

Lehrstuhl E23 für Technische Physik

Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

Eigenschaften des Elektronensystems und seiner
Wechselwirkungen in antiferromagnetischen und
supraleitenden Kupraten: Eine Raman-Studie

Matthias Opel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. K. Andres (im Ruhestand)
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. A. Laubereau
3. Univ.-Prof. Dr. G. Abstreiter
(schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 03.02.2000 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 18.04.2000 angenommen.

KURZFASSUNG

Mittels inelastischer Lichtstreuung werden einkristalline $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ - und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kupratsysteme in einem extrem weiten Dotierungsbereich studiert. Besonderes Augenmerk liegt auf der Bestimmung und dem Vergleich von Energieskalen, die für verschiedene Effekte wie Antiferromagnetismus, Pseudogap und Supraleitung in den Materialien relevant sind. Dazu werden phononische, magnetische und elektronische Anregungen systematisch als Funktion der Dotierung untersucht. Im Normalzustand stellt sich ein enger Zusammenhang zwischen Antiferromagnetismus und Pseudogap heraus. Im Suprazustand beobachtet man erstmals zwei verschiedene Energieskalen in ein und demselben Experiment.

Ein Teil dieser Arbeit wurde von der Technischen Universität München im Rahmen eines Promotionsstipendiums gefördert.

INHALT

KURZFASSUNG	3
1 EINLEITUNG.....	11
2 KUPRAT-SUPRALEITER	15
2.1 Einführung.....	15
2.1.1 Überblick	15
2.1.2 Aufbau der Kuprate	16
2.2 Normalzustandseigenschaften	17
2.2.1 Kupferoxidebene, Einteilchen-Bandstruktur und Fermifläche	17
2.2.2 Antiferromagnetismus	20
2.2.3 Antiferromagnetische Magnonen.....	21
2.2.4 Dotierung und Phasendiagramm.....	23
2.3 Unkonventionelle Supraleitung in den Kupraten	24
2.3.1 Der Cooper-Paarzustand	24
2.3.2 Der Paarungsmechanismus	26
2.3.3 Symmetrie des Ordnungsparameters	28
3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN KUPRATEN.....	31
3.1 Der Raman-Effekt.....	32
3.1.1 Prinzip.....	32
3.1.2 Der Impulsübertrag des Photons	34
3.1.3 Der differentielle Photonenwirkungsquerschnitt	36
3.2 Theorie des elektronischen Response	37
3.2.1 Die Methode der kinetischen Gleichung.....	37
3.2.2 Das Stoßintegral und die separable Kern-Approximation	39
3.2.3 Die Raman-Responsefunktion	40
3.3 Symmetrieeigenschaften des elektronischen Raman-Response	42
3.3.1 Symmetrieeigenschaften des Raman-Vertex.....	43
3.3.2 Kritische Paarbrechung im Suprazustand	44
3.3.3 Raman-Response im Normalzustand.....	45

INHALT

4 EXPERIMENT	49
4.1 Probenmaterial	49
4.1.1 Y-123	49
4.1.2 Bi-2212	52
4.1.3 Dotierungsgrad und Sprungtemperatur	55
4.2 Experimenteller Aufbau	55
4.2.1 Probenmontage	55
4.2.2 Beleuchtung der Probe	57
4.2.3 Nachweis des Streulichts	60
4.2.4 Kalibrierung von Spektrometer und CCD-Kamera	64
4.2.5 Auswahlregeln für den Raman-Effekt in Kupraten	68
4.3 Analyse der Daten	71
4.3.1 Reproduzierbarkeit	71
4.3.2 Temperaturbestimmung	72
4.3.3 Subtraktion der Laserlinie	74
4.3.4 Berechnung von A_{1g} -Spektren	74
4.3.5 Isolation des elektronischen Beitrags	75
5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG	77
5.1 Raman-Streuung an phononischen Anregungen	77
5.1.1 Raman-aktive Phononen in Y-123 und Bi-2212	77
5.1.2 Zuordnung der Gitterschwingungen	79
5.1.3 Bestimmung des Dotierungsgrades von Y-123	81
5.2 Elektron-Phonon-Kopplung	81
5.2.1 Das „Buckling“ der Kupferoxidebene	81
5.2.2 Phänomenologie des Fano-Effekts	82
5.2.3 Das Kristallfeldmodell	84
5.2.4 Die Dotierungsabhängigkeit des B_{1g} -Phonons	87
5.2.5 Verbindung zum „Buckling“	91
5.2.6 Einfluß auf die Supraleitung und Zusammenfassung	94
6 MAGNONEN UND ANTIFERROMAGNETISMUS	95
6.1 Raman-Streuung an magnetischen Anregungen	95
6.1.1 Streumechanismus	95
6.1.2 Zwei-Magnonen-Streuung	96
6.1.3 Resonante Raman-Streuung in Antiferromagneten	98
6.2 Der Zwei-Magnonen-Peak	100
6.2.1 Dotierungsabhängigkeit	100
6.2.2 Temperaturabhängigkeit	102

6.2.3	Linienform und magnetische Austauschenergie	103
6.2.4	Resonanzeffekte	104
6.3	Zusammenfassung	105
7	LADUNGSTRÄGERRELAXATION UND PSEUDOGAP	107
7.1	Raman-Kontinuum und Ladungsträgerrelaxation	107
7.1.1	Spektren in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie	107
7.1.2	Dotierungsabhängigkeit der Streulichtintensität	110
7.1.3	Analyse und Kramers-Kronig-Formalismus	112
7.1.4	Dynamische Relaxationsraten und Massenrenormierungen	113
7.1.5	Statische Relaxationsraten	115
7.2	Das Pseudogap-Phänomen	120
7.2.1	Extrapolation von Raman-Spektren	120
7.2.2	Verlust von spektralem Gewicht	121
7.2.3	Diskussion und Vergleich mit anderen Experimenten	124
7.3	Pseudogap, Supraleitung und Antiferromagnetismus	126
8	DER ORDNUNGSPARAMETER IM SUPRAZUSTAND	129
8.1	Der Paarbrechungs-Raman-Effekt	129
8.1.1	Das Raman-Kontinuum im Suprazustand	129
8.1.2	Position und Fläche des Paarbrechungspeaks	134
8.1.3	Spektraler Verlauf und Differenzspektren	137
8.2	Symmetrie des Ordnungsparameters	139
8.2.1	Frequenz-Potenzgesetze	139
8.2.2	s- oder d-Welle?	142
8.3	Schlußfolgerungen	145
9	ZUSAMMENFASSUNG	147
	ANHANG	151
A.1	Funktionsweise des Spektrometers	151
A.1.1	Bedingung für konstruktive Interferenz	152
A.1.2	Bandbreite des Spektrometers	153
A.2	Das Konzept des erweiterten Drude-Response	155
A.2.1	Kausalität und Kramers-Kronig-Relation	155
A.2.2	Die Memoryfunktion	156
A.2.3	Dynam. Relaxationsraten und Massenrenormierungsfaktoren	157
A.3	Die Struktur bei 1350 cm^{-1}	160
	LITERATUR	163

ABBILDUNGEN UND TABELLEN

Tab. 2.1	Meilensteine in der Entwicklung der Kuprat-Supraleiter	16
Abb. 2.1	Schematischer Aufbau der Kuprat-Supraleiter	17
Abb. 2.2	Struktur der Kupferoxidebene	18
Abb. 2.3	Bandstruktur im 3-Band-Modell.....	19
Abb. 2.4	Fermifläche.....	20
Abb. 2.5	Antiferromagnetische Ordnung in der Kupferoxidebene	21
Abb. 2.6	Dispersionsrelation für antiferromagnetische Magnonen.....	22
Abb. 2.7	Schematisches Phasendiagramm für p-leitende Kuprate.....	23
Tab. 2.2	Cooper-Paarzustände	25
Abb. 2.8	Gapfunktion $\Delta_{\mathbf{k}}$	27
Abb. 2.9	Temperaturabhängigkeit des maximalen Gaps	28
Tab. 2.3	Symmetrie des Ordnungsparameters	29
Abb. 2.10	Halbzahliger Fluß durch die Korngrenzen eines Trikristalls	30
Abb. 3.1	Sir Chandrasekhara Venkata Raman.....	31
Abb. 3.2	Feynman-Diagramme für Raman-Streuprozesse erster Ordnung.....	32
Abb. 3.3	Raman-Streuung im Energieniveauschema	33
Abb. 3.4	Typisches Raman-Spektrum eines Kuprat-Supraleiters.....	34
Abb. 3.5	Elektronischer Raman-Effekt	35
Tab. 3.1	Klassifikation externer Störpotentiale	39
Tab. 3.2	Brillouinonen-Harmonische.....	44
Tab. 3.3	A_{1g} -Fermiflächen-Harmonische	45
Abb. 4.1	Einheitszelle von Y-123.....	49
Tab. 4.1	Parameter der verwendeten Y-123-Einkristalle.....	51
Abb. 4.2	Einheitszelle von Bi-2212	52
Tab. 4.2	Parameter der verwendeten Bi-2212-Einkristalle.....	54
Abb. 4.3	Sprungtemperaturen aller supraleitenden Proben	55
Abb. 4.4	Y-123-Einkristall im Manipulator	56
Abb. 4.5	Laue-Aufnahme	56
Abb. 4.6	Kühlfinger des Kryostaten.....	57
Abb. 4.7	Optischer Aufbau (schematisch).....	57

Abb. 4.8	Geometrische Verhältnisse an der Probenoberfläche.....	59
Tab. 4.3	Einige optische Daten von Y-123 und Bi-2212.....	60
Abb. 4.9	Spektrometer und CCD-Kamera	61
Abb. 4.10	Bild des Laserfokus	62
Tab. 4.4	Technische Daten der Raman-Apparatur.....	63
Abb. 4.11	Empfindlichkeit der Komponenten	65
Abb. 4.12	Anordnung zur Kalibrierung von Spektrometer und CCD-Kamera.....	66
Abb. 4.13	Spektren zur Kalibrierung	67
Abb. 4.14	UV-Messung.....	68
Tab. 4.5	Meßpolarisationen	69
Tab. 4.6	Raman-Tensoren der tetragonalen Punktgruppe D_{4h}	70
Tab. 4.7	Zusammenhang zwischen Meßpolarisation und Symmetrie	70
Abb. 4.15	Mittlere Intensität	72
Abb. 4.16	Vergleich von Stokes- und Anti-Stokes-Spektren.....	73
Tab. 4.8	Temperaturerhöhung ΔT	74
Abb. 4.17	Berechnung von A_{1g} -Spektren.....	75
Abb. 5.1	Raman-aktive Phononen.....	78
Tab. 5.1	Phononenfrequenzen	80
Abb. 5.2	„Buckling“ der CuO_2 -Ebene.....	82
Tab. 5.2	Kopplungskonstanten	83
Abb. 5.3	Elektron-Phonon-Kopplung und Fano-Effekt	83
Abb. 5.4	Einfluß der Elektron-Phonon-Kopplung auf die Linienform	87
Abb. 5.5	B_{1g} -Spektren von Y-123	88
Abb. 5.6	B_{1g} -Spektren von Bi-2212	89
Tab. 5.3	Integrierte Phononenintensitäten	90
Tab. 5.4	Fitparameter.....	91
Tab. 5.5	Vergleich der Kopplungsparameter	93
Tab. 5.6	Vergleich der abgeschätzten Buckling-Amplituden	93
Abb. 5.7	Elektron-Phonon-Kopplungsparameter $\lambda(p)$	94
Abb. 6.1	Magnonenstreuung erster Ordnung	96
Tab. 6.1	Endzustände nach Zwei-Magnonen-Streuung.....	97
Abb. 6.2	Magnonenstreuung zweiter Ordnung	98
Abb. 6.3	Zwei-Magnonen-Streuung im Ortsraum.....	99
Abb. 6.4	Spektren bei großen Frequenzverschiebungen	101
Abb. 6.5	Temperaturabhängigkeit des Zwei-Magnonen-Peaks.....	103
Abb. 6.6	Asymmetrie der Zwei-Magnonen-Linie.....	103
Tab. 6.2	Position von Zwei-Magnonen-Peak und Tripel-Resonanz	104
Abb. 6.7	Resonanzeigenschaft des Zwei-Magnonen-Peaks.....	105

ABBILDUNGEN UND TABELLEN

Abb. 7.1	Raman-Kontinuum von Bi-2212 in B_{1g} -Symmetrie	108
Abb. 7.2	Raman-Kontinuum von Bi-2212 in B_{2g} -Symmetrie	109
Tab. 7.1	Mittlere Raman-Intensitäten	111
Abb. 7.3	Mittlere Raman-Intensitäten	111
Tab. 7.2	Skalenfaktor $R(p)$	114
Abb. 7.4	Skalenfaktor $R(p)$	114
Abb. 7.5	Dynamische Relaxationsraten und Massenrenormierungen (B_{1g}).....	116
Abb. 7.6	Dynamische Relaxationsraten und Massenrenormierungen (B_{2g}).....	117
Abb. 7.7	Statische Relaxationsraten für Bi-2212	118
Abb. 7.8	Statische Relaxationsraten für Y-123	119
Abb. 7.9	Extrapolierter Raman-Response	121
Abb. 7.10	Verlust von spektralem Gewicht in Bi-2212.....	122
Abb. 7.11	Verlust von spektralem Gewicht in Y-123.....	123
Abb. 7.12	Integrierter Verlust von spektralem Gewicht in Y-123	125
Abb. 7.13	Pseudogap-Temperatur $T^*(p)$	125
Abb. 8.1	B_{1g} -Kontinuum von Bi-2212 im Normal- und Suprazustand	130
Abb. 8.2	B_{2g} -Kontinuum von Bi-2212 im Normal- und Suprazustand	131
Abb. 8.3	B_{1g} -Spektren von Y-123 im Normal- und Suprazustand	132
Abb. 8.4	B_{2g} -Spektren von Y-123 im Normal- und Suprazustand	133
Tab. 8.1	Position des Paarbrechungspeaks	134
Abb. 8.5	Position des Paarbrechungspeaks	135
Tab. 8.2	Fläche des Paarbrechungspeaks.....	136
Abb. 8.6	Differenzspektren von Y-123	137
Abb. 8.7	Differenzspektren von Bi-2212	138
Abb. 8.8	Paarbrechungspeaks und Frequenz-Potenzgesetze	141
Abb. 8.9	Crossover-Frequenz ω^*	141
Tab. 8.3	Exponenten des Anstiegs des Raman-Response	142
Abb. 8.10	Niederfrequente Spektren von Bi-2212	143
Abb. 8.11	Dotierungsabhängigkeit des Exponenten.....	144
Tab. 8.4	Skalierungsverhalten der Position des Paarbrechungspeaks.....	146
Abb. A.1	Aufbau der ersten Spektrometerstufe	151
Abb. A.2	Verhältnisse am Gitter und Gangunterschied.....	152
Abb. A.3	Winkelbereich $\Delta\varphi^S$	153
Abb. A.4	Raman-Spektren im Frequenzbereich $1000 \dots 1500 \text{ cm}^{-1}$	161
Abb. A.5	Temperaturabhängigkeit der 1350 cm^{-1} -Struktur.....	162
Tab. A.1	Daten der 1350 cm^{-1} -Struktur	162

1 EINLEITUNG

Auch mehr als zehn Jahre nach der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter [BED 86] sind viele Schlüsselfragen immer noch weitgehend unbeantwortet geblieben. Während die Supraleitung in konventionellen Metallen im Rahmen der BCS-Theorie gut verstanden ist [BAR 57], gehen nach wie vor die Meinungen auseinander, welcher Mechanismus für die Paarung der Ladungsträger in den Kuprat-Supraleitern verantwortlich ist und Sprungtemperaturen bis zu 156 K ermöglicht.

Da es sich bei diesen Materialien um dotierte Antiferromagnete handelt, steht seit einigen Jahren das Studium ihres einheitlichen Dotierungs-Temperatur-Phasendiagramms im Zentrum des Interesses. Aus einer antiferromagnetischen Phase entwickeln sich mit steigender Ladungsträgerkonzentration eine normalmetallische und eine supraleitende, wobei auch in letzteren beiden Zuständen immer noch antiferromagnetische Fluktuationen in weiten Dotierungsbereichen nachgewiesen werden können [LYO 88a, TAK 91, BOU 96]. Besonders bei niedrigem Dotierungsgrad verhält sich der Normalzustand nicht wie in einem gewöhnlichen Metall. In den letzten Jahren konnten zwei, wenn nicht sogar drei Übergangstemperaturen unterhalb von 500 K identifiziert werden, die Bereiche mit qualitativ unterschiedlichen Eigenschaften trennen [PIN 97].

Eine davon (T^*) wird heute in vielen Experimenten beobachtet [TIM 99] und beschreibt den Übergang in einen Zustand mit einer unvollständigen Energielücke im elektronischen Anregungsspektrum („Pseudogap“). Jedoch scheint die Energieskala E^* , innerhalb derer dieses Phänomen beobachtet wird, von der gewählten Untersuchungsmethode abzuhängen. So findet man mittels Infrarot- [PUC 96] oder Raman-Spektroskopie [NEM 97, OPE 99c, OPE 00b] ein nahezu temperatur- und dotierungsunabhängiges E^* , dessen Wert nahe der antiferromagnetischen Austauschenergie $J \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Dagegen sind die Gapstrukturen zwischen T_c und T^* , die mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES, „*angle-resolved photoemission spectroscopy*“) registriert werden, nur mit einer kleineren Energieskala kompatibel, die stark von der Dotierung abhängt [DIN 98]. Schließlich ist die Lücke im

1 EINLEITUNG

Spektrum der Spinanregungen, die mittels inelastischer Neutronenstreuung beobachtet wird, von der Größenordnung der Übergangstemperatur kT^* [BOU 96, ROS 91]. Übereinstimmend deuten somit viele Experimente auf einen Übergang innerhalb des Normalzustands der Kuprate hin, wobei sich die zugehörigen Energieskalen aber klar unterscheiden.¹

Eine ganz ähnliche Situation stellt sich im Suprazustand dar. Während inzwischen weitgehend akzeptiert wird, daß der Ordnungsparameter $\Delta_{\mathbf{k}}$ von einem $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Anteil dominiert wird, hält die Diskussion über die zugehörigen Energieskalen an [PANA 98, DEU 99, MES 99a]. So findet man bei niedrigen Energien (wie in Messungen der magnetischen Eindringtiefe und Tunneln bei $U \approx 0$ [PANA 98], sowie Andreev-Reflexion [DEU 99]), also nahe der Nullstellen des Gaps und damit in Richtung der Diagonalen im \mathbf{k} -Raum, daß $\Delta_{\mathbf{k}}$ mit der Sprungtemperatur skaliert. Dagegen kann mit hochenergetischen Methoden wie ARPES [DIN 98] oder Tunnelspektroskopie [REN 98a] kein monotoner Zusammenhang zwischen $\Delta_{\mathbf{k}}$ und T_c festgestellt werden. Statt dessen scheint $\Delta_{\mathbf{k}}$ mehr oder weniger linear mit zunehmendem Dotierungsgrad abzunehmen (wie die antiferromagnetische Korrelationslänge). Es ist möglich, daß diese beiden offensichtlich unterschiedlichen Energieskalen durch die Annahme erklärt werden können, daß die höhere die maximale Bindungsenergie von Cooper-Paaren angibt, während Phasenkohärenz erst bei der niedrigeren einsetzt und damit Supraleitung auftritt [DEU 99]. Inwieweit daraus folgt, daß schon im Normalzustand Paare existieren, wird zur Zeit noch diskutiert.

Für Untersuchungen der beiden letztgenannten, für das Zustandekommen der Supraleitung entscheidenden Energieskalen hat sich die Raman-Spektroskopie zu einem geeigneten Hilfsmittel entwickelt. Durch die Wahl der Polarisationsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichts können verschiedene Bereiche der Fermifläche unterschiedlich gewichtet und somit Erkenntnisse über die \mathbf{k} -Abhängigkeit elektronischer Eigenschaften gewonnen werden. Außerdem ermöglicht die hohe Energieauflösung von bis zu 0,1 meV Beobachtungen auf einer wesentlich kleineren Energieskala als etwa bei ARPES. Einen weiteren Vorteil bietet die relativ hohe optische Eindringtiefe von rund 1000 Å in den Kupraten, so daß Volumeneigenschaften der Proben untersucht werden können, wohingegen die konventionellen Spektroskopiemethoden ARPES und Tunnelspektroskopie sehr oberflächensensitiv sind. Darüber hinaus können nicht nur elektronische, sondern auch phononische und magnetische Anregungen in ein und derselben Probe gleichzeitig identifiziert und studiert werden.

¹ Auch ist bislang unklar, ob es sich wirklich um einen Phasenübergang handelt.

Um zu einem besseren Verständnis der verschiedenen Bereiche des Phasendiagramms beizutragen, untersucht die vorliegende Arbeit mittels Raman-Spektroskopie zwei verschiedene Kuprat-Familien in simultaner Weise. Besonderer Wert liegt auf der Dotierungsabhängigkeit von Energieskalen und Wechselwirkungen. Dazu wird im materialtechnisch verfügbaren Dotierungsbereich erstmals eine vollständige und systematische Raman-Studie von elektronischen, phononischen und magnetischen Anregungen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ - und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen präsentiert.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach der kurzen Beschreibung einiger wesentlicher Eigenschaften von Kuprat-Supraleitern (\rightarrow Kapitel 2) werden die theoretischen Grundlagen zur Raman-Spektroskopie in diesen Materialien gelegt (\rightarrow Kapitel 3). Der folgende Abschnitt stellt die untersuchten Proben, sowie den experimentellen Aufbau vor und behandelt allgemeine Fragen zur Analyse der Raman-Spektren (\rightarrow Kapitel 4). Anschließend werden zunächst phononische Anregungen untersucht, um Aufschluß über die Elektron-Phonon-Kopplung zu gewinnen und ihre Rolle beim Zustandekommen der Supraleitung zu bewerten (\rightarrow Kapitel 5). Es folgt das Studium magnetischer Anregungen, um zu prüfen, inwieweit antiferromagnetische Korrelationen in verschiedenen dotierten Kupraten präsent sind, und um die magnetische Austauschenergie zu bestimmen (\rightarrow Kapitel 6). Schließlich wendet sich die Arbeit der elektronischen Raman-Streuung zu und untersucht zunächst die Ladungsträgedynamik im Normalzustand und das Phänomen des Pseudogaps (\rightarrow Kapitel 7). Danach werden, anhand der Spektren im Suprazustand, Eigenschaften des Ordnungsparameters und der beobachteten \mathbf{k} -Abhängigkeit studiert (\rightarrow Kapitel 8).

Den Stoff sieht jedermann vor sich; den Gehalt findet nur der, der etwas dazu tut,
und die Form ist ein Geheimnis den meisten.
Goethe

2 KUPRAT-SUPRALEITER

Das vorliegende Kapitel befaßt sich mit einigen Eigenschaften der Kuprat-Supraleiter, die für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wichtig sind. Nach einer kurzen Einführung wird zunächst der Normalzustand behandelt, ehe auf die unkonventionelle Supraleitung in den Kupraten eingegangen wird.

2.1 Einführung

Im September 1986 berichten J.G. Bednorz¹ und K.A. Müller² erstmals von Verbindungen des Barium-Lanthan-Kupfer-Sauerstoff-Systems, die unterhalb einer Temperatur von rund 30 K einen abrupten Abfall ihres spezifischen Widerstandes um bis zu drei Größenordnungen zeigen [BED 86]. Erste Hinweise darauf, daß es sich hierbei um den Übergang zur Supraleitung handeln könnte, gibt die Tatsache, daß die Übergangstemperatur mit größerer Stromdichte abnimmt. Doch erst als der Nachweis des Meißner³-Effekts gelingt [BED 87], wird deutlich, daß die Autoren eine neue interessante Materialklasse entdeckt haben: die Kuprat-Supraleiter. Sie werden dafür 1987 mit dem Nobelpreis geehrt.

2.1.1 Überblick

Mit der Entdeckung von Bednorz und Müller wird die Tür zu neuen bahnbrechenden Entwicklungen auf dem Feld der Übergangsmetalloxide aufgestoßen. So werden innerhalb weniger Monate neue Supraleiter auf der Basis von Lanthan-Strontium, Yttrium-Barium oder Bismuth-Strontium-Calcium hergestellt. Neben diesen p-leitenden

¹ Johannes Georg Bednorz (*1950)

² Karl Alexander Müller (*1927)

³ Walther Meißner (*1882, †1974)

2 KUPRAT-SUPRALEITER

Materialien wird 1988 mit $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ das erste n-leitende Kuprat entdeckt. Heute sind eine Vielzahl von Kupferoxid-Verbindungen bekannt, deren kritische Temperaturen bis zu 153 K betragen und somit deutlich höher sind als die von reinen Metallen und Legierungen. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Situation, wie sie sich zur Zeit darstellt.

Tab. 2.1: Meilensteine in der Entwicklung der Kuprat-Supraleiter. In der dritten Spalte ist bezeichnet, ob es sich um loch- (p) oder elektronenleitende (n) Substanzen handelt. Die angegebenen T_c 's sind Richtwerte für die unter Normaldruck maximal erreichten Sprungtemperaturen.

* Bei einem Druck von 150 kbar zeigt die Hg-Verbindung ein T_c von 153 K [CHU 93].

Jahr	Material		T_c [K]	
1986	$\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$	p	35	[BED 86]
1987	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$	p	40	[CHU 87]
1987	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	p	40	[CAV 87]
1987	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	p	90	[WU 87, HIK 87, ZHA 87]
1988	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$	p	110	[MAE 88]
1988	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$	p	125	[SHE 88]
1988	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	n	30	[AKI 88, TOK 89]
1993	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	p	*133	[SCH 93]

Die hohen Übergangtemperaturen sind einerseits von großem technischen Interesse, weil sie schon durch preiswerte und einfache Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht werden können. Sie werfen andererseits die Frage auf, welche Mechanismen für das hohe T_c verantwortlich sind.

2.1.2 Aufbau der Kuprate

Alle Kuprate sind Schichtsysteme und besitzen eine nahezu tetragonale Kristallstruktur mit perovskit-ähnlichen Grundbausteinen [GIN 89]. Sie bestehen aus einer Folge von Metalloxyden, die sich in c-Richtung abwechseln. Dabei wird weithin akzeptiert, daß sich die Physik der beweglichen Ladungsträger und damit das Phänomen der Supraleitung hauptsächlich in den (allen Kupraten gemeinsamen) gut leitenden CuO_2 -Schichten abspielt. Die übrigen Schichten sind isolierend und können als La-

Leitungsträgerreservoirs betrachtet werden (Abb. 2.1). Somit handelt es sich um quasi-zweidimensionale Elektronensysteme.

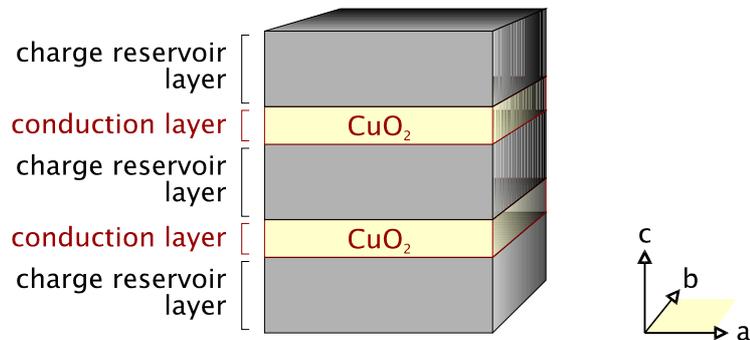


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau der Kuprat-Supraleiter

Aus dieser Schichtstruktur resultiert ein stark anisotropes Verhalten der physikalischen Eigenschaften. So ist etwa der Ladungstransport im Normalzustand in der ab -Ebene metallisch, aber nicht-metallisch in c -Richtung [FOR 92, FOR 93, NAK 93, KAO 93, YAO 94]. Auch die magnetische Eindringtiefe im Suprazustand ist stark anisotrop. Eine Übersicht über verschiedene Eigenschaften der Kuprate bietet [DAG 94].

2.2 Normalzustandseigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften der Kuprat-Supraleiter werden hauptsächlich durch die CuO_2 -Schichten bestimmt, die eine, zwei oder drei dicht beieinanderliegende Kupferoxidebenen enthalten können. Diese stellen ein wesentliches, gemeinsames strukturelles Merkmal dar; ihr Aufbau ist in allen Kupraten gleich.

2.2.1 Kupferoxidebene, Einteilchen-Bandstruktur und Fermifläche

In der Kupferoxidebene ist jedes Kupferion über seine $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale stark an die $2p$ -Orbitale der vier benachbarten Sauerstoffionen gebunden. So entsteht ein zweidimensionales, fast quadratisches Gitter, das etwa durch Raster-Tunnelspektroskopie sichtbar gemacht werden kann [MAN 96] (Abb. 2.2).

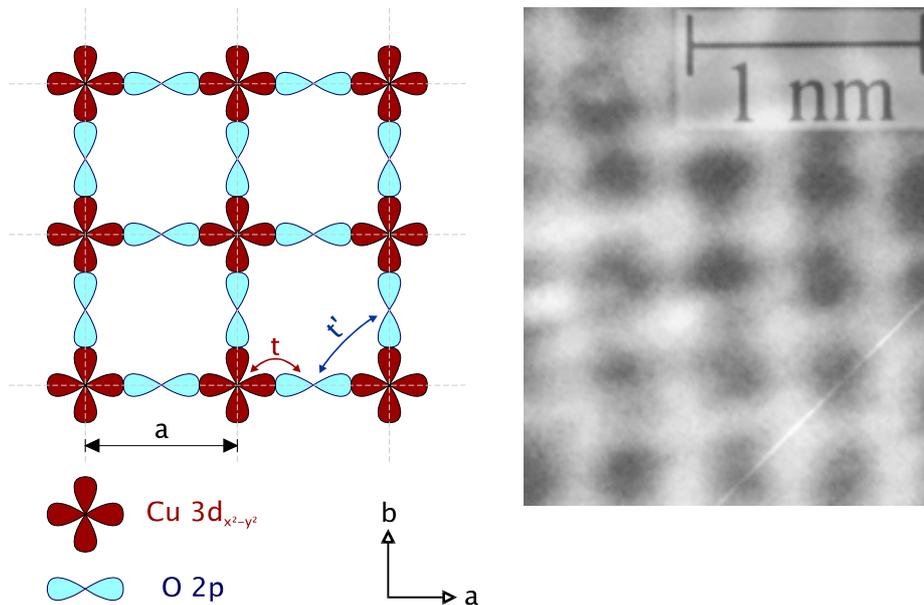


Abb. 2.2: Struktur der Kupferoxidebene schematisch (links) und in einem raster-tunnel-mikroskopischen Bild in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (rechts, aus [MAN 96])

Den erfolgreichsten Ansatz zur Beschreibung der Bandstruktur in den metallischen Phasen der Kuprate liefert das sog. „*tight binding*“-Modell, das die Elektronen im Gegensatz zum Modell des fast freien Elektronengases jeweils einem bestimmten Atom zuordnet. Die Entstehung von Bändern aus den diskreten Energieniveaus der Atome erfolgt durch Hybridisierungsprozesse, wobei die Energiedispersion durch sog. Hopping-Integrale t parametrisiert wird. Diese geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Ladungsträger auf den nächsten (t) oder den übernächsten (t') Gitterplatz „springt“. Hopping zu weiter entfernten Nachbarn soll im Rahmen dieser Einführung nicht betrachtet werden.

Ein 3-Band-Ansatz für die CuO_2 -Ebene liefert den Hamiltonoperator [OPE 99b]

$$\begin{aligned}
 H_0 = & \varepsilon \sum_{\mathbf{n},\sigma} \hat{b}_{\mathbf{n},\sigma}^+ \hat{b}_{\mathbf{n},\sigma} + \\
 & + t \sum_{\mathbf{n},\sigma,\delta} \left[P_{\delta} \hat{b}_{\mathbf{n},\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{n},\sigma,\delta} + h.c. \right] + t' \sum_{\mathbf{n},\sigma} \sum_{\delta,\delta'} P'_{\delta,\delta'} \hat{a}_{\mathbf{n},\sigma,\delta}^+ \hat{a}_{\mathbf{n},\sigma,\delta'},
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

der aus dem einfacheren 2-Band-Modell [DEV 95c] hervorgeht. Dabei erzeugt $\hat{b}_{\mathbf{n},\sigma}^+$ ein Elektron mit Spin σ auf dem Kupferplatz \mathbf{n} , während $\hat{a}_{\mathbf{n},\sigma,\delta}$ eines auf einem benachbarten Sauerstoffplatz $\mathbf{n} + \delta/2$ vernichtet. δ ist ein Einheitsvektor, der die vier

Werte $(\pm 1, 0)$ oder $(0, \pm 1)$ annehmen kann. ϵ stellt die Energiedifferenz zwischen dem Kupfer- und dem Sauerstoffplatz dar, wobei die Größe P_δ je nachdem, ob die Orbitale gleiches oder verschiedenes Vorzeichen im Gebiet ihres Überlapps haben, die Werte $+1$ oder -1 annimmt. Entsprechend bezeichnet $P_{\delta, \delta'}$ das Vorzeichen des Überlapps zwischen einem Sauerstofforbital bei $\mathbf{n} + \delta/2$ und einem benachbarten bei $\mathbf{n} + \delta'/2$.

Nach einer Fourier-Transformation wird der Hamiltonian (2.1) diagonalisiert, wobei man drei Bänder erhält. Ihre Energiedispersionen $\epsilon_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}} + \mu$ ergeben sich nach Lösung einer kubischen Gleichung [OPE 99b] und sind in Abb. 2.3 gezeigt. Die obere (mittlere, untere) Kurve repräsentiert $\xi_{\mathbf{k}}$ für das anti-bindende (nicht-bindende, bindende) Band. Die Elektronenkonzentration n_e (beide Spinpolarisationen) ist bestimmt durch das chemische Potential μ („rigid band model“)

$$n_e = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left(e^{\xi_{\mathbf{k}}/kT} + 1 \right)^{-1}. \quad (2.2)$$

Damit entspricht $n_e = 1$ der halben Bandfüllung.

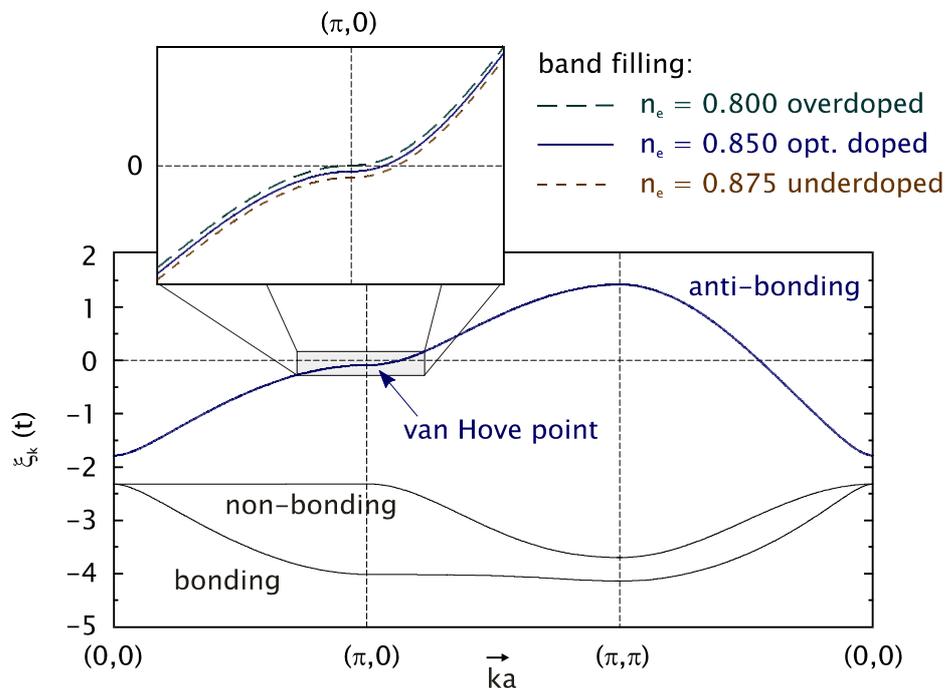


Abb. 2.3: Bandstruktur im 3-Band-Modell. Es wurden $\epsilon = 1$ eV, $t = 1,6$ eV und $t' = 0,35 t$ zugrunde gelegt.

2 KUPRAT-SUPRALEITER

Das anti-bindende Band besitzt in der Nähe der Brillouinzonengrenze $(\pi,0)$ eine van-Hove-Singularität, deren Abstand vom Fermi-Niveau ($\xi_{\mathbf{k}} = 0$) über die Bandfüllung n variiert werden kann, wobei sich die Zustandsdichte an der Fermikante ändert. Dies ist für drei Beispiele gezeigt, die den überdotierten ($n_e = 0,8$), den optimal dotierten ($n_e = 0,85$) und den unterdotierten Fall ($n_e = 0,875$) repräsentieren.

Aus dieser Bandstruktur ergibt sich eine fast zylindrische Fermifläche, die um (π,π) zentriert ist (Abb. 2.4). Ihre Form wird in ARPES-Messungen von optimal und überdotierten Kupraten bestätigt [DIN 97, MES 99b, GOL 99].

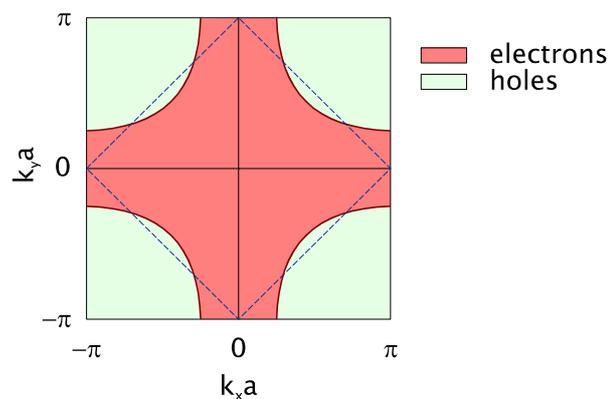


Abb. 2.4: Fermifläche für einen überdotierten Kuprat-Supraleiter (schematisch). Die magnetische Brillouinzone ist gestrichelt eingezeichnet.

2.2.2 Antiferromagnetismus

Die Kupferionen sind zweifach ionisiert und besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^9$. Somit verbleibt ein Loch in der 3d-Schale mit Spin $\frac{1}{2}$. Dieser ist mit den Kupferspins auf den benachbarten Kupferplätzen durch Superaustauschwechselwirkung über die Sauerstoffplätze gekoppelt. Daraus resultiert eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung der undotierten Muttersubstanzen.

Dieses geordnete System kann als Kombination zweier ferromagnetischer Untergitter (i) und (j) mit Gitterkonstante a und entgegengesetzter Spinorientierung aufgefaßt werden, deren Achsen einen Winkel von 45° mit den CuO-Bindungen einschließen. Damit ist der Abstand nächster Nachbarn gleicher Spinorientierung $\sqrt{2}a$ (Abb. 2.5a). Die zweidimensionalen „Einheitszellen“ der Untergitter sind also doppelt so groß wie die des zugrundeliegenden CuO_2 -Gitters. Entsprechend ist die magnetische Brillouin-

zone nur halb so groß (Abb. 2.5b). Die magnetische Austauschenergie J beträgt etwa 100 meV [BIR 89, HAY 91, ROS 91, IMA 93] (\rightarrow Kapitel 6).

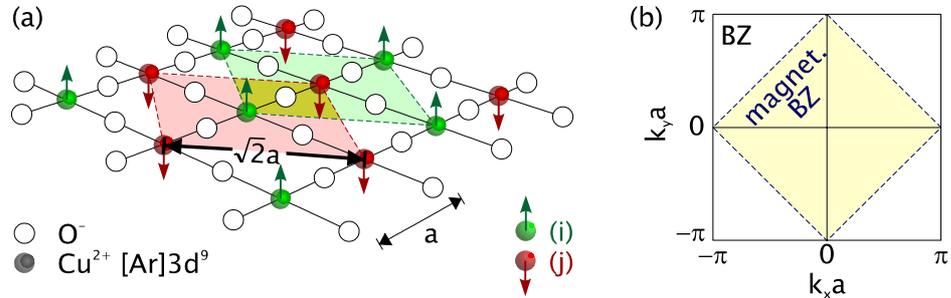


Abb. 2.5: (a) Antiferromagnetische Ordnung in der Kupferoxidebene und (b) elektronische und magnetische Brillouin-Zone (BZ)

2.2.3 Antiferromagnetische Magnonen

Die Elementaranregungen dieses geordneten Spinsystems sind antiferromagnetische Magnonen. Als Ausgangspunkt einer theoretischen Beschreibung dient der Heisenberg¹-Hamiltonoperator \hat{H}^{AF} [FLE 68]

$$\hat{H}^{\text{AF}} = 2J \sum_{(i,j)} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - g\mu_{\text{B}} H_{\text{A}}^z \left(\sum_i \hat{S}_i^z - \sum_j \hat{S}_j^z \right), \quad (2.3)$$

wobei die Summe über eingeklammerte Indizes (i,j) nur über benachbarte Plätze auf dem Kristallgitter läuft, ohne ein Paar doppelt zu zählen. i und j bezeichnen die Gitterplätze der beiden Untergitter, J ist das Austauschintegral der nächsten Nachbarn, und $\hat{\mathbf{S}}_{ij}$ sind die Spinoperatoren des i -ten bzw. j -ten Ions. H_{A} beschreibt ein magnetisches Anisotropiefeld, das in den Kupraten sehr klein ist² und für eine endliche Néel³-Temperatur sorgt. Es beinhaltet das Kristallfeld und versucht, die Spins im Untergitter i (j) in z -Richtung ($(-z)$ -Richtung) auszurichten. Im magnetischen Grundzustand kompensieren sich die z -Komponenten beider Untergitter, und das System besitzt kein resultierendes magnetisches Moment.

¹ Werner Karl Heisenberg (*1901, †1976)

² $g\mu_{\text{B}} H_{\text{A}}^z \approx 10^{-3} J$

³ Louis Eugène Félix Néel (*1904)

2 KUPRAT-SUPRALEITER

Zur Bestimmung der Energieeigenwerte $E_{\mathbf{k}}$ der Magnonen muß \hat{H}^{AF} diagonalisiert werden. Nach einer Holstein-Primakoff-Transformation, in der die Spinoperatoren durch Bosonen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}^+ und \hat{a} ausgedrückt werden und einer anschließenden Bogoliubov-Transformation erhält man [FLE 68]

$$\hat{H}^{\text{AF}} = \sum_{\mathbf{k}} \left(E_{\uparrow\mathbf{k}} \hat{a}_{\uparrow\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\uparrow\mathbf{k}} + E_{\downarrow\mathbf{k}} \hat{a}_{\downarrow\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\downarrow\mathbf{k}} \right) + \text{const.} \quad (2.4)$$

mit $E_{\uparrow\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} - g\mu_{\text{B}}H_{\text{A}}^z$ und $E_{\downarrow\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} + g\mu_{\text{B}}H_{\text{A}}^z$. Für die Energieeigenwerte folgt

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} = g\mu_{\text{B}}H_{\text{E}}^z \sqrt{\left(1 + H_{\text{A}}^z/H_{\text{E}}^z\right)^2 - \zeta_{\mathbf{k}}^2} \quad (2.5)$$

mit $\zeta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{(i)} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)}$.

Dabei ist z die Anzahl nächster Nachbarn („Koordinationszahl“). Die Größe H_{E} bezeichnet das magnetische Austauschfeld

$$H_{\text{E}}^z = \frac{JzS^z}{g\mu_{\text{B}}} \gg H_{\text{A}}^z. \quad (2.6)$$

Für die Cu^{2+} -Spins in den Kupferoxidebenen der Kuprate gilt $z = 4$ und $S^z = 1/2$, so daß $g\mu_{\text{B}}H_{\text{E}}^z = 2J$ folgt. Den Verlauf der Magnonendispersionsrelation zeigt Abb. 2.6.

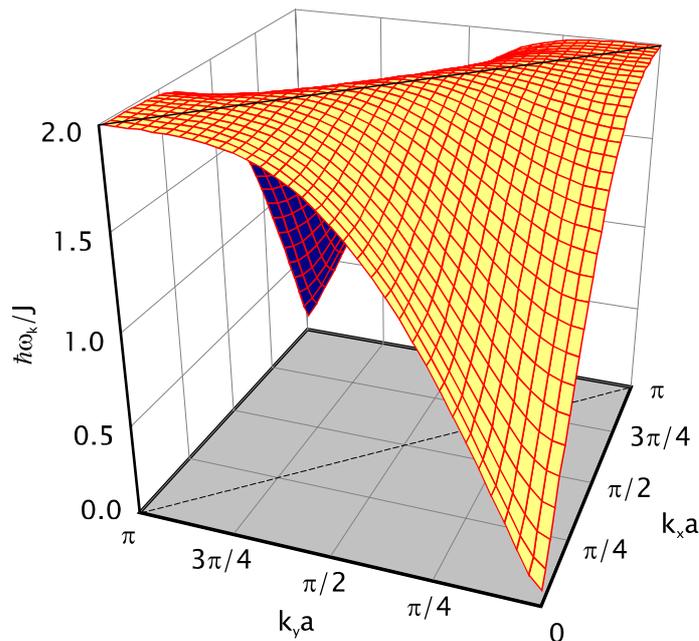


Abb. 2.6: Dispersionsrelation $\omega_{\mathbf{k}}$ für antiferromagnetische Magnonen in der Kupferoxidebene nach (2.5). Für das Anisotropiefeld wurde $H_{\text{A}}^z = 0,001 \cdot H_{\text{E}}^z$ zugrunde gelegt.

Im Zentrum und am Rand der Brillouinzone gilt

$$\zeta_{\mathbf{k}}^2 \rightarrow \begin{cases} 1, & \mathbf{k}a = (0,0), (\pi,\pi) \\ 0, & \mathbf{k}a = (\pi,0), (0,\pi) \end{cases} \quad (2.7)$$

so daß für die Magnonendispersionsrelation folgt

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} \rightarrow \begin{cases} \sqrt{8H_A^z/H_E^z} \cdot J = \hbar\omega_0, & \mathbf{k}a = (0,0), (\pi,\pi) \\ (1 + H_A^z/H_E^z) \cdot 2J \approx 2J, & \mathbf{k}a = (\pi,0), (0,\pi). \end{cases} \quad (2.8)$$

Im Gegensatz zu akustischen Phononen findet man für $\mathbf{k} = 0$ eine Lücke im Anregungsspektrum, die vom endlichen Anisotropiefeld $H_A > 0$ verursacht wird.

2.2.4 Dotierung und Phasendiagramm

Die Ladungsträgerkonzentration in den Kupferoxidebenen kann durch Dotierung in großen Bereichen verändert werden. Das zugrundeliegende Phasendiagramm für p-leitende Kuprate ist schematisch in Abb. 2.7 dargestellt.

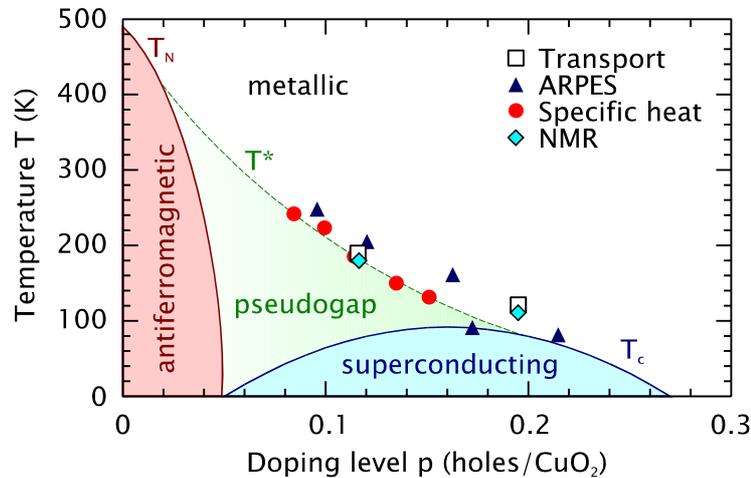


Abb. 2.7: Schematisches Phasendiagramm für p-leitende Kuprate. Die Meßpunkte stammen von verschiedenen Experimenten und wurden [TIM 99] entnommen.

Im Bereich niedriger Dotierung ist jedes Kuprat ein Isolator mit einer sehr großen antiferromagnetischen Korrelationslänge ξ_{AF} . Dies führt zu der langreichweitigen, antiferromagnetischen Ordnung der Cu^{2+} -Spins, wie sie in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, mit einer Néel-Temperatur T_N von einigen hundert Kelvin. Bewegt man sich im

Phasendiagramm von der antiferromagnetischen Phase ausgehend bei konstanter Temperatur zu höherer Ladungsträgerkonzentration, so wird die langreichweitige Ordnung gestört, weil die zusätzlich auf den Sauerstoffplätzen erzeugten Löcher mit ihrem Spin $\frac{1}{2}$ in der Lage sind, die Cu^{2+} -Spins durch eine Kondo-artige Wechselwirkung abzuschirmen. ξ_{AF} nimmt ab, so daß man schließlich den antiferromagnetischen Bereich verläßt und metallische Leitfähigkeit einsetzt. Bewegt man sich nun bei gegebener Ladungsträgerkonzentration zu niedrigeren Temperaturen, so vollziehen die Materialien unterhalb einer dotierungsabhängigen Sprungtemperatur T_c einen Phasenübergang in den supraleitenden Zustand, der sich über einen weiten Bereich der Ladungsträgerkonzentration erstreckt. Dabei steigt T_c mit zunehmender Dotierung zunächst an, erreicht bei optimaler Dotierung (etwa $p = 0,16$ Löcher pro CuO_2) ein Maximum und nimmt schließlich wieder ab.

In den letzten Jahren wurden in verschiedenen Experimenten Anzeichen eines weiteren Bereichs im Phasendiagramm entdeckt, in dem die Zustandsdichte reduziert zu sein scheint (für eine Übersicht siehe [TIM 99]). Dieser sog. „Pseudogap“-Bereich erstreckt sich zwischen der antiferromagnetischen und der supraleitenden Phase unterhalb einer ebenfalls dotierungsabhängigen Pseudogap-Temperatur T^* . Die Ursache dieses Phänomens ist nicht abschließend geklärt. Unter anderem wird die Bildung von Paaren ohne langreichweitige Phasenkohärenz [EME 95] oder von Streifen unterschiedlicher Ladungs- und Spindichte [ZAA 98] vorgeschlagen. In gleicher Weise können starke elektronische Korrelationen die Ausbildung einer Fermifläche teilweise unterdrücken und so eine niedrigere Zustandsdichte vorspiegeln [FUR 98]. Fest steht, daß sich unterhalb von T^* keine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung ausbildet und ξ_{AF} wohl auch keine Diskontinuität aufweist [PIN 97].

2.3 Unkonventionelle Supraleitung in den Kupraten

Neben der ungewöhnlich hohen Sprungtemperatur unterscheidet sich der Suprazustand in Kupraten in einigen weiteren Punkten ganz wesentlich von dem konventioneller Supraleiter. Insbesondere stellt sich die Frage, welche Wechselwirkung für die Bildung von Cooper-Paaren verantwortlich ist.

2.3.1 Der Cooper-Paarzustand

Der Übergang in den Suprazustand ist durch die Bildung von Ladungsträgerpaaren gekennzeichnet, die aufgrund einer attraktiven Wechselwirkung einen gebundenen

2.3 Unkonventionelle Supraleitung in den Kupraten

Zustand eingehen, wie es erstmals von Cooper¹ vorgeschlagen wurde („Cooper-Paare“) [COO 56]. Da diese einen ganzzahligen Spin tragen, unterliegen sie nicht mehr der Fermi-Dirac-Statistik und können ein Kondensat mit einer gemeinsamen Wellenfunktion und einheitlicher Phase bilden (Phasenkohärenz), woraus sich die makroskopischen Effekte der Supraleitung erklären. Dieser Phasenübergang führt zu einer Lücke („Gap“) 2Δ in der Ladungsträgerzustandsdichte um die Fermi-Energie ϵ_F , wobei das Kondensat unterhalb von $\epsilon_F - \Delta$ und die Quasiteilchen oberhalb von $\epsilon_F + \Delta$ liegen.

Weil das Cooper-Paar aus zwei Ladungsträgern mit Spin $1/2$ zusammengesetzt ist, stellt der Paarzustand entweder ein Spin-Singulett ($S = 0$) oder ein Spin-Triplett ($S = 1$) dar. Da seine Gesamtwellenfunktion wegen des Pauli-Prinzips antisymmetrisch sein muß, wird der Bahndrehimpuls im ersten Fall nur geradzahlige ($L = 0, 2, \dots$), im zweiten nur ungeradzahlige ($L = 1, 3, \dots$) Werte annehmen können. Entsprechend spricht man von s-, d-, ... bzw. p-, f-, ...-Wellen-Paarung. Mögliche Kombinationen aus S und L zeigt Tab. 2.2.

Tab. 2.2: Cooper-Paarzustände. Gezeigt sind mögliche Kombinationen aus Spin- (S) und Bahndrehimpulsquantenzahlen (L) bis $L = 3$.

L	0	1	2	3
Singulett: $S = 0$	s-Welle	–	d-Welle	–
Triplett: $S = 1$	–	p-Welle	–	f-Welle
		unkonventionelle Supraleitung		

Welcher Cooper-Paarzustand realisiert ist, hängt ab von der Symmetrie des dem Phasenübergang in den Suprazustand zugehörigen Ordnungsparameters $\Delta_{\mathbf{k}}$. So führt der einfachste Fall eines isotropen Gaps wie in der Standard-BCS-Theorie (Bardeen², Cooper, Schrieffer³)

$$\Delta_{\text{BCS}} \equiv \Delta_0 \quad (2.9)$$

¹ Leon N. Cooper (*1930)

² John Bardeen (*1908, †1991)

³ John Robert Schrieffer (*1931)

zu s-Wellen-Paarung mit $L = 0$ und $S = 0$ („konventionelle Supraleitung“). Bei Paarzuständen mit $L > 0$ wird dagegen von „unkonventioneller Supraleitung“ gesprochen [EIN 98]. So ist etwa in superfluidem ^3He p-Wellen-Paarung mit $L = 1$ realisiert. Auch für Schwer-Fermion-Supraleiter werden p- oder gar f-Wellen-Ordnungsparameter vorgeschlagen [SCH 00].

Für Kuprate ist die Existenz von Spin-Singulets ($S = 0$) weithin anerkannt [BAR 90]. Deshalb drehte sich die Diskussion der letzten Jahre um die Frage, ob s- oder d-Wellen-Paarung vorliegt.

2.3.2 Der Paarungsmechanismus

Von entscheidender Wichtigkeit und bislang noch nicht geklärt ist die Natur des Paarungsmechanismus. Fest steht, daß eine von Phononen vermittelte Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen, wie in der BCS-Theorie angenommen, alleine nicht in der Lage wäre, die hohen Werte für die Sprungtemperatur T_c zu erklären. Deswegen haben Scalapino [SCA 86] und Pines [MON 91] den Austausch von Spinfluktuationen anstelle von Phononen vorgeschlagen. Da deren Energieskala durch die Austauschwechselwirkung J gegeben und von der Größenordnung 100 meV (\rightarrow 2.2.2) ist, ließe sich damit das hohe T_c in diesen Materialien einfacher verstehen.¹

Grundlage ist eine Ein-Band-Beschreibung der planaren Anregungen eines zweidimensionalen quadratischen Gitters, wie es die Kupferoxidebene darstellt (Abb. 2.2). Diese Anregungen bilden eine fast antiferromagnetische Fermiflüssigkeit, die aus Quasiteilchen besteht, welche an antiferromagnetische Paramagnonen koppeln. Deren Energie ω_{SF} ist gegeben durch

$$\omega_{\text{SF}} = \frac{\Gamma}{\pi^2 (\xi_{\text{AF}}/a)^2}, \quad (2.10)$$

wobei ξ_{AF} wieder die antiferromagnetische Korrelationslänge bezeichnet und $\Gamma \approx 0,4$ eV die Rolle einer magnetischen Fermi-Energie übernimmt.

¹ zum Vergleich: Die Debye-Frequenz von Nb ($T_c = 9,2$ K) beträgt 21 meV [BUC 94].

2.3 Unkonventionelle Supraleitung in den Kupraten

Im Grenzfall schwacher Kopplung und unter Annahme eines tight-binding-Ansatzes für das Quasiteilchen-Spektrum $\epsilon_{\mathbf{k}} = -2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$ läßt sich die linearisierte Gap-Gleichung, deren Struktur im Rahmen dieser Einführung nicht weiter besprochen werden soll, nur für einen Ordnungsparameter der Form

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \Delta_0 [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)] \quad (2.11)$$

lösen [MON 91], dessen Verlauf in der Brillouin-Zone in Abb. 2.8 dargestellt ist.

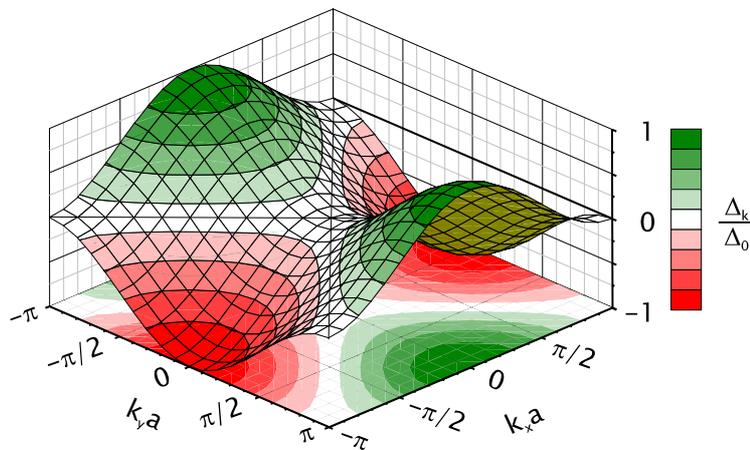


Abb. 2.8: Gapfunktion $\Delta_{\mathbf{k}}$ nach Gl. (2.11) unter Zugrundelegung eines Paarungsmechanismus durch Austausch antiferromagnetischer Paramagnonen [MON 91]

Berechnet man die Temperaturabhängigkeit des Gaps und trägt sein Maximum als Funktion von T auf, so erhält man den in Abb. 2.9 gezeigten, BCS-ähnlichen Verlauf. Allerdings liegt die Energie deutlich höher als im BCS-Fall.

Prinzipiell ist man so in der Lage, das Zustandekommen von Supraleitung bei Temperaturen um 50...100 K zu verstehen. Bemerkenswert ist, daß der vorgeschlagene Ordnungsparameter Nullstellen („Noden“) entlang $k_x = \pm k_y$ besitzt, an denen er das Vorzeichen wechselt. Damit weist er eine niedrigere Symmetrie auf als die Fermifläche und unterscheidet sich in diesem Punkt ganz wesentlich vom klassischen BCS-Gap („unkonventionelle Supraleitung“).

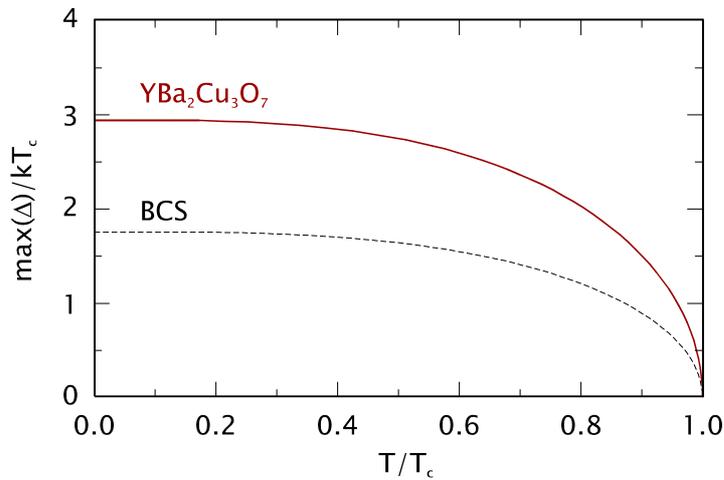


Abb. 2.9: Temperaturabhängigkeit des maximalen Gaps. Die Kurve wurde theoretisch für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ berechnet [MON 91]. Zum Vergleich ist der nach der BCS-Theorie erwartete Verlauf für phononen-vermittelte s-Wellen-Paarung im Limes schwacher Kopplung gestrichelt eingezeichnet.

2.3.3 Symmetrie des Ordnungsparameters

Besitzt der Ordnungsparameter $\Delta_{\mathbf{k}}$ dieselbe Symmetrie wie die zugrundeliegende Fermifläche, so führt dies automatisch zur Bildung von Cooper-Paaren mit $L = 0$ wie im BCS-Fall („s-Wellen-Paarung“). Eine eventuelle Anisotropie von $\Delta_{\mathbf{k}}$ spielt dabei keine Rolle. Weist $\Delta_{\mathbf{k}}$ dagegen eine geringere Symmetrie auf, so werden Paare mit höherem Drehimpuls $L > 0$ gebildet. Im Fall des Ordnungsparameters (2.11), dessen Winkelabhängigkeit auf einer zylindrischen Fermifläche durch

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cos 2\varphi \quad (2.12)$$

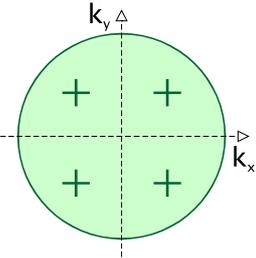
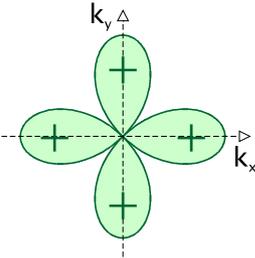
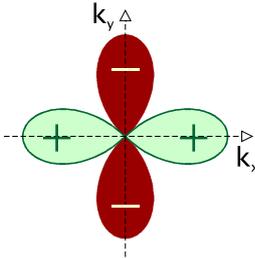
beschrieben werden kann, führt dies zu $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Paarung. Würde Δ dagegen sein Vorzeichen nicht wechseln, so läge anisotrope s-Wellen-Paarung vor (Tab. 2.3).

Inzwischen deuten viele Experimente darauf hin, daß es sich in Kupraten um einen in der $k_x k_y$ -Ebene anisotropen Ordnungsparameter $\Delta_{\mathbf{k}}$ handelt, dessen Zustandekommen nicht durch die Standardannahme einer durch Phononen vermittelten Wechselwirkung unter den Elektronen beschrieben werden kann. Während in n-leitenden Kupraten wie $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ aus Messungen der Londonschen Eindringtiefe und des Josephson-Stroms [ALF 99] sowie aus Raman-Messungen [STA 95a] weiterhin ein anisotropes s-Wellen-Gap wahrscheinlich erscheint, wird inzwischen kaum mehr an der Existenz

2.3 Unkonventionelle Supraleitung in den Kupraten

eines $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Gaps in p-leitenden Materialien gezweifelt. So beobachtet man mit verschiedenen spektroskopischen Methoden, wie winkelaufgelöste Photoemissions-spektroskopie (ARPES) [SHE 93] und Raman-Spektroskopie [HAC 88], ausgeprägtes anisotropes Verhalten, das sich durch die Annahme des $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Gaps aus (2.11) erklären läßt [DEV 94]. Zusätzlich zeigen Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit [MAR 93], der Londonschen Eindringtiefe [HAR 93] und der spezifischen Wärme [MOL 95, REV 98a] kein thermisch aktiviertes Verhalten, wie man es für ein isotropes Gap erwarten würde. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größen gehorcht vielmehr spezifischen Potenzgesetzen, die auf Noden von $\Delta_{\mathbf{k}}$ hinweisen.

Tab. 2.3: Symmetrie des Ordnungsparameters $\Delta_{\mathbf{k}}$. Das mittlere und das rechte Bild zeigen nur je ein Beispiel für $\Delta_{\mathbf{k}}$.

isotrop (BCS) $L = 0$	anisotrop	
	$L = 0$	$L = 2$
isotrope s-Welle	anisotrope s-Welle	$d_{x^2-y^2}$ -Welle
		
$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv \Delta_0$	$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cos(2\varphi) $	$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cos(2\varphi)$
konventionelle Supraleitung (SL)		unkonventionelle SL

In jüngerer Zeit ist es mit Hilfe phasensensitiver Methoden außerdem gelungen, die d-Wellen-Hypothese direkt im Experiment zu bestätigen. So werden etwa im Innern eines supraleitenden Rings, der aus drei Teilen mit verschiedener Orientierung der Kristallachsen zusammengesetzt ist, bei bestimmten Geometrien Josephson-Vortices mit halbzahligen Flußquanten erwartet, falls der Ordnungsparameter d-Wellen-Charakter besitzt. Diese wurden mit Hilfe eines Raster-SQUID-Mikroskops sichtbar gemacht (Abb. 2.10) [KIR 95].

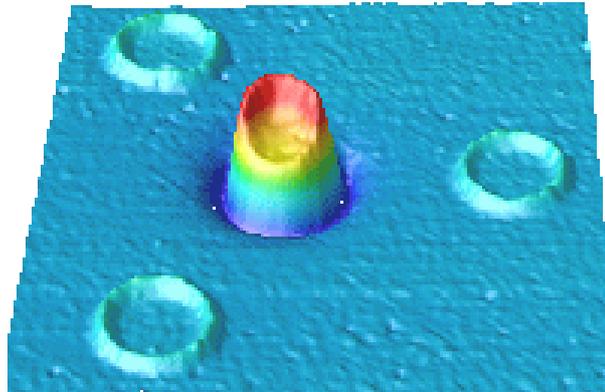


Abb. 2.10: Raster-SQUID-Aufnahme des Magnetfeldes über vier supraleitenden Ringen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei 4,2 K (aus [KIR 95]). Deutlich zu erkennen ist der magnetische Fluß im mittleren Ring, wohingegen die drei äußeren Ringe keinen Fluß beinhalten. Die Ringe wurden so auf den Korngrenzen eines Trikristall-Substrats aufgebracht, daß, falls der Ordnungsparameter d-Wellen-Symmetrie besitzt, nur im mittleren ein halbzahliges Flußquant „gefangen“ wird.

Jedoch können diese Experimente nicht zwischen verschiedenen d-Wellen-Gaps, wie etwa $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} ¹, unterscheiden. Eine der wenigen Möglichkeiten, einen $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Ordnungsparameter zu identifizieren, bietet das Raman-Experiment über den Nachweis symmetriespezifischer Potenzgesetze im niederfrequenten Limes.

¹ Das d_{xy} -Gap ist gegenüber dem $d_{x^2-y^2}$ -Gap um 45° gedreht.

Der Blick des Forschers fand nicht selten mehr, als er zu finden wünschte.
L. Uhland

3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN KUPRATEN

Inelastische Streuung von Licht vornehmlich des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereichs an Materie wird nach einem ihrer Entdecker¹ (Abb. 3.1) als Raman-Streuung bezeichnet [RAM 28, LAN 28]. Diese hat sich zu einem wichtigen Hilfsmittel zum Studium elementarer Anregungen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern entwickelt. Gemessen wird die Intensität $\dot{N}(\omega)$ des inelastisch gestreuten Lichts als Funktion der Frequenzverschiebung ω .

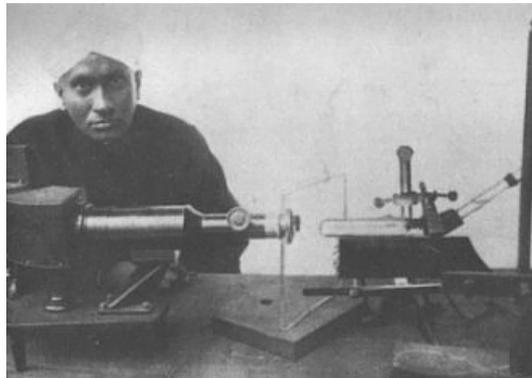


Abb. 3.1: Sir Chandrasekhara Venkata Raman mit einem Apparat, den er für inelastische Lichtstreuung benutzte (aus [JAY 89])

Während bis Mitte der 60er Jahre Hg-Hochdruck- und Hg-Niederdrucklampen als Anregungslichtquellen dominierten, werden heute ausschließlich Laser eingesetzt. Zur Bestimmung der Wellenlängen des gestreuten Lichts verwendet man im allgemeinen Gitter-Spektrometer, die Intensität wird mit Hilfe von Photomultipliern oder CCD-Kameras gemessen.

¹ Sir Chandrasekhara Venkata Raman (*1888, †1970)

3.1 Der Raman-Effekt

Zunächst soll die Phänomenologie des Raman-Effekts betrachtet werden. Ziel ist es, einen Zusammenhang zwischen der Meßgröße und der Responsefunktion des Systems herzustellen.

3.1.1 Prinzip

Der Raman-Effekt basiert auf drei Einzelprozessen, die alle innerhalb der zeitlichen Unschärfe Δt ablaufen (Abb. 3.2):

- ① Ein einfallendes Photon mit Kreisfrequenz und Wellenvektor (ω^I, \mathbf{k}^I) wird absorbiert und erzeugt ein Elektron-Loch-Paar.
- ② Dieser Zwischenzustand geht in einen anderen Zwischenzustand über, wobei eine Elementaranregung mit (ω, \mathbf{q}) erzeugt (Stokes-Prozeß) bzw. vernichtet wird (Anti-Stokes-Prozeß).
- ③ Das Paar rekombiniert unter Aussendung eines gestreuten Photons mit (ω^S, \mathbf{k}^S) .

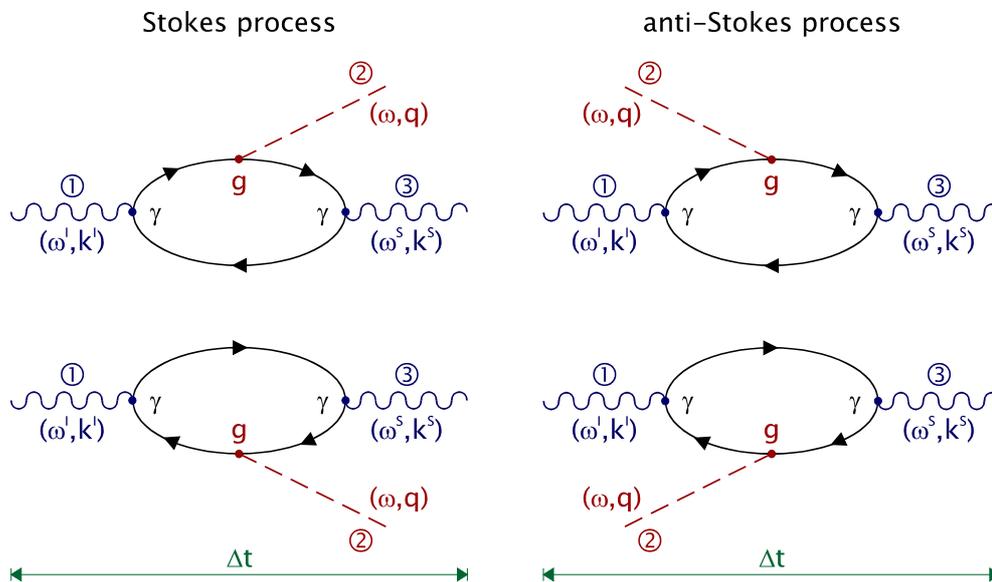


Abb. 3.2: Feynman-Diagramme für Raman-Streuprozesse erster Ordnung. Die Kopplungskonstanten für die Wechselwirkungen zwischen Elektronen/Löchern (durchgezogene Linien) und Photonen (Schlangelinien) bzw. Elementaranregungen (gestrichelt) sind mit γ bzw. g bezeichnet.

Im Energieniveauschema (Abb. 3.3) ergibt sich folgendes Bild:

- ① Ein einfallendes Photon mit Kreisfrequenz und Wellenvektor (ω^I, \mathbf{k}^I) wird absorbiert und regt das Streumedium vom Ausgangszustand $|i\rangle$ in einen virtuellen Zwischenzustand $|v\rangle$ an.
- ② Eine Elementaranregung mit (ω, \mathbf{q}) wird erzeugt (Stokes-Prozeß) bzw. vernichtet (Anti-Stokes-Prozeß).
- ③ Das Medium geht vom Zwischenzustand $|v\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ über und emittiert dabei ein gestreutes Photon mit (ω^S, \mathbf{k}^S) .

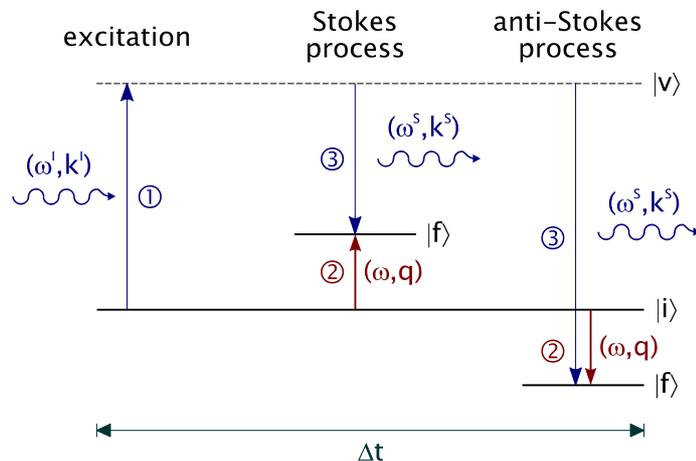


Abb. 3.3: Raman-Streuung im Energieniveauschema

Insgesamt erfolgt also die Streuung eines Photons mit Energie- und Impulsübertrag $(\hbar\omega, \hbar\mathbf{q})$. Die zugehörigen Erhaltungssätze lauten

$$\begin{aligned}\omega^I &= \omega^S + \omega \\ \mathbf{k}^I &= \mathbf{k}^S + \mathbf{q}.\end{aligned}\tag{3.1}$$

In Abb 3.4 sind die Elemente eines typischen Raman-Spektrums eines Kuprat-Supraleiters gezeigt. Auf einem Kontinuum sitzen neben der elastisch gestreuten Laserlinie bei $\omega = 0$ weitere Linien bei $\omega > 0$ bzw. $\omega < 0$, die von Stokes- bzw. Anti-Stokes-Prozessen stammen. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Bereiche des Spektrums hängt stark von der Temperatur der untersuchten Probe ab, weil bereits Elementaranregungen existieren müssen, damit Anti-Stokes-Komponenten beobachtet werden können.

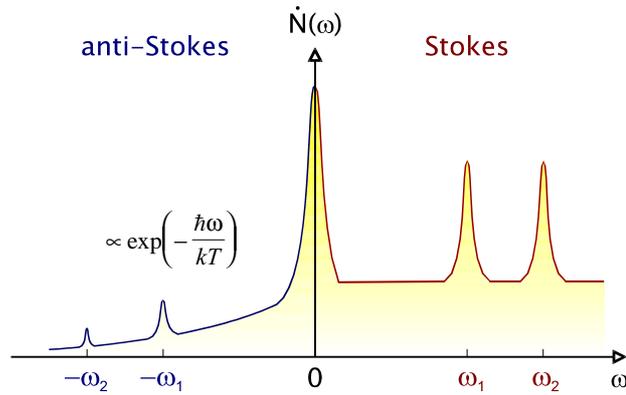


Abb. 3.4: Typisches Raman-Spektrum eines Kuprat-Supraleiters. Alle Strukturen treten symmetrisch zur Laserlinie bei $\omega = 0$ auf, die hier stark unterdrückt dargestellt ist. Die Intensitäten auf der Anti-Stokes-Seite fallen exponentiell ab, vgl. Gl. (3.8).

3.1.2 Der Impulsübertrag des Photons

Ein Photon kann nur wenig Impuls übertragen. Sind die Energien $\hbar\omega$ der untersuchten Anregungen klein gegenüber denen des eingestrahlt Lichts $\hbar\omega \ll \hbar\omega^I$, so erhält man für den Betrag des Impulsübertrags $\hbar\mathbf{q}$

$$\hbar q \cong \frac{2n\hbar\omega^I}{c} \cdot \sin \frac{\phi}{2}. \quad (3.2)$$

Dabei sind n der Brechungsindex und ϕ der Winkel zwischen den Ausbreitungsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Photons. Setzt man für die vorliegenden Experimente an Kuprat-Supraleitern typische Größen ein ($\hbar\omega^I = 2,5\text{eV}$, $n = 2$), so beträgt der maximale Impulsübertrag

$$q^{\max} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}. \quad (3.3)$$

Er ist im Vergleich zur Größe der Brillouin-Zone $2\pi/a$ und dem Fermi-Wellenvektor k_F so klein¹, daß man sich im Grenzfall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ befindet. Damit können beim phononischen Raman-Effekt nur Schwingungen im Zentrum der Brillouin-Zone angeregt werden.

¹ Beide sind von der Größenordnung \AA^{-1} .

Wegen des geringen Impulsübertrags sind im Fall des elektronischen Raman-Effekts nach dem Pauli-Prinzip nur Anregungen nahe der Fermi-Kante möglich (Abb. 3.5). Für den maximalen Energieübertrag auf die Elektronen kann man im stoßlosen Limes unter Annahme einer parabolischen Energiedispersion $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ abschätzen,

$$\hbar\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + \mathbf{q}^2 - \mathbf{k}^2)}{2m} \xrightarrow{k \approx k_F \gg q} \hbar \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{q}, \quad (3.4)$$

wobei \mathbf{k} den Wellenvektor des Elektrons vor der Streuung und \mathbf{v}_F die Fermi-Geschwindigkeit bezeichnen. Somit sind für nicht-wechselwirkende Elektronen Übergänge innerhalb desselben Bandes nur bis zu einer Abschneidefrequenz ω_c möglich

$$\omega < \omega_c = \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{q}^{\max}. \quad (3.5)$$

In den Kupraten liegt die Fermi-Geschwindigkeit in Richtung des Impulsübertrags (was bei den vorliegenden Experimenten der c -Richtung entspricht) in der Größenordnung von $10^5 \dots 10^6$ cm/s, woraus $\omega_c \approx 2 \dots 20$ cm $^{-1}$ folgt.

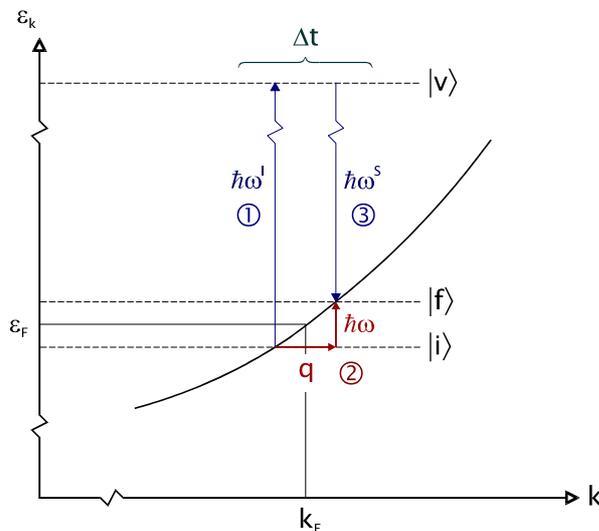


Abb. 3.5: Elektronischer Raman-Effekt. Im stoßlosen Limes können wegen des geringen Impulsübertrags nur Elektronen nahe des Fermi-Impulses k_F angeregt werden. Die Anregung erfolgt über ein virtuelles Zwischenenergieniveau $|v\rangle$, das eine durch die Energie-Zeit-Unschärfe begrenzte Lebensdauer Δt besitzt. Dargestellt ist ein Stokes-Prozess.

Können die angeregten Elektronen jedoch durch Stöße ihre Impulse ändern (mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ), so beobachtet man auch größere Frequenzverschiebungen $\omega > \omega_c$, falls für die zugehörige Relaxationsrate $\hbar\Gamma = \hbar/\tau > \hbar\omega_c$ gilt. Man

spricht in diesem Zusammenhang auch vom „stoß-limitierten“ oder „schmutzigen Grenzfall“ („dirty limit“).

3.1.3 Der differentielle Photonenwirkungsquerschnitt

Die Photonenzählrate $\dot{N}(\omega, T)$ als eigentliche Meßgröße ist proportional zum spektralen differentiellen Photonenwirkungsquerschnitt $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$

$$\dot{N}(\omega, T) \propto \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}. \quad (3.6)$$

Dieser bezeichnet die (auf den einfallenden Photonenstrom normierte) Zahl der Photonen pro Frequenzintervall $\partial \omega$, die in das Raumwinkelelement $\partial \Omega$ gestreut werden. Im Fall elektronischer Raman-Streuung in Metallen sind Größenordnung und Einheit des Wirkungsquerschnitts im wesentlichen durch die Zustandsdichte N_F an der Fermi-Kante bestimmt.

Der Raman-Effekt läuft instantan ab. Er ist deshalb bezüglich Zeitumkehr invariant. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, daß das System von einem Ausgangszustand $|1\rangle$ in einen Endzustand $|2\rangle$ übergeht, im nicht-resonanten Fall genauso groß wie für den umgekehrten Prozeß $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$. Man nennt dies das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts [LAN 60, LAN 65]. Wenn man die verschiedenen Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Niveaus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bei der Temperatur T berücksichtigt, folgt für die Wirkungsquerschnitte [HAY 78] des Anti-Stokes- (AS) und Stokes-(ST-)Prozesses

$$\begin{array}{ccc} (\omega^I)^2 n(\omega) \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega^S} & = & (\omega^S)^2 \{1 + n(\omega)\} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega^I} \\ \text{Anti - Stokes} & & \text{Stokes} \end{array} \quad (3.7)$$

Die Größe $n(\omega, T) = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}$ ist die bekannte Bose-Einstein-Verteilung. Daraus ergibt sich für das Verhältnis $\dot{N}_{AS}/\dot{N}_{ST}$ der Streulichtintensitäten eines Raman-Spektrums

$$\frac{\dot{N}_{AS}}{\dot{N}_{ST}} = \left(\frac{\omega^I + \omega}{\omega^I - \omega} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}, \quad (3.8)$$

wobei $\omega > 0$ die absolute Frequenzverschiebung bezeichnet.

Unter Benutzung von Fermis Goldener Regel läßt sich ein Zusammenhang des differentiellen Photonenwirkungsquerschnitts mit einer verallgemeinerten Strukturfunktion $S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T)$ herstellen [KLE 82, KLE 84, MON 90]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{\omega^S}{\omega^I} \cdot r_0^2 \cdot S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T). \quad (3.9)$$

Dabei bezeichnen $r_0 = e^2/m_e c^2$ den Thomson-Radius des Elektrons, e die Elementarladung und m_e die Ruhemasse des Elektrons. Wegen der Zeitumkehr-Invarianz gilt das Fluktuations-Dissipations-Theorem, das den Strukturfaktor $S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T)$ mit dem Imaginärteil $\chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T)$ der Raman-Responsefunktion verknüpft

$$S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T) = \frac{\hbar}{\pi} \cdot \{1 + n(\omega, T)\} \cdot \chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T). \quad (3.10)$$

Die darin auftretende Bose-Einstein-Verteilung $n(\omega, T)$ sorgt für eine triviale Temperaturabhängigkeit der gestreuten Lichtintensität. Die Raman-Responsefunktion $\chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T)$ stellt eine verallgemeinerte Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion dar und ist über die Gleichungen (3.6), (3.9) und (3.10) mit der Meßgröße $\dot{N}(\omega, T)$ verknüpft gemäß

$$\dot{N}(\omega, T) = R_{\gamma\gamma} \cdot \{1 + n(\omega, T)\} \cdot \chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T). \quad (3.11)$$

Alle nicht frequenzabhängigen multiplikativen Konstanten und ω^S/ω^I wurden dabei im symmetrieabhängigen Skalenfaktor $R_{\gamma\gamma}$ zusammengefaßt.

3.2 Theorie des elektronischen Response

Zur Behandlung des elektronischen Responseverhaltens von Kuprat-Supraleitern soll die Methode der kinetischen Gleichung gewählt werden. Dieser Formalismus kann auf gleiche Weise sowohl den Strom- als auch den verallgemeinerten Dichte-Response (Raman-Response) liefern und hat sich bereits bei der Beschreibung der Eigenschaften von ^3He bewährt [EIN 97]. Darüber hinaus bietet er den Vorteil, daß die physikalischen Erhaltungssätze explizit in der Rechnung berücksichtigt werden. Die folgenden Ausführungen orientieren sich an der Darstellung in [EIN 96c].

3.2.1 Die Methode der kinetischen Gleichung

Ein Fermi-System werde im globalen Gleichgewicht ohne äußere Störungen durch seine Bandstruktur $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}} + \mu$ mit dem chemischen Potential μ , die Gruppenge-

3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN KUPRATEN

schwindigkeit $v_{\mathbf{k},i} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_i}$ und den Tensor der inversen effektiven Masse $m_{\mathbf{k},ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_i \partial k_j}$ beschrieben. Die ungestörte Verteilungsfunktion $n_{\mathbf{k}}^0$ der Quasiteilchen ist dann gegeben durch die Fermi-Verteilung $n_{\mathbf{k}}^0 = f_{\mathbf{k}} = \left(e^{\xi_{\mathbf{k}}/kT} + 1 \right)^{-1}$, wobei k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur bezeichnen.

Nun werden äußere Störungen $U_{\mathbf{k}}$ (verursacht durch ein skalares Potential ϕ und ein Vektorpotential \mathbf{A}) eingeführt

$$U_{\mathbf{k}} = \underbrace{e\phi}_{\text{Dichte-Response}} - \underbrace{\frac{e}{c} v_{\mathbf{k},i} A^i}_{\text{Strom-Response}} + \underbrace{\frac{e^2}{c^2} m_{\mathbf{k},ij}^{-1} A^i A^j}_{\text{Raman-Response}}, \quad (3.12)$$

die, wie man später sieht, zu Dichte-, Strom- und Raman-Response führen werden. Dabei sind e die Elementarladung und c die Geschwindigkeit des Lichts im Vakuum. Die gestörte Verteilungsfunktion $n_{\mathbf{k}}$ weicht von der oben beschriebenen ungestörten um $\delta n_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}}^0$ ab. Für die dadurch verursachte Energieänderung $\delta \varepsilon_{\mathbf{k}}$ erhält man

$$\delta \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}', \sigma} \delta n_{\mathbf{k}'}, \quad (3.13)$$

wobei $V_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2}$ die Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials darstellt.

Im folgenden soll die äußere Störung (3.12) in einer allgemeineren Form geschrieben werden

$$U_{\mathbf{k}} = \sum_b \left(-\frac{e}{c} \right)^b b_{\mathbf{k}} u_b, \quad (3.14)$$

wobei $b_{\mathbf{k}}$ und u_b jeweils Tensoren b -ter Stufe sind. Die neu auftretenden Koeffizienten $b_{\mathbf{k}}$ werden als Vertices¹ bezeichnet. Nun lassen sich die Auswirkungen unterschiedlicher Störpotentiale im Rahmen der Response-Theorie gleichzeitig auf universelle Weise theoretisch behandeln. Einige für diese Arbeit wichtige Störpotentiale sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

¹ Der Begriff kommt aus der diagrammatischen Beschreibung des Problems.

Tab. 3.1: Klassifikation externer Störpotentiale. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Gl. (3.14).

b	Störpotential u_b	Vertex $b_{\mathbf{k}}$	Response
0	skalares Potential ϕ	Elementarladung e	Dichte-Response
1	Vektorpotential A^i	Gruppengeschwindigkeit $v_{\mathbf{k},i}$	Strom-Response
2	Lichtstreupotential $A^i A^j$	inverse effektive Masse $(m_{\mathbf{k},ij})^{-1}$	Raman-Response

Die Dynamik von $\delta n_{\mathbf{k}}$ wird durch die klassische kinetische Gleichung [SMI 89] beschrieben

$$\frac{d}{dt} \delta n_{\mathbf{k}} = \frac{\partial}{\partial t} \delta n_{\mathbf{k}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_r \left[\delta n_{\mathbf{k}} - \frac{\partial n_{\mathbf{k}}^0}{\partial \xi_{\mathbf{k}}} \delta \varepsilon_{\mathbf{k}} \right] = \delta I_{\mathbf{k}}. \quad (3.15)$$

Nichtlineare Terme in $\delta n_{\mathbf{k}}$ sind hier vernachlässigt (linear response). Das sog. Stoßintegral $\delta I_{\mathbf{k}}$ kann sowohl elastische Streuung (etwa Streuung an Fehlstellen) als auch inelastische Streuung beschreiben (Fermion-Fermion-, Fermion-Photon- oder Fermion-Magnon-Streuung).

3.2.2 Das Stoßintegral und die separable Kern-Approximation

Das Stoßintegral $\delta I_{\mathbf{k}}$ aus (3.15) ist im allgemeinen nicht exakt berechenbar. Deshalb führt man eine genäherte Form für $\delta I_{\mathbf{k}}$ ein, die als *separable kernel approximation* (SKA) bekannt ist [EME 68, EIN 96b]

$$\delta I_{\mathbf{k}} = -\Gamma_{\mathbf{k}} (h_{\mathbf{k}} - \varphi_{\mathbf{k}} \delta c_{\mathbf{k}}) \quad (3.16)$$

mit $\varphi_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial n_{\mathbf{k}}^0}{\partial \xi_{\mathbf{k}}}$, $h_{\mathbf{k}} = \delta n_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{k}} \delta \varepsilon_{\mathbf{k}}$, der Relaxationsrate $\Gamma_{\mathbf{k}} = \tau_{\mathbf{k}}^{-1}$ und dem SKA-Stoßoperator

$$\delta c_{\mathbf{k}}^{\text{SKA}} = \sum_b b_{\mathbf{k}} \left(\lambda_b \frac{\langle \Gamma_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'} h_{\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{k}'}}{\langle \varphi_{\mathbf{k}'} \Gamma_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'}^2 \rangle_{\mathbf{k}'}} + \lambda_{b\nu} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\langle \Gamma_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'} \mathbf{v}_{\mathbf{k}'} h_{\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{k}'}}{\langle \varphi_{\mathbf{k}'} \Gamma_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'}^2 \mathbf{v}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{k}'}} \right). \quad (3.17)$$

3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN KUPRATEN

Dabei wurde die Abkürzung $\langle \dots \rangle_{\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}', \sigma} \dots$ verwendet.

Die SKA stellt eine erweiterte Relaxationszeit-Näherung für separat betrachtete Response-Kerne dar, die alle Erhaltungssätze beinhaltet und \mathbf{k} -abhängige Relaxationsraten zuläßt. Physikalische Observablen bzw. ihre Dichten δn_b und Ströme \mathbf{j}_b können als \mathbf{k} -Summen über die Abweichung vom globalen Gleichgewicht geschrieben werden

$$\begin{aligned}\delta n_b(\mathbf{r}, t) &= \langle b_{\mathbf{k}} \delta n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \rangle_{\mathbf{k}} \\ \mathbf{j}_b(\mathbf{r}, t) &= \langle b_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \rangle_{\mathbf{k}}.\end{aligned}\quad (3.18)$$

Die Erhaltungssätze des Systems sind in den Parametern λ_b und λ_{bv} des SKA-Stoßoperators (3.17) enthalten. Für \mathbf{k} -unabhängige Relaxationsraten $\Gamma_{\mathbf{k}} = \Gamma$ ergibt sich nach Einsetzen von (3.17) in (3.16)

$$\sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} \delta I_{\mathbf{k}}^{\text{SKA}} = -\Gamma(1 - \lambda_b) h_b. \quad (3.19)$$

Für Erhaltungsgrößen ist $\lambda_b = 1$, so daß das Moment des Stoßintegrals für diese Observable verschwindet. So erhält man im Dichte-Response ($b = 0$) mit Hilfe der kinetischen Gleichung (3.15) sofort die bekannte Kontinuitätsgleichung für die Ladungsdichte. Analog kann man mit dem vorgestellten Formalismus im Strom-Response ($b = 1$) die Drude¹-Theorie der dynamischen Leitfähigkeit herleiten [NEM 98a]. Ähnliches gilt für den elektronischen Raman-Response ($b = 2$), der im folgenden Kapitel behandelt werden soll.

3.2.3 Die Raman-Responsefunktion

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die in Kapitel 3.2.1 vorgestellte kinetische Gleichung (3.15), die in den Fourier-Raum transformiert wird, weil nur harmonische Störpotentiale der Form $e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ betrachtet werden sollen:

$$\omega \delta n_{\mathbf{k}} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} = i \delta I_{\mathbf{k}}. \quad (3.20)$$

Da man sich bei der Raman-Streuung im Grenzfall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ befindet (\rightarrow Kap. 3.1.1), reduziert sich (3.20) zu

$$\omega \delta n_{\mathbf{k}} = i \delta I_{\mathbf{k}}. \quad (3.21)$$

¹ Paul Drude (*1863, †1906)

Nach Einsetzen in das SKA-Stoßintegral (3.16) ergibt sich

$$\delta n_{\mathbf{k}} = \Xi_{\mathbf{k}} (-\delta\varepsilon_{\mathbf{k}} + \delta c_{\mathbf{k}}) \quad (3.22)$$

mit dem Response-Kern

$$\Xi_{\mathbf{k}} = \Phi_{\mathbf{k}} \frac{i\Gamma_{\mathbf{k}}}{\omega + i\Gamma_{\mathbf{k}}}. \quad (3.23)$$

Die Störung $\delta\varepsilon_{\mathbf{k}}$ hat für den Raman-Effekt die Form

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{e^2}{c^2} m_{\mathbf{k},ij}^{-1} A^i A^j + V_{\mathbf{q}} \delta n_1. \quad (3.24)$$

Ersetzt man im Rahmen der hier vorgestellten Näherung der effektiven Masse (*effective mass approximation*) [ABR 74] $m_e m_{\mathbf{k},ij}^{-1}$ durch den sog. Raman-Tensor $\gamma_{\mathbf{k},ij}$, so erhält man mit den Einheitsvektoren \hat{e}^i bzw. \hat{e}^j in Richtung der Polarisationen des gestreuten bzw. des einfallenden Lichts den Raman-Vertex $\gamma_{\mathbf{k}}$

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \hat{e}^i \cdot \underbrace{m_e m_{\mathbf{k},ij}^{-1}}_{\gamma_{\mathbf{k},ij}} \cdot \hat{e}^j, \quad (3.25)$$

wobei m_e die Ruhemasse des Elektrons bezeichnet. Mit dem Thomson-Radius r_0 des Elektrons läßt sich die Störung (3.24) nun umschreiben zu

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = r_0 \cdot \gamma_{\mathbf{k}} |\mathbf{A}^I| |\mathbf{A}^S| + V_{\mathbf{q}} \delta n_1. \quad (3.26)$$

\mathbf{A}^I bzw. \mathbf{A}^S sind die Vektorpotentiale der Wellenfelder des einfallenden bzw. des gestreuten Lichts. Für die weiteren Betrachtungen genügt es, im Stoßoperator (3.17) nur die Dichteerhaltung zu behandeln ($b = 1, \lambda_1 = 1$), woraus ein \mathbf{k} -unabhängiges

$$\delta c = \frac{\langle \Gamma_{\mathbf{k}'} h_{\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{k}'}}{\langle \Phi_{\mathbf{k}'} \Gamma_{\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{k}'}} = \frac{\langle \Xi_{\mathbf{k}'} \delta\varepsilon_{\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{k}'}}{\langle \Xi_{\mathbf{k}'} \rangle_{\mathbf{k}'}} \quad (3.27)$$

folgt. Der allgemeine Dichte-Response ergibt sich zu

$$\delta n_a = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \delta n_{\mathbf{k}} = \sum_b \underbrace{\left(-\langle a_{\mathbf{k}} \Xi_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}} + \frac{\langle a_{\mathbf{k}} \Xi_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}} \langle \Xi_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}}}{\langle \Xi_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}}} \right)}_{\chi_{ab}^{(0)}} \delta\varepsilon_b \quad (3.28)$$

3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN KUPRATEN

mit einer verallgemeinerten Dichte-Responsefunktion $\chi_{ab}^{(0)}$, deren Imaginärteil, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, mit der Meßgröße $\dot{N}(\omega, T)$ aus Gl. (3.11) verknüpft ist. Man erhält ein gekoppeltes Gleichungssystem für den Raman- ($a_{\mathbf{k}} = \gamma_{\mathbf{k}}$) und den Dichte-Response ($a_{\mathbf{k}} = 1$), dessen Lösung schließlich auf die volle Raman-Responsefunktion $\chi_{\gamma\gamma}^{\text{NZ}}$ im Normalzustand (NZ) führt [DEV 95a]

$$\chi_{\gamma\gamma}^{\text{NZ}} \equiv \frac{\delta n_{\gamma}}{\delta \varepsilon_{\gamma}} = -\langle \gamma_{\mathbf{k}}^2 \Xi_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}} + \frac{\langle \gamma_{\mathbf{k}} \Xi_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}}^2}{\langle \Xi_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}}}. \quad (3.29)$$

Der zweite Term, der als Abschirmterm bezeichnet wird, ist eine direkte Folge von Ladungserhaltung und Coulomb-Wechselwirkung.

Bei der Behandlung des Suprazustands (SZ) erhält man in ähnlicher Weise

$$\chi_{\gamma\gamma}^{\text{SZ}} = -\langle \gamma_{\mathbf{k}}^2 \lambda_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}} + \frac{\langle \gamma_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}}^2}{\langle \lambda_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}}}, \quad (3.30)$$

wobei $\lambda_{\mathbf{k}}$ durch die sog. Tsuneto-Funktion gegeben ist [TSU 60]

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \frac{\tanh(E_{\mathbf{k}}/2k_B T)}{2E_{\mathbf{k}}} \frac{4|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{4E_{\mathbf{k}}^2 - (\hbar\omega + i\delta)^2}. \quad (3.31)$$

Dabei ist $\Delta_{\mathbf{k}}$ die Energielückenmatrix und $E_{\mathbf{k}}^2 = \xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ die Dispersion der Bogoliubov¹-Quasiteilchen.

3.3 Symmetrieeigenschaften des elektronischen Raman-Response

Die Symmetrieeigenschaften des elektronischen Raman-Response sollen nun näher betrachtet werden. Alle folgenden Überlegungen beziehen sich auf eine tetragonale Punktgruppe und eine zylinderähnliche Fermifläche.

¹ Nikolai N. Bogoliubov (*1909, †1991)

3.3.1 Symmetrieeigenschaften des Raman-Vertex

Möchte man den Raman-Vertex $\gamma_{\mathbf{k}}$ wie in Gl. (3.25) aus dem Tensor der effektiven Masse ableiten, ist die Kenntnis der vollen Bandstruktur $\epsilon_{\mathbf{k}}$ notwendig, wie sie beispielsweise das tight-binding-Modell liefern kann. Ein anderer Ansatz, das Problem ohne Kenntnis von $\epsilon_{\mathbf{k}}$ zu lösen, besteht in der Entwicklung von $\gamma_{\mathbf{k}}$ nach einem geeigneten, vollständigen Satz von Basisfunktionen Φ_L

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{\substack{L=0,2,4,\dots \\ \mu=A_{1g},B_{1g},B_{2g}}} \gamma_L^\mu \Phi_L^\mu(\mathbf{k}), \quad (3.32)$$

wobei L der Index für die Ordnung der Entwicklung ist und μ die Symmetrie angibt. Da hier nur von einem Leitungsband ausgegangen werden soll und in der Einbandnäherung $\gamma_L^{A_{2g}} = 0$ gilt¹ [EIN 96a], braucht also nur in A_{1g} -, B_{1g} - und B_{2g} -Harmonische entwickelt zu werden. Die nicht-parabolischen Anteile der Energiedispersion werden durch die Entwicklungskoeffizienten mit $L \geq 2$ charakterisiert. In führender Ordnung resultiert daraus die symmetrieabhängige Responsefunktion $\chi_{\gamma\gamma}^\mu(\omega, T)$

$$\chi_{\gamma\gamma}^\mu(\omega, T) = -(\gamma_2^\mu)^2 \cdot \left\{ \left\langle \left(\Phi_2^\mu(\mathbf{k}) \right)^2 \Theta_{\mathbf{k}} \right\rangle_{\mathbf{k}} - \frac{\left\langle \Phi_2^\mu(\mathbf{k}) \Theta_{\mathbf{k}} \right\rangle_{\mathbf{k}}^2}{\left\langle \Theta_{\mathbf{k}} \right\rangle_{\mathbf{k}}} \right\}. \quad (3.33)$$

Die Größe $\Theta_{\mathbf{k}}$ steht für den entsprechenden Response-Kern, also $\Xi_{\mathbf{k}}$ im Normalzustand (3.29) und $\lambda_{\mathbf{k}}$ im Suprazustand (3.30). Die Entwicklungskoeffizienten γ_2^μ beinhalten die Details der Bandstruktur. Als Entwicklungsfunktionen $\Phi_2^\mu(\mathbf{k})$ eignen sich z.B. Brillouinonen-Harmonische $\Phi_2^{\mu, \text{BZ}}(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} \Phi_2^{A_{1g}, \text{BZ}}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} (\cos k_x a + \cos k_y a) \\ \Phi_2^{B_{1g}, \text{BZ}}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} (\cos k_x a - \cos k_y a) \\ \Phi_2^{B_{2g}, \text{BZ}}(\mathbf{k}) &= \sin k_x a \cdot \sin k_y a. \end{aligned} \quad (3.34)$$

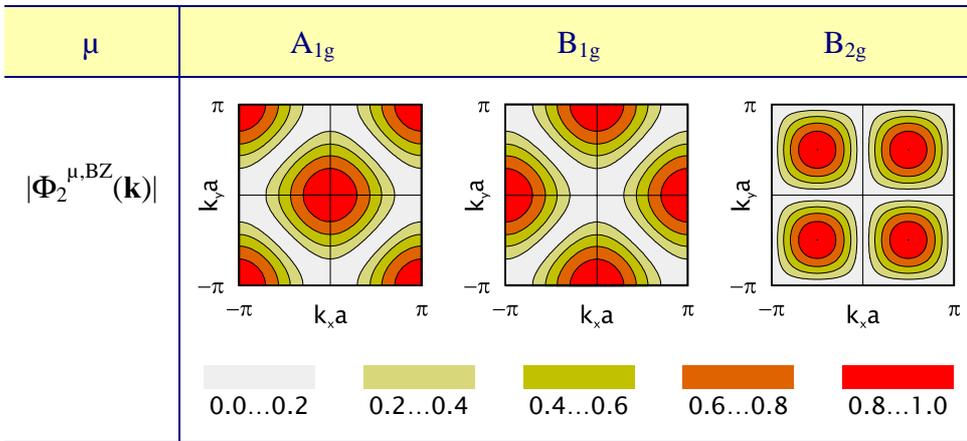
Da Φ_2^μ in (3.33) eine Art „Gewichtsfunktion“ für $\Theta_{\mathbf{k}}$ darstellt, erhält man aus den in unterschiedlichen Symmetrien aufgenommenen Spektren Aufschluß über die An-

¹ Bei Interband- oder Interorbitalübergängen ist das nicht der Fall.

3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN KUPRATEN

isotropie des Response-Kerns $\Theta_{\mathbf{k}}$ im \mathbf{k} -Raum (Tab. 3.2). Die Meßsymmetrie μ wird dabei durch die Polarisationsvektoren $\hat{\mathbf{e}}^I$ und $\hat{\mathbf{e}}^S$ des einfallenden und des gestreuten Lichts in (3.25) gewählt (\rightarrow Kapitel 4). So ist es mit Hilfe der Raman-Spektroskopie möglich, im Normalzustand die \mathbf{k} -Abhängigkeit der Ladungsträger-Relaxation zu studieren (\rightarrow Kapitel 7), während im Suprazustand die Anisotropie des Ordnungsparameters $\Delta_{\mathbf{k}}$ untersucht werden kann (\rightarrow Kapitel 8).

Tab. 3.2: Die Brillouinzone-Harmonischen. Der Betrag von $\Phi_2^{\mu, \text{BZ}}(\mathbf{k})$ ist gemäß Gl. (3.34) in der Brillouin-Zone (BZ) aufgetragen. Er ist ein Maß für die Empfindlichkeit des Raman-Experiments als Funktion des Ortes in der BZ.



3.3.2 Kritische Paarbrechung im Suprazustand

Im Suprazustand ist der Response-Kern $\Theta_{\mathbf{k}}$ in (3.33) durch die Tsuneto-Funktion $\lambda_{\mathbf{k}}$ (3.31) gegeben. Sie beschreibt das Aufbrechen eines Cooper-Paars durch ein Photon („Paarbrechungs-Raman-Effekt“) und führt im Spektrum von $\chi''_{\gamma\gamma}^{\mu, \text{SZ}}(\omega, T)$ zu einer für eine Energielücke $\Delta_{\mathbf{k}}$ charakteristischen Umverteilung der Streulichtintensität: sie ist für kleine Frequenzverschiebungen ω gegenüber dem Normalzustand zunächst reduziert, bildet bei der maximalen Gapenergie $2\Delta_0$ einen Peak und geht für $\hbar\omega \gg 2\Delta_0$ wie ω^{-2} gegen Null. Der genaue spektrale Verlauf wird dabei einerseits von $\Delta_{\mathbf{k}}$ und andererseits von der gewählten Meßsymmetrie μ abhängen.

Im Fall einer isotropen Energielücke $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0$ wird der Paarbrechungspeak immer in der Nähe von $\hbar\omega = 2\Delta_0$ in den Raman-Spektren erscheinen [MON 90]. Dagegen wird er im Fall einer anisotropen Energielücke, etwa einem $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Gap

$$\Delta_{\mathbf{k}}(T) = \Delta_0(T) \cos 2\varphi \quad (3.35)$$

3.3 Symmetrieeigenschaften des elektronischen Raman–Response

(φ ist der Azimutwinkel), wie sie für Kuprate diskutiert wird (\rightarrow Kapitel 2.3.3) je nach Meßgeometrie an verschiedenen Positionen zu finden sein. Außerdem erwartet man ein unterschiedliches Niederfrequenzverhalten im Limes tiefer Temperaturen (Frequenz-Potenzgesetze, \rightarrow Kapitel 8.2.1)

3.3.3 Raman–Response im Normalzustand

Um den Raman-Response im Normalzustand richtig beschreiben zu können, müßte man die \mathbf{k} -Abhängigkeit der Ladungsträger-Relaxationsrate $\Gamma_{\mathbf{k}}$ aus (3.23) kennen. Falls der mikroskopische Streumechanismus jedoch unbekannt ist, geht man ähnlich wie bei der Diskussion des Raman-Vertex vor und entwickelt auch $\Gamma_{\mathbf{k}}$ in Kristall-Harmonische

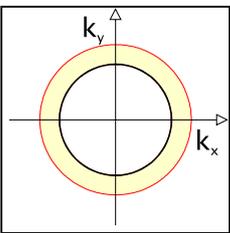
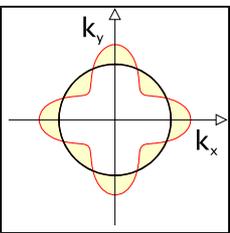
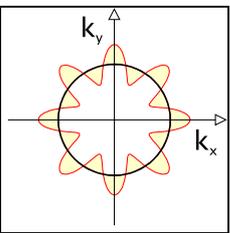
$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{L=0,1,2,\dots} \Gamma_L \Phi_L^{\mu}(\mathbf{k}). \quad (3.36)$$

Weil $\Gamma_{\mathbf{k}}$ sowohl für Elektron-Elektron-Stöße als auch für die Streuung an antiferromagnetischen Fluktuationen die Gittersymmetrie besitzen muß, wählt man als Entwicklungsfunktionen $\Phi_L^{\mu}(\mathbf{k})$ Fermiflächen-Harmonische in A_{1g} -Symmetrie

$$\Phi_L^{A_{1g},FS}(\mathbf{k}) = \cos(4L\varphi) \quad (3.37)$$

mit dem Azimutwinkel φ (Tab. 3.3). Die Streuung an punktförmigen Fehlstellen, für die eine isotrope Relaxationsrate erwartet wird, ist in der nullten Ordnung enthalten.

Tab. 3.3: A_{1g} -Fermiflächen-Harmonische gemäß (3.37), aufgetragen auf einer zylinderförmigen Fermifläche (dicke Linie)

L	0	1	2
$\Phi_L^{A_{1g},FS}(\mathbf{k})$			

3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN KUPRATEN

Mit dieser Entwicklung erhält man für $\mu = B_{1g}, B_{2g}$ aus (3.33) zusammen mit (3.23) einen einfachen Ausdruck für den Response im Normalzustand

$$\chi_{\gamma\gamma}^{\mu, \text{NZ}} = -N_F \left(\gamma_2^\mu \right)^2 \frac{i\Gamma^\mu}{\hbar\omega + i\Gamma^\mu} \quad (3.38)$$

mit einer symmetrieabhängigen Relaxationsrate Γ^μ , die eine Linearkombination der Entwicklungskoeffizienten Γ_L darstellt und im statischen Limes ($\omega \rightarrow 0$) für den entsprechenden Streukanal gemäß

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\partial \chi_{\gamma\gamma}^{\mu, \text{NZ}}}{\partial \omega} = -N_F \left(\gamma_2^\mu \right)^2 \frac{\hbar}{\Gamma^\mu} \quad (3.39)$$

aus der Steigung des Raman-Spektrums bestimmt werden kann. Dabei stellt sich heraus, daß es zur richtigen Beschreibung des elektronischen Raman-Effekts in Kupraten notwendig wird, neben statischen auch dynamische Relaxationsraten $\Gamma^\mu(\omega, T)$ zu behandeln. Dazu bedient man sich eines phänomenologischen Konzepts, das in der Infrarot-Spektroskopie als „erweitertes Drude-Modell“ bekannt ist [NEM 98a, OPE 99c, OPE 00b]. Für den absorptiven Teil der Raman-Responsefunktion ergibt sich [VIR 92]

$$\chi_{\gamma\gamma}^{\mu, \text{NZ}}(\omega, T) = -N_F \left(\gamma_2^\mu \right)^2 \frac{\omega \Gamma^\mu(\omega, T)}{\left[1 + \lambda^\mu(\omega, T) \right]^2 (\hbar\omega)^2 + \left[\Gamma^\mu(\omega, T) \right]^2}. \quad (3.40)$$

Dabei auftretende Selbstenergie-Effekte, die im Fall frequenzabhängiger Relaxationsraten nicht mehr vernachlässigbar sind, werden durch eine Renormierung $\lambda^\mu(\omega, T)$ der Quasiteilchenmasse berücksichtigt, die näherungsweise als Ableitung des Realteils der Selbstenergie Σ nach der Frequenz geschrieben werden kann [RIC 88, VIR 90]

$$\lambda^\mu(\omega, T) \equiv \frac{m^{*\mu}(\omega, T)}{m_e} - 1 \equiv -\frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma(\omega, T). \quad (3.41)$$

Der Imaginärteil von Σ entspricht im wesentlichen der dynamischen Relaxationsrate. Wegen der Kausalitätsbedingung muß Σ die Kramers-Kronig-Relationen erfüllen, was zur Folge hat, daß $\lambda^\mu(\omega, T)$ und $\Gamma^\mu(\omega, T)$ über Transformationsgleichungen miteinander verknüpft sind (\rightarrow Anhang A.2).

Die Natur des beobachteten Normalzustands-Kontinuums ist nach wie vor umstritten. Es ist weithin anerkannt, daß Phononen und Magnonen nicht die unmittelbare Ursache, sondern höchstens daran beteiligt sein können. Zumindest für Energien $\hbar\omega < kT$ wird es der Streuung an Dichte- oder eventuell auch Spinfluktuationen der Elektronen

3.3 Symmetrieeigenschaften des elektronischen Raman-Response

an der Fermi-Kante zugeschrieben. Gerade die von Abrikosov und Fal'kovskii vorhergesagte [ABR 61] und auch an den Hochtemperatur-Supraleitern beobachtete, supraleitungsbedingte Umverteilung der Streuintensität bei Temperaturen unterhalb von T_c ist ein Beleg dafür, daß dieses Kontinuum elektronischen Ursprungs ist. Auch der an manchen Phononen beobachtete Fano-Effekt, der auf der Kopplung von Gitterschwingungen an das elektronische System beruht, stützt diese These und weist auf einen Beitrag der Elektronen zum Raman-Kontinuum hin (→ Kapitel 5).

Daß es sich, zumindest für kleine Frequenzverschiebungen, nicht um Lumineszenz handelt, zeigen Messungen von Stokes- und Anti-Stokes-Spektren [NEM 93], deren Intensitätsverhältnis dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts [LAN 60] gehorcht (→ Kapitel 4.3.2). Daraus muß geschlossen werden, daß es sich um instantane Prozesse handelt, die mit dem hier vorgestellten Konzept der linearen Antwort beschrieben werden können.

4 EXPERIMENT

Das vorliegende Kapitel befaßt sich zunächst mit der Charakterisierung der untersuchten Proben und erläutert anschließend Versuchsaufbau und Meßmethode. Zum Abschluß werden mehrere grundlegende Fragen zur Analyse der Spektren behandelt.

4.1 Probenmaterial

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um p-leitende Kuprate aus der Klasse der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ - und der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ -Verbindungen. Es wurden jeweils Einkristalle mit verschiedenem Dotierungsgrad untersucht.

4.1.1 Y-123

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Y-123) besitzt im Zentrum der Einheitszelle zwei CuO_2 -Ebenen (Cu(2), O(2), O(3)), die durch ein Y-Atom voneinander getrennt sind (Abb. 4.1) [SHA 94]. Die CuO-Bindungen laufen parallel zu den Kristallachsen. Die Ebenen sind nicht exakt planar, sondern leicht gewellt, da die Cu-Atome ein wenig vom Y-Atom weg und die O-Atome ein wenig zu ihm hin verschoben sind. Als Ursachen für diesen Effekt werden das Kristallfeld, das von unterschiedlichen Valenzen von Y^{3+} und Ba^{2+} hervorgerufen wird („Buckling“, [OPE 99b]), oder Eigenschaften der CuO-Hybridi-

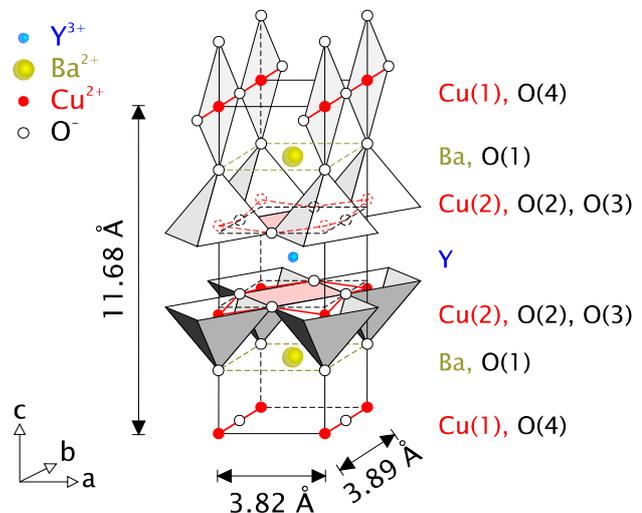


Abb. 4.1: Einheitszelle von Y-123 [SHA 94]

4 EXPERIMENT

sierung in c-Richtung („Dimpling“, [KAL 97]) diskutiert.

Daneben besitzt Y-123 in der oberen und unteren Grenzfläche der Einheitszelle auch CuO-Ketten (Cu(1), O(4)), die zur Supraleitung beitragen und entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen. Deren Sauerstoffplätze O(4) sind in der undotierten ($x = 0$) Muttersubstanz unbesetzt, und die Kristallstruktur ist tetragonal. Durch Dotierung werden diese Plätze kontinuierlich aufgefüllt, bis bei etwa $x = 0,4$ ein erster martensitischer¹ Phasenübergang zu einer orthorhombischen Struktur stattfindet. Eine zweite martensitische Umwandlung des Kristallgitters konnte bei $x = 0,95$ nachgewiesen werden [KAL 97]. Für $x = 1$ (YBa₂Cu₃O₇) sind schließlich alle O(4)-Plätze besetzt. Eine noch höhere Sauerstoffdotierung ($x > 1$) ist nicht möglich und führt zu chemischer Instabilität.

Die in die CuO-Ketten eingebauten Sauerstoffatome können aufgrund ihrer hohen Elektronegativität Elektronen aus den CuO₂-Ebenen abziehen, wodurch dort zusätzliche Ladungsträger (Löcher) entstehen. Ab einer kritischen Dotierung ($x \approx 0,15$) geht die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung der Muttersubstanz verloren, bis sich bei $x \approx 0,4$ eine metallische Phase bildet, die bei einer dotierungsabhängigen Sprungtemperatur T_c einen Übergang in den Suprazustand zeigt. Das Maximum von $T_c^{\max} = 92$ K liegt bei $x = 0,93$ („optimale Dotierung“) knapp unterhalb der zweiten strukturellen Phasenumwandlung. Proben mit niedrigerem oder höherem Sauerstoffgehalt werden als „unter-“ oder „überdotiert“ bezeichnet. In der Praxis wird der Sauerstoffgehalt der Proben durch Tempern in einer geeigneten Atmosphäre mit wohldefiniertem Sauerstoff-Partialdruck eingestellt [LIN 92]. Da dieser Prozeß vollständig reversibel ist, eröffnet er eine Vielzahl technologischer Möglichkeiten [SOB 94, GÖT 99].

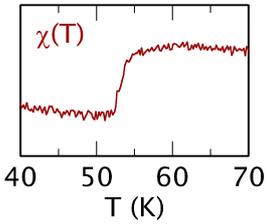
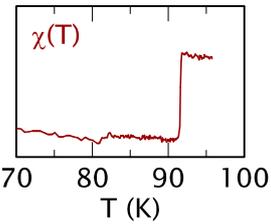
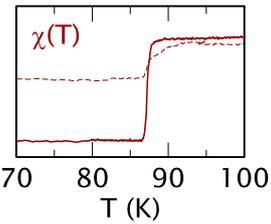
Verschiedene spektroskopische Methoden konnten zeigen, daß die in den Ebenen erzeugten Ladungsträger O-2p-Löcher sind [FUJ 87, TRA 89, NÜC 87] und nicht etwa Cu³⁺-Ionen gebildet werden. Auch in den dotierten Phasen findet man noch starke antiferromagnetische Fluktuationen mit einem ausgedehnten Anregungsspektrum bis zu Temperaturen über 100 K [ROS 91, HAY 96], die allerdings nur noch zweidimensionalen Charakter haben, d.h. die magnetische Korrelation zwischen den CuO₂-Ebenen ist verschwunden. Ihre Existenz in optimal dotierten Kupraten konnte auch mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden [RÜB 96, PRE 96].

¹ Eine *martensitische Umwandlung* liegt vor, wenn die Kristallatome nur um Distanzen gegeneinander verschoben werden, die kleiner als ihre gegenseitigen Abstände sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedlich dotierte Einkristalle untersucht (darunter ein nicht-supraleitender), die alle von Andreas Erb (Université de Genève) hergestellt und charakterisiert wurden (Tab. 4.1). Durch die Verwendung des von ihm neu entwickelten, inerten Tiegelmaterials BaZrO₃ [ERB 96a] konnte eine Reinheit der Kristalle von 99,995 %, also weniger als 50ppm Fremdatomen, erzielt werden [ERB 97].

Tab. 4.1: Parameter der verwendeten Y-123-Einkristalle. In der zweiten Spalte ist angegeben (falls bekannt), wie die Kristalle nach der Züchtung behandelt wurden, um den gewünschten Sauerstoffgehalt einzustellen. Die dritte Spalte zeigt die magnetisch ermittelten Übergangskurven (Suszeptibilität χ). Die überdotierte Probe wurde ein Jahr nach der Präparation ein weiteres Mal vermessen (gestrichelt), um die Langzeitstabilität des Dotierungsgrades zu testen. In den letzten beiden Spalten sind Sprungtemperatur T_c , Übergangsbreite ΔT_c und Dotierungsgrad p (Ladungsträger pro CuO₂) angegeben.

* Wegen des Effekts der „Photodotierung“ (siehe Text) werden für den unterdotierten Kristall alternative Werte für T_c und p angenommen [OSQ 94].

Y-123	Nachbehandlung	$\chi(T)$	T_c ΔT_c	p
YBa ₂ Cu ₃ O ₆ undotiert (Genève)		nicht supraleitend	AF	0
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5} unterdotiert (Genève)	100 h, 782°C, 1 bar O ₂		53,5 K 3,0 K	0,088
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.93} optimal dotiert (Genève)	260 h, 517°C, 1 bar O ₂		91,6 K 0,3 K	0,160
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ überdotiert (Genève)	400 h, 300°C, 100 bar O ₂		87,2 K 1,0 K	0,185

4 EXPERIMENT

Um den gewünschten Dotierungsgrad p einzustellen, wurden die Kristalle nach der Präparation in reiner Sauerstoffatmosphäre getempert und gequench, wobei Temperatur und Sauerstoffpartialdruck entsprechend der Kalibrierung von Terrence B. Lindemer (Oak Ridge) gewählt wurden [LIN 89]. Die Sprungtemperaturen T_c und Übergangsbreiten ΔT_c wurden magnetisch ermittelt. Der überdotierte Kristall zeigte bei einer Kontrollmessung ein Jahr später einen deutlich breiteren Übergang, der möglicherweise auf eine langsame Veränderung der Sauerstoffdotierung schließen lässt. Zur Bestimmung von p wurde der in mehreren Kupraten bestätigte Zusammenhang

$$T_c = T_c^{\max} \left[1 - 82,6(p - 0,16)^2 \right] \quad (4.1)$$

herangezogen [PRE 91, TAL 95].

Unterdotierte Y-123-Kristalle zeigen bei starker Beleuchtung ein um mehrere Grad erhöhtes T_c . Der als „Photodotierung“ bekannte Effekt [OSQ 94] konnte auch in den vorliegenden Raman-Messungen nachgewiesen werden. Deswegen wird für die unterdotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ -Probe im folgenden eine Sprungtemperatur von $T_c = 60$ K und ein Dotierungsgrad von $p = 0,095$ Ladungsträgern pro CuO_2 angenommen.

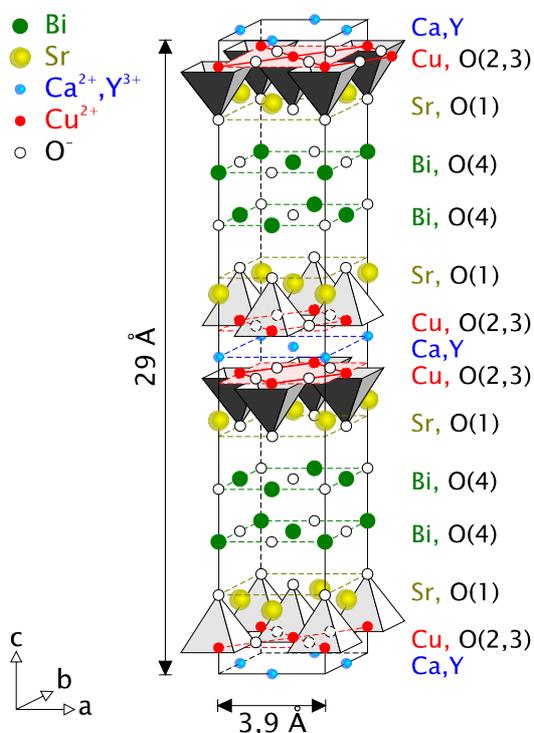


Abb. 4.2: Einheitszelle von Bi-2212. Sie enthält vier Formeleinheiten [SHA 94].

4.1.2 Bi-2212

Supraleiter auf Bi-Basis mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ existieren mit ein, zwei oder drei ($n = 1, 2, 3$) benachbarten CuO_2 -Ebenen [SHA 94]. Sie sind annähernd isostrukturell zu den Verbindungen der $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ -Klasse und zeigen eine mit n steigende Übergangstemperatur.

Bi-2212 enthält zwei benachbarte CuO_2 -Ebenen, die jeweils durch eine Ca(Y)-Ebene getrennt sind (Abb. 4.2). Die CuO-Bindungen verlaufen, anders als in Y-123, nicht parallel zu den Kristallachsen, sondern schließen einen

Winkel von etwa 45° mit ihnen ein. Auch in Bi-2212 kann die Ladungsträgerkonzentration durch Sauerstoffdotierung variiert werden [KEN 93]. Für $\delta \approx 0,17$ liegt optimale Dotierung vor. Die dabei maximal erreichbare Sprungtemperatur hängt vom Ordnungsgrad der Kristalle ab. Die besten heute erhältlichen Proben erreichen $T_c^{\max} \approx 95$ K [LIU 99]. Zusätzliche O-Atome werden in die BiO-Ebenen eingebaut ($\text{BiO}_{1+\delta/2}$) und ziehen Elektronen aus der CuO_2 -Ebene ab, so daß dort Löcher als Ladungsträger zurückbleiben. Umgekehrt läßt sich durch Ausbau von O-Atomen aus den BiO-Ebenen aber kein beliebig niedriger Dotierungsgrad einstellen, da die Kristallstruktur mit abnehmendem δ chemisch instabil wird.¹ Aus diesem Grund ersetzt man, um unterdotierte Proben zu erhalten, teilweise Calcium (Ca^{2+}) durch Yttrium (Y^{3+}), welches ein Valenzelektron mehr besitzt. Dieses füllt ein Loch in der CuO_2 -Ebene auf und verringert somit die Ladungsträgerkonzentration [KEN 92]. Gleichzeitig entsteht ein elektrisches Feld von Y^{3+} zu Sr^{2+} senkrecht zur CuO_2 -Ebene.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden an unterschiedlich dotierten Bi-2212-Einkristallen durchgeführt, die von László Forró und Helmuth Berger an der Ecole Polytechnique Fédérale (Lausanne) in ZrO-Tiegeln gezüchtet bzw. von Bernard Revaz an der Université de Genève durch Zonenschmelzen hergestellt und charakterisiert wurden (Tab. 4.2). Es handelt sich um eine antiferromagnetische, isolierende Probe, in der Ca vollständig durch Y ersetzt wurde, und um vier supraleitende. Die stark überdotierte ($T_c = 58$ K) wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit [OPE 95] gemessen und dient jetzt zu Vergleichszwecken. Nach der Präparation wurden die Kristalle wie im Fall von Y-123 in reiner Sauerstoffatmosphäre getempert, um den gewünschten Dotierungsgrad p einzustellen. Die Sprungtemperaturen T_c und Übergangsbreiten ΔT_c wurden bis auf eine Probe durch Transportmessungen ermittelt. Die Widerstandskurven verlaufen im gesamten betrachteten Temperaturbereich oberhalb von T_c nahezu linear, was einen Unterschied zu n-leitenden Kupraten oder zu klassischen Supraleitern darstellt.

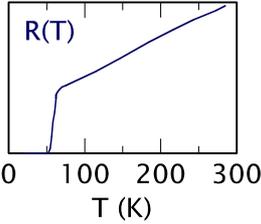
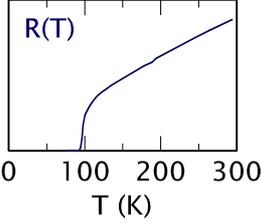
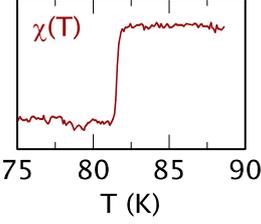
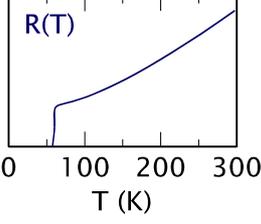
Bi-2212 ist in seiner stöchiometrischen Komposition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ chemisch nicht stabil, so daß die Kristalle immer zusätzliches Bismuth enthalten (typischerweise $\text{Bi}_{2,1}$ anstelle von Bi_2) [GLA 96], welches man auf der Ca(Y)-Position wiederfindet. Zusätzlich kann ein kleiner Anteil Sr durch Ca oder Y ersetzt sein. So ist etwa die exakte Zusammensetzung des Genfer Kristalls $\text{Bi}_{2,12}\text{Sr}_{1,71}\text{Ca}_{1,22}\text{Cu}_{1,95}\text{O}_{8+\delta}$ [REV 98b]. Aus

¹ Die Stabilität hängt stark von der Kationenzusammensetzung ab. Unter besonderen Umständen ist es möglich, reversibel antiferromagnetische Proben durch Sauerstoffunterdotierung herzustellen [BER 98].

4 EXPERIMENT

diesen Gründen ist die Umgebung der CuO_2 -Ebene in Bi-2212 weit weniger geordnet als in Y-123. Generell ist es nicht möglich, bei Bi-2212 eine zu Y-123 vergleichbare Kristallqualität zu erzielen.

Tab. 4.2: Parameter der verwendeten Bi-2212-Einkristalle. Die Angaben entsprechen denen aus Tab. 4.1. Die Übergangskurven wurden durch Transportmessungen ermittelt bis auf die vorletzte Probe, die einer Magnetisierungsmessung unterzogen wurde.

Bi-2212	Nachbehandlung	$R(T)$	T_c ΔT_c	p
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ undotiert (Lausanne)		nicht supraleitend	AF	0
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.62}\text{Y}_{0.38})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ unterdotiert (Lausanne)			57,0 K 5,0 K	0,09
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ optimal dotiert (Lausanne)			91,7 K 6,0 K	0,15
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ überdotiert (Genève)	14 d, 600°C, 1 bar O_2		81,6 K 0,5 K	0,20
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ überdotiert (Lausanne)	1600 bar O_2		58,0 K 5,0 K	0,23

4.1.3 Dotierungsgrad und Sprungtemperatur

Den Zusammenhang gemäß (4.1) zwischen T_c und dem Dotierungsgrad p aller sieben supraleitenden Kristalle zeigt Abb. 4.3. Unter Hinzunahme der beiden antiferromagnetischen Kristalle ($p = 0$) deckt das verfügbare Probenmaterial einen weiten Bereich des Phasendiagramms ab.

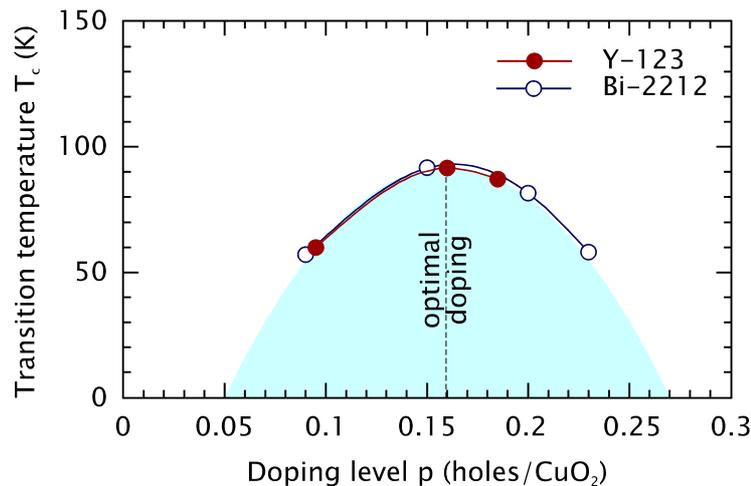


Abb. 4.3: Sprungtemperaturen T_c aller sieben supraleitenden Proben in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad p . Die Kurven sind Interpolationen mit kubischen Splines. Der supraleitende Bereich des Phasendiagramms ist gemäß Gl. (4.1) schattiert angedeutet.

4.2 Experimenteller Aufbau

Zur Versuchsdurchführung wurde eine Standardapparatur für spontane Raman-Spektroskopie verwendet [HAC 87], die in einem temperaturstabilisierten Labor installiert ist und deren Komponenten im Laufe dieser Arbeit ständig den neuen Erfordernissen angepaßt wurden.

4.2.1 Probenmontage

Alle Kristalle haben typischerweise eine Größe von 1 mm in a- und b-Richtung und von 0,1 mm in c-Richtung. Sie werden mit Hilfe von GE Varnish 7031 (General Electric) oder Stycast 2850 GT (Emerson & Cuning), die beide sehr gute Wärmeleitungseigenschaften auch bei tiefen Temperaturen besitzen, mit ihrer ab-Ebene auf speziell an die Abmessungen angepaßte Probenhalter aus Kupfer aufgeklebt und an-

4 EXPERIMENT

schließlich in einen Manipulator eingeklemmt, der eine Drehung um mehrere Achsen erlaubt (Abb. 4.4).

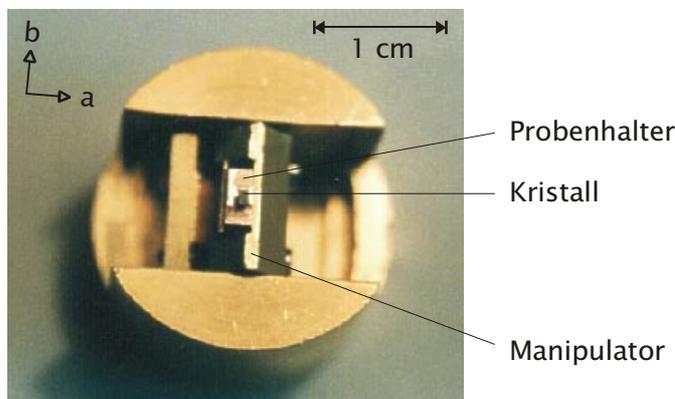


Abb. 4.4: Y-123-Kristall, auf dem Probenhalter aufgeklebt, im Manipulator

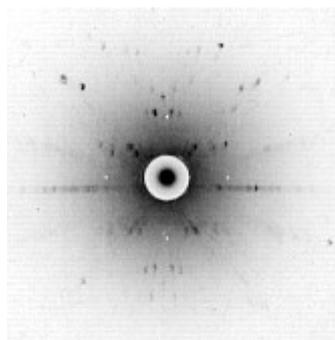


Abb. 4.5: Laue-Aufnahme des unterdotierten Bi-2212-Einkristalls. Das Bild wurde mit 18 kV und 30 mA in 3 min Belichtungszeit aufgenommen und ist invertiert dargestellt.

Um später die bei verschiedenen Lichtpolarisationen aufgenommenen Spektren bestimmten Symmetrien zuordnen zu können (siehe 4.2.4), muß die Orientierung der Kristallachsen a und b mit Hilfe einer Laue¹-Aufnahme bestimmt werden (Abb. 4.5). Die deutlich erkennbaren Doppelreflexe sind ein Hinweis darauf, daß der Kristall „verzwillingt“ gewachsen ist. Verzwillingung heißt in diesem Fall, daß sich Domänen ausbilden, die um 90° zueinander verdreht ausgerichtet sind, und es daher keine wohldefinierte a - oder b -Achse gibt. Somit kann die Orthorhombizität der Proben in vielen Experimenten nicht beobachtet werden. Durch besondere Präparationsmethoden kann ein

verzwillingter Kristall nachträglich eindomänig gemacht werden; alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben sind stark verzwillingt.

Für das Raman-Experiment ist die Qualität der Probenoberfläche entscheidend. Während sie bei dem optimal und dem überdotierten Y-123-Kristall ausreichend erschien, wurden die unterdotierten Y-123-Proben von Nikolaus Nücker (Karlsruhe) mit dem

¹ Max von Laue (*1879, †1960)

Mikrotom geschnitten. Zusätzlich wurden die Oberflächen unmittelbar vor dem Probeneinbau mittels Aceton gereinigt. Im Fall der Bi-2212-Kristalle, die leicht zwischen den BiO-Ebenen spalten, erhält man durch Abziehen der obersten Probenschichten mit einem Streifen Tesafilm nahezu perfekte Oberflächen. Um ein erneutes Verschmutzen zu vermeiden, wird der Manipulator sofort in die entsprechende Aufnahme am Kühlfinger des Kryostaten der Raman-Anlage (Abb. 4.6) eingesetzt und der Probenraum mit einer Turbopumpe innerhalb von 15 min unter 10^{-4} mbar evakuiert.

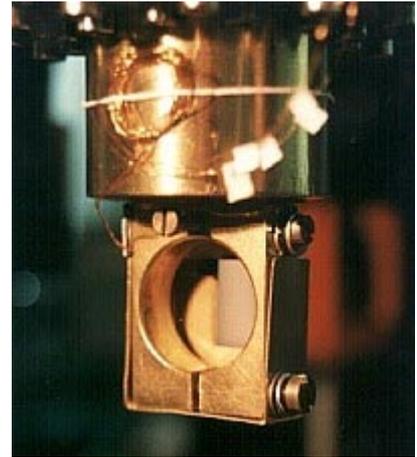


Abb. 4.6: Kühlfinger des Kryostaten

4.2.2 Beleuchtung der Probe

Der optische Aufbau des Experiments ist in Abb. 4.7 dargestellt. Die Probe befindet sich in einer kryogepumpten Hochvakuumkammer ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar) und ist thermisch an den Kühlfinger eines ^4He -Verdampfer-Kryostaten angekoppelt, dessen Temperatur im Bereich von 1,8 bis 300 K geregelt und mit einer Si-Diode gemessen werden kann. Weitere kryotechnische Details sind an anderer Stelle ausführlich erläutert [HAC 87].

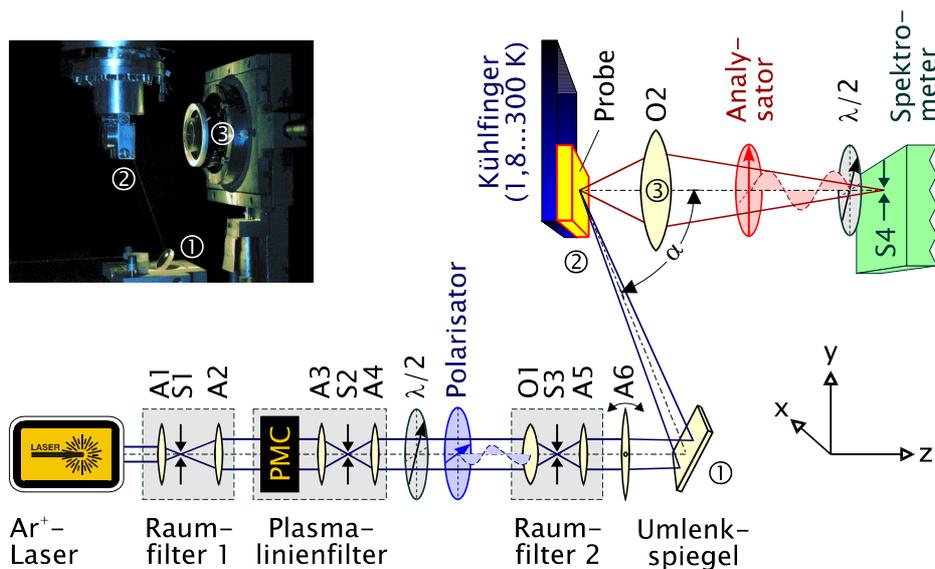


Abb. 4.7: Optischer Aufbau (schematisch). Die Fotografie links oben zeigt einen Ausschnitt aus der Raman-Apparatur. Deutlich zu erkennen sind Umlenkspiegel ①, Kühlfinger mit Probe ② und Objektiv O2 ③. Für Einzelheiten siehe Text.

4 EXPERIMENT

Der zu untersuchende Kristall wird so orientiert, daß seine a- bzw. b-Achse horizontal bzw. vertikal und seine c-Achse parallel zur optischen Achse des Spektrometers stehen.

Als Anregungslichtquelle dient ein kontinuierlich betriebener Argonionenlaser (Coherent Innova 300), der vertikal linear polarisiertes Licht aussendet. Er wird bei einer Emissionswellenlänge von 458 nm (21.837 cm^{-1}) betrieben¹, soweit in den Spektren nicht anders angegeben. Neben der selektierten Mode emittiert der Laser aber auch durch spontane Emission entstandene Beiträge aller anderen Übergänge des Ar^+ -Ions. Diese sog. „Plasmalinien“ weisen im Vergleich zur Laserlinie eine deutlich größere Divergenz auf. Deswegen durchläuft das Licht zunächst ein Raumfilter aus zwei Achromaten A1 ($f = 30 \text{ mm}$) und A2 ($f = 50 \text{ mm}$) und der Lochblende S1 (Durchmesser $30 \mu\text{m}$), um ein räumlich begrenztes Strahlenbündel zu erzeugen. (Gleichzeitig erzielt man eine Strahlaufweitung im Verhältnis 3:5.) Die Plasmalinien werden anschließend mit Hilfe eines im Rahmen einer Diplomarbeit [PHI 98] neu entwickelten Filters ausgeblendet, das aus einem Prismenmonochromator (PMC), zwei Achromaten A3 und A4 (jeweils $f = 100 \text{ mm}$) und dem justierbaren Spalt S2 besteht. Leistung und Polarisation des Lichts können mit einer Kombination aus $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und Glan-Thompson-Polarisator eingestellt werden. Schließlich durchläuft der Strahl ein weiteres Raumfilter, das aus dem Mikroskopobjektiv O1 (Spindler & Hoyer, 10-fach, numer. Apertur: 0,25), der Lochblende S3 (Durchmesser $20 \mu\text{m}$) und dem Achromaten A5 ($f = 30 \text{ mm}$) zusammengesetzt ist. Dieses erzeugt möglichst unverzerrte Planwellen und führt zu einer Strahlaufweitung im Verhältnis 1:4. Mit Hilfe eines weiteren Achromaten A6 ($f = 250 \text{ mm}$) wird nun der Laserstrahl über einen Umlenkspiegel unter dem Einfallswinkel α auf die Probe fokussiert. Indem man A6 um die x-Achse verkippt, kann unter Ausnutzung des Astigmatismus die Exzentrizität des elliptischen Laserfokus auf der Probenoberfläche verändert werden. Die restlichen optischen Elemente werden in 4.2.3 beschrieben.

Die geometrischen Verhältnisse an der Probenoberfläche zeigt Abb. 4.8. Ein Teil des unter dem Winkel α einfallenden Strahls (I) wird von der Probenoberfläche reflektiert (R), der Rest dringt unter dem Winkel β in die Probe ein (T) und wird innerhalb der optischen Eindringtiefe δ elastisch oder inelastisch gestreut. Das in Rückwärtsrichtung in den Raumwinkel $\Omega = 0,2\text{sr}$ (Öffnungswinkel 30°) gestreute Licht (S) wird vom Kameraobjektiv O2 gesammelt und dem Spektrometer zugeleitet, während der reflek-

¹ In der Spektroskopie wird die Photonenenergie häufig in inversen Wellenlängen, sog. Wellenzahlen (cm^{-1}) gemessen. 8 cm^{-1} entspricht etwa 1 meV.

tierte Strahl (R) von einer geschwärtzten Messingplatte im Probenraum absorbiert wird.

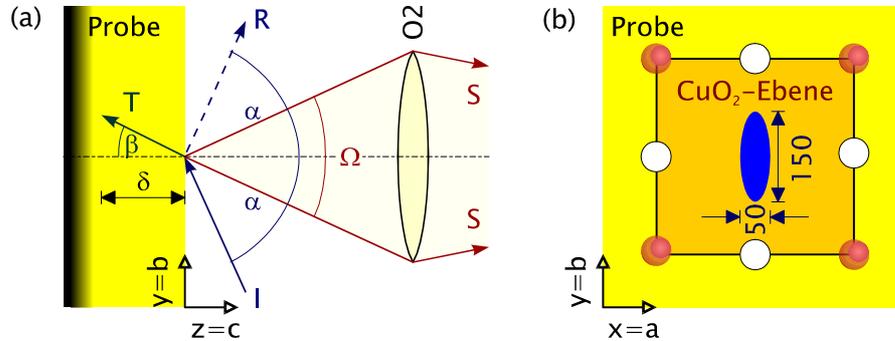


Abb. 4.8: Geometrische Verhältnisse an der Probenoberfläche in Seitenansicht (a) und in Aufsicht (b). Die Zahlenwerte sind typische Angaben in μm . Bei der Orientierung der skizzierten CuO_2 -Ebene ist von Y-123-Kristallen ausgegangen worden.

Wieviel Prozent der einfallenden Lichtleistung von der Probenoberfläche reflektiert werden, hängt ab vom Einfallswinkel α , von der Lage der Polarisations Ebene und vom komplexen Brechungsindex $n' = n - ik$ des betreffenden Materials. Eine quantitative Beschreibung liefern die für die Metalloptik abgeleiteten verallgemeinerten Fresnelschen Formeln für die Reflexionskoeffizienten R für senkrecht (\perp) oder in (\parallel) der Einfallsebene polarisiertes Licht, die

$$R_{\perp} = \frac{\left(\sqrt{n_{\alpha}^2 - \sin^2 \alpha} - \cos \alpha\right)^2 + n_{\alpha}^2 - n^2 + k^2}{\left(\sqrt{n_{\alpha}^2 - \sin^2 \alpha} + \cos \alpha\right)^2 + n_{\alpha}^2 - n^2 + k^2} \quad (4.2)$$

$$R_{\parallel} = \frac{\left(\sqrt{n_{\alpha}^2 - \sin^2 \alpha} - \sin \alpha \tan \alpha\right)^2 + n_{\alpha}^2 - n^2 + k^2}{\left(\sqrt{n_{\alpha}^2 - \sin^2 \alpha} + \sin \alpha \tan \alpha\right)^2 + n_{\alpha}^2 - n^2 + k^2} \cdot R_{\perp}$$

lauten und bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurden [STA 96]. Die Größe n_{α} ist ein vom Einfallswinkel α abhängiger effektiver Brechungsindex.

$$n_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n^2 - k^2 + \sin^2 \alpha + \sqrt{(n^2 - k^2 + \sin^2 \alpha)^2 + 4n^2 k^2}} \quad (4.3)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien (Tab. 4.3) findet man ein Minimum von R_{\parallel} bei $\alpha = 62^{\circ} \dots 64^{\circ}$ (pseudo-Brewstersche Bedingungen). Deswegen

4 EXPERIMENT

wurde für die Experimente $\alpha = 63^\circ$ gewählt. Die Reflexionskoeffizienten lauten dann $R_{\parallel} \approx 0$ und $R_{\perp} \approx 0,4$, so daß für in der Einfallsebene (y) polarisiertes Licht 100% und für senkrecht dazu (x) polarisiertes Licht 60% der Leistung unter einem Winkel von etwa $\beta \approx 25^\circ$ in die Probe eindringen. Die optische Eindringtiefe δ ist, abhängig von der Wellenlänge λ , gegeben durch

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi k}. \quad (4.4)$$

Tab. 4.3: Einige optische Daten von Y-123 und Bi-2212. Die Zahlenwerte für n und k beziehen sich auf eine Lichtwellenlänge von 476 nm, die für δ auf 458 nm.

	n	k		δ [nm]
Y-123	1,9	0,55	[GES 91]	66
Bi-2212	2,0	0,44	[BOZ 90]	83

Aufgrund des großen Einfallswinkels besitzt der Laserfokus auf der Probenoberfläche eine elliptische Form. Durch Verkippung von A6 kann die Elliptizität noch weiter gesteigert werden, so daß bei gleicher x-Ausdehnung eine größere Probenfläche beleuchtet wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verringerung der Leistungsdichte, was eine Erniedrigung der strahlungsbedingten Aufheizung der Probe am Ort des Laserspots zur Folge hat. Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde im allgemeinen eine typische Fokusgröße von 50 μm in x- und 150 μm in y-Richtung gewählt, was je nach Material eine Temperaturerhöhung von 5...15 K/mW zur Folge hatte (siehe auch Kapitel 4.3.2). Die Messungen im Normalzustand wurden meist mit einer absorbierten Leistung von 2...4 mW durchgeführt, im Suprazustand wurde durchwegs weniger als 1 mW gewählt.

4.2.3 Nachweis des Streulichts

Das gestreute Licht wird mit Hilfe eines Kameraobjektivs O2 (Minolta, $f = 58$ mm, 1:1,4) gesammelt und mit 6-facher Vergrößerung auf den Eintrittsspalt S4 des Spektrometers abgebildet. Mit einem Analysator wird eine lineare Polarisation ausgewählt und durch ein $\lambda/2$ -Plättchen in die x-Richtung gedreht, in der die Empfindlichkeit der Gitter am größten ist. Das Spektrometer ist ein im subtraktiven Modus betriebener

Doppelmonochromator (Jarrell-Ash 25-100) in Czerny-Turner-Montierung. Seine Fokallänge beträgt $F = 1$ m bei einer Apertur von $F/8,5$ (Abb. 4.9).

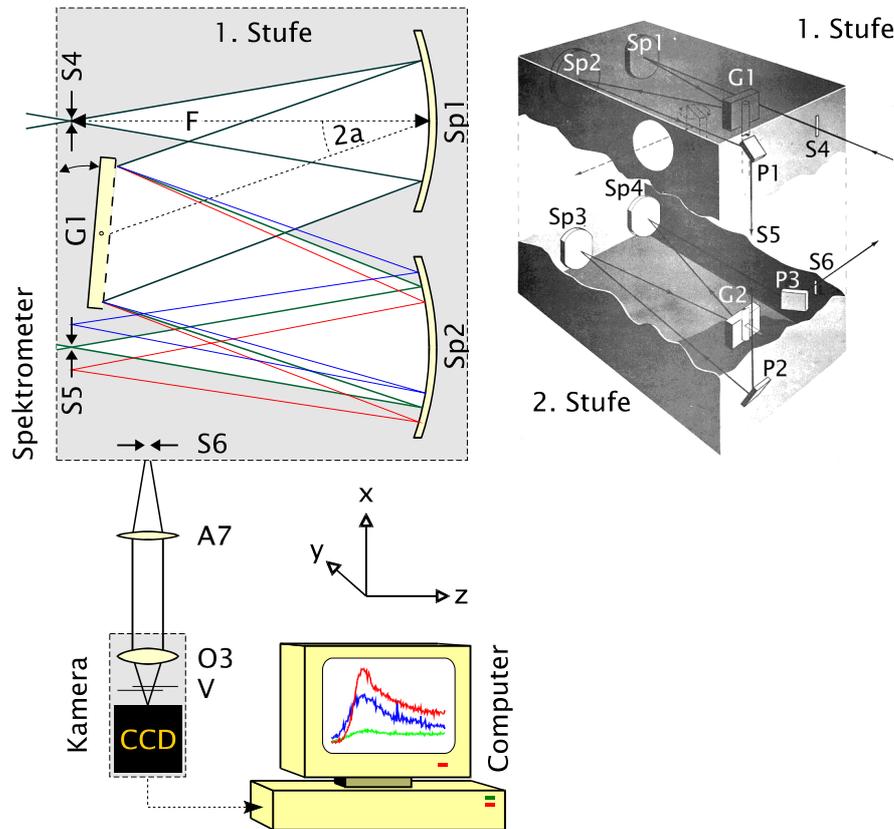


Abb. 4.9: Spektrometer und CCD-Kamera. Letzteres ist sowohl in Aufsicht gezeigt, wobei nur die 1. Stufe zu sehen ist (links), als auch in einer Schnittzeichnung (rechts). Für Einzelheiten siehe Text.

In der ersten Stufe erzeugt der Spiegel Sp1 (Durchmesser 115 mm) aus dem einfallenden Licht ein paralleles Strahlenbündel, welches auf das Gitter G1 gerichtet wird. Bei diesem handelt es sich um ein quadratisches (Kantenlänge 102 mm), in 1. Ordnung betriebenes holografisches Reflexionsgitter mit 2.358 Strichen pro Millimeter, die vertikal (parallel zu y) verlaufen. Das nach der Reflexion in seine Spektralanteile zerlegte Streulicht wird über den Spiegel Sp2 und einen Planspiegel P1 so in die (horizontale) Ebene des Mittelspalts S5 abgebildet, daß nur ein bestimmter Wellenlängenbereich S5 passieren kann. Die symmetrisch aufgebaute 2. Stufe, die sich räumlich unterhalb der 1. Stufe befindet, macht die Dispersion wieder rückgängig. Bei gleicher Einstellung der Spalte S4 bis S6 wird so der Eintrittsspalt S4 über den „optischen

4 EXPERIMENT

Bandpaß“ S5 auf den Austrittsspalt S6 abgebildet. Die mittlere Wellenlänge λ des selektierten Bereichs errechnet sich über die Bedingung für konstruktive Interferenz

$$\lambda = 2g \cdot \cos 2a \cdot \sin \alpha \quad (4.5)$$

mit der Gitterkonstanten $g = \frac{1}{2.358}$ mm und einem aus der Spektrometergeometrie her-rührenden Winkel $2a = 4,3^\circ$ aus dem Stellwinkel α der Gitternormalen zur optischen Achse (\rightarrow Anhang A.1.1). Letzterer kann von 0° bis 59° variiert werden, was einem Frequenzbereich von ∞ (0 nm) bis 13.800 cm^{-1} (725 nm) entspricht. Die Bewegung erfolgt über einen Schrittmotor, der von einer separaten Steuerung (RKB Polydrive) angetrieben wird.

Die Auflösung $\Delta\lambda$ („Bandbreite“) des Instruments wird nach

$$\Delta\lambda = \frac{b}{2\ell} \left(\sqrt{(2g \cos 2a)^2 - \lambda^2} - \lambda \tan 2a \right) \quad (4.6)$$

von der Breite b des Mittelspalts S5 und dem Abstand $\ell = 94 \text{ cm}$ zwischen Gitter und Spiegel bestimmt (\rightarrow Anhang A.1.2). Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren mit einer Spaltbreite von $b = 550 \mu\text{m}$ aufgenommen, woraus eine Auflösung von $\Delta\lambda = 0,198 \text{ nm}$ für $\lambda = 458 \text{ nm}$ resultiert. In Wellenzahlen entspricht dies einer Auflösung von $\Delta(\hbar\omega) = 9,44 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Spektrometerposition von $\hbar\omega^S = 21.834 \text{ cm}^{-1}$. Durch die gute optische Abgrenzung der Strahlengänge in den beiden Spektrometerstufen und die geringen Spaltbreiten wird eine hohe Unterdrückung des elastischen Streulichtanteils erzielt, so daß bis auf 15 cm^{-1} an die Laserlinie heran gemessen werden kann.

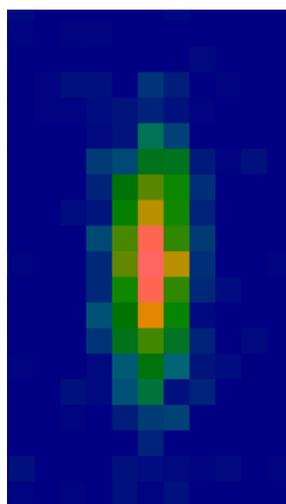


Abb. 4.10: Bild des Laserfokus auf der CCD. Die Pixelgröße beträgt $27 \times 27 \mu\text{m}^2$. Je heller der Bildpunkt, desto größer ist die gemessene Lichtintensität.

Der Austrittsspalt S6 wird über einen weiteren Achromaten A7 ($f = 200 \text{ mm}$) und das fest installierte Objektiv O3 (Nikon, $f = 50 \text{ mm}$, 1:1,8) der CCD-Kamera, sowie einen Verschuß V (Uniblit, 10 ms) direkt auf die lichtempfindliche Schicht eines stickstoffgekühlten und bei -110°C betriebenen CCD-Detektors (Tektronix TK-512) abgebildet. Das Abbildungsverhältnis beträgt 4:1, um einen möglichst kleinen Bereich auf dem Chip zu beleuchten und dadurch die Wahrscheinlichkeit der Verfälschung der Messung durch radioaktive Strahlung (Spikes) zu minimieren. Mit der verwendeten Optik hat das Bild des Laserfokus

auf der CCD eine Größe von etwa $75 \times 225 \mu\text{m}^2$ oder 3×8 Pixel (Abb. 4.10). Weitere Details über Eigenschaften und Einsatzbedingungen der CCD-Kamera sind in zwei Diplomarbeiten beschrieben [KRU 94, OPE 95], die wichtigsten technischen Daten des Versuchsaufbaus faßt Tab. 4.4 zusammen.

Tab. 4.4: Technische Daten der Raman-Apparatur

Kryostat	Endvakuum: $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Temperaturbereich: 1,8...300 K
Laser	Anregungswellenlänge: 458 nm Fokusgröße: $50 \times 150 \mu\text{m}^2$ (absorbierte) Leistung: 0,3...4 mW
Spektrometer	erfaßter Raumwinkel: 0,2 sr Transmission: ca. 30 % Frequenzbereich: 13.800 cm^{-1} bis ∞ spektrale Auflösung: $9,44 \text{ cm}^{-1}$ (bei $\lambda = 458 \text{ nm}$ und $550 \mu\text{m}$ Spaltbreite)
CCD	Quantenausbeute: $\geq 60 \%$ (458...750 nm) Dunkelzählrate: $< 2,8 \cdot 10^{-4}$ cps (counts pro s) Ausleserauschen: ≈ 10 counts min. Meßsignal: 0,1 cps

Die CCD-Kamera besitzt eine eigene Ausleseelektronik (Photometrics), die vom PC über eine AT-200-Schnittstelle gesteuert wird. Die zugehörige Software MAPS (Photometrics), die auch das Spektrometer steuert, wurde im Rahmen dieser Arbeit in mehreren wesentlichen Punkten auf die Bedürfnisse des Experiments angepaßt. Ein Raman-Spektrum wird Punkt für Punkt aufgenommen. Dazu fährt der Computer das Spektrometer an die gewünschte Position ω^S und belichtet den CCD-Chip. Anschließend wird die gesammelte Photonenzahl N ausgelesen, durch die absorbierte Laserleistung (in mW) und die Belichtungszeit pro Punkt (in s) dividiert und als Funktion der Frequenzverschiebung ω aufgetragen. Danach wird der nächste Punkt angesteuert. Ein typischer Meßzyklus dauert bis zu 16 h.

4 EXPERIMENT

4.2.4 Kalibrierung von Spektrometer und CCD-Kamera

Jeder Punkt eines Spektrums besitzt naturgemäß zwei Koordinaten: die Frequenzverschiebung ω und die zugehörige Photonenzählrate $\dot{N}(\omega)$. Um ω genau festlegen zu können, wird vor dem Start der Messung zunächst die Position ω^I der Laserlinie bestimmt. ω berechnet sich dann gemäß $\omega = \omega^I - \omega^S$ aus der jeweiligen Spektrometerposition ω^S . Der Fehler von ω^I und damit auch der von ω ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der Schrittmotorsteuerung ($0,4 \text{ cm}^{-1}$) gegeben und fällt bei einem typischen Punktabstand von 5 cm^{-1} in den hier vorgestellten Spektren kaum ins Gewicht. Dagegen wird $\dot{N}(\omega)$ durch verschiedene Faktoren beeinflusst, die auch von ω^S abhängen können, so daß es notwendig ist, die Nachweisapparatur (Spektrometer und CCD-Kamera) zu kalibrieren.

Nicht alle vom Objektiv O2 erfaßten, inelastisch gestreuten Photonen werden auch im Detektor nachgewiesen. Neben trivialen Verlusten durch optische Komponenten wie Spiegel oder Linsen treten durch verschiedene Einflüsse frequenzabhängige Verluste auf (Abb. 4.11).

① Die Effizienz E der Reflexionsgitter ist eine Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega^S$. Sie beträgt für senkrecht zu den Gitterstrichen polarisiertes Licht im Frequenzbereich von $\hbar\omega^S = 14.000 \dots 23.000 \text{ cm}^{-1}$ etwa 80 %, nimmt aber jenseits von 23.000 cm^{-1} rapide ab [JOB 70].

② Die effektive Gitterfläche

$$G = 1 - \frac{\vartheta - \sin \vartheta}{\pi} \quad (4.7)$$

hängt über den Winkel $\vartheta = 2(\alpha - 2a)$ zwischen der Gitternormalen und dem einfallenden parallelen Lichtbündel von der Spektrometerposition ω^S ab und wird im langwelligen Spektralbereich immer kleiner.

③ Die Bandbreite $\Delta\omega$ des Spektrometers ändert sich gemäß Gl. (4.6) mit der Spektrometerposition ω^S . So gelangen bei gleicher Spalteinstellung und spektral konstanter Emissionsdichte der Quelle (pro Frequenzintervall) je nach Spektrometerposition verschieden viele Photonen zum Detektor.

④ Schließlich ist die Quantenausbeute QE der CCD-Kamera selbst schwach von der Photonenenergie abhängig. So werden im interessierenden Frequenzbereich nur 60% bis 68% aller auftreffenden Photonen nachgewiesen [PHO 93].

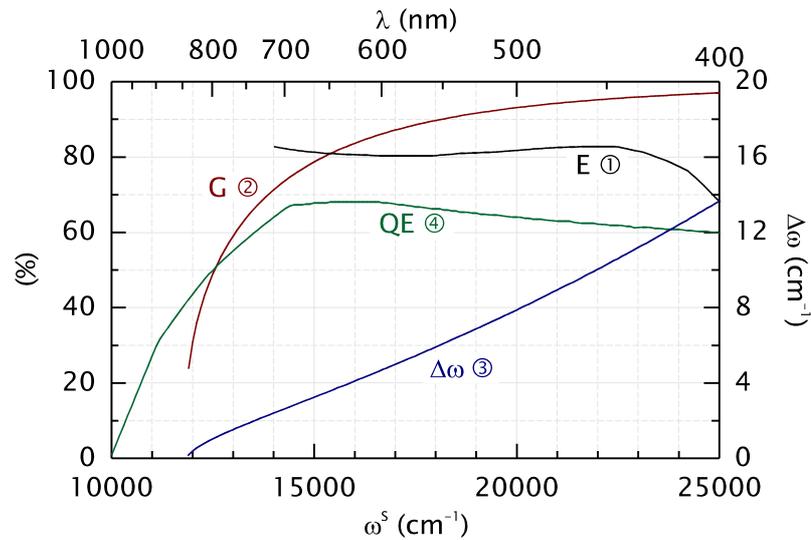


Abb. 4.11: Empfindlichkeit der Komponenten. Aufgetragen sind Gittereffizienz E und effektive Gitterfläche G des Spektrometers und die Quantenausbeute QE der CCD-Kamera in Prozent (linke Skala), sowie die Bandbreite $\Delta\omega$ des Spektrometers in cm^{-1} bei einer Spaltbreite von $550 \mu\text{m}$ (rechte Skala).

Um ein Maß für die frequenzabhängigen Verluste zu erhalten und um die gemessenen Daten spektral korrigieren zu können, wurde das Nachweissystem kalibriert. Der zugehörige Aufbau ist in Abb. 4.12 gezeigt. Die Probe wird durch eine Lochblende mit $149 \mu\text{m}$ Durchmesser ersetzt, welche wie im normalen Meßbetrieb über das Objektiv O2 auf den Eintrittsspalt S4 des Spektrometers abgebildet wird. Als Lichtquelle dient eine kalibrierte 45W-Quarz-Halogenlampe (Oriol), die mit einer stabilen Stromquelle (Heinzinger) bei $6,5 \text{ A}$ betrieben wird. Die Lampe befindet sich im Abstand von 120 cm auf der spektrometerabgewandten Seite der Lochblende und wie letzteres auf der optischen Achse. Zur Vermeidung von Reflexionseffekten wird dahinter ein absorbierender Schirm plziert. Das Emissionsspektrum der Lampe ist bekannt [ORI 94] und läßt sich gut durch das Plancksche Strahlungsgesetz mit einer effektiven Temperatur von 2.915 K beschreiben. Die pro Frequenzintervall abgestrahlte Leistung erreicht ihren Maximalwert bei 10.060 cm^{-1} , das Maximum des Photonstroms $d\dot{N}_0/d\omega$ liegt dagegen bei 3.230 cm^{-1} .

4 EXPERIMENT

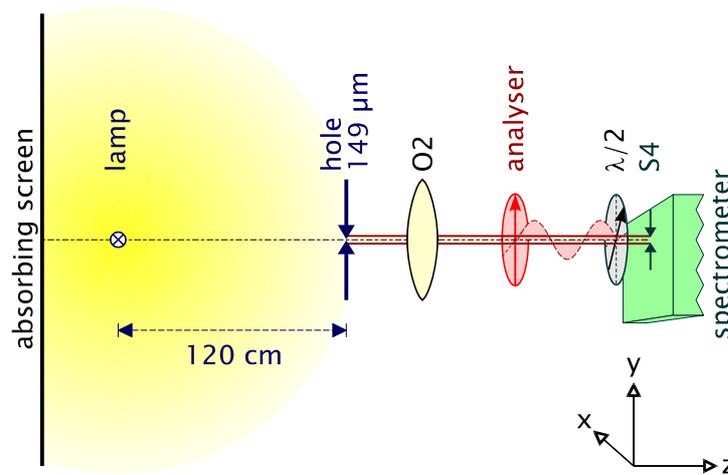


Abb. 4.12: Anordnung zur Kalibrierung von Spektrometer und CCD-Kamera

Unter der Annahme, daß die Lichtemission der Lampe isotrop erfolgt und daß auch die Polarisationsvektoren der emittierten Lichtwellen isotrop verteilt sind, ist der Photonenstrom $d\dot{N}_1/d\omega$, der durch die Lochblende hindurchtritt und das Spektrometer erreichen kann, gegeben durch

$$\frac{d\dot{N}_1}{d\omega} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi(149\mu\text{m}/2)^2}{4\pi(120\text{cm})^2} \cdot \frac{d\dot{N}_0}{d\omega}, \quad (4.8)$$

wobei der Faktor $1/2$ die durch den Analysator gegebene Beschränkung auf eine Polarisationsrichtung berücksichtigt. Dieser wird nun verglichen mit der tatsächlich von der CCD-Kamera nachgewiesenen Photonenerate $\Delta\omega \cdot d\dot{N}_2/d\omega$, wobei $\Delta\omega$ die Bandbreite des Spektrometers bei der Spektrometerposition ω^S bezeichnet (Abb. 4.13a). Im Frequenzbereich ab 14.000 cm^{-1} steigt \dot{N}_2 zunächst an und erreicht bei knapp 16.000 cm^{-1} ein Maximum, um danach wieder abzufallen. Weil bei der gewählten Spaltbreite von $b = 550\text{ }\mu\text{m}$ die Bandbreite $\Delta\omega$ des Spektrometers in einem weiten Frequenzbereich größer als 1 cm^{-1} ist, werden teilweise mehr Photonen registriert, als die Lampe pro cm^{-1} emittiert.

Die Sensitivität S' der Apparatur ergibt sich durch den Quotienten aus registriertem und einfallendem Photonenstrom $S'(\omega) = \frac{\Delta\omega \cdot d\dot{N}_2/d\omega}{d\dot{N}_1/d\omega}$ (Abb. 4.13b) und wird zur besseren numerischen Behandlung durch ein Polynom 5. Ordnung angenähert. S' beinhaltet alle frequenzabhängigen Effekte wie Transmission der verwendeten Achromaten und

Objektive, Reflektivität von Spiegeln und Gittern, sowie die unter ①, ③ und ④ beschriebenen Einflüsse. Nicht eingegangen ist jedoch die Frequenzabhängigkeit der effektiven Gitterfläche (②), weil die Lochblende aus dem Licht der Eichlampe ein nahezu paralleles Bündel erzeugt, welches Spiegel und Gitter des Spektrometers nicht ganz ausleuchtet. So muß der zuletzt genannte Effekt gemäß Gl. (4.7) separat berücksichtigt werden und führt schließlich zur vollen Sensitivität

$$S(\omega) = \frac{\Delta\omega \cdot \dot{N}_2/d\omega}{d\dot{N}_1/d\omega} \cdot G \quad (4.9)$$

der Nachweisapparatur (Abb. 4.13b). Alle im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Raman-Spektren wurden mittels Division durch $S(\omega)$ auf die von der Probe tatsächlich emittierte Photonenzahl pro Zeiteinheit (s) und Frequenzintervall (cm^{-1}) korrigiert.

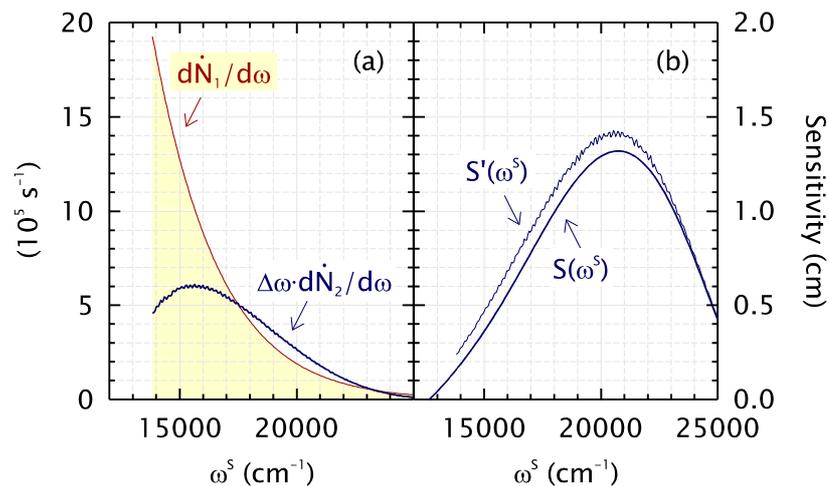


Abb. 4.13: Spektren zur Kalibrierung (a) und daraus berechnete Sensitivitäten für eine Spaltbreite von $550 \mu\text{m}$ (b). Die obere Kurve in (b) zeigt S' , während die untere die volle Sensitivität S in einer Approximation durch ein Polynom 5. Ordnung repräsentiert.

Während das Spektrometer den meßbaren Spektralbereich am langwelligen Ende durch seinen maximalen Gitterstellwinkel ($\alpha = 59^\circ$) auf $\hbar\omega^S \geq 13.800 \text{ cm}^{-1}$ (725 nm) begrenzt (\rightarrow 4.2.3), gibt es am kurzwelligen Ende keine derartige, mechanisch bedingte Einschränkung. Statt dessen ist zu erwarten, daß die verwendeten Achromate und Objektive im Ultraviolett undurchsichtig werden und so von optischer Seite eine Begrenzung des Meßbereichs erfolgt. Um diese Grenze zu bestimmen, wurde von der Eichlampe ein Spektrum im Bereich von $\hbar\omega^S = 25000 \dots 29000 \text{ cm}^{-1}$ ($400 \dots 345 \text{ nm}$) aufgenommen (Abb. 4.14). Die nachgewiesene Lichtintensität nimmt rapide und na-

4 EXPERIMENT

hezu linear ab, bis sie knapp oberhalb von 27.000 cm^{-1} (370 nm) in die Größenordnung des statistischen Rauschens ($\approx 50 \text{ s}^{-1}$) fällt. Jenseits von 27.000 cm^{-1} werden also keine verlässlichen Spektren mehr ermittelt werden können. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Raman-Messungen umfassen einen Frequenzbereich bis maximal 23.000 cm^{-1} und liegen damit noch weit diesseits der ultravioletten Grenze.

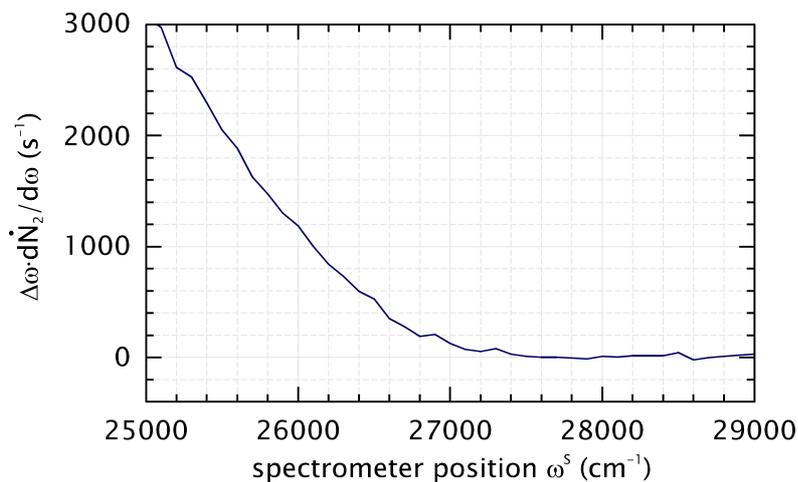


Abb. 4.14: UV-Messung. Jenseits von etwa 27.000 cm^{-1} (370 nm) bricht die gemessene Intensität ab, weil die verwendeten Achromate und Objektive im ultravioletten Spektralbereich nicht mehr transparent sind.

4.2.5 Auswahlregeln für den Raman-Effekt in Kupraten

Für den Raman-Effekt in Kupraten gelten bestimmte Auswahlregeln, die von der Orientierung des untersuchten Kristalls einerseits und den Lichtpolarisationen andererseits abhängig sind. Letztere werden häufig in der Porto-Notation $\mathbf{k}^I(\hat{\mathbf{e}}^I; \hat{\mathbf{e}}^S)\mathbf{k}^S$ angegeben, wobei $\hbar\mathbf{k}$ den Impulsvektor und $\hat{\mathbf{e}}^{I,S}$ den Einheitsvektor der Polarisationsrichtung des einfallenden (I) und des gestreuten (S) Lichts bezeichnen. Da bei den vorliegenden Experimenten die Richtungen $\mathbf{k}^{I,S}$ innerhalb der Probe stets annähernd parallel zur c-Achse sind, wird durchwegs die abgekürzte Schreibweise $\hat{\mathbf{e}}^I\hat{\mathbf{e}}^S$ verwendet.

Für die Orientierungen von $\hat{\mathbf{e}}^I$ und $\hat{\mathbf{e}}^S$ dienen die Kristallachsen \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} als Basis

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= [100] & \mathbf{x}' &= \frac{1}{\sqrt{2}} [110] \\ \mathbf{y} &= [010] & \mathbf{y}' &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{1}10]. \end{aligned} \tag{4.10}$$

Bei einer Darstellung bezüglich der CuO_2 -Ebene muß berücksichtigt werden, daß in den Verbindungen der Bi-Klasse das Koordinatensystem der CuO-Bindungen gegenüber dem der Kristallachsen um 45° verdreht ist (\rightarrow 4.1.2). So ergeben sich die in Tab. 4.5 zusammengefaßten Meßpolarisationen.

Tab. 4.5: Meßpolarisationen. Dargestellt ist die Lage $\hat{e}^i \hat{e}^s$ der Einheitsvektoren ausgewählter linearer Polarisationen des einfallenden und des gestreuten Lichts sowohl in der ab-Ebene als auch in der CuO_2 -Ebene der untersuchten Verbindungen Y-123 und Bi-2212.

$\hat{e}^i \hat{e}^s$	xx	x'x'	xy	x'y'
Y-123				
Bi-2212				

Messungen an verschiedenen Kuprat-Familien ergaben, daß der elektronische Raman-Effekt hauptsächlich auf Streuung an Ladungsträgern in den CuO_2 -Ebenen basiert [STA 96]. Dabei kann die Verzerrung des orthorhombischen Kristallgitters D_{2h} kaum beobachtet werden, so daß die Atome der CuO_2 -Ebenen auch bezüglich der tetragonalen Raumgruppe D_{4h} ($4/mmm$) geordnet erscheinen. Tab. 4.6 zeigt die Raman-Tensoren $\gamma_{k,ij}$ aus Gl. (3.25) für die Raumgruppe D_{4h} einschließlich der je nach Polarisationsrichtung in der CuO_2 -Ebene beobachtbaren Komponenten [HAY 78].

Dies führt zu Symmetrie-Auswahlregeln für Raman-Streuung in den CuO_2 -Ebenen in Abhängigkeit von der Lage der Polarisationsvektoren, wie sie in Tab. 4.7 zusammengestellt sind. Weitere Kombinationen ergeben sich, wenn man zirkulare Lichtpolarisationen hinzuzieht. So wird für rechts-rechts (RR) oder links-links (LL) zirkular polarisiertes Licht eine Kombination aus $A_{1g}+A_{2g}$ beobachtet, für LR oder RL polarisiertes

4 EXPERIMENT

Tab. 4.6: Raman-Tensoren $\gamma_{k,ij}$ für vier verschiedene Symmetrien der tetragonalen Punktgruppe D_{4h} . Darunter sind die in den einzelnen Polarisationen beobachtbaren Komponenten aufgeführt [HAY 78]. Da die Meßpolarisationen keine z-Anteile enthalten, sind die E_g -Symmetrien nicht beobachtbar und wurden weggelassen.

D_{4h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
$\gamma_{k,ij}$	$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & c & \\ -c & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d & & \\ & -d & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & e & \\ e & & \end{pmatrix}$
	a^2	-	d^2	-
	a^2	-	-	e^2
	-	c^2	-	e^2
	-	c^2	d^2	-

Licht dagegen $B_{1g}+B_{2g}$ [SUL 91]. Durch paarweise Subtraktion von Messungen ist man so in der Lage, Spektren mit reiner Symmetrie zu berechnen (\rightarrow 4.3.4).

Tab. 4.7: Zusammenhang zwischen Meßpolarisation und Symmetrie

Polarisation in der CuO_2 -Ebene				
$\hat{e}^I \hat{e}^S$ Y-123	xx (yy)	$x'x'$ ($y'y'$)	xy (yx)	$x'y'$ ($y'x'$)
$\hat{e}^I \hat{e}^S$ Bi-2212	$x'x'$ ($y'y'$)	xx (yy)	$x'y'$ ($y'x'$)	xy (yx)
beobachtbare Symmetrien	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_{1g} + B_{2g}$	$A_{2g} + B_{2g}$	$A_{2g} + B_{1g}$

Im Fall der in dieser Arbeit wichtigen elektronischen oder phononischen Raman-Spektroskopie kann auf die Verwendung zirkularer Lichtpolarisationen verzichtet

werden, da wegen der Symmetrie des tetragonalen Gitters A_{2g} -Anregungen nicht an das Lichtfeld koppeln können und deswegen nicht sichtbar sind [EIN 96a].

4.3 Analyse der Daten

Als nächstes sollen einige im Zusammenhang mit der Datenanalyse wichtige Details besprochen werden. Dazu gehören die Frage der Reproduzierbarkeit der gemessenen Intensitäten, die Bestimmung der Proben temperatur am Ort des Laserfokus, die Subtraktion der Laserlinie, die Isolation des A_{1g} -Beitrages und der Abzug phononischer Beiträge.

4.3.1 Reproduzierbarkeit

Nachdem die optische Eindringtiefe in Kuprat-Supraleitern knapp 100 nm beträgt (vgl. Tab. 4.3), werden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie hauptsächlich Volumeneigenschaften der Proben untersucht. Dagegen liegt die charakteristische Längenskala bei der Tunnel- oder der Photoemissionsspektroskopie bei nur einigen Å, was diese Experimente extrem oberflächensensitiv macht. Die langen Meßzyklen der Raman-Experimente (typisch 4...8 Wochen pro Probe) führen allerdings zu einer allmählichen Belegung der Probenoberfläche mit Restgasmolekülen, was die Qualität der gemessenen Spektren beeinflussen könnte. Aus diesem Grund wurde insbesondere bei fortschreitender Zyklusdauer immer auf die Reproduzierbarkeit früher aufgenommener Daten geachtet. So ist an anderer Stelle gezeigt worden, daß sowohl in Kupraten [PHI 98, NEM 98a] als auch in A15-Verbindungen [HAC 98] für $\omega = 50...1000 \text{ cm}^{-1}$ die spektrale Form weder vom Ort des Laserfokus auf der Probe noch von der fortschreitenden Zeitdauer der Experimente abhängt. Gleichwohl können aber die absoluten Intensitäten durchaus um einen Faktor 1,5 schwanken. Aus diesem Grund sollen hier mögliche Abhängigkeiten der Streulichtintensität von Zeit, Temperatur bzw. einfallender Laserleistung untersucht werden. Als Beispiel werden Spektren des optimal dotierten Bi-2212-Kristalls in B_{1g} -Symmetrie herangezogen (Abb. 4.15).

Um die statistischen Fehler der gemessenen Intensitäten zu eliminieren, wurde eine Mittelung über den Frequenzbereich $\omega = 800...1000 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt, wo eine temperaturunabhängige Streulichtintensität erwartet wird. Eine Analyse dieser mittleren Intensitäten \dot{N}_{1000} liefert eine Standardabweichung von ca. 9% des mittleren Meßwertes. Eine systematische Abhängigkeit der gemessenen Intensitäten kann weder vom Zeitpunkt der Messung (Abb. 4.15(a)) noch von der Proben temperatur bzw. der

4 EXPERIMENT

absorbierten Laserleistung P (Abb. 4.15(b)) festgestellt werden. Dieses Verhalten trifft auf alle untersuchten Proben in allen Symmetrien zu und wurde teilweise bereits an anderer Stelle diskutiert [HOF 97, PHI 98, NEM 98a, OPE 00b]. Zur besseren Vergleichbarkeit ist es daher gerechtfertigt, im folgenden alle Spektren derselben Probe in einem Bereich von $\omega = 800 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ bei Abweichungen, die kleiner als 10% sind, mit einem multiplikativen Faktor einander anzugleichen. Der Ursprung der beobachteten Abweichungen ist zur Zeit noch nicht abschließend geklärt, es wird aber vermutet, daß es sich um Einflüsse von adsorbierten Oberflächenschichten handelt.

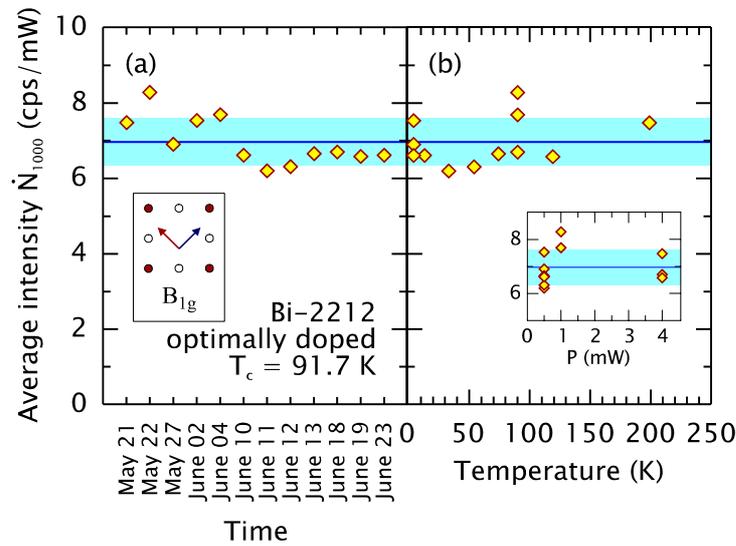


Abb. 4.15: Mittlere Intensität \dot{N}_{1000} im Bereich $\omega = 800 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ als Funktion des Zeitpunkts der Messung (a) und der Temperatur bzw. der absorbierten Laserleistung P (b). Die durchgezogene Linie repräsentiert das arithmetische Mittel der Intensitätswerte, die Standardabweichung ist schattiert angedeutet.

4.3.2 Temperaturbestimmung

Je nach absorbierten Laserleistung P wird die Temperatur T der Probe am Ort des Laserfokus immer einige Grad über der gemessenen Temperatur T_H des Probenhalters liegen. Ein Maß für T ergibt sich gemäß Gl. (3.8) aus dem Intensitätsverhältnis von der Anti-Stokes- (AS) zur Stokes-(ST)-Seite eines Spektrums

$$T(\omega) = \frac{\hbar\omega}{k} \cdot \left\{ -\ln \left[\left(\frac{\omega^I - \omega}{\omega^I + \omega} \right)^2 \frac{\dot{N}(-\omega)}{\dot{N}(\omega)} \right] \right\}^{-1}. \quad (4.11)$$

Abb. 4.16 zeigt ein Raman-Spektrum des überdotierten Bi-2212-Kristalls in B_{1g} -Symmetrie für $T_H = 180$ K und $P = 2$ mW bei einer Frequenzverschiebung ω von -500 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} (dicke Linie), wobei der Bereich um die Laserlinie ($\omega = 0$) ausgeblendet wurde. Die Auswertung gemäß (4.11) liefert den unten im Bild gezeigten Verlauf für $T(\omega)$. Ein linearer Fit ergibt eine nahezu frequenzunabhängige Fokus-temperatur von $T(\omega) = 205 \text{ K} - \omega \cdot 0,00153 \frac{\text{K}}{\text{cm}^{-1}}$. Rechnet man die Anti-Stokes-Seite des Spektrums mittels Gl. (3.8) für $T = 205$ K auf die Stokes-Seite um, so ergibt sich das mit Symbolen gekennzeichnete Spektrum, das im gesamten Frequenzbereich sehr gut mit dem gemessenen Stokes-Spektrum übereinstimmt. Für größere Frequenzverschiebungen macht sich aufgrund der exponentiell abnehmenden Anti-Stokes-Intensitäten das statistische Rauschen jedoch immer stärker bemerkbar. Das Resultat zeigt, daß das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllt ist, und liefert einen direkten Beweis dafür, daß es sich um zeitumkehrbare Prozesse wie den Raman-Effekt handelt. Würden dagegen (nicht zeitumkehrbare) Fluoreszenz-Effekte beitragen, so wäre eine derartige Übereinstimmung nicht zu erwarten.

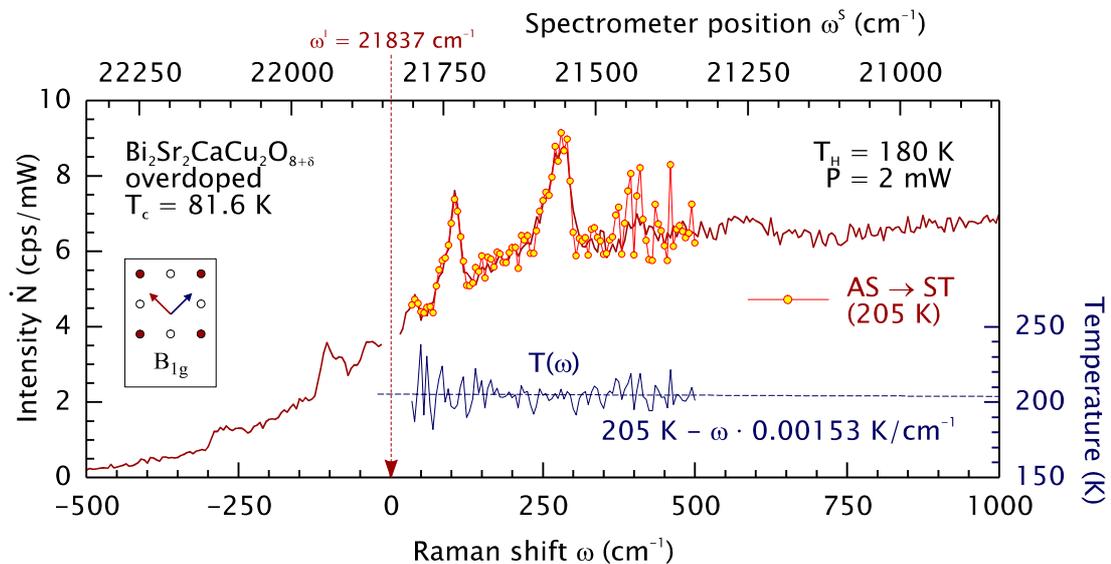


Abb. 4.16: Vergleich von Anti-Stokes- und Stokes-Spektren. Für Einzelheiten siehe Text.

Für die laserbedingte Temperaturerhöhung ΔT im Normalzustand wird in dieser Probe $\Delta T = 12,5$ K/mW abgeschätzt. Aufgrund der schlechteren Wärmeleitfähigkeit wird im Suprazustand mit dem doppelten Wert gerechnet. Eine quantitative Analyse ist für $T < 100$ K aufgrund der schnell abnehmenden Anti-Stokes-Intensität leider nicht mehr möglich. Mittels entsprechender Auswertungen wurde ΔT auch für alle anderen hier

4 EXPERIMENT

vorgestellten Proben bestimmt und in Tab. 4.8 zusammengefaßt. Eine eingehende Analyse des Effekts der Laseraufheizung ΔT in den untersuchten Proben zeigte für $T_H = 100 \dots 300$ K und $P = 0,5 \dots 4$ mW keine Abhängigkeit von T_H oder P .

Tab. 4.8: Temperaturerhöhung ΔT für die in dieser Arbeit vorgestellten Proben im Normalzustand. Für den Suprazustand wurde jeweils der doppelte Wert angenommen.

	undotiert	unterdotiert	opt. dotiert	überdotiert	überdotiert
Y-123	AF	$T_c \approx 60,0$ K	$T_c = 91,6$ K	$T_c = 87,2$ K	
ΔT	3 K/mW	2,5 K/mW	5,5 K/mW	4,0 K/mW	
Bi-2212	AF	$T_c = 57,0$ K	$T_c = 91,7$ K	$T_c = 81,6$ K	$T_c = 58,0$ K
ΔT	1 K/mW	7,0 K/mW	11,5 K/mW	12,5 K/mW	15,0 K/mW

Generell ist die Laseraufheizung ΔT in Bi-2212 höher als in Y-123. Dies ist auf die größere Anisotropie und damit die schlechtere Wärmeleitfähigkeit in c-Richtung zurückzuführen. Lediglich der nicht supraleitende Bi-2212-Kristall zeigt ein überraschend niedriges ΔT .

4.3.3 Subtraktion der Laserlinie

Aufgrund der schlechteren Oberflächenqualität (\rightarrow 4.1.2) beobachtet man bei Y-123 anders als in Bi-2212 (vgl. Abb. 4.16) zur Laserlinie hin einen starken Anstieg der Streulichtintensität. Für eine quantitative Analyse der Daten auch bei kleinen Frequenzverschiebungen war es daher notwendig, die Laserlinie durch eine Lorentz-Funktion anzunähern und von den Raman-Spektren abzuziehen. Die zugehörige Vorgehensweise ist an anderen Stellen [NEM 92, HOF 97] ausführlich beschrieben und soll hier nicht weiter erläutert werden. Alle in dieser Arbeit präsentierten Y-123-Spektren wurden der Subtraktionsprozedur unterzogen.

4.3.4 Berechnung von A_{1g} -Spektren

Spektren mit reiner A_{1g} -Symmetrie können nicht direkt gemessen werden, weil die bei parallelen Lichtpolarisationen aufgenommenen Daten immer auch B_{1g} - oder B_{2g} -Anteile enthalten (vgl. Tab. 4.7). Aus diesem Grund muß der A_{1g} -Beitrag durch Subtraktion zweier Spektren bestimmt werden. Prinzipiell gibt es dafür zwei verschiedene

Wege. So kann sowohl von einem ($A_{1g}+B_{1g}$)-Spektrum der B_{1g} -Anteil als auch von einem ($A_{1g}+B_{2g}$)-Spektrum der B_{2g} -Anteil subtrahiert werden. Ein anschließender Vergleich der beiden erhaltenen A_{1g} -Spektren erlaubt die Bewertung der Verlässlichkeit der Subtraktionsprozedur. Außerdem kann der Einfluß von Fehlpolarisationen des Lichts oder Fehlorientierungen des Kristalls abgeschätzt werden. In Abb. 4.17 sind zwei auf oben beschriebene Weise gewonnene A_{1g} -Spektren der antiferromagnetischen Bi-2212-Probe gezeigt. Man erkennt - abgesehen vom Bereich zweier Phononen um 100 cm^{-1} bzw. 340 cm^{-1} und dem Anstieg zum Zwei-Magnonen-Peak bei $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ - sehr gute Übereinstimmung im gesamten Frequenzbereich. Entsprechende Ergebnisse wurden für alle anderen untersuchten Kristalle erzielt.

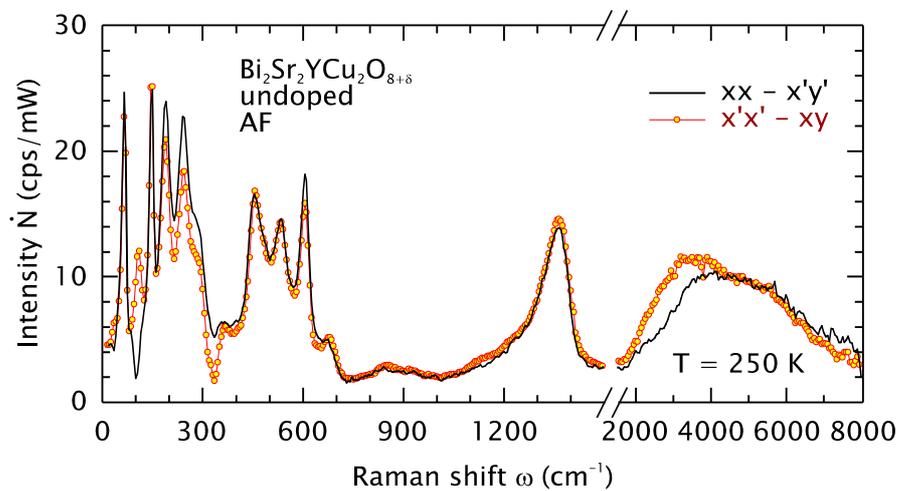


Abb. 4.17: Berechnung von A_{1g} -Spektren. Aus vier gemessenen Spektren der Polarisationen xx , $x'x'$, xy und $x'y'$ werden durch Differenzbildung zwei reine A_{1g} -Spektren bestimmt.

4.3.5 Isolation des elektronischen Beitrags

Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik im Normal- und Suprazustand ist es notwendig, den elektronischen Beitrag der Raman-Spektren von den phononischen und magnonischen Anteilen zu separieren. Eine direkte Subtraktion einzelner Phononen scheitert daran, daß in den gemessenen Spektren zusätzlich zu den erlaubten Linien breite Bänder auftreten, die ebenfalls phononischen Ursprungs sind und durch Fehlorderungen im Kristallgitter der Proben Raman-aktiv werden. Da diese Bänder keine wohldefinierte Linienform haben, können sie nicht einfach durch Fitprozeduren

4 EXPERIMENT

vom elektronischen Beitrag in den Spektren isoliert werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein anderes, allgemeineres Verfahren angewendet [OPE 95].

Bei einer bestimmten Temperatur $T^{(0)}$ wird an das elektronische Kontinuum des gemessenen Spektrums ein phänomenologischer Verlauf angepaßt und anschließend von den Meßdaten subtrahiert. Das so gewonnene reine Phononenspektrum, das im einfachsten Fall eine Temperaturabhängigkeit aufweist, die durch den Bose-Faktor $\{1 + n(\omega, T)\}$ (\rightarrow Kapitel 3.1.3) beschrieben wird, kann nun auf andere Temperaturen $T^{(i)}$ umgerechnet und von den entsprechenden, bei diesen Temperaturen aufgenommenen Raman-Spektren subtrahiert werden. Ein phänomenologisches Kriterium für die Korrektheit dieser Vorgehensweise ist die Form des so erhaltenen elektronischen Untergrunds. Besitzen die Phononen eine Temperaturabhängigkeit, die stark von $\{1 + n(\omega, T)\}$ abweicht, so ist das resultierende Spektrum nicht mehr glatt, sondern zeigt Artefakte, die durch die Subtraktion des Phononenspektrums entstanden sind. Als problematisch erwies sich in diesem Zusammenhang die B_{1g} -Schwingung bei 340 cm^{-1} , die eine komplexe Temperaturabhängigkeit besitzt, weil sie stark an das elektronische Kontinuum koppelt [OPE 99b]. Dieses Phänomen wird im nächsten Kapitel ausführlich untersucht.

5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

Aufgrund der komplexen Kristallstruktur findet sich in Kuprat-Supraleitern eine Vielzahl von Phononen. Die optischen sind dabei dem Raman-Experiment zugänglich, wobei aufgrund des verschwindenden Impulsübertrags \mathbf{q} (\rightarrow 3.1.1) nur Schwingungen im Zentrum der Brillouinzone beobachtet werden können. Das vorliegende Kapitel analysiert zunächst die gefundenen Phononenstrukturen, die Aufschluß über die Probenqualität geben, und konzentriert sich dann auf die Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die Interpretation im Rahmen eines Kristallfeldmodells.

5.1 Raman-Streuung an phononischen Anregungen

Da der elektronische Anteil zur Raman-Streuintensität hauptsächlich von den Kupferoxidebenen herrührt, kann er in guter Näherung in der tetragonalen Raumgruppe diskutiert werden. Auch die Analyse von Phononen der Kupferoxidebene kann in derselben Raumgruppe erfolgen. Eine exakte Beschreibung in der orthorhombischen Darstellung führt zu praktisch identischen Ergebnissen.

5.1.1 Raman-aktive Phononen in Y-123 und Bi-2212

In Y-123 werden aus gruppentheoretischen Überlegungen fünf Raman-aktive Phononen erwartet ($4 A_{1g} + 1 B_{1g}$), die von Schwingungen der Ba-, Cu- bzw. O-Atome herühren [LIU 88]. Am Beispiel des Raman-Spektrums von überdotiertem Y-123 sind die Positionen der Phononenlinien zusammen mit den hauptsächlich beitragenden, zugehörigen Schwingungsmoden in Abb. 5.1(a) illustriert. Aufgetragen ist die Intensität des inelastisch gestreuten Lichts in counts (Photonen) pro Sekunde (cps) pro mW absorbiertes Laserleistung. Die Phononenfrequenzen liegen bei etwa 120 cm^{-1} (Ba), 150 cm^{-1} (Cu), 340 cm^{-1} (O(2)-O(3)), 430 cm^{-1} (O(2)+O(3)) und 500 cm^{-1} (O(1)) und sind für schwere Atomsorten (Ba,Cu) niedriger als für leichte (O). Bei der O(2)-O(3)-Schwingung handelt es sich um eine gegenphasige Bewegung der Sauerstoffatome der CuO_2 -Ebene in c-Richtung mit B_{1g} -Symmetrie, alle übrigen Phononen sind gleichpha-

5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

sige Schwingungen der jeweiligen Atomsorten in c-Richtung und besitzen A_{1g} -Symmetrie.

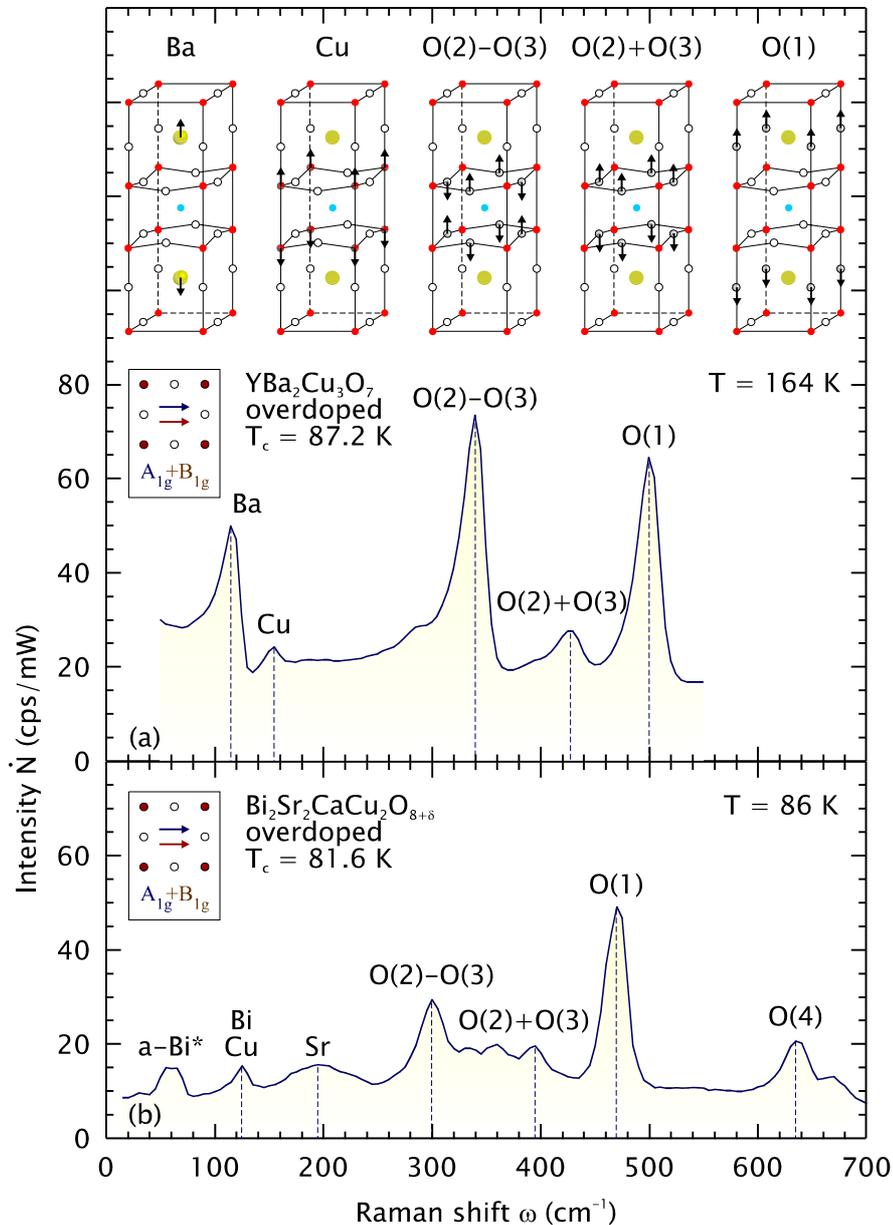


Abb. 5.1: Raman-aktive Phononen, wie sie in Y-123 (a) bzw. Bi-2212 (b) erwartet und in den $(A_{1g}+B_{1g})$ -Spektren überdotierter Proben nachgewiesen werden. Die O(2)-O(3)-Schwingung besitzt B_{1g} -Symmetrie, alle anderen weisen A_{1g} -Symmetrie auf. Die in (a) oben dargestellten Moden repräsentieren jeweils nicht das exakte Schwingungsmuster, sondern stellen nur den Hauptbeitrag zum entsprechenden Phonon dar. In Bi-2212 (b) repräsentiert die Struktur bei 300 cm^{-1} eine Überlagerung der O(2)-O(3)-Schwingung mit einer A_{1g} -Schwingung der BiO-Ebene.

5.1 Raman-Streuung an phononischen Anregungen

In Bi-2212 existieren sieben Raman-aktive Schwingungen ($6 A_{1g} + 1 B_{1g}$) der Bi-, Cu-, Sr- bzw. O-Atome [KNO 89, STA 91, LIU 92], deren Positionen am Beispiel des Spektrums von überdotiertem Bi-2212 gezeigt sind (Abb. 5.1(b)). Sie liegen bei etwa $120/130 \text{ cm}^{-1}$ (Bi/Cu), 130 cm^{-1} (Cu), 200 cm^{-1} (Sr), 300 cm^{-1} (O(2)-O(3)), 400 cm^{-1} (O(2)+O(3)), 470 cm^{-1} (O(1)) und 640 cm^{-1} (O(4)). Aufgrund der Auflösung des gezeigten Spektrums von etwa 9 cm^{-1} können die Bi- und die Cu-Linie nicht voneinander getrennt werden. Wie in Y-123 handelt es sich auch hier bei der O(2)-O(3)-Schwingung um eine gegenphasige Schwingung der Sauerstoffatome der CuO_2 -Ebene in c-Richtung mit B_{1g} -Symmetrie, alle übrigen Phononen sind gleichphasige Schwingungen der jeweiligen Atomsorten in c-Richtung und besitzen A_{1g} -Symmetrie. Die mit der CuO_2 -Ebene korrelierten Schwingungen (Cu, O(2)±O(3)), die in beiden Materialklassen beobachtet werden, liegen in Bi-2212 aufgrund der anderen kristallographischen Umgebung bei etwas kleineren Frequenzverschiebungen als in Y-123. Die beiden schwach ausgeprägten Strukturen zwischen 300 cm^{-1} und 400 cm^{-1} sind auf Schwingungen der Sauerstoffatome in der BiO- bzw. CuO_2 -Ebene in a-Richtung zurückzuführen, die durch die orthorhombische Verzerrung des Kristallgitters Raman-aktiv werden. Entsprechend kann eine Anregung bei 60 cm^{-1} beobachtet werden (a-Bi*), die von einer Schwingung der Bi-Atome in a-Richtung herrührt [KNO 89, STA 91, LIU 92]. Eine Zusammenstellung der Phononenfrequenzen in beiden Materialklassen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad erfolgt im nächsten Abschnitt.

5.1.2 Zuordnung der Gitterschwingungen

Um die Probenqualität zu untersuchen, wurden von allen Kristallen Raman-Spektren in A_{1g} -, B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie für Frequenzverschiebungen von $\omega = 0 \dots 1500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und die auftretenden Phononen analysiert. Die Anregungswellenlänge betrug für die unterdotierten Proben 476 nm , für alle übrigen 458 nm . Bei der Analyse der Auswahlregeln ist die orthorhombische Verzerrung des Gitters zu berücksichtigen. Deswegen und wegen der Verzwillingung der untersuchten Kristalle können einige Phononenlinien auch in Streukanälen beobachtet werden, in der sie eigentlich verboten sind. Eine Übersicht über die gefundenen Phononen zeigt Tab. 5.1. Eine detailliertere Zuordnung aller Phononen zu erlaubten oder verbotenen Gitterschwingungen ist in [FEI 89, PAN 98] (Y-123) bzw. [KNO 89, STA 91, LIU 92] (Bi-2212) beschrieben.

Generell beobachtet man ein um so größeres Intensitätsverhältnis zwischen Phonon und Kontinuum, je besser das Material geordnet ist. Dabei sind in Y-123 die Ba-Moden bei 120 cm^{-1} und die Sauerstofflinie bei $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ besonders sensitiv. In

5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

den untersuchten Proben zeigen diese Schwingungen ein in seiner Größe bisher nicht beobachtetes Peak-zu-Untergrund-Verhältnis (vgl. etwa [STA 96]), was einen unabhängigen Beweis für die hohe Probenqualität darstellt, die durch die Züchtung in BaZrO₃-Tiegeln erreicht werden kann (→ Kapitel 4.1.1).

Tab. 5.1: Phononenfrequenzen in cm⁻¹ für Y-123 und Bi-2212. Die Phononen sind analog Abb. 5.1 bezeichnet.

		Y-123				Bi-2212			
p (holes/CuO ₂)		0	0,095	0,16	0,185	0	0,09	0,15	0,20
T_c (K)		AF	60,0	91,6	87,2	AF	57,0	91,7	81,6
A_{1g}	a-Bi*					65	65	63	63
	Ba	-	-	115	115				
	Cu	145	150	155	155	148	125	125	125
	Sr					188	192	188	190
	O(2)+O(3)	457	457	425	425	350	370	395	395
	O(1)	-	489	500	501	455	477	472	468
	O(4)					605	630	632	633
B_{1g}	O(2)-O(3)	342	343	341	342	328	320	305	275
A_{1g}		1350	1260	-	-	1380	-	-	-

In Bi-2212 sind weitaus mehr Linien zu sehen, als nach der Faktorgruppenanalyse für die tetragonale Punktgruppe erwartet werden. Die meisten sind auf Schwingungen der BiO-Ebenen zurückzuführen, deren deutliche Abweichung von der D_{4h}-Symmetrie bekannt ist und intensiv diskutiert wird [KNO 89, STA 91, GLA 96]. Die ausgeprägte a-b-Anisotropie (Kristallachsen) einiger Phononen wird durch die eindomänige Überstruktur in den BiO-Ebenen verursacht [KNO 89, STA 91, GLA 96].

Die A_{1g}-Spektren der undotierten Muttersubstanzen zeigen eine breite, asymmetrische Struktur bei etwa 1350 cm⁻¹, die auch in undotiertem La₂CuO₄ beobachtet wird [LYO 88b] und deren Ursprung noch nicht eindeutig geklärt werden konnte. Eine eingehendere Behandlung dieses Problems und zusätzliche Messungen werden in Anhang A.3 vorgestellt.

5.1.3 Bestimmung des Dotierungsgrades von Y-123

Der unterschiedliche Dotierungsgrad der untersuchten Y-123-Kristalle beeinflusst das Phononenspektrum. Die Dotierung der Proben wirkt sich dabei sowohl auf die Position (Tab. 5.1) als auch auf die Oszillatorstärke der Phononen aus. Die beobachteten Dotierungsabhängigkeiten stehen in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der einschlägigen Literatur [MAC 88, THO 88].

Zur semiquantitativen Bestimmung des Sauerstoffgehalts x von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wird in der Raman-Spektroskopie mit sichtbarem Licht meist die Frequenzverschiebung der Phononen ausgenutzt. Die am besten untersuchte Linie ist dabei die Schwingung des Apex-Sauerstoffs O(1) bei etwa 495 cm^{-1} , deren Intensität und Frequenz ω mit x zunehmen. Diese Verschiebung hat ihren Ursprung in der Verkürzung der c-Achse und kann über

$$x = 0,037 \cdot \frac{\omega}{\text{cm}^{-1}} - 17,555 \quad (5.1)$$

[FEI 89] zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts x herangezogen werden. So erhält man $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,53}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$ bzw. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ für den unterdotierten, optimal dotierten bzw. überdotierten Kristall [NEM 98a], in guter Übereinstimmung mit den vom Kristallzüchter angegebenen Werten (\rightarrow Kapitel 4.1.1).

5.2 Elektron-Phonon-Kopplung

Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Am Beispiel des O(2)–O(3)-Phonons werden Werte für den Kopplungsparameter abgeleitet und der Einfluß des Dotierungsgrades studiert.

5.2.1 Das „Buckling“ der Kupferoxidebene

In Y-123 sitzen die O-Atome außerhalb der Ebene der Cu-Atome, so daß die Kupferoxidebene leicht gewellt ist („Buckling“ [CHM 99]) (\rightarrow Kapitel 4.1.1). Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Phänomens besteht in der Annahme, daß aufgrund der asymmetrischen Umgebung der CuO_2 -Ebene (Ba^{2+} auf der einen Seite, Y^{3+} auf der anderen) ein Kristallfeld E senkrecht zur Ebene entsteht (Abb. 5.2), das auf die Cu- und die O-Atome verschiedene Kräfte ausübt und so die Deformation verursacht. Wenn nun z.B. durch ein einfallendes Photon ein Ladungstransfer von O(2) nach O(3) ausgelöst wird, bewegen sich die Atome wegen des Kristallfelds in unterschiedliche

5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

Richtung, was dem Schwingungsmuster des O(2)–O(3)-Phonons entspricht. Umgekehrt führt diese gegenphasige Schwingung aufgrund des Kristallfelds auch zu einer Umverteilung der Ladung in der Ebene. Daraus resultiert eine starke, lineare Kopplung zwischen Gitterschwingung und Elektron, mit der die asymmetrische Linienform des B_{1g} -Phonons in den gemessenen Raman-Spektren erklärt und ein Maß für den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter bestimmt werden kann. Wenn die Atome dagegen wie beim O(2)+O(3)-Phonon in Phase schwingen, gibt es diese Wechselwirkung nicht, und die Elektron-Phonon-Kopplung ist schwächer (quadratisch in der Auslenkung).

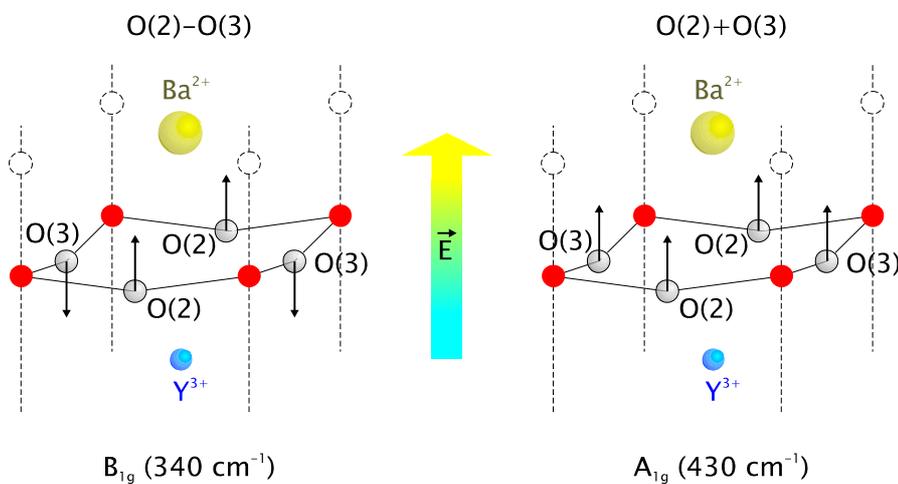


Abb. 5.2: „Buckling“ und O(2)±O(3)-Phonon der CuO₂-Ebene in Y-123

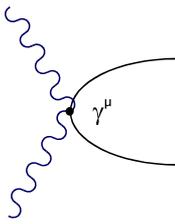
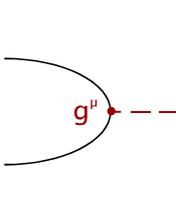
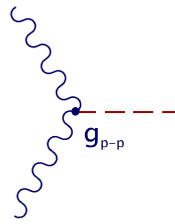
In Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, wo auf beiden Seiten der CuO₂-Ebene ein zweiwertiges Atom sitzt (Sr²⁺ bzw. Ca²⁺), gibt es kein Kristallfeld, und die CuO₂-Ebene ist flach.

5.2.2 Phänomenologie des Fano-Effekts

Die im Raman-Experiment beobachtbaren optischen Phononen bei $\mathbf{q} = 0$ treten im Spektrum als Linien auf, deren genaue Form durch verschiedene Prozesse bestimmt wird. Die Form der unter 5.1 beschriebenen, reinen Phononen ist symmetrisch; in deren Zentrum liegt die Phononenfrequenz ω_0 . Berücksichtigt man zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen phononischen und elektronischen Anregungen, so ergeben sich asymmetrische Phononenlinien, was in der Literatur als *Fano-Effekt* bezeichnet wird [FAN 61]. Dabei müssen dreierlei Wechselwirkungskonstanten berücksichtigt werden: die beiden von der Symmetrie μ abhängigen Größen γ^μ bzw. g^μ für die Pho-

ton-Elektron- bzw. die Elektron-Phonon-Kopplung und g_{p-p} für die Photon-Phonon-Kopplung (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Kopplungskonstanten. Die Propagatoren für Photonen sind mit geschlängelten, für Elektronen/Löcher mit durchgezogenen und für Phononen mit gestrichelten Linien dargestellt.

Konstante	γ^μ	g^μ	g_{p-p}
Diagramm			
Kopplung	Photon-Elektron	Elektron-Phonon	Photon-Phonon

Betrachtet man jetzt, vom Grundzustand $|i\rangle$ ausgehend, ein optisches Phonon mit Impuls $\mathbf{q} = 0$ und Energie $\hbar\omega_0$ im Zustand $|f\rangle$, so wird dessen direkte Anregung infolge des einfallenden Lichts durch g_{p-p} beschrieben. Daneben sei auch die Anregung eines elektronischen Kontinuums möglich mittels γ^μ . Koppelt dieses über g^μ an das Phonon, so verschiebt sich die Phononenlinie im Raman-Spektrum und wird asymmetrisch (Abb. 5.3). Eine detailliertere Analyse im Rahmen des Kristallfeldmodells erfolgt im nächsten Abschnitt.

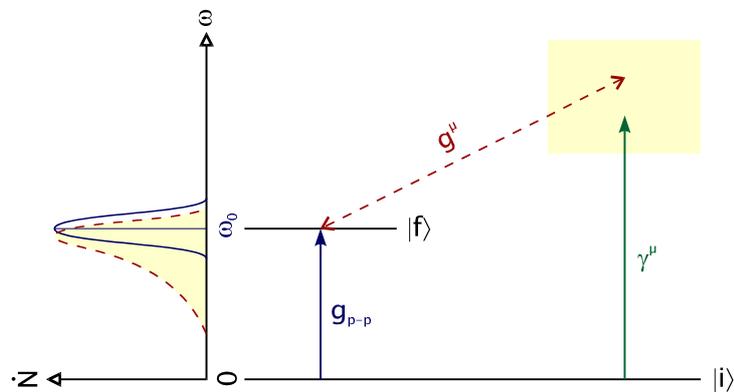


Abb. 5.3: Elektron-Phonon-Kopplung und Fano-Effekt. Das Phonon im Zustand $|f\rangle$ wird direkt mittels g_{p-p} aus dem Grundzustand $|i\rangle$ angeregt. Außerdem kann über γ^μ auch eine Anregung des elektronischen Kontinuums (rechts oben, schattiert) erfolgen. Wechselwirkt dieses mittels g^μ mit dem Phonon, so verschiebt sich die Phononenlinie im Raman-Spektrum und wird asymmetrisch (Fano-Effekt, links).

5.2.3 Das Kristallfeldmodell

Im folgenden sollen die Auswirkungen der Elektron-Phonon-Kopplung auf das O(2)–O(3)-Phonon mit B_{1g}-Symmetrie behandelt werden. Die Kopplung wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{el-ph}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} g_{\mathbf{k}}^{\text{B}_{1g}} \hat{d}_{\mathbf{k}, \sigma}^+ \hat{d}_{\mathbf{k}, \sigma} [\hat{c} + \hat{c}^+], \quad (5.2)$$

wobei N die Anzahl Gitterplätze bezeichnet und $\hat{d}_{\mathbf{k}, \sigma}$ ein Elektron mit Spin σ und Impuls $\hbar\mathbf{k}$ vernichtet, während \hat{c}^+ ein Phonon mit $\mathbf{q} = 0$ erzeugt. Die zugehörige \mathbf{k} -abhängige Kopplungskonstante ist gegeben durch [DEV 95c]

$$g_{\mathbf{k}}^{\text{B}_{1g}} = eE \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\phi_x(\mathbf{k})|^2 - |\phi_y(\mathbf{k})|^2 \right], \quad (5.3)$$

wobei M die Masse des Sauerstoffatoms, ω_0 die (ungestörte) Phononenfrequenz und E die z-Komponente des Kristallfeldes ist. Der Einfachheit halber soll für den O(2)- und den O(3)-Platz derselbe Wert für E angenommen werden.

Die Funktionen $\phi_{x,y}$ sind die Amplituden der Sauerstoffwellenfunktionen der *tight-binding*-Wellenfunktionen des anti-bindenden Hubbard-Bandes $E_+(\mathbf{k})$ (\rightarrow 2.2.1)

$$\begin{aligned} \phi_x(\mathbf{k}) &= \frac{-i}{N(\mathbf{k})} \left[E_+(\mathbf{k}) t_x(\mathbf{k}) - t'(\mathbf{k}) t_y(\mathbf{k}) \right] \\ \phi_y(\mathbf{k}) &= \frac{i}{N(\mathbf{k})} \left[E_+(\mathbf{k}) t_y(\mathbf{k}) - t'(\mathbf{k}) t_x(\mathbf{k}) \right] \end{aligned} \quad (5.4)$$

mit

$$\begin{aligned} N^2(\mathbf{k}) &= \left[E_+^2(\mathbf{k}) - t'^2(\mathbf{k}) \right]^2 + \\ &+ \left[E_+(\mathbf{k}) t_x(\mathbf{k}) - t_y(\mathbf{k}) t'(\mathbf{k}) \right]^2 + \left[E_+(\mathbf{k}) t_y(\mathbf{k}) - t_x(\mathbf{k}) t'(\mathbf{k}) \right]^2. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die \mathbf{k} -unabhängige Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $g^{\text{B}_{1g}}$ ergibt sich durch Mittelung von $g_{\mathbf{k}}^{\text{B}_{1g}}$ über die Fermifläche

$$g^{\text{B}_{1g}} = \sqrt{-\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left| g_{\mathbf{k}}^{\text{B}_{1g}} \right|^2 \frac{\partial f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}}, \quad (5.6)$$

wobei f die Fermifunktion bezeichnet und durch den Faktor 2 beide Spinorientierungen berücksichtigt sind.

Das elektronische Kontinuum $\chi''(\omega)$ wird phänomenologisch mit Hilfe des nFI-Modells („*nested Fermi liquid*“) [VIR 92] beschrieben (vgl. auch Gl. (3.40))

$$\chi''(\omega) = N_F \frac{\omega \bar{\tau}^{-1}}{\omega^2 (m^*(\omega)/m)^2 + \bar{\tau}^{-2}} \quad (5.7)$$

mit

$$\begin{aligned} \bar{\tau}^{-1} &= \tau^{*-1} + \alpha \sqrt{(\beta' T)^2 + \omega^2} \\ m^*(\omega)/m &= 1 + \frac{2\alpha}{\pi} \ln \frac{\omega_c}{\sqrt{(\beta' T)^2 + \omega^2}}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Dabei sind N_F die Zustandsdichte an der Fermikante, m (m^*) die Ruhemasse (effektive Masse) des Elektrons, $1/\tau^*$ die Impurity-Relaxationsrate einschließlich von Vertex-Korrekturen [ZAW 90] und α eine dimensionslose Größe nahe eins. Die cutoff-Frequenz ω_c entspricht der Bandbreite, während β' ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander darstellt. Somit bilden β' , ω_c , α und $1/\tau^*$ vier Parameter zur Anpassung des gemessenen elektronischen Untergrunds an die Theorie. Dabei muß beachtet werden, daß das nFI-Modell enge Grenzen für die Wahl von α und β' setzt ($\alpha \leq 1$ bzw. $3,3 < \beta' < 3,5$).

Dadurch ist man in der Lage, den vollen B_{1g} -Response $\chi''_{\text{full}}{}^{B_{1g}}(\omega)$ zu berechnen, bestehend aus Phonon plus elektronischem Kontinuum [DEV 95c, OPE 99b]

$$\chi''_{\text{full}}{}^{B_{1g}}(\omega) = \underbrace{\frac{(\omega^2 - \omega_a^2)^2}{(\omega^2 - \omega_r^2)^2 + [2\omega\Gamma(\omega)]^2}}_{\text{Phonon (Lorentz+Fano)}} \cdot \underbrace{\left\{ \chi''_{\gamma}(\omega) + \chi''_{p-p}(\omega) \right\}}_{\text{Wechselwirkung}}. \quad (5.9)$$

- Linienform des Phonons (Lorentz + Fano):

Der erste Faktor beschreibt die Linienform des Phonons. Die Beeinflussung des Phonons durch den Fano-Effekt führt zu einer Verschiebung seiner Resonanzfrequenz ω_r gegenüber ω_0

$$\omega_r^2 = \omega_0^2 (1 - \lambda). \quad (5.10)$$

5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

Diese hängt über den, erstmals im Rahmen der BCS-Theorie eingeführten [MCM 68], Elektron-Phonon-Kopplungsparameter

$$\lambda = \frac{2}{\omega_0} \left(g^{B_{1g}} \right)^2 \quad (5.11)$$

nur von der Kopplungsstärke $g^{B_{1g}}$ ab, wobei λ wie $g^{B_{1g}}$ (vgl. Gl. (5.6)) \mathbf{k} -unabhängig ist. Somit kann aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Phonons im Raman-Experiment, das sich wegen des verschwindenden Impulsübertrags auf die Beobachtung von Phononen in der Brillouinzone (mitte ($\mathbf{k} = 0$)) beschränken muß, trotzdem der für alle \mathbf{k} gültige Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ für einen Zweig abgeleitet werden.

Gleichzeitig tritt eine Struktur mit reduzierter Intensität im Raman-Spektrum auf, die sogenannte Anti-Resonanz. Ihre Frequenz ω_a liegt bei

$$\omega_a^2 = \omega_0^2 (1 + \beta) \quad (5.12)$$

und wird über

$$\beta = \frac{2}{\omega_0} \frac{g_{p-p}}{\gamma^{B_{1g}}} \frac{g^{B_{1g}}}{\sqrt{N_F}} \quad (5.13)$$

durch alle drei Kopplungskonstanten beeinflusst. Schließlich führt die Elektron-Phonon-Kopplung auch zu einer größeren Linienbreite $\Gamma(\omega)$ des Phonons

$$\Gamma(\omega) = \Gamma^i + \left(g^{B_{1g}} \right)^2 \cdot \frac{\chi''(\omega)}{N_F}, \quad (5.14)$$

wenn Γ^i die intrinsische Linienbreite bezeichnet.

- Wechselwirkung:

Der zweite Faktor von (5.9) beschreibt die Wechselwirkung zwischen der Streuung von Licht an Phononen und an Elektronen und beinhaltet die Terme

$$\chi''_{\gamma}(\omega) = \left(\gamma^{B_{1g}} \right)^2 \chi''(\omega) \left[1 + 4\Gamma^i \Gamma(\omega) \left(\frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_a^2} \right)^2 \right] \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned}
 \text{und } \chi''_{p-p}(\omega) &= 4\Gamma^i \frac{\omega\omega_0}{(\omega^2 - \omega_a^2)^2} \left(g_{p-p} + g^{B_{1g}} \gamma^{B_{1g}} \sqrt{N_F} \right)^2 = \\
 &= 4g_{p-p}^2 \Gamma^i \frac{\omega\omega_0}{(\omega^2 - \omega_a^2)^2} (1 + \lambda/\beta)^2.
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

Die Details der Wechselwirkung hängen vom genauen Verhältnis der Kopplungskonstanten g_{p-p} [SHE 95], $\gamma^{B_{1g}}$ und $g^{B_{1g}}$ ab. Da sowohl die Elektron-Photon-Kopplung $\gamma^{B_{1g}}$ als auch die Zustandsdichte an der Fermikante N_F letztendlich nur als multiplikative Faktoren in den vollen Raman-Response (5.9) eingehen, werden beide durch einen symmetrieabhängigen Skalenfaktor

$$R^{B_{1g}} \equiv N_F \cdot (\gamma^{B_{1g}})^2 \tag{5.17}$$

ersetzt. Den Einfluß zunehmender Elektron-Phonon-Kopplung auf ein einzelnes Phonon gemäß (5.9) zeigt Abb. 5.4.

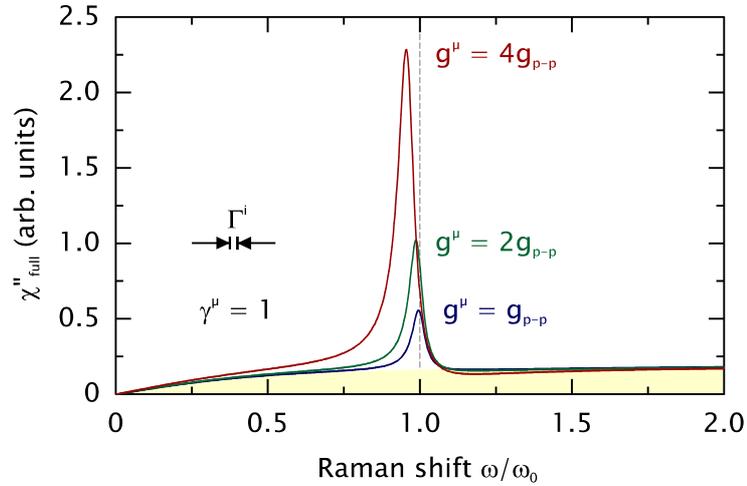


Abb. 5.4 Einfluß der Elektron-Phonon-Kopplung auf die Linienform. Gezeigt ist der volle Raman-Response $\chi''_{\text{full}}(\omega)$ gemäß Gl. (5.9) als Funktion der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten g^μ in Einheiten von g_{p-p} für $\gamma^\mu = 1$ ($\mu = B_{1g}$). Die intrinsische Linienbreite Γ^i beträgt $1/40 \omega_0$ und ist maßstabsgetreu angegeben. Der elektronische Untergrund χ'' ist schattiert dargestellt.

5.2.4 Die Dotierungsabhängigkeit des B_{1g} -Phonons

Messungen des B_{1g} -Phonons in Y-123 sind in Abb. 5.5 gezeigt. Die Photonenzählraten $\dot{N}(\omega, T)$ wurden durch den Bose-Faktor $\{1 + n(\omega, T)\}$ (\rightarrow Kapitel 3.1.3) dividiert,

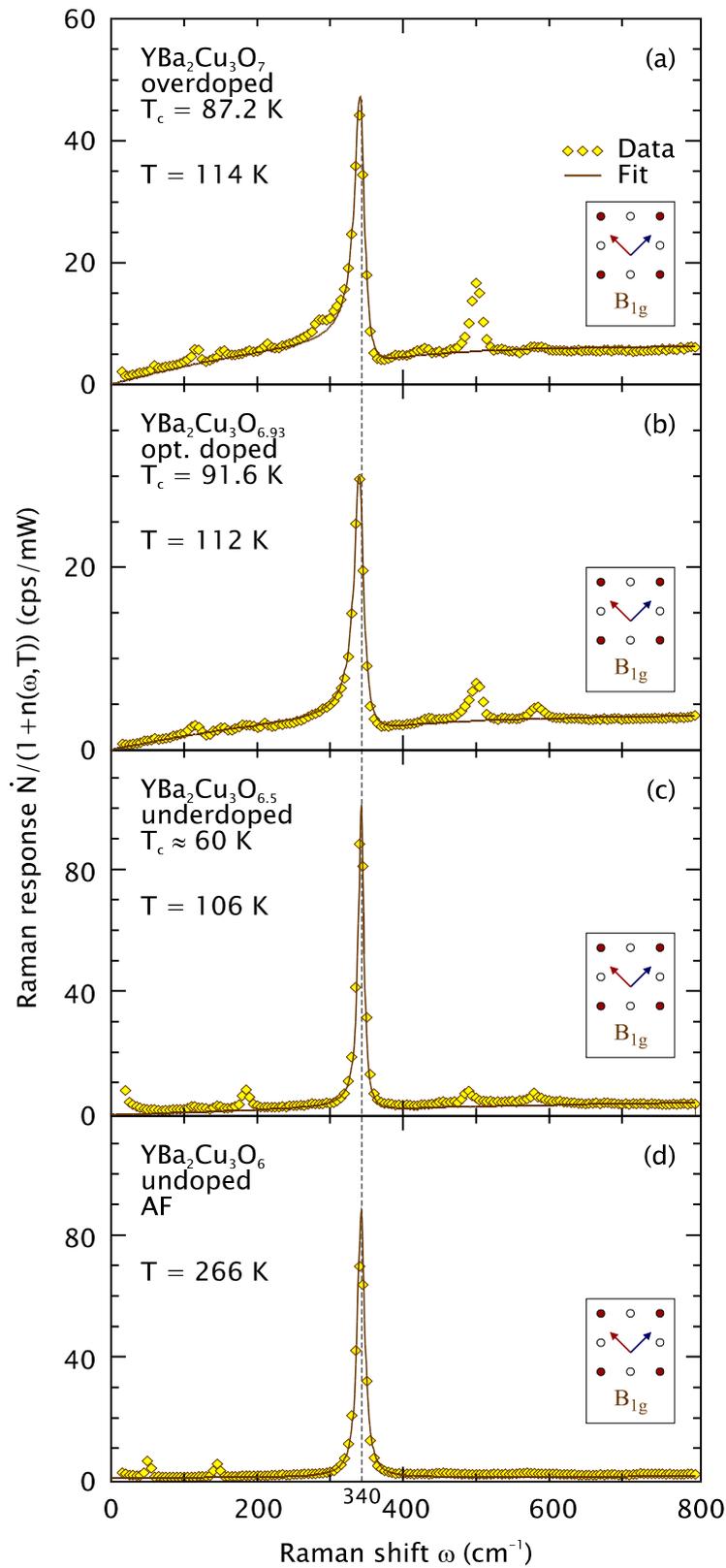


Abb. 5.5 B_{1g}-Spektren von Y-123. Zusätzlich zu den Daten (Symbole) sind Fits nach Gl. (5.9) eingezeichnet (durchgezogene Kurven).

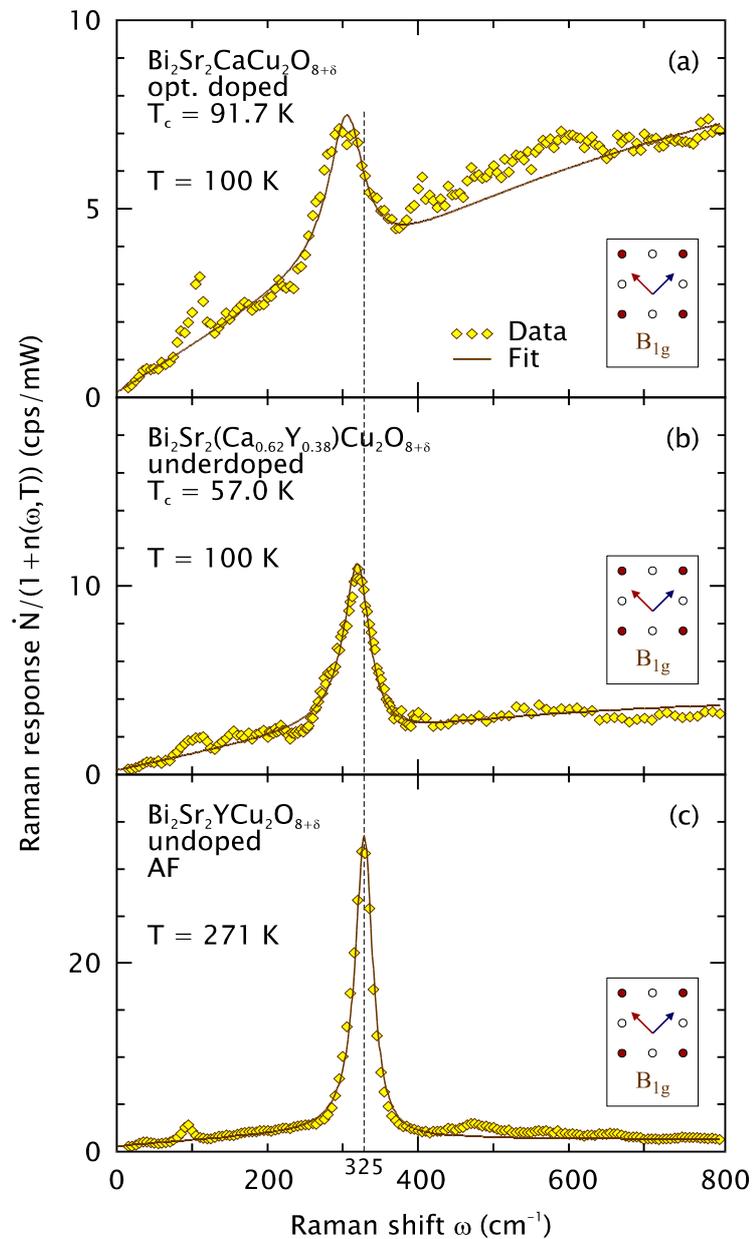


Abb. 5.6: B_{1g} -Spektren von Bi-2212. Zusätzlich zu den Daten (Symbole) sind Fits nach Gl. (5.9) eingezeichnet (durchgezogene Kurven).

um den in (5.9) angegebenen Raman-Response zu erhalten. Die Linienform des Phonons ändert sich erheblich in Abhängigkeit von der Dotierung. Während die Linie in überdotiertem Y-123 (a) stark asymmetrisch ist und ein deutliches Fano-Profil zeigt (klar erkennbar ist etwa die Antiresonanz bei 360 cm^{-1}), wird sie mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration merklich schmäler und nähert sich der Lorentz-Form an. Gleichzeitig nimmt die Peakintensität fast um einen Faktor 2 zu, während das Konti-

5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

num an Intensität verliert. Als Konsequenz vergrößert sich das Intensitätsverhältnis von Phonon zu Kontinuum um mindestens einen Faktor 20. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, daß das Kontinuum im niederenergetischen Bereich in der undotierten Probe (d) fast ganz verschwindet, was seine Interpretation als Anregungen beweglicher Ladungsträger rechtfertigt.

Dagegen ist in Bi-2212 (Abb. 5.6) im optimal dotierten Fall (a) das Phonon (305 cm^{-1}) wesentlich schwächer, obwohl das Kontinuum in etwa dieselbe Intensität aufweist wie in optimal dotiertem Y-123 (Abb. 5.5(b)). Die größere Linienbreite erklärt sich zumindest teilweise durch die Annahme inhomogener Verbreiterungsmechanismen aufgrund der schlechteren Kristallqualität (\rightarrow Kapitel 4.1.2). Wird nun bei abnehmender Dotierung Ca^{2+} durch Y^{3+} ersetzt und quasi ein Kristallfeld „eingeschaltet“, so erscheint eine neue Linie bei etwa 325 cm^{-1} , die sehr schnell an Intensität gewinnt (Abb. 5.6(b,c)). Diese Abweichung um 20 cm^{-1} muß als Zeichen dafür gewertet werden, daß die Y^{3+} -Ionen nicht homogen in Bi-2212 verteilt sind, sondern Cluster innerhalb der Ca-Ebenen bilden. Von einem ähnlichen Effekt wird auch bei der Sauerstoffdotierung von Y-123 berichtet [OSZ 90, PEK 91, ERB 96b].

Im undotierten Kristall schließlich (c) ist die integrierte Phononenintensität A (Fläche unter dem Phonon)

$$A = \int_{\text{Phonon}} d\omega \dot{N}(\omega) / (1 + n(\omega, T)) \quad (5.18)$$

annähernd genauso groß wie in undotiertem Y-123 (Tab. 5.3). Dies stellt einen weiteren, unabhängigen Beweis des vorgestellten Modells für die Elektron-Phonon-Kopplung über das Kristallfeld dar.

Tab. 5.3: Integrierte Phononenintensitäten A (Flächen unter dem Phonon) gemäß Gl. (5.18) der Messungen von Abb. 5.5 (Y-123) bzw. Abb. 5.6 (Bi-2212)

	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$				$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$		
x	0	0,50	0,93	1,00	0	0,62	1,00
p (Löcher/ CuO_2)	0	0,095	0,160	0,185	0	0,09	0,15
T_c (K)	AF	60,0	91,6	87,2	AF	57,0	91,7
A (cps/mW·cm $^{-1}$)	1220	1350	470	820	1030	400	250

5.2.5 Verbindung zum „Buckling“

Um aus den Spektren Werte zu erhalten, mit deren Hilfe das Phonon, der elektronische Untergrund und die Elektron-Phonon-Kopplung beschrieben werden können, wurde der in 5.2.3 vorgestellte Formalismus an alle sieben Spektren des vorigen Kapitels angewendet. Die Fits sind in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 eingezeichnet, und die Parameter in Tab. 5.4 zusammengefaßt.

Tab. 5.4: Parameter der in den Abb. 5.5 und Abb. 5.6 gezeigten Fits. Für jedes Spektrum sind in den unshattierten Feldern alle 7 gefitteten Werte aufgelistet. In den schattierten Zeilen befinden sich entweder vorgegebene (x , p , T_c , Abb, T), fixierte (β' , ω_c) oder aus den Fitparametern berechnete Werte (ω_0).

	YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x}				Bi ₂ Sr ₂ (Y _{1-x} Ca _x)Cu ₂ O _{8+δ}		
x	0	0,5	0,93	1,0	0	0,62	1,0
p	0	0,095	0,16	0,185	0	0,09	0,15
T_c (K)	AF	60,0	91,6	87,2	AF	57,0	91,7
Abb.	5.5(d)	5.5(c)	5.5(b)	5.5(a)	5.6(c)	5.6(b)	5.6(a)
T (K)	266	106	112	114	271	100	100
β'	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
ω_c (cm ⁻¹)	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000
R	4,0	22	20	30	2,4	10	20
α	0,55	0,55	0,95	0,75	0	0,2	0,1
τ^{*-1} (cm ⁻¹)	3000	3000	1200	900	400	1200	1600
Γ^i (cm ⁻¹)	6,0	4,0	6,5	6,0	14	20	28
ω_r (cm ⁻¹)	342,1	343,0	340,5	342,0	328,15	320,0	305,0
ω_a (cm ⁻¹)	345,5	352,5	349,3	352,5	336,2	326,0	306,1
λ	0,0006	0,0257	0,0426	0,0560	0,0021	0,0124	0,0013
ω_0 (cm ⁻¹)	342,0	347,5	348,0	352,0	328,5	322,0	305,2

Für die Anpassung wurden sieben Parameter (R , α , τ^{*-1} , Γ^i , ω_r , ω_a , λ) benutzt; fixiert wurden $\beta' = 3,3$ und $\omega_c = 12.000$ cm⁻¹. Die Temperatur T ist durch das Experiment vorgegeben. R , α und τ^{*-1} wurden so gewählt, daß das Kontinuum reproduziert wer-

5 ELEKTRON-PHONON-WECHSELWIRKUNG

den kann, wobei α den hoch- und τ^{*-1} den niederfrequenten Bereich bestimmt. Die Unsicherheit dieser Parameter ist geringer als 10%. Zusätzlich befindet sich α in dem engen Bereich (0...1), den das nFI-Modell [VIR 92] zuläßt. Anschließend setzt man die Resonanzfrequenz ω_r gleich dem Ort des Maximums der Phononenlinie, was auf Bruchteile von cm^{-1} genau geschehen kann, also wesentlich genauer als die spektrale Auflösung des Experiments. Sodann wird λ gewählt, um die lokale Asymmetrie der Linie zu beschreiben, wobei über (5.10) automatisch die „nackte“ Phononenfrequenz ω_0 festgelegt ist. Danach variiert man die intrinsische Linienbreite Γ^i , bis die gemessene Linienbreite gut reproduziert werden kann. Einen Hinweis auf die Stabilität der Vorgehensweise und die Verlässlichkeit dieser Prozedur liefert das in Y-123 fast konstante Γ^i . Die großen Unterschiede in der Umgebung der CuO_2 -Ebene schlagen sich in Bi-2212 in stark variierenden Werten nieder. Schließlich wird mit Hilfe von ω_a die Oszillatorstärke des Phonons relativ zum Kontinuum festgelegt. Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß jeder der sieben freien Parameter unabhängig voneinander festgelegt ist und daß die Genauigkeit der Fits durch die Übereinstimmung der Theorie mit dem gemessenen elektronischen Kontinuum, der Position des Phonons, seiner Intensität, Asymmetrie und Linienbreite geprüft werden kann. Deshalb ist davon auszugehen, daß jeder erhaltene Fitparameter mit einem Fehler von weniger als 10% behaftet ist.

Die aus den Fits an die Spektren von supraleitendem Y-123 (Abb. 5.5(a-c)) erhaltenen Werte für den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter (λ_{Fit}) sollen nun mittels (5.11) und (5.6) mit den aus dem Kristallfeldmodell über $g_{\mathbf{k}}^{\text{B}_{1g}}$ (5.3) erwarteten (λ_{Band}) verglichen werden. Dabei werden für die Bandfüllung n die Werte 0,800 (überdotiert), 0,850 (optimal dotiert) bzw. 0,875 (unterdotiert) angenommen (\rightarrow Kapitel 2.2.1), außerdem für die Temperatur $T = 100$ K, für die Energie des reinen Phonons $\omega_0 = 348 \text{ cm}^{-1}$, für die Masse des Sauerstoffatoms $M = 16m_p$, wobei m_p die Protonenmasse bezeichnet, und für das elektrische Feld $E = 1,2 \text{ V/\AA}$ [LI 95]. Die so aus dem Kristallfeldmodell abgeschätzten Werte für λ_{Band} liegen nahe an den aus den Fits erhaltenen Werten λ_{Fit} (Tab. 5.5). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß ϵ , t und t'/t aus dem *tight-binding*-Ansatz als vom Dotierungsgrad unabhängig angenommen wurden, ist die Übereinstimmung sehr gut.

Schließlich soll die Auslenkung Δz der Sauerstoffatome aus der Cu-Ebene in Y-123 abgeschätzt werden. Wie in 5.2.1 erläutert, verursacht das Kristallfeld eine Welligkeit der Ebene in Y-123, die dem A_{1g} -Muster entspricht (vgl. Abb. 5.2). Da E auf dem Kupfer- und dem Sauerstoffplatz verschieden ist und nicht alle Gitterkräfte bekannt sind, erweist sich eine exakte physikalische Behandlung des Problems als schwierig.

Tab. 5.5: Vergleich der Kopplungsparameter aus Kristallfeldmodell (λ_{Band}) und Fit (λ_{Fit}) für die supraleitenden Y-123-Kristalle

	T_c (K)	n	λ_{Band}	λ_{Fit}
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	87,2	0,800	0,0482	0,0560
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,93}	91,6	0,850	0,0382	0,0426
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,5}	60,0	0,875	0,0321	0,0257

Für eine Abschätzung der Buckling-Amplitude Δz genügt jedoch ein vereinfachtes Modell [JOR 87], in dem angenommen wird, daß die Cu-Atome fest ans Gitter gebunden sind und sich die O-Atome in einem harmonischen Potential bewegen können, das durch die Frequenz $\hbar\omega_A = 435 \text{ cm}^{-1}$ des A_{1g}-Phonons charakterisiert wird. Die am Ort Δz wirkende Rückstellkraft ist entgegengesetzt gleich zur Kraft des elektrischen Feldes auf ein O(2)- oder O(3)-Ion, das in YBa₂Cu₃O₇ die Ladung $q = -1,75e$ trägt. So muß

$$qE = M\omega_A^2 \Delta z \quad (5.19)$$

gelten, woraus $\Delta z = 0,20 \text{ \AA}$ folgt, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Methoden (Tab. 5.6).

Tab. 5.6: Vergleich der abgeschätzten Buckling-Amplituden mit Literaturwerten

Methode	Raman	Röntgen [JOR 87]	EXAFS [KAL 97]
Δz (Å)	0,20	0,24	0,28

Für Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} ist die aus den Fits bestimmte Elektron-Phonon-Kopplung mit $\lambda = 0,00131$ um mehr als eine Größenordnung geringer als für jeden der untersuchten supraleitenden Y-123-Kristalle ($\geq 0,0257$). Dies entspricht der Erwartung, da das Kristallfeld aufgrund der Sr²⁺/Ca²⁺-Umgebung der CuO₂-Ebene (Bi-2212) gegenüber der Ba²⁺/Y³⁺-Asymmetrie (Y-123) wesentlich kleiner sein muß. Ein Blick auf die für den Bi₂Sr₂(Ca_{0,62}Y_{0,38})Cu₂O_{8+δ}-Kristall erzielten Ergebnisse belegt diesen Zusammenhang. Dort sind 38% Ca²⁺ durch Y³⁺ ersetzt, so daß ein Kristallfeld „eingeschaltet“ wurde.

Dieses sorgt für eine um eine Größenordnung höhere Elektron-Phonon-Kopplung (0,0124).

5.2.6 Einfluß auf die Supraleitung und Zusammenfassung

Das Studium von Y-123 hat gezeigt, daß die Brechung der lokalen Spiegelsymmetrie an der Kupferoxidebene aufgrund der Positionen und Ladungen der benachbarten Ionen (Y^{3+} und Ba^{2+}) ein elektrisches Feld E erzeugt, welches stark genug ist, um einerseits die beobachtete Welligkeit der CuO_2 -Ebene zu bewirken („Buckling“) und andererseits die Fano-artige Linienform des B_{1g} -Phonons zu erklären. Um diese Idee zu beweisen, wurden Bi-2212-Kristalle studiert, in denen teilweise Ca^{2+} durch Y^{3+} ersetzt ist. Während reines $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ nur eine sehr schwache Elektron-Phonon-Kopplung zeigt, wird diese Wechselwirkung um eine Größenordnung erhöht und in ihrer Stärke vergleichbar mit der in Y-123, wenn durch Dotierung mit Y^{3+} die lokale Spiegelsymmetrie wie in $Bi_2Sr_2(Ca_{0.62}Y_{0.38})Cu_2O_{8+\delta}$ gebrochen wird. Weil nun trotz zunehmender Kopplungsstärke die Sprungtemperatur von 91,7 K auf 57,0 K abnimmt (Abb. 5.7), kann das O(2)–O(3)- B_{1g} -Phonon keine wichtige Rolle für das Zustandekommen der Supraleitung in diesen Materialien spielen - in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen anderer Autoren [SAV 96].

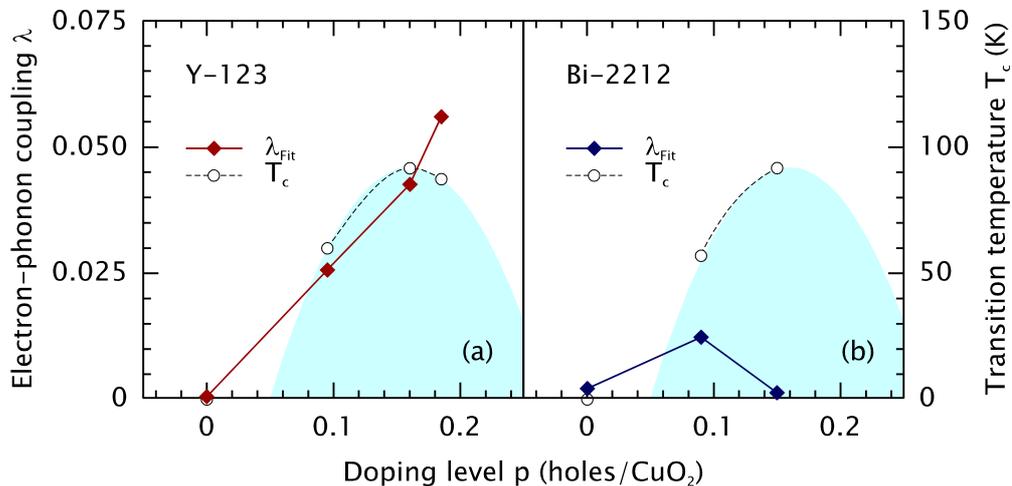


Abb. 5.7: Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ als Funktion des Dotierungsgrades p . Der supraleitende Bereich des Phasendiagramms ist schattiert angedeutet. Eine Korrelation mit der Sprungtemperatur T_c ist nicht zu erkennen.

6 MAGNENEN UND ANTIFERROMAGNETISMUS

Nach dem Studium der Phononen werden in diesem Kapitel magnetische Anregungen und deren Wechselspiel mit dem Ladungsträgersystem untersucht. Dazu werden zunächst die theoretischen Grundlagen für Raman-Streuung in Antiferromagneten vorgestellt. Anschließend wird anhand der gemessenen Spektren geprüft, inwieweit antiferromagnetische Korrelationen in verschiedenen dotierten Kupraten nachgewiesen werden können, und die zugehörige Energieskala bestimmt.

6.1 Raman–Streuung an magnetischen Anregungen

Die Cu^{2+} -Spins in den Kupferoxidebenen undotierter Kuprat-Supraleiter stellen ein antiferromagnetisch geordnetes Spinsystem dar, in dem magnetische Elementaranregungen auftreten (\rightarrow Kapitel 2.2.3). Diese Magnonen können im Raman-Experiment nachgewiesen werden [FLE 68, LYO 88a].

6.1.1 Streumechanismus

Für die Raman-Streuung an magnetischen Anregungen muß das Licht an das Spinsystem des Festkörpers koppeln. Naheliegender wäre eine direkte magnetische Dipolwechselwirkung zwischen den Spins \mathbf{S}_i an den Orten \mathbf{r}_i und dem magnetischen Anteil $\mathbf{H}(\mathbf{r}_i)$ der Lichtwelle über den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{MD}} = -\mu_0 \sum_i \mathbf{H}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{S}_i . \quad (6.1)$$

Jedoch liegt der störungstheoretisch berechnete Wirkungsquerschnitt einige Größenordnungen niedriger als der experimentell beobachtete. Darüber hinaus können die im Experiment gefundenen Polarisationsauswahlregeln nicht erklärt werden.

Ein effizienterer Streumechanismus ergibt sich, wenn die Wechselwirkung (ähnlich wie bei der Streuung an Phononen) vom elektronischen System vermittelt wird. Die-

6 MAGNENEN UND ANTIFERROMAGNETISMUS

ses koppelt einerseits über elektrische Dipol-Kopplung ans Strahlungsfeld und andererseits über Spin-Bahn-Kopplung ans Spinsystem, wobei Drehimpuls- und Spinzustände gleichermaßen berücksichtigt werden müssen. Die Ordnung des Streuprozesses ist durch die Anzahl der beteiligten Magnonen bestimmt.

Wird genau ein Magnon erzeugt oder vernichtet, so spricht man von Streuung erster Ordnung (Abb. 6.1). Wegen des geringen Impulsübertrags der Photonen können dabei nur Spinwellen nahe der Brillouinzonenmitte angeregt werden. Jedoch besitzen diese für kleine Anisotropiefelder \mathbf{H}_A , wie sie in Kupraten vorliegen (\rightarrow 2.2.3), einerseits einen zu kleinen Wirkungsquerschnitt und andererseits nach ihrer Dispersionsbeziehung (\rightarrow 2.2.3) eine viel zu geringe Energie, um die im Experiment beobachteten, intensiven Strukturen bei großen Energieüberträgen erklären zu können [FLE 68].

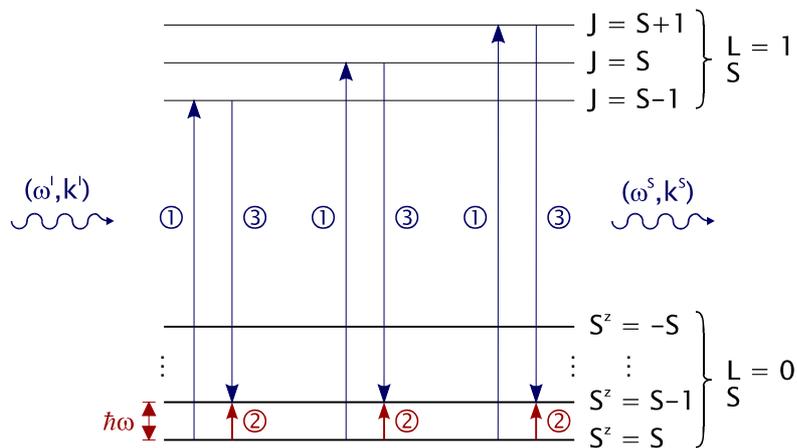


Abb. 6.1: Magnonenstreuung 1. Ordnung. Für $L = 0$ ist aufgrund des Austauschfeldes \mathbf{H}_E (vgl. Gl. (2.6)) die Spinentartung aufgehoben. Für $L = 1$ wird nur die Aufhebung der Entartung bezüglich des Gesamtdrehimpulses J berücksichtigt. Gezeigt sind die möglichen Dipolübergänge, die zur Erzeugung eines Magnons der Energie $\hbar\omega$ führen (Stokes-Prozesse). Die Numerierung der Einzelprozesse (①,②,③) gleicht der in Kapitel 3 eingeführten Notation.

6.1.2 Zwei-Magnonen-Streuung

Durch den geringen Impulsübertrag $\mathbf{q} \rightarrow 0$ der Photonen wird die Wechselwirkung mit einzelnen Magnonen auf die Brillouinzonenmitte eingeschränkt. Dies kann umgangen werden, wenn man Streuung höherer Ordnung berücksichtigt. So können bei der gleichzeitigen Anregung oder Vernichtung eines Magnonenpaares (Streuung 2. Ordnung) selbst im Grenzfall $\mathbf{q} = 0$ magnetische Anregungen mit beliebig großen Wellen-

vektoren \mathbf{k} und \mathbf{k}' an der Wechselwirkung beteiligt sein. Die zugehörigen Erhaltungssätze lauten (vgl. auch Gl. (3.1))

$$\begin{aligned}\omega^I - \omega^S &= \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{k}'} = \omega \\ \mathbf{k}^I - \mathbf{k}^S &= \mathbf{k} + \mathbf{k}' = \mathbf{q} = 0.\end{aligned}\quad (6.2)$$

Wegen $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ und der Symmetrie $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{-\mathbf{k}}$ der Magnondispersion (\rightarrow 2.2.3) folgt für die Energie $\hbar\omega$ der Anregung

$$\hbar\omega = 2\hbar\omega_{\mathbf{k}}. \quad (6.3)$$

In Tab. 6.1 sind die möglichen Endzustände für $\mathbf{q} = 0$ zusammengestellt. Dabei stellen $|2,+\rangle$ und $|-2,+\rangle$ die Zustände nach Streuung 2. Ordnung mit elektrischer Dipol-Kopplung analog Abb. 6.1 dar, wobei sich die Spinquantenzahl des Endniveaus gegenüber dem Ausgangsniveau um 2 geändert hätte. Allerdings ist der Wirkungsquerschnitt für diese Prozesse um einige Größenordnungen geringer als bei Streuung 1. Ordnung.

Tab. 6.1: Endzustände nach 2-Magnonen-Streuung. ΔS^z bezeichnet die Spinänderung.

$ \Delta S^z, P\rangle$		ΔS^z	Parität P
$ 2,+\rangle$	$ \uparrow \mathbf{k}, \uparrow -\mathbf{k}\rangle$	2	+
$ 0,+\rangle$	$ \uparrow \mathbf{k}, \downarrow -\mathbf{k}\rangle + \downarrow \mathbf{k}, \uparrow -\mathbf{k}\rangle$	0	+
$ 0,-\rangle$	$ \uparrow \mathbf{k}, \downarrow -\mathbf{k}\rangle - \downarrow \mathbf{k}, \uparrow -\mathbf{k}\rangle$	0	-
$ -2,+\rangle$	$ \downarrow \mathbf{k}, \downarrow -\mathbf{k}\rangle$	-2	+

Jedoch gibt es im Antiferromagneten aufgrund der beiden Untergitter mit entgegengesetzter Spinorientierung zwei weitere Streuzustände $|0,+\rangle$ und $|0,-\rangle$ ¹, bei denen ein Magnon pro Untergitter erzeugt oder vernichtet wird und deren Wirkungsquerschnitte deshalb dem für Streuung 1. Ordnung vergleichbar sind. Die Wechselwirkung zwischen beiden Magnonen wird durch eine reale oder virtuelle Austauschwechselwirkung vermittelt [FLE 68] (Abb. 6.2).

¹ $|0,-\rangle$ ist aufgrund seiner negativen Parität nicht Raman-aktiv.

6 MAGNONEN UND ANTIFERROMAGNETISMUS

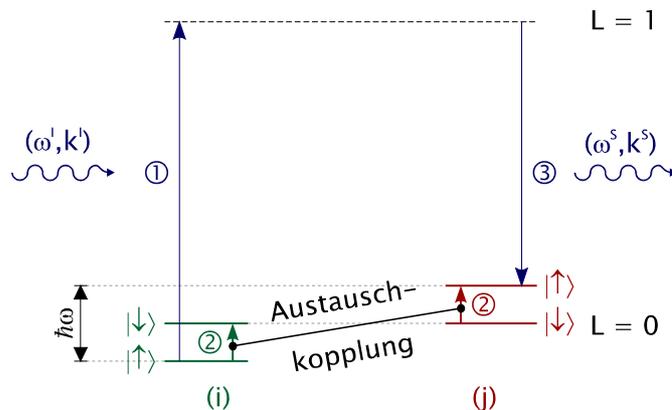


Abb. 6.2: Magnonenstreuung 2. Ordnung mit Austauschwechselwirkung. Dargestellt ist ein Stokes-Prozeß, in dem pro Untergitter (i) und (j) ein Magnon erzeugt wird.

Die Zwei-Magnonen-Anregung besitzt im Rahmen der tetragonalen Punktgruppe D_{4h} keine reine Symmetrie. Sie ist für A_{1g} und B_{1g} erlaubt, wobei aus geometrischen Gründen der größte Beitrag zur Streulichtintensität im B_{1g} -Kanal erwartet wird [LYO 88a, LYO 88b]. In B_{2g} -Symmetrie ist die Anregung verboten.

6.1.3 Resonante Raman-Streuung in Antiferromagneten

Im Ortsraum kann man sich die Zwei-Magnonen-Anregung so vorstellen, daß zwei benachbarte, entgegengesetzt orientierte Cu^{2+} -Spins simultan umklappen, wobei der Gesamtspin des Systems erhalten bleibt. Die Zustandsdichte der Magnonen ist am Rand der magnetischen Brillouinzone aufgrund der verschwindenden Dispersion (\rightarrow Abb. 2.6) stark überhöht, so daß im Raman-Experiment hauptsächlich magnetische Anregungen am Zonenrand beobachtet werden. Nach dem unter Kapitel 2.2.3 besprochenen einfachen Modell müßte für das Umklappen zweier benachbarter Cu^{2+} -Spins eine Energie von $3J$ aufgebracht werden. Eine detailliertere Behandlung [SIN 89, MOR 97] liefert für die Position $\hbar\omega_{2M}$ des Zwei-Magnonen-Peaks

$$\hbar\omega_{2M} = 2,8 J. \quad (6.4)$$

Unter Berücksichtigung der etwa aus NMR-Messungen [IMA 93] oder der inelastischen Neutronenstreuung [HAY 91] bekannten Werte für J steht Gl. (6.4) in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen an undotierten Kupraten [LYO 88b, BLU 94, MAY 94, RÜB 97].

Das simultane Umklappen zweier entgegengesetzt gerichteter Spins auf benachbarten Cu-Plätzen ist auf den Einfluß einer vom Sauerstoff vermittelten Superaustauschwechselwirkung zurückzuführen. Der zugehörige Streumechanismus ist in Abb. 6.3 illustriert und läuft in drei Schritten ab (die Nomenklatur folgt der Darstellung in 3.1.1 und Abb. 6.2).

- ① Das einfallende Photon (ω^I, \mathbf{k}^I) wird absorbiert und bewegt ein Elektron vom 3d-Orbital des Kupferatoms zum 2p-Orbital des Sauerstoffatoms, verursacht also einen Ladungs- und Spintransfer. Dabei muß die Energie $2\Delta_{CT}$ des charge-transfer gap aufgebracht werden, die der in Gl. (2.1) eingeführten Energie ϵ im Dreiband-Modell entspricht. Die Wahrscheinlichkeit für den Prozeß ist durch die Hoppingamplitude t gegeben.
- ② Durch eine Austauschwechselwirkung vom Kondo-Typ werden Paare von Spinfluktuationen erzeugt. Dies führt zu einem Umklappen der beiden Spins und hat einen Energieübertrag von $\hbar\omega$ an das Spinsystem zur Folge.
- ③ Der Ladungsträger kehrt ins 3d-Orbital von Cu zurück, wobei ein gestreutes Photon mit (ω^S, \mathbf{k}^S) emittiert wird.

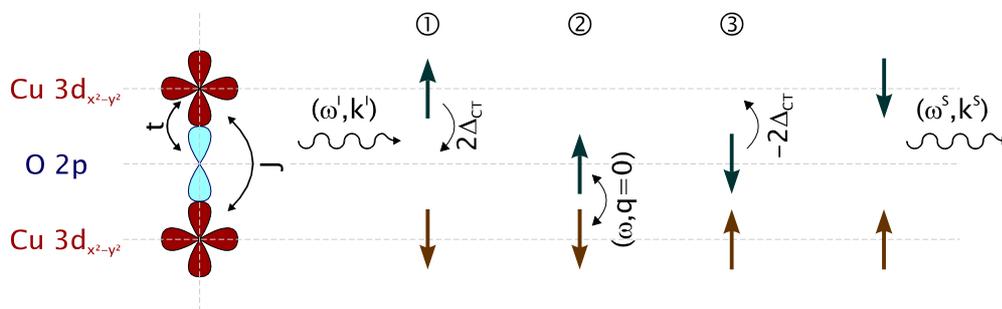


Abb. 6.3: Zwei-Magnonen-Streuung im Ortsraum. Die Nomenklatur entspricht der Darstellung in Abb. 6.2. Die Wechselwirkung zwischen den beiden benachbarten Cu^{2+} -Spins wird per Superaustausch über die Sauerstoffplätze vermittelt. Für Einzelheiten siehe Text.

Die Wahrscheinlichkeit für den unter ① beschriebenen Prozeß des Ladungstransfers hängt empfindlich davon ab, in welchem Verhältnis die Energie $\hbar\omega^I$ des einfallenden Photons zur Energie $2\Delta_{CT} \approx 1,7 \text{ eV}$ [LIU 93] des charge-transfer gap steht. Da beide dieselbe Größenordnung aufweisen, liegt der Fall resonanter Raman-Streuung vor. Deswegen darf die Photon-Magnon-Wechselwirkung nicht mehr wie im vorherigen Abschnitt als frequenzunabhängig angenommen werden. Numerische Rechnungen

[MOR 97] lassen eine deutliche Abhängigkeit der Stärke des Zwei-Magnonen-Peaks von der Wellenlänge des einfallenden Lichts erwarten, wobei maximale Intensität für

$$\hbar\omega^1 = 2\Delta_{\text{CT}} + 8J \quad (6.5)$$

vorhergesagt wird¹ (→ Kapitel 6.2.4). Außerdem erhält man in der Nähe dieser Resonanzfrequenz eine asymmetrische Linienform des Zwei-Magnonen-Peaks, weil neben seinem Maximum bei $\hbar\omega_{2M} = 2,8 J$ (vgl. (6.4)) eine sog. „Tripel-Resonanz“ bei größeren Frequenzverschiebungen ($\approx 4J$) auftreten sollte (→ Kapitel 6.2.3) [MOR 97, PRE 96].

6.2 Der Zwei-Magnonen-Peak

In den undotierten, antiferromagnetischen Muttersubstanzen verschiedener Kuprate wird bei Frequenzen um $\omega = 2500 \dots 3000 \text{ cm}^{-1}$ eine Zwei-Magnonen-Anregung nachgewiesen [LYO 88b, SUG 88, SUG 89, SUG 90, BLU 94, MAY 94, RÜB 97], die bei höherem Dotierungsgrad verschwinden sollte. Um diese Effekte zu studieren, wurden an den vorliegenden Kristallen Raman-Messungen bei großen Frequenzverschiebungen durchgeführt. In den Spektren der antiferromagnetischen Kristalle konnte ein Peak bei etwa 3000 cm^{-1} beobachtet werden, der erwartungsgemäß in B_{1g} -Symmetrie wesentlich stärker ausgeprägt ist als in A_{1g} -Symmetrie und der in B_{2g} -Symmetrie fehlt.² In den letzten Jahren richtete sich das Hauptaugenmerk der theoretischen Arbeiten zur Zwei-Magnonen-Streuung auf die Behandlung der B_{1g} -Symmetrie, wo der größte Streubeitrag gemessen wird. Aus diesen Gründen wird sich die folgende Auswertung und Diskussion auf die Ergebnisse im B_{1g} -Kanal beschränken.

6.2.1 Dotierungsabhängigkeit

Bei tiefen Temperaturen zeigen die B_{1g} -Spektren für alle Dotierungsgrade einen Zwei-Magnonen-Peak, der im Vergleich von B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie besonders klar zu identifizieren ist (Abb. 6.4). Am ausgeprägtesten ist diese Anregung naturgemäß in den undotierten, antiferromagnetischen Substanzen (g,h), wo ihre Peakintensität fast die des starken O(2)-O(3)-Phonons erreicht (→ Kapitel 5.2.4) und ihre Position bei

¹ Unter Zugrundelegung des realistischeren 3-Band-Hamilton-Operators aus Gl. (2.1) findet man ein Maximum des Magnonenwirkungsquerschnitts bei etwa 450 nm ($\approx 22.000 \text{ cm}^{-1}$) [MAY 96].

² Zusätzlich findet man im A_{1g} -Kanal eine vergleichsweise scharfe Struktur bei etwa 1350 cm^{-1} , deren Ursprung noch nicht eindeutig geklärt ist und die in Anhang A.3 behandelt wird.

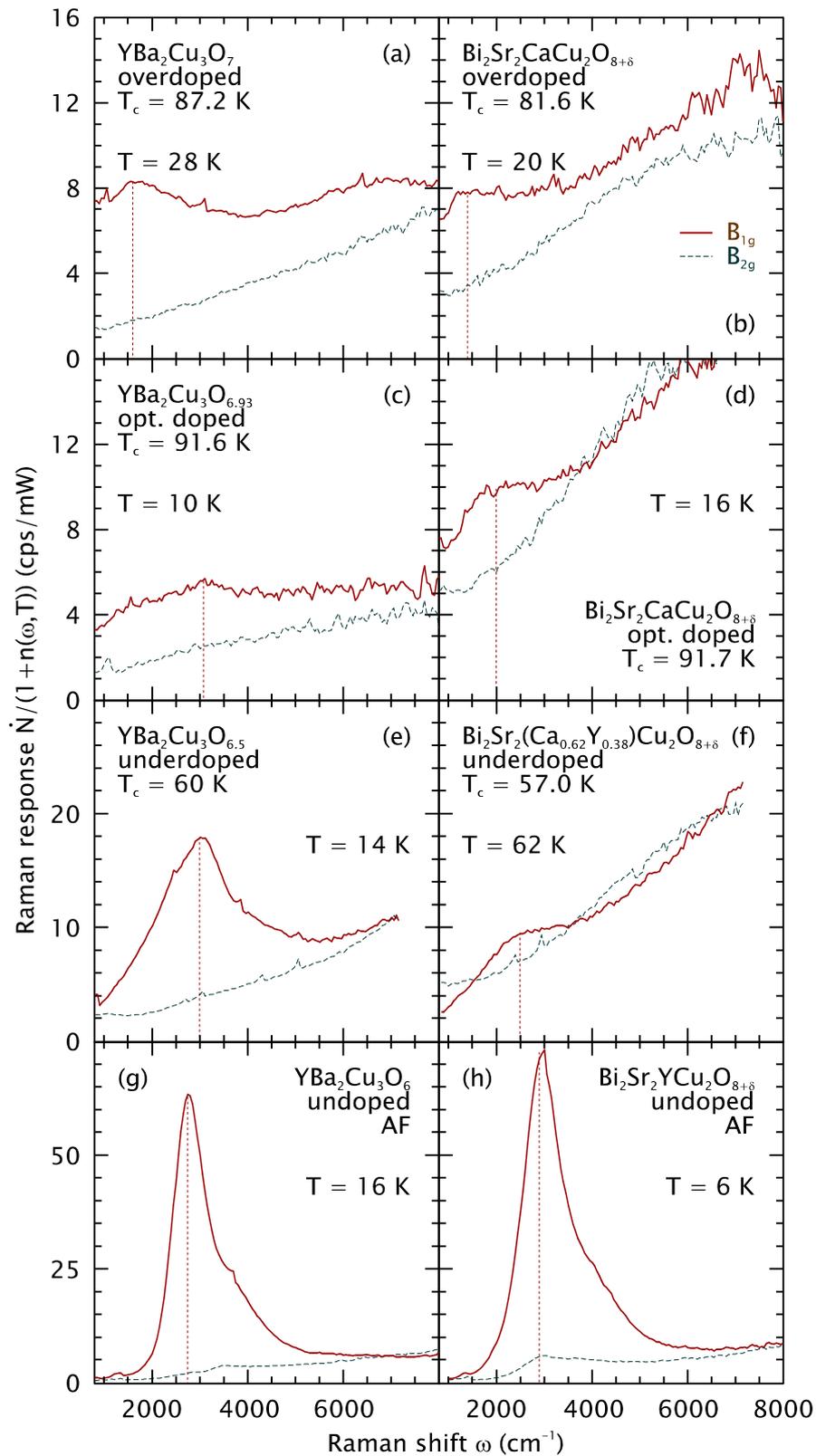


Abb. 6.4: Spektren bei großen Frequenzverschiebungen und tiefen Temperaturen. Der Vergleich von B_{1g}- (durchgezogene Linien) und B_{2g}-Symmetrie (gestrichelt) erlaubt selbst bei hohen Dotierungsgraden die Identifikation des Zwei-Magnonen-Peaks.

etwa 2.800 cm^{-1} liegt. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Intensität deutlich ab. Gleichzeitig verschiebt sich die Struktur in Bi-2212 kontinuierlich zu kleineren Frequenzen, während in Y-123 die Peakfrequenz zunächst nahezu konstant bleibt und erst jenseits optimaler Dotierung einen Abfall aufweist.¹ Die Abnahme der Intensität und die Verschiebung der Peakposition sind auf einen „Dämpfungseffekt“ zurückzuführen, weil die auf die Sauerstoffplätze zusätzlich eingebrachten Ladungsträger mit ihrem Spin $\frac{1}{2}$ in eine Kondo-artige Wechselwirkung mit den benachbarten Cu^{2+} -Spins treten. So werden letztere teilweise abgeschirmt, wodurch die antiferromagnetische Korrelationslänge ξ_{AF} abnimmt [PRE 96]. Die magnetische Austauschwechselwirkung J zwischen benachbarten Cu^{2+} -Spins wird dabei in ihrem Wert nicht beeinflusst.

Vergleicht man die in Abb. 6.4 gezeigten B_{1g} - und B_{2g} -Spektren jeweils paarweise miteinander und läßt dabei den nur im B_{1g} -Kanal auftretenden Zwei-Magnonen-Peak unberücksichtigt, so stellt man fest, daß der gemessene Untergrund in beiden Symmetrien mit der Frequenzverschiebung ansteigt. Sein Verlauf ist in den B_{1g} - und B_{2g} -Spektren ähnlich und legt den Schluß nahe, daß dieser Untergrund von Anregungen herrührt, die zu beiden Streukanälen in gleicher Weise beitragen und deswegen A_{2g} -Symmetrie besitzen müssen (\rightarrow Tab. 4.7). Tatsächlich wird für undotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ von einem Peak bei 12.500 cm^{-1} im A_{2g} -Kanal berichtet [SAL 95], womit sich das von der Meßsymmetrie unabhängige Ansteigen der Spektren in Abb. 6.4 erklären ließe. Möglicherweise handelt es sich um chirale Spinanregungen [SUL 91, KÜB 93], da elektronische oder phononische A_{2g} -Prozesse wegen der Symmetrie des tetragonalen Gitters nicht an das Lichtfeld koppeln können [EIN 96a] und deswegen im Raman-Spektrum unsichtbar sind.

6.2.2 Temperaturabhängigkeit

Für die undotierten Substanzen zeigt Abb. 6.5 einen Vergleich zwischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Während die Position des Zwei-Magnonen-Peaks bei steigender Temperatur nahezu unverändert bleibt, nimmt seine Intensität deutlich ab. Dies deutet auf eine Zunahme der Magnon-Phonon-Wechselwirkung hin, wodurch die Magnonen-Lebensdauer verringert wird [WEB 89, KNO 90]. Für hohe Dotierungen können in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [RÜB 97] in

¹ Mögliche Erklärungen sind Effekte an der Oberfläche der Proben, die ein zusätzliches, dotierungsunabhängiges Signal erzeugen, oder mechanische Spannungen in den Kristallen, die die Peakfrequenzen teilweise nach oben treiben.

B_{1g} -Symmetrie bei $T \approx 300$ K keine Anzeichen eines Zwei-Magnonen-Peaks mehr beobachtet werden.

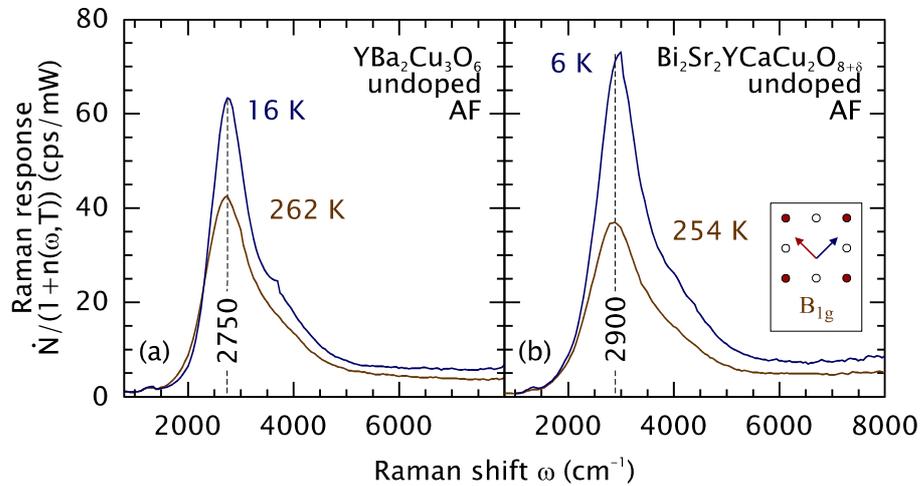


Abb. 6.5: Temperaturabhängigkeit des Zwei-Magnonen-Peaks

6.2.3 Linienform und magnetische Austauschenergie

Die Form der Zwei-Magnonen-Linie ist asymmetrisch, was am besten in den Spektren der undotierten Kristalle bei tiefen Temperaturen zu sehen ist (Abb. 6.6).

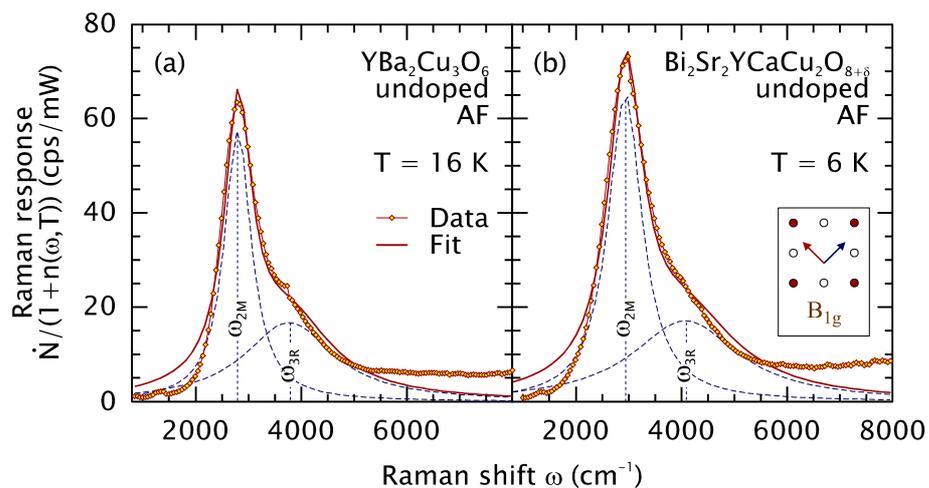


Abb. 6.6: Asymmetrie der Zwei-Magnonen-Linie. Die bei 16 K (a) bzw. 6 K (b) ermittelten Daten (Symbole) wurden mit Hilfe zweier Lorentz-Kurven (gestrichelt) angefitet. Deren Maxima ω_{2M} und ω_{3R} liegen bei 2.773 cm^{-1} und 3.739 cm^{-1} (a) bzw. 2.954 cm^{-1} und 4.093 cm^{-1} (b). Im Bereich des Zwei-Magnonen-Peaks stimmen die Fits (durchgezogene Kurven) gut mit den Meßdaten überein.

6 MAGNONEN UND ANTIFERROMAGNETISMUS

Neben dem Maximum bei $\hbar\omega_{2M} = 2,8 J$ erkennt man eine „Schulter“ bei größeren Frequenzverschiebungen, die nach theoretischen Überlegungen [MOR 97] vom Beitrag einer „Tripel-Resonanz“ bei etwa $\hbar\omega_{3R} \approx 4 J$ herrühren sollte. Um die Position $\hbar\omega_{3R}$ dieser Schulter zu bestimmen, wurden die Spektren mit Hilfe zweier Lorentz-Kurven gefittet (gestrichelt in Abb. 6.6). Fixiert man das Maximum der ersten Lorentz-Kurve gemäß Gl. (6.4) bei $\hbar\omega_{2M} = 2,8 J$, so kann das Maximum $\hbar\omega_{3R}$ der zweiten Kurve in Einheiten von J ausgedrückt werden (Tab. 6.2). Für die Position $\hbar\omega_{3R}$ der Tripel-Resonanz erhält man $3,78 J$ für Y-123 und $3,88 J$ für Bi-2212, in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen [MOR 97]. Die magnetischen Austauschenergien J betragen 990 cm^{-1} (124 meV) für Y-123 bzw. 1.055 cm^{-1} (132 meV) für Bi-2212 und stehen in ausgezeichnete Übereinstimmung mit Ergebnissen, die in antiferromagnetischem La_2CuO_4 mittels NMR (138 meV [IMA 93]) oder der inelastischen Neutronenstreuung (132 meV [HAY 91]) gewonnen worden sind.

Tab. 6.2: Position von Zwei-Magnonen-Peak $\hbar\omega_{2M}$ und Tripel-Resonanz $\hbar\omega_{3R}$ in undotiertem Y-123 und Bi-2212, sowie daraus berechnete Werte für die magnetische Austauschenergie J

	$\hbar\omega_{2M}$	J	$\hbar\omega_{3R}$	
Y-123	2.773 cm^{-1}	990 cm^{-1}	3.739 cm^{-1}	$3,78 J$
Bi-2212	2.954 cm^{-1}	1.055 cm^{-1}	4.093 cm^{-1}	$3,88 J$

6.2.4 Resonanzeffekte

Beobachtet man den Zwei-Magnonen-Peak bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, so erwartet man nach den Überlegungen von Abschnitt 6.1.3 deutliche Resonanzeffekte [MAY 96], welche in Messungen an den vorliegenden undotierten Kupraten bestätigt werden können (Abb. 6.7): Sowohl in Y-123 als auch in Bi-2212 nimmt die Streulichtintensität mit der Anregungswellenlänge ab. Dabei bleibt der spektrale Verlauf jedoch gleich, so daß die bei 528 nm (2,35 eV) bzw. 514 nm (2,41 eV) aufgenommenen Spektren durch Multiplikation mit einem Faktor 1,38 bzw. 1,73 auf die 458 nm-Spektren (2,71 eV) skaliert werden können. Dies deutet darauf hin, daß im betrachteten Frequenzbereich kein nicht-resonanter Beitrag gemessen wird und somit die gesamte Raman-Intensität von Streuung an Spinfluktuationen herrühren

sollte. Außerdem beweist das Ergebnis, daß Spektrometer und CCD-Kamera korrekt kalibriert wurden (\rightarrow Kapitel 4.2.4); immerhin liegen die Anregungswellenlängen fast 3.000 cm^{-1} auseinander (Abb. 6.7).

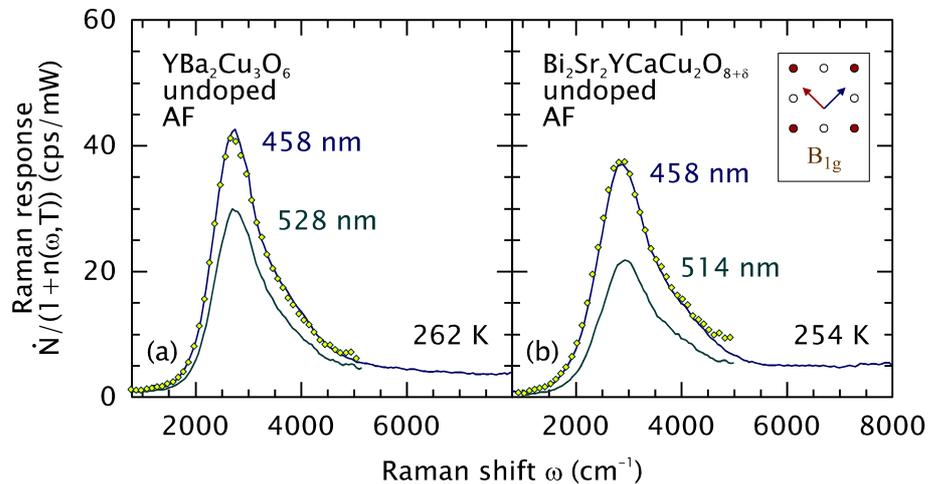


Abb. 6.7: Resonanzeigenschaft des Zwei-Magnonen-Peaks. Bei größeren Anregungswellenlängen (528 nm bzw. 514 nm gegenüber 458 nm) nimmt die Intensität des Peaks deutlich ab. Jedoch können die Spektren durch Multiplikation mit 1,38 (Y-123) bzw. 1,73 (Bi-2212) aufeinander skaliert werden (Symbole).

Detaillierte Untersuchungen im Bereich von 400...700 nm (3,0...1,8 eV) liefern eine maximale Intensität der Zwei-Magnonen-Anregung in unterdotiertem Y-123 bei 458 nm (2,71 eV) [MAY 96, PRE 96]. In der Annahme, daß das charge-transfer gap in diesen Materialien $2\Delta_{\text{CT}} \approx 1,7\text{ eV}$ [LIU 93] beträgt, kann daraus gemäß (6.5) ebenfalls die magnetische Austauschenergie J abgeschätzt werden. Man erhält $J = 126\text{ meV}$ (1.010 cm^{-1}). Dieses aus der Untersuchung des Resonanzverhaltens erhaltene Resultat stimmt exzellent mit den unter 6.2.3 erhaltenen und in Tab. 6.2 zusammengefaßten Werten überein, die aus der Analyse der Peakposition hervorgegangen sind.

6.3 Zusammenfassung

Um magnetische Anregungen nachzuweisen, wurden von allen untersuchten Proben Raman-Spektren bei großen Frequenzverschiebungen aufgenommen. Messungen bei tiefen Temperaturen in undotiertem Y-123 und Bi-2212 zeigen den bekannten Zwei-Magnonen-Peak im B_{1g} -Kanal, der erstmals auch in überdotierten Kristallen klar beobachtet wird und auf magnetische Korrelationen im gesamten Phasendiagramm hin-

6 MAGNONEN UND ANTIFERROMAGNETISMUS

weist. Seine Peakhöhe ist abhängig von der Laserwellenlänge und zeigt ein deutliches Resonanzverhalten. Die spektrale Form jedoch ist bei verschiedenen Anregungswellenlängen gleich, was nicht-resonante Beiträge zur Streulichtintensität ausschließt. Somit rührt die gesamte Raman-Intensität von Streuung an Spinfluktuationen her. Sowohl aus den Peakpositionen im B_{1g} -Kanal als auch aus dem beobachteten Resonanzverhalten wurde die magnetische Austauschenergie J bestimmt. Sie beträgt übereinstimmend etwa $1.000 \text{ cm}^{-1} \approx 125 \text{ meV}$ für beide Materialklassen und ist unabhängig vom Dotierungsgrad.

7 LADUNGSTRÄGERRELAXATION UND PSEUDOGAP

Das vorliegende Kapitel befaßt sich mit dem Raman-Kontinuum von Kuprat-Supraleitern im Normalzustand. Für die Analyse der Daten wird das Konzept eines verallgemeinerten Drude-Response herangezogen, das in der Infrarot-Spektroskopie als Standardmethode eingesetzt wird. Besonderes Augenmerk liegt auf dem Studium der symmetrieabhängigen Ladungsträgerrelaxation und dem Auftreten des Pseudogap-Phänomens.

7.1 Raman-Kontinuum und Ladungsträgerrelaxation

Die Raman-Spektren von Kuprat-Supraleitern zeigen in allen Symmetrien ein breites, strukturloses Kontinuum, dem symmetrieabhängig mehrere Phononen überlagert sind. Der vorliegende Abschnitt diskutiert dieses Kontinuum im B_{1g} - und B_{2g} -Kanal für verschieden dotiertes Bi-2212 im Frequenzbereich bis 1000 cm^{-1} und vergleicht die Ergebnisse mit bereits veröffentlichten Daten von Y-123 [NEM 98a, OPE 00b].

7.1.1 Spektren in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie

Im Normalzustand wurden bei verschiedenen Temperaturen Raman-Spektren aufgenommen, die gemessene Photonenzählrate $\dot{N}(\omega)$ durch den Bose-Faktor $\{1+n(\omega,T)\}$ dividiert (vgl. Gl. (3.11)) und die phononischen Beiträge subtrahiert, um das Kontinuum zu erhalten (Abb. 7.1 und Abb. 7.2). In B_{1g} -Symmetrie (Abb. 7.1) findet man eine deutliche Abhängigkeit der Gesamtintensität vom Dotierungsgrad p , wobei mit abnehmendem p Intensität verloren geht. Temperaturabhängige Unterschiede in den Spektren desselben Kristalls zeigen sich nur im niederfrequenten Bereich. Sie sind am deutlichsten ausgeprägt für die stark überdotierte Probe (a), wobei die Steigung der Spektren im Limes $\omega \rightarrow 0$ mit zunehmender Temperatur T abnimmt. Unter der An-

7 LADUNGSTRÄGERRELAXATION UND PSEUDOGAP

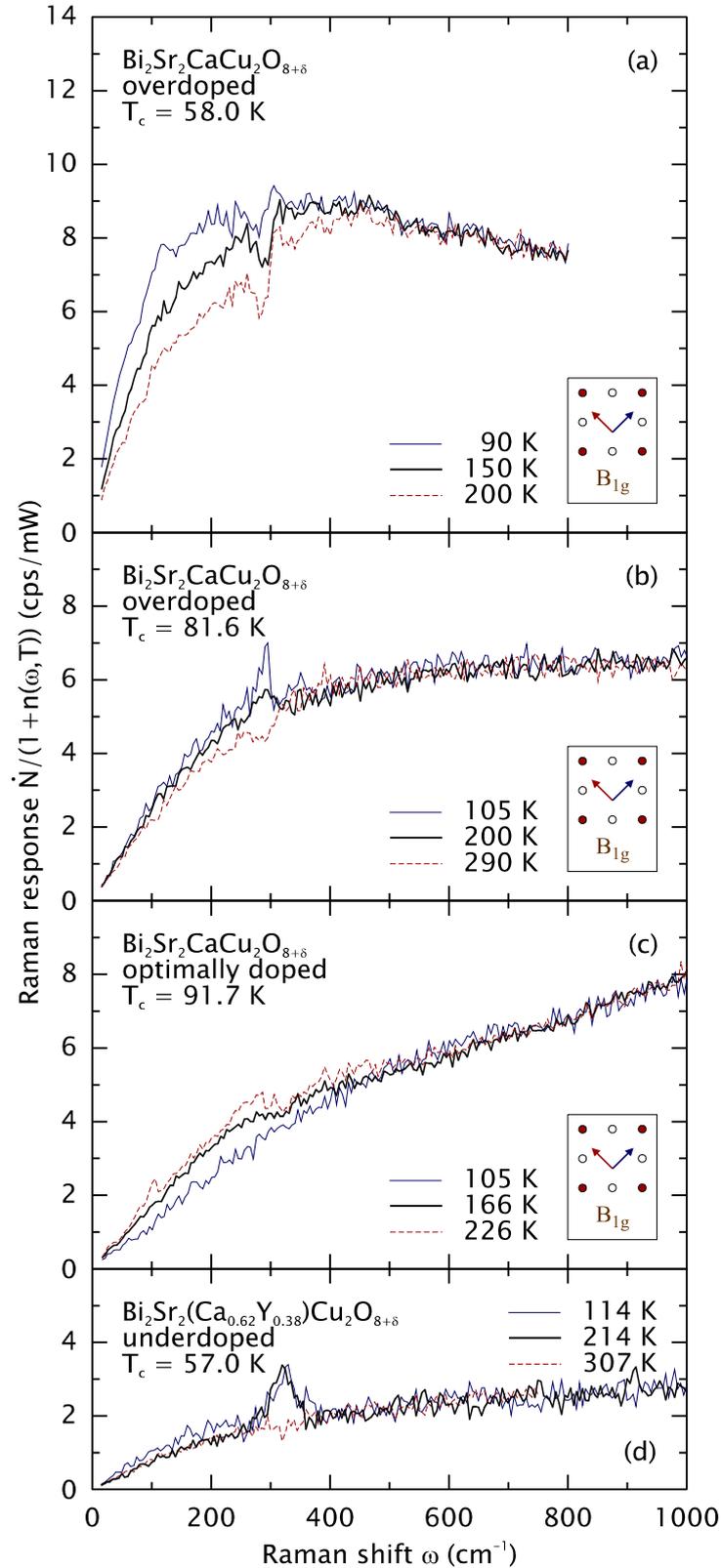


Abb. 7.1: Raman-Kontinua von Bi-2212 (B_{1g} -Symmetrie) im Normalzustand. Da das in Kapitel 5 behandelte O(2)–O(3)-Phonon bei rund 300 cm^{-1} stark mit dem Kontinuum wechselwirkt, besitzt es eine komplexe Temperaturabhängigkeit und konnte von manchen B_{1g} -Spektren nicht vollständig subtrahiert werden.

7.1 Raman-Kontinuum und Ladungsträgerrelaxation

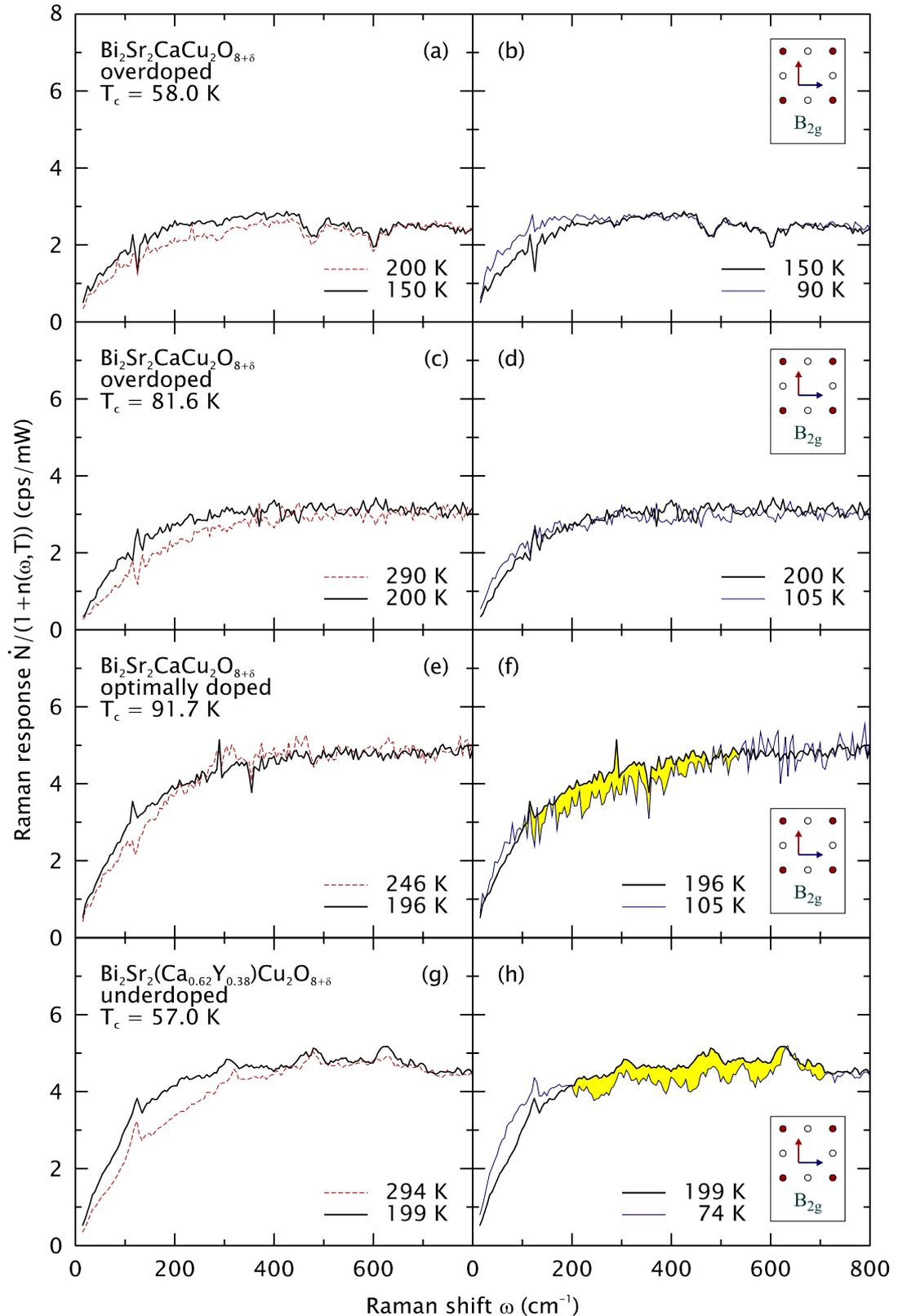


Abb. 7.2: Raman-Kontinua von Bi-2212 (B_{2g} -Symmetrie) im Normalzustand. Im Temperaturbereich oberhalb von 200 K (a,c,e,g) verhalten sich die Spektren „normal“, während unterhalb (b,d,f,h) für optimale (f) und niedrige Dotierung (h) spektrales Gewicht verloren geht (schattiert).

nahme, daß das Kontinuum von Streuung an Ladungsträgern herrührt, bedeutet dies, daß deren Relaxationszeit mit zunehmendem T abnimmt (vgl. Gl. (3.39)) [STA 95b, EIN 96a]. Dieses Relaxationsverhalten kann auf unabhängