb. 4.2.1.9) sind die Anregungen sowohl im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  als auch im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  auf einfache Weise nachvollziehbar:

Ausgehend von der  $\text{Ni}3d^8$ -Konfiguration des undotierten  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (s. Abb. 4.2.1.9a) lassen sich, wie bereits oben ausführlich besprochen, durch eine  $d^8 \rightarrow d^9$ -Anregung das planare bzw. nichtplanare OHB und damit der high-spin-Charakter des Grundzustands ( $J_H > E_Z$ ) des undotierten Systems nachweisen. Durch p-Dotierung erreicht man eine low-spin  $\text{Ni}3d^7$ -Konfiguration, in der von den  $e_g$ -Niveaus lediglich das mit  $3d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie mit einem Elektron einfach besetzt ist. Mit einer  $d^7 \rightarrow d^8$ -Anregung wird dann für  $E||a$  das niederenergetische low-spin  $^3B_1$ -Triplet erreicht, während das bei

E||c-Polarisation hervorgerufene  $^1A_1$ -Singulett wiederum aufgrund von  $J_H > E_Z$  zu höheren Energien verschoben ist. Schließlich tritt bei noch höheren Energien das  $^1B_1$ -Singulett für E||a-Polarisation auf. Die Übergänge von  $^3B_1$  zu  $^1A_1$  bzw.  $^1B_1$  können dabei auch als z→x-Kristallfeldexzitionen behandelt werden.



**Abb. 4.2.1.9:**

Auf die Betrachtung von lokalisierten d-Niveaus beschränkte schematische Darstellung der p-Dotierung bzw. der möglichen NEXAFS-Anregungen im (a)  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  und (b)  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ .

Was ist nun im Vergleich hierzu die Situation im LSCO? Das undotierte  $La_2CuO_4$  liegt im Grundzustand, wie aus den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Daten eindeutig hervorgeht, als  $Cu3d^9$ -Konfiguration vor. Die Spin-Konfiguration des dotierten  $Cu3d^8$ -Systems hängt nun, wie in Abb. 4.2.1.9b gezeigt, wieder entscheidend vom Größenverhältnis zwischen  $J_H$  und  $E_Z$  ab. Im Falle  $J_H > E_Z$  sollte wie beim undotierten  $La_2NiO_4$  der high-spin Grundzustand realisiert sein und bei den NEXAFS-Messungen somit für beide Polarisationsrichtungen eine hohe Intensität durch Anregungen in die unbesetzten Zustände mit x- bzw. z-Symmetrie gemessen werden. Da in den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Daten der dotierten Verbindung sowohl in den polarisationsabhängigen O1s- als auch in den Cu2p-Kanten bei E||c-Polarisation die Intensitäten wesentlich geringer ausfallen als für E||a, ist die high-spin Situation im

LSCO auszuschließen. Somit kommt nur noch das Szenario mit  $E_Z > J_H$  (s. Abb. 4.2.9.1b) in Frage, in dem die dotierten Ladungsträger in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen planare x-Symmetrie besitzen. Der Grund für die Absenkung von  $J_H$  gegenüber  $E_Z$  im LSCO könnte in dem stärkeren O2p-Charakter der Löcher zusammen mit der größeren Kristallfeldaufspaltung im Kuprat liegen.

Um nun dem real vorliegenden System näher zu kommen - schließlich sollen hier O1s  $\rightarrow$  2p Übergänge diskutiert werden - wurde nun die p-d-Kovalenz in die Rechnungen mit einbezogen. Dies führt insbesondere bei der Verteilung der spektralen Gewichte zu Veränderungen. Die Rechnungen wurden von J. Zaanen im Rahmen der üblichen Clusterrechnungen durchgeführt<sup>136,137,138</sup>. Es wurde dabei von folgenden Grundannahmen ausgegangen:

- (i) Startpunkt ist das 6-Band-Hubbard-Modell unter Berücksichtigung von planaren O2p<sub>x</sub>-, O2p<sub>y</sub>- und Ni3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbitalen und nicht-planaren Apex-O2p<sub>z</sub>- und Ni3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>-Orbitalen. Mit einbezogen wurden die entsprechenden Coulomb- und Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronen in den e<sub>g</sub>-Orbitalen. Die t<sub>2g</sub>-Zustände wurden ebenso vernachlässigt wie die p-d-bzw. p-p-Coulomb- und Austauschwechselwirkungen.
- (ii) Bei der Wahl der Clustergröße haben die Autoren sich auf einen einzelnen (NiO<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>-Cluster beschränkt. Die Gültigkeit dieser Einschränkung kann für den hier vorliegenden Fall spektroskopischer Information unter Beteiligung von delokalisierten O2p-Zuständen angezweifelt werden. Die Nickeloxide sind jedoch erwiesenermaßen im Übergangsbereich zwischen den Mott-Hubbard- bzw. Ladungstransfer-Isolatoren im Zaanen-Sawatzky-Allen-Diagramm anzusiedeln<sup>35,137</sup>. Dies hat zur Folge, daß die dotierten Löcher in den Ni-Verbindungen aufgrund der höheren Ni3d-Beimischung viel stärker lokalisiert sind als bei den Kupraten, wo zur Berechnung von Anregungsspektren Cluster mit mindestens zwei Übergangsmetallatomen notwendig sind<sup>74,113</sup>. Daher sind die Auswirkungen delocalisierender Effekte auf diese ausgeprägten p-d-Hybridzustände eher als unbedeutend zu betrachten. Hieraus folgt weiterhin, daß diese 2p-3d-Hybridzustände dieselben Symmetrien aufweisen wie die reinen d-Zustände, so daß schließlich die in Abb. 4.2.1.8 gezeigten Grundzüge des exzitonischen Anregungsspektums erhalten bleiben.

Die in den Clusterrechnungen verwendeten Parameter und deren numerische Werte sind in Tabelle 4.2.1.1 wiedergegeben.  $U$  ist dabei die coulombartige Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen in einem 3d-Orbital (entspricht dem Racah-Parameter  $A$ ), es folgen die Racah-Parameter  $B$  und  $C$ ,  $\Delta$  ist wiederum die Ladungstransferenergie,  $E_Z$  die tetragonale Kristallfeldaufspaltung,  $E_a$  die Energiedifferenz zwischen Apex-O $2p_z$  und planaren O $2p_{x,y}$ -Orbitalen,  $t_x$  das Überlapp- oder Hoppingintegral zwischen O $2p_{x,y}$  und Ni $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen und schließlich  $d_a/d_c$  das Verhältnis zwischen O-Ni Bindungslängen innerhalb bzw. senkrecht zu den NiO $_2$ -Ebenen beim undotierten La $_2$ NiO $_4$ .

$U$	$B$	$C$	$\Delta$	$E_Z$	$E_a$	$t_x$	$d_a/d_c$
7.0 eV	0.1 eV	0.387 eV	6.0 eV	1.3 eV	- 0.75eV	2.0 eV	0.86

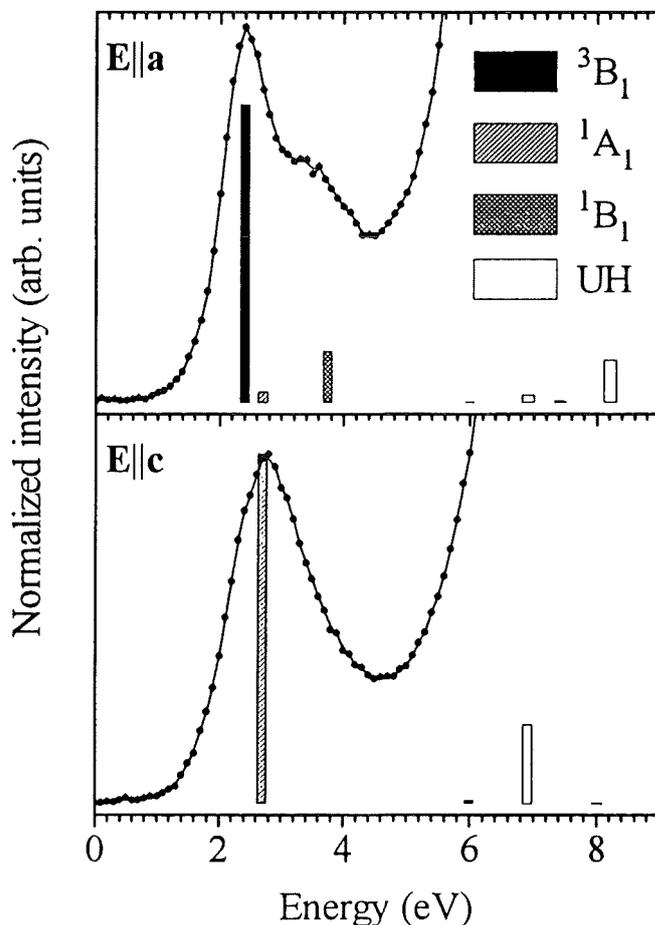
**Tabelle 4.2.1.1:**

*In den Clusterrechnungen verwendete Parameter und deren numerische Werte.*<sup>125</sup>

Die Ergebnisse aus den Rechnungen von J. Zaanen sind in Abb. 4.2.1.10 und 4.2.1.11 wiedergegeben.<sup>125</sup> Die Struktur des in Abb. 4.2.1.10 gezeigten Balkendiagramms ähnelt stark dem in Abb. 4.2.1.8 gezeigten Anregungsspektrum. Die Intensitäten sind jedoch entsprechend der unterschiedlichen O $2p$ -Beimischungen gegenüber dem reinen d-Spektrum verändert. Von den dreizehn möglichen Endzuständen dominieren die drei bereits diskutierten  $^3B_1$ -,  $^1A_1$ - und  $^1B_1$ -Endzustände das Anregungsspektrum. Zum Vergleich ist das O $1s$ -Spektrum des hochdotierten La $_{1,4}$ Sr $_{0,6}$ NiO $_{4+\delta}$  wiedergegeben. Die experimentellen Daten für beide Polarisationsrichtungen wurden anhand eines *gemeinsamen* Faktors für  $E||c$  auf die Intensität der  $^1A_1$ -Anregung normiert.

Zwischen Theorie und Experiment besteht innerhalb des Vorkantenbereichs in Bezug auf die durch Dotierung hervorgerufenen Strukturen offensichtlich gute Übereinstimmung. Auf den ersten Blick jedoch scheint bezüglich der theoretischen Energielücke zwischen dem nicht-planaren OHB für  $E||c$  und der niederenergetischen  $^3B_1$ -Anregung für  $E||a$  von 4.5 eV und der entsprechenden Energiedifferenz von 2.5 eV im Experiment (s. Abb. 4.2.1.6) ein Widerspruch zu bestehen. Zwei Tatsachen tragen zur Lösung dieses Problems bei. Zunächst muß beachtet werden, daß Bandstruktureffekte den aus Clusterrechnungen hervorgegangenen Wert von 4.5 eV um ca. 1 eV absenken. Ferner muß man, wie bereits vorhin erwähnt, bei der Bestimmung des Schwerpunkts des nicht-planaren OHB aus den experimentellen O $1s$ -Daten Vorsicht walten lassen, da dessen spektrales Gewicht durch Hybridisierung mit von den La-O-Ebenen hervorgerufenen Leitungsbändern um ca. 1 eV zu niedrigeren

Energien verschoben sein könnte. Somit konvergieren sowohl die experimentell als auch die theoretisch ermittelten Werte für die Energielücke gegen 3.5-4 eV, was mit den Resultaten aus optischen Messungen<sup>29</sup> übereinstimmt.



**Abb. 4.2.1.10:**

*Anregungsspektrum eines high-spin  $d^8$ -Systems mit dotierten low-spin ( $^2B_1$ ) Löchern unter Berücksichtigung der p-d-Kovalenz (siehe Text).<sup>125</sup> Zum Vergleich sind die polarisationsabhängigen O1s-Spektren von  $La_{1.4}Sr_{0.6}NiO_{4+\delta}$  gezeigt.*

Es soll nun auf die Mechanismen eingegangen werden, welche die für E||c beobachtete hohe Intensität sowohl in den theoretischen als auch in den experimentellen Daten des dotierten Systems kontrollieren. Diese Intensität hängt in erster Linie von der (Loch-) Besetzung des Apex-O2p<sub>z</sub>- gegenüber der des O2p<sub>x,y</sub>-Orbitals ab. Es ist leicht einzusehen, daß die Lochbesetzung des Apex-O2p<sub>z</sub>-Orbitals mit zunehmendem Verhältnis  $d_a/d_c$  ebenfalls zunimmt, da die planaren bzw. nicht-planaren

Hybridisierungen  $V_{pd}^\sigma(a)$  bzw.  $V_{pd}^\sigma(c)$  zwischen O2p- und Ni3d-Zuständen und das eben genannte Bindungsverhältnis über den Ausdruck

$$\frac{V_{pd}^\sigma(c)}{V_{pd}^\sigma(a)} = \left(\frac{d_a}{d_c}\right)^{7/2} \quad (4.2.1.3)$$

miteinander verknüpft sind. Dies erklärt den Anstieg von  $I_{\parallel c}/I_{\parallel a}$  mit wachsendem  $d_{\parallel a}/d_{\parallel c}$ , wie er aus Abb. 4.2.1.11 ersichtlich ist.

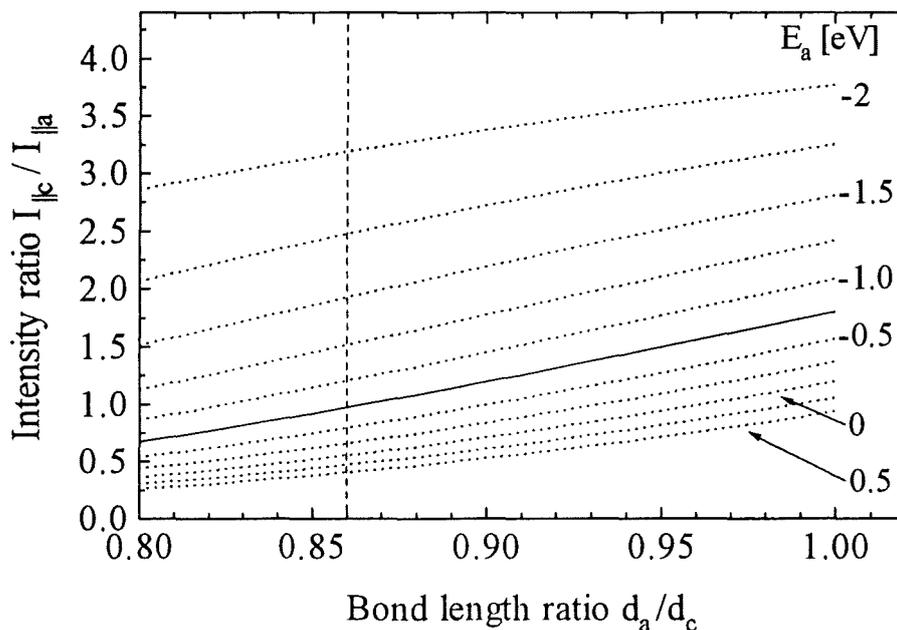


Abb. 4.2.1.11:

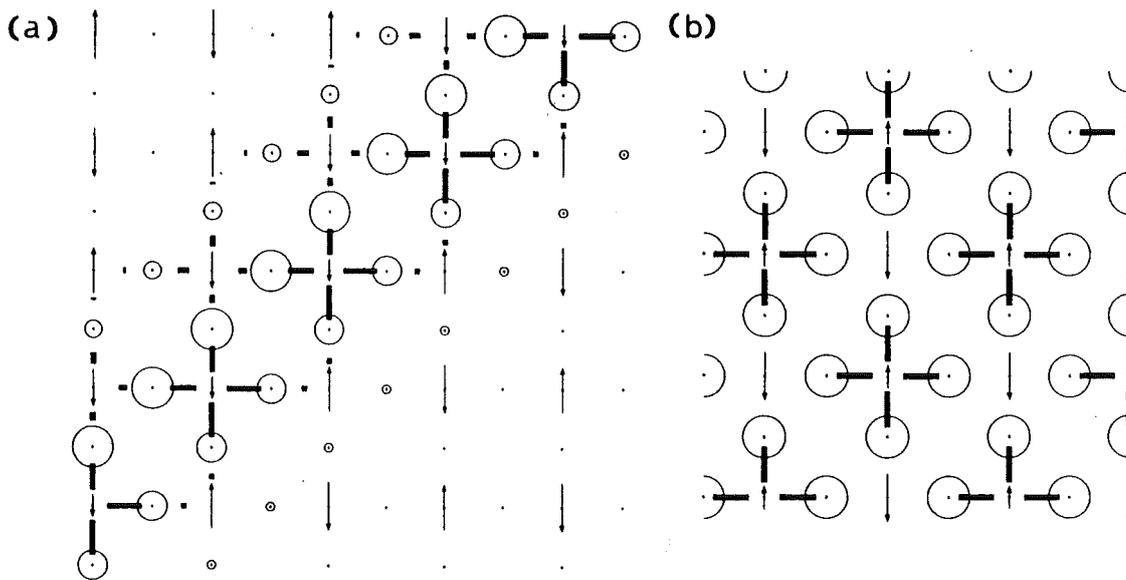
Intensitätsverhältnis  $I_{\parallel c}/I_{\parallel a}$  für die berechneten  $^1A_1$ - und  $^3B_1$ -Endzustände in Abhängigkeit des Verhältnisses  $d_a/d_c$  zwischen den O-Ni-Bindungslängen parallel und senkrecht zu den  $\text{NiO}_2$ -Ebenen und  $E_a$  als weiterem Parameter.<sup>125</sup> Die senkrechte gestrichelte Linie gibt das Verhältnis  $d_a/d_c$  für das undotierte  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  wieder.

Als weitere das Verhältnis  $I_{\parallel c}/I_{\parallel a}$  bestimmende Größe ist noch die energetische Aufspaltung  $E_a$  zwischen dem Apex-O2p<sub>z</sub>- und den planaren O2p<sub>x,y</sub>-Orbitalen zu berücksichtigen, deren starker Einfluß ebenfalls aus Abb. 4.2.1.11 zu ersehen ist. Behält man das im undotierten  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  vorliegende Bindungsverhältnis  $d_a/d_c = 0.86$  bei (s. senkrechte gestrichelte Linie in Abb. 4.2.1.11), so erhält man für  $E_a = -0.75$  eV das im Experiment beobachtete Verhältnis  $I_{\parallel c}/I_{\parallel a} \approx 1$ . Diese Interpretation der hohen Intensitäten für E<sub>||c</sub> erscheint zumindest genauso plausibel wie die von anderen Autoren angeführten 'anti-Jahn-Teller'-Polaronen<sup>130</sup>. Es bleibt zu vermerken, daß

strukturelle Untersuchungen<sup>25,118</sup> auf eine *globale* (d.h. nicht lokale bzw. polaronische) Kontraktion der Apex-O-Ni-Bindungslänge mit steigendem Sr-Gehalt schließen lassen, was durchaus zu einer zusätzlichen Erhöhung der Intensität für  $E||c$  führen könnte.

#### 4.2.2 Transfer spektralen Gewichtes und polaronische Effekte

Der Transfer spektralen Gewichtes, d.h. die Umverteilung von spektroskopischer Intensität aufgrund von Änderungen in der Ladungsträgerdichte ist von theoretischer Seite bereits wohlverstanden und insbesondere am Beispiel der Kuprate Gegenstand zahlreicher Arbeiten<sup>53,57,74,139</sup>. Bei Anregungen mit lokalem Charakter wie im Falle von NEXAFS-Messungen läßt sich daraus ableiten, ob die Ladungsträger in der betreffenden Verbindung auf dem Maßstab zweier Einheitszellen im quantenmechanischen Sinne zueinander kohärent sind. Da bei den Hochtemperatursupraleitern - wie bei allen Metallen - die freien Ladungsträger bis hin zu makroskopischen Maßstäben zueinander kohärent sind, mag die Nützlichkeit dieser Information in diesen Fällen bezweifelt werden. Wenn hingegen die Ladungsträger durch polaronische oder andere Effekte stark lokalisiert sind, wird diese Fragestellung wiederum sinnvoll. Dies soll am Beispiel des bis zu hohen Dotierungen isolierenden  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  hier nun diskutiert werden. Auf makroskopischer Ebene sind die Ladungsträger als klassische Objekte zu betrachten: bei tiefen Temperaturen und niedrigen bzw. hohen Dotierungen bilden sich in den  $\text{NiO}_2$ -Ebenen die in Abb. 4.2.2.1 schematisch dargestellten, aus Polaronen aufgebauten Domänengrenzen<sup>124</sup> bzw. Polaronengitter<sup>123</sup>. Auf dieses System bezogen zeigen theoretische Vorhersagen<sup>122</sup>, daß die im LSNO vorhandenen planaren Gitterverzerrungen als 'kleine' Polaronen zu betrachten sind, welche von der Größe her gesehen in eine Einheitszelle passen. Es drängt sich nun der Vergleich zwischen der Kohärenzlänge  $\xi$  der Polaronen und dem durch ihre Anordnung innerhalb der  $\text{NiO}_2$ -Ebenen vorgegebenen räumlichen Abstand  $L$  auf. Gilt  $\xi \ll L$ , so kann man die Ordnungsphänomene in einem klassischen Bild behandeln, während für  $\xi > L$  die Polaronen einen deutlichen Überlapp aufweisen und somit quantenmechanische Effekte bei der Bildung von Polaronengittern und Domänengrenzen eine Rolle spielen. Diese Fragestellung läßt sich aufgrund des oben erwähnten lokalen Charakters der Anregungen mit Hilfe von NEXAFS-Messungen beantworten.



**Abb. 4.2.2.1:**

(a) Fragment einer aus Polaronen zusammengesetzten Domänengrenze zwischen zwei gegenphasig zueinander angeordneten antiferromagnetischen Bereichen für schwach dotiertes  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ .<sup>122</sup>

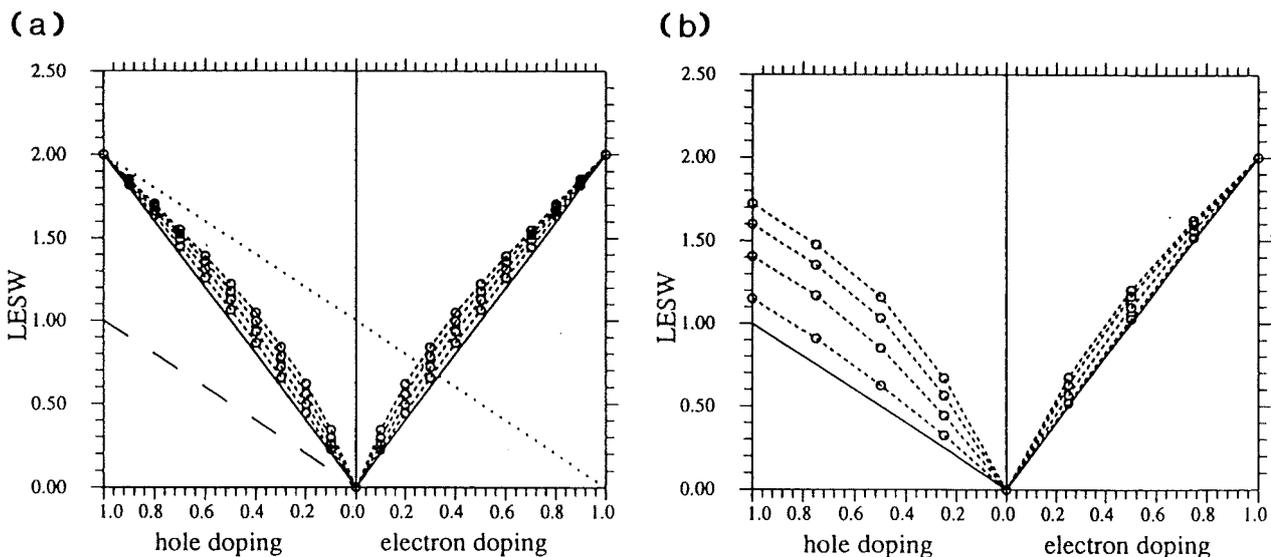
(b) Von Chen et al.<sup>123</sup> nachgewiesenes Polaronengitter im Falle des stark dotierten  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ .<sup>122</sup>

Im Rahmen des Hubbard-Modells läßt sich für  $U \gg t$  das spektrale Gewicht von oberem bzw. unterem Hubbardband als Funktion der Dotierung  $x$  ausdrücken als<sup>139,140</sup>

$$\begin{aligned}
 A_{\text{UHB}}(x) &= 2x + 2 \frac{|t|}{NU} \sum_{i\delta\sigma} \langle c_{i,\sigma}^+ c_{i+\delta,\sigma} \rangle \\
 A_{\text{OHB}}(x) &= 1 - x - 2 \frac{|t|}{NU} \sum_{i\delta\sigma} \langle c_{i,\sigma}^+ c_{i+\delta,\sigma} \rangle
 \end{aligned}
 \tag{4.2.2.1}$$

wobei  $N$  die Anzahl der Plätze,  $U$  die coulombartige Wechselwirkungsenergie der Elektronen,  $t$  das Überlappintegral zwischen den Gitterplätzen und  $c_{i,\sigma}^+$  bzw.  $c_{i,\sigma}$  Erzeuger- bzw. Vernichtoperatoren für Löcher am Platz  $i$  mit Spin  $\sigma$  darstellen. Die ein bzw. zwei vom Dotierungsgrad  $x$  abhängigen Terme und deren Zustandekommen sind bereits aus Abschnitt 1.5.4 bekannt. Sie berücksichtigen den auf der Grundlage einfacher ionischer Modelle bereits nachvollziehbaren statischen Anteil am Transfer spektralen Gewichtes. Die jeweils letzten Terme in Gl. 4.2.2.1 beinhalten hingegen den sogenannten dynamischen Anteil und sind proportional zum Überlappintegral zwischen

den benachbarten Plätzen. Berechnet man für einen eindimensionalen Hubbard-Ring mit zehn Plätzen das niederenergetische spektrale Gewicht als Funktion der p- bzw. n-Dotierung,<sup>54</sup> so erhält man das in Abb. 4.2.2.2a dargestellte Diagramm. Wie dort zu ersehen, ist der Anstieg des niederenergetischen spektralen Gewichtes bezüglich n- und p-Dotierung symmetrisch und weicht mit wachsendem  $t$  von dem linearen Anstieg mit  $2x$  ab. Dieser zusätzliche Beitrag wird von der dynamischen Komponente am Transfer hervorgerufen. In Abb. 4.2.2.2b ist derselbe Zusammenhang für das auf einen planaren  $\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Cluster angewandte Ladungstransfer-Modell dargestellt. Es wird sofort deutlich, daß dort nun die Symmetrie zwischen n- und p-Dotierung nicht mehr besteht, für ansteigendes  $t_{pd}$  (im effektiven Ein-Band-Hubbard-Modell analog dem obigen  $t$ ) aber wiederhergestellt wird. Dies wird zum einen durch ein Anwachsen des statischen, linearen Terms  $\sim cx$  mit Werten für  $c$  zwischen 1 ( $t_{pd}=0$ ) und 2 ( $t_{pd}\rightarrow\infty$ ) hervorgerufen, zum anderen kommt aber noch ein ebenfalls anwachsender dynamischer Anteil hinzu, welcher wiederum zu einer Abweichung des *linearen* Anstiegs mit der Dotierung  $x$  führt.



**Abb. 4.2.2.2:**

*Integriertes niederenergetisches spektrales Gewicht als Funktion der p- bzw. n-Dotierung im Falle (a) eines eindimensionalen Hubbard-Ringes mit 10 Plätzen ( $U = 10$  eV) bzw. (b) eines eindimensionalen  $\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Clusters ( $U_{dd} = 8$  eV,  $t_{pp} = 0.25$  eV,  $\Delta = 4$  eV).<sup>54</sup> Die durchgezogenen Linien entsprechen dem lokalisierten Grenzfall ( $t$  bzw.  $t_{pd} = 0$  eV), während bei den gestrichelten Linien die numerischen Werte für  $t$  bzw.  $t_{pd}$  von unten nach oben von 0.5 bis 2.0 eV in 0.25 eV-Schritten ansteigen.*

In Abb. 4.2.2.3a ist die Intensität der durch Dotierung hervorgerufenen Anregungen im LSCO und LSNO für  $E||a$  als Funktion der Sr-Konzentration  $x$  wiedergegeben. Der Meßpunkt für  $x = 0$  im  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  kann vernachlässigt werden, da die entsprechende

Intensität im Vorkantenbereich der O1s-Spektren durch - trotz Tempers - noch vorhandenen Überschuß-O verursacht wurde. Der Verlauf beider Kurven ist in deren gemeinsamen Dotierungsbereich recht ähnlich. Beide weichen vom für den lokalisierten Grenzfall ( $t = 0$ ) zu erwartenden linearen Verhalten<sup>53,54,57</sup> aufgrund ihrer Krümmung deutlich ab. Dies zeigt, daß bei beiden Systemen der Transfer spektralen Gewichtes eine ausgeprägte dynamische Komponente aufweist.

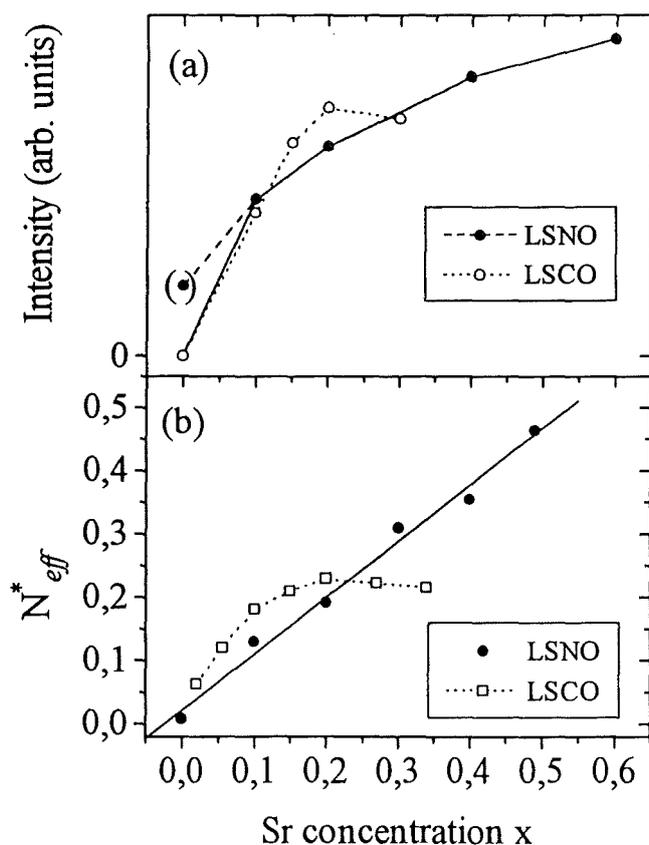


Abb. 4.2.2.3:

Intensität der (a) O1s-Vorkantenstrukturen aus den NEXAFS-Messungen und (b) des integrierten niederenergetischen spektralen Gewichtes  $N^*_{eff}(\omega)$  aus optischen Daten von Ido et al.<sup>29</sup> für  $E||a$  als Funktion des Sr-Gehalts im Falle des LSNO (volle Symbole) und des LSCO (offene Symbole).<sup>125</sup>

Vergleicht man die Intensitäten aus den O1s-Daten mit den entsprechenden Werten für  $N^*_{eff}(\omega)$  in Abb. 4.2.2.3b, so fällt auf, daß die jeweiligen Kurven für das LSCO in beiden Experimenten denselben Verlauf aufweisen. Interessanterweise scheint dies beim LSNO nicht der Fall zu sein, da die optischen Daten auf einer Geraden liegen, während, wie bereits oben erwähnt, die NEXAFS-Intensitäten eine deutliche Krümmung aufweisen. Der Grund für diese Diskrepanz zwischen den Ergebnissen aus optischen und NEXAFS-Messungen am isolierenden LSNO ist möglicherweise in dem unterschiedlichen lokalen / nichtlokalen Charakter der Anregungen in den beiden genannten Experimenten in Verbindung mit der Kohärenzlänge der Polaronen in dieser Verbindung zu suchen. Aus der Tatsache, daß ein dynamischer Transfer spektralen

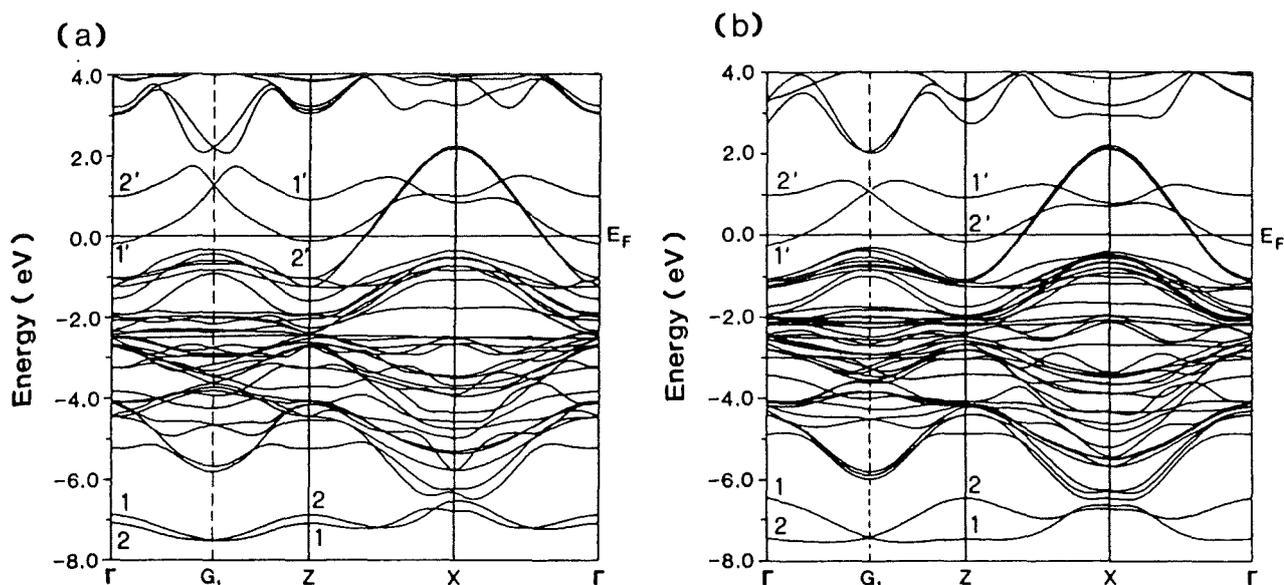
Gewichtes lediglich in den NEXAFS-Daten auftritt, kann geschlossen werden, daß auf dem Größenmaßstab zweier Einheitszellen (d.h. etwa der Wellenlänge des bei NEXAFS verwendeten Röntgenlichtes) zwischen zwei benachbarten Polaronen ein kohärenter Überlapp vorliegt, während auf dem Maßstab optischer Experimente bzw. deren Wellenlänge ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) die Polaronen als klassische Objekte erscheinen. Dies führt zu einem Verschwinden des dynamischen Beitrags in den in Abb. 4.2.2.3b gezeigten optischen Daten am LSNO. Beim LSCO hingegen weist die Ähnlichkeit zwischen den Daten aus Optik bzw. NEXAFS und insbesondere die Krümmung in Abb. 4.2.2.3b auf wesentlich höhere Kohärenzlängen der Ladungsträger in dieser metallischen Verbindung hin.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß im LSNO die Polaronen auf dem Maßstab zweier Einheitszellen als quantenmechanische Objekte aufzufassen sind und daher nicht mehr als 'kleine' Polaronen betrachtet werden können. Dies ist insofern nicht allzu überraschend; bisher gab es nur von theoretischer Seite Anhaltspunkte dafür, daß es sich hier um 'kleine' Polaronen handeln würde.<sup>66,122</sup> Zugleich geben die hier vorliegenden Ergebnisse Einsicht in die Mechanismen, welche zu den Ordnungsphänomenen im dotierten LSNO führen. Quantenmechanische Effekte scheinen demzufolge bei der Bildung von Polaronengittern<sup>123</sup> und Domänengrenzen<sup>124</sup> eine Rolle zu spielen. Die eingangs gestellte Frage nach dem abschätzenden Vergleich zwischen der Kohärenzlänge  $\xi$  der Polaronen und ihrem mittleren Abstand  $L$  kann demzufolge mit  $\xi > L$  beantwortet werden. Somit gilt beispielsweise in dem in Abb. 4.2.2.1b abgebildeten und von Chen et al.<sup>123</sup> bei hoher Dotierung ( $x = 0.5$ ) nachgewiesenen Polaronengitter  $\xi > L = 2a_0$ , wobei  $a_0$  die a- bzw. b-Gitterkonstante der tetragonalen Einheitszelle des LSNO darstellt.

### 4.3 O1s- und Cu2p-Kanten am einkristallinen $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Innerhalb der verschiedenen supraleitenden Kuprate hat die Familie der  $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+m}$ -Verbindungen ( $m = 1, 2$ ;  $n = 1, 2, 3, 4$ ) aufgrund ihrer hohen supraleitenden Sprungtemperaturen<sup>141,142</sup> besonderes Interesse auf sich gezogen. In dieser Klasse von Systemen steigt  $T_c$  mit der wachsenden Anzahl  $n$  der quadratisch planaren  $\text{CuO}_2$ -Ebenen pro kristallographischer Einheitszelle bis zu  $n = 3$  an und sinkt für  $n = 4$  wieder ab. Im Falle des p-dotierten  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  werden die Löcher in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen durch Substitution des dreiwertigen La mit zweiwertigem Sr hervorgerufen. Für die jetzt zu behandelnden Systeme mit zwei  $\text{Tl}_2\text{O}_2$ -Schichten pro Einheitszelle sagen Bandstrukturrechnungen<sup>143-145</sup> die Existenz kleiner, durch die Tl-O-Ebenen hervorgerufenen Elektronentaschen mit Apex- $\text{O}2p_z$ - und  $\text{Tl}5d_z^2$ -Charakter

knapp unterhalb der Fermikante voraus. Aufgrund dieses Transfers elektronischer Ladungsdichte aus den  $\text{CuO}_2$ - in die  $\text{Tl}_2\text{O}_2$ -Ebenen werden diese Verbindungen als selbstdotiert bezeichnet. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4.3.1 die Bandstrukturen von  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Tl2212) und  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Tl2223) aus den Arbeiten von Yu et al.<sup>143</sup> dargestellt. Ein weiteres Ladungsreservoir zur p-Dotierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen bilden unterstöchiometrische Besetzungen der Tl- und/oder Ca-Plätze, wie sie in mehreren strukturellen Untersuchungen<sup>146,147</sup> an diesen Systemen festgestellt wurden.



**Abb. 4.3.1:**

Von Yu et al.<sup>143</sup> im Rahmen der LDA-Näherung berechnete Bandstruktur von (a)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Tl2212) und (b)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Tl2223).

Zur Klärung der Abhängigkeit der Sprungtemperatur  $T_c$  von der Anzahl  $n$  der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen pro Einheitszelle schlugen DiStasio et al.<sup>148</sup> eine inhomogene Verteilung der Lochdichte zwischen den inäquivalenten  $\text{CuO}_2$ -Ebenen innerhalb der Einheitszelle für  $n \geq 3$  vor, welche zu einem Maximum der elektronischen Zustandsdichte an der Fermienergie für  $n = 3$  führt. Dies könnte möglicherweise eine Erklärung für das beobachtete Absinken von  $T_c$  bei  $n = 4$  sein.

In Abb. 4.3.2 sind die O1s-Absorptionkanten von einkristallinem Tl2212 und Tl2223 jeweils für  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  und  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  im selben Ordinatenmaßstab dargestellt<sup>149</sup>. Gemäß der Übergangsmatrixelemente in Tabelle. 2.1.1 wird auch hier für  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  bzw.  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  in unbesetzte  $\text{O}2p_{x,y}$ - bzw. in  $\text{O}2p_z$ -Orbitale angeregt. Zunächst soll auf die  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ -Spektren eingegangen werden.

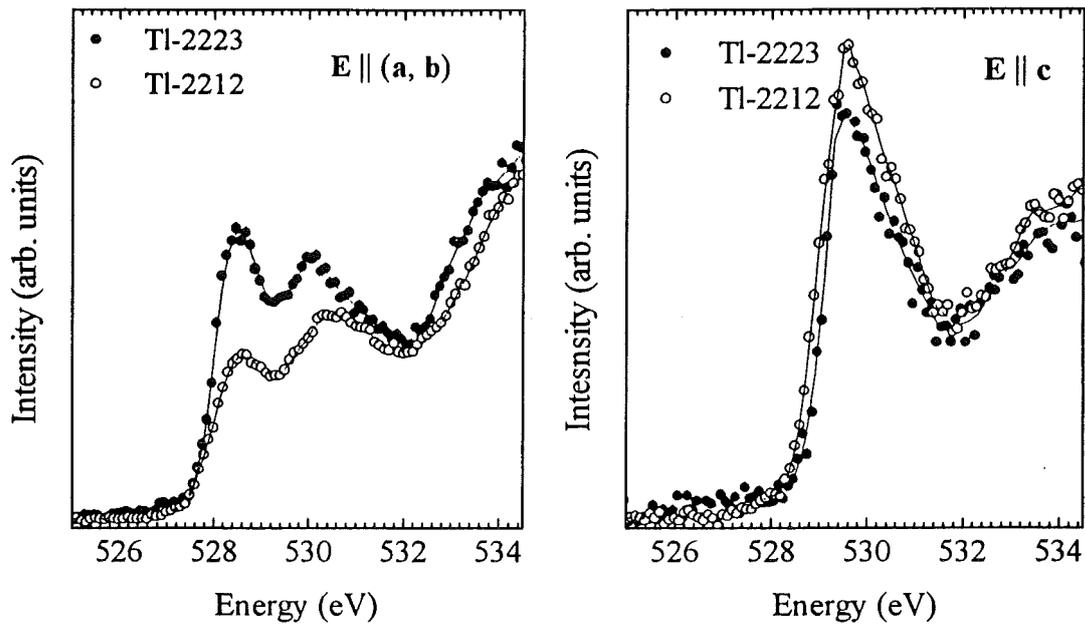
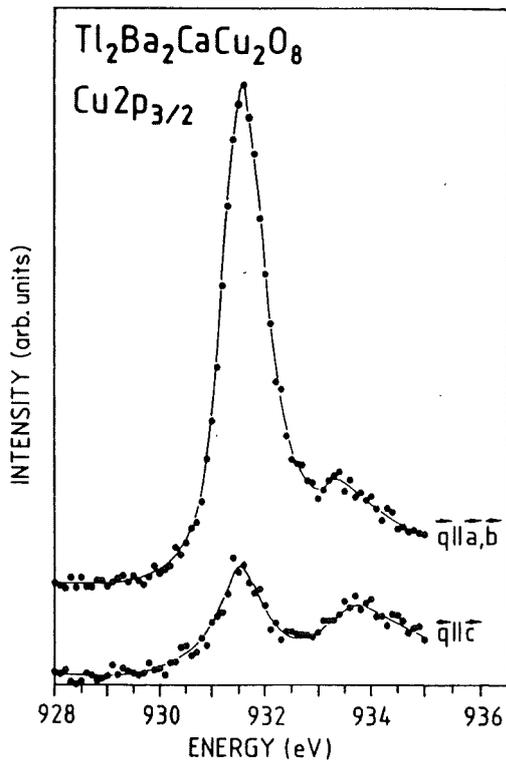


Abb. 4.3.2:

Polarisationsabhängige O1s-Spektren von einkristallinem Tl2212 (offene Kreise) und Tl2223 (geschlossene Kreise) für E parallel und senkrecht zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen.<sup>149</sup>

(a)



(b)

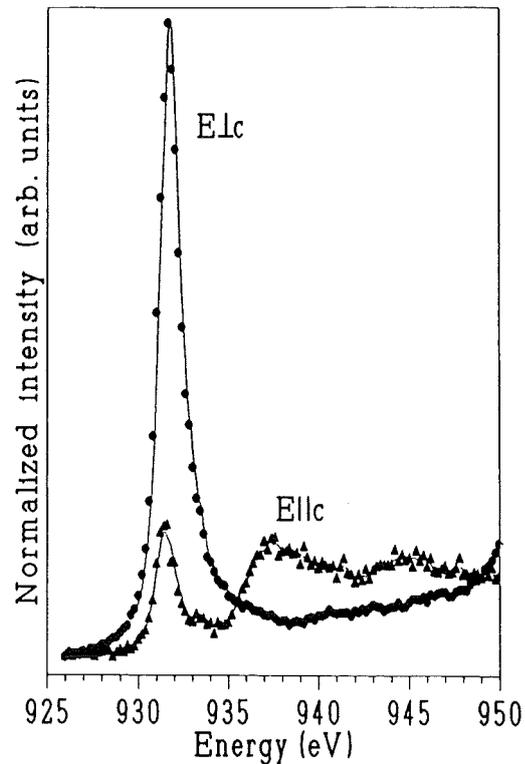


Abb. 4.3.3

Polarisationsabhängige Cu<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>-Spektren von einkristallinem (a) Tl2212 bzw. (b) Tl2223 aus EELS<sup>150</sup> bzw. NEXAFS-<sup>149</sup>Messungen.

Bei beiden Verbindungen ist für  $E \perp c$  eine niederenergetische Anregung mit einer Schwellenenergie von 527.9 eV zu sehen, während bei ca. 530.5 eV eine breite Struktur folgt. Das spektrale Gewicht dieser niederenergetischen Anregung wächst beim Übergang vom Tl2212 zum Tl2223 um einen Faktor 1.5 an. Hingegen ist in den  $E \parallel c$ -Spektren beider Proben eine asymmetrische Struktur mit einem steilen Anstieg bei 529 eV zu erkennen, deren Gesamtintensität zwischen 527 und 532 eV im Tl2223 um 10% geringer ausfällt als im Tl2212. Oberhalb 532 eV entsprechen sich die Spektren beider Systeme für die jeweiligen Polarisationsrichtungen.

In Abb. 4.3.3 sind die polarisationsabhängigen Cu2p-Absorptionskanten des Tl2212 bzw. des Tl2223 aus EELS<sup>150</sup>- bzw. NEXAFS<sup>149</sup>-Messungen abgebildet. Für  $E \perp c$  zeigt sich bei ca. 931.6 eV die für Kuprate mit einer  $Cu3d^9$ -Elektronenkonfiguration typische exzitonische Linie inklusive einer asymmetrischen Schulter auf deren hochenergetischer Flanke. Letztere wird - wie bei den anderen p-dotierten Kupraten - den  $3d^{10}\underline{L}$ -Endzuständen zugeordnet, während die Hauptlinie durch die  $3d^9 \rightarrow 2p3d^{10}$ -Anregung in das intrinsische Loch mit überwiegend  $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter hervorgerufen wird. Für  $E \parallel c$  werden lediglich unbesetzte Zustände mit  $3d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie detektiert, und die Intensität der Hauptlinie reduziert sich wesentlich gegenüber der dazu senkrechten Polarisation. Bei ca. 937 und 945 eV sind beim Tl2212 und Tl2223 zwei breite Strukturen zu sehen, die ebenfalls im Falle der Cu2p-Kanten des  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (Bi2212) beobachtet wurden<sup>151,152</sup>.

Bei der Diskussion der O1s-Absorptionskanten können die unterschiedlichen Schwellenenergien auf der Basis der verschiedenen O1s-Bindungsenergien der nicht-äquivalenten Sauerstoffplätze innerhalb der kristallographischen Einheitszelle erklärt werden. Für die O1s-Bindungsenergie der O(1)-Plätze in den  $CuO_2$ -Ebenen, der O(2)-Plätze in den  $Ba_2O_2$ -Ebenen und der O(3)-Plätze innerhalb der  $Tl_2O_2$ -Ebenen gibt es Voraussagen aufgrund von Bandstrukturrechnungen im Rahmen lokaler Dichtenäherung (LDA)<sup>153</sup>. Gemäß der dort erhaltenen Ergebnisse sind die O1s-Rumpfniveaus um jeweils ca. 1 eV voneinander getrennt, wobei die O(3)- bzw. O(1)-Plätze über die höchste bzw. niedrigste Bindungsenergie verfügen. In der nun folgenden Diskussion der Ergebnisse soll dieses, in früheren EELS-Messungen<sup>150</sup> am Tl2212 bereits erfolgreich verwendete Schema, übernommen werden. Demzufolge ist die Anregung bei 527.9 eV in den  $E \perp c$ -Spektren unbesetzten  $O2p_{x,y}$ -Zuständen an den O(1)-Plätzen zuzuordnen, während die stark ausgeprägte Struktur bei 529 eV in den  $E \parallel c$ -Daten zu den O(3)-Atomen in den  $Tl_2O_2$ -Ebenen gehört. Die breite Struktur bei ca. 530.5 eV ist schwieriger zuzuordnen. Sie besteht höchstwahrscheinlich aus Zuständen mit  $O2p_{x,y}$ -Charakter, die (i) von dem zu den  $CuO_2$ -Ebenen gehörenden oberen Hubbardband oder (ii) von den O(2)- bzw. O(3)-Atomen stammen. Höhergelegene  $O3p_{x,y}$ -Leitungsbänder kommen ebenfalls als Kandidaten in Frage.

Die Schwellenenergie bei 527.9 eV der den Anregungen in unbesetzte planare O(1)2p<sub>x,y</sub>-Orbitale zugeordnete Vorkantenstruktur in den E<sub>1c</sub>-Spektren ähnelt stark der auf der Grundlage von XPS-Messungen abgeschätzten O1s-Bindungsenergie von 528.5 eV der O(1)-Plätze<sup>154</sup>. Zieht man in Betracht, daß die Schwellenenergien der NEXAFS-Kanten wegen exzitonischer Effekte zu niedrigeren Energien verschoben sein könnten, so läßt sich die eben erwähnte Lage der Schwellenenergie mit der des Fermi-niveaus gleichsetzen.

Befassen wir uns nun mit den Änderungen in den Spektren beim Übergang vom Tl2212 zum Tl2223, d.h. beim "Einschub" einer dritten, quadratisch planaren CuO<sub>2</sub>-Ebene mitsamt einer Lage Ca-Atome pro kristallographischer Einheitszelle. Analog dem Bi2212 und dem p-dotierten La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> ist die niederenergetische Struktur in den Absorptionskanten für E<sub>1c</sub> Übergängen in unbesetzte O2p-Zustände des Valenzbandes zuzuordnen. Folgt man der Argumentation von Clusterrechnungen im Rahmen des Drei-Band-Hubbard-Modells, so läßt sich - wie beim La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> getan - der Dotierungsvorgang und die daraus erwachsenden Konsequenzen für die elektronische Struktur auf der Grundlage eines dotierten Ladungstransfer-Isolators beschreiben<sup>95,60,155</sup>. Bei dieser Betrachtungsweise haben die dotierten Löcher überwiegend planaren O2p<sub>x,y</sub>-Charakter. Die Austauschwechselwirkung zwischen den dotierten Ladungsträgern an den Sauerstoffplätzen und den bereits in den undotierten Systemen vorhandenen intrinsischen Löchern an den Kupferplätzen führt zur Bildung von Singulett- und Triplett-Zuständen. Die Singulett-Zustände werden durch diese Austauschwechselwirkung vom Valenzband abgespalten und zu höheren Energien verschoben. Bei p-Dotierung verschiebt sich das Fermi-niveau in diese Zustände, und dies führt zu der in den E<sub>1c</sub>-Spektren beobachteten Struktur im Vorkantenbereich sowohl bei den Tl-Kupraten als auch bei den übrigen hier behandelten p-dotierten Kupraten.

Durch einen Vergleich des *absoluten* spektralen Gewichtes der Vorkantenstruktur in den Tl-Systemen mit der Intensität der entsprechenden Anregung bei dem in Abschnitt 4.1 besprochenen La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> sollte eine Bestimmung der durch Dotierung hervorgerufenen O2p<sub>x,y</sub>-artigen Lochdichte in den Tl-Verbindungen möglich sein. Es soll dabei von der Grundannahme ausgegangen werden, daß im Falle des La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> die Anzahl der dotierten Ladungsträger in den CuO<sub>2</sub>-Ebenen pro kristallographischer Einheitszelle (und damit pro Cu-Atom) der Sr-Konzentration x entspricht. Dieser Vergleich ergibt eine *mittlere* Lochkonzentration von 0.17±0.02 Löchern pro CuO<sub>2</sub>-Ebene und Formeleinheit für beide Tl-Systeme. Ein weiterer Vergleich mit den O1s-Absorptionskanten eines unverzwilligten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.95</sub>-Einkristalls<sup>156</sup> führt zu einem ähnlichen Wert von 0.18 Löchern pro CuO<sub>2</sub>-Ebene und Formeleinheit in letzterem System. Die Schlußfolgerung, die aus den eben

besprochenen Sachverhalt zu ziehen ist, besagt, daß *in allen obigen Systemen mit optimierter (d.h. der für die entsprechende Verbindung höchsten) Sprungtemperatur  $T_c$  die mittlere Anzahl der dotierten Löcher pro  $\text{CuO}_2$ -Ebene und Formeleinheit gleich ist.*

Leider ist es nicht möglich gewesen, anhand des vorliegenden Datenmaterials eine Aussage über das Vorhandensein einer inhomogenen Verteilung<sup>148</sup> der dotierten Ladungsträger zwischen den inäquivalenten  $\text{CuO}_2$ -Ebenen im Tl2223 zu treffen. Es sollte jedoch vermerkt werden, daß Resultate aus  $^{17}\text{O}$ -Kernspinresonanzmessungen<sup>157</sup> am strukturell eng verwandten Bi2223 im Einklang mit einer Absenkung der Lochdichte in der inneren  $\text{CuO}_2$ -Ebene stehen.

Die zusätzlichen 0.15-0.2  $\text{O}2p_{x,y}$ -artigen Löcher pro Formeleinheit innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen im Tl2223 gegenüber dem Tl2212 müssen durch einen Transfer von elektronischer Ladungsdichte in die  $\text{Tl}_2\text{O}_2$  und/oder  $\text{Ba}_2\text{O}_2$ -Schichten aufgewogen werden. Die in Abb. 4.3.2b gezeigten  $\text{O}1s$ -Spektren für  $E||c$  lassen aufgrund der deutlich erkennbaren ca. 10%-igen Absenkung der Intensität zwischen 527 und 532 eV beim Übergang vom Tl2212 zum Tl2223 direkt auf ein Auffüllen von Lochzuständen mit  $\text{O}2p_z$ -Charakter an den  $\text{O}(2)$ - bzw.  $\text{O}(3)$ -Atomen schließen. Diese Aussage wird durch XPS-Messungen an Tl4f-Rumpfniveaus<sup>158</sup> unterstützt, aus denen sich im Falle des Tl2212 eine leicht höhere Valenz der mit den  $\text{O}(2)$ - bzw.  $\text{O}(3)$ -Atomen hybridisierten Tl-Atome gegenüber der im Falle des Tl2223 folgern läßt. Weitere Unterstützung kommt von Bandstrukturechnungen<sup>143</sup>, die im Einklang mit dem bisher Gesagten beim Tl2223 gegenüber dem Tl2212 leicht vergrößerte Elektronentaschen bei den durch die Tl-O-Ebenen hervorgerufenen antibindenden Bändern knapp unterhalb von  $E_F$  vorhersagen.

Aufgrund der durch strukturelle Untersuchungen<sup>146,147</sup> festgestellten unterstöchiometrischen Besetzung der Tl- und Ba-Plätze und/oder der Fehlbesetzung von  $\text{Tl}^{3+}$ -Plätzen durch zweiwertige  $\text{Ca}^{2+}$ -Atome sind weitere Mechanismen zur p-Dotierung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen gegeben. Da die Zunahme an spektralem Gewicht der Vorkantenstruktur bei 528.5 eV für  $E\perp c$  dem Betrage nach doppelt so hoch ist wie die Abnahme zwischen 527 und 532 eV in den  $E||c$ -Spektren, sind auch solche zusätzlichen Mechanismen für eine konsistente Beschreibung der durch Ladungstransfer hervorgerufenen Änderungen notwendig.

Aus der Polarisationsabhängigkeit der in Abb. 4.3.3b gezeigten exzitonischen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Linie des Tl2223 läßt sich ein unbesetzter Anteil von Zuständen mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter relativ zur Gesamtheit der unbesetzten  $\text{Cu}3d$ -Zustände in der Nähe der Fermikante von  $12\pm 2\%$  ableiten; dabei wurden die unterschiedlichen Übergangsmatrixelemente in  $3d_{x^2-y^2}$ - bzw.  $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale berücksichtigt. Die entsprechende Analyse der in Abb. 4.3.3a gezeigten EELS-Daten am Tl2212<sup>150</sup>

( $T_c=101$  K) sowie dazu analoge NEXAFS-Messungen<sup>159</sup> am Bi2212 ( $T_c=83$  K) liefern einen vergleichbaren Wert von 10%. Letzterer Wert bleibt in der Literatur umstritten, da dort Werte zwischen 0 und 20% wiedergegeben werden<sup>151,152,160,161</sup>. Ebenso besteht Uneinigkeit über eine bei den hier vorliegenden Daten nicht beobachtete Verschiebung der exzitonischen Linie für  $E||c$  zu niedrigeren Energien. Die bislang veröffentlichten Werte für die eben genannte Rotverschiebung liegen dabei zwischen 0 und 500 meV.

Die in Abb. 4.3.3 gezeigten polarisationsabhängigen Cu2p-Kanten zeigen, daß zumindest bei den Verbindungen mit zwei  $Tl_2O_2$ -Ebenen keine direkte Korrelation zwischen der Anzahl der unbesetzten  $Cu3d_{3z^2-r^2}$ -Zustände und den supraleitenden Eigenschaften besteht. Ferner ist bei den in Abschnitt 4.1 besprochenen Messungen am  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4+\delta}$  ( $T_c=36$  K) ein weit geringerer Wert von ca. 2% nachgewiesen worden: Daher lassen sich mit den vorliegenden Ergebnissen theoretische Modelle zur Supraleitung ausschließen, welche von einer hohen Lochdichte innerhalb der  $Cu3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale ausgehen<sup>63,65</sup>. Andererseits haben die Messungen am  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$  gezeigt, daß der oben genannte Wert von ca. 2% für  $0 \leq x \leq 0.2$  nahezu konstant bleibt und für  $x \geq 0.3$  zunimmt. Dies mag als ein Hinweis darauf gewertet werden, daß - wie von Feiner et al.<sup>162</sup> vorausgesagt - die supraleitende Sprungtemperatur dann am höchsten ist, wenn aufgrund einer geeigneten Kristallstruktur die Lochdichte in nicht-planaren  $Cu3d_{3z^2-r^2}$ - und Apex- $O2p_z$ -Orbitalen so gering wie möglich ausfällt.

Zuletzt sollen nun noch die Cu2p-Kanten im Energiebereich oberhalb 935 eV besprochen werden. Die stark polarisationsabhängigen, stufenartigen Strukturen in den  $E||c$ -Spektren bei 937 und 945 eV wurden auch beim Bi2212 beobachtet<sup>151,159,160,161</sup>. Auch hier ist bisher nicht eindeutig geklärt, worauf diese breiten Strukturen zurückzuführen sind. Folgende Hybridorbitale sind bislang als Ursache für die unbesetzte Zustandsdichte in diesem Energiebereich vorgeschlagen worden: (i) Hybridorbitale bestehend aus  $Cu3d_{3z^2-r^2}$ , Cu4s und Apex- $O2p_z$ -Orbitalen<sup>161</sup> oder (ii) aus  $Cu3d_{3z^2-r^2}$  und Cu4 $p_z$ -Orbitalen von benachbarten  $CuO_2$ -Ebenen<sup>160</sup>. Ferner ist vorgeschlagen worden, daß Kontinuumzustände mit 4d-Charakter hier vorliegen könnten<sup>151</sup>. In Zusammenhang mit der unter (ii) genannten Interpretation bleibt zu vermerken, daß ähnliche Strukturen in den  $E \perp c$ -Spektren des zu den T'-Phasen gehörenden  $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$  beobachtet wurde, was aufgrund der in diesen Verbindungen nicht unmittelbar benachbarten  $CuO_2$ -Ebenen diese Interpretation ausschließt.

## 5. Zusammenfassung der Resultate

In diesem Abschnitt sollen die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

### 5.1 Kuprate

Anhand der hier vorgestellten NEXAFS-Messungen wurde in Übereinstimmung mit früheren EELS-Daten der direkte Nachweis erbracht, daß die dotierten Löcher im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  überwiegend O2p-Charakter haben. In Verbindung mit dem sich aus dazu analogen Messungen<sup>90,163</sup> am  $(\text{Sm,Nd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  ergebenden Cu3d-Charakter der durch n-Dotierung besetzten Zustände widerspricht dies Vorhersagen aus LDA-Bandstrukturrechnungen, in denen ausgehend von der undotierten Verbindung der atomare Charakter der unbesetzten Zustände sich nicht wesentlich ändern sollte.

Der Grund für dieses überraschende Verhalten bei Dotierung ist in der starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung an den Cu-Plätzen zu suchen, die das der Cu3d<sup>8</sup>-Konfiguration entsprechende untere Hubbardband von der Fermienergie weg zu höheren (Bindungs-) Energien verschiebt. Im Falle der undotierten Kuprate führt dies zum Modell eines sogenannten Ladungstransfer-Isolators, in dem Valenz- bzw. Leitungsband überwiegend O2p- bzw. Cu3d-Charakter haben. Durch p- bzw. n-Dotierung werden dann O2p-artige Lochzustände gebildet bzw. Cu3d-Orbitale mit Elektronen besetzt.

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen muß ferner noch die stark kovalente Bindung zwischen Sauerstoff- und Kupferatomen berücksichtigt werden. Daher ist dem oberen Hubbardband mit überwiegend Cu3d-Charakter zusätzlich noch ein O2p-Anteil beigemischt, während das O2p-Valenzband wiederum Cu3d-Anteile beinhaltet. Die Beobachtung des oberen Hubbardbandes in den O1s-Kanten ist ein direkter Nachweis für dessen O2p-Anteil. Ein zentraler Punkt bei der Analyse der O1s-Kanten ist der Rückgang der Intensität des oberen Hubbardbandes mit zunehmender p-Dotierung. Dies ist auf der Grundlage eines starren Bandbildes bzw. eines Ladungstransfer-Isolators ohne Hybridisierung nicht zu erklären. Aufgrund der durch Hybridisierung dem Valenzband beigemischten Cu3d-Anteile verhält sich dieses wie ein Abbild des unteren Hubbardbandes und führt schließlich in den O1s-Spektren zu dem in allen p-dotierten Kupraten beobachteten Transfer spektralen Gewichtes. Im Falle der Hochtemperatursupraleiter bewegt sich der Dotierungsgrad lediglich zwischen 0.15 und 0.2 Löchern pro Formeleinheit, und das obere Hubbardband ist als solches noch zu beobachten. Demzufolge spielen Korrelationseffekte bei den supraleitenden Kupraten eine nicht vernachlässigbare Rolle,

Rolle, da in diesem Dotierungsbereich das obere Hubbardband noch über etwa 60% seiner ursprünglichen Intensität verfügt.

Das Verhalten der spektralen Gewichte von Valenz- und oberem Hubbardband ist typisch für die späten Übergangsmetalloxide und entspricht den Vorhersagen aus dem Ein-Band-Hubbard-Modell unter Einbezug einer Hybridisierung zwischen den Cu-Plätzen. Dieser Effekt wurde bereits vor Jahren von Anderson et al.<sup>164</sup> und von Zhang und Rice<sup>165</sup> vorhergesagt.

Im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  - und in allen übrigen p-dotierten Kupraten, in denen das obere Hubbardband in den O1s-Spektren nicht durch Übergänge innerhalb der Ebenen zwischen den  $\text{CuO}_2$ -Lagen verdeckt wird - ist die Absorptionsschwelle der durch Anregungen in unbesetzte Zustände des Valenzbandes hervorgerufenen Vorkantenstruktur um ca. 1.5 eV gegenüber der des oberen Hubbardbandes in den undotierten Verbindungen verschoben. Da die in optischen Messungen beobachtete Energielücke ebenfalls ca. 1.7 eV beträgt (die Differenz von 0.2 eV läßt sich durch geringe exzitonische Effekte in den NEXAFS-Spektren erklären), kann daraus geschlossen werden, daß das Fermi-niveau in den dotierten Systemen sich nicht nach wie vor in der Mitte der Energielücke, sondern an der Oberkante des Valenzbandes befindet.

Die O1s-Absorptionskanten des p-dotierten  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  in Zusammenhang mit den n-dotierten Kupraten<sup>90,163</sup> geben einen klaren Hinweis darauf, daß das Fermi-niveau sich beim Übergang von p- zu n-Dotierung über die Energielücke hinweg verschiebt. Dies stimmt mit Ergebnissen aus Clusterrechnungen überein und unterstützt daher theoretische Arbeiten, die den normalleitenden Zustand der Hochtemperatursupraleiter entweder auf der Grundlage eines dotierten Ladungstransfer-Isolators unter Einbezug stark kovalenter O-Cu Bindungen oder im Rahmen eines effektiven Ein-Band Hubbard-Modells beschreiben.

Im Gegensatz hierzu folgern andere Autoren aufgrund von Photoemissionsmessungen,<sup>103,104,105</sup> daß das Fermi-niveau bei p- oder n-Dotierung stets in der Mitte der Energielücke verbleibt. Dies würde bedeuten, daß die in den Clusterrechnungen verwendeten Hamiltonoperatoren bzw. deren Parameter die physikalischen Eigenschaften der dotierten Kuprate nicht korrekt beschreiben. Diesem Befund liegen Photoemissionsdaten sowohl am p-dotierten  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  als auch am n-dotierten  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  zugrunde, in denen bei den n-dotierten Proben bis ca. 0.8 eV oberhalb der Valenzbandoberkante - d.h. bis in die Mitte der ehemaligen Energielücke - besetzte Zustandsdichte auftritt.<sup>105,103</sup> Eine genaue Analyse der veröffentlichten Daten zeigt jedoch, daß erhebliche Unterschiede in den Spektren oberhalb 2.5 eV Bindungsenergie zwischen den undotierten bzw. dotierten Verbindungen auftreten. Die durchgeführte energetische Verschiebung des Spektrums der undotierten

Verbindungen anhand der Valenzbandstruktur auf die der dotierten Proben und die damit zusammenhängenden Aussagen über die Lage des Fermi-niveaus erscheinen damit zumindest fragwürdig.

Weiterhin zeigen neuere Ergebnisse aus XPS- bzw. UPS-Messungen von van Veenendaal et al.<sup>166</sup> am p-dotierten  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  beim Übergang von der undotierten zu immer höher dotierten Proben eine Verschiebung des chemischen Potentials an die Oberkante des Valenzbandes in Übereinstimmung mit der hier vorgestellten Interpretation.

Verbindung	O					Cu			
	x	$\delta$	$n_h(\text{O})$	Zustände		R[S/T]	Zustände		
				R[p <sub>z</sub> /p]			R[d <sub>z<sup>2</sup>}/d]</sub>		
			OHB	VB		OHB	VB	$\Delta_z$	
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$	0	0		12±1			1±1		
	0.1	0	0.11	14±1	8±1	9	3±1	≤1±1	<0.15
	0.15	0	0.15	14±1	6±1	11	2±1	≤1±1	<0.15
	0.2	0	0.17	15±1	10±1	12.5	3±1	≤3±1	<0.15
	0.3	<0	0.17	15±1	12±1	14	5±1	≤2±1	<0.15
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$			0.17		≈0		10		0.05
					≈0				<0.2
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$			0.17		≈0	<20	12±2		<0.2

**Tabelle 5.1:**

Tabellarische Zusammenfassung der aus den in dieser Arbeit vorliegenden NEXAFS-Messungen an Kupraten erhaltenen Ergebnisse:

Absolute Lochdichte in O2p-Orbitalen  $n_h(\text{O})$  pro  $\text{CuO}_2$ -Ebene und Formeleinheit (der Wert für  $x=0.15$  wurde auf 0.15 festgesetzt); Anteil R[2p<sub>z</sub>/2p] (in %) der Lochzustände in O2p<sub>z</sub>-Orbitalen relativ zur gesamten O2p-Lochdichte im oberen Hubbardband (OHB) und im Valenzband (VB); Intensitätsverhältnis R[S/T] (in %) der  $2p3d^{10}\underline{L}$ -Schulter in den Cu2p-Kanten relativ zur gesamten Intensität aus  $2p3d^{10}$ - und  $2p3d^{10}\underline{L}$ -Linie; Anteil R[3d<sub>z<sup>2</sup>}/d] (in %) der Lochzustände in Cu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>-Orbitalen relativ zur gesamten Lochdichte in der Cu3d-Schale im oberen Hubbardband (OHB) und im Valenzband (VB); Energiedifferenz  $\Delta_z$  zwischen der Cu2p3d<sup>10</sup><sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Linie für E||a und der Cu2p3d<sup>10</sup><sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>-Linie für E||c.</sub>

Wie in Abschnitt 3.3 bereits erwähnt, ermöglicht eine Normierung der O1s-Spektren weit oberhalb des Fermi-niveaus auf tabellierte Wirkungsquerschnitte einen Vergleich der *absoluten* unbesetzten O2p-artigen Lochdichte in den verschiedenen Kupraten. Es wird dabei von der Grundannahme ausgegangen, daß im  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  die unbesetzte O2p-Lochdichte pro Formeleinheit und  $\text{CuO}_2$ -Ebene  $n_h(\text{O}) = 0.15$  beträgt. Mit Hilfe dieser Arbeitshypothese kann dann schließlich  $n_h(\text{O})$  auch bei den Tl-Kupraten bestimmt werden. Die resultierenden Zahlenwerte sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Wie dort ersichtlich, bewegt sich  $n_h(\text{O})$  bei allen betrachteten Systemen mit maximalem  $T_c$  zwischen 0.15 und 0.17. Analog hierzu sollte das Verhältnis zwischen der Intensität des  $3d^{10}\underline{L}$ -Endzustandes in den  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Kanten und der Summe aus den Intensitäten von  $3d^{10}$ -Hauptlinie und  $3d^{10}\underline{L}$ -Schulter ein Maß für die Lochdichte an den Sauerstoffplätzen pro Formeleinheit und  $\text{CuO}_2$ -Ebene wiedergeben. Bis auf wenige Prozentpunkte stimmen die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte mit den ebenfalls dort gezeigten Werten von  $n_h(\text{O})$  überein.

Aus den polarisationsabhängigen O1s- und  $\text{Cu}2p$ -Absorptionskanten konnten ebenfalls wichtige Informationen über die Symmetrie der Ladungsträger erhalten werden. Die intrinsischen Löcher in der 3d-Schale der formal zweiwertigen Cu-Atome der undotierten  $\text{CuO}_2$ -Ebenen haben überwiegend planaren  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ -Charakter. Die Anzahl von unbesetzten Zuständen mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie innerhalb des oberen Hubbardbandes relativ zur Gesamtheit der Lochdichte in der  $\text{Cu}3d$ -Schale ergibt sich für das  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  aus der Anisotropie der exzitonenischen  $2p3d^{10}$ -Linie wie in Tabelle 5.1 aufgeführt zu 1%.

In frühen NEXAFS-Untersuchungen gab es vielerlei Spekulationen über die Existenz eines schmalen Bandes am Fermi-Niveau und dessen eventuelle Bedeutung für die supraleitenden Eigenschaften. Es wurden sowohl Korrelationen zwischen der Sprungtemperatur  $T_c$  und der Energieverschiebung zwischen der  $2p3d^{10}$ -Linie für  $E||a$  bzw.  $E||c$  als auch mit dem Anteil der unbesetzten Zustände mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter gefunden. Mittlerweile gibt es jedoch eine wachsende Anzahl von experimentellen Daten, welche keinerlei Anzeichen für eine solche Energieverschiebung zwischen den beiden Polarisationsrichtungen finden. Ferner konnte bislang keine eindeutige Korrelation zwischen  $T_c$  und dem Anteil der unbesetzten Zustände mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter gefunden werden - mit Ausnahme der Arbeit von Pompa et al.<sup>167</sup>. In den meisten Untersuchungen ist dieser Anteil hingegen in Übereinstimmung mit den in Tabelle 5.1 gezeigten Ergebnissen klein bzw. vergleichbar mit dem in der undotierten Verbindung gefundenen Wert. Dies weist darauf hin, daß es sich hier wohl eher um eine Beimischung der nicht-planaren Orbitale zu den aus planaren  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ - $\text{O}2p_{x,y}$ -Zuständen bestehenden Bändern handelt. LDA-Bandstrukturrechnungen<sup>107</sup> kommen zu

ähnlichen Resultaten, indem diese ebenfalls eine fünfprozentige Beimischung von  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen zu dem antibindenden  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}\text{-O}2p_{x,y}$ -Band im metallischen  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  finden. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es jedoch schwierig, eindeutige Anhaltspunkte für die Existenz eines schmalen Bandes mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter zu finden. Die hier gefundenen niedrigen Werte für den  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Anteil an den unbesetzten Zuständen schließen jedenfalls die Anwendbarkeit von Theorien zur Supraleitung aus, die auf einer hohen Lochdichte in solchen nicht-planaren Zuständen beruhen<sup>63,64,65</sup>. Im Falle des überdotierten - d.h. nicht supraleitenden -  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  für  $x > 0.2$  wurde eine signifikante Erhöhung der Lochdichte in den nicht-planaren Apex- $\text{O}2p_z$ - bzw.  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitalen festgestellt. Auf mikroskopischem Maßstab mag dies eine Erklärung für die im normalleitenden Zustand festgestellte Zunahme der Leitfähigkeit senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen darstellen<sup>168,169</sup> (s. Abschn. 1.3).

Wie aus Tabelle 5.1 zu ersehen, scheint der Anteil an unbesetzten Zuständen mit  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ -Charakter innerhalb des oberen Hubbardbandes bei Systemen, in denen die Cu-Atome in  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden eingebaut sind (z. B. den Tl-Verbindungen), mit ca. 10% wesentlich höher zu sein als bei  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  mit oktaedrischer Umgebung der Cu-Atome, wo ein Wert von 5% nicht überschritten wird. Da sich innerhalb der Tl-Serie diese Beimischung trotz ansteigendem  $T_c$  nicht ändert, spricht dies wiederum gegen eine Korrelation zwischen diesem Anteil und der Sprungtemperatur.

In Bezug auf die Anisotropie der Lochzustände an den Sauerstoffplätzen ergibt sich im Falle des oberen Hubbardbandes des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ein nahezu von der Dotierung unabhängiger nicht-planarer Apex- $\text{O}2p_z$  Anteil zwischen 12 und 15%. Bei den dotierten Lochzuständen des Valenzbandes ist bemerkenswert, daß im Falle des Tl2212 bzw. Tl2223 mit ihren gegenüber dem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  deutlich höheren  $T_c$ -Werten der Anteil der Lochzustände in nichtplanaren Apex- $\text{O}2p_z$ -Orbitalen praktisch verschwindet. Dieser Sachverhalt und ferner die Beobachtung, daß beim  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  sich bei den überdotierten Proben diese Beimischung deutlich erhöht, weist darauf hin, daß eine Besetzung der Apex- $\text{O}2p_z$ -Orbitale sich nachteilig auf die supraleitenden Eigenschaften auswirkt. Dieser experimentelle Befund entspricht den Aussagen aus theoretischen Arbeiten<sup>66-69</sup>, die eine Destabilisierung der möglicherweise für die supraleitenden Eigenschaften wesentlichen Zhang-Rice-Singulett-Zustände durch Löcher in nicht-planaren  $\text{O}2p_z$ -Orbitalen vorhersagen.

Abschließend sollen die Ergebnisse auf dem Hintergrund der Arbeiten von Weber et al.<sup>63</sup> und Kamimura et al.<sup>65</sup> diskutiert werden. Es besteht Übereinstimmung mit den Voraussagen von W. Weber in Bezug auf den überwiegend planaren  $\text{O}2p_{x,y}$ -Charakter der dotierten Ladungsträger, jedoch steht der sehr geringe nichtplanare Anteil im Energiebereich des oberen Hubbardbandes bei unterdotierten bzw. optimal dotierten Proben im direkten Widerspruch zu den aufgrund der intraatomaren d-d Anregungen

am Cu-Atom zu erwartenden hohen  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  / Apex- $\text{O}2p_z$ -Anteil. Zudem liefert dieses Modell keine Erklärung für die Abhängigkeit von  $T_c$  vom Sr-Gehalt. Insbesondere auf dem Hintergrund des hier festgestellten *konstanten* nichtplanaren Anteil der supraleitenden  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Proben mit *unterschiedlichem*  $T_c$  bleiben bei diesem Modell noch viele Fragen offen.

Im Falle des Modells von Kamimura et al. sind die Widersprüche zu dem experimentellen Befund noch offensichtlicher. Zunächst ist festzustellen, daß bereits beim undotierten  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  im Gegensatz zu den Vorhersagen ein deutlicher nichtplanarer Anteil vorhanden ist. Ferner erhöht sich dieser Anteil wie bereits erwähnt im Falle der supraleitenden Proben mit steigendem  $T_c$  nicht, während ein steter Anstieg in diesem Dotierungsbereich vorhergesagt wird. Schließlich sollen im Falle der überdotierten Proben die dotierten Ladungsträger ausschließlich nichtplanaren Apex- $\text{O}2p/\text{Cu}3d$ -Charakter aufweisen (s. Abb. 1.1.4), was als Konsequenz ein Verschwinden der supraleitenden Eigenschaften zur Folge hat. Im Experiment hingegen bleibt dieser auf einen Anteil von 15% bzw. 2% relativ zur gesamten durch Dotierung hervorgerufenen  $\text{O}2p$ - bzw.  $\text{Cu}3d$ -artigen Lochdichte knapp oberhalb von  $E_F$  beschränkt.

## 5.2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Es wurden polarisationsabhängige NEXAFS-Messungen an den  $\text{O}1s$ - bzw.  $\text{Ni}2p$ -Kanten von einkristallinem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  über einen weiten Dotierungsbereich von  $0 \leq x \leq 0.6$  durchgeführt. Anhand eines Vergleichs mit den am  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  und  $\text{NiO}$  gewonnenen Daten wurden die Unterschiede in der elektronischen Struktur bezüglich des atomaren Charakters und der Symmetrie der unbesetzten Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus zwischen den oben genannten undotierten Verbindungen bestimmt. Ursache hierfür ist die unterschiedliche Größe der Jahn-Teller-Verzerrung der  $\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_6$ -Oktaeder in den jeweiligen Systemen. Aufgrund der dadurch verschiedenen Symmetrien des Kristallfeldes am Ort des Übergangsmetallatoms führt dies zu unterschiedlichen tetragonalen Kristallfeldaufspaltungen zwischen dessen  $e_g$ -Orbitalen mit  $3d_{x^2-y^2}$ - bzw.  $3d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie. Die Anisotropie der Spektren läßt auf den high-spin Charakter des  $|x\uparrow z\uparrow\rangle$  Grundzustands des undotierten  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  schließen, woraus sich für das Größenverhältnis zwischen der tetragonalen Kristallfeldaufspaltung  $E_Z$  und der damit konkurrierenden, aus der ersten Hundschen Regel abgeleiteten Kopplungsstärke  $J_H$  die Abschätzung  $J_H > E_Z$  ergibt.

Ein detaillierter Vergleich der experimentellen Daten mit Ergebnissen aus Clusterrechnungen zeigt, daß die Vorkantenstrukturen in den polarisationsabhängigen  $\text{O}1s$ -Spektren der hochdotierten Verbindung dem niederenergetischen  ${}^3B_1$  low-spin

Triplett-Endzustand unter Einbezug atomarer d-d Exzitonen zugeordnet werden können, wobei letztere zu den für  $E||c$  bzw.  $E||a$  beobachteten  ${}^1A_1$ - bzw.  ${}^1B_1$ -Endzuständen führen. Die Analyse der Ergebnisse läßt auf eine Energiedifferenz zwischen dem high-spin und dem low-spin Grundzustand des undotierten  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  von ca. 0.3-0.6 eV schließen, welche der Aufspaltung zwischen  ${}^1A_1$ - und  ${}^3B_1$ -Anregung entspricht. Das gemeinsame Auftreten der beiden Endzustände  ${}^3B_1$  und  ${}^1B_1$  in den experimentellen Spektren spricht ferner für den Zhang-Rice-Singulett-Charakter der dotierten Ladungsträger im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Da die Intensität der durch Dotierung hervorgerufenen Vorkantenstrukturen in den O1s-Spektren des  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  als Funktion der Sr-Gehalts einen signifikanten dynamischen Beitrag zum Transfer spektralen Gewichtes zeigt, können die Polaronen auf dem Größenmaßstab zweier Einheitszellen aufgrund des lokalen Charakters des Anregungsprozesses als quantenmechanische Objekte angesehen werden. Die Polaronen im  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  scheinen daher untereinander einen nicht vernachlässigbaren Überlapp aufzuweisen, was gegen das Vorliegen 'kleiner' Polaronen in diesem System spricht. In Zusammenhang mit den Informationen aus strukturellen Untersuchungen wirft dies die Frage auf, ob die in der dotierten Verbindung nachgewiesenen Polaronengitter bzw. aus Polaronen aufgebauten Domänengrenzen als ein Ergebnis dieser großen Kohärenzlängen betrachtet werden müssen.

## 6. Referenzen

- <sup>1</sup>J. G. Bednorz und K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986)
- <sup>2</sup>M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Goa, Z. J. Huang, Y. Q. Wang und C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987); P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, Z. H. Huang, Y. Q. Wang, K. Forster, J. Vassiliou, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 911 (1987)
- <sup>3</sup>B. K. Chakraverty, *Phys. Lett.* **49**, L99 (1979); *J. Phys.* **42**, 1351 (1979)
- <sup>4</sup>A. J. Millis, H. Monien und D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990)
- <sup>5</sup>R. S. Markiewicz, *Int. J. Mod. Phys. B* **5**, 2037 (1991)
- <sup>6</sup>A. Virosztek und J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1990)
- <sup>7</sup>P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1839 (1990)
- <sup>8</sup>C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams und A. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989)
- <sup>9</sup>P. Monthoux und D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 961 (1992)
- <sup>10</sup>C. H. Pao und N. E. Bickers, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1870 (1994); P. Monthoux und D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1874 (1994)
- <sup>11</sup>H. Kamimura, S. Matsuno und K. Ishida, *Physica C* **162-164**, 781 (1989)
- <sup>12</sup>A. W. Hewat, E. A. Hewat, P. Bordet, J.-J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, J.-L. Hodeau, M. Marezio, P. Strobel, M. Francois, K. Yvon, P. Fisher und J.-L. Tholence, *IBM J. Res. Develop.* **33**, 220 (1989)
- <sup>13</sup>A. Tokiwa-Yamamoto, K. Isawa, M. Itoh, S. Adachi und H. Yamauchi, *Physica C* **216**, 250 (1993)
- <sup>14</sup>D. L. Cox und M. B. Maple, *Physics Today*, Februar 1995, S. 32
- <sup>15</sup>J. B. Torrance, A. Bezing, A. I. Nazal, T. C. Huang, S. S. P. Parkin, D. T. Keane, S. J. LaPlaca, P. M. Horn und G. A. Held, *Phys. Rev. B* **40**, 8872 (1989)
- <sup>16</sup>H. Takagi, R. J. Cava, M. Marezio, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., P. Bordet und D. E. Cox, *Phys. Rev. B* **68**, 3777 (1992).
- <sup>17</sup>N. Y. Ayoub, J. T. Markert, E. A. Early, C. L. Seaman, L. M. Paulius und M. B. Maple, *Physica C* **165**, 469 (1990)
- <sup>18</sup>H. Takagi, S. Uchida und Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989)
- <sup>19</sup>D. C. Johnston, S. K. Sinha, A. J. Jakobson und J. M. Newsam, *Physica C* **153-155**, 572 (1988)
- <sup>20</sup>V. Breit, P. Schweiss, R. Hauff, H. Wühl, H. Claus, H. Rietschel, A. Erb, und G. Müller-Vogt (ingesandt)

- <sup>21</sup>Q. Xiong, Y. Y. Xue, Y. Cao, F. Chen, Y. Y. Sun, J. Gibson, L. M. Liu, A. Jacobson und C. W. Chu, Preprint.
- <sup>22</sup>H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski und W. F. Peck, Jr., Phys. Rev. Lett. **69**, 2975 (1992).
- <sup>23</sup>Y. Nakamura und S. Uchida, Preprint
- <sup>24</sup>M. Khairy, P. Odier und J. Choisnet, J. Physique Coll. C1 **47**, 831 (1986)
- <sup>25</sup>R. J. Cava, B. Batlogg, T. T. Palstra, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., A. P. Ramirez und L. W. Rupp, Jr., Phys. Rev. B **43**, 1229 (1991)
- <sup>26</sup>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. B **40**, 4494 (1989)
- <sup>27</sup>R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. und L. W. Rupp, Jr., Physica C **165**, 419 (1990)
- <sup>28</sup>S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura und S. Tajima, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991)
- <sup>29</sup>T. Ido, K. Magoshi, H. Eisaki und S. Uchida, Phys. Rev. B **44**, 12094 (1991)
- <sup>30</sup>K. C. Hass in *Solid State Physics*, Hrsg. H. Ehrenreich und D. Turnbull, Band 42, S. 213 (Academic Press, Orlando, 1989)
- <sup>31</sup>N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A **62**, 416 (1949)
- <sup>32</sup>J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A **276**, 238 (1963)
- <sup>33</sup>J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A **277**, 237 (1964)
- <sup>34</sup>J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. A **281**, 401 (1964)
- <sup>35</sup>J. Zaanen, G. A. Sawatzky und J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985)
- <sup>36</sup>J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **45**, 1612 (1992)
- <sup>37</sup>J. Zaanen und G. A. Sawatzky, J. Solid State Chem. **88**, 8 (1990)
- <sup>38</sup>J.-H. Park, L. H. Tjeng, J. W. Allen, R. Claessen, C. T. Chen, P. Metcalf und H. R. Harrison, Preprint
- <sup>39</sup>*Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, herausgegeben von S. Lundqvist und N. H. March (Plenum, New York, 1983)
- <sup>40</sup>G. D. Mahan und K. R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability* (Plenum, New York, 1990)
- <sup>41</sup>R. O. Jones und O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989)
- <sup>42</sup>W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. **62**, 433 (1989)
- <sup>43</sup>A. Svane und O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990)
- <sup>44</sup>Z. Szotek, W. M. Temmerman und H. Winter, Phys. Rev. B **47**, 4029 (1993)
- <sup>45</sup>A. Svane, Phys. Rev. Lett. **68**, 1900 (1992)
- <sup>46</sup>A. Svane und O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990)

- <sup>47</sup>M. T. Czyzyk und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994); M. T. Czyzyk, private Mitteilung.
- <sup>48</sup>J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander und M. Knupfer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **66**, 395 (1994)
- <sup>49</sup>H. Eskes, L. H. Tjeng und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 288 (1990)
- <sup>50</sup>A. K. McMahan, J. F. Annett und R. M. Martin, Phys. Rev. B **42**, 6268 (1990)
- <sup>51</sup>W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989)
- <sup>52</sup>M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schlüter und D. R. Jennison, Phys. Rev. B **41**, 11068 (1990)
- <sup>53</sup>H. Eskes, M. B. J. Meinders und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **67**, 1035 (1991)
- <sup>54</sup>M. B. J. Meinders, H. Eskes und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 3916 (1993)
- <sup>55</sup>A. Fujimori und F. Minami, Phys. Rev. B **30**, 957 (1984)
- <sup>56</sup>S. Hufner, Z. Phys. B **61**, 135 (1985)
- <sup>57</sup>L. F. Feiner, Phys. Rev. B **48**, 16857 (1993)
- <sup>58</sup>F. C. Zhang und T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1987)
- <sup>59</sup>H. Eskes und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **43**, 119 (1991)
- <sup>60</sup>W. Stephan und P. Horsch, in *Dynamics of Magnetic Fluctuations in High Temperature Superconductors*, Hrsg. G. Reiter, P. Horsch und G. Psaltakis, Seite 175 (Plenum, New York 1991)
- <sup>61</sup>J. Wagner, G. Hanke und D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **43**, 10517 (1991)
- <sup>62</sup>K. A. Müller, Z. Phys. B **80**, 193 (1990)
- <sup>63</sup>W. Weber, Z. Phys. B **70**, 323 (1988); W. Weber, A. L. Shelankov und X. Zotos, Physica C **162-164**, 307 (1989)
- <sup>64</sup>D. L. Cox, M. Jarrell, C. Jayaprakash, H. R. Krishnamurty und J. Deisz, Phys. Rev. Lett. **62**, 2188 (1989)
- <sup>65</sup>H. Kamimura und M. Eto, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3053 (1990); H. Kamimura, M. Eto, S. Matsuno und H. Ushio, Comments Cond. Mat. Phys. **15**, 303 (1992); H. Kamimura und Y. Suwa, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 3368 (1993)
- <sup>66</sup>V. I. Anisimov, M. A. Korotin, J. Zaanen und O. K. Andersen, Phys. Rev. Lett. **68**, 345 (1992)
- <sup>67</sup>Y. Ohta, T. Tohyama und S. Maekawa, Phys. Rev. B **43**, 2968 (1991)
- <sup>68</sup>C. Di Castro, L. F. Feiner und M. Grilli, Phys. Rev. Lett. **66**, 3209 (1991)
- <sup>69</sup>L. F. Feiner, M. Grilli und C. Di Castro, Phys. Rev. B **45**, 10647 (1992)
- <sup>70</sup>D. D. Vvedensky, in *Unoccupied Electronic States*, Hrsg. J. C. Fuggle und J. E. Inglesfield (Topics in Applied Physics, Vol. 69, Springer Verlag, Berlin, 1992)
- <sup>71</sup>O. Keski-Rahkonen und M. O. Krause, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, 139 (1974).

- <sup>72</sup>M. O. Krause und J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979)
- <sup>73</sup>M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979)
- <sup>74</sup>M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, W. M. C. Foulkes und M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **45**, 10032 (1992)
- <sup>75</sup>H. Petersen, *Opt. Comm.* **40**, 402 (1982); M. Domke, T. Mandel, A. Puschmann, C. Xue, D. A. Shirley, G. Kaindl, H. Petersen und G. Kuske, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 80 (1992)
- <sup>76</sup>C. T. Chen, *Nucl. Instrum. Methods* **256**, 595 (1987); C. T. Chen und F. Sette, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1616 (1989)
- <sup>77</sup>H. Petersen, *Opt. Comm.* **40**, 402 (1982); M. Domke, T. Mandel, A. Puschmann, C. Xue, D. A. Shirley, G. Kaindl, H. Petersen und G. Kuske, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 80 (1992)
- <sup>78</sup>H. Petersen, M. Willmann, F. Schäfers und W. Gudat, *Nucl. Instrum. Methods A* **333**, 594 (1993)
- <sup>79</sup>S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson und W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* **47**, 14103 (1993)
- <sup>80</sup>L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm und E. Zschech, *Phys. Rev. B* **46**, 3283 (1992)
- <sup>81</sup>W. J. Veigle in *Handbook of Spectroscopy*, Hrsg. J. W. Robinson (CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974) Vol. 1, Seite 28-154.
- <sup>82</sup>J. J. Yeh und I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985)
- <sup>83</sup>N. Nücker, private Mitteilung
- <sup>84</sup>F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, Ph. Sainctavit, Ch. Cartier und C. T. Chen, *Solid State Comm.* **92**, 991 (1994)
- <sup>85</sup>I. Tanaka und H. Kojima, *Nature* **337**, 21 (1989); T. Ido, K. Magoshi, H. Eisaki und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **44**, 12094 (1991)
- <sup>86</sup>J. Gopalkrishnan, G. Colman und B. Reiter, *J. Solid State Chem.* **22**, 145 (1977)
- <sup>87</sup>S. Uchida, private Mitteilung.
- <sup>88</sup>G. Jehl, T. Zetterer, H. H. Otto, J. Schützmann, S. Shulga und K. F. Renk, *Europhys. Lett.* **17**, 255 (1992)
- <sup>89</sup>K. Winzer, G. Kumm, P. Maaß, H. Thomas, E. Schwarzmann, A. Aghaie und F. Ladenberger, Preprint
- <sup>90</sup>E. Pellegrin, N. Nücker, J. Fink, S. L. Molodtsov, A. Gutiérrez, E. Navas, O. Strebel, Z. Hu, M. Domke, G. Kaindl, S. Uchida, Y. Nakamura, J. Markl, M. Klauda, G. Saemann-Ischenko, A. Krol, J. L. Peng, Z. Y. Li und R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **47**, 3354 (1993)

- <sup>91</sup>H. Romberg, M. Alexander, N. Nücker, P. Adelman und J. Fink, Phys. Rev. B **42**, 8768 (1990)
- <sup>92</sup>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, Jr., B. Batlogg, Y. L. Soo, Z. H. Ming, A. Krol und Y. H. Kao, Phys. Rev. Lett. **66**, 104 (1991)
- <sup>93</sup>N. Nücker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert, C. Politis, P. J. W. Weis und J. C. Fuggle, Z. Phys. B **67**, 9 (1987)
- <sup>94</sup>H. Eskes und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **44**, 9656 (1991)
- <sup>95</sup>T. Tohyama und S. Maekawa, Physica C **191**, 193 (1992)
- <sup>96</sup>H. Matsumoto, M. Sasaki und M. Tachiki, Solid State Commun. **71**, 829 (1989)
- <sup>97</sup>W. Stephan und P. Horsch, Phys. Rev. Lett. **66**, 2258 (1991)
- <sup>98</sup>P. Horsch, Helv. Phys. Acta **63**, 345 (1990)
- <sup>99</sup>J. Wagner, W. Hanke und D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **43**, 10517 (1990)
- <sup>100</sup>H. Eskes, M. B. J. Meinders und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **67**, 1035 (1991)
- <sup>101</sup>M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, W. M. C. Foulkes und M. Schlüter, Phys. Rev. B **45**, 10032 (1992)
- <sup>102</sup>F. Orenstein, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, C. G. Bethea, B. F. Levine, B. Batlogg, R. J. Cava, D. W. Johnston, Jr. und E. A. Rietman, Phys. Rev. B **36**, 8892 (1987)
- <sup>103</sup>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)
- <sup>104</sup>H. Namatame, A. Fujimori, Y. Tokura, M. Nakamura, K. Yamaguchi, A. Misu, M. Matsubara, S. Suga, H. Eisaki, T. Ido, H. Takagi und S. Uchida, Phys. Rev. B **41**, 7205 (1990)
- <sup>105</sup>R. O. Anderson, R. Claessen, J. W. Allen, C. G. Olson, C. Janowitz, L. Z. Liu, J.-H. Park, M. B. Maple, Y. Dalichaouch, M. C. de Andrade, R. F. Jardim, E. A. Early, S.-J. Oh und W. P. Ellis, Phys. Rev. Lett. **70**, 3163 (1993)
- <sup>106</sup>J. Redinger, J. Yu, A. J. Freeman und P. Weinberger, Phys. Lett. A **124**, 463 (1987)
- <sup>107</sup>J. Zaanen, O. Jepsen, O. Gunnarson, A. T. Paxton, O. K. Anderson und A. Svane, Physica C **153-155**, 1636 (1988); persönliche Mitteilung (1993)
- <sup>108</sup>J. B. Grant und A. K. McMahan, Phys. Rev. B **46**, 8440 (1992)
- <sup>109</sup>E. U. Condon und G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1959), Kapitel 5, S. 133
- <sup>110</sup>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)
- <sup>111</sup>D. D. Sarma, O. Strebel, C. T. Simmons, U. Neukirch, G. Kaindl, R. Hoppe und H. P. Müller, Phys. Rev. B **37**, 9784 (1988)

- <sup>112</sup>K. Okada, A. Kotani, B. T. Thole und G. A. Sawatzky, *Solid State Commun.* **77**, 835 (1991)
- <sup>113</sup>M. A. van Veenendaal, R. Schlatman, G. A. Sawatzky und W. A. Groen, *Phys. Rev. B* **47**, 446 (1993); M. A. van Veenendaal und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 3473 (1994)
- <sup>114</sup>C. T. Chen, L. H. Tjeng, J. Kwo, H. L. Kao, P. Rudolf, F. Sette und R. M. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2543 (1992)
- <sup>115</sup>D. I. Khomskii und E. I. Neimark, *Physica C* **173**, 342 (1991)
- <sup>116</sup>M. Grioni, J. B. Goedkoop, 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)
- <sup>117</sup>C.-J. Mei und G. Stollhoff, *Phys. Rev.* **43**, 3065 (1991)
- <sup>118</sup>Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, K. Takita und J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **25**, 293 (1990)
- <sup>119</sup>T. Strangfeld, K. Westerholt und H. Bach, *Physica C* **183**, 1 (1991)
- <sup>120</sup>X.-X. Bi und P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2625 (1993)
- <sup>121</sup>V. I. Anisimov, M. A. Korotin, J. Zaanen und O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 345 (1992)
- <sup>122</sup>J. Zaanen und P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B* **50**, 7222 (1994)
- <sup>123</sup>C. H. Chen, S.-W. Cheong und A. S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2461 (1993)
- <sup>124</sup>J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan und J. E. Lorenzo, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1003 (1994)
- <sup>125</sup>E. Pellegrin, H.-J. Lin, G. Meigs, C. T. Chen, J. Zaanen, G. H. Ho und S. Uchida, eingereicht bei *Phys. Rev. B*
- <sup>126</sup>P. Kuiper, J. van Elp, G. A. Sawatzky, A. Fujimori, S. Hosoya und D. M. de Leeuw, *Phys. Rev. B* **44**, 4570 (1993)
- <sup>127</sup>G. Y. Guo und W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **40**, 285 (1989)
- <sup>128</sup>J. B. Grant und A. K. McMahan, *Physica C* **162-164**, 1439 (1989)
- <sup>129</sup>P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen und G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 221 (1989)
- <sup>130</sup>P. Kuiper, D. E. Rice, D. J. Buttrey, L. H. Tjeng und C. T. Chen, unveröffentlichte Resultate.
- <sup>131</sup>J. Zaanen und A. M. Oles, *Phys. Rev. B* **48**, 7197 (1993)
- <sup>132</sup>R. Newman und R. M. Chrenko, *Phys. Rev.* **114**, 1507 (1959)
- <sup>133</sup>A. Gorschlüter und H. Merz, *Phys. Rev. B* **49**, 17293 (1994)
- <sup>134</sup>A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C. A. Ventrice, Jr., K. Al Shamery, H. Kühlenbeck und H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 10 (1993)
- <sup>135</sup>A. Fujimori und F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984)

- <sup>136</sup>G. van der Laan, C. Westra, C. Haas und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981)
- <sup>137</sup>A. Fujimori, F. Minami und S. Sugano, Phys. Rev. B **29**, 5225 (1984)
- <sup>138</sup>J. Zaanen, in *Unoccupied Electronic States*, Hrsg. J. C. Fuggle und J. E. Inglesfield (Springer, Berlin 1991); H. Eskes, L. H. Tjeng und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 288 (1990).
- <sup>139</sup>A. B. Harris und R. V. Lange, Phys. Rev. **157**, 295 (1967)
- <sup>140</sup>H. Eskes und A. M. Oles, Phys. Rev. Lett. **73**, 1279 (1994)
- <sup>141</sup>A. W. Sleight, Science **242**, 1519 (1988)
- <sup>142</sup>H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura und T. Shimomura, Nature **334**, 510 (1989)
- <sup>143</sup>J. Yu, S. Massidda und A. J. Freeman, Physica C **152**, 273 (1988)
- <sup>144</sup>R. V. Kasowski, W. Y. Hsu und F. Herman, Phys. Rev. B **38**, 6470 (1988)
- <sup>145</sup>D. R. Hamann und L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **38**, 5138 (1988)
- <sup>146</sup>T. Zetterer, H. H. Otto, G. Lugert und K. F. Renk, Z. Phys. B **73**, 321 (1988)
- <sup>147</sup>D. E. Cox, C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan und A. W. Sleight, Phys. Rev. B **38**, 6624 (1988)
- <sup>148</sup>M. DiStasio, K. A. Müller und L. Pietronero, Phys. Rev. Lett. **64**, 2827 (1990)
- <sup>149</sup>E. Pellegrin, N. Nücker, J. Fink, C. T. Simmons, G. Kaindl, J. Bernhard, K. F. Renk, G. Kumm und K. Winzer, Phys. Rev. B **48**, 10520 (1993)
- <sup>150</sup>H. Romberg, N. Nücker, M. Alexander, J. Fink, D. Hahn, T. Zetterer, H. H. Otto und K. F. Renk, Phys. Rev. B **41**, 2609 (1990)
- <sup>151</sup>A. Bianconi, C. Li, S. Della Longa und M. Pompa, Phys. Rev. B **44**, 10126 (1991)
- <sup>152</sup>S. Suzuki, T. Takahashi, T. Kusunoki, T. Morikawa, S. Sato, H. Katayama-Yoshida, A. Yamanaka, F. Minami und S. Takekawa, Phys. Rev. B **44**, 5381 (1991)
- <sup>153</sup>P. Marksteiner, J. Yu, S. Massidda, A. J. Freeman, J. Redinger und P. Weinberger, Phys. Rev. B **39**, 2894 (1989)
- <sup>154</sup>H. M. Meyer III, T. J. Wagener, J. H. Weaver und D. S. Ginley, Phys. Rev. B **39**, 7343 (1989)
- <sup>155</sup>J. Wagner et al., Phys. Rev. B **43**, 10517 (1991)
- <sup>156</sup>N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiß, J. Fink, S. L. Molodtsov, C. T. Simmons, G. Kaindl, W. Frentrup, A. Erb und G. Müller-Vogt, Phys. Rev. B (im Druck)
- <sup>157</sup>A. Trokiner, L. Le Noc, J. Schneck, A. M. Pougnet, R. Mellet, J. Primot, H. Savary, Y. M. Gao und S. Aubry, Phys. Rev. B **44**, 2426 (1991)
- <sup>158</sup>T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono und M. Tachiki, Physica C **162-164**, 1387 (1989)

- <sup>159</sup>N. Nücker, H. Romberg, X. X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer und Z. H. Zhao, *Phys. Rev. B* **39**, 6619 (1989)
- <sup>160</sup>M. Abbate, M. Sacchi, J. J. Wnuk, L. W. M. Schreurs, Y. S. Wang, R. Lof und J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* **42**, 7914 (1990)
- <sup>161</sup>C. F. G. Flipse, G. van der Laan, B. T. Thole und S. Myhra, *Z. Phys. B* **90**, 89 (1993)
- <sup>162</sup>L. F. Feiner, M. Grilli und C. Di Castro, *Phys. Rev. B* **45**, 10647 (1992)
- <sup>163</sup>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)
- <sup>164</sup>P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987); P. W. Anderson, *ibid.* **256**, 1526 (1992); G. Baskaran, Z. Zou und P. W. Anderson, *Solid State Commun.* **63**, 973 (1987)
- <sup>165</sup>F. C. Zhang und T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1987)
- <sup>166</sup>M. A. van Veenendaal, G. A. Sawatzky und W. A. Groen, *Phys. Rev. B* **49**, 1407 (1994); M. A. van Veenendaal, R. Schlattman, G. A. Sawatzky und W. A. Groen, *Phys. Rev. B* **47**, 446 (1993)
- <sup>167</sup>M. Pompa, S. Turtù, A. Bianconi, F. Campanella, A. M. Flank, P. Lagarde, C. Li, I. Pettiti und D. Udron, *Physica C* **185-189**, 1061 (1992)
- <sup>168</sup>T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido und S. Uchida, *Nature* **350**, 596 (1991)
- <sup>169</sup>K. Tamasaku, T. Ito, H. Takagi und S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3088 (1994)