



KfK 5280
Januar 1994

Elektronenspektroskopie an Hochtemperatursupraleitern und verwandten Substanzen

M. Knupfer
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 5280

**ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE
AN HOCHTEMPERATURSUPRALEITERN
UND VERWANDTEN SUBSTANZEN***

Martin Knupfer

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der Universität (TH)

Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0303-4003

Elektronenspektroskopie an Hochtemperatursupraleitern und verwandten Substanzen

Zusammenfassung

In den letzten Jahren wurden zwei Substanzklassen gefunden, die sich dadurch auszeichnen, daß sie bereits bei relativ hohen Temperaturen in den supraleitenden Zustand übergehen. Es handelt sich dabei um die Kupratsupraleiter und die Alkalimetall-dotierten Fullerene. In dieser Arbeit wurde die Elektronenstruktur typischer Vertreter dieser Substanzklassen, undotiertes und Ca-dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ sowie A_3C_{60} ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$), mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie bzw. Photoemissionsspektroskopie untersucht.

Die Untersuchungen an den Ca-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Proben ergaben, daß sich die Anzahl der Ladungsträger (Löcher) in dieser Verbindung nicht mit der Ca-Dotierung ändert. Darüberhinaus konnte im Gegensatz zur Schwesterverbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ festgestellt werden, daß nicht Yttrium sondern Barium durch Ca ersetzt wird. In richtungsabhängigen Messungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Einkristallen wurden zudem die dielektrische Funktion und die Plasmonendispersion bestimmt.

Hochauflösende Photoemissionsmessungen an undotiertem C_{60} im Valenzbandbereich ergaben, daß keine Änderungen in der Elektronenstruktur bei den mit den Molekülrotationen verbundenen Phasenübergängen meßbar sind. Bei den Untersuchungen der dotierten C_{60} -Verbindungen (A_xC_{60}) wurde erstmals *in-situ* die Stöchiometrie mittels Rumpfniveaumessungen (XPS) bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die A_3C_{60} -Phasen bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen eindeutigen metallischen Charakter besitzen. Im Gegensatz dazu sind sowohl A_4C_{60} als auch A_6C_{60} Isolatoren. Die Photoemissionsspektren dieser Verbindungen weisen unerwartet breite Strukturen auf, die mit einer starken Elektron-Phonon- bzw. Elektron-Plasmon-Kopplung zusammenhängen. Aus einem Vergleich mit theoretischen Rechnungen konnte die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante abgeschätzt werden. Diese liegt in der richtigen Größenordnung, um auch die Supraleitung in diesen Materialien zu erklären. Die Zustandsdichte an der Fermikante in den A_3C_{60} -Verbindungen nimmt zu höheren Temperaturen hin stark ab. Dies bedeutet, daß diese Substanzen möglicherweise einen temperaturabhängigen Metall-Isolator-Übergang zeigen.

Electron Spectroscopy on High-Temperature Superconductors and Related Compounds

Abstract

In the last years two classes of materials have been discovered which distinguish themselves due to a transition into the superconducting state at relatively high temperatures. These are the cuprate superconductors and the alkali metal doped fullerenes. In this work the electronic structure of representatives of these materials, undoped and Ca-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ and A_3C_{60} ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$), has been investigated using electron energy-loss spectroscopy and photoemission spectroscopy.

The studies of Ca-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ samples demonstrated that the charge carrier (hole) concentration is not altered upon Ca-doping. Furthermore, it could be shown that the calcium replaces barium rather than yttrium, in contrast to calcium doping in the similar compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. The dielectric function and the plasmon dispersion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ single crystals was also determined in direction-dependent measurements.

No change of the electronic structure at the two phase transitions that are connected with the molecular rotations could be measured in high resolution photoemission studies of the valence bands of undoped C_{60} . For the first time the stoichiometry of the doped C_{60} (A_xC_{60}) compounds has been determined by *in-situ* core level photoemission studies (XPS). It could be shown that A_3C_{60} is a metal at room temperature and below. In contrast, A_4C_{60} and A_6C_{60} are insulators. The photoemission spectra of these compounds (A_xC_{60}) show unexpected broad features that are caused by a strong electron-phonon and electron-plasmon coupling. The strength of the electron-phonon coupling could be derived by comparison of the spectra to theoretical models. The value obtained can also explain superconductivity in these materials. The density of states at the Fermi level in A_3C_{60} decreases at higher temperatures. Therefore, these compounds probably show a temperature dependent metal-insulator transition.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelle Methoden	3
2.1	Elektronen-Energieverlustspektroskopie	3
2.1.1	Allgemeine Grundlagen	3
2.1.2	Plasmonen	6
2.1.3	Interband- und Rumpfanregungen	8
2.1.4	Das Drude-Lorentz Modell	9
2.1.5	Das Spektrometer	11
2.1.6	Elastische Linie und Mehrfachstreuung	13
2.1.7	Probenpräparation	15
2.2	Photoemissionsspektroskopie	17
2.2.1	Theoretische Grundlagen	17
2.2.2	Lichtquellen für die Photoemission	22
2.2.3	Die verwendeten Spektrometer	24
2.2.4	Probenpräparation	26
3.	Kupratsupraleiter	27
3.1	Einleitung: Struktur und physikalische Eigenschaften	27
3.2	Die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	30
3.3	O1s und Ca2p Absorptionskanten von Ca-dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	32
3.4	Dielektrische Funktion und Plasmonendispersion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Einkristallen	40
4.	Fullerene	53
4.1	Einleitung: Struktur und physikalische Eigenschaften	53
4.2	Elektronenstruktur von undotiertem C_{60}	56
4.3	K- und Rb-dotiertes C_{60}	61
4.4	Elektron-Boson Kopplung in A_3C_{60} (A=K, Rb)	76
5.	Zusammenfassung	87
	Literaturverzeichnis	91

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden zwei neue Substanzklassen entdeckt, die sich dadurch auszeichnen, daß sie (im Vergleich zu klassischen Supraleitern) bereits bei sehr hohen Temperaturen in den supraleitenden Zustand übergehen, und die dadurch eine stürmische Entwicklung vor allem auch in der Festkörperphysik mit einer großen Anzahl an Publikationen hervorgerufen haben. Dies sind zum einen die sogenannten Kupratsupraleiter, die als ein gemeinsames Bauelement CuO_2 -Ebenen aufweisen, und zum anderen mit Alkali- und Erdalkalimetallen dotiertes C_{60} . Trotz der großen chemischen und strukturellen Unterschiede der beiden Materialklassen werden im Zusammenhang mit der Elektronenstruktur ähnliche Fragen und Aspekte diskutiert. In beiden Fällen spielen zum Beispiel - zumindest für die undotierten Muttersubstanzen - elektronische Korrelationen eine wichtige Rolle zum Verständnis der elektronischen Struktur.

Ziel dieser Arbeit war es, die elektronische Struktur typischer Vertreter dieser Substanzklassen mit Hilfe der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) in Transmission und der Photoemissionsspektroskopie (PES) zu untersuchen. Mit der EELS läßt sich die partielle unbesetzte Zustandsdichte sowie die Verlustfunktion der untersuchten Proben bestimmen. Die PES liefert Aussagen über den besetzten Teil der Elektronenstruktur. Die Experimente mit EELS erstreckten sich auf die Entwicklung der elektronischen Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bei der Dotierung mit Ca sowie auf die Bestimmung der anisotropen dielektrischen Funktion als Funktion der Energie und des Impulsübertrages in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Einkristallen. Der Schwerpunkt bei den Untersuchungen mit hochauflösender PES lag in der Klärung der besetzten Elektronenstruktur (Zustandsdichte) von undotiertem C_{60} und der verschiedenen mit Kalium und Rubidium dotierten Phasen. Wegen der Existenz mehrerer Phasenübergänge in diesen Materialien wurden auch temperaturabhängige Messungen durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 gibt eine kurze Einführung in die Grundlagen der verwendeten Spektroskopien (EELS, PES) sowie in die dafür notwendigen Präparationsmethoden. Kapitel 3 enthält die EELS-Messungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ und gliedert sich in die Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur von Ca-dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ und die Messungen der Verlustfunktion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Einkristallen. Die Untersuchungen an den A_xC_{60} -Verbindungen ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$) mittels PES wird in Kapitel 4 vorgestellt, wobei zunächst die Temperaturabhängigkeit der elektronischen

Valenzbandstruktur von undotiertem C_{60} und darauf folgend die Entwicklung der Elektronenstruktur mit der Dotierung behandelt werden. Außerdem werden die Auswirkungen der Kopplung der Elektronen an Phononen und das Ladungsträgerplasmon in den PES-Spektren diskutiert. Kapitel 5 faßt die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammen.

2. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Meßmethoden, der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) und der Photoemissionsspektroskopie (PES), die verwendeten Spektrometer sowie die Methoden zur Probenpräparation kurz vorgestellt. Eine ausführliche Behandlung findet man für EELS¹⁻⁵ und PES⁶⁻⁹ in der Literatur.

2.1 Elektronen-Energieverlustspektroskopie

2.1.1 Allgemeine Grundlagen

Bei der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) wird der energie- und impulsabhängige Streuquerschnitt für Elektronen beim Durchgang durch eine dünne Probe oder bei Reflexion an der Probenoberfläche gemessen. Die Streuung der Elektronen geschieht entweder an den Festkörperelektronen oder an den Atomkernen. So können zum Beispiel mit sehr hochenergetischen Elektronen, deren Wellenlänge im Bereich der Kernradien liegen, Strukturen von Atomkernen untersucht werden¹⁰. Die Untersuchung von Festkörpereigenschaften geschieht mit Elektronen, deren Energie im Bereich von einigen eV bis zu einigen keV liegen. Dabei treten sowohl elastische (Bragg-Streuung) als auch inelastische Prozesse, wie z.B. Anregung von Plasmonen, Phononen sowie von Festkörperelektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände, auf. Man kann mit EELS daher Information sowohl über die Gitterstruktur als auch über die elektronische Struktur gewinnen. Da die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen in Festkörpern nur einige Ångström beträgt, mißt man bei EELS in Reflexion hauptsächlich Oberflächeneigenschaften der Probe. Um Information über die Volumeneigenschaften zu bekommen, muß man daher mit Elektronen im Bereich von 30-300keV in Transmission arbeiten. Die Verwendung von hochenergetischen Elektronen hat noch den zusätzlichen Vorteil, daß die gestreuten Elektronen aufgrund des großen Energieunterschiedes von den Festkörperelektronen unterscheidbar sind und man bei der Auswertung des Streuquerschnittes keine quantenmechanischen Austauscheffekte berücksichtigen muß. Das bedeutet, daß eine Separation der Gesamtwellenfunktion des Systems in einen Elektronen- und einen Festkörperanteil möglich ist. Die Streugeometrie für EELS in Transmission ist in Abb.2.1 dargestellt.

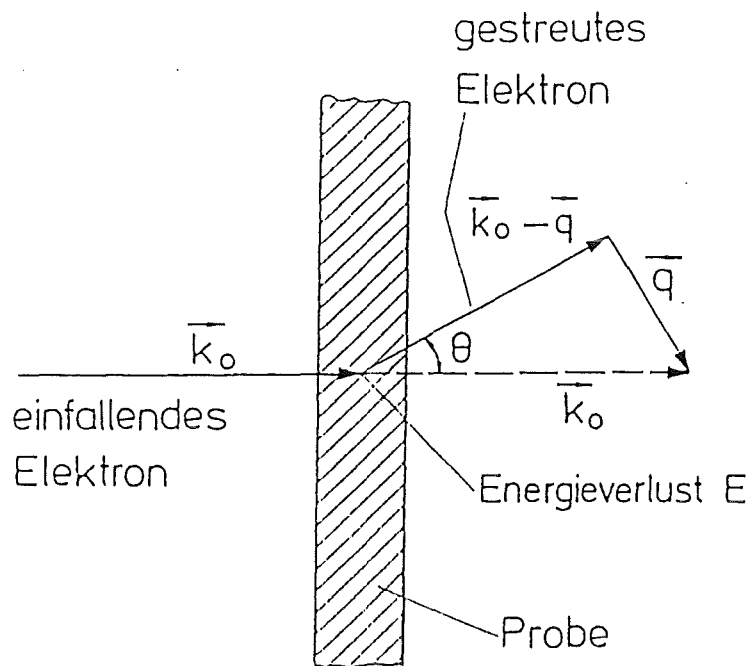


Abb.2.1: Schematisch dargestellter Streuprozess bei EELS -in Transmission. Hochenergetische Elektronen streuen beim Durchgang durch dünne Filme. Sie verlieren dabei durch die Wechselwirkung mit den Festkörperelektronen einen Teil ihrer Energie, ΔE , und geben einen Impuls q an die Probe ab.

Innerhalb der Bornschen Näherung, d.h. für kleine Wechselwirkung, kann der Streuquerschnitt als Produkt der Streuwahrscheinlichkeit an einer freien Ladung (Rutherford-Streuquerschnitt) und des dynamischen Strukturfaktors $S(\mathbf{q}, \omega)$ des Festkörpers beschrieben werden¹¹:

$$(2.1) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Ruth}} S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4}{a_0^2 q^4} S(\mathbf{q}, \omega)$$

Dabei ist a_0 der Bohrsche Radius. Der dynamische Strukturfaktor $S(\mathbf{q}, \omega)$ ist die Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion :

$$(2.2) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int e^{-i\omega t} \langle n_{\mathbf{q}}(t) n_{-\mathbf{q}}(0) \rangle dt$$

Für den Fall elastischer Streuung ist $S(\mathbf{q}, \omega=0)$ gegeben durch $(Z-F(\mathbf{q}))$, wobei $F(\mathbf{q})$ der Formfaktor für Röntgenstreuung und Z die Kernladungszahl darstellt. Mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems¹² erhält man¹³:

$$(2.3) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2} \frac{1}{q^2} \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega)} \right]$$

wobei $\frac{1}{\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + \frac{4\pi}{q^2} X(\mathbf{q}, \omega)$ den inversen makroskopischen Dielektrizitätstensor darstellt, und $X(\mathbf{q}, \omega)$ die Suszeptibilität ist. Dies bedeutet, daß die mit EELS gemessene Streuwahrscheinlichkeit proportional zu $\operatorname{Im}[-1/\epsilon]$ ist. Mit Hilfe der Kramers-Kronig Beziehung

$$(2.4) \quad \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega)} \right] - 1 = \frac{1}{\pi} \operatorname{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega' - \omega} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\epsilon_M(\mathbf{q}, \omega')} \right] d\omega'$$

lassen sich daraus der Realteil $\operatorname{Re}[1/\epsilon]$ und damit auch alle im folgenden aufgeführten Größen bestimmen:

$$(2.5) \quad \epsilon_1 = \frac{\operatorname{Re}[1/\epsilon]}{(\operatorname{Re}[1/\epsilon])^2 + (\operatorname{Im}[1/\epsilon])^2}$$

$$(2.6) \quad \epsilon_2 = \frac{\operatorname{Im}[-1/\epsilon]}{(\operatorname{Re}[1/\epsilon])^2 + (\operatorname{Im}[1/\epsilon])^2}$$

$$(2.7) \quad \sigma = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2$$

$$(2.8) \quad N = \sqrt{\epsilon} = n + ik$$

$$(2.9) \quad n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1 \right)}$$

$$(2.10) \quad k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)}$$

$$(2.11) \quad R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Dabei ist $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ die dielektrische Funktion, σ die optische Leitfähigkeit, $N = n + ik$ der komplexe Brechungsindex und R die Reflektivität. Die mit EELS bei kleinen Impulsüberträgen gewonnenen Resultate können direkt mit Ergebnissen aus der optischen Spektroskopie, d. h. Messung der Reflektivität oder der Absorption von Licht verglichen werden, da die dort verwendeten Photonen aufgrund ihrer verschwindenden Ruhemasse nur vernachlässigbar kleine Impulse übertragen können. EELS bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die dielektrische Funktion ε für einen großen Impulsbereich zu bestimmen.

Bei Messungen mit EELS werden 3 Gruppen von Anregungen aufgrund ihres unterschiedlichen Charakters unterschieden, die im folgenden näher betrachtet werden:

- kollektive Anregungen freier Ladungsträger (Plasmonen)
- Anregungen zwischen Valenz- und Leitungsbandern (Interbandanregungen)
- Anregungen von Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände (Rumpfanregungen)

2.1.2 Plasmonen

Quasiteilchen, die eine kollektive longitudinale Schwingung der Valenz- oder Leitungsbandelektronen beschreiben, werden Plasmonen genannt. Sie sind Eigenzustände eines solchen Systems. Die Frequenz solcher Schwingungen läßt sich leicht herleiten¹⁴. Man erhält:

$$(2.12) \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*}}$$

Dabei ist n die Dichte der Elektronen, ε_∞ die Hintergrunddielektrizitätskonstante und m^* die Masse der Elektronen, wobei dies nicht die Masse der freien Elektronen sondern die

"Masse" der Kristallelektronen, die effektive Masse, darstellt. Der Realteil der dielektrischen Funktion ist für Energien kleiner als $\hbar\omega_p$ negativ und besitzt bei ω_p eine Nullstelle. Dies führt zu der bekannten Tatsache, daß Metalle Licht mit Photonenenergien $E < \hbar\omega_p$ reflektieren. In der Verlustfunktion äußert sich dies in einem deltaförmigen Maximum bei ω_p für verschwindendes ε_2 . Dies bedeutet, daß Plasmonen mit EELS direkt beobachtet werden können.

$$(2.13) \quad \text{Im}\left[-\frac{1}{\varepsilon}\right] = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \rightarrow \delta(\varepsilon_1) \quad \text{für } \varepsilon_2 \rightarrow 0$$

Die endliche Lebensdauer der Anregung und die experimentelle Auflösung führen zu einem endlichen Wert der Verlustfunktion bei der Plasmonenenergie, wobei die Dämpfung der Schwingung proportional zu ε_2 ist. Betrachtet man den Fall endlicher Wellenlängen ($\lambda < \infty$), d.h. Plasmonen mit einem von Null verschiedenen Impuls $q = 2\pi/\lambda$, muß man zusätzlich die Kompressibilität der Festkörperelektronen berücksichtigen. Innerhalb eines hydrodynamischen Modells des Elektronengases¹⁴⁻¹⁶ ergibt sich eine Erhöhung der Plasmafrequenz mit q (Dispersion):

$$(2.14) \quad \omega_p^2(\mathbf{q}) = \omega_p^2(0) + Av_F^2 \mathbf{q}^2$$

Der Faktor A hängt von der Dimensionalität des Systems ab und v_F ist die mittlere Fermigeschwindigkeit. Für ein dreidimensionales Elektronengas ist $A = 3/5$. Allgemein gilt mit der Dimension d :

$$(2.15) \quad A = \frac{3}{d+2}$$

Das gleiche Ergebnis erhält man auch mit einer quantenmechanischen Beschreibung innerhalb der RPA (random phase approximation)¹⁷.

2.1.3 Interband- und Rumpfanregungen

Innerhalb einer Beschreibung der Elektronenniveaus im Festkörper durch eine Vielzahl von Energiebändern läßt sich die dielektrische Funktion ϵ durch eine Summe aller möglichen Übergänge zwischen diesen Bändern ausdrücken¹⁸ :

$$(2.16) \quad \epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \sum_{\sigma\sigma'} \frac{f(\sigma) - f(\sigma')}{\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'} + i\delta} \left| \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle \right|^2$$

Dabei ist V das Volumen, f die Fermifunktion und $|\sigma\rangle$ bzw. $|\sigma'\rangle$ bezeichnen den jeweiligen Anfangs- bzw. Endzustand mit den entsprechenden Energien E_σ bzw. $E_{\sigma'}$. Für den Imaginärteil ϵ_2 ergibt sich:

$$(2.17) \quad \epsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4(\pi e)^2}{q^2 V} \sum_{\sigma\sigma'} |f(\sigma) - f(\sigma')| \delta(\hbar\omega + E_\sigma - E_{\sigma'}) \left| \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle \right|^2$$

Unter der Annahme eines konstanten Matrixelementes $M = \langle \sigma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \sigma \rangle$ ist ϵ_2 proportional zur kombinierten Zustandsdichte. Für kleine Impulse q läßt sich das Matrixelement entwickeln:

$$(2.18) \quad M = \langle \sigma' | 1 - i\mathbf{q}\mathbf{r} + \frac{1}{2}(\mathbf{q}\mathbf{r})^2 + O((\mathbf{q}\mathbf{r})^3) | \sigma \rangle$$

Der von q unabhängige Teil verschwindet unter der Annahme von zueinander orthogonalen Eigenzuständen des Systems. Für $q\mathbf{r} \ll 1$ ergibt sich daher:

$$(2.19) \quad M \approx \langle \sigma' | \mathbf{q}\mathbf{r} | \sigma \rangle$$

Dies ist dasselbe Matrixelement wie es auch bei optischen Übergängen auftritt, es gelten daher auch die bekannten Dipolauswahlregeln für diese Näherung. Das im Matrixelement auftretende Skalarprodukt $\mathbf{q}\mathbf{r}$ bewirkt, daß verschiedene Übergänge entsprechend der radialen Verteilung der Elektronen, d.h. entsprechend der räumlichen Symmetrie der beteiligten Orbitale, mit EELS unterschieden werden können. Die typische Ausdehnung der Wellenfunktionen für den Bereich der sogenannten Interbandanregungen ($E < 100\text{eV}$) sind kleiner als 0.5\AA , d.h. die obige Näherung ist gültig für $q < 0.1\text{\AA}^{-1}$. Für solche Impulse

können folglich EELS Ergebnisse direkt mit jenen aus der optischen Spektroskopie verglichen werden. Bei Anregungen aus Rumpfniveaus mit einer Bindungsenergie $E > 100\text{eV}$ ist der mittlere Radius der Wellenfunktionen noch erheblich kleiner ($r < 0.1\text{\AA}$), so daß hier auch für Impulse im Bereich von $q < 1\text{\AA}^{-1}$ der Anteil der höheren Terme in Gleichung (2.18) weniger als 10% beträgt und die Dipolwahlregeln noch gerechtfertigt sind. Bei Rumpfanregungen kann zudem noch die Zustandsdichte der Anfangszustände (Rumpfniveaus) als konstant betrachtet werden, da diese Zustände kaum Dispersion zeigen und an den entsprechenden Atomen lokalisiert sind. Dies bedeutet, daß sich mit Rumpfspektroskopie Aussagen über die lokale, partielle Zustandsdichte der unbesetzten Zustände gewinnen lassen. Da im Rahmen der obigen Näherung (2.19) nur dipolerlaubte Übergänge stattfinden können, sind die mit EELS gewonnenen Ergebnisse direkt mit solchen aus Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) vergleichbar, da dort fast ausschließlich dipolerlaubte Übergänge auftreten.

Alle bisherigen Aussagen über Rumpfanregungen gelten in der Näherung des Einteilchenbildes. Dieses ist allerdings nicht immer korrekt, da das beim Übergang erzeugte Rumpfloch aufgrund der Coulombwechselwirkung einen starken Einfluß auf das angeregte Elektron haben kann. Typische Energien für solche Anziehungen liegen z.B. bei der $O1s \rightarrow O2p$ Anregung bei 5-10eV. Diese Wechselwirkung kann durch Abschirmprozesse erheblich reduziert werden. Dies hängt im allgemeinen von der Bandbreite der Endzustände, d.h. von dem untersuchten Festkörper, ab. Ist die Bandbreite groß gegen die "nackte" Coulombwechselwirkung, kann das Einteilchenbild verwendet werden und die spektralen Strukturen können direkt der entsprechenden partiellen Zustandsdichte zugeordnet werden. Im umgekehrten Falle ist das Spektrum vergleichbar mit jenem eines isolierten Atoms. Im Zwischenbereich, d.h. mit steigender Bedeutung der Coulombwechselwirkung, findet ein kontinuierlicher Übergang vom Einteilchenbild zum atomaren Bild statt. Dabei wird zunehmend spektrales Gewicht an die Absorptionsschwelle verschoben, wobei eine von den Kontinuumszuständen getrennte excitonische Linie entsteht. Als Beispiel dafür seien $Cu2p$ Rumpfspektren an Hochtemperatursupraleitern genannt¹⁹.

2.1.4 Das Drude-Lorentz Modell

Um ein einfaches Verständnis der gemessenen dielektrischen Funktionen zu erhalten, werden im Rahmen des Drude-Lorentz Modells die Festkörperelektronen in freie (Drude-Teil) und gebundene (Lorentz-Teil) Elektronen eingeteilt. Man betrachtet dabei letztere mit einfachen Federn an die Atomrümpfe gebunden. Zusätzlich wird eine zur

Elektronengeschwindigkeit proportionale Dämpfung τ eingeführt, was zu folgender Bewegungsgleichung für die Auslenkung \mathbf{u} in einem periodischen äußeren elektrischen Feld \mathbf{E} führt:

$$(2.20) \quad m \frac{d^2 \mathbf{u}(x, t)}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{d\mathbf{u}(x, t)}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{u}(x, t) = -e\mathbf{E}(x, t)$$

Mit dem Ansatz $\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}(0) \exp(-i\omega t)$ (periodische Lösung) ergibt sich:

$$(2.21) \quad -\omega^2 m \mathbf{u} - i\omega \frac{m}{\tau} \mathbf{u} + m\omega_0^2 \mathbf{u} = -e\mathbf{E}$$

Die Auslenkung \mathbf{u} der Elektronen läßt sich mit der Polarisation des Festkörpers verknüpfen:

$$(2.22) \quad \mathbf{P} = n(-e\mathbf{u}) = \frac{ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau)} \mathbf{E}$$

Daraus ergibt sich die dielektrische Funktion:

$$(2.23) \quad \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau}$$

Die freien Elektronen werden mit derselben Bewegungsgleichung beschrieben, wobei die Federkonstante gleich null gesetzt wird (keine Bindung). Dies führt zu einer zu Gleichung (2.23) analogen Lösung mit $\omega_0 = 0$. Betrachtet man nun freie Elektronen mit einer Dichte n_0 und j gebundene Elektronenanteile mit einer jeweiligen Dichte n_j , so erhält man:

$$(2.24) \quad \epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi n_0 e^2}{m\omega^2} + \sum_j \frac{4\pi n_j e^2}{m_j} \frac{1}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j}$$

Für $\omega_{0j} \gg \omega$ läßt sich der Anteil der Lorentz-Oszillatoren zu einer Hintergrunddielektrizitätskonstante ϵ_∞ zusammenfassen:

$$(2.25) \quad \epsilon_{\infty} = 1 + \sum_j \frac{4\pi n_j e^2}{m_j} \frac{1}{\omega_{0j}^2}$$

Man erhält damit für die Plasmafrequenz ($\epsilon(\omega_p)=0$) den schon in Kapitel 2.1.2 erwähnten Zusammenhang:

$$(2.26) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{\epsilon_{\infty} m}$$

Betrachtet man das Drude-Lorentz Modell im Zusammenhang mit quantenmechanischen Übergängen zwischen den einzelnen Niveaus, dann entspricht die Oszillatorfrequenz dem Unterschied zwischen Anfangs- und Endzustandsenergie und die Oszillatorstärke entspricht dem Matrixelement.

2.1.5 Das Spektrometer

Das verwendete EELS-Spektrometer am Kernforschungszentrum Karlsruhe wird in Transmission mit einer Elektronenenergie von 170keV betrieben. Diese hochenergetischen Elektronen werden beim Durchgang durch eine dünne Probe (1000-2000Å) gestreut und geben dabei Energie und Impuls an die Probe ab. Der schematische Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Die Elektronen werden in einer Glühkathode (C) erzeugt und durch elektronenoptische Linsen auf den Eintrittsspalt eines Halbkugelmonochromators (M) fokussiert. Die gewünschte Energieauflösung wird über die kinetische Energie der Elektronen im Monochromator (Passenergie) gewählt. Nach dem Austritt aus dem Monochromator durchlaufen die Elektronen mehrere Zoom-Linsen, mit denen die Orts- und Impulsauflösung des Elektronenstrahls eingestellt werden kann. Danach werden die Elektronen auf die Endenergie von 170keV beschleunigt und treffen dann auf die Probe. Die Elektronenoptik nach der Probe ist bis auf ein Doppelablenkplattenpaar symmetrisch zur Beschleunigerseite. Die zusätzlichen Ablenkplatten werden dazu benötigt, die Elektronen, die unter einem bestimmten Winkel zum Strahl gestreut werden, wieder auf die optische Achse zurückzulenken. Beim Austritt aus dem Analysator können die Elektronen mit einem Strommesser oder einem Elektronenvervielfacher je nach ihrer Intensität nachgewiesen werden. Durch Veränderung verschiedener Linsenspannungen

lassen sich die Energie- und Impulsauflösung von 0.1eV bis 0.7eV bzw. von 0.04\AA^{-1} bis 0.3\AA^{-1} einstellen. Die in dieser Arbeit verwendeten Strahlen und deren Parameter sind in Tab.2.1 aufgeführt.

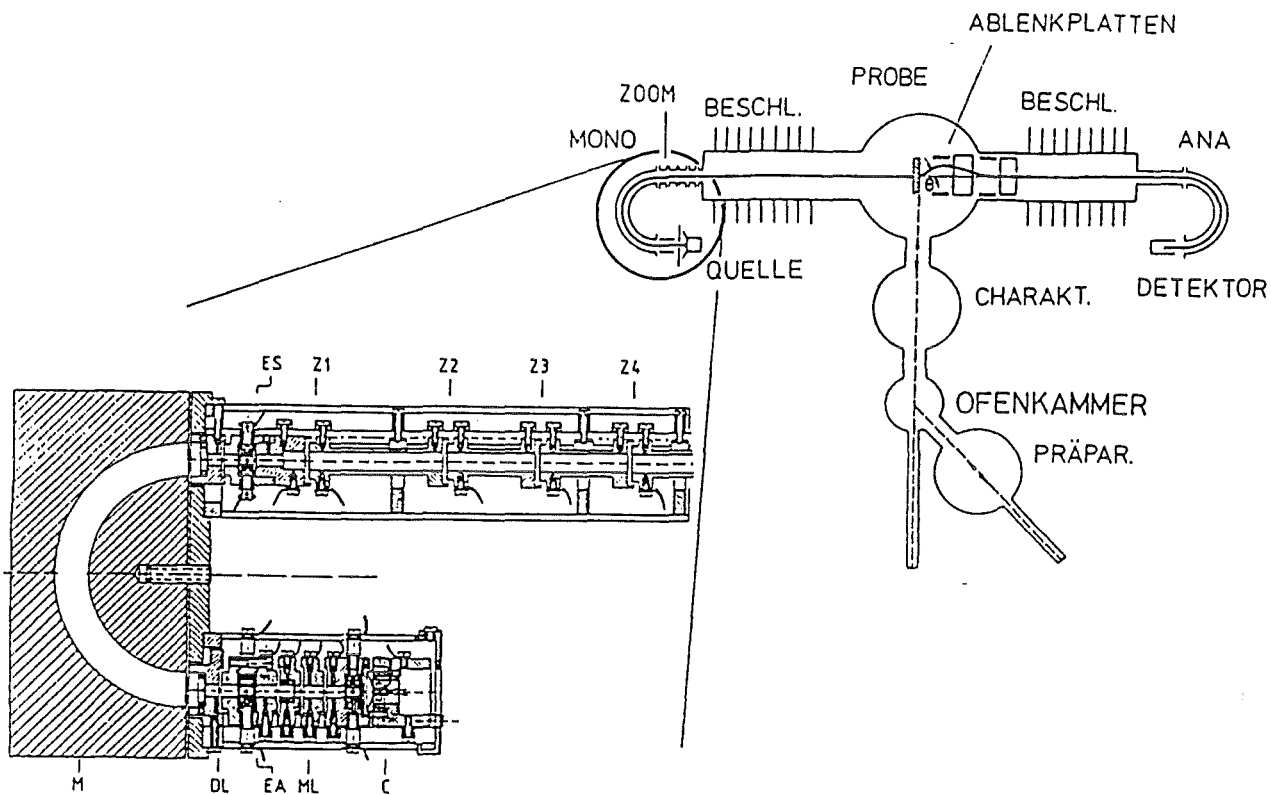


Abb.2.2: Schematischer Aufbau des Karlsruher EELS-Spektrometers.

Name des "Strahls"	Strahldurchmesser am Ort der Probe	Energieauflösung	Impulsauflösung	Strom am Probenort	transmittierter Strom
K1	1.5mm	0.15-0.18eV	0.04\AA^{-1}	120nA	8nA
E400	0.2mm	0.4eV	0.2\AA^{-1}	500nA	80nA

Tab.2.1: Die Parameter der verwendeten Strahlen. Der transmittierte Strom bezeichnet den Strom durch den Monochromator und den Analysator ohne Probe.

Die gesamte Elektronenoptik sowie der Meßablauf werden zentral von einem Rechner gesteuert. Der gesamte Bereich zwischen der Elektronenerzeugung und deren Nachweis befindet sich im Ultrahochvakuum (UHV). An das eigentliche Spektrometer sind weitere UHV-Kammern zur Probenpräparation und zur Probenaufbewahrung angeflanscht.

2.1.6 Elastische Linie und Mehrfachstreuung

Vor der eigentlichen Auswertung müssen die gemessenen Spektren zunächst korrigiert werden. Zum einen muß die sogenannte elastische Linie bei einem Energieverlust von $E=0\text{eV}$ abgezogen werden. Diese beinhaltet Beiträge von Elektronen, die ohne Energieverlust die Probe durchqueren (direkter Strahl), sowie Beiträge aus quasielastischer Streuung ($E \approx 0\text{eV}$) durch Anregung von Schwingungen (Phononen). Der Beitrag der elastischen Linie kann besonders anhand von Isolatoren oder Halbleitern verdeutlicht werden, da diese eine Energielücke und somit keine Intensität in der Verlustfunktion bei Energien kleiner als die Energielücke besitzen. In Abb.2.3 ist der Beitrag der elastischen Linie anhand einer Messung von NiO gezeigt.

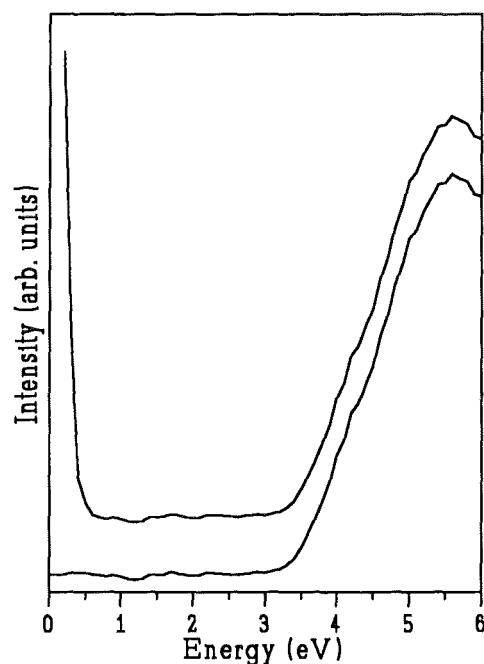


Abb.2.3: Verlustfunktion von NiO vor (obere Kurve) und nach (untere Kurve) Abzug der elastischen Linie. Die Messung wurde mit einem Impulsübertrag von $q=0,6\text{\AA}^{-1}$ durchgeführt.

Beim Durchgang durch die Probe verlieren die hochenergetischen Elektronen nur einen Bruchteil ihrer Energie, so daß mehrere dieser Prozesse auftreten können. In einem einfachen Bild können diese Mehrfachstreuungsprozesse als statistisch unabhängig betrachtet werden. Prozesse, bei denen mehrere Anregungen an einem Probenort auftreten, werden hier vernachlässigt. Weiterhin sollen auch Interferenzeffekte vernachlässigt werden, die zu einer Modulation der Spektren oberhalb der Absorptionskante führen und in EXAFS-Messungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure) zur Untersuchung von Atomabständen ausgenutzt werden. Die hier betrachteten Mehrfachstreuungsprozesse umfassen elastische und quasielastische Streuung, Plasmonen- und Rumpfanregungen. Bei der in dieser Arbeit gewählten Probendicke von 1000-2000Å können höhere als Doppelstreuungsprozesse vernachlässigt werden. Um starke Beiträge durch zusätzliche elastische Streuung (Bragg-Streuung) zu vermeiden, müssen bei den Messungen entsprechende Impulsüberträge ausgelassen werden. Weiterhin führen die hier betrachteten Prozesse bei Rumpfspektren zu einer Veränderung weit überhalb der Absorptionskante (Plasmonenenergien bei ca. 25eV), was die Auswertung nicht beeinflusste und deshalb nicht korrigiert wurde. Eine Korrektur der durch Doppelstreuung verfälschten Spektren ist daher nur im Fall von niederenergetischen Verlustfunktionen (0-70eV) vorgenommen worden. Das verwendete Korrekturprogramm ist bei E. Sohmen²⁰ ausführlich beschrieben. In Abb.2.4 ist die typische Auswirkung einer solchen Korrektur auf ein Verlustspektrum wieder anhand einer Messung an NiO demonstriert.

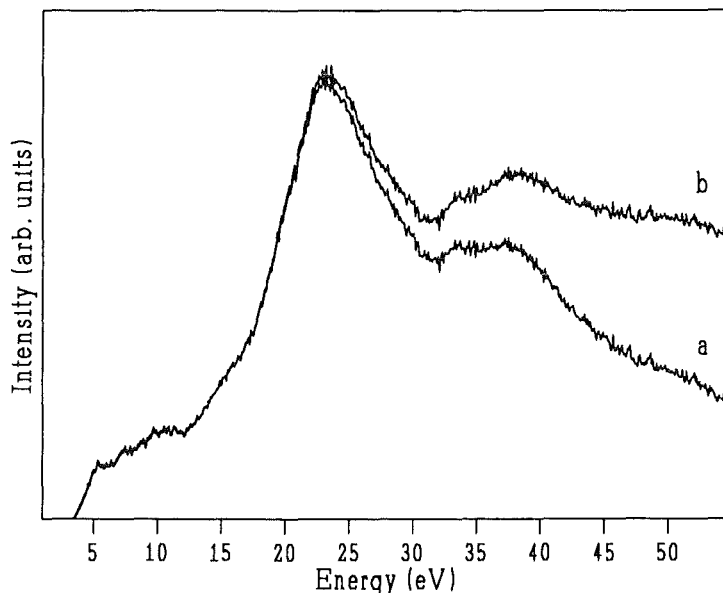


Abb.2.4: Verlustfunktion von NiO bei $q=0.6\text{\AA}^{-1}$ vor (b) und nach (a) einer Korrektur für Doppelstreuung.

2.1.7 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit mit EELS untersuchten Proben ($\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, Ca-dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$) wurden freundlicherweise von der ETH Zürich (Prof. Dr. E. Kaldis, Laboratorium für Festkörperphysik) zur Verfügung gestellt. Die zur Untersuchung mit EELS benötigten dünnen Filme sind mit Hilfe eines Ultramikrotoms geschnitten worden. Eine Skizze des Schneidevorganges ist in Abb.2.5 zu sehen.

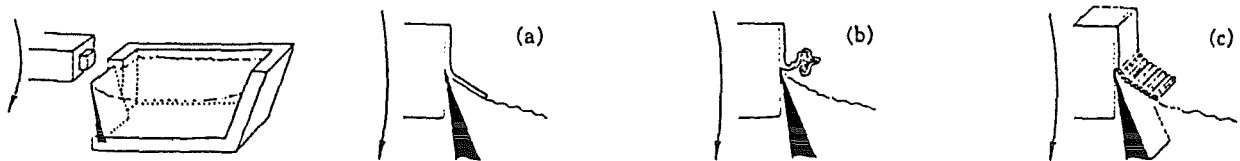


Abb.2.5: Schematische Darstellung des Schneidevorgangs mit einem Ultramikrotom. Die Probe ist auf dem Mikrotomarm befestigt und wird langsam von oben nach unten bewegt. Sie wird dann etwas zurückgezogen, wieder hochgeführt und um eine genau definierte Strecke vorgeschoben. Danach wiederholt sich dieser Vorgang. Die Probe trifft dabei auf die Schneide eines Diamantmessers. Auf diese Weise wird ein dünner Film abgetrennt, der dann auf der Flüssigkeit im Trog schwimmt (a). Teil (b) zeigt die Folgen eines zu niedrigen Flüssigkeitsstandes oder einer ungenügenden Benetzung der Schneide: der dünne Film faltet sich zu einem Knäuel zusammen. Während des Schneidens entsteht senkrecht zur Schnitttrichtung eine Stäbchenstruktur des Films, die bei Einkristallen zu einer Mosaikbreite von ca. 20° führt (c).

Ein Diamantmesser befindet sich dabei an der Stirnseite einer kleinen Wanne, die mit einer Flüssigkeit gefüllt wird. Die gewählte Flüssigkeit muß eine hohe Oberflächenspannung aufweisen, um - wie in Abb.2.5 zu sehen - die Schneide des Messers vollständig zu benetzen. Es sollte außerdem eine Flüssigkeit verwendet werden, die die geschnittenen Proben möglichst nicht angreift. Für alle hier untersuchten Proben ist Wasser verwendet worden, da für $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Proben eine hohe Stabilität in Wasser nachgewiesen werden konnte²¹. Beim Schneidevorgang wird ein dünner Film von der Probe abgeschält, der unter idealen Bedingungen (geeignete Füllung der Wanne) auf der verwendeten Flüssigkeit schwimmt. Er wird danach mit einem Goldnetzchen, wie es auch bei der Elektronenmikroskopie verwendet wird, mit Hilfe einer Pinzette aufgefischt. Anschließend wurden die Netzchen in einem geschlossenen Behälter aufbewahrt, um den Trocknungsvorgang zu verlangsamen und so eine Zerstörung des Films bei einer zu

schnellen Verdunstung des Wassers und den dabei auftretenden Spannungen zu vermeiden. Für die nachfolgenden Messungen wurden nur solche Filme verwendet, die eine mit der Ausdehnung des Elektronenstrahls vergleichbare zusammenhängende Fläche hatten (bis zu 1.5mm Durchmesser).

Beim Schneiden von Einkristallen muß man außerdem beachten, daß während des Schneidevorgangs eine Stäbchenstruktur des Films entsteht, wie dies in Abb.2.5.c dargestellt ist. Dies führt in der zur Schneiderichtung parallelen Kristallrichtung zu einer teilweisen Zerstörung der Einkristallinität. Deshalb können einkristalline Eigenschaften nur senkrecht zur Schneiderichtung gemessen werden, und die Filme müssen entsprechend orientiert hergestellt werden. Alle untersuchten Filme wurden mit Hilfe von Bragg-Spektren charakterisiert. Es wurden nur solche Filme verwendet, bei denen keine Zerstörung oder Veränderung in den Beugungsspektren durch den Präparationsvorgang beobachtet wurden. Als Beispiel dafür ist in Abb.2.6 das Bragg-Spektrum einer geschnittenen NiO-Probe zu sehen.

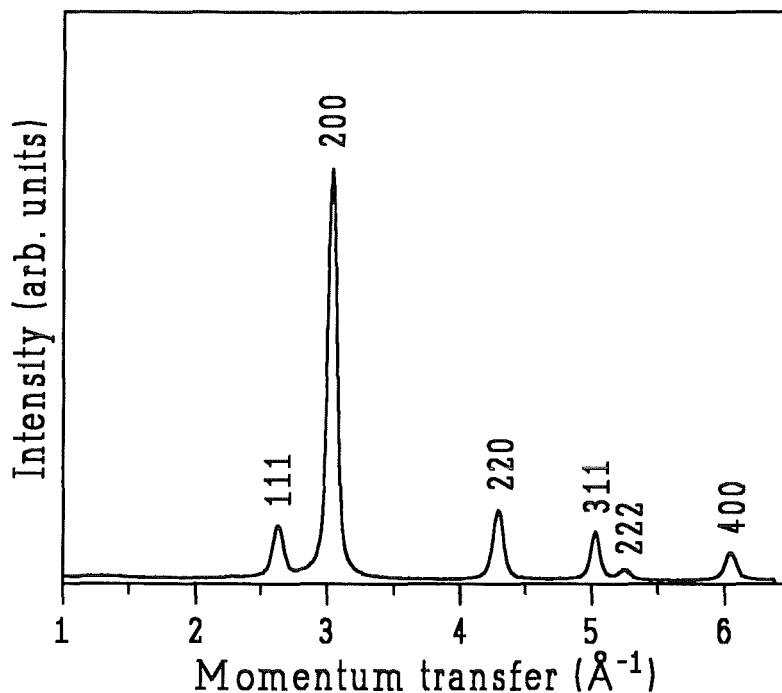


Abb.2.6: Beugungsspektrum (Bragg-Spektrum) eines geschnittenen NiO-Filmes. Außer den Bragg-Reflexen von NiO (Gitterkonstante $a=4.1684\text{\AA}$) sind keine weiteren Strukturen zu sehen.

2.2 Photoemissionsspektroskopie

2.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Photoemissionsspektroskopie (PES) beruht auf dem bereits 1887 von H. Hertz²² entdeckten photoelektrischen Effekt, der 1905 durch A. Einstein²³ quantenmechanisch erklärt wurde. Das Prinzip besteht in der Anregung von Festkörperelektronen in unbesetzte Zustände durch hochenergetisches monochromatisches Licht (10eV bis einige keV). Ist die Summe aus der Bindungsenergie der Elektronen relativ zum Ferminiveau und der Austrittsarbeit aus dem Festkörper kleiner als die Photonenenergie, so können die Elektronen die Probe verlassen und danach energie- und/oder winkelaufgelöst nachgewiesen werden. Dies ist schematisch in Abb.2.7 dargestellt.

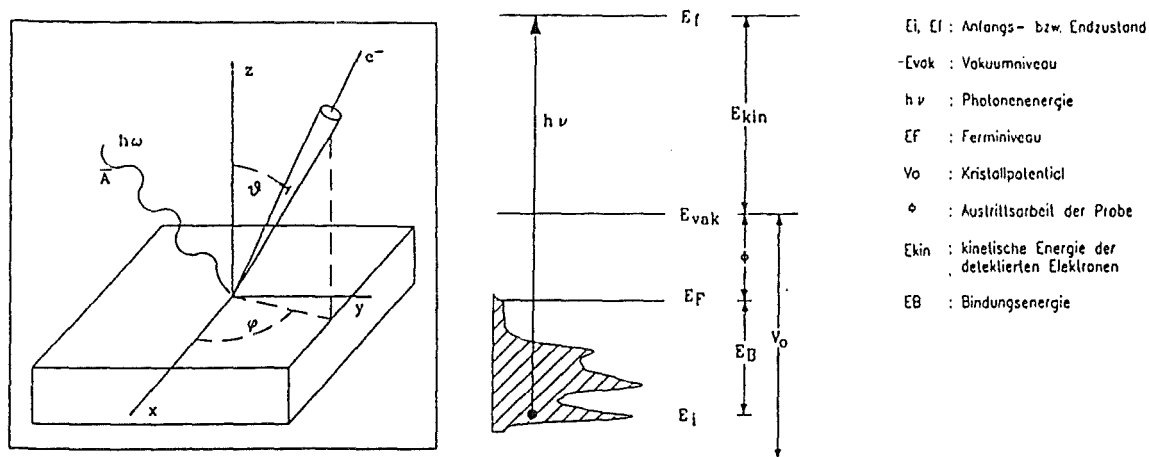


Abb.2.7: Linker Teil: Meßgeometrie der energie- und winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie. z ist die Richtung der Probenormalen. Rechter Teil: Energieschema für die Photoemission. Der gestrichelte Bereich stellt die besetzte elektronische Zustandsdichte dar.

Die kinetische Energie der Elektronen nach dem Austritt aus der Probe beträgt:

$$(2.27) \quad E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi$$

Dabei ist $h\nu$ die Photonenenergie, E_B die Bindungsenergie der Elektronen relativ zum Ferminiveau E_F und Φ die Austrittsarbeit.

Das einfachste Modell für die PES ist das sogenannte Dreistufenmodell⁷. Darin wird der Photoemissionsprozess ausgehend von der Einteilchennäherung in 3 unabhängige Stufen zerlegt: (1) Anregung im Festkörper, (2) Transport zur Oberfläche und (3) Austritt ins Vakuum.

Die Anregung in der Probe (Stufe 1) wird dabei von dem Operator bestimmt, der die Wechselwirkung der Photonen mit den Elektronen beschreibt. Dieser ist in der Einteilchennäherung gegeben durch:

$$(2.28) \quad H_{ww} = \frac{e}{2mc} \mathbf{A} \mathbf{p}$$

\mathbf{p} ist der Impulsoperator und \mathbf{A} beschreibt das Vektorpotential des Photonenfeldes. Mehrphononenprozesse und die Ortsabhängigkeit des Vektorpotentials werden dabei vernachlässigt (Dipolnäherung). Innerhalb einer zeitabhängigen Störungsrechnung erhält man für den Photoelektronenstrom j an der Endzustandsenergie E_f :

$$(2.29) \quad j(E_f) \propto k_f \sum_i |\langle f | \mathbf{A} \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + h\nu)$$

Die Wellenfunktionen $|f\rangle$ und $|i\rangle$ beschreiben ungestörte Einteilchenzustände an den Energien E_f und E_i ; k_f ist der Wellenzahlvektor des Endzustandes. Die Energieerhaltung wird durch die δ -Funktion gewährleistet. Nimmt man an, daß das Matrixelement in Gleichung (2.29) näherungsweise konstant ist, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$(2.30) \quad j(E_f) \propto \sum_i \delta(E_f - E_i + h\nu)$$

Dies ist gerade die Zustandsdichte der Anfangszustände mit der Energie E_i . Die Photoemission liefert daher innerhalb dieser Näherung im wesentlichen die besetzte elektronische Zustandsdichte unterhalb der Fermikante.

Neben der Energieerhaltung muß auch die Impulserhaltung berücksichtigt werden. Bei der Absorption von Photonen mit Energien kleiner als etwa 100eV, wie sie für winkelaufgelöste PES verwendet werden, kann der Photonenimpuls gegenüber den Elektronenimpulsen vernachlässigt werden, so daß der Impuls der Elektronen bei der Anregung bis auf einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} erhalten bleibt (direkter Übergang).

$$(2.31) \quad \mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$$

Die 2. Stufe im Dreistufenmodell beinhaltet den Transport der Elektronen zur Oberfläche. Auf ihrem Weg dahin können die Elektronen elastisch oder unelastisch gestreut werden. Die elastische Streuung ist nichts anderes als die bekannte Bragg-Streuung. Dabei bleibt die Energie der Elektronen erhalten. Ihr Impuls ändert sich um einen reziproken Gittervektor. Die unelastische Streuung kommt durch die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit anderen Festkörperelektronen oder Phononen zustande. Der Hauptbeitrag ist die Anregung von Elektron-Loch-Paaren. Der Anregungsquerschnitt dafür ist bei den für die PES typischen Energien sehr groß, so daß die mittlere freie Weglänge im Bereich von nur 5-50Å liegt⁷. Sie ist im wesentlichen unabhängig von der untersuchten Substanz. Für die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie ergibt sich eine "universelle" Kurve, wie sie in Abb.2.8 dargestellt ist. Dies erklärt die extreme Oberflächenempfindlichkeit der PES. Man benötigt folglich für die Untersuchung von Volumeneigenschaften hochreine Oberflächen. Daher müssen PES-Messungen im UHV bei Drücken von typischerweise 10^{-10} mbar ausgeführt werden. Dies zeigt außerdem, daß die PES eine sehr geeignete Methode zur Untersuchung von Oberflächeneigenschaften (z.B. von Katalysevorgängen an Metalloberflächen) ist. Das Auftreten unelastischer Streuvorgänge führt zu einer endlichen Lebensdauer der Photoelektronen, was sich in einer Lebensdauerverbreiterung der Spektren niederschlägt. Zusätzlich dazu tritt in den Messungen durch die erzeugten Sekundärelektronen ein Untergrund auf, der gegebenenfalls korrigiert werden muß²⁴.

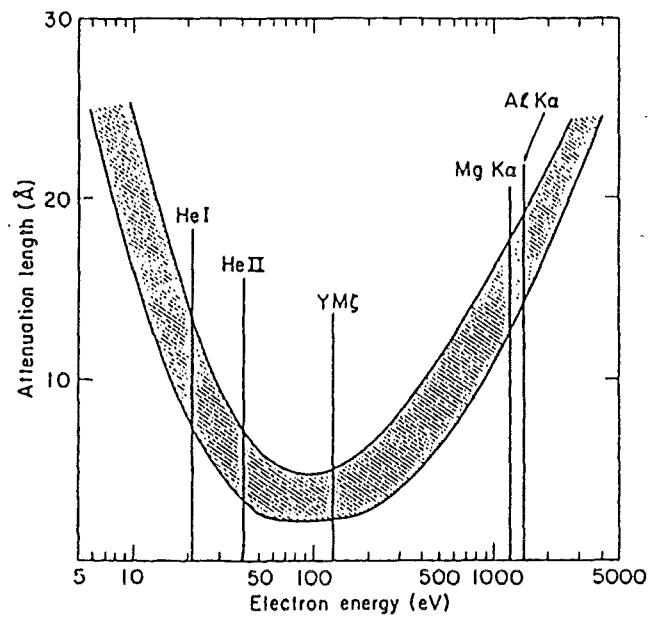


Abb.2.8: "Universelle Kurve" für die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern⁷. Das schraffierte Band umfasst praktisch alle zugänglichen experimentellen Daten. Zusätzlich sind einige typische Photonenenergien, die für die PES verwendet werden, gezeigt.

Um die Elektronen nachweisen zu können, müssen sie die Probe verlassen, d.h. durch die Kristall-Vakuum Grenzfläche hindurchtreten (Stufe 3). Die einfachste Beschreibung dieses Vorgangs geht von freien Endzuständen in und außerhalb der Probe aus. Die jeweiligen Energiebänder sind in dieser Näherung parabelförmig. Die Oberfläche wird durch einen Potentialsprung der Höhe V_0 beschrieben. Der Parameter V_0 heißt inneres oder optisches Potential der Probe (siehe auch Abb.2.7). In diesem Modell ergibt sich dann für den Wellenzahlvektor des Endzustandes:

$$(2.32) \quad k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_{\text{kin}}} \sin \vartheta$$

$$(2.33) \quad k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{\text{kin}} \cos^2 \vartheta + V_0)}$$

Dabei bezeichnen k_{\parallel} und k_{\perp} die Komponenten des Wellenzahlvektors k eines Elektrons im Kristall parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche und E_{kin} die kinetische Energie des

Photoelektrons. Wichtig dabei ist, daß die Komponente parallel zur Oberfläche (k_{\parallel}) beim Austritt aus der Probe erhalten bleibt. Man erhält deshalb bei der PES an zwei- oder ein-dimensionalen Systemen, bei denen die Energiebänder keine Dispersion senkrecht zur Oberfläche zeigen, die vollständige Information über die k -Abhängigkeit der untersuchten Bänder, ohne Annahmen über das innere Potential machen zu müssen.

Trotz der vielen und teilweise sehr einschneidenden Näherungen hat sich das Dreistufenmodell in der Praxis bei der Auswertung von winkelaufgelösten PES-Spektren (ARUPS, ARPES) in sehr vielen Fällen bewährt⁷. Modelle, die über diese Näherungen (Einteilchen-Modell und Zerlegung des Vorgangs in drei unabhängige Stufen) hinausgehen, sind bis heute nur vereinzelt in Angriff genommen worden und sind noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Kann z.B. bei der Beschreibung des Elektronensystems des Festkörpers die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht mehr vernachlässigt werden, muß man die Einteilchennäherung durch Modelle ersetzen, die das Anregungsspektrum des Vielteilchensystems beim Übergang von einem N -Teilchensystem zu einem $(N-1)$ -Teilchensystem beschreiben. Eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Vielelektronensystemen ist die sogenannte Green'sche Funktion $G(\mathbf{k}, \omega)$ ²⁵. Aus ihr lassen sich viele Eigenschaften des Systems berechnen. Im Fall der PES kann der Photostrom j durch die Spektralfunktion $A(\mathbf{k}, \omega)$ multipliziert mit den entsprechenden Übergangsmatrixelementen ausgedrückt werden. Die Spektralfunktion hängt in einfacher Weise mit der Green'schen Funktion zusammen:

$$(2.34) \quad j(\mathbf{k}, \omega) \propto A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im}[G(\mathbf{k}, \omega)]$$

Im Grenzfall unabhängiger Teilchen (kleine Wechselwirkung) ist die Green'sche Funktion durch die Einteilchenenergien $E(\mathbf{k})$ der Elektronen bestimmt²⁵:

$$(2.35) \quad G^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\hbar\omega - E(\mathbf{k}) + i\delta}$$

Bei nicht mehr vernachlässigbarer Wechselwirkung lassen sich die Vielteilcheneffekte durch die komplexe Selbstenergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ ausdrücken:

$$(2.36) \quad G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\hbar\omega - E(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, \omega) + i\delta}$$

Die Pole dieses Ausdrucks beschreiben teilchenartige Anregungen des Systems (Quasiteilchen). Der Realteil der Selbstenergie ($\text{Re}\Sigma$) führt zu einer Verschiebung der Quasiteilchenenergie im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Bild. Der Imaginärteil ($\text{Im}\Sigma$) beschreibt die endliche Lebensdauer der Quasiteilchen. Die Energieabhängigkeit der Selbstenergie führt zu einer Verringerung des spektralen Gewichtes der kohärenten Quasiteilchen-Anregung. Das Gewicht des kohärenten Anteils wird durch den Renormierungsfaktor z beschrieben:

$$(2.37) \quad z = \left[1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \right]^{-1} ; \quad 0 < z \leq 1$$

Im Extremfall starker Vielteilcheneffekte kann das Gewicht der Quasiteilchenanregung sogar ganz verschwinden ($z=0$). Das PES-Spektrum besteht dann ganz aus komplexen Vielteilchenanregungen, die als inkohärenter Anteil bezeichnet werden.

2.2.2 Lichtquellen für die Photoemission

Die für die PES verwendeten Photonenquellen^{7,26} lassen sich in drei Klassen einteilen: Gasentladungslampen (ultraviolet photoemission spectroscopy, UPS), Röntgenröhren (X-ray photoemission spectroscopy, XPS) und Synchrotron-Speicherringe. Die Gasentladungslampen liefern als Ergebnis von verschiedenen Übergängen zwischen elektronischen Niveaus von Atomen oder Ionen ein Spektrum aus wenigen scharfen Linien. Bei der Verwendung von Helium als Lampengas werden Heliumatome durch Stöße angeregt oder sogar zusätzlich ionisiert, so daß als charakteristische Strahlung im wesentlichen 2 Linien bei 21.22eV ($\text{He}2p \rightarrow \text{He}1s$) und bei 40.8eV ($\text{He}^+2p \rightarrow \text{He}^+1s$) beobachtet werden. Die relativen Intensitäten dieser Linien lassen sich durch den Druck in der Lampe innerhalb gewisser Grenzen verändern. Da der Abstand der beiden Anregungslinien relativ groß ist, kann man auf eine zusätzliche Monochromatisierung verzichten. Außerdem treten noch kleinere Satelliten bei den einzelnen Linien auf, die durch Übergänge aus höher angeregten Niveaus (z.B. $\text{He}3p$) hervorgerufen werden und bei der Auswertung der Spektren gegebenenfalls abgezogen werden müssen. Da für diese Energien keine geeigneten Fenster mehr existieren, wird das Licht durch eine dünne Kapillare auf die Probe geführt. Das ebenfalls in Richtung Kammer strömende Heliumgas wird durch zwei zusätzliche Pumpstufen abgepumpt, um weiterhin UHV-Bedingungen zu gewährleisten.

Source	Energy [eV]	Relative intensity	Typical intensity at the sample [photons s ⁻¹]	Linewidth [meV]
He I	21.22	100	1 · 10 ¹²	3
Satellites	23.09, 23.75, 24.05	< 2 each		
He II	40.82	20*	2 · 10 ¹¹	17
	48.38	2*		
Satellites	51.0, 52.32, 53.00	< 1* each		
Ne I	16.85 { 16.67 }	100	8 · 10 ¹¹	
Ne II	26.9	20*		
	27.8	10*		
	30.5	3*		
Satellites	34.8, 37.5, 38.0	< 2 each		
Ar I	11.83	100	6 · 10 ¹¹	
	11.62	80-40*		
Ar II	13.48	16*		
	13.30	10*		
Y M ₂	132.3	100	3 · 10 ¹¹	450
Mg K _{1,2}	1253.6	100	1 · 10 ¹²	680
Satellites K _{2,3}	1262.1	9		
	K _{2,4} 1263.7	5		
Al K _{1,2}	1486.6	100	1 · 10 ¹²	830
Satellites K _{2,3}	1496.3	7		
	K _{2,4} 1498.3	3		

* Relative intensities of the lines depend on the conditions of the discharge. Values given are therefore only approximate.

Tab.2.2: Häufig benutzte Lichtquellen für die Photoemission mit den typischen Parametern⁷.

Die zweite konventionelle Strahlungsquelle, die für die PES verwendet wird, ist die Röntgenröhre. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf eine Metallanode (typischerweise Al oder Mg) geschossen. Die Elektronen werden in der Anode abgebremst, wobei ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum entsteht. Zusätzlich werden Elektronen aus den verschiedenen Atomniveaus der Anode herausgeschlagen. Das Auffüllen der entstandenen Löcher durch Elektronen aus höheren Niveaus führt zu charakteristischen Linien im Spektrum der Röhre. Die Linien mit der höchsten Intensität sind die sogenannten K α -Linien, die durch das Auffüllen der 1s-Niveaus mit Elektronen aus 2p-Zuständen entstehen. Durch die Verwendung geeigneter Fenster werden die höherenergetischen Anteile absorbiert, so daß daraus eine quasi-monochromatische Strahlung bei 1486.6eV (Al K α) bzw. 1253.6eV (Mg

$K\alpha$) resultiert²⁶. Für hochauflösende PES bei diesen Photonenenergien muß ein zusätzlicher Kristallmonochromator verwendet werden. Tab.2.2 gibt einen Überblick über verschiedene konventionelle Photonenquellen für die Photoemission.

An Synchrotron-Speicherringen kann die Strahlung, die bei der radialen Beschleunigung der Teilchen im Ring erzeugt wird, für Spektroskopie verwendet werden²⁷. Da diese Strahlung kontinuierlich ist, benötigt man für die PES Gitter- oder Kristallmonochromatoren zur Erzeugung monochromatischen Lichts. Der große Vorteil der Synchrotronstrahlung ist die Möglichkeit, bei der Wahl beweglicher Monochromatoren die Strahlung kontinuierlich durchstimmen zu können. Dies eröffnete völlig neue Meßmöglichkeiten auf dem Gebiet der Photoemission⁷.

2.2.3 Die verwendeten Spektrometer

Der größte Teil der in dieser Arbeit beschriebenen PES-Experimente wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Dort stand ein von der Firma VSW (Vacuum Science Workshop) gebautes PES-Spektrometer zur Verfügung. Eine schematische Darstellung der UHV-Meßkammer (Arbeitsdruck kleiner 10^{-10} mbar) ist in Abb.2.9 zu sehen.

Das Spektrometer ist mit einem auf einem Goniometerteller horizontal beweglichen Elektronenanalysator ausgestattet. Zusätzlich ist eine Bewegungsmöglichkeit senkrecht dazu vorhanden, so daß winkelaufgelöste Messungen im gesamten Halbraum möglich sind. Der Analysator besteht aus einem Halbkugelkondensator⁷ zur Energieanalyse der Elektronen und einem Eingangslinsensystem, das die Photoelektronen auf den Eintrittsspalt des Kondensators fokussiert. Am Ende des Kondensators sitzt ein Channeltron zur Intensitätsmessung. Die Energieauflösung wird über die kinetische Energie der Elektronen im Analysator (Passenergie) geregelt. Sie beträgt 13, 25, 63 oder 110meV für Passenergien von 1, 2, 5 und 10eV. Die Winkelauflösung wird durch die Eintrittsblende des Analysators bestimmt und beträgt 1° .

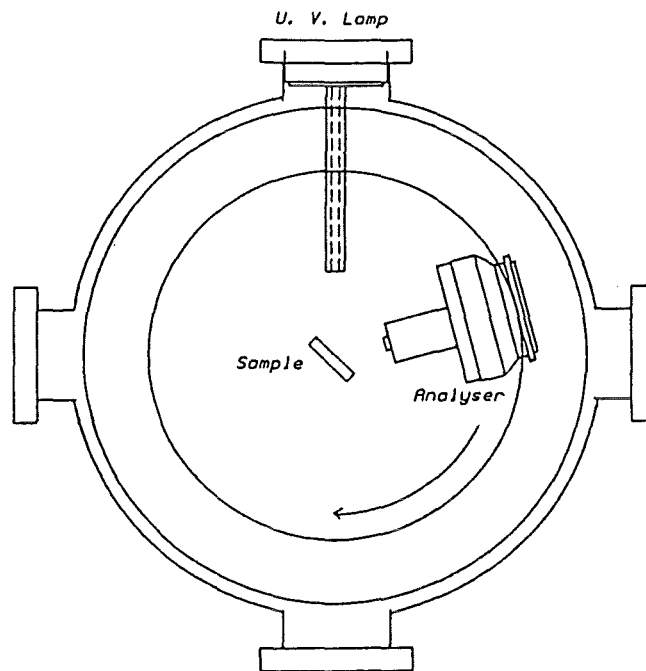


Abb.2.9: Schnitt durch die Meßebeine im Karlsruher PES-Spektrometer. Der Analyser ist zusätzlich zu der gezeigten horizontalen Richtung auch in vertikaler Richtung schwenkbar.

Die Proben sind am Fuß eines Durchflußkryostaten für flüssiges Helium angebracht. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Proben mit einem im Kryostaten angebrachten Widerstandsdraht zu heizen, so daß eine kontinuierliche Temperaturwahl am Ort der Probe zwischen 10K und 453K (180°C) möglich ist. Weitern können die Probenoberflächen in der Meßkammer mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) oder Augerelektronenspektroskopie (AES) bezüglich ihrer Kristallinität und ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert werden. Die Meßkammer ist mit einer weiteren UHV-Kammer zur Probenpräparation verbunden. Zwischen den beiden Kammern ist ein Probentransfer unter Vakuumbedingungen möglich. Die Präparationskammer bietet die Möglichkeit, verschiedene Materialien (z.B.: C₆₀, Au, Ca, K, Rb, Cs und weitere) auf den Probenhalter oder eine schon vorhandene Probe aufzudampfen. Zudem können die Proben dort mit einem Ofen bis auf 600°C aufgeheizt werden.

Neben den Karlsruher Messungen sind PES-Experimente am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt worden. Als Photonenquelle dient dabei der Elektron-Positron-Speicherring DORIS II. Der benutzte FLIPPER II-

Monochromator²⁸ gestattet eine kontinuierliche Wahl der Photonenenergie zwischen 15eV und 200eV bei Auflösungen von ca. 200meV. Weiterhin können an dieser Apparatur *in situ* XPS-Messungen mit einer Röntgenröhre durchgeführt werden (Mg K α , 1253.6eV). Die Auflösung dabei ist ca. 1.2eV. Neben der Meßkammer sind mehrere Präparationskammern vorhanden, die alle mit einem Transfersystem erreichbar sind. Dort besteht unter anderem die Möglichkeit, verschiedene Materialien aufzudampfen und die Proben zu heizen.

2.2.4 Probenpräparation

Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der PES müssen sehr reine Oberflächen hergestellt werden, um aus den Ergebnissen Aussagen über die Volumeneigenschaften des untersuchten Materials zu erhalten. Dies erfordert, daß Präparation und Messungen unter UHV-Bedingungen ($p < 10^{-10}$ mbar) durchgeführt werden müssen.

Die Präparation der Oberflächen kann abhängig von der untersuchten Substanz mit verschiedenen Methoden erfolgen. Die hier untersuchten C₆₀-Proben wurden hergestellt, indem reines C₆₀-Pulver aus einer Knudsen-Zelle auf einen Probenhalter unter UHV-Bedingungen aufgedampft wurde. Das Ausgangspulver mit einer Reinheit von ca. 99% wurde im Institut für Nukleare Festkörperphysik mit dem gängigen Verfahren hergestellt. Dies ist ausführlich bei E. Sohmen²⁰ beschrieben. Die zur Sublimation des C₆₀ notwendige Temperatur in der Knudsenzelle betrug 450°C. Die Dicke der Filme betrug etwa 100-150Å, wobei der Probenhalter zuvor mit Gold bedampft wurde, um eine saubere und inerte Unterlage zu erhalten. Die Filme wurden anschließend bei 150°C für eine halbe Stunde getempert. Dies führt zu erheblich glatteren Oberflächen, was sich auch in einer höheren Photoemissionsausbeute niederschlug. Die Dotierung dieser Filme mit Kalium und Rubidium erfolgte durch Aufdampfen dieser Materialien aus SAES-Gettern²⁹. Anschließend wurden die Proben bei 150°C für mindestens 1 Stunde (bei K) bzw. 2 Stunden (bei Rb) getempert. Mit diesen Temperzeiten konnte die größt mögliche Homogenität erreicht werden. Alle Aufdampfzraten wurden mit einem Schwingquarz kontrolliert. Anschließend wurden die Proben mit Augerelektronenspektroskopie (AES) auf Verunreinigungen der Oberfläche untersucht.

3. Kupratsupraleiter

3.1 Einleitung: Struktur und physikalische Eigenschaften

Die Entdeckung einer supraleitenden Übergangstemperatur von $T_c \approx 30\text{K}$ in dem System La-Ba-Cu-O durch Bednorz und Müller³⁰ führte zu vielfältigen Aktivitäten auf dem Gebiet dieser Substanzen sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Anwendung dieser Materialien. Schon bald darauf wurden Verbindungen mit noch höheren Übergangstemperaturen gefunden, wie z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (92K)³¹, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($T_c \leq 110\text{K}$) und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($T_c \leq 125\text{K}$)³². Alle diese Materialien ("Kuprate") besitzen in ihrer Struktur CuO_2 -Ebenen, die durch Blöcke der anderen Strukturelemente getrennt sind. Ein Überblick über die verschiedenen Kristallstrukturen ist bei K. Yvon et al.³³ zu finden. Die CuO_2 -Ebenen sind verantwortlich für die normalleitenden und supraleitenden Eigenschaften dieser Substanzen. Aufgrund der ausgeprägten Schichtstrukturen dieser Verbindungen sind die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der elektrische Widerstand, stark anisotrop. In allen Systemen, die Hochtemperatursupraleitung zeigen, gibt es verwandte Verbindungen ähnlicher Stoichiometrie und Struktur, die antiferromagnetische Isolatoren sind. So wird der Isolator La_2CuO_4 durch die Ersetzung von La^{3+} mit Sr^{2+} mit Löchern in der CuO_2 -Ebene dotiert und bei einer Dotierung von $x=0.06$ ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) metallisch und für $0.07 < x < 0.22$ auch supraleitend^{34,35}. Ähnliches geschieht in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ beim Austausch von Y^{3+} und Ca^{2+} Ionen. Im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wird die Dotierung über den Sauerstoffgehalt der Probe variiert. Auch eine Dotierung der CuO_2 -Ebenen mit Elektronen führt zu von metallischem und supraleitendem Verhalten, wie z.B. bei $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Für alle Kupratsupraleiter wird die Übergangstemperatur maximal bei einer 15-20%igen Dotierung der CuO_2 -Ebenen. Zu höheren Dotierungen hin verhalten sich die Kuprate zunehmend wie normale Metalle. Als Beispiel ist in Abb.3.1 das Phasendiagramm von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ schematisch dargestellt.

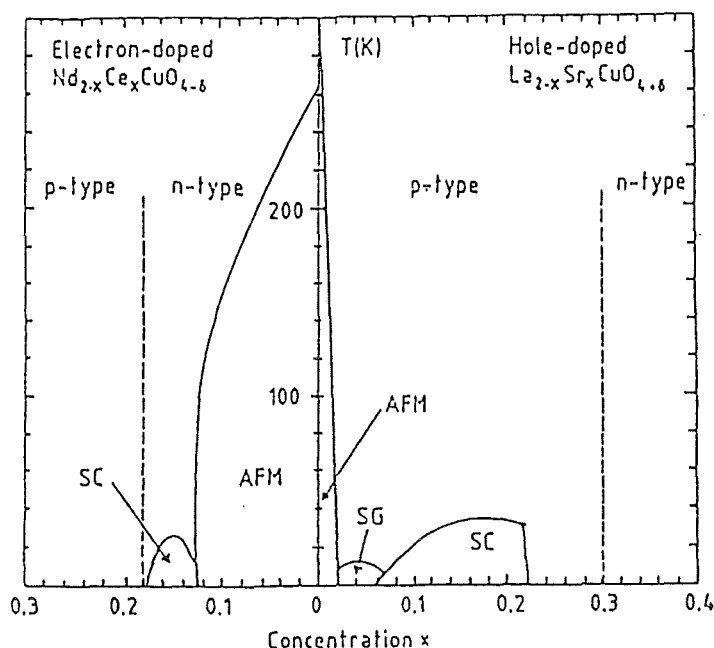


Abb.3.1: Schematisches Phasendiagramm von p- bzw. n-dotierten Kupratsupraleitern am Beispiel von $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ und $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. Es existieren je nach Dotierung Bereiche mit antiferromagnetischem (AFM), Spinglas (SG), supraleitendem (SC) oder metallischem Charakter^{34,35}.

Für die Kupratsupraleiter wurde analog zu den herkömmlichen (klassischen) Supraleitern eine Ladung $2e$ für die Quasiteilchen im supraleitenden Zustand ("Cooper-Paare") gefunden³⁶. Für die supraleitende Energielücke $2\Delta/k_B T_c$ wurden Werte zwischen 2 und 10 beobachtet³⁷, z.T. deutlich abweichend vom Wert 3.5, der sich innerhalb der BCS-Theorie bei schwacher Kopplung ergibt³⁸. Aus Phasenkohärenzexperimenten an $YBa_2Cu_3O_7$ -Blei-Systemen ergaben sich Hinweise darauf, daß die Quasiteilchen im supraleitenden Zustand dieselbe Symmetrie wie in den klassischen Supraleitern ($s=0, l=0$) besitzen³⁹. Allerdings ist diese Frage noch nicht abschließend geklärt^{40,41}. Die Kupratsupraleiter sind Typ II-Supraleiter. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß die Kohärenzlänge ξ kleiner als die mittlere Eindringtiefe λ eines Magnetfeldes im supraleitenden Zustand ist. Dies führt dazu, daß für bestimmte Magnetfelder H , $H_{c1} < H < H_{c2}$, normalleitende und supraleitende Bereiche koexistieren (Flußschläuche) und die Supraleitung erst oberhalb des kritischen Feldes H_{c2} ganz verschwindet⁴².

Da die undotierten Substanzen halbgefüllte Cu-Orbitale aufweisen, würde man in einem Einteilchenbild auch für diese schon metallisches Verhalten erwarten, wie dies z.B. in Bandstrukturrechnungen innerhalb der lokalen Dichtenäherung (LDA) vorrausgesagt

wurde⁴³. Dies ist jedoch nicht der Fall, was sich mit einer starken Coulombabstoßung zweier Ladungsträger an einem Cu-Gitterplatz erklären läßt. Diese starke Korrelation führt zu einer energetisch ungünstigen Doppelbesetzung von Cu-Orbitalen und in Folge davon zu einer Aufspaltung der Cu3d-Zustände in ein sogenanntes oberes und unteres Hubbardband (Mott-Hubbard-Isolator)^{44,45}. Die Aufspaltung entspricht in erster Näherung der Coulombenergie und beträgt bei den Kupratsupraleitern ungefähr 8-10eV⁴⁶. Die wirkliche Energielücke bei diesen Substanzen liegt allerdings nur bei ca. 1.5-2eV, da zwischen den aufgespaltenen Cu-Bändern das vollgefüllte O2p-Band liegt, so daß die Kupratsupraleiter zu den sogenannten Ladungstransfer-Isolatoren innerhalb des Zaanen-Sawatzky-Allen-Diagramms⁴⁷ gehören. Man kann nun durch entsprechende Dotierung der Ebenen Löcher mit hauptsächlich Sauerstoffcharakter bzw. Elektronen mit Kupfercharakter erzeugen, was zu einem metallischen Verhalten führt (s.o.). In Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen auf der Basis eines Dreiband-Hamiltonoperators unter Hinzunahme der elektronischen Korrelationen⁴⁸ konnte dieses Bild anschaulich bestätigt werden. Abb.3.2 zeigt schematisch die in diesen Rechnungen erhaltene Spektralfunktion.

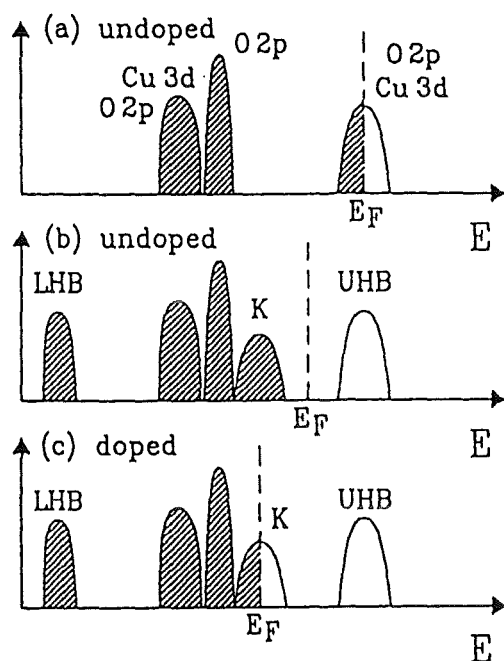


Abb.3.2: Schematische Darstellung der Spektralfunktion der CuO_2 -Ebenen aus Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen. Das halbgefüllte O2p-Cu3d Band in (a) spaltet aufgrund der elektronischen Korrelationen in ein oberes (UHB) und ein unteres (LHB) Hubbardband auf (b). Die Energielücke im undotierten Fall ergibt sich zwischen den neuen Zuständen K (Zhang-Rice-Singlett) und dem oberen Hubbardband. Bei Dotierung verschiebt sich das Fermienergie E_F in die K-Zustände.

Die Korrelationen führen nicht nur zu der erwähnten Aufspaltung in ein oberes (UHB) und unteres (LHB) Hubbardband, sondern erzeugen gleichzeitig auch eine zusätzliche Struktur K oberhalb des O_{2p}-Valenzbandes. Dieser neue Zustand K kann mit dem sogenannten "Zhang-Rice-Singlett"⁴⁹ identifiziert werden, einer antiparallelen Paarung eines Lochs am Sauerstoff mit dem Spin eines Kupferatoms.

Trotz großer Anstrengungen sind bis heute die genaue elektronische Struktur der Kupratsupraleiter sowie der Mechanismus, der zur Supraleitung führt, unklar. Diese Substanzen weisen schon im normalleitenden Zustand viele unkonventionelle Eigenschaften auf. Als Beispiel seien hier das ungewöhnliche lineare Verhalten des elektrischen Widerstandes in vielen dieser Verbindungen in einen großen Temperaturbereich⁵⁰ sowie der temperaturabhängige Hall-Effekt genannt⁵¹. Zur Klärung all dieser Phänomene sind eine Reihe völlig neuer Theorien vorgeschlagen worden^{52,53}. Wesentliche Merkmale dieser Theorien sind die Zweidimensionalität und/oder die starken Korrelationen in diesen Verbindungen. Insbesondere wurde postuliert, daß sich die Ladungsträger in den Kupraten wegen der starken Korrelationen nicht mehr wie eine Fermiflüssigkeit verhalten. Um diese Phänomene besser verstehen zu können, sind Untersuchungen u.a. der elektronischen Struktur besonders wichtig. In dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur eines Vertreters der Kuprate, und zwar undotiertes und Ca-dotiertes YBa₂Cu₄O₈ mit EELS untersucht.

3.2 Die Verbindung YBa₂Cu₄O₈

Die Verbindung YBa₂Cu₄O₈ (124) wurde 1988 als Stapelfehler in der wesentlich bekannteren YBa₂Cu₃O₇-Phase (123) entdeckt⁵⁴. Kurz danach gelang auch die erste Synthese von Pulverproben mit einem T_c von 81K⁵⁵. Die Kristallstruktur von 124 ist orthorombisch (Abb.3.3) und bis auf eine zusätzliche CuO-Kette entlang der **b**-Achse der Struktur von 123 praktisch gleich. Die Gitterkonstanten betragen a=3.871Å, b=3.840Å und c=27.25Å⁵⁵. Die Struktur von 124 besitzt 4 unterschiedliche Sauerstoffplätze, die im folgenden mit O(1)-O(4) abgekürzt werden. Dabei bezeichnet O(1) das sogenannte apex-Sauerstoffatom in der BaO-Ebene, O(2) und O(3) die Sauerstoffatome in den CuO₂-Ebenen und O(4) diejenigen in den CuO-Ketten (siehe auch Abb.3.3).

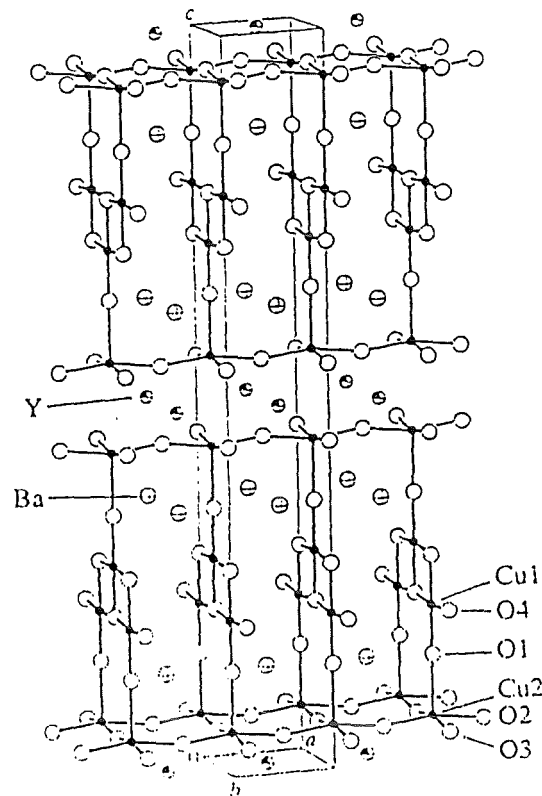


Abb. 3.3: Kristallstruktur und Elementarzelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ⁵⁶.

Die Zucht von 124-Einkristallen ist ebenfalls möglich, wobei anfangs nur ein T_c von 74K erreicht wurde⁵⁷. Erst in letzter Zeit gelang es, Einkristalle mit einem T_c von 80K zu züchten⁵⁸.

Trotz der großen strukturellen Ähnlichkeit mit 123 unterscheidet sich 124 in vielen physikalischen Eigenschaften wesentlich von seiner Schwesterverbindung. Der Sauerstoffgehalt von 124-Proben ist im Gegensatz zu 123 bis zur Zersetzungstemperatur von 850°C stabil⁵⁵ und liegt immer zwischen 7.86 und 8.1, wobei die Übergangstemperatur T_c davon nicht beeinflusst wird⁵⁹. Dies ist sowohl für experimentelle Untersuchungen als auch für die praktische Anwendung dieser Verbindung von Bedeutung. Außerdem tritt in 124 bei höheren Temperaturen kein struktureller Phasenübergang von der orthorhombischen in eine tetragonale Phase auf, wie bei 123 der Fall, so daß 124 Einkristalle immer unverzwilligt sind⁵⁷. Weiterhin wurde für 124 eine sehr starke Druckabhängigkeit von T_c gefunden⁶⁰. Die Übergangstemperatur konnte bis zu $T_c=108\text{K}$ (für 120kbar) gesteigert werden⁶¹. Eine weitere Möglichkeit, T_c zu verändern, besteht darin, 124 mit verschiedenen Elementen zu dotieren. So sind z.B. die Ersetzung der Cu-Atome in den CuO_2 -Ebenen durch Li⁶², Fe⁶³, Zn⁶⁴ und Ni⁶⁵ untersucht worden. Dies führt, wie auch bei anderen Kupratsupraleitern der Fall, zu einer relativ raschen Abnahme von T_c mit der Dotierung.

Die Übergangstemperatur T_c wird auch bei der Ersetzung von Ba^{2+} durch La^{3+} abgesenkt^{66,67}, da dies zu einer Verringerung der Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen führt. Überraschenderweise verändert sich T_c im Gegensatz zu 123 bei der Substitution von Ba^{2+} durch Sr^{2+} praktisch nicht, es wurde sogar eine Erhöhung der Meissnerphase beobachtet⁶⁸.

Die einzige Möglichkeit, T_c von 124 durch Dotieren zu erhöhen, ist bisher die Dotierung mit Ca. Die Übergangstemperatur konnte mit einer 10%igen Ca-Dotierung pro Formeleinheit bis auf 90K gesteigert werden⁶⁹, wobei die Herstellung von einphasigen Proben mit höherer Ca-Dotierung bisher nicht gelang^{66,70}. Dabei wurde zunächst in Analogie zu 123 angenommen, daß Y^{3+} durch Ca^{2+} ersetzt und 124 dadurch mit Löchern dotiert wird, was zu einer den anderen p-dotierten Kupratsupraleitern ähnlichen Dotierungsabhängigkeit von T_c führen würde. Allerdings gab es auch dazu widersprüchliche Ergebnisse aus Kernquadrupolresonanz-Experimenten (NQR), die eine Substitution des Ba^{2+} durch Ca^{2+} aufzeigten. Diese Frage ist für das Verständnis der Abhängigkeit der physikalischen, insbesondere der supraleitenden Eigenschaften der Kupratsupraleiter von verschiedenen Parametern, von großer Bedeutung. Deshalb wurde in dieser Arbeit die elektronische Struktur von undotierten sowie mit 2%, 5% und 10% pro Formeleinheit Ca dotierten 124-Pulverproben ($Y_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_4O_8$, $x+y = 0.02, 0.05, 0.1$) mit EELS untersucht. Da 124 als Einkristall immer unverzwilligt auftritt, konnte darüberhinaus die anisotrope dielektrische Funktion sowie die Plasmonendispersion in undotierten 124-Einkristallen in der **a,b**-Ebene bestimmt werden.

3.3 O1s und Ca2p Absorptionskanten von Ca-dotiertem $YBa_2Cu_4O_8$

Da die Übergangstemperatur T_c in den supraleitenden Zustand von 124-Proben durch die Dotierung mit 10% Ca um 9K auf 90K gesteigert werden kann, stellt sich die Frage, ob hierbei ein direkter Zusammenhang zur Konzentration der Ladungsträger (Löcher) hergestellt werden kann. Ein solcher Zusammenhang wird bei anderen p-dotierten Verbindungen, wie z. B. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ³⁴ und $Bi_2Sr_2Y_{1-x}Ca_xCu_2O_8$ ⁷¹ beobachtet. In der Literatur gab es widersprüchliche Ergebnisse, welches Atom, Y^{3+} oder Ba^{2+} , dabei durch das zweiwertige Ca ersetzt wird (s.o.). Um diese Fragen zu klären wurden O1s sowie Ca2p Absorptionskanten von undotierten, 2%, 5% und 10% Ca-dotierten 124-Pulverproben mit EELS untersucht⁷². Die Proben hatten Übergangstemperaturen T_c von jeweils 80K, 82K, 87K und 90K. In jedem Fall wurden mehrere geschnittene Filme (siehe 2.1.7) untersucht, um sicherzustellen, daß die Ergebnisse reproduzierbar sind. In Abb.3.4 sind die O1s-

Kanten der 4 Proben in einem Energiebereich von 520eV bis 540eV zu sehen. Die Energieauflösung beträgt dabei 400meV.

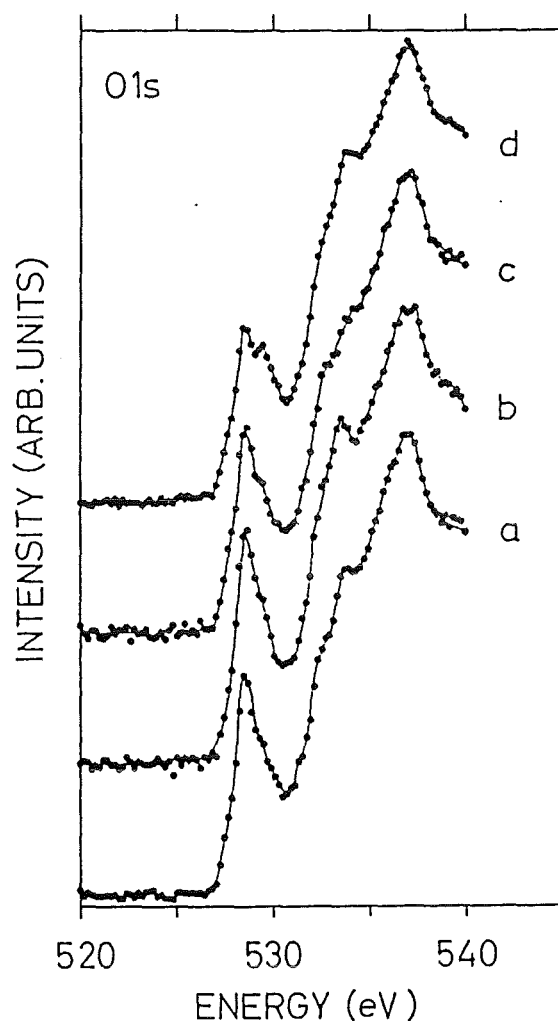


Abb. 3.4: O1s-Absorptionskanten von (a) undotiertem und Ca-dotiertem $YBa_2Cu_4O_8$ mit (b) 2%, (c) 5% und (d) 10% Ca pro Formeleinheit ($Y_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_4O_8$, $x+y = 0.02, 0.05, 0.1$).

Die gezeigten Spektren sind für einen linearen Untergrund korrigiert, der von Anregungen bei kleineren Energien verursacht und im Energiebereich von 520-525eV angefitet wurde. Außerdem wurden die vier Spektren im Bereich von 535-540eV aufeinander normiert. Die mit 2% Ca dotierte Probe war nicht einphasig, sondern mit Fremdphasen wie Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ und CuO verunreinigt⁷³. Dies machte sich in der Sauerstoffkante durch einen deutlichen Peak bei 533.8eV bemerkbar. Daher mußte das entsprechende Sauerstoffspektrum für diese Verunreinigungen korrigiert werden. Der Beitrag dieser Verunreinigungen zur Sauerstoffkante konnte anhand von undotierten 124-Proben, die

jeweils sauber bzw. ähnlich verunreinigt waren, festgestellt werden. In Abb.3.5 sind die unkorrigierte bzw. die korrigierte O1s-Kante der 2% dotierten Probe zu sehen.

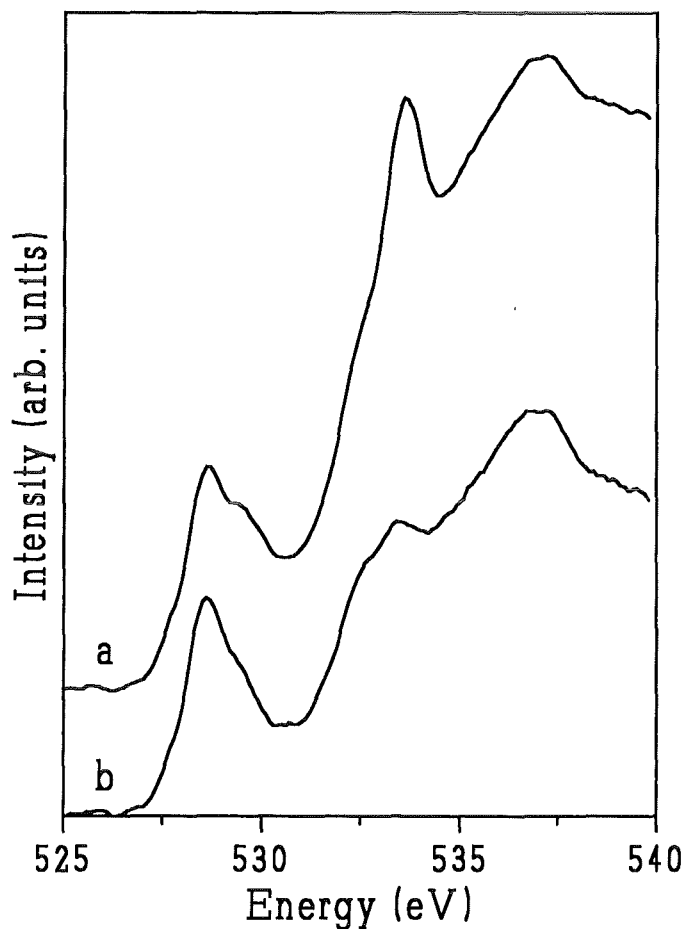


Abb.3.5: O1s-Absorptionskante der mit 2% Ca dotierten 124-Probe vor (a) und nach (b) der Korrektur für den Beitrag der Verunreinigungen.

Die Ergebnisse und insbesondere deren Interpretation hängen nicht von dieser Korrektur ab.

Die Sauerstoffkanten in Abb.3.4 lassen sich wie auch bei anderen Kupratsupraleitern⁷⁴ grob in zwei Bereiche einteilen. Im Bereich des Vorpeaks ($E < 531\text{eV}$) wird die beobachtete Intensität durch Anregungen der O1s-Elektronen in unbesetzte O2p-Zustände in den CuO_2 -Ebenen bzw. den CuO-Ketten hervorgerufen. Sie ist daher ein Maß für die Löcher im Valenzband bzw. für die Konzentration der Zhang-Rice-Singletts (siehe auch Abb.3.2), die auch für die Leitfähigkeit und die Supraleitung verantwortlich sind. Die O1s-Rumpfniveaus der Sauerstoffatome auf den vier mit Sauerstoff besetzten Lagen besitzen aufgrund verschiedener Umgebungen (chemische Verschiebung) unterschiedliche

Bindungsenergien. Dies führt zu dem fast 4eV breiten Vorpeak. Die Intensität bei Energien größer als 531eV wird von Anregungen in O2p-Orbitale, die mit Ca3d, Y4d, Ba5d und Ba4f Zuständen hybridisiert sind, verursacht.

Die Form der Vorpeaks in Abb.3.4 hängt - abgesehen von einer leichten Verbreiterung bzw. einer leichten Intensitätsverschiebung bei der 10% dotierten Probe - kaum von der Dotierung ab. Darüberhinaus nimmt die Fläche unter dem Vorpeak, die ein Maß für die Löcher in den CuO₂-Ebenen und CuO-Ketten ist, mit zunehmender Ca-Dotierung nicht zu, sondern sogar leicht ab. Dies ist in Abb.3.6 veranschaulicht, wo die zwischen 527eV und 530.4eV integrierte Fläche unter dem Vorpeak als Funktion der Dotierung dargestellt ist.

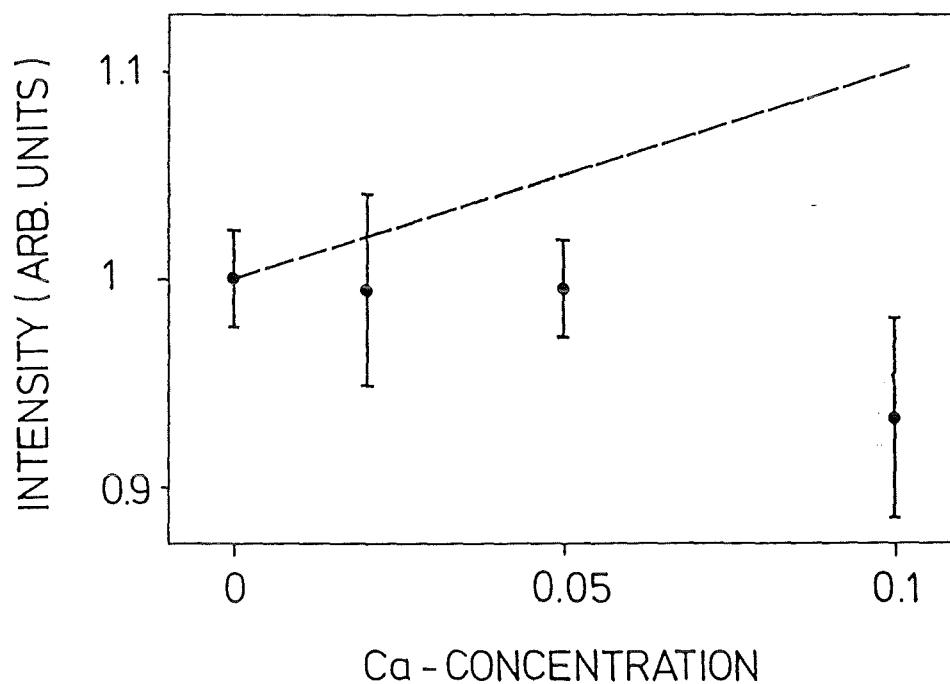


Abb.3.6: Integrierte Vorpeakintensität (527-530.4eV) der O1s-Absorptionskante aus Abb.3.4 als Funktion des Ca-Gehalts pro Formeleinheit. Zusätzlich gezeigt (gestrichelte Linie) ist das erwartete Verhalten im Fall einer gleichzeitigen Dotierung der CuO₂-Ebenen bzw. der CuO-Ketten mit einem Loch pro Ca-Atom.

Abb.3.6 zeigt auch das Verhalten der Intensität des Vorpeaks, das man erwarten würde, wenn durch die Dotierung der Proben mit Ca gleichzeitig Löcher in den CuO₂-Ebenen bzw. den CuO-Ketten erzeugt würden. Die integrierten Intensität nimmt leicht ab. Daraus läßt sich eindeutig ableiten, daß die starke Erhöhung von T_c mit der Ca-Dotierung nichts mit einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zu tun hat, wie bei anderen

Kupratsupraleitern der Fall. Daß die Ladungsträgerkonzentration sogar etwas abnimmt, läßt sich mit einer sehr kleinen Variation der Sauerstoffkonzentration (um ca. 0.04) erklären, die auf T_c keinen Einfluß hat⁵⁹. Weiterhin kann man aus Abb.3.6 schließen, daß, im Gegensatz zu $YBa_2Cu_3O_{7-75}$, zumindest ein großer Anteil der Ca^{2+} -Ionen nicht das dreiwertige Yttrium (Y^{3+}) ersetzt, weil dies zu einer gleichzeitigen Lochdotierung und somit zu einer wie in Abb.3.6 gezeigten Erhöhung der Vorpeak-Intensität führen müßte.

Um dies genauer untersuchen zu können, sind umfangreiche Messungen der Ca2p-Kanten verschiedener Kupratsupraleiter und verwandter Verbindungen durchgeführt worden. Die Ca2p-Kante (Ca2p→Ca3d Übergänge) gibt wegen der von der jeweiligen Umgebung des Ca-Ions abhängigen Kristallfeldaufspaltung der Ca3d-Zustände Aufschluß über dessen Lage im Kristall⁷⁶. In Abb.3.7 sind die Ca2p-Kanten von insgesamt acht unterschiedlichen Verbindungen gezeigt.

Die zwei Hauptmaxima bei 349eV und 352.4eV spiegeln die Spin-Bahn-Aufspaltung der Ca2p-Niveaus wieder (Übergänge vom Ca2p_{1/2}- bzw. Ca2p_{3/2}-Niveau in unbesetzte Ca3d-Zustände). Sie sind daher auch dann zu beobachten, wenn keine Kristallfeldaufspaltung der Ca3d-Zustände vorliegt oder aufgelöst werden kann, wie z.B. in Ca-Metall^{77,78}. Bei den ersten vier gezeigten Ca2p-Kanten (a-d) von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ und $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ sind zusätzlich zwei Vorpeaks bei 347.1eV und 350.7eV zu erkennen, die von einer Kristallfeldaufspaltung der Ca3d-Zustände in einer nahezu oktaedrischen Umgebung herrühren⁷⁹. Sehr ähnliche Ca2p-Kanten werden auch in Ca-Salzen (z.B. CaO, CaF₂) mit kubischer Symmetrie gefunden⁸⁰. Bei den erwähnten vier Verbindungen (a-d) sitzen die Ca-Atome zwischen zwei CuO₂-Ebenen mit gleichem Abstand zu den beiden Ebenen. Dies ist genau die Position des Y^{3+} -Ions in 124, so daß man bei einer Ersetzung des Y^{3+} durch Ca^{2+} in Ca-dotiertem 124 die gleiche Kristallfeldaufspaltung erwarten müßte. Die in Abb.3.7 gezeigten Ca2p-Spektren für die Ca-dotierten 124-Proben (e-g) unterscheiden sich unabhängig von der Dotierung allerdings beträchtlich von jenen der ersten vier Verbindungen (a-d). Im Bereich von 347eV ist kein zusätzliches Maximum zu erkennen und bei Energien um 351eV tritt ein zu den Kurven a-d verschobener Peak auf. Dies zeigt deutlich, daß sich die Kristallfeldaufspaltung der Ca3d-Niveaus in Ca-dotiertem 124 stark von jener in den Kurven a-d unterscheidet und daß folglich der überwiegende Anteil der Ca-Ionen in 124 nicht auf dem Y-Platz sitzt, sondern eine vollständig andere Umgebung besitzen muß. Daraus folgt, daß bei Dotierung von 124 mit Ca nicht Yttrium sondern hauptsächlich Barium durch Ca ersetzt wird.

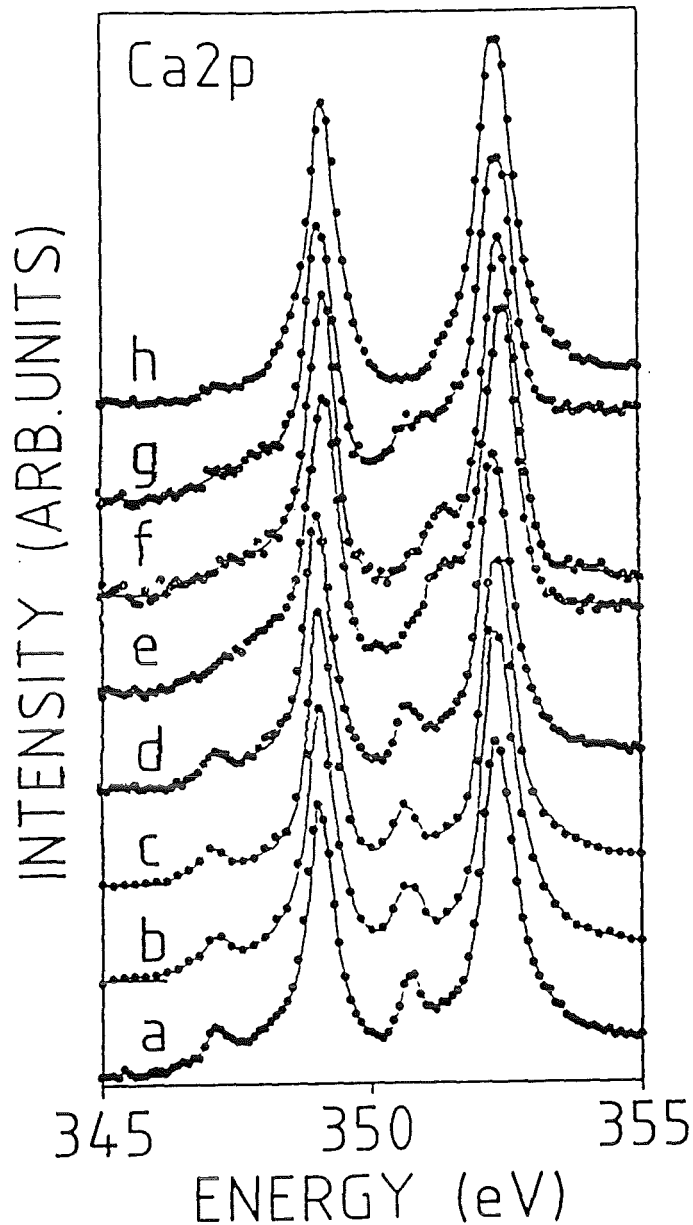


Abb.3.7: Ca2p-Absorptionskanten von (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, (b) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, (c) $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$, (d) $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (e) 2%, (f) 5% und (g) 10% Ca-dotiertem 124 sowie von (h) $\text{Ca}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$.

Als achte Kurve ist in Abb.3.7 die Ca2p-Kante von $\text{Ca}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ zu sehen. In dieser Substanz befinden sich die Ca-Atome in einer Umgebung, die der des Ba in 124 sehr ähnlich ist. Die Symmetrie des Ba-Platzes in 124 ist - verglichen zu dem Ca-Platz in $\text{Ca}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ - allerdings niedriger, weil zwei Sauerstoffatome in der Umgebung fehlen. Versucht man die Ca2p-Kanten von 124 durch eine Überlagerung der Ca2p-Kanten von 2212 und $\text{Ca}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ darzustellen, so erhält man die beste Übereinstimmung mit relativen Gewichten von 0.3 für 2212 und von 0.7 für $\text{Ca}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$, d.h. mindestens 70% des Ca sitzen auf einem Ba-Platz. Wegen der unterschiedlichen Symmetrie der entsprechenden Lagen für Ba in 124 und Ca in $\text{Ca}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ liefert dies nur eine

obere Grenze für die Ersetzung von Y durch Ca in 124, so daß höchstens 30% des Ca eine gleichzeitige Lochdotierung bewirken können. Dies widerspricht nicht der obigen Beobachtung, daß die Dotierung mit Ca keine zusätzlichen Löcher erzeugt. Eine kleine mögliche Abweichung der Sauerstoffkonzentration kann den Effekt einer 30%igen Besetzung des Y-Platzes durch Ca ausgleichen⁵⁹.

Aus den mit EELS durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, daß bei der Dotierung von 124 mit Ca der überwiegende Anteil der Ca^{2+} -Ionen nicht das dreiwertige Yttrium sondern das zweiwertige Barium ersetzt. Dadurch wird die Gesamtkonzentration der Ladungsträger kaum geändert. Dieses Resultat stimmt mit NQR-Messungen^{73,81} an Ca-dotiertem 124 überein, bei denen sich aus der Untersuchung des NQR-Frequenzspektrums der Cu-Atome und einem Vergleich zu Ca-dotiertem 123 eine überwiegende Besetzung des Ba-Platzes durch Ca ergab. Unterstützt werden diese Resulte auch durch Strukturuntersuchungen an der mit Ca dotierten $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ -Phase (247), die eine "Mischung" aus 124 und 123 darstellt, wobei sich Einfach- und Doppelketten (CuO-Ketten) jeweils abwechseln. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, daß Ca auch in 247 bevorzugt den Ba-Platz in der Struktur besetzt⁸². Auch Vergleiche der T_c -Änderung als Funktion der Dotierung mit Ca und Ce in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ und $\text{DyBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ⁸³ ergaben, daß im Fall der Ca-Dotierung in Übereinstimmung mit den hier durchgeführten EELS-Messungen weniger als die Hälfte der Ca-Atome den Y-Platz besetzen und gleichzeitig eine Lochdotierung bewirken. Im Gegensatz dazu wurde aus Röntgenstrukturanalysen von Ca-dotierten 124-Proben^{66,69,84,85}, die mit verschiedenen Einwagen an Y, Ba und Ca hergestellt wurden, geschlossen, daß mindestens $3/4$ des Ca den Y-Platz besetzen. Auch Beugungsmessungen mit Neutronen ergaben eine bevorzugte Besetzung des Y-Platzes in 124 durch Ca⁸⁶. Bei diesen Untersuchungen waren die gemessenen Spektren allerdings nie frei von Fremdphasen, so daß die Ergebnisse mit einem großen Unsicherheitsfaktor behaftet sind.

Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen 123 und 124 bei der Dotierung mit Ca. Im Fall von 123 wird Y^{3+} durch Ca^{2+} ersetzt und die Verbindung dadurch auch mit Löchern dotiert. Dies wurde eindeutig mit Neutronenbeugung an Ca-dotierten 123 Proben nachgewiesen⁷⁵. Auch an den Ca2p-Kanten von Ca-dotiertem 123 ist die perfekte Übereinstimmung mit den Kanten der Verbindungen zu erkennen, bei denen die Ca-Atome, wie Yttrium in 123, auf dem Platz zwischen den CuO_2 -Ebenen liegen (Abb.3.7). Es existiert auch ein Unterschied zwischen 124 und 123 bezüglich der maximalen Ca-Dotierung, mit der noch einphasige Proben hergestellt werden können. 124 ist nur bis zu einem Gehalt von 10% Ca pro Formeleinheit dotierbar⁶⁶, während bei 123 eine maximale

Dotierung von 30% erreicht wurde⁷⁵. Aus XPS-Untersuchungen und Berechnungen der Madelungenergien der verschiedenen Lagen in 123 und 124 ergab sich eine niedrigere Madelungenergie für den Ba-Platz und eine höhere für den Y-Platz in 124 verglichen mit 123⁸⁷. Dieser Unterschied führt möglicherweise dazu, daß in 124 eine Besetzung des Ba-Platzes durch Ca energetisch günstiger als eine Besetzung des Y-Platzes ist, während es in 123 umgekehrt ist. Dies würde u. a. den Unterschied bei der Ca-Dotierung erklären.

Da die hier beschriebenen Untersuchungen an polykristallinen Proben nur Aussagen über die Gesamtkonzentration der Löcher liefern können, kann man nicht ausschließen, daß die Dotierung von 124 mit Ca die Verteilung der Löcher zwischen den CuO_2 -Ebenen und den CuO-Ketten verändert. Dies würde eine effektive Dotierung der Ebenen und damit die beobachtete Änderung von T_c ähnlich wie bei anderen Kupratsupraleitern bewirken. Ein Ladungstransfer könnte durch eine lokale Verzerrung des Gitters beim Einbau des kleineren Ca auf dem Ba-Platz erreicht werden, da dabei die Bindungslängen der Kupferatome in den Ebenen und Ketten zu den apex-Sauerstoffatomen verändert werden ("chemischer Druck"). Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen diesen Bindungslängen und T_c ist bei höheren Drücken zu beobachten, bei denen T_c ebenfalls ansteigt⁸⁸. Diese Bindungslängen wurden z.B. von Cava et al.⁸⁹ als Maß für den Ladungstransfer zwischen Ketten und Ebenen vorgeschlagen. Theoretische Rechnungen zur Ladungsverteilung zwischen Ketten und Ebenen in 124 sagen darüberhinaus eine höhere Lochkonzentration der Ebenen mit steigendem Druck voraus⁹⁰. Außerdem ist die Druckabhängigkeit von T_c bei 124 Proben, die mit Ca dotiert sind, entsprechend kleiner⁹¹. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die T_c -Erhöhung durch Ca-Dotierung und durch Erhöhung des Drucks möglicherweise die gleiche Ursache haben, wobei die Ca-Dotierung durch die lokale Verzerrung des Gitters den durch Druck von außen erzeugten Effekt vorwegnimmt.

Andererseits kann die Ca-Dotierung von 124 die Übergangstemperatur T_c möglicherweise auch beeinflussen, ohne die Ladungsverteilung in 124 zu ändern, indem Ca auf dem Ba-Platz die Differenz der Madelungopotiale für ein Loch am apex-Sauerstoff und ein Loch an einem Ebenensauerstoff verändert. Diese Potentialdifferenz hängt laut einem Modell von Ohta et al.⁹² direkt mit der Stabilität des sogenannten Zhang-Rice-Singletts⁴⁹ zusammen, einer antiparallelen Paarung eines Lochs an einem Ebenensauerstoff mit einem benachbarten Kupferspin. Die Existenz dieses Zhang-Rice-Singletts wird dabei gleichzeitig als wichtige Voraussetzung für das Auftreten der Supraleitung betrachtet. Eine höhere Stabilität bedeutet insbesondere auch eine höhere Übergangstemperatur. Auch die oben erwähnte Änderung der Bindungslängen zwischen apex-Sauerstoffatomen und den Kupferatomen in Ebene und Kette geht mit einer Änderung der Madelungopotiale einher,

was auch die Druckabhängigkeit von T_c in diesem Bild erklärt. Um zwischen den verschiedenen Modellen unterscheiden zu können, wären richtungsabhängige O1s-Absorptionskantenmessungen an dotierten 124-Einkristallen notwendig, da man mit diesen zwischen den Ebenen- und Kettenzuständen unterscheiden kann. Es ist bisher jedoch nicht gelungen, mit Ca dotierte 124-Einkristalle zu züchten.

3.4 Dielektrische Funktion und Plasmonendispersion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Einkristallen

Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschreibt die Antwort eines Festkörpers auf eine äußere elektromagnetische Störung. In Abb.3.8 ist die mittels EELS bestimmte Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$ sowie die durch eine Kramers-Kronig-Analyse gewonnene dielektrische Funktion $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ von 124-Einkristallen für Impulsüberträge \mathbf{q} parallel der \mathbf{a} - (Abb.3.8.a) und der \mathbf{b} -Achse (Abb.3.8.b) in einem Energiebereich von 0-50eV zu sehen. Der Impulsübertrag wurde mit 0.1\AA^{-1} so gewählt, daß er einerseits groß genug ist, um die Anregung von Oberflächenplasmonen zu unterdrücken¹, und andererseits klein gegen die Ausdehnung der Brioullinzone ist, so daß die beobachteten Interbandübergänge noch vertikal sind.

Die Verlustfunktion für beide Impulsrichtungen wird von einem breiten Maximum bei ca. 25eV dominiert, das durch die Anregung einer kollektiven Schwingung aller Valenzelektronen (Valenzbandplasmon) hervorgerufen wird. Dies wurde auch bei anderen Kupratsupraleitern beobachtet⁹³⁻⁹⁶. Ein zweiter ausgeprägter Peak ist bei niedrigeren Energien, 1eV für $\mathbf{q}||\mathbf{a}$ und 1.9eV für $\mathbf{q}||\mathbf{b}$, zu erkennen. Dieser wird von einer kollektiven Schwingung der freien Ladungsträger, dem Ladungsträgerplasmon, verursacht. Zusätzlich dazu sind viele weitere Anregungen in den Verlustfunktionen zu sehen, die durch eine Überlagerung von Interbandübergängen zwischen den verschiedenen Valenzbändern und Rumpfniveaus mit kleinen Bindungsenergien zustande kommen. Das metallische Verhalten von 124 parallel zur \mathbf{a},\mathbf{b} -Ebene läßt sich am Auftreten des Ladungsträgerplasmons in den beiden Verlustfunktionen ablesen, in Übereinstimmung mit Transportmessungen⁹⁷. Für Energien größer als 15eV lassen sich die Verlustfunktionen wie auch die dielektrischen Funktionen für $\mathbf{q}||\mathbf{a}$ und $\mathbf{q}||\mathbf{b}$ fast nicht unterscheiden. Dies ist auch zu erwarten, da die in diesem Bereich liegenden Anregungen hauptsächlich von Übergängen aus Y4p- und Ba5p-Niveaus verursacht werden, die keine Anisotropie zeigen, da die lokale Umgebung der Y- und Ba-Plätze in der \mathbf{a},\mathbf{b} -Ebene isotrop ist (siehe Abb.3.3). Auch im Vergleich zu entsprechenden Spektren von 123-Proben ist in diesem Energiebereich keine Unterscheidung möglich^{95,96}.

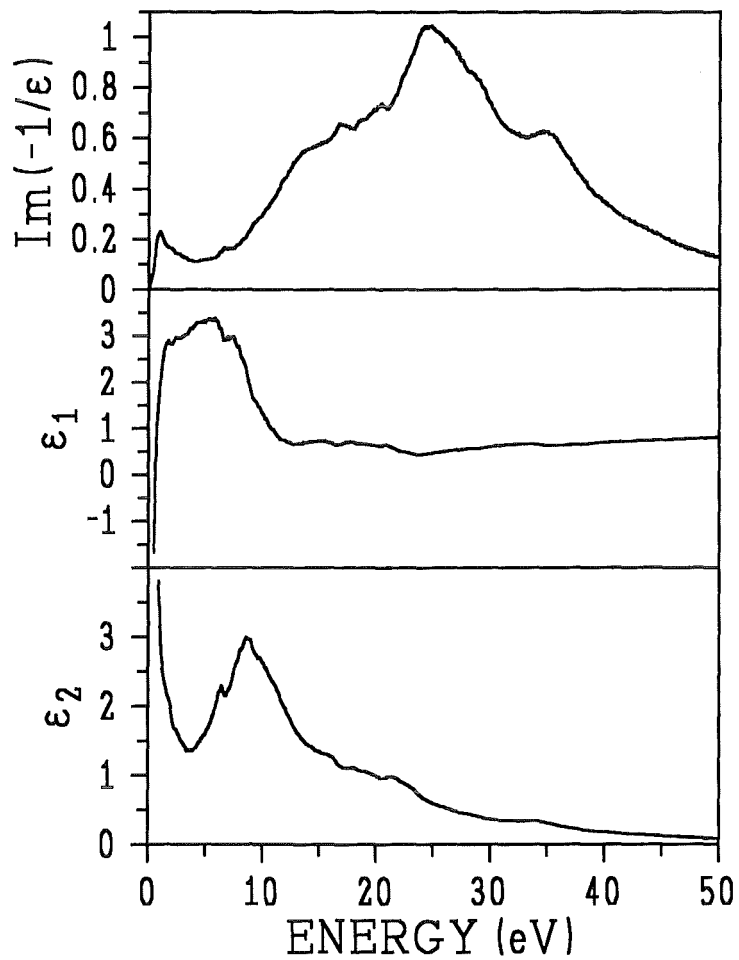


Abb.3.8.a: Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$, Realteil ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ zwischen 0 und 50eV bei einem Impulsübertrag $q=0.1\text{\AA}^{-1}$, $q \parallel a$.

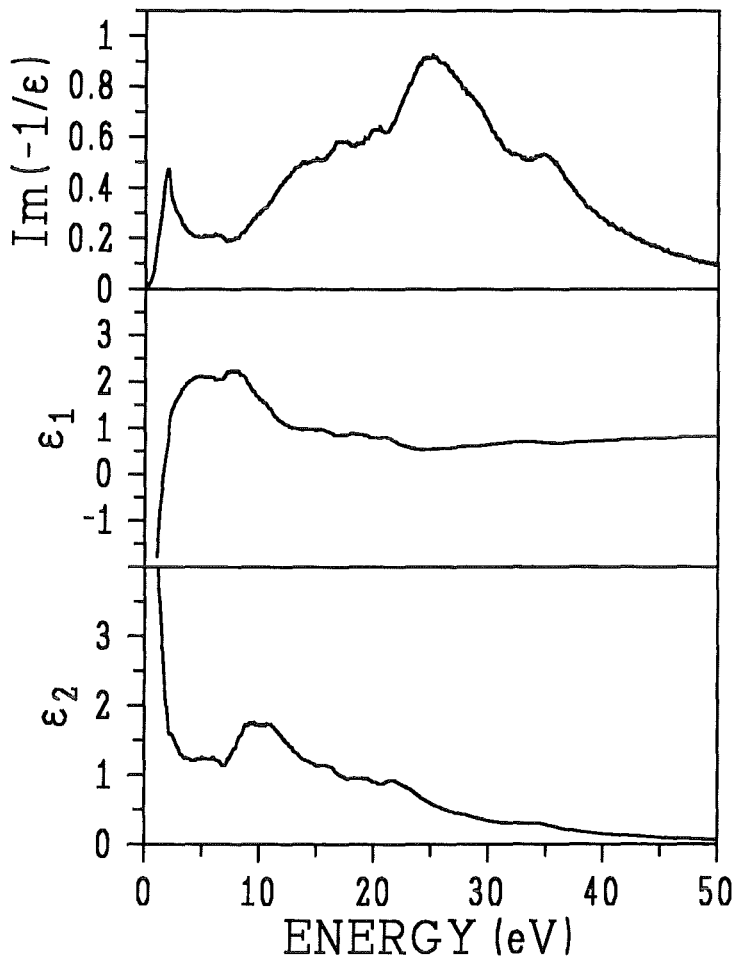


Abb.3.8.b: Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$, Realteil ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ zwischen 0 und 50eV bei einem Impulsübertrag $q=0.1\text{\AA}^{-1}$, $q \parallel \mathbf{b}$.

Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen den beiden Richtungen bei Energien von 5-15eV. Besonders ausgeprägt ist er im Imaginärteil ϵ_2 zu sehen, der für $q \parallel \mathbf{a}$ wesentlich größer ist als für $q \parallel \mathbf{b}$. Diese Beobachtung zeigt deutlich, daß die elektronische Valenzbandstruktur von 124 nicht als einfache Zusammensetzung der Orbitale einer in der \mathbf{a}, \mathbf{b} -Ebene isotropen CuO_2 -Ebene und zusätzlichen in \mathbf{b} -Richtung weisenden CuO -Ketten betrachtet werden kann. Dies müßte zu einer höheren Absorptionswahrscheinlichkeit für $q \parallel \mathbf{b}$ führen. Durch eine numerische Anpassung einer Drude-Lorentz-Funktion an die dielektrische Funktion im niederenergetischen Bereich (0-10eV) lassen sich aus dem Drude-Teil die Plasmafrequenzen sowie die Dämpfung der Plasmaschwingungen in die beiden Richtungen bestimmen. Dabei wurden außer dem Drude-Anteil im Energiebereich von 0-10eV 5 Lorentz-Oszillatoren angepasst, um den Anteil der Interbandübergänge in diesem Bereich zu simulieren. Die Fit-Parameter sind in Tab.3.1 angegeben.

	$\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$	$\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$
Drude-Anteil		
$\hbar\omega_0$	0	0
$\hbar\omega_p$	2.2	3.3
$\hbar\Gamma_p$	0.52	0.48
Lorentz-Anteile		
$\hbar\omega_1$	0.8	0.5
f_1	1.0	1.1
$\hbar\Gamma_1$	2.4	2.4
$\hbar\omega_2$	2.1	1.5
f_2	12.7	5.3
$\hbar\Gamma_2$	3.4	2.3
$\hbar\omega_3$	4.0	2.5
f_3	4.9	2.1
$\hbar\Gamma_3$	2.1	3.1
$\hbar\omega_4$	6.3	3.8
f_4	18.4	5.8
$\hbar\Gamma_4$	2.3	2.9
$\hbar\omega_5$	8.4	5.8
f_5	41.9	15.2
$\hbar\Gamma_5$	2.7	3.5

Tab.3.1: Drude-Lorentz-Fitparameter für die dielektrische Funktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ zwischen 0 und 10eV. ($\epsilon(\omega) = 1 + \sum_j f_j (1 / \omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j)$), siehe auch Kap.2.1.4).

Für 124 ergeben sich Plasmafrequenzen, $\hbar\omega_p$, von 2.2eV für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und 3.3eV für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$. Für die Dämpfungen $\hbar\Gamma_p$ in die entsprechenden Richtungen ergeben sich fast isotrope Werte von 0.52eV und 0.48eV. Subtrahiert man diesen Drudeanteil vom Realteil der dielektrischen Funktion, so erhält man die durch Interbandübergänge hervorgerufene Hintergrunddielektrizitätskonstante ϵ_∞ im Bereich des Ladungsträgerplasmons. Es ergibt

sich für 124 ein ϵ_∞ von 5.5 für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und 3.5 für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$. Auch hier zeigt sich eine deutlich höhere Anregungswahrscheinlichkeit für Interbandübergänge bei niedrigen Energien für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$. Zusammen mit dem Hall-Koeffizienten R_H , der durch $R_H = 1/ne$ gegeben ist, läßt sich aus der Plasmafrequenz ($\omega_p^2 = 4\pi ne^2 / m^*$) auch die effektive Masse m^* der Ladungsträger bestimmen. Der Hall-Koeffizient ist aufgrund der Eindimensionalität der CuO-Ketten in der \mathbf{a}, \mathbf{b} -Ebene isotrop. Mit den veröffentlichten Resultaten für den Hall-Koeffizienten zwischen $R_H = 0.27 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{C}^{98}$ und $R_H = 0.46 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{C}^{99}$ ergibt sich eine mittlere effektive Masse (m^*/m_0) für die Löcher in der CuO_2 -Ebene von 1.9-3.2. Dabei wurde die Verteilung der Ladungsträger zwischen Ketten und Ebenen aus EELS- und XAS-Messungen¹⁰⁰ berücksichtigt. Ähnliche Werte für die effektive Masse der Löcher in den CuO_2 -Ebenen ergaben sich auch aus winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Einkristallen¹⁰¹.

In Abb.3.9 ist ein Vergleich der optischen Leitfähigkeiten $\sigma = (\omega/4\pi)\epsilon_2$ von 124 für Impulsüberträge $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ in einem Energiebereich von 0-5eV gezeigt.

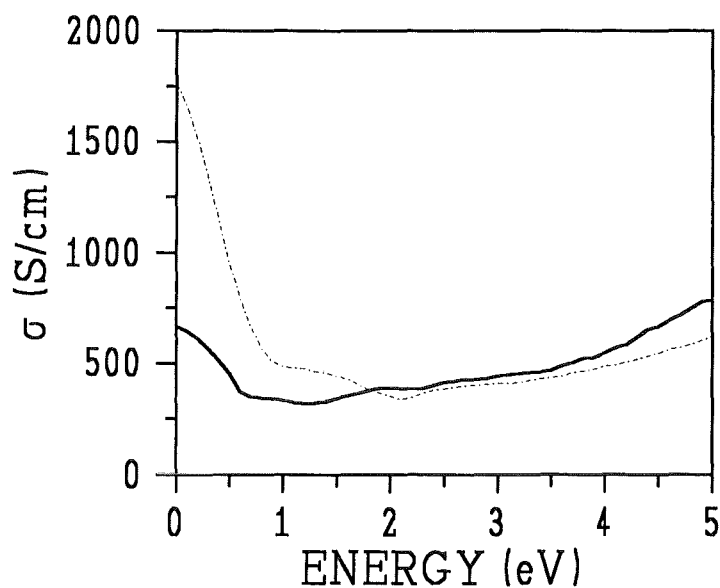


Abb.3.9: Optische Leitfähigkeit $\sigma = (\omega/4\pi)\epsilon_2$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ für einen kleinen Impulsübertrag $q = 0.1 \text{\AA}^{-1}$ parallel zur \mathbf{a} - (durchgezogene Linie) und \mathbf{b} -Achse (gestrichelte Linie).

Auch hier ist wieder die deutliche Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften von 124 in der \mathbf{a}, \mathbf{b} -Ebene zu sehen. Für die Gleichstromleitfähigkeit $\sigma(0)$ ergeben sich Werte von

670S/cm in a-Richtung und 1760S/cm in b-Richtung. In der optischen Leitfähigkeit in b-Richtung tritt bei ca. 1.5eV ein breites Maximum auf, welches in a-Richtung kaum oder gar nicht zu sehen ist. Bei 1.8eV schneiden sich die beiden Kurven. Dies bedeutet, daß bei Energien größer als 1.8eV die Absorption in a-Richtung größer ist als in b-Richtung. Dies konnte auch schon bei den Imaginärteilen der dielektrischen Funktion in Abb.3.8 beobachtet werden.

Die Ergebnisse der dielektrischen Funktion von 124 bei kleinen Impulsüberträgen lassen sich direkt mit optischen Messungen, die in Energiebereichen von 0-6eV an 124 und anderen Kupratsupraleitern durchgeführt wurden, vergleichen. Darüberhinaus konnte hier die dielektrische Funktion von 124 in einem wesentlich größeren Energiebereich (wie auch schon bei EELS Untersuchungen an anderen Kupratsupraleitern⁹⁴⁻⁹⁶) bestimmt werden. Die gefundene Anisotropie der Plasmafrequenz in 124 von ungefähr 1.5 ist in fast perfekter Übereinstimmung mit Reflexionsmessungen^{99,97}, Ellipsometrie-Untersuchungen¹⁰² und mit LDA-Bandstrukturrechnungen¹⁰³. Dies trifft auch für die Anisotropie (Faktor 2.6) in der Gleichstromleitfähigkeit zu, wobei diese auch in Messungen der elektrischen Leitfähigkeit gefunden wurde⁹⁷. Die Absolutwerte dieser Größen (Plasmafrequenz, Leitfähigkeit) unterscheiden sich geringfügig zwischen den einzelnen Untersuchungen. Da die Ergebnisse aus den verschiedenen Experimenten durch unterschiedliche Auswerteverfahren (z.B. Drude-Lorentz-Fits mit einer unterschiedlichen Anzahl von Parametern) gewonnen wurden, ist eine exakte Übereinstimmung der Ergebnisse nicht zu erwarten. Die leichte Diskrepanz in den Absolutwerten einiger Größen hat auf die wesentlichen Aussagen und Eigenschaften keinen Einfluß. Vergleicht man die Ergebnisse an 124 mit Messungen an der Schwesterverbindung 123¹⁰⁴⁻¹⁰⁶, so ergibt sich für diese beiden Verbindungen die gleiche Anisotropie in den Plasmafrequenzen (Faktor 1.5-1.7). Dies kann in Übereinstimmung mit Rumpfniveaumessungen mittels EELS und XAS¹⁰⁰ durch eine gleiche Verteilung der Ladungsträger zwischen der (den) CuO-Kette(n) und der CuO₂-Ebene in den zwei Verbindungen erklärt werden. Es gibt jedoch beträchtliche Unterschiede zwischen den Verhältnissen der Gleichstromleitfähigkeiten. von 124 und 123 (124: 2.6, 123: 1.6¹⁰⁴). Daraus läßt sich eine wesentlich höhere Leitfähigkeit für die Doppelkette in 124 verglichen mit der Einfachkette in 123 ableiten. Optische Experimente bestätigen diesen Sachverhalt. Bei diesen Experimenten wurden eine wesentlich höhere Streurate für die Ladungsträger in der Einfachkette und damit eine geringere Leitfähigkeit für 123 in b-Richtung gefunden¹⁰⁷. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Ladungsträger in der Doppelkette doppelt so viel "Platz" haben und somit weniger gestreut werden. Außerdem existieren unerwartete Unterschiede zwischen 123 und 124 bei höheren Energien. Nur 124 zeigt - verglichen mit optischen Untersuchungen an unverzwilligten 123-Einkristallen - ein

Maximum in σ bei ca. 1.5eV für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$. Auch der nachfolgende Schnittpunkt der optischen Leitfähigkeiten für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ mit höheren Werten für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ zu steigenden Energien tritt nur bei 124 auf. Auch in Reflexionsmessungen⁹⁷ und ellipsometrischen Untersuchungen¹⁰² an 124 wurde dieses Verhalten bestätigt. Darüberhinaus liefern Bandstrukturechnungen für 124¹⁰² ein starkes Maximum in ϵ_2 bei ca. 1.5eV für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$, welches für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ um mehr als einen Faktor 2 reduziert ist, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Der Grund dafür liegt in der Änderung der Bindungsenergie der höchsten vollbesetzten Kettenbänder von ca. 0.1eV in 123 zu 1eV in 124¹⁰².

Die Ergebnisse für Impulsüberträge in \mathbf{a} -Richtung liefern Aussagen über die CuO_2 -Ebenen und können damit auch mit Ergebnissen an anderen Kupratsupraleitern verglichen werden. So ergaben sich in EELS- und optischen Experimenten ähnliche Werte für die Hintergrunddielektrizitätskonstante ϵ_∞ in den Ebenen mit Werten zwischen 4.5 und 5.5 für viele Kupratverbindungen, wie 123^{95,106}, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ^{93,94,108}, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ¹⁰⁸, $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_{4-\delta}$ ¹⁰⁹. Auch die Werte für die Plasmafrequenz unterscheiden sich nur wenig in den verschiedenen Verbindungen. Dies zeigt einmal mehr, daß die wesentlichen elektronischen Eigenschaften der Kupratverbindungen durch die gemeinsamen CuO_2 -Ebenen bestimmt werden.

EELS bietet im Gegensatz zu optischen Experimenten die Möglichkeit, den Impulsübertrag \mathbf{q} bei den Messungen in weiten Grenzen zu variieren. Auf diese Art können weitere wichtige Größen wie z.B. die Dispersion der Ladungsträgerplasmonen bestimmt werden. In Abb.3.10 ist das Ladungsträgerplasmon, wie es in der Verlustfunktion von 124 beobachtet werden kann, als Funktion der Impulsüberträge \mathbf{q} parallel zur \mathbf{a} - (Abb.3.10.a) und zur \mathbf{b} -Achse (Abb.3.10.b) zu sehen. Die hier gezeigten Messungen der Plasmonendispersion in der \mathbf{a},\mathbf{b} -Ebene sind die ersten in den Y-Ba-Cu-O Supraleitern, da bisher noch keine entsprechenden Untersuchungen an unverzwilligten 123-Einkristallen durchgeführt wurden.

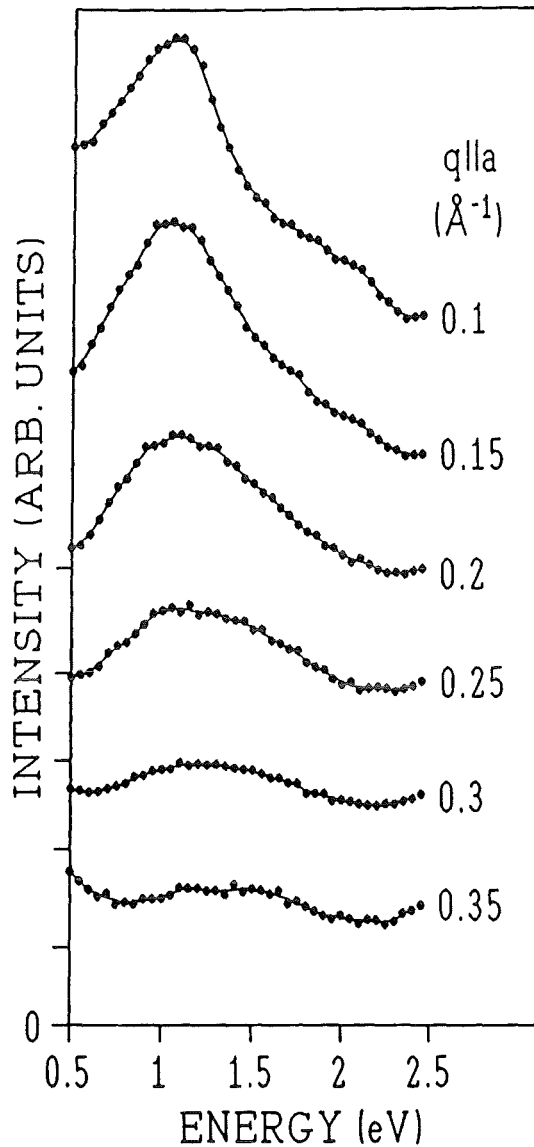


Abb.3.10.a: Das Ladungsträgerplasmon in der Verlustfunktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ als Funktion des Impulsübertrages $q_{||a}$. Die durchgezogene Linie stellt eine Glättung der Meßwerte (Punkte) dar.

Das Plasmon für $q_{||a}$ (Abb.3.10.a) zeigt eine eindeutige Dispersion zu höheren Energien mit wachsendem Impulsübertrag. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb.3.11 die energetische Lage des Plasmons, die aus dem Maximum der Kurven in Abb.3.10.a bestimmt wurde, als Funktion des Quadrat des Impulsübertrages dargestellt. Die gezeigten Fehler ergeben sich aus der Unsicherheit in der Bestimmung des Maximums. Zusätzlich zur Dispersion ist in Abb.3.10.a deutlich zu sehen, daß das Plasmon sich aufgrund von Dämpfungseffekten mit zunehmendem Impulsübertrag stark verbreitert und in seiner Intensität abnimmt, bis es schließlich bei $q=0.4\text{\AA}^{-1}$ verschwunden ist. Die Dämpfung wird

durch einen möglichen Zerfall des Plasmons durch Anregung von Interbandübergängen (Teilchen-Loch-Anregungen) verursacht¹.

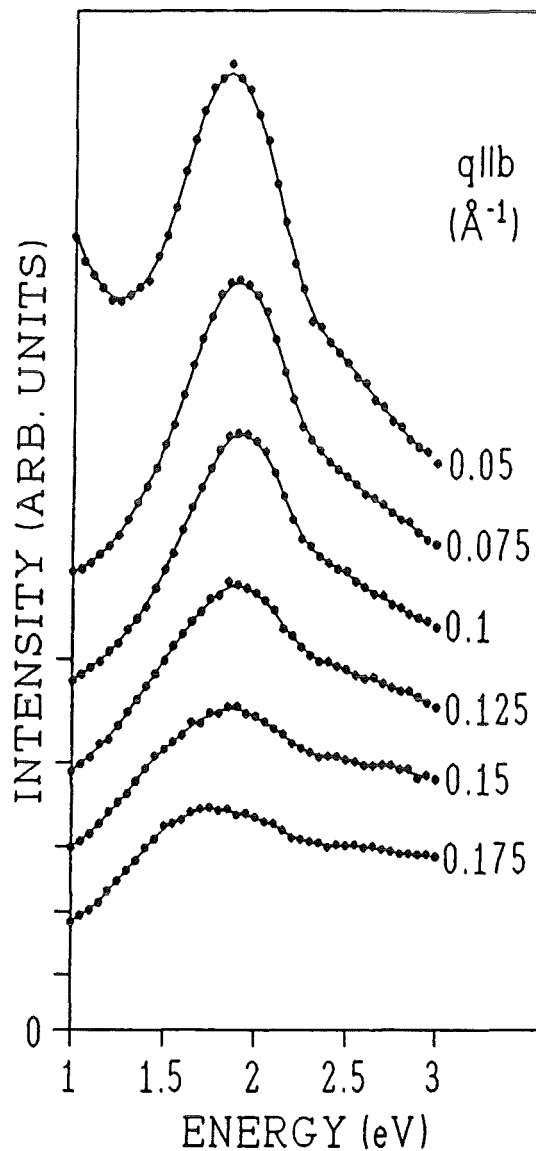


Abb. 3.10.b: Das Ladungsträgerplasmon in der Verlustfunktion von $YBa_2Cu_4O_8$ als Funktion des Impulsübertrages $q||b$. Die durchgezogene Linie stellt eine Glättung der Meßwerte (Punkte) dar.

Für Impulsüberträge $q||b$ ist es wesentlich schwieriger, die energetische Lage des Plasmons bei höheren Impulsüberträgen ($q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) festzustellen. Dies liegt daran daß, in diesem Energiebereich ein zusätzlicher Interbandübergang bei 1.7eV in der Verlustfunktion auftritt. Mit zunehmendem Impulsübertrag, d.h. zunehmender Dämpfung des Plasmons,

dominiert der Peak bei 1.7eV das Spektrum zunehmend, da dieser Interbandübergang keine beobachtbare Intensitätsabnahme und keine Dispersion mit wachsendem q zeigt. Er ist bis zu hohen Impulsüberträgen ($q=0.5\text{\AA}^{-1}$) unverändert zu sehen. In Abb.3.12 ist die Verlustfunktion von 124 in diesem Energiebereich für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ bei $q=0.5\text{\AA}^{-1}$ dargestellt, wobei nur noch das Interbandplasmon bei 1.7eV zu sehen ist. Die starke \mathbf{a}, \mathbf{b} -Anisotropie in diesem Energiebereich ist auch schon im Zusammenhang mit der optischen Leitfähigkeit (Abb.3.9), die für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ ein Maximum bei 1.5eV zeigt, diskutiert worden. Zusätzlich wurde bei diesen Energien auch in Ellipsometrie-Untersuchungen an 124 eine starke Anisotropie in ϵ_2 gefunden und aus LDA-Rechnungen vorhergesagt¹⁰². Der Interbandübergang nahe dem Plasmon für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ führt dazu, daß das Plasmon nur bis zu einem Impulsübertrag von $q=0.175\text{\AA}^{-1}$ beobachtet werden kann.

Um die energetische Lage des Ladungsträgerplasmons für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ bestimmen zu können, sind die gemessenen Kurven mit zwei Gaussfunktionen gefittet worden. Die erste beschreibt das Interbandplasmon und wurde in ihrer Energie bei 1.7eV festgehalten, die zweite simuliert das Ladungsträgerplasmon. Das Ergebnis dieser Anpassung, die energetische Lage des Plasmons für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$, ist in Abb.3.11 als Funktion des Quadrats des Impulsübertrages zu sehen. Die Fehlerbalken ergeben sich dabei aus der Fitprozedur.

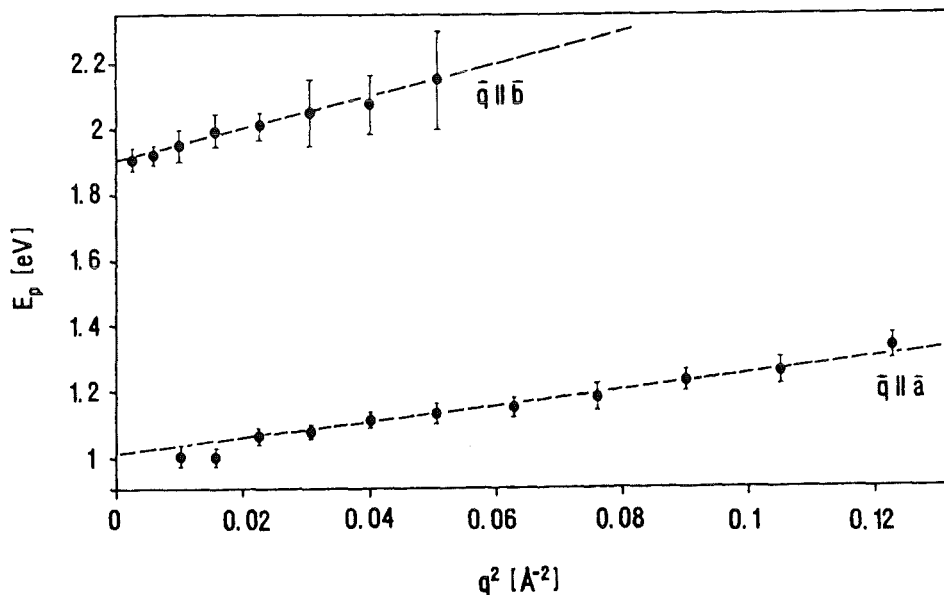


Abb.3.11: Plasmonenenergie E_p des Ladungsträgerplasmons von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ als Funktion von q^2 für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$. Zusätzlich sind gefittete Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte gezeigt.

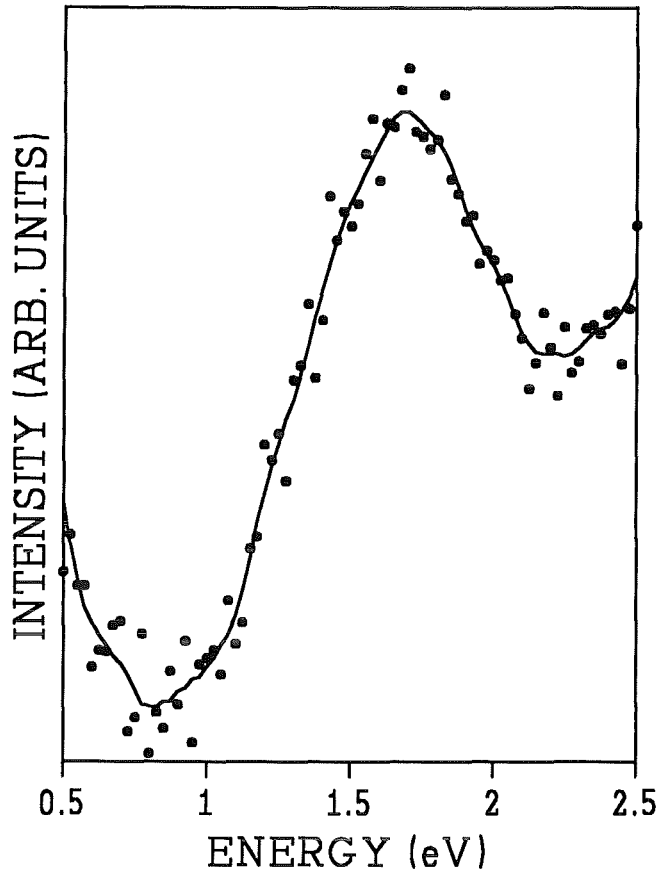


Abb.3.12: Verlustfunktion von $YBa_2Cu_4O_8$ für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$, $q=0.5\text{\AA}^{-1}$.

In Abb.3.11 ist deutlich zu erkennen, daß die Dispersion des Plasmons sowohl für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ als auch für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$ linear zu q^2 ist. Fittet man eine Gerade durch die Meßpunkte, erhält man für die energetische Lage des Plasmons E_p folgende Zusammenhänge: $E_p = 1\text{eV} + 2.3\text{eV}\text{\AA}^2 q^2$ für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und $E_p = 1.9\text{eV} + 4.8\text{eV}\text{\AA}^2 q^2$ für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$. Die sich daraus ergebende Position des Plasmons bei $q=0\text{\AA}^{-1}$ ist die sogenannte abgeschirmte Plasmonenenergie $E_p^2(0) = (\hbar^2 4\pi n e^2) / (m^* \epsilon_\infty)$. Sie kommt durch die Verschiebung des Plasmons in der Verlustfunktion aufgrund der Hintergrunddielektrizitätskonstante ϵ_∞ zu kleineren Energien zustande. Die Werte für $E_p(0)$ stimmen sehr gut mit den aus den Drude-Lorentz-Fits der dielektrischen Funktion (siehe oben) erhaltenen nicht-abgeschirmten Plasmonenenergien $\hbar\omega_p$ und den Hintergrunddielektrizitätskonstanten ϵ_∞ überein, d.h die verschiedenen Auswertemethoden liefern konsistente Ergebnisse. In der Näherung der RPA läßt sich die Dispersion des Plasmons als Funktion der Fermigeschwindigkeit v_F darstellen: $E_p(\mathbf{q}) = E_p(0) + (\hbar^2/m)\alpha q^2$, mit $\alpha = (3mv_F^2)/(10E_p(0))$. Daraus ergeben sich Werte für die

mittlere Fermigeschwindigkeit in 124 von $\langle v_F^2 \rangle^{1/2} = 4.4 \times 10^5 \text{ m/s}$ für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ und $\langle v_F^2 \rangle^{1/2} = 8.8 \times 10^5 \text{ m/s}$ für $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$. Diese Anisotropie in der mittleren Fermigeschwindigkeit rührt von den Ladungsträgern in den eindimensionalen CuO-Ketten her, die sich nur in eine Richtung bewegen können. Betrachtet man die Absolutwerte von v_F , so muß man beachten, daß eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Plasmonendispersion beeinflusst¹, und somit diese Werte im Fall der Kupratsupraleiter nur eine erste Näherung darstellen.

Auch für andere p-dotierte Kupratsupraleiter, und zwar $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ^{94,108,110} und $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ¹⁰⁸, sind schon abgeschirmte Plasmonenenergien und Plasmonendispersionen für die Ladungsträger in den CuO_2 -Ebenen aus EELS und optischen Messungen bestimmt worden. Diese stimmen sehr gut mit den hier gewonnenen Ergebnissen ($E_p(0) = 1 \text{ eV}$ und $\alpha = 7.6 \text{ eV}\text{\AA}^2$) überein. Dies verdeutlicht, daß die elektronischen Eigenschaften nahe der Fermienergie in den Kupratsupraleitern durch die allen diesen Verbindungen gemeinsamen CuO_2 -Ebenen bestimmt werden.

Auch in LDA-Rechnungen¹⁰³ ergeben sich starke anisotrope mittlere Fermigeschwindigkeiten in der \mathbf{a}, \mathbf{b} -Ebene, die allerdings etwas kleiner sind (Faktor 0.7) als hier experimentell bestimmt. Trotz der Abweichung in den Absolutwerten ist es erstaunlich, wie gut die hier gewonnenen dielektrischen Eigenschaften von 124 mit LDA-Rechnungen beschrieben werden können, obwohl diese Rechnungen jede Art von Korrelationseffekten, die für das Verständnis der Elektronenstruktur der Kupratsupraleiter nahe der Fermienergie wichtig sind, vernachlässigen. Für $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ist eine solche Übereinstimmung mit LDA-Rechnungen ebenfalls schon festgestellt worden¹¹⁰. Dies zeigt, daß bei hohen Anregungsenergien ($> 1 \text{ eV}$) und ausreichend hohen Dotierungen die Korrelationseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Andererseits wurde gezeigt, daß Reflexionsmessungen an Kupratsupraleitern nicht mit Hilfe eines einfachen Drude-Modells mit den Parametern aus Bandstrukturechnungen verstanden werden können, sondern eine zusätzliche Anregung im mittleren Infrarotbereich zu Hilfe genommen werden muß, um die Ergebnisse beschreiben zu können¹¹¹⁻¹¹³. Darüberhinaus lieferten Berechnungen der dielektrischen Eigenschaften von CuO_2 -Ebenen auf der Grundlage eines Hubbard-Hamiltonoperators¹¹⁴⁻¹¹⁶ ein Drude-ähnliches Plasmon, dessen Frequenz proportional zur Wurzel der Ladungsträgerkonzentration ist. Außerdem ergab sich in Übereinstimmung zu Reflexionsmessungen eine zusätzliche Struktur im mittleren Infrarotbereich, die einem Übergang in angeregte Zustände der Löcher im korrelierten System entspricht. Die Auswirkungen der starken Korrelationen können also fast ausschließlich bei kleinen Energien ($< 1 \text{ eV}$) beobachtet werden. Dies bedeutet im Fall der hier gezeigten Untersuchungen mit EELS, daß die

Plasmonen bei 1eV und 1.9eV sowohl Anregungen freier Schwingungen der Ladungsträger als auch Übergänge im mittleren Infrarotbereich beinhalten. Die Beobachtung der Übergänge im mittleren Infrarotbereich alleine ist mit der verwendeten Energieauflösung nicht möglich. Die Summe dieser Anregungen kann - wie hier gezeigt - nicht von einem Drude-Plasmon unterschieden werden, wie es durch Bandstrukturrechnungen unter Vernachlässigung der Korrelationen vorhergesagt wird. Um Resultate zu gewinnen, die Aussagen über die verschiedenen Modelle zulassen, müssen Experimente mit höheren Auflösungen und bei kleineren Dotierungen durchgeführt werden.

4. Fullerene

4.1 Einleitung: Struktur und physikalische Eigenschaften

Geschlossene Moleküle aus Kohlenstoffatomen (C_{60} , C_{70} usw.), eine Art dritte Modifikation des Kohlenstoffs, werden Fullerene genannt. Diese Moleküle wurden bereits 1985 entdeckt¹¹⁷. Aber erst nach der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung größerer Mengen an Fullerenen¹¹⁸ stand genügend Material für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung. Auch in der Festkörperphysik entstand, besonders nach der Entdeckung der Supraleitung in Alkalimetall-dotiertem C_{60} mit Übergangstemperaturen von bis zu 33K¹¹⁹ (für $Rb_1Cs_2C_{60}$), ein neuer Schwerpunkt in der Erforschung der Eigenschaften dieser faszinierenden Moleküle. In dieser Arbeit wurde in diesem Zusammenhang die elektronische Struktur von undotierten und dotierten Filmen aus C_{60} mit Photoemissionspektroskopie (PES) untersucht.

C_{60} ist das Molekül mit der höchsten Symmetrie innerhalb der Gruppe der Fullerene. Es besitzt die Symmetrie eines Ikosaeders (I_h). Die Oberfläche besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken, an deren Ecken die Kohlenstoffatome sitzen. Die Struktur gleicht somit der eines normalen Fußballs (Abb.4.1).

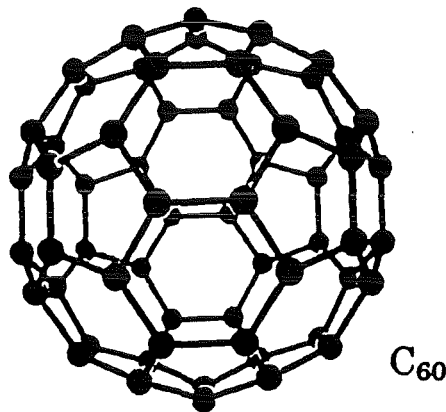


Abb.4.1: Struktur eines C_{60} -Moleküls.

Kondensieren C_{60} -Moleküle zu einem Festkörper, so bilden sie eine dichteste Kugelpackung mit fcc-Symmetrie¹²⁰, mit einer Gitterkonstante ($T=300K$) von 14.16Å. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander ist dabei relativ schwach. Dies führt u.a.

dazu, daß die Moleküle im Festkörper bei Raumtemperatur frei rotieren können¹²¹. Diese freie Rotation wird unterhalb 250K teilweise und unterhalb 90K vollständig eingefroren¹²². Ähnlich wie in Graphit liegen die Kohlenstoffatome in C_{60} im wesentlichen in einer sp^2 -Hybridisierung vor, so daß jedes Atom mit seinen 3 Nachbarn je eine starke σ -Bindung in der Moleküloberfläche bildet. Die p_z -Orbitale, die senkrecht auf diese Oberfläche stehen, bilden die sogenannten π -Bindungen. Der Überlapp dieser Orbitale führt zu auf dem Molekül delokalisierten Molekülorbitalen. Die wesentlichen elektronischen Eigenschaften von C_{60} werden durch diese Orbitale bestimmt. Aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls weisen die Molekülorbitale einen hohen Entartungsgrad auf. Die berechnete elektronische Struktur von C_{60} ist in Abb.4.2 dargestellt. Im Festkörper führt der relativ kleine Überlapp der Orbitale benachbarter Moleküle zur Ausbildung von schmalen Bändern mit einer Bandbreite von ca. 0.5eV^{123,124}. Da das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) vollbesetzt ist, ist ein Festkörper aus C_{60} ein Halbleiter.

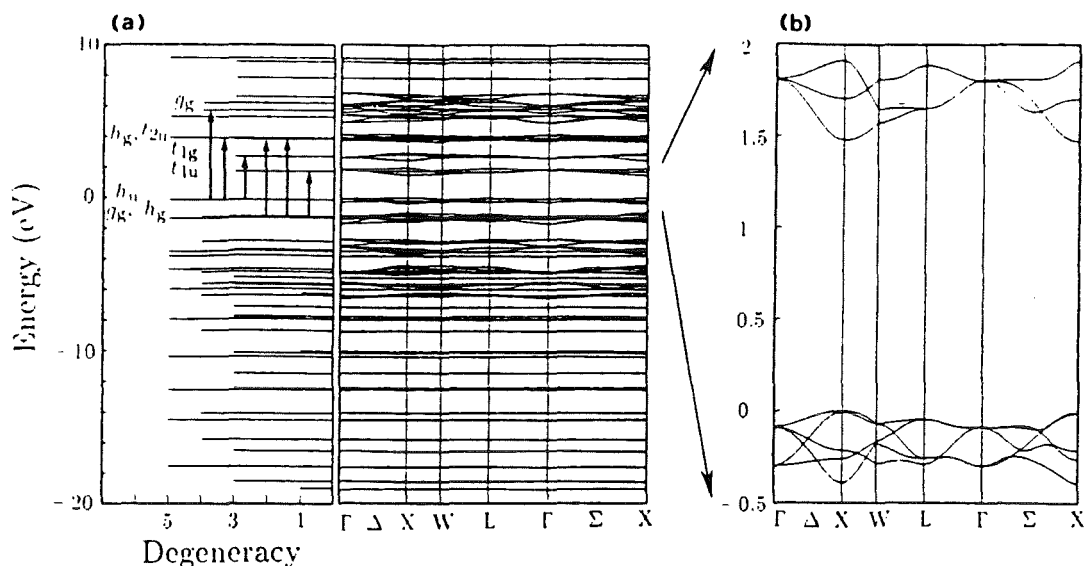


Abb.4.2: Theoretische Elektronenstruktur von C_{60} im Molekül und im Festkörper (a)¹²³. Das höchste besetzte Orbital (HOMO) besitzt h_u -Symmetrie und ist vollgefüllt, während das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) t_{1u} -Symmetrie besitzt. In Teil (b) sind vergrößert das Valenzband (HOMO) und das Leitungsband (LUMO) im Festkörper gezeigt.

Für die Bandlücke von undotiertem C_{60} wurden mit verschiedenen Methoden sehr unterschiedliche Werte gemessen. Aus EELS-Experimenten in Reflexion und optischer Absorption ergab sich ein Wert von ca. 1.5eV^{125,126}. Kombinierte Messungen mit PES und inverser PES ergaben im Gegensatz dazu einen wesentlich größeren Wert von ca. 2.3eV¹²⁷. Die Ursache dafür liegt in der im Vergleich zur Breite der Leitungsbänder großen

Coulombabstoßung U zweier Ladungsträger auf einem C_{60} -Molekül. Für ein einzelnes Molekül lieferten Rechnungen einen Wert von $U=3eV$ ¹²⁷. Im Festkörper ergab sich aus einem Vergleich zwischen der Feinstruktur der C_{KV} -Auger-Linie und des mit sich selbst gefalteten PES-Valenzbandspektrums ein mittlerer Wert von $U=1.6eV$ ¹²⁷. Der kleinere Wert im Festkörper kommt aufgrund der Abschirmung der Coulombwechselwirkung durch die Polarisation der Nachbarmoleküle zustande. Der Wert von $U=1.6eV$ ist aber immer noch größer als die Bandbreite von ca. $0.5eV$. Dies bedeutet, daß C_{60} möglicherweise zu den korrelierten Systemen gezählt werden muß.

Ähnlich wie Graphit¹²⁸ läßt sich auch C_{60} mit verschiedenen Elementen dotieren. Bei den hier untersuchten Dotierungen mit Rb und K existieren bei Raumtemperatur drei gemeinsame stabile Phasen: A_3C_{60} , A_4C_{60} und A_6C_{60} ($A=Rb, K$)^{129,130}. Für Rb- C_{60} wurde darüberhinaus noch eine Rb_1C_{60} -Phase mit NaCl-Struktur beobachtet, während K_1C_{60} erst oberhalb von 425K auftritt^{131,132}. A_3C_{60} hat ebenso wie undotiertes C_{60} fcc-Struktur, wobei die Oktaeder- und die beiden Tetraederlücken im fcc-Gitter mit den Metallatomen gefüllt werden. A_4C_{60} besitzt eine tetragonale bct-Struktur und A_6C_{60} eine kubische bcc-Struktur. Die Tetraederlücken im Kristall sind jeweils mit den Dotierungsatomen gefüllt (siehe Abb.4.3).

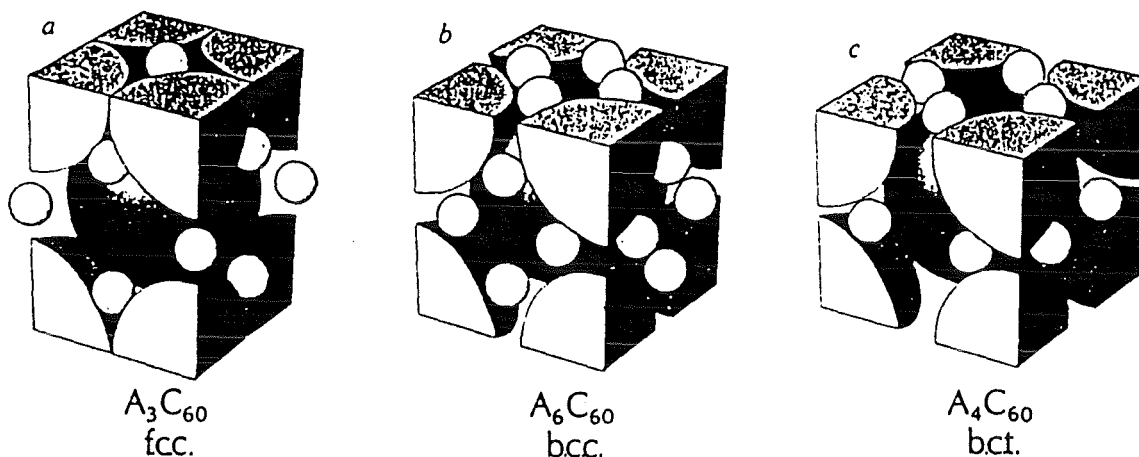


Abb. 4.3: Kristallstruktur der Phasen A_3C_{60} , A_6C_{60} und A_4C_{60} ($A=K, Rb$)¹²⁹.

Bei der Dotierung werden die jeweiligen 4s- (K) bzw. 5s-Elektronen (Rb) der Alkalimetallatome auf das C_{60} übertragen¹³³, d.h. das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) des C_{60} wird mit Elektronen gefüllt. Da das ursprüngliche LUMO dreifach entartet ist, führt die Dotierung mit drei Atomen (A_3C_{60}) zu drei halbgefüllten Bändern, d.h. zu einem

metallischen Verhalten¹³⁴. Darüberhinaus ist für diese Phase sogar Supraleitung mit sehr hohen Übergangstemperaturen von 19K für K_3C_{60} ¹³⁵ und 28K für Rb_3C_{60} ¹³⁶ beobachtet worden. Dotiert man C_{60} mit jeweils 6 Elektronen (A_6C_{60}) pro C_{60} , erhält man wieder vollgefüllte Bänder und eine Energielücke von ca. 0.5eV¹³⁷. Interessanterweise wurde vorgeschlagen, daß A_3C_{60} aufgrund der relativ großen Korrelationsenergie ein Mott-Hubbard-Isolator sein müsse und daß die Supraleitung in nichtstoichiometrischen $A_{3\pm\delta}C_{60}$ Verbindungen auftrete¹²⁷. In den folgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der elektronischen Struktur von undotiertem und dotiertem C_{60} mit PES vorgestellt.

4.2 Elektronenstruktur von undotiertem C_{60}

Die besetzte elektronische Struktur der Valenzbänder von undotiertem C_{60} wurde mittels PES in einem Bindungsenergiebereich von 0-12eV bei drei unterschiedlichen Temperaturen (9K, 160K, 300K) untersucht (Abb.4.4). Die Photonenenergie betrug dabei 21.22eV (HeI). Die Messungen wurden an dünnen polykristallinen Filmen (ca. 100Å) mit einer Energieauflösung von 25meV durchgeführt. Diese sehr dünnen Filme wurden gewählt, um eine Aufladung der Probe durch den Photoemissionsprozeß zu vermeiden. Dies wurde durch Variation der Lampenintensität und durch temperaturabhängige Messungen überprüft. Andererseits war dabei noch sichergestellt, daß die Filme dick genug waren, um kein zusätzliches Signal der Unterlage zu bekommen. In Abb.4.4 sind die gemessenen Spektren sowie eine im Rahmen der LDA (local density approximation) berechnete theoretische Zustandsdichte für "uni-directional" orientiertes C_{60} zu sehen^{138,139}. "Uni-directional" bedeutet hierbei eine einheitliche Ausrichtung aller C_{60} -Moleküle im Kristall. Das theoretische Spektrum in Abb.4.4 ist zusätzlich mit einer Lorentzfunktion mit einer Halbwertsbreite von 50meV gefaltet und wurde in seiner Lage so verschoben, daß der Fußpunkt des HOMO mit jenem der experimentellen Spektren übereinstimmt.

Die in den PES-Spektren deutlich zu erkennenden Maxima werden von den aus den einzelnen Molekülorbitalen gebildeten schmalen Bändern verursacht. So resultiert u.a. der Peak bei 2.3eV aus den h_{1u} -Orbitalen (HOMO), derjenige bei 3.7eV aus den h_g und g_g -Orbitalen (HOMO-1) und der Peak bei 5.8eV aus den t_{2u} und g_u -Orbitalen (HOMO-2). Weiterhin sind zwei sehr scharfe Maxima bei 5.3 und 7.1eV Bindungsenergie zu erkennen, die aufgrund ihrer sehr kleinen Breite und einem Vergleich zu berechneten Bandstrukturen^{138,140} σ -artigen Bändern zugeordnet werden können. Bemerkenswert ist die bis auf die Feinstruktur sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Spektren mit der

theoretischen Zustandsdichte, insbesondere bei kleineren Bindungsenergien. Die bei höheren Energien zu erkennenden Unterschiede sind auf eine Unterschätzung des σ - σ^* -Gaps in den Rechnungen und somit auf zu kleine Bindungsenergien der σ -Zustände zurückzuführen¹³⁸.

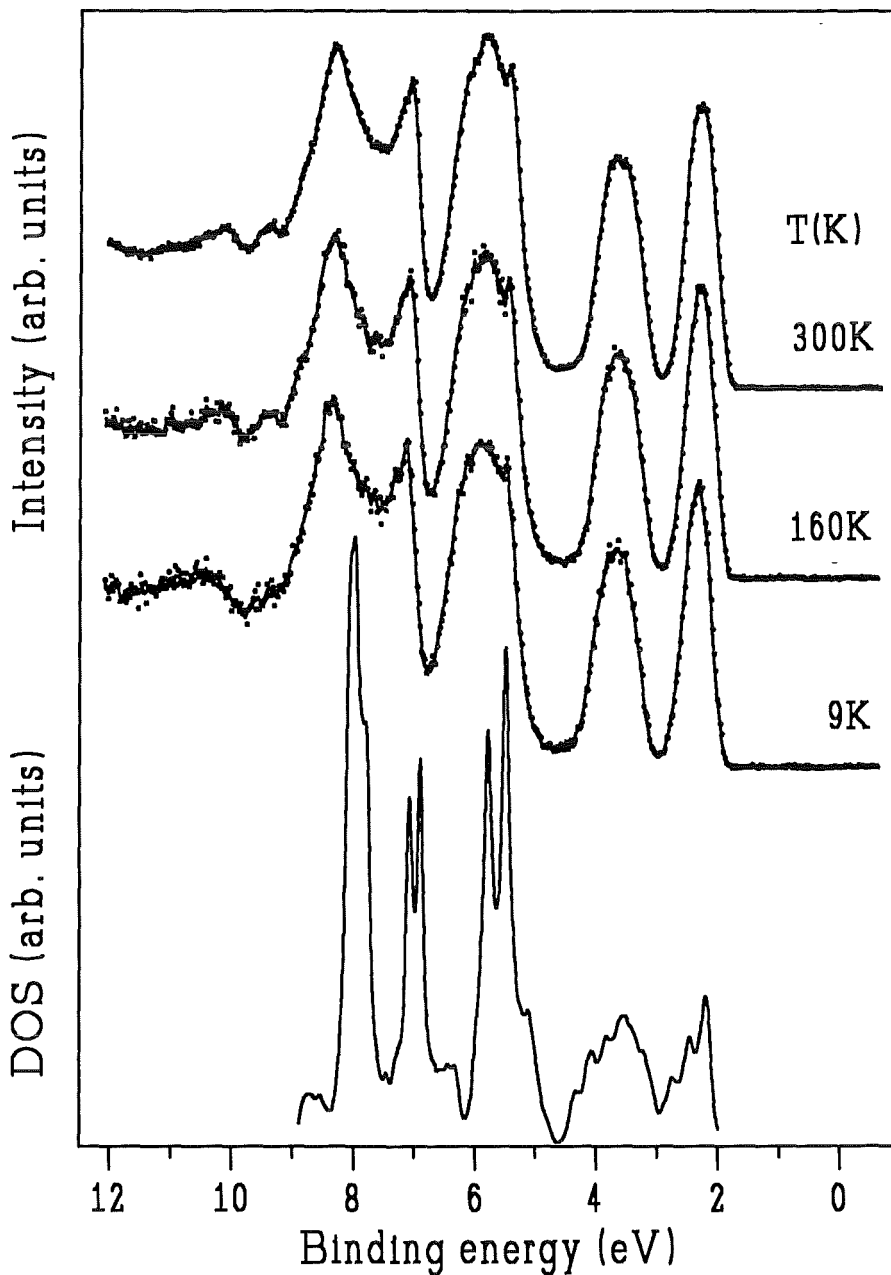


Abb.4.4: Oben: Temperaturabhängige PES-Spektren ($h\nu=21.22\text{eV}$, $\Delta E=25\text{meV}$) von reinen C₆₀-Filmen bei 300K, 160K und 9K. Die gemessenen Daten sind als Punkte dargestellt. Zusätzlich ist eine geglättete Kurve durchgelegt. Unten: Berechnete Valenzbandzustandsdichte für "uni-directional" orientiertes C₆₀.¹³⁸

In Abb.4.4 ist eindeutig zu erkennen, daß die PES-Spektren keinerlei Temperaturabhängigkeit zeigen. Dies ist sehr erstaunlich, da in C_{60} bei 250K und 90K zwei Phasenübergänge¹²² auftreten, bei denen die jeweilige Orientierung der C_{60} -Bälle zueinander mehr und mehr geordnet wird. Die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten sollten nach theoretischen Berechnungen auch zu unterschiedlichen Strukturen in der elektronischen Zustandsdichte führen¹⁴¹. Besonders unterhalb von 90K ergaben Neutronenbeugungsuntersuchungen¹⁴², daß dort 80% der C_{60} -Moleküle geordnet vorliegen, so daß mindestens bei 9K eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten sein müßte. Weiterhin fällt auf, daß - unabhängig von der Temperatur - in Abb.4.4 überhaupt keine Feinstruktur in den Messungen auftritt, wie sie in den Rechnungen vorhergesagt wird. Dies ist keine Frage der experimentellen Auflösung, da die hier verwendete Energieauflösung von 25meV viel kleiner als die Breite der erwarteten Strukturen ist. Die Verbreiterung der experimentellen Spektren muß also andere Ursachen haben. Eine solche Verbreiterung kann auch gleichzeitig die Beobachtung von kleinen temperaturabhängigen Änderungen in der Elektronenstruktur bei den zwei Phasenübergängen verhindern. Mögliche Mechanismen, die zu einer solchen Verbreiterung führen können, sind die gleichzeitige Anregung von Phononen während des Photoemissionsprozesses (Franck-Condon-Effekt), eine Jahn-Teller-Aufspaltung der Zustände im Endzustand der PES (positives C_{60} -Ion) und/oder eine Verbreiterung durch Satelliten im PES-Spektrum aufgrund von starken Elektron-Elektron-Korrelationen. Zusätzlich ergibt sich eine Verbreiterung durch die endliche Lebensdauer des Endzustandes beim Photoemissionsprozeß sowie durch unterschiedliche Lagen des Fermi-niveaus aufgrund von "pinning-Effekten" in den einzelnen Körnern (Kristalliten) des C_{60} -Films.

Photoemissionsmessungen an gasförmigem C_{60} zeigen, daß die vom HOMO hervorgerufene Struktur eine Breite von ca. 0.3eV besitzt, die eine deutliche Schulter zu höheren Energien hin zeigt¹⁴³ (siehe Abb.4.5). Diese Schulter kann mit der gleichzeitigen Anregung von verschiedenen Schwingungen (Phononen) des C_{60} -Moleküls während des Photoemissionsprozesses erklärt werden. Dies führt zu Ein- oder Mehrphononenlinien in den PES-Spektren und wegen der relativ hohen Eigenenergie einiger C_{60} -Schwingungen (ca. 200meV)¹⁴⁴ zu der beobachteten Verbreiterung. Solche Phononenanregungen treten natürlich auch in kondensiertem C_{60} auf, so daß sie zumindest eine Ursache für die beobachtete Verbreiterung der Spektren sind.

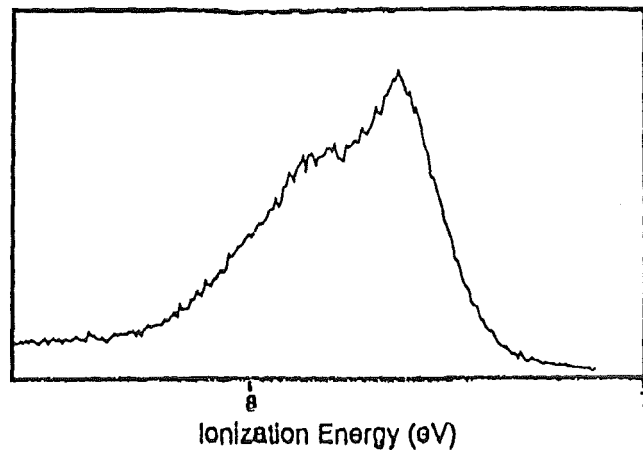


Abb. 4.5: PES-Spektrum des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) von gasförmigem C_{60} nach Lichtenberger et al.¹⁴³

Eine Aufspaltung der 5 entarteten HOMO-Orbitale durch den Jahn-Teller-Effekt im positiv oder negativ geladenen C_{60} ist anhand theoretischer Rechnungen im Su-Schrieffer-Heeger-Modell vorhergesagt worden¹⁴⁵. Da der Endzustand bei der PES an C_{60} ein positiv geladenes Ion ist, verbreitert diese Jahn-Teller-Aufspaltung auch die gemessenen Spektren und trägt zur Verschmierung der erwarteten Strukturen bei.

Die Größe und der Einfluß von Elektron-Elektron-Korrelationen auf die elektronische Struktur von C_{60} ist in den vergangenen Jahren sehr heftig diskutiert worden. Durch einen Vergleich von Augerelektronenmessungen (2-Loch-Endzustand) mit PES-Daten (1-Loch-Endzustand), die mit sich selbst gefaltet wurden, bestimmten Lof et al.¹²⁷ eine Korrelationsenergie für 2 Elektronen auf einem Molekül von $U=1.6\text{eV}$. Dies konnte auch von anderen Gruppen bestätigt werden¹⁴⁶. Auf der anderen Seite ergaben sich aus theoretischen Betrachtungen, die den Einfluß der Polarisierung der benachbarten Moleküle mit berücksichtigten, kleinere effektive Werte für die Korrelationsenergie (ca. 1eV)¹⁴⁷, so daß über den exakten Einfluß der Korrelationen auf die PES-Spektren keine endgültige quantitative Aussage gemacht werden kann. Die Korrelationen führen aber in jedem Fall zu einer Verbreiterung der Spektren.

Die Korngröße der C_{60} -Kristallite in den polykristallinen Filmen, wie sie unter den hier angewandten Präparationsbedingungen hergestellt wurden, ist relativ klein. Der Durchmesser beträgt nur etwa 60Å ¹⁴⁸. Da die Lage des Fermi-niveaus in verschiedenen Kristalliten wegen "pinning" an unterschiedlichen Störstellen innerhalb der Energielücke

etwas variiert, beobachtet man in einer Messung eine Überlagerung vieler gegeneinander verschobener Spektren. Dies führt zu einer Verschmierung der Meßergebnisse im Vergleich zu den erwarteten theoretischen Kurven. Allerdings zeigen PES-Messungen an C_{60} -Einkristallen¹⁴⁹ keine wesentlichen Unterschiede zu den hier gezeigten Spektren, so daß dieser Effekt nur einen kleinen Einfluß auf die Verschmierung der Spektren hat.

Auch die Verbreiterung der PES-Spektren aufgrund der endlichen Lebensdauer des Endzustandes führt zu einer Verschmierung der Feinstrukturen. Allerdings ist es sehr schwierig, quantitative Aussagen über diesen Effekt zu machen⁶. Alle hier erwähnten Mechanismen tragen zu einer Verbreiterung der Spektren bei und überdecken die erwarteten Feinstrukturen in der elektronischen Zustandsdichte und deren Änderung bei den Phasenübergängen.

Die hier erzielten Ergebnisse für undotiertes C_{60} bei Raumtemperatur stimmen sehr gut mit anderen Untersuchungen der elektronischen Struktur von C_{60} mittels PES überein^{133,140,143,149,150}. Allerdings erlaubt die mindestens um einen Faktor 4 bessere Energieauflösung in den hier beschriebenen Experimenten ($\Delta E=25\text{meV}$) die Beobachtung sehr scharfer Strukturen bei 5.3 und 7.1eV, die von Anregungen aus den σ -artigen Bändern hervorgerufen werden^{138,140}. Zusätzlich sind erstmals temperaturabhängige Untersuchungen durchgeführt worden. Die gesamte Valenzbandbreite von C_{60} ist die gleiche wie bei den anderen Modifikationen des Kohlenstoffs, Diamant und Graphit¹⁵¹. Die elektronische Struktur von C_{60} ist allerdings wesentlich strukturierter. Die Ursache dafür liegt in dem kleinen Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Moleküle und dem damit verbundenen starken molekularen Charakter der einzelnen Niveaus. Dies kommt auch in der großen Ähnlichkeit der PES-Daten an polykristallinen Filmen und an Molekülen in der Gasphase zum Ausdruck¹⁴³. An der guten Übereinstimmung der Positionen und Breiten der Valenzbandstrukturen mit LDA-Rechnungen kann man ablesen, daß sich Festkörper aus C_{60} recht gut im Einteilchenbild beschreiben lassen. Allerdings führen die elektronischen Korrelationen zu einer wesentlich größeren Energielücke als in den LDA-Rechnungen vorhergesagt¹²⁷. Außerdem konnte gezeigt werden, daß trotz der sehr hohen Energieauflösung keine Änderungen in der elektronischen Struktur mit den strukturellen Phasenübergängen bei 250K und 90K mittels PES beobachtet werden können. Auch Feinstrukturen in der elektronischen Zustandsdichte, wie sie theoretisch vorhergesagt werden¹³⁸, sind mit der PES nicht auflösbar. Die Ursachen dafür sind eine Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter (Franck-Condon-Effekt, Jahn-Teller-Effekt), der Einfluß der Korrelationen sowie unterschiedliche Lagen des Fermi-niveaus in verschiedenen Kristalliten durch "pinning"-Effekte an Störstellen. Dies zeigt auch, daß die Photoemission nur im

Idealfall ein genaues Abbild der elektronischen Zustandsdichte liefert, und daß zur genauen Interpretation der Daten gegebenenfalls viele andere Effekte mitberücksichtigt werden müssen.

4.3 K- und Rb-dotiertes C₆₀

Die elektronische Struktur von Kalium- und Rubidium-dotiertem C₆₀ wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls mit PES untersucht. Das Verhalten der besetzten Elektronenstruktur von C₆₀ im Valenzbandbereich (0-25eV) bei zunehmender Dotierung mit Kalium ist zusammen mit dem K3p-Niveau bei 18eV Bindungsenergie in Abb.4.6 (rechte Hälfte) zu sehen. Die Spektren wurden am HASYLAB mit einer Photonenenergie von 65eV gemessen. Gleichzeitig sind die mit einer Photonenenergie von 1253.6eV (XPS, Mg K α) an denselben Proben gemessenen C1s- (285eV) und K2p-Niveaus (294.5eV bzw. 297.2eV) abgebildet (linke Hälfte).

Die Strukturen, die bei der undotierten Probe (a) in den XPS-Spektren im Anschluß an die C1s-Linie auftreten ($E > 287\text{eV}$), werden zum einen durch sogenannte "shake-up"-Vorgänge⁷ und zum anderen durch Anregungen von Plasmonen und Interbandanregungen bei der Photoemission, wie sie auch in EELS-Messungen an C₆₀ auftreten¹²⁴, verursacht. Als "shake-up"-Vorgänge werden Anregungen der Photoelektronen in mögliche verschiedene Eigenzustände des Endzustandes bezeichnet. Bei Dotierung mit Kalium sind zusätzlich Anregungen um 295eV aus den K2p-Niveaus zu beobachten, wobei die Aufspaltung in zwei Peaks die Spin-Bahn-Aufspaltung des K2p-Zustandes (2.7eV) widerspiegelt. Aufgrund der relativ schlechten Energieauflösung der XPS-Spektren ($\approx 1.4\text{eV}$) werden Feinstrukturen wie z.B. unterschiedliche Bindungsenergien der K2p-Zustände für K auf einem Oktaeder- bzw. Tetraederplatz nicht aufgelöst. Diese Feinstrukturen sind in der Literatur ausführlich beschrieben^{132,152}.

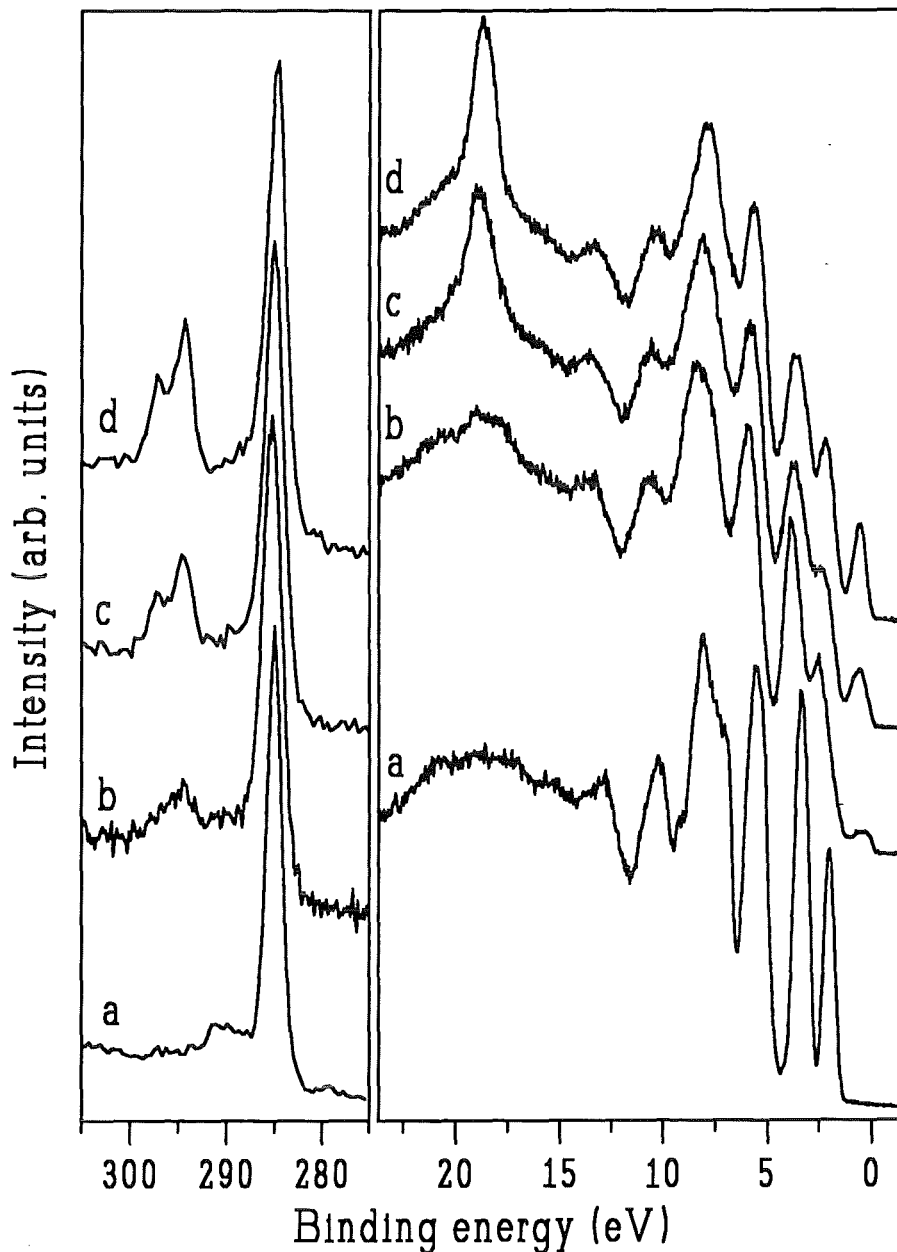


Abb.4.6: Rechte Seite: PES-Spektren von K_xC_{60} ($h\nu=65\text{eV}$, $\Delta E=250\text{meV}$). Linke Seite: XPS-Spektren ($h\nu=1253.6\text{eV}$, $\Delta E=1.2\text{eV}$) an denselben Proben. Die Dotierung x wurde aus den XPS-Daten bestimmt und beträgt 0 (Spektrum a), 2.3 (b), 4.3 (c) und 6.3 (d).

XPS-Messungen bieten die Möglichkeit, die Stöchiometrie der untersuchten Proben quantitativ zu bestimmen, da die Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Anregungen aus unterschiedlichen Rumpfniveaus in Abhängigkeit der Energie sehr genau bekannt sind¹⁵³. Man erhält den Kaliumgehalt der K_xC_{60} -Proben aus dem Verhältnis der Flächen unter den C1s- (F_C) und K2p-Linien (F_K) gewichtet mit den entsprechenden Wirkungsquerschnitten (σ_C , σ_K) für die verwendete Photonenenergie¹⁵³:

$$(4.1) \quad x = 60 \frac{F_K \sigma_C}{F_C \sigma_K}$$

Für die hier gezeigten Spektren ergibt sich eine Zusammensetzung von $K_{2.3}C_{60}$ (b), $K_{4.3}C_{60}$ (c) und $K_{6.3}C_{60}$ (d) mit einem Fehler für den Kaliumgehalt von ± 0.5 , wobei die Flächen durch Integration zwischen 282eV und 291eV (C1s) und 291.5eV-299.4eV (K2p) bestimmt wurden. Der Fehler wird im wesentlichen dadurch verursacht, daß die Bestimmung der Flächen wegen der Plasmonenverluste der C1s-Photoelektronen nicht exakt durchgeführt werden kann. Da die beiden Linien energetisch sehr nahe zusammen liegen, konnte auf eine Korrektur der integrierten Intensitäten für verschiedene mittlere freie Weglängen der Photoelektronen verzichtet werden. Eine weitere Möglichkeit, den Kaliumgehalt (allerdings nur relativ) zu bestimmen, bieten die K3p-Linien bei 18eV in den Valenzbandspektren. Integriert man die Intensität der K3p-Linien, nachdem die Kurven auf die Fläche des HOMO normiert wurden und die undotierte Kurve als Untergrund abgezogen wurde, ergibt sich eine gute Übereinstimmung der relativen Intensitäten mit den quantitativen XPS-Ergebnissen. Die unterschiedlichen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen bei den beiden Messungen⁷ demonstriert, daß die Dotierung der Oberfläche für das Volumen repräsentativ ist und keine Oberflächeneffekte berücksichtigt werden müssen.

Bei der Dotierung mit K bilden sich K_3C_{60} , K_4C_{60} und schließlich K_6C_{60} . Dabei werden die LUMO- (t_{1u}) Orbitale von C_{60} zunehmend mit den K4s-Elektronen gefüllt. Die zunehmende Besetzung des LUMO ist in Abb.4.6 anhand der zusätzlichen, linear mit der Dotierung anwachsenden Intensität des LUMO in der Nähe der Fermikante ($E_F=0eV$) zu sehen. Noch deutlicher ist diese Entwicklung in Abb.4.7 zu erkennen.

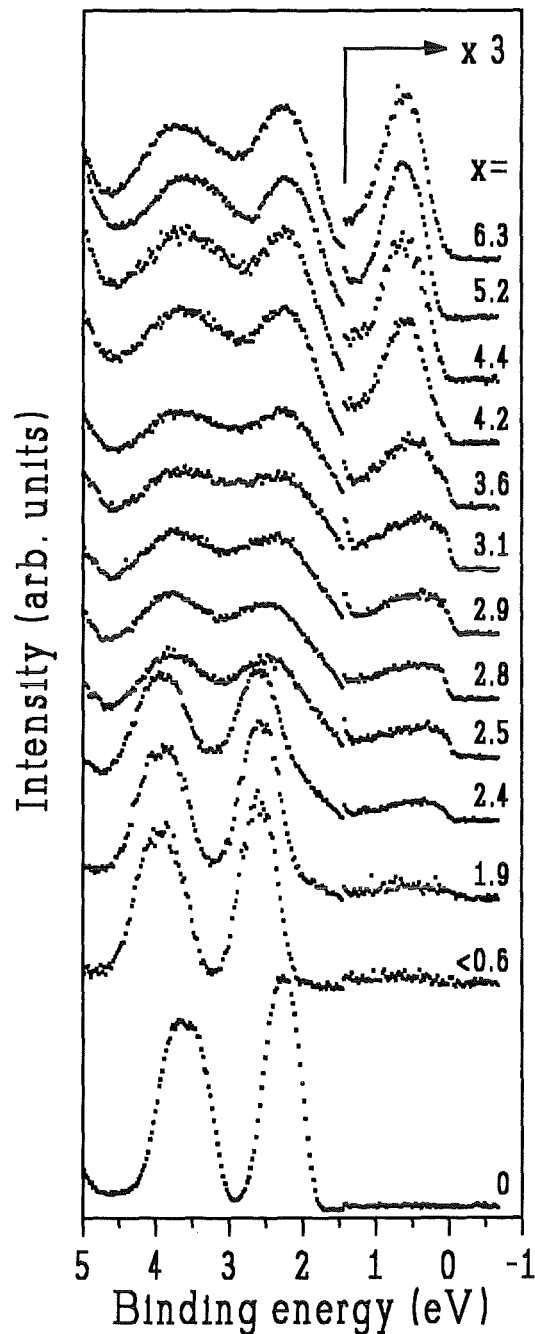


Abb.4.7: Hochaufgelöste PES-Spektren ($\Delta E=25\text{meV}$) von K_xC_{60} bei Raumtemperatur, gemessen mit einer Photonenenergie von $h\nu=21.22\text{eV}$ (HeI). Der besetzte Teil der LUMO-Bänder nahe der Fermikante ist mit einem Faktor 3 multipliziert. Die Spektren wurden auf die Fläche der vom HOMO abgeleiteten Strukturen normiert.

Die Spektren in Abb.4.7 wurden in Karlsruhe mit einer Heliumlampe ($h\nu=21.22\text{eV}$) mit sehr hoher Energieauflösung ($\Delta E=25\text{meV}$) gemessen und sind auf die Intensität der vom HOMO abgeleiteten Strukturen normiert. Eine in-situ XPS-Messung war

hierbei nicht möglich. Daher wurden die x -Werte für den Kaliumgehalt durch Vergleich der LUMO-HOMO Intensitätsverhältnisse mit am HASYLAB in Hamburg ebenfalls bei $h\nu=21.22\text{eV}$ gemessenen Valenzbandspektren bestimmt, da dort solche XPS-Analysen möglich waren. Die jeweiligen Intensitäten wurden dabei durch Anpassung von Gaußkurven an die jeweiligen Maxima ausgewertet. Dieses Verfahren wurde auch für die folgenden Intensitätsauswertungen verwendet.

In Abb.4.7 ist nicht nur die mit der Dotierung zunehmende Intensität des zunehmend gefüllten LUMO sondern auch ein sehr scharfer Einsatz der Intensität an der Fermienergie ($E_F=0\text{eV}$) für x -Werte kleiner als 4.4 zu sehen. Der scharfe Einsatz des Spektrums wird durch die Fermifunktion verursacht (Fermikante). Diese beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronenzustände. Durch einen Vergleich mit Messungen der Fermikante eines Goldfilms und durch temperaturabhängige Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich die Kante in Abb.4.7 tatsächlich wie eine Fermikante verhält. Die Existenz einer Fermikante bedeutet, daß K_3C_{60} ein Metall ist. Bei K_6C_{60} ist die Intensität an der Fermikante wieder verschwunden, d.h. das LUMO-Band ist vollgefüllt und es liegt wieder ein Isolator vor, in Übereinstimmung mit LDA-Rechnungen¹³⁸ und Leitfähigkeitsmessungen¹⁵⁴ an K-dotiertem C_{60} .

Erstaunlicherweise ist die Fermikante bei $x \approx 4$ schon fast wieder verschwunden, obwohl K_4C_{60} im Einteilchenbild halbgefüllte Bänder besitzt und ähnliches metallisches Verhalten wie K_3C_{60} zeigen sollte¹⁵⁵. Dieses Ergebnis wurde von Benning et al.¹⁵⁵ bestätigt. Darüberhinaus zeigen Leitfähigkeitsmessungen an K_4C_{60} -Filmen einen mit der Temperatur abnehmenden Widerstand, d.h. halbleitendes Verhalten¹⁵⁶. Die Ursache dafür liegt vermutlich in den im Vergleich zur Bandlücke relativ großen Korrelationen (s.o.), die bei K_4C_{60} zu einer Aufspaltung der Leitungsbänder und damit eines Mott-Hubbard-Isolators führen. Die in Abb.4.7 zu erkennende kleine Restfermikante bei $x=4.2$ kann mit einem inhomogenen Filmwachstum erklärt werden¹⁵⁷. Da die laterale Verteilung des Kaliums beim Dotieren der Filme möglicherweise nicht homogen ist, können bei $x=4$ einzelne kleine Bereiche bereits volldotiert sein (K_6C_{60}), während es noch andere Bereiche gibt, die halb dotiert sind (K_3C_{60}) und eine Fermikante besitzen.

Interessanterweise führen die Korrelationen bei K_4C_{60} zur Bildung eines Isolators, während K_3C_{60} ein Metall ist. Dies liegt möglicherweise an der unterschiedlichen Abschirmung der Korrelationsenergie in den beiden Verbindungen. Die aufgrund der Polarisation der Nachbarmoleküle verursachte Abschirmung hängt von der Anzahl der nächsten Nachbarn ab. Da im tetragonalen K_4C_{60} die Koordinationszahl nur 8 beträgt -

während sie in K_3C_{60} 12 ist (siehe Abb.4.3) - ist dieser Beitrag zur Abschirmung um 1/3 reduziert. Dies führt zu einer höheren effektiven Korrelationsenergie U und damit möglicherweise zur Bildung eines Mott-Hubbard-Isolators in K_4C_{60} .

In Abb.4.7 ist außerdem eine deutliche Verbreiterung der HOMO und HOMO-1 Zustände bis zu Dotierungen von 3 zu erkennen, die danach ($x > 3$) wieder abnimmt. Diese starke Verbreiterung in der metallischen Phase ist möglicherweise auf die Abschirmung der durch den Photoemissionsprozeß erzeugten Löcher durch bewegliche Ladungsträger und die damit verbundene kürzere Lebensdauer zurückzuführen. Der Abstand zwischen LUMO und HOMO wird mit der Dotierung wesentlich kleiner. Im volldotierten K_6C_{60} beträgt er 1.7eV, im undotierten C_{60} aber mindestens 2.3eV (Abstand des HOMO zur Fermienergie). Dies bedeutet, daß das Verhalten der elektronischen Struktur von C_{60} mit der Dotierung nicht in einem starren Bandbild (rigid band) verstanden werden kann. Außerdem beträgt die Breite der LUMO-Bänder unabhängig von der Dotierung ca. 1.3eV, was stark von Vorhersagen aus LDA-Rechnungen¹³⁸ abweicht. Dort beträgt die Breite des LUMO nur etwa 0.3eV bei halber Füllung ($x=3$). Die starke Verbreiterung der LUMO-Bänder in den PES-Spektren wird durch Kopplung der Elektronen an Phononen und Plasmonen sowie durch Korrelationseffekte verursacht und in Kapitel 4.4 ausführlich behandelt.

Weil K_3C_{60} die einzige metallische Phase im K- C_{60} System ist, hat die Zustandsdichte an der Fermikante ($N(E_F)$) in Abb.4.7 bei $x=3$ ein Maximum. In Abb.4.8 ist die Zustandsdichte $N(E_F)$ in Abhängigkeit der Dotierung zu sehen. $N(E_F)$ wurde dabei aus der halben Höhe der Fermikante in den gemessenen Spektren normiert auf die Intensität des HOMO bestimmt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Intensität der Fermikante für $x=3$ ein Maximum besitzt und einen fast symmetrischen Verlauf zeigt.

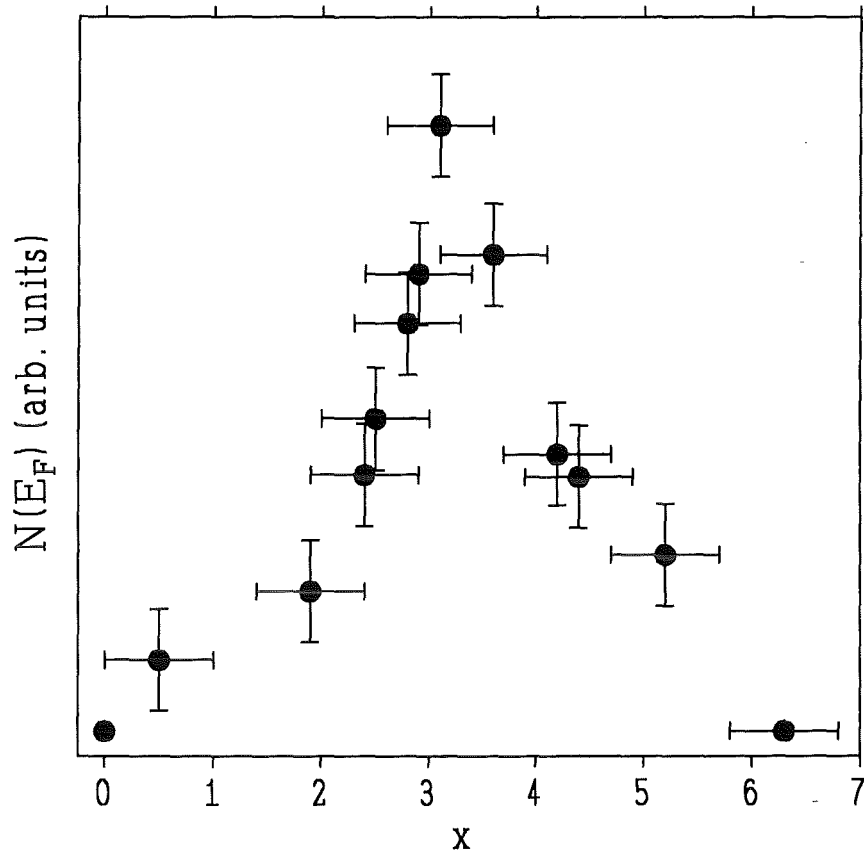


Abb.4.8: Entwicklung der Zustandsdichte an der Fermikante ($N(E_F)$) mit der Dotierung in K_xC_{60} .

Kalium- und Rubidium-dotiertes C_{60} besitzen viele Gemeinsamkeiten. So existieren bei Raumtemperatur in beiden Systemen stabile $A_3C_{60}^-$, $A_4C_{60}^-$ und A_6C_{60} -Phasen ($A=K, Rb$). Die Phase A_3C_{60} ist jeweils metallisch und sogar supraleitend. In $Rb-C_{60}$ wird bei Raumtemperatur auch eine A_1C_{60} -Phase beobachtet, die in $K-C_{60}$ erst oberhalb 425K auftritt (siehe auch Kapitel 4.1). Auch die Entwicklung der elektronischen Struktur von Rb_xC_{60} im Valenzbandbereich mit der Dotierung ist derjenigen von K_xC_{60} sehr ähnlich. Abb.4.9 zeigt die elektronische Struktur von Rb_xC_{60} als Funktion von x in einem Energiebereich von 0-5eV Bindungsenergie.

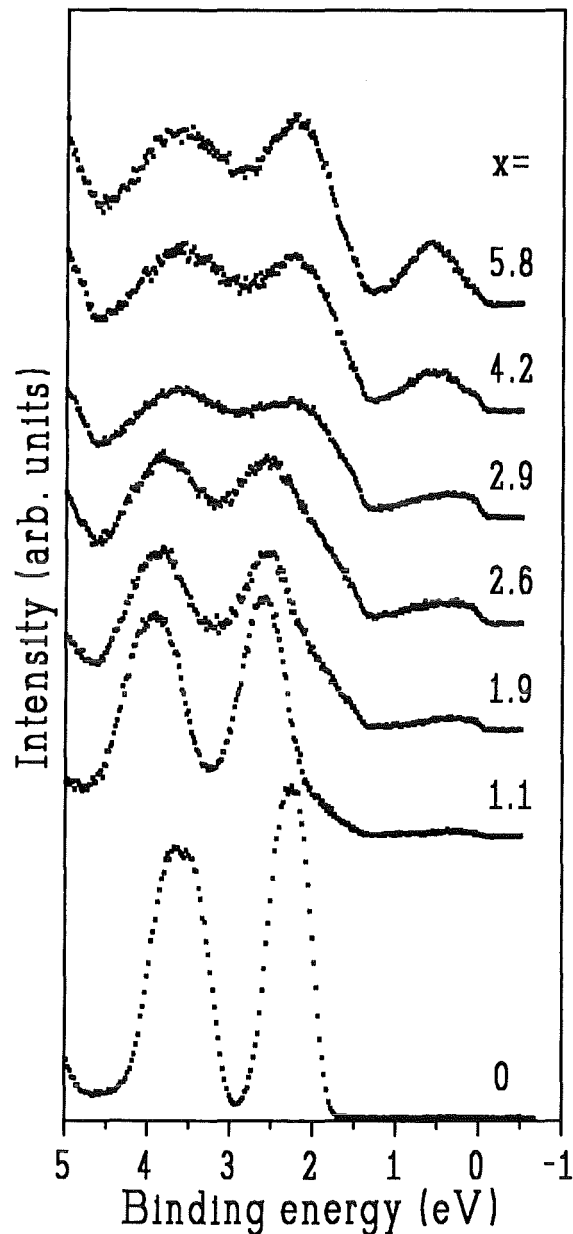


Abb. 4.9: PES-Valenzbandspektren von Rb_xC_{60} in Abhängigkeit der Dotierung, normiert auf die jeweilige Fläche des HOMO. Die Daten wurden mit einer Photonenenergie von 21.22eV und einer Energieauflösung von 60meV gemessen. Die Dotierung x wurde durch einen Vergleich der LUMO/HOMO-Intensitätsverhältnisse mit den K_xC_{60} -Daten bestimmt.

Auch bei Rb_xC_{60} ist - wie bei K_xC_{60} - die Füllung der LUMO-Bänder nun mit den Rb5s Elektronen zu beobachten. Außerdem besitzt Rb_xC_{60} ebenfalls bei $x=3$ die höchste Zustandsdichte an der Fermikante. Auch die starke Verbreiterung der HOMO und HOMO-1 Strukturen sowie die Breite des LUMO sind von den K_xC_{60} -Messungen nicht zu unterscheiden. Die sehr große Ähnlichkeit zwischen den PES-Spektren beider Systeme als

Funktion von x weist darauf hin, daß die Elektronenstruktur von Rb_1C_{60} nur sehr wenig von jener des Rb_3C_{60} abweicht. Ansonsten wäre ein anderes Verhalten zu erwarten. Allerdings zeigen Transportmessungen für Rb_1C_{60} ein halbleitendes Verhalten¹⁵⁶ und neuere PES-Untersuchungen an Rb_1C_{60} -Filmen bei tiefen Temperaturen (40K) zeigen zwar eine endliche Zustandsdichte bei E_F , aber keine ausgeprägte Fermikante¹⁵⁸. Dies wurde auf eine Lokalisierung der Ladungsträger durch Unordnungsphänomene zurückgeführt. Bei den hier durchgeführten Raumtemperaturmessungen ist dieser Unterschied aufgrund der Temperaturverbreiterung der Fermikante nicht zu erkennen.

Die Endzustände bei der Photoemission liegen relativ weit ($>20\text{eV}$) oberhalb der Fermikante. Man würde daher erwarten, daß sich ihre Zustandsdichte nur schwach mit der Energie ändert ("freie Endzustände"), wie dies in vielen Festkörpern der Fall ist⁷. Da die t_{1u} - (LUMO) und die h_{1u} -Elektronen (HOMO) in C_{60} erstens energetisch nahe zusammenliegen und zweitens den gleichen Drehimpuls ($l=5$) besitzen¹²³, sollte daher der Anregungsquerschnitt für die Elektronen aus den beiden Orbitalen dieselbe Energieabhängigkeit besitzen. Das LUMO/HOMO-Intensitätsverhältnis sollte also unabhängig von der Energie sein. Abb.4.10 zeigt am Synchrotron aufgenommene PES-Spektren mit verschiedenen Photonenenergien für eine K_xC_{60} -Probe mit $x=4.3$ im Bereich von 0-5eV.

Wie in Abb.4.10 zu erkennen, hängen die relativen Intensitäten des LUMO und des HOMO trotz gleichen Drehimpulses stark von der Photonenenergie ab. Genauer ist dies noch im Einschub in Abb.4.10 zu sehen, wo die durch Anfitten von Gaußkurven bestimmten LUMO/HOMO-Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Photonenenergie für drei verschiedene Dotierungen gezeigt werden. Die starken Änderungen um mehr als einen Faktor 2 zeigen deutlich, daß die unbesetzte elektronische Zustandsdichte von C_{60} bis zu sehr hohen Energien oberhalb der Fermikante stark strukturiert ist. Dies bedeutet, daß die Elektronenzustände bis zu sehr hohen Energien noch molekularen Charakter haben, und daß somit die Übergangsmatrixelemente bei verschiedenen Photonenenergien stark vom jeweiligen Endzustand abhängen.

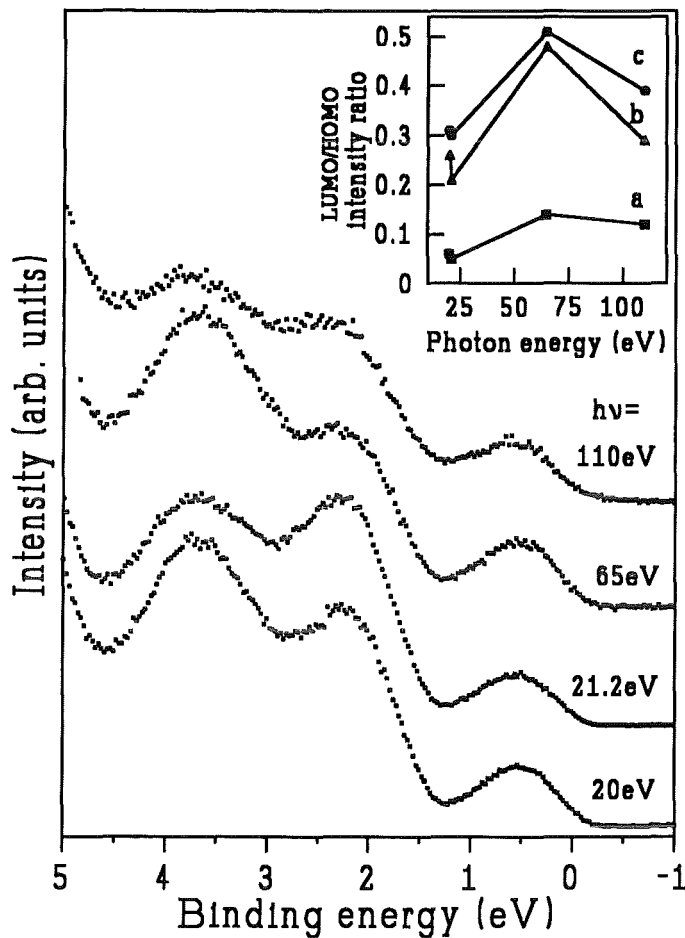


Abb. 4.10: Am Synchrotron aufgenommene PES-Spektren von $K_{4.3}C_{60}$ bei Raumtemperatur mit verschiedenen Photonenenergien $h\nu$. Der Einschub zeigt das LUMO/HOMO Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit der Energie für drei verschiedene Proben: (a) $K_{2.3}C_{60}$, (b) $K_{4.3}C_{60}$ und (c) $K_{6.3}C_{60}$.

Versucht man K_6C_{60} -Filme weiter mit Kalium zu dotieren, so bildet sich zunächst metallisches Kalium an der Oberfläche, da keine stabile Phase von K-dotiertem C_{60} mit höheren K-Konzentrationen existiert. Dies ist in den PES-Spektren durch das Auftreten einer Fermikante zu erkennen. Nach dem Tempern der Proben bei 150°C (siehe Kap. 2.2.4) ist die Fermikante in den Spektren wieder verschwunden. Da der Dampfdruck von Kalium schon bei Raumtemperatur sehr groß ist, liegt die Vermutung nahe, daß das metallische Kalium beim Tempern unter UHV-Bedingungen wieder abgedampft wird. Eine quantitative XPS-Analyse der Dotierung an den Probenoberflächen liefert aber im Gegensatz dazu eine K-Konzentration für K_xC_{60} mit x-Werten, die wesentlich größer als 6 sind. Darüberhinaus

sind im Bereich der Valenzbandspektren drastische Änderungen zu sehen. In Abb.4.11 wird das Valenzbandspektrums einer $K_{6,3}C_{60}$ -Probe (Kurve b) mit dem Spektrum einer K-dotierten C_{60} -Probe verglichen, bei der die XPS-Analyse eine Stöchiometrie von $K_{11,5}C_{60}$ ergibt (Kurve a).

Außer einer Verschiebung des $K_{11,5}C_{60}$ -Spektrums um 0.45eV zu höheren Bindungsenergien sind besonders im Bereich von $3\text{-}14\text{eV}$ starke Abweichungen zu sehen. Außerdem ist die deutlich höhere Kaliumkonzentration auch an der Intensität der K3p-Linien bei 18eV zu erkennen. Um die Unterschiede in den beiden Spektren genauer zu untersuchen, wurden diese voneinander abgezogen, nachdem sie bei 15eV normiert wurden und das $K_{6,3}C_{60}$ -Spektrum um 0.45eV zu höheren Energien verschoben wurde, so daß die Energien des HOMO beider Kurven übereinstimmen. Das resultierende Differenzspektrum (Kurve c) besteht neben der K3p-Anregung bei 18eV im wesentlichen aus drei Maxima bei 5.5 , 10 und 12.5eV . Vergleicht man das Differenzspektrum mit dem Valenzbandspektrum einer Kaliumoberfläche, die eine gewisse Zeit einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt war¹⁵⁹ (Kurve d), stellt man fast völlige Übereinstimmung fest. Die drei Strukturen bei 5.5 , 10 und 12.5eV entsprechen dabei Anregungen aus O2p-Valenzbandniveaus in einer KO_x -Verbindung (Kaliumoxid oder Kaliumsuperoxide). Der einzige Unterschied besteht in der Anregung bei 2.9eV im KO_x -Spektrum, die von Sauerstoffatomen resultiert, deren O2p-Niveau durch die Elektronen von benachbartem metallischem Kalium abgeschirmt ist und daher bei niedrigeren Bindungsenergien liegt^{159,160}. Da es bei der $K_{11,5}C_{60}$ -Probe keine derartige metallische Umgebung gibt, ist dieser Peak im Differenzspektrum auch nicht zu erwarten.

Die sehr gute Übereinstimmung der Kurven c und d in Abb.4.11 demonstriert, daß sich während des Temperns Kalium-Sauerstoffverbindungen an der Probenoberfläche gebildet haben. Die Oberflächennatur dieser Verbindungen wird auch durch die mehr als zweimal so intensive K3p-Linie im $K_{11,5}C_{60}$ -Spektrum (XPS-Verhältnis= $11.5/6.3$) bestätigt, da die Photoelektronen aus dem K3p-Niveau bei der Photonenenergie von $h\nu=65\text{eV}$ eine kleinere mittlere freie Weglänge besitzen⁷ und die Messungen mit diesen Photonen folglich oberflächenempfindlicher sind.

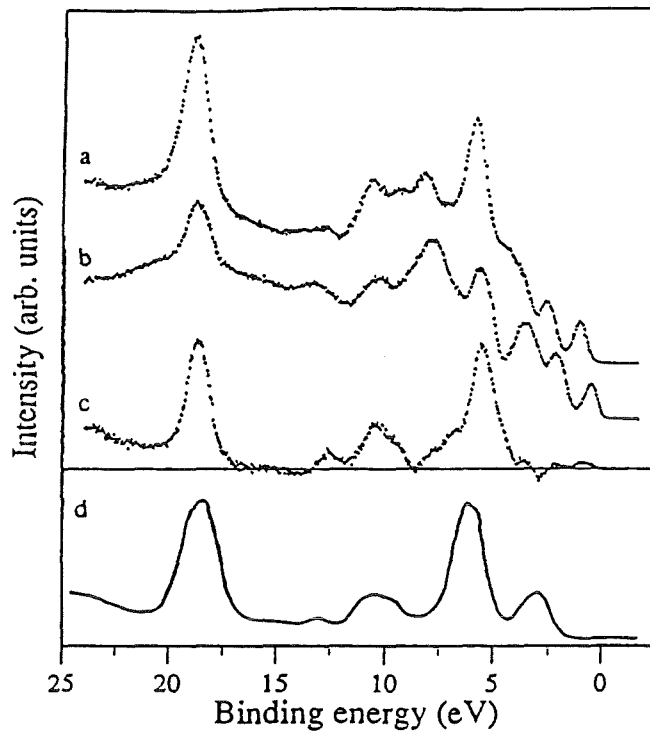


Abb.4.11: PES-Spektren von (a) " $K_{11.5}C_{60}$ " und (b) $K_{6.3}C_{60}$, aufgenommen mit einer Photonenenergie von 65eV und normiert bei 15eV Bindungsenergie. Kurve c zeigt die Differenz der Kurven a und b, nachdem die zweite um 0.45eV zu höheren Energien verschoben wurde. Kurve d zeigt ein Valenzbandspektrum ($h\nu=80\text{eV}$) eines oxidierten Kaliumfilms bei 35K.¹⁵⁹

Es gibt zwei mögliche Quellen für die Verunreinigung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen (z.B. H_2O), deren Reaktion mit Kalium zu ähnlichen Valenzbandspektren führt¹⁶¹. Der Partialdruck sauerstoffhaltiger Restgase ist unter den bei der Präparation vorherrschenden UHV-Bedingungen kleiner als 10^{-13}mbar . Während des Betriebes der Alkalimetallverdampfer (SAES-Getter, siehe Kap.2.2.4) konnte jedoch mit einem Massenspektrometer eine deutliche Erhöhung (ca. um einen Faktor 3) des Wasserpartialdruckes nachgewiesen werden. Raman-Messungen¹⁶² haben außerdem gezeigt, daß C_{60} , das unter Standardbedingungen hergestellt wurde, mit Sauerstoff verunreinigt sein kann. Ob diese Verunreinigung allerdings auch noch nach der Filmpräparation für die Photoemission (Sublimation von C_{60} unter UHV-Bedingungen) vorliegt, ist nicht bekannt. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, daß nur nach Erreichen der vollen K-Dotierung von C_{60} (K_6C_{60}) eine Reaktion des Kaliums an der Oberfläche mit Sauerstoff oder

sauerstoffhaltigen Verbindungen auftritt. Bei Dotierungen x kleiner als 6 konnten keinerlei Anzeichen für eine Verunreinigung der Oberflächen in den Valenzbandspektren beobachtet werden, so daß die Ergebnisse für K_xC_{60} ($0 < x < 6$) davon unbeeinflusst sind. Dies kann damit erklärt werden, daß nur nach Bildung von K_6C_{60} reaktionsfreudiges Kalium lange genug an der Oberfläche vorhanden ist, um mit Sauerstoff aus der Probe oder mit dem Restgas zu reagieren. Bei Werten $0 < x < 6$ kann wegen einer bevorzugten Reaktion des Kaliums (Dotierung) mit den noch niedrig dotierten C_{60} -Bereichen in den Proben eine solche Verunreinigung nicht auftreten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine Untersuchung der elektronischen Struktur von dotiertem C_{60} mit PES zusammen mit einer quantitativen XPS-Analyse der Stoichiometrie an denselben Proben durchgeführt. Alle bisher in der Literatur verwendeten Methoden^{150,163-165} ließen nur eine relative Bestimmung der Alkalimetallkonzentration zu. Es konnte gezeigt werden, daß das LUMO/HOMO-Intensitätsverhältnis trotz gleichen Drehimpulses der Elektronen in diesen beiden Orbitalen aufgrund eines auch bei Energien von bis zu 100eV oberhalb der Fermikante starken molekularen Charakters der elektronischen Zustände von der Photonenenergie abhängt. Eine absolute Bestimmung der Stoichiometrie ist damit also nicht möglich. Auch bei undotiertem C_{60} ist eine solche starke Strukturierung der elektronischen Zustandsdichte weit oberhalb der Fermikante schon beobachtet worden¹⁶⁶. Weiterhin muß man bei einer relativen Analyse des LUMO/HOMO-Verhältnisses^{150,163-165}, der relativen Bestimmung der K3p-Intensitäten bei 18eV in den Valenzbandspektren^{163,164} und der Auswertung der C1s- bzw. K2p-Intensitäten in XAS-Spektren¹⁵⁰ (X-ray absorption spectroscopy) davon ausgehen, daß die volldotierte Probe (K_6C_{60}) eine Sättigung zeigt, d.h. nicht weiter dotiert werden kann, um eine absolute Skalierung der Werte zu erhalten. Da aber nach der vollständigen Dotierung auch im UHV eine Reaktion der Metallatome mit Restgasatomen zu (Super)-Oxiden oder Hydroxiden an der Oberfläche möglich ist, sind diese Methoden relativ unsicher. Anzeichen für die Bildung solcher Verbindungen sind z.B. in den Spektren von T. Takahashi¹⁶⁵ an der Überhöhung des Peaks bei 5.5eV zu sehen. Auch die Messung der Leitfähigkeit während der Präparation¹⁶⁴ ist zur Bestimmung der Dotierung ungeeignet, da erstens die Leitfähigkeit der gesamten möglicherweise inhomogenen Probe gemessen wird, während die PES sehr oberflächenempfindlich ist, und zweitens sich die Leitfähigkeit von K_xC_{60} -Proben als Funktion der Dotierung im Bereich von $1.5 < x < 5$ kaum ändert¹⁶³. Die Messung der Aufdampfzeiten mittels eines Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerätes während der Präparation ist ebenfalls ungeeignet zur quantitativen Analyse der Stoichiometrie, da zum einen der Haftkoeffizient von Probensubstrat und Schwingquarz unterschiedlich sein kann und zum anderen die elastischen Konstanten von C_{60} -Filmen nicht bekannt sind.

Qualitativ gleicht die in dieser Arbeit aufgezeigte Entwicklung der elektronischen Struktur von A_xC_{60} ($A=K, Rb$) mit der Dotierung bei Raumtemperatur den in der Literatur gezeigten Daten^{133,150,163-165,167}. So wurde das fast gleiche Verhalten bei der Dotierung mit K oder Rb, die Füllung des LUMO mit den $K4s$ - bzw. $Rb5s$ -Elektronen, das Auftreten einer endlichen Zustandsdichte an der Fermienergie bei "mittleren" Dotierungen sowie das Entstehen einer neuen Bandlücke bei voller Dotierung beobachtet. Die genaue Interpretation der Daten hängt allerdings wegen der oben diskutierten Unsicherheiten stark von der jeweiligen Bestimmung der Dotierung ab. Für " K_3C_{60} " wurden zum einen eine eindeutige Fermikante im Maximum des LUMO-Bandes^{150,163} und zum anderen ein "Pseudo-Gap" von 0.5eV an der Fermikante¹⁶⁴ berichtet. Theoretische Überlegungen¹²⁷ sagten eine Energielücke von ca. 0.7eV für A_3C_{60} als Folge von starken Elektron-Elektron-Korrelationen an einem C_{60} -Molekül ($U=1.6\text{eV}$, siehe auch Kapitel 5.2) und der damit verbundenen Bildung eines Mott-Hubbard-Isolators^{44,45} voraus. Die Frage nach Größe und Bedeutung der Korrelationen ist auch für das Verständnis des supraleitenden Mechanismus sehr wichtig. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eindeutig, daß A_3C_{60} ein Metall mit einer Fermikante im Maximum des LUMO-Bandes ist. Die Bildung eines Mott-Hubbard-Isolators für x exakt gleich 3 und die Beobachtung eines metallischen Verhaltens bei geringfügiger n- bzw. p-Dotierung ($x=3\pm y$, y klein) kann zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, ist aber sehr unwahrscheinlich. Der Übergang vom n-dotierten ($x=3+y$) zum p-dotierten System ($x=3-y$) müßte sich wegen der damit verbundenen Verschiebung der Fermienergie um ca. den Energiebetrag der Energielücke (0.7eV) in einer Verschiebung der gesamten Spektren um diese Energie äußern, was aber nicht der Fall ist. Die Beobachtung eines Pseudo-Gaps für " K_3C_{60} " durch Takahashi et al.¹⁶⁴ ist auf eine viel höhere tatsächliche Dotierung der Proben zurückzuführen. Ein Vergleich mit Spektren, die mit derselben Photonenenergie ($h\nu=20\text{eV}$) gemessen wurden (siehe Abb.4.11) und bei denen eine in-situ XPS-Analyse der Stöchiometrie durchgeführt wurde, beweist, daß die Spektren von Takahashi et al.¹⁶⁴ einer Dotierung von ca. $x=4.5-5$ entsprechen.

Als eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen experimentellen Resultate der Untersuchungen von K_3C_{60} wurde in der Literatur auch die starke Oberflächenempfindlichkeit der PES angeführt¹⁶⁸. Es wurde vorgeschlagen, daß die halbdotierte K_3C_{60} -Probe an der Oberfläche eine höhere Dotierung aufweisen sollte, da dort mehr Raum für Dotierungsatome vorhanden ist. In PES-Experimenten müßte man daher je nach mittlerer freier Weglänge der Photoelektronen eine Beimischung von volldotiertem isolierendem K_6C_{60} erhalten, was dann zu der Beobachtung eines Pseudo-Gaps führen könnte. Aufgrund der guten Übereinstimmung der $K3p$ -Intensitäten in den Valenzbandspektren und den $K2p$ -

Intensitäten in den XPS-Spektren in Abhängigkeit der Dotierung kann eine unterschiedliche Oberflächendotierung und damit ein Unterschied zwischen der elektronischen Struktur der Oberfläche und des Volumens ausgeschlossen werden, da die mittlere freie Weglänge in den beiden Messungen um etwa einen Faktor 4 unterschiedlich ist⁷. Auch in XPS-Untersuchungen, bei denen die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen durch eine Variation des Austrittswinkels verändert wurde, ist keine Winkelabhängigkeit der Spektren beobachtet worden¹³². Außerdem zeigen STM-Messungen (scanning tunneling microscopy) bei halber Dotierung eine metallische Oberfläche¹⁶⁹, was ebenfalls einer höheren Oberflächendotierung widerspricht.

Die hier gewonnenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Resultaten aus anderen spektroskopischen Untersuchungen und teilweise auch mit LDA-Rechnungen (undotiertes C_{60}) überein. Die Bestimmung der unbesetzten elektronischen Struktur mittels inverser Photoemission (IPES)¹⁶³ zeigt ebenfalls die Füllung des LUMO mit den s-Elektronen der Alkalimetalle, eine endliche Zustandsdichte an der Fermikante für A_3C_{60} und eine Energielücke für A_6C_{60} . Auch mit EELS^{170,171} und XAS¹⁵⁰ konnte das Auffüllen der LUMO-Bänder mit den s-Elektronen gezeigt werden. Außerdem wurde aus niederenergetischen Verlustspektren (EELS)^{170,171} für A_3C_{60} ein Plasmon freier Ladungsträger beobachtet. Eine Kramers-Kronig-Analyse ergab für A_3C_{60} eine Gleichstromleitfähigkeit, wie sie auch in Transportmessungen^{134,154} gefunden wurde. Für A_6C_{60} ergab sich aus den EELS-Messungen ebenfalls ein isolierendes Verhalten mit einer Energielücke von 0.5eV, was sich auch in einem Anstieg des elektrischen Widerstandes zeigt¹⁵⁴. Messungen der Reflektivität¹⁷² an K_3C_{60} zeigen eine deutliche Plasmakante bei ca. 0.5eV, vergleichbar mit anderen metallischen Festkörpern.

Aus Berechnungen der elektronischen Struktur von A_3C_{60} innerhalb der LDA¹³⁸ wird ebenfalls ein halbgefülltes LUMO-Band mit einer endlichen Zustandsdichte an der Fermikante und eine entsprechende komplette Füllung des Bandes mit einer Energielücke von ca. 0.5eV zum nächsten unbesetzten Band für A_6C_{60} vorhergesagt. Dies bedeutet allerdings nicht, daß alle wesentlichen Merkmale der Elektronenstruktur von A_xC_{60} innerhalb eines Einteilchenbildes verstanden werden können. So besitzen die LUMO-Bänder in den PES-Experimenten eine Breite von mindestens 1.3eV, die unabhängig vom Dotierungsgrad ist. Theoretisch wird dagegen nur eine Bandbreite von 0.3eV für den halbgefüllten und 0.6eV für den volldotierten Fall vorhergesagt. Außerdem ändert sich der Abstand der Schwerpunkte der verschiedenen Bänder mit der Dotierung: der Abstand des HOMO vom LUMO verringert sich z.B. um ca. 0.6eV. Es liegt somit kein starres Bandverhalten (rigid band) vor, wie es die LDA vorhersagt. Zudem wird für A_4C_{60} ($A=K$,

Rb) eine Energielücke, also halbleitendes Verhalten beobachtet. Dies kann mit der Bildung eines Mott-Hubbard-Isolators verstanden werden und zeigt, daß die elektronischen Korrelationen in dotierten C_{60} -Verbindungen von erheblicher Bedeutung sind. Die starke Verbreiterung der LUMO-Bänder in A_3C_{60} im Vergleich zu den Rechnungen kann mit Satelliten in den PES-Spektren aufgrund einer Wechselwirkung der Elektronen mit den Schwingungen (Phononen) der C_{60} -Moleküle und mit dem Ladungsträgerplasmon erklärt werden. Dies wird im nächsten Kapitel ausführlich behandelt.

4.4 Elektron-Boson-Kopplung in A_3C_{60} (A=K, Rb)

Wie auch bei undotiertem C_{60} zeigen die PES-Spektren von volldotiertem A_6C_{60} (A=K, Rb) keine Temperaturabhängigkeit zwischen 10K und Raumtemperatur. Allerdings wird die freie Rotation der C_{60} -Moleküle im Festkörper bei A_6C_{60} wie auch bei A_3C_{60} schon durch die Wechselwirkung mit den Alkalimetallatomen unterbunden¹⁷³, so daß ein temperaturabhängiges Verhalten aufgrund von strukturellen Phasenübergängen im Gegensatz zu undotiertem C_{60} auch gar nicht zu erwarten ist. In Abb.4.12 ist das temperaturunabhängige Verhalten am Beispiel von K_6C_{60} gezeigt.

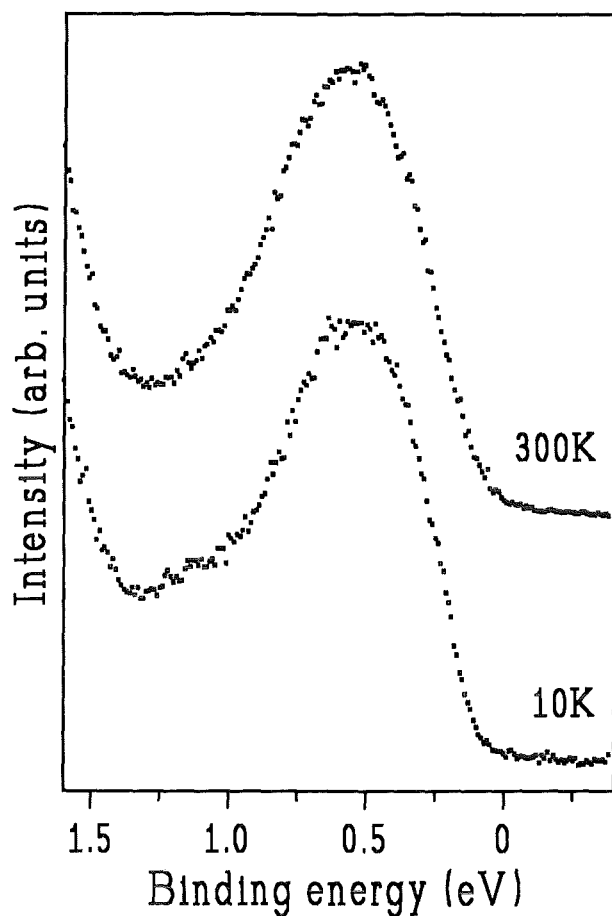


Abb.4.12: PES-Spektren von K_6C_{60} im Bereich des gefüllten Leitungsbandes bei 10K und 300K.

Ganz anders verhält sich dagegen A_3C_{60} , obwohl auch hier die Rotation der Moleküle durch die Alkalimetallatome verhindert wird. Kühlt man A_3C_{60} -Proben auf 10K ab, so ändern sich die Valenzbandspektren im Bereich von 0-1.7eV drastisch. In Abb.4.13 werden die Spektren für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} bei 10K gezeigt, wobei die Dotierung in beiden Fällen etwas kleiner als 3 gewählt wurde, um eine Beimischung eines höher dotierten LUMO (A_4C_{60} , A_6C_{60}) zu vermeiden.

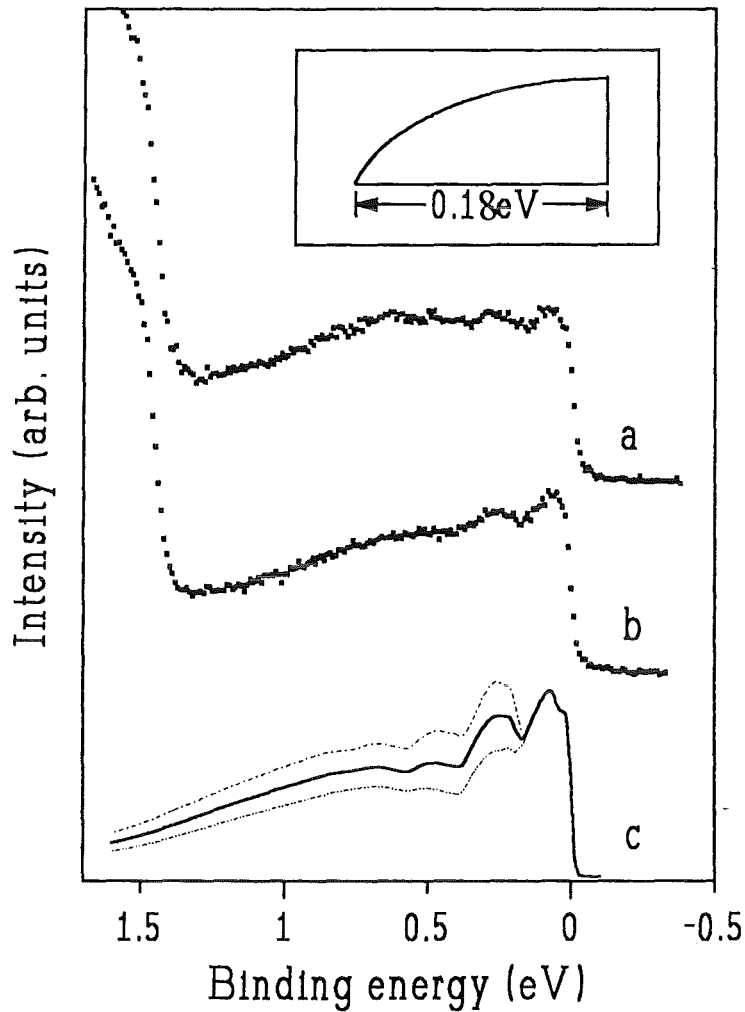


Abb.4.13: PES-Spektren im Leitungsbandbereich von (a) K_3C_{60} und (b) Rb_3C_{60} bei 10K. Zusätzlich sind berechnete Spektren (c) zu sehen, bei denen die Elektron-Plasmon-Kopplung (Kopplungskonstante $(g_{pl}/\omega_{pl})^2=1.0$) und die Elektron-Phonon-Kopplung mit Kopplungskonstanten $\lambda/N(0)=0.068$ (gestrichelt-gepunktete Linie), 0.095 (durchgezogene Linie) und 0.112 (gestrichelte Linie) berücksichtigt wurden.

Im Vergleich zu den Raumtemperaturspektren ändert sich die Gesamtbreite des LUMO in Abb.4.13 nicht. Die zusätzlichen Feinstrukturen, Maxima bei 0.06eV und 0.25eV sowie ein breiterer Peak bei etwa 0.6eV sind aber deutlich zu erkennen. Außerdem fällt auf, daß der Einsatz des HOMO bei 1.5eV extrem scharf, wesentlich steiler als bei höheren Temperaturen und auch wesentlich steiler als bei undotiertem C_{60} bei 10K ist. Außer den gemessenen Spektren sind in Abb.4.13 zusätzlich drei berechnete Spektren (c) zu erkennen, bei der eine Kopplung der Elektronen an die intramolekularen Phononen

(Eigenschwingungen des C_{60}) und an das Ladungsträgerplasmon bei 0.5eV ^{170,171} berücksichtigt wird¹⁷⁴.

Eine Elektron-Phonon-Kopplung bei der PES ist möglich, wenn der (N-1)-Endzustand der Photoemission nicht dieselbe Gleichgewichtskonfiguration für die einzelnen Atompositionen besitzt wie der Anfangszustand. Der Photoemissionsprozess und die Relaxation des Elektronensystems laufen sehr viel schneller ab als die Relaxation der Atome⁷ (vgl. Born-Oppenheimer-Näherung). Daraus ergibt sich, daß der Endzustand innerhalb dieser Zeitskala bezüglich der Auslenkung der Atome kein Gleichgewichtszustand ist, was eine gleichzeitige Anregung von Schwingungen (Phononen) bedeutet (Franck-Condon-Effekt)⁶. Dies ist schematisch in Abb.4.14 dargestellt.

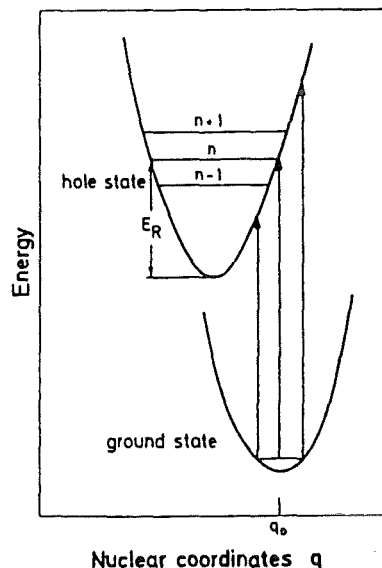


Abb.4.14: Der Franck-Condon-Effekt: Besitzt der Endzustand (hole state) bei der PES bezüglich der Kernkoordinaten einen vom Anfangszustand (ground state) verschiedenen Gleichgewichtszustand, so werden aufgrund der unterschiedlichen Relaxationszeiten des Elektronensystems und des Gitters (vgl. Born-Openheimer Näherung) Phononen angeregt. Im Bild sind die verschiedenen Gleichgewichtskonfigurationen des Gitters durch die Verschiebung des Potentials um Δq dargestellt. Vertikale Übergänge sind nun auch in angeregte Zustände des Phononenspektrums ($n-1$, n , $n+1$) möglich.

Auch eine gleichzeitige Anregung von Plasmonen (kollektive Anregungen des Elektronensystems) bei der Photoemission ist möglich, da diese bei einer eventuellen Relaxation des Elektronensystems im Endzustand verursacht werden kann. Die Kopplung

der Elektronen an bosonische Anregungen (Phononen, Plasmonen) kann durch einen einfachen Hamiltonoperator beschrieben werden¹⁶:

$$(4.2) \quad H = \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} + \sum_{\nu} g_{\nu} (b_{\nu}^{\dagger} + b_{\nu}) c_i c_i^{\dagger}$$

Die Energie ε_i ist die Elektronenenergie des Photoemission-Anfangszustandes, c und c^{\dagger} die entsprechenden Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für Fermionen. Die bosonischen Anregungen der Energie $\hbar \omega_{\nu}$ beschreiben sowohl Phononen als auch Plasmonen. b^{\dagger} und b sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Bosonen. Der letzte Term in Gleichung 4.2 beschreibt die Kopplung der Elektronen an die einzelnen Bosonen mit der Kopplungskonstanten g_{ν} . Die Kopplungskonstanten g_{ν} für die Elektron-Phonon-Kopplung zwischen den Leitungselektronen und den Schwingungen des C_{60} -Moleküls in A_3C_{60} wurden in *ab initio*-Rechnungen bestimmt¹⁷⁵. Bei der Berechnung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten wurden alle Phononen berücksichtigt, die aufgrund ihrer Symmetrie mit den t_{1u} -Elektronen koppeln können^{176,177}. Dies sind 2 A_g -Moden bei 201.77meV und 67.9meV sowie 8 H_g -Moden bei 226.9meV, 209.3meV, 173.4meV, 143.8meV, 96.7meV, 68.5meV, 53meV und 33.7meV Schwingungsenergie¹⁴⁴. Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen zu einer effektiven attraktiven Wechselwirkung und somit auch zur Supraleitung führt, d.h. ein BCS-artiger Supraleiter³⁸ vorliegt, hängt die Übergangstemperatur T_c gemäß der McMillan-Formel¹⁷⁸ (Gleichung 4.4) von der Elektron-Phonon-Kopplung ab. Die Gesamtstärke der Kopplung an die verschiedenen Phononen wird dabei durch den Kopplungsparameter λ ausgedrückt:

$$(4.3) \quad \lambda = 2N(0) \sum_{\nu} \frac{g_{\nu}^2}{\hbar \omega_{\nu}}$$

$$(4.4) \quad T_c = \frac{\hbar \omega_{\log}}{1.2 k_B} \exp \left[\frac{-1.04(\lambda + 1)}{\lambda - \mu^* - 0.62 \lambda \mu^*} \right]$$

Der Parameter μ^* berücksichtigt dabei den Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, ist aber sehr schwer zu bestimmen. Theoretische Überlegungen ergaben für halbdotiertes C_{60} einen Wert von $\mu^* \approx 0.1$ ¹⁴⁷. Die Abschneidefrequenz ω_{\log} beträgt in diesem Fall $\hbar \omega_{\log} / k_B \approx 1400K$ ¹⁷⁹.

Aus *ab initio*-Rechnungen¹⁷⁵ ergibt sich ein Kopplungsparameter λ für die Elektron-Phonon-Kopplung von $\lambda=0.068N(0)$. $N(0)$ ist dabei die elektronische Zustandsdichte pro eV und pro Spin an der Fermikante. Mit $N(0)=8.5$ bzw. 10 aus LDA-Rechnungen¹³⁸ ergibt sich für K_3C_{60} ein λ von 0.48 und für Rb_3C_{60} von 0.57. Darüberhinaus konnte gezeigt werden¹⁷⁵, daß sich die Kopplungskonstanten g_v , die für die Supraleitung bzw. für die Kopplung bei der Photoemission verantwortlich sind, trotz verschiedener Endzustände in den beiden Prozessen (verschiedene Ladung auf dem C_{60} -Molekül) kaum unterscheiden. Dies bedeutet, daß aus dem Vergleich der PES-Spektren mit den Rechnungen direkt die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung in A_3C_{60} abgeschätzt werden kann. Die Kopplungsstärke der Elektronen an das Ladungsträgerplasmon in halbdotiertem C_{60} läßt sich aus einem tight-binding Modell für dotiertes C_{60} ¹⁴⁷ bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von $(g_{PI}/\hbar\omega_{PI})^2=1.0$ ¹⁷⁴, wobei die Bandbreite im Vergleich zu Bandstrukturrechnungen¹³⁸ reduziert werden mußte, um die experimentelle Plasmonenfrequenz von 0.5eV zu erhalten.

Die Kopplung der Elektronen an eine Eigenschwingung des C_{60} bei der PES führt zur möglichen Anregung eines oder mehrerer Phononen während des Photoemissionsprozesses. Entsprechendes gilt auch für das Ladungsträgerplasmon. Die Intensitätsverteilung der dadurch auftretenden Null-, Ein- und Mehrphononen(plasmonen)linien im Spektrum wird durch den Kopplungsparameter g_v bestimmt und stellt eine Poissonverteilung dar¹⁸⁰:

$$(4.5) \quad I(\varepsilon) = e^{-\beta} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i - n\hbar\omega_v)$$

$$(4.6) \quad \beta = \left(\frac{g_v}{\hbar\omega_v} \right)^2$$

In dem hier beschriebenen Fall der Kopplung an insgesamt 11 Bosonen (10 Phononen + 1 Plasmon) ergibt sich eine Faltung von 11 Poissonverteilungen mit den entsprechenden Parametern g_v . Da im Fall von halbdotiertem C_{60} die Elektronen nicht aus einem scharfen Elektronenzustand sondern aus dem halbgefüllten Leitungsband angeregt werden, muß das aus dieser Faltung resultierende theoretische Spektrum zusätzlich noch mit der Zustandsdichte dieses Bandes gefaltet werden. Der Einfachheit halber wurde eine Zustandsdichte gewählt, wie sie in Abb.4.13 oben rechts dargestellt ist. Die Bandbreite wurde verglichen zu Bandstrukturrechnungen¹³⁸ auf 0.18eV reduziert, um eine Erhöhung

der effektiven Masse der Elektronen durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ("Polaronen")¹⁶ zu berücksichtigen. Die verwendete Bandbreite (0.18eV) führt sowohl zur optimalen Übereinstimmung der berechneten PES-Spektren mit den Meßergebnissen als auch zur experimentellen Plasmonenenergie bei der Berechnung der Elektron-Plasmon-Kopplung (s.o.). Zusätzlich wurde das berechnete Spektrum mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite von 25meV gefaltet, um die experimentelle Auflösung zu simulieren. Bei der Berechnung der in Abb.4.13 gezeigten theoretischen Spektren wurden die Kopplungskonstanten für die Kopplung an die drei Moden mit den höchsten Eigenfrequenzen (zwei H_g und eine A_g Mode) mit empirischen Konstanten (1, 1.4, 1.8) multipliziert. Diese Moden koppeln am stärksten an die t_{1u}-Elektronen¹⁷⁵ und bestimmen daher den überwiegenden Teil der Feinstruktur in den Spektren. Die Multiplikation ergibt Werte für die Gesamtkopplungskonstante $\lambda/N(0)$ von 0.068, 0.095 und 0.112. Für alle anderen Phononen und auch für das Plasmon wurden die *ab initio*-Werte beibehalten. Der Einfluß der verschieden starken Kopplungen auf die Intensitäten im PES-Spektrum ist deutlich zu erkennen. Die beste Übereinstimmung zwischen den Rechnungen und den experimentellen Ergebnissen in Abb.4.13 ergibt sich für $\lambda/N(0)=0.095$. Dies ergibt für K₃C₆₀ ein λ von 0.82 und für Rb₃C₆₀ ein λ von 0.95. Diese Werte sind ca. einen Faktor 1.4 größer als die Ergebnisse aus den *ab initio*-Rechnungen, liegen aber in der richtigen Größenordnung, um die Übergangstemperaturen in den supraleitenden Zustand innerhalb der BCS-Theorie erklären zu können. Dabei muß man allerdings beachten, daß eine exakte Bestimmung der Kopplung aus dem hier durchgeführten Vergleich nicht möglich ist, da die Strukturen in den theoretischen Spektren auch von der Form der verwendeten elektronischen Zustandsdichte abhängen können.

Analysiert man die Zustandsdichte an der Fermikante in den experimentellen Spektren in Abb.4.13 unter der Annahme, daß die integrierte Intensität bis zum Einsatz des HOMO 3 Elektronen entspricht (A₃C₆₀), so ergibt sich aus der jeweiligen Höhe der Fermikante eine Zustandsdichte von 3.1 pro eV und C₆₀ für K₃C₆₀ und von 4.1 pro eV und C₆₀ für Rb₃C₆₀. Das Verhältnis dieser beiden Werte (ca. 1.3) entspricht den Vorhersagen aus LDA-Rechnungen¹³⁸ und stimmt auch mit NMR-Resultaten¹⁸¹ überein, bei denen sich Werte von 17eV⁻¹ für K₃C₆₀ und 22eV⁻¹ für Rb₃C₆₀ ergaben. Zudem läßt sich damit auch die unterschiedliche Übergangstemperatur T_c für Rb₃C₆₀ und K₃C₆₀ bei gleicher Elektron-Phonon-Kopplung auf die unterschiedliche Zustandsdichte an der Fermikante zurückführen. Die Absolutwerte der Zustandsdichten weichen allerdings stark von den Werten aus Theorie und NMR-Messungen ab, da die PES-Spektren wegen der Phononen- und Plasmonen-Satelliten nicht mehr der elektronischen Zustandsdichte entsprechen. Verringert man die

Bandbreite auf den theoretischen Wert von 0.18eV , ergibt sich eine Zustandsdichte von etwa 18eV^{-1} für K_3C_{60} und 24eV^{-1} für Rb_3C_{60} , ähnlich zu den NMR-Resultaten.

Die beobachteten Feinstrukturen in den Tieftemperaturspektren von K_3C_{60} stimmen mit den Ergebnissen von Benning et al.¹⁵⁵, die ebenfalls mit einer Heliumlampe bei 40K mit etwas schlechterer Energieauflösung (60meV) aufgenommen wurden, überein. Die Interpretation der Daten ist allerdings teilweise unterschiedlich. Zwar werden die Strukturen nahe der Fermikante bei Benning et al.¹⁵⁵ qualitativ auch mit Satelliten aufgrund von Elektron-Phonon-Kopplung erklärt, der Satellit bei ca. 0.6eV wird aber im Gegensatz zu den hier gezeigten Ergebnissen auf starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückgeführt. Dies wird dadurch unterstützt, daß K_4C_{60} isolierendes Verhalten zeigt ("Mott-Hubbard-Isolator")¹⁸², obwohl man im Einteilchenbild ein teilweise gefülltes Band und damit einen metallischen Grundzustand erwartet. Trotz der hier gezeigten sehr guten Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Berechnungen der PES-Spektren für Elektron-Phonon- und Elektron-Plasmon-Kopplung in A_3C_{60} kann das Auftreten von Satelliten in den PES-Spektren aufgrund der Korrelationen nicht ausgeschlossen werden. Um diese Frage endgültig klären zu können, sind weitere mit Charakterisierungsmethoden (STM, LEED) gekoppelte Experimente notwendig. Auch die Untersuchung anderer dotierter C_{60} -Filme (z.B. mit Ca oder Ba), die Supraleitung zeigen, kann in Zukunft zur Klärung dieser Fragen beitragen.

Die in Abb.4.13 zu erkennenden Feinstrukturen im LUMO von A_3C_{60} können interessanterweise nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. In Abb.4.15 ist der LUMO von Rb_3C_{60} bei 10K , 300K und 450K dargestellt. Das völlige Verschwinden der bei tiefen Temperaturen auftretenden Strukturen ist deutlich zu sehen.

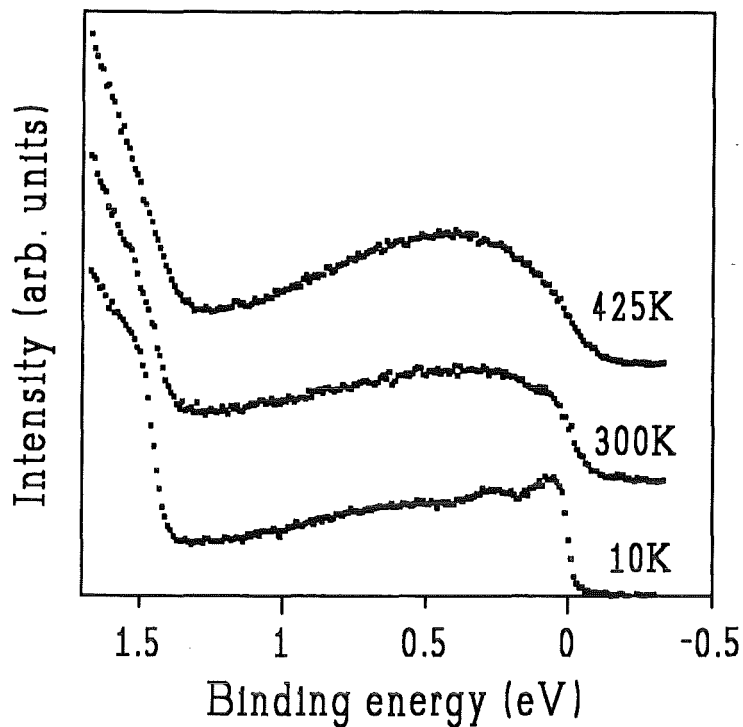


Abb.4.15: PES-Spektren von Rb_3C_{60} im Leitungsbandbereich als Funktion der Temperatur.

Das Spektrum bei Raumtemperatur (300K) zeigt noch eine leichte Andeutung einer Stufe an der Fermikante, ist ansonsten aber strukturlos. Darüberhinaus zeigt sich eine Verschiebung des spektralen Gewichtes zu höheren Bindungsenergien. Bei noch höheren Temperaturen ist nur noch ein breites, völlig strukturloses Maximum bei ca. 0.5eV zu sehen, wobei die Zustandsdichte an der Fermikante im Vergleich zu tieferen Temperaturen deutlich reduziert ist. Auch der Einsatz des HOMO bei 1.5eV zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Steigung wird bei höheren Temperaturen zunehmend kleiner, wobei der Anstieg bei 10K wesentlich steiler ist als bei undotiertem C₆₀ (siehe Abb.4.4).

Die in Abb.4.15 gezeigte temperaturabhängige Änderung der PES-Spektren ist vollständig reversibel. Bei zehn durchgeführten Temperaturzyklen konnte keine Veränderung festgestellt werden. Außerdem kann die Temperaturabhängigkeit nicht alleine durch das temperaturabhängige Verhalten der Fermifunktion und die Anregung von intramolekularen Schwingungen am C₆₀ erklärt werden. Die Auswirkungen der dadurch bewirkten Änderungen sind in Abb.4.16 anhand von analog zu den theoretischen Kurven in Abb.4.13 berechneten Spektren zu sehen. Es zeigt sich zwar eine leichte Verschmierung der Feinstrukturen hin zu höheren Temperaturen, diese können aber immer noch beobachtet

werden. Auch eine Verschiebung von spektralem Gewicht hin zu höheren Bindungsenergien ist in den berechneten Spektren nicht zu beobachten. Außerdem kann auch die Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten innerhalb der harmonischen Näherung die Temperaturabhängigkeit in den PES-Spektren nicht erklären. Die Kopplungskonstante g_v kann sich temperaturabhängig höchstens um 10% erhöhen¹⁸³, was aber viel zu wenig ist, um die beobachtete Verschiebung des spektralen Gewichts bei höheren Temperaturen zu verstehen.

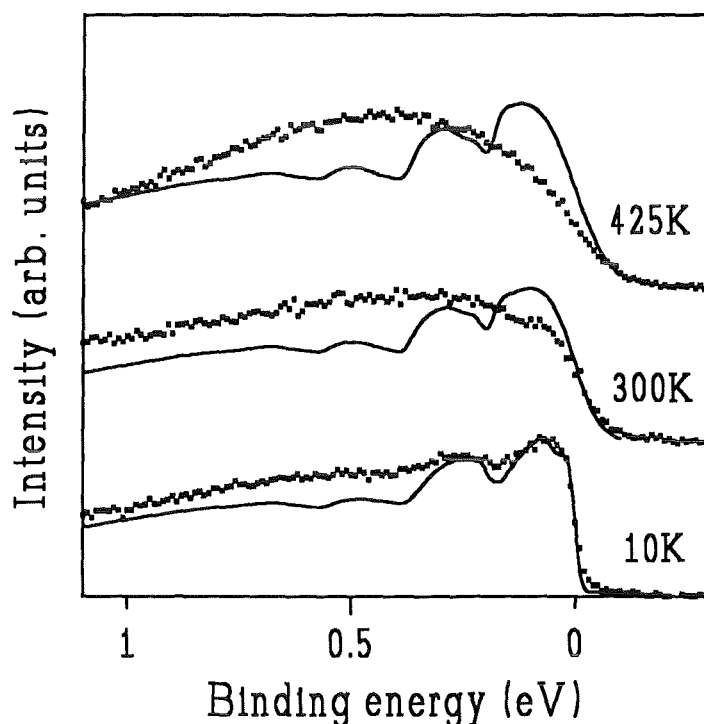


Abb. 4.16: Temperaturabhängigkeit der experimentellen PES-Spektren von Rb_3C_{60} zusammen mit der wegen der Temperaturabhängigkeit der Fermifunktion und der Bevölkerung höherer Zustände von intramolekularen C_{60} -Schwingungen theoretisch erwarteten Temperaturänderung (durchgezogene Kurven)^{175,184}. Die Rechnungen sind mit denselben Parametern wie für die durchgezogene Kurve in Abb. 4.13 durchgeführt.

Eine mögliche Ursache für die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit stellt die mit der Temperatur ansteigende Bevölkerung höherer Zustände von intermolekularen C_{60} -Phononen bzw. von optischen Alkalimetallphononen dar. Da deren Energien unterhalb $k_B T$ bei Raumtemperatur liegen, wird deren mittlere Besetzung im

betrachteten Temperaturbereich stark verändert. Allerdings kann nur die Anregung von Schwingungen mit stark anharmonischen Potentialen zu der beobachteten Verschiebung von spektralem Gewicht hin zu höheren Bindungsenergien führen. Es ist jedoch fraglich, ob die Potentiale der C_{60} -Moleküle und der Alkalimetallatome eine solche starke Anharmonizität zeigen. Um diese Frage klären zu können, sind entweder Strukturverfeinerungen von (an Einkristallen gewonnenen) Beugungsdaten oder inelastische Neutronenbeugungsexperimente notwendig.

Auch strukturelle Phasenumwandlungen zwischen Phasen mit unterschiedlicher elektronischer Zustandsdichte könnten zu der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Spektren führen. So ist die K_1C_{60} -Phase nur oberhalb von 425K stabil¹³². Für Dotierungen $x > 3$ sind Phasenseparationen in Phasen mit $x=3,4,6$ vorgeschlagen worden¹⁵⁷. Gleichzeitig wurde auf die Möglichkeit eines inhomogenen Filmwachstums mit der Bildung von A_4C_{60} für $x > 2$ hingewiesen. Insgesamt gesehen ist es aber eher unwahrscheinlich, daß Phasenumwandlungen zu der Temperaturabhängigkeit der PES-Spektren führen, da die dotierten Proben für $T < 300K$ unabhängig vom Dotierungsgrad stabil sind¹⁸⁵, d.h. keine Phasenumwandlungen zeigen, und auch zwischen 10K und 300K schon starke Änderungen in den Spektren zu beobachten sind. Weiterhin ist eine reversible Umwandlung zwischen Phasen mit $x=3$ und $x=4$ nur schwer vorstellbar, da beide ungefähr die gleiche Bildungsenergie besitzen¹⁵⁷. Insgesamt können somit höchstens in $K-C_{60}$ die Änderungen zwischen 300K und 425K mit Hilfe von Phasenumwandlungen (K_1C_{60}) erklärt werden. Um diese Fragen endgültig klären zu können, sind weitere Experimente, insbesondere PES-Messungen in kleineren Temperaturschritten, notwendig.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur elektronischen Struktur von Hochtemperatursupraleitern und verwandten Substanzen vorgestellt. Die Experimente erstreckten sich dabei auf typische Vertreter beider in den letzten Jahren entdeckter Materialklassen mit hohen Übergangstemperaturen in den supraleitenden Zustand, die Kupratsupraleiter (hier $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_4\text{O}_8$) sowie Alkalimetall-dotiertes C_{60} (A_xC_{60} , $\text{A}=\text{K}$, Rb). Die verwendeten experimentellen Methoden waren die Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) und die Photoemissionsspektroskopie (PES).

Die Untersuchung der $\text{O}1s$ -Rumpfanregungen von Ca-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Pulverproben mittels EELS ergab, daß sich die Anzahl der Ladungsträger in den Leitungsbändern mit der Ca-Dotierung nicht ändert. Dies zeigt, daß die Erhöhung der supraleitenden Übergangstemperatur um bis zu 10K für 10% Ca pro Formeleinheit im Gegensatz zu anderen Kuprat-Systemen nicht mit der Gesamtladungsträgerkonzentration zusammenhängt. Daraus läßt sich auch ablesen, daß das zweiwertige Calcium bei der Dotierung nicht das dreiwertige Yttrium sondern das ebenfalls zweiwertige Barium ersetzt, da die Ersetzung des Yttriums zu einer Erhöhung der Lochkonzentration führen müßte. Dieses Ergebnis konnte durch die Untersuchung der $\text{Ca}3d$ -Kristallfeldaufspaltung anhand der $\text{Ca}2p \rightarrow \text{Ca}3d$ Übergänge bestätigt werden. Die Form der $\text{Ca}2p$ -Absorptionskanten unterscheidet sich deutlich von jenen mehrerer Vergleichssubstanzen, bei denen das Calcium auf einem dem Yttrium in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ gleichwertigen Platz sitzt. Die Erhöhung der Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand mit der Ca-Dotierung kann daher möglicherweise durch eine Umverteilung der Ladungsträger zwischen den CuO_2 -Ebenen und den CuO -Ketten erklärt werden. Dies ist in den hier durchgeführten Messungen an Pulverproben nicht zu sehen. Eine weitere Erklärung ist ein möglicher Einfluß des Ca auf die für die Supraleitung wichtigen Voraussetzungen, wie z.B. die Stabilität des "Zhang-Rice-Singlets".

Durch die Untersuchung der Verlustfunktion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Einkristallen mittels EELS konnte erstmals die a, b -Anisotropie der dielektrischen Funktion in einem der Y-Ba-Cu-O Systeme für einen großen Energiebereich (0-50eV) bestimmt werden. Daraus ergaben sich nicht nur die optischen Konstanten, wie z.B. die Hintergrunddielektrizitätskonstante ϵ_∞ , Plasmafrequenz ω_p und optische Leitfähigkeit σ , sondern auch unerwartete Unterschiede in den Absorptionseigenschaften verglichen mit der

Schwester Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Darüberhinaus konnte durch impulsabhängige Messungen die Dispersion des Plasmons für Impulsüberträge parallel zur *a*- und zur *b*-Achse bestimmt werden. Die Plasmonendispersion ist für den ganzen Bereich, für den das Plasmon zu beobachten ist, linear zum Quadrat des Impulsübertrages. Daraus ergab sich zusätzlich die Anisotropie der mittleren Fermigeschwindigkeit in die beiden Richtungen. Die Eigenschaften der dielektrischen Funktion für Energien größer als 1eV stimmen gut mit den Vorhersagen aus LDA-Bandstrukturechnungen überein, obwohl diese keine lokalen Korrelationseffekte mitberücksichtigen, die zum Verständnis der niederenergetischen Anregungen in den Kupratsystemen notwendig sind. Daraus ergibt sich, daß die Korrelationseffekte nur im Bereich kleiner Energien von Bedeutung sind.

Die besetzte elektronische Struktur undotierter polykristalliner C_{60} -Filme wurde mittels hochauflösender PES untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Elektronenzustände auch im C_{60} -Festkörper aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen noch sehr starken molekularen Charakter haben. Die wesentlichen Merkmale der Valenzbandzustandsdichte stimmen mit Bandstrukturechnungen überein, d.h. die Elektronenstruktur von C_{60} -Festkörpern kann relativ gut innerhalb eines Einteilchenbildes verstanden werden. Dies gilt allerdings nicht für die Energielücke, bei der die Coulombabstoßung zweier Elektronen auf einem C_{60} -Molekül einen beträchtlichen Einfluß hat. Außerdem konnten die durch Rechnungen vorhergesagten Feinstrukturen in der Elektronenstruktur trotz sehr hoher Energieauflösung nicht beobachtet werden. Darüberhinaus ist auch keine Temperaturabhängigkeit der PES-Spektren zwischen 10K und 300K zu erkennen, obwohl C_{60} bei ca. 250K und 90K zwei Phasenübergänge durchläuft. Diese hängen mit dem Ausfrieren der Molekülrotationen im Festkörper zusammen und müßten auch einen Einfluß auf die elektronische Zustandsdichte haben. Das Fehlen solcher Feinstrukturen in den PES-Spektren ist auf die Kopplung der Valenzelektronen an die Eigenschwingungen der C_{60} -Moleküle zurückzuführen, was eine Verschmierung der Spektren durch die beim Photoemissionsprozeß mögliche gleichzeitige Anregung eines oder mehrerer Phononen bewirkt. Eine zusätzliche Jahn-Teller-Aufspaltung des entarteten Endzustandes bei der PES sowie der Einfluß von Elektron-Elektron-Korrelationen sind möglicherweise weitere Beiträge, die zu der beobachteten Temperaturunabhängigkeit der Spektren führen.

Dotiert man die C_{60} -Filme mit Kalium oder Rubidium, so wird das jeweilige äußere *s*-Elektron der Alkalimetalle auf das C_{60} übertragen und der niedrigste unbesetzte Zustand (LUMO) mit Elektronen gefüllt, wobei die Entwicklung der elektronischen Valenzbandstrukturen zwischen den Dotierungen mit K oder Rb mittels PES kaum zu

unterscheiden ist. Bei voller Dotierung (A_6C_{60} , $A=K, Rb$) ergibt sich wieder ein Halbleiter, da in diesem Fall die LUMO-Bänder von C_{60} aufgrund ihrer dreifachen Entartung vollgefüllt sind. A_4C_{60} ist trotz teilweiser Bandfüllung ebenfalls ein Halbleiter. Der Grund dafür liegt möglicherweise in den starken elektronischen Korrelationen in den Fullerenen. Diese könnten bei A_4C_{60} zur Bildung eines Mott-Hubbard-Isolator führen.

Bei halber Dotierung (A_3C_{60}) entsteht ein metallischer Grundzustand, wobei diese Proben auch supraleitend werden. Durch eine erstmals durchgeführte quantitative *in-situ* XPS-Analyse der Probenstoichiometrie konnte eindeutig festgestellt werden, daß A_3C_{60} ein Metall mit einer Fermikante im Maximum der Leitungsbandzustandsdichte ist. Es wurden keinerlei Anzeichen für eine "Pseudo-Bandlücke", wie sie in der Literatur vorgeschlagen wurde, entdeckt. Die Änderungen der elektronischen Struktur von C_{60} mit der Dotierung können nicht in einem starren Bandbild verstanden werden, da sich die Abstände der Molekülorbitale deutlich mit der Dotierung ändern. Weiterhin sind die beobachteten Bandbreiten viel größer als sie in Bandstrukturrechnungen vorhergesagt werden. Auch bei dotiertem C_{60} konnte der starke molekulare Charakter der Elektronenzustände bis weit oberhalb (ca. 100eV) der Fermikante durch die Bestimmung der unterschiedlichen Photonenenergieabhängigkeit der Photoemissionsintensitäten von Anregungen aus Zuständen mit gleichem Drehimpuls nachgewiesen werden. Außerdem ergab eine quantitative Analyse der Oberflächenstoichiometrie zusammen mit den Valenzbandspektren, daß sich auch unter UHV-Bedingungen bei der Filmpräparation (Super)-Oxide oder Hydroxide der Alkalimetallatome an der Oberfläche bilden können. Dies unterstreicht die Bedeutung einer unabhängigen Bestimmung der Dotierungskonzentration sowie einer sorgfältigen Charakterisierung der Oberflächen, um eindeutige Aussagen machen zu können.

Wie undotiertes C_{60} zeigt auch A_6C_{60} ($A=K, Rb$) keine Temperaturabhängigkeit in den PES-Spektren. Im Gegensatz dazu lassen sich bei A_3C_{60} -Filmen Feinstrukturen im Leitungsbandbereich bei 10K beobachten, die bei höheren Temperaturen (300K, 425K) völlig verschwinden. Darüberhinaus ist mit steigender Temperatur eine Verschiebung des spektralen Gewichtes in den PES-Spektren zu höheren Bindungsenergien zu erkennen. Durch einen Vergleich mit theoretischen Rechnungen konnte gezeigt werden, daß sowohl die Feinstrukturen als auch die ungewöhnliche energetische Breite der Leitungsbänder in den Spektren bei 10K durch Satelliten aufgrund einer starken Elektron-Phonon bzw. Elektron-Plasmon-Kopplung in diesem Material erklärt werden können. Darüberhinaus ist die sich daraus ergebende Kopplung der Leitungselektronen an die intramolekularen C_{60} -Schwingungen in der richtigen Größenordnung, um auch die Supraleitung in diesen

Substanzen innerhalb der BCS-Theorie erklären zu können. Die endgültige Klärung der Temperaturabhängigkeit der Spektren steht noch aus.

Literaturverzeichnis

- ¹ H. Raether, "Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons", Springer Heidelberg (1980)
- ² J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, Springer Tracts in Modern Physics 54, 79 (1970)
- ³ S. E. Schnatterly, Solid State Phys. 14, 275 (1979)
- ⁴ J. Fink, Adv. Electron. Electron. Phys. 75, 121 (1989)
- ⁵ J. Fink, in "Unoccupied electronic states" (Eds: J. C. Fuggle, J. E. Inglesfield), Springer Heidelberg (1992), S. 203
- ⁶ B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis, "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces", John Wiley & Sons New York (1978)
- ⁷ L. Ley, M. Cardona, "Photoemission in Solids", Springer Heidelberg (1979)
- ⁸ F. J. Himpsel, Adv. Phys. 32, 1 (1983)
- ⁹ J. W. Rabalais, "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons New York (1977)
- ¹⁰ A. L. Fetter, J. D. Walecka, "Quantum Theory of Many-Particle Systems", McGraw-Hill San Francisco (1971)
- ¹¹ L. van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- ¹² R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 12, 570 (1987)
- ¹³ P. M. Platzman, P. A. Wolf, Solid State Phys. Suppl. 13, 1 (1973)
- ¹⁴ A. L. Fetter, Ann. Phys. 81, 367 (1973)
- ¹⁵ J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", Wiley New York (1962)
- ¹⁶ P. L. Taylor, "A Quantum Approach to the Solid State", Prentice-Hall New Jersey (1970)
- ¹⁷ D. Pines, "Elementary Excitations in Solids", Benjamin Verlag New York (1964)
- ¹⁸ H. Ehrenreich, M. H. Cohen, Phys. Rev. 115, 786 (1959)
- ¹⁹ N. Nücker, H. Romberg, X. X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, Z. X. Zhao, Phys. Rev. B 39, 6619 (1989)
- ²⁰ E. Sohmen, Dipl.-Arbeit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, INFP (1992)
- ²¹ T. R. Cummins, R. G. Egdell, G. C. Georgiadis, J. Less-Comm. Met. 164/165, 1149 (1990)
- ²² H. Hertz, Ann. Phys. 31, 983 (1887)
- ²³ A. Einstein, Ann. Phys. 17, 132 (1905)

- ²⁴ D. A. Shirley, Phys. Rev. B 5, 4709 (1972)
- ²⁵ G. Rickayzen, "Green's Functions and Condensed Matter", Academic Press London (1980)
- ²⁶ J. A. R. Samson, "Technics of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley & Sons New York (1967)
- ²⁷ G. S. Brown, D. E. Moncton, "Handbook on Synchrotron Radiation", North-Holland Amsterdam (1991)
- ²⁸ R. L. Johnson, J. Reichardt, Nucl. Instr. and Meth. 208, 791 (1983)
- ²⁹ Firma SAES-Getters, Rösrather Str. 749, 5000 Köln 91
- ³⁰ J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986)
- ³¹ M. K. Wu, J. R. Ashburin, C. J. Torag, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. O. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- ³² Z. Z. Sheng, A. M. Herman, Nature 332, 55 (1988)
- ³³ K. Yvon, M. Francois, Z. Phys. B 76, 413 (1989)
- ³⁴ J. B. Torrance, A. Bezing, A. I. Nazzari, T. C. Huang, S. S. P. Parkin, D. T. Keane, S. J. La Placa, P. M. Horn, G. A. Held, Phys. Rev. B 40, 8872 (1989)
- ³⁵ H. Takagi, R. J. Cava, M. Marezio, B. Battlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., P. Bordet, D. E. Cox, Phys. Rev. Lett. 68, 3777 (1992)
- ³⁶ C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. C. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, S. Sutton, Nature 326, 855 (1987)
- ³⁷ A. Barone, Physica C 153-155, 1712 (1988)
- ³⁸ J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- ³⁹ G. T. Yee, J. P. Collman, W. A. Little, Physica C 161, 195 (1989)
- ⁴⁰ D. Thelen, D. Pines, J. P. Lu, Phys. Rev. B 47, 9151 (1993)
- ⁴¹ S. Chakravarty, A. Sudbo, P. W. Anderson, S. Strong, Science 261, 337 (1993)
- ⁴² W. Buckel, "Supraleitung" VCH Verlag Weinheim (1990)
- ⁴³ W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. 61, 433 (1989)
- ⁴⁴ N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A 62, 416 (1949)
- ⁴⁵ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A 281, 401 (1964)
- ⁴⁶ H. Eskes, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 61, 1415 (1988)
- ⁴⁷ J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985)
- ⁴⁸ W. Hanke, A. Muramatsu, G. Dopf, Phys. Bl. 47, 1061 (1991) und Literaturhinweise darin
- ⁴⁹ F. C. Zhang, T. M. Rice, Phys. Rev. B 37, 3759 (1988)
- ⁵⁰ M. Suzuki, Phys. Rev. B 39, 2312 (1989)
- ⁵¹ M. Galffy, E. Zirngibel, Solid State Comm. 68, 929 (1988)

- ⁵² C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1996 (1989)
- ⁵³ P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1839 (1990)
- ⁵⁴ H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, G. Thomas, *Nature* 331, 596 (1988)
- ⁵⁵ J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki, B. Bucher, *Nature* 336, 660 (1988)
- ⁵⁶ Y. Yamada, J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto, F. Izumi, *Physica C* 173, 185 (1991)
- ⁵⁷ J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, E. Jilek, *J. Less Common Met.* 164/165, 3 (1990)
- ⁵⁸ B. Dabrowski, K. Zhang, J. J. Pluth, J. L. Wagner, D. G. Hinks, *Physica C* 202, 271 (1992)
- ⁵⁹ E. Kaldis, J. Karpinski, *Springer Series in Solid-State Sciences* 99, 6 (1990)
- ⁶⁰ B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter, *Physica C* 157, 478 (1989)
- ⁶¹ E. N. van Eenige, R. Griessen, R. J. Wijngarden, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, E. Jilek, *Physica C* 168, 482 (1990)
- ⁶² M. R. Chandrachud, A. P. B. Sinha, D. E. Morris, J. S. Surnow, *Physica C* 192, 103 (1992)
- ⁶³ D. E. Morris, A. P. Marathe, A. P. B. Sinha, *Physica C* 169, 386 (1990)
- ⁶⁴ T. Miyatake, K. Yamaguchi, T. Takata, N. Koshizuka, S. Tanaka, *Phys. Rev. B* 44, 10139 (1991)
- ⁶⁵ Y. Kodama, Y. Yamada, N. Murayama, M. Awano, T. Matsumoto in "Proceedings of the Third International Symposium on Superconductivity, Sendai, Japan 1990" (Eds: K. Kajimura, H. Hayakawa), Springer Tokyo (1991), S. 339
- ⁶⁶ T. Sakurai, T. Wade, N. Suzuki, S. Koriyama, T. Miyatake, H. Yamaguchi, N. Koshizuka, S. Tanaka, *Phys. Rev. B* 42, 8030 (1990)
- ⁶⁷ P. K. Narwankar, D. E. Morris, A. P. B. Sinha, *Physica C* 171, 305 (1990)
- ⁶⁸ P. Karen, A. Kjeskhus, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* 96 eingereicht
- ⁶⁹ T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, T. Tanaka, *Nature* 341, 41 (1989)
- ⁷⁰ R. G. Buckley, J. L. Tallon, D. M. Pooke, M. R. Presland, *Physica C* 165, 391 (1990)
- ⁷¹ Y. Iye, *Springer Series in Materials Science* 11, 263 (1989)
- ⁷² M. Knupfer, N. Nücker, M. Alexander, H. Romberg, P. Adelman, J. Fink, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, E. Jilek, *Physica C* 182, 62 (1991)
- ⁷³ I. Mangelschots, M. Mali, J. Roos, H. Zimmermann, D. Brinkmann, S. Rusiecki, J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, *Physica C* 172, 57 (1990)
- ⁷⁴ J. Fink, J. Pflüger, Th. Müller-Heinzerling, N. Nücker, B. Scheerer, H. Romberg, M. Alexander, R. Manzke, T. Buslaps, R. Claessen, M. Skibowski, *Springer Series in Solid State Sciences* 90, 377 (1990)

- ⁷⁵ E. M. McCarron, M. K. Crawford, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* 78, 192 (1989)
- ⁷⁶ F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 41, 928 (1990)
- ⁷⁷ J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 32, 4899 (1985)
- ⁷⁸ J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier, J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* 32, 4905 (1985)
- ⁷⁹ A. Borg, P. L. King, P. Pianetta, I. Lindau, D. B. Mitzi, A. Kapitulnik, A. V. Soldatov, S. Della Longa, A. Bianconi, *Phys. Rev. B* 46, 8487 (1992)
- ⁸⁰ F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, A. B. McLean, L. J. Terminello, F. M. F. de Groot, M. Abbate, J. C. Fuggle, J. A. Yarmoff, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 43, 6899 (1991)
- ⁸¹ I. Mangelschots, M. Mali, J. Roos, H. Zimmermann, D. Brinkmann, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, *J. Less-Com. Met.* 164/165, 78 (1990)
- ⁸² G. Triscone, M. Francois, J. Y. Genoud, T. Graf, A. Junod, C. Opagiste, J. Muller, *J. Alloys and Compounds* 195, 607 (1993)
- ⁸³ I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, *Physica C* 204, 413 (1993)
- ⁸⁴ Y. Yaegashi, S. Adachi, K. Matura, A. Nara, S. Takano, H. Yamauchi, *Physica C* 199, 177 (1992)
- ⁸⁵ R. G. Buckley, D. M. Pooke, J. L. Tallon, M. R. Presland, N. E. Flower, M. P. Staines, H. L. Johnson, M. Meylan, G. V. M. Williams, M. Bowden, *Physica C* 174, 383 (1991)
- ⁸⁶ P. Fischer, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Jilek, V. Trounov, A. W. Hewat, *Physica C* 205, 259 (1993)
- ⁸⁷ M. Shimoda, Y. Yamada, T. Matsumoto, *Physica C* 171, 444 (1990)
- ⁸⁸ R. J. Nelmes, J. S. Loveday, E. Kaldis, J. Karpinski, *Physica C* 172, 311 (1990)
- ⁸⁹ R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck jr., L. W. Rupp jr., *Physica C* 165, 419 (1990)
- ⁹⁰ R. P. Gupta, M. Gupta, *Physica C* 204, 349 (1993)
- ⁹¹ T. Miyatake, M. Kosuge, N. Koshizuka, H. Takahashi, N. Mori, S. Tanaka, *Physica C* 167, 297 (1990)
- ⁹² Y. Ohta, T. Tohyama, S. Maekawa, *Phys. Rev. B* 43, 2968 (1991)
- ⁹³ Y. Y. Wang, G. Feng, A. L. Ritter, *Phys. Rev. B* 42, 420 (1990)
- ⁹⁴ N. Nücker, H. Romberg, S. Nakai, B. Scheerer, J. Fink, Y. F. Yan, Z. X. Zhao, *Phys. Rev. B* 39, 12379 (1989)

- ⁹⁵ H. Romberg, N. Nücker, J. Fink, Th. Wolf, X. X. Xi, B. Koch, H. P. Geserich, M. Dürbler, W. Assmus, B. Gegenheimer, *Z. Phys. B* 78, 367 (1990)
- ⁹⁶ C. Tarrio, S. E. Schnatterly, *Phys. Rev. B* 38, 921 (1988)
- ⁹⁷ B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter, *Physica C* 167, 324 (1990)
- ⁹⁸ K. Char, M. Lee, R. W. Barton, A. F. Marshall, I. Bozovic, R. H. Hammond, M. R. Beasley, T. H. Geballe, A. Kapitulnik, S. S. Laderman, *Phys. Rev. B* 38, 834 (1988)
- ⁹⁹ J. Schoenes, J. Karpinski, E. Kaldis, J. Keller, P. de la Mora, *Physica C* 166, 145 (1990)
- ¹⁰⁰ A. Krol, Z. H. Ming, Y. H. Kao, N. Nücker, G. Roth, J. Fink, G. C. Smith, K. T. Park, J. Yu, A. J. Freeman, A. Erb, G. Müller-Vogt, J. Karpinski, E. Kaldis, K. Schönmann, *Phys. Rev. B* 45, 2581 (1992)
- ¹⁰¹ G. Mante, R. Claessen, T. Buslaps, S. Harm, R. Manzke, M. Skibowski, J. Fink, *Z. Phys. B* 80, 181 (1990)
- ¹⁰² J. Kircher, M. Cardona, M. Alouani, S. Gopalan, O. Jepsen, O. K. Andersen, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusieki, *Physica C* 200, 413 (1992)
- ¹⁰³ S. Massida, J. Yu, K. T. Park, A. J. Freeman, *Physica C* 176, 159 (1991)
- ¹⁰⁴ A. Zibold, M. Dürbler, H. P. Geserich, A. Erb, G. Müller-Vogt, *Physica C* 171, 151 (1990)
- ¹⁰⁵ B. Koch, H. P. Geserich, Th. Wolf, *Solid State Comm.* 71, 495 (1989)
- ¹⁰⁶ J. Humlicek, J. Kircher, H. U. Habermeier, M. Cardona, Y. Fang, U. Welp, K. Vanderwoort, D. Crabtree, *Solid State Comm.* 79, 673 (1991)
- ¹⁰⁷ A. Zibold, persönliche Mitteilung
- ¹⁰⁸ M. Shimada, K. Miyuno, S. Mizamoto, M. Shimiya, J. Tanaka, *Physica C* 193, 353 (1992)
- ¹⁰⁹ M. Shimada, M. Shimizu, J. Tanaka, I. Tanaka, H. Kojima, *Physica C* 193, 277 (1992)
- ¹¹⁰ N. Nücker, U. Eckern, J. Fink, P. Müller, *Phys. Rev. B* 44, 7155 (1991)
- ¹¹¹ S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, S. Tajima, *Phys. Rev. B* 43, 7942 (1991)
- ¹¹² I. Terasaki, T. Nakahashi, S. Takebayashi, A. Maeda, K. Uchinokura, *Physica C* 165, 152 (1990)
- ¹¹³ Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S. H. Blanton, U. Welp, G. U. Crabtree, Y. Fang, J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 65, 801 (1991)
- ¹¹⁴ J. Wagner, W. Hanke, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* 43, 10517 (1991)
- ¹¹⁵ W. Stephan, P. Horsch, *Phys. Rev. B* 42, 8736 (1990)
- ¹¹⁶ A. Moreo, E. Dagatto, *Phys. Rev. B* 42, 4786 (1990)

- ¹¹⁷ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985)
- ¹¹⁸ W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990)
- ¹¹⁹ K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Korushima, *Nature* 352, 222 (1991)
- ¹²⁰ G. Zhennan, Q. Jiuxin, Z. Xihuang, W. Yongqing, Z. Xing, F. Sunqi, G. Zizhao, *J. Phys. Chem.* 95, 9615 (1991)
- ¹²¹ C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* 95, 9 (1991)
- ¹²² C. Meingast, persönliche Mitteilung
- ¹²³ S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2637 (1991)
- ¹²⁴ E. Sohmen, J. Fink, W. Krätschmer, *Z. Phys. B* 86, 87 (1992)
- ¹²⁵ G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, J. P. Vigneron, Ph. Lambin, A. A. Lucas, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2171 (1991)
- ¹²⁶ A. Skumanich, *Chem. Phys. Lett.* 182, 486 (1991)
- ¹²⁷ R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3924 (1992)
- ¹²⁸ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. E. Fischer, M. J. Moran, "Intercalated Graphite", *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* 20 (1983)
- ¹²⁹ R. M. Fleming, M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, D. W. Murphy, J. C. Tully, R. C. Haddon, T. Siegrist, R. Tycko, S. H. Glarum, P. Marsh, G. Dabbagh, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, C. Hampton, *Nature* 352, 701 (1991)
- ¹³⁰ P. W. Stephens, L. Mihaly, J. B. Wiley, S. M. Huang, R. B. Kaner, F. Diedrich, R. L. Whetten, K. Holczer, *Phys. Rev. B* 45, 543 (1992)
- ¹³¹ J. Winter, H. Kuzmany, *Solid State Commun.* 84, 935 (1992)
- ¹³² D. M. Poirier, J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* 47, 10959 (1993)
- ¹³³ G. K Wertheim, J. E. Rowe, D. N. E. Buchanan, E. E. Chaban, A. F. Hebard, A. R. Kortan, A. V. Makhija, R. C. Haddon, *Science* 252, 1419 (1991)
- ¹³⁴ R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F. A. Thiel, *Nature* 350, 320 (1991)
- ¹³⁵ A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* 350, 600 (1991)

- ¹³⁶ K. Holczer, O. Klein, S. M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diedrich, *Science* 252, 1154 (1991)
- ¹³⁷ Y. N. Xu, M. Z. Huang, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* 44, 13171 (1991)
- ¹³⁸ M. Merkel, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, R. Seemann, R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* 47, 11470 (1993)
- ¹³⁹ S. Satpathy, V. P. Antropov, O. K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarsson, A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* 46, 1773 (1992) und persönliche Mitteilungen
- ¹⁴⁰ J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Hauffler, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1741 (1991)
- ¹⁴¹ O. Gunnarsson, S. Satpathy, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3002 (1991)
- ¹⁴² W. I. F. David, R. M. Ibbertson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, K. Prassides, *Europhys. Lett.* 18, 219 (1992)
- ¹⁴³ D. L. Lichtenberger, M. E. Jatchko, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman, R. D. Lamb, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 206, 673 (1991)
- ¹⁴⁴ Z. C. Wu, D. A. Jelski, T. F. George, *Chem. Phys. Lett.* 137, 291 (1987)
- ¹⁴⁵ K. Harigaya, *Phys. Rev. B* 45, 13676 (1992)
- ¹⁴⁶ P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, A. Nilsson, R. L. Whetten, N. Martensson, unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹⁴⁷ O. Gunnarsson, G. Zwirner, *Phys. Rev. Lett.* 69, 957 (1992)
- ¹⁴⁸ A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, A. R. Kortan, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2109 (1991)
- ¹⁴⁹ J. Wu, Z. X. Shen, D. S. Dessau, R. Cao, D. S. Marshall, P. Pianetta, I. Lindau, X. Yang, J. Terry, D. M. King, B. O. Wells, D. Elloway, H. R. Wendt, C. A. Brown, H. Hunziker, M. S. de Vries, *Physica C* 197, 251 (1992)
- ¹⁵⁰ C. T. Chen, L. H. Tjeng, P. Rudolf, G. Meigs, J. E. Rowe, J. Chen, J. P. McCauley Jr, A. B. Smith III, A. R. McGhie, W. J. Romanov, E. W. Plummer, *Nature* 352, 603 (1991)
- ¹⁵¹ F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak, D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 9, 5268 (1974)
- ¹⁵² D. M. Poirier, T. R. Ohno, G. H. Kroll, Y. Chen, P. J. Benning, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Science* 253, 646 (1991)
- ¹⁵³ J. J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tab.* 32, 1 (1985)
- ¹⁵⁴ G. P. Kochanski, A. F. Hebard, R. C. Haddon, A. T. Fiory, *Science* 255, 184 (1992)
- ¹⁵⁵ P. J. Benning, F. Stepniak, D. M. Poirier, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* 47, 13843 (1993)

- ¹⁵⁶ F. Stepniak, P. J. Benning, D. M. Poirier, J. H. Weaver, Phys. Rev. B 48, 1899 (1993)
- ¹⁵⁷ J. H. Weaver, P. J. Benning, F. Stepniak, D. M. Poirier, J. Phys. Chem. Solids 53, 1707 (1992)
- ¹⁵⁸ P. J. Benning, F. Stepniak, J. H. Weaver, Phys. Rev. B 48, 9086 (1993)
- ¹⁵⁹ S. L. Qiu, C. L. Lin, J. Chen, M. Strongin, Phys. Rev. B 41, 7467 (1990)
- ¹⁶⁰ B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, J. Chem. Phys. 86, 2411 (1987)
- ¹⁶¹ D. R. Mueller, R. L. Kurtz, R. L. Stockbauer, T.E. Madey, A. Shih, Surf. Sci. 237, 72 (1990)
- ¹⁶² T. Pichler, M. Matus, J. Kürti, H. Kuzmany, Phys. Rev. B 45, 13841 (1992)
- ¹⁶³ P. J. Benning, D. M. Poirier, T. R. Ohno, Y. Chen, M. B. Jost, F. Stepniak, G. H. Kroll, J. H. Weaver, J. Fure, R. E. Smalley, Phys. Rev. B 45, 6899 (1992)
- ¹⁶⁴ T. Takahashi, S. Suzuki, T. Morikawa, H. Katayama-Yoshida, S. Hasegawa, H. Inokuchi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, K. Ikemoto, Y. Achiba, Phys. Rev. Lett. 68, 1232 (1992)
- ¹⁶⁵ T. Takahashi in "Electronic properties and mechanisms of high Tc superconductors" (Eds: T. Oguchi, K. Kadowski, T. Sasaki) , Elsevier Science Publishers Amsterdam (1992), S. 11
- ¹⁶⁶ P. J. Benning, D. M. Poirier, N. Troullier, J. L. Martins, J. H. Weaver, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, Phys. Rev. B 44, 1962 (1991)
- ¹⁶⁷ C. Gu, F. Stepniak, D. M. Poirier, M. B. Jost, P. J. Benning, Y. Chen, T. R. Ohno, J. L. Martins, J. H. Weaver, J. Fure, R. E. Smalley, Phys. Rev. B 45, 6348 (1992)
- ¹⁶⁸ G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, E. E. Chaban, J. E. Rowe, Solid State Comm. 83, 785 (1992)
- ¹⁶⁹ Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, Science 253, 429 (1991)
- ¹⁷⁰ E. Sohmen, J. Fink, Phys. Rev. B 47, 14532 (1993)
- ¹⁷¹ E. Sohmen, J. Fink, W. Krätschmer, Europhys. Lett. 17, 51 (1992)
- ¹⁷² Y. Iwasa, K. Tanaka, T. Yasuda, T. Koda, S. Koda, Phys. Rev. Lett. 69, 2284 (1992)
- ¹⁷³ B. Renker, persönliche Mitteilung
- ¹⁷⁴ M. Knupfer, M. Merkel, M. S. Golden, J. Fink, O. Gunnarsson, V. P. Antropov, Phys. Rev. B 47, 13944 (1993)
- ¹⁷⁵ O. Gunnarsson, V. P. Antropov, J. Fink, M. S. Golden, M. Knupfer, A. I. Liechtenstein, M. Merkel, D. Rainer, G. Zwicknagel, Proc. NATO ARW on "Physics and Chemistry of Fullerenes", Crete 1993, NATO ASI-C series, im Druck
- ¹⁷⁶ C. M. Varma, J. Zaanen, K. Raghavachari, Science 254, 989 (1991)

- ¹⁷⁷ P. Zhou, K. A. Wang, A. M. Rao, P. C. Eklund, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 45, 10838 (1992)
- ¹⁷⁸ W. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- ¹⁷⁹ M. Schlüter, M. Lannoo, M. Needels, G. A. Baraff, Phys. Rev. Lett. 68, 526 (1992)
- ¹⁸⁰ J. W. Gadzuk, Phys. Rev. B 14, 5458 (1976)
- ¹⁸¹ R. Tycko, G. Dabbagh, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, Phys. Rev. Lett. 68, 1912 (1992)
- ¹⁸² R. F. Kiefl, T. L. Duty, J. W. Schneider, A. MacFarlane, K. Chow, J. W. Elzey, P. Mendels, G. D. Morris, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, C. Niedermayer, D. R. Noakes, C. E. Stronach, B. Hitti, J. E. Fischer, Phys. Rev. Lett. 69, 2005 (1992)
- ¹⁸³ G. Grimvall, "The electron-phonon interaction in metals", North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1981)
- ¹⁸⁴ O. Gunnarsson, persönliche Mitteilung
- ¹⁸⁵ B. Renker, persönliche Mitteilung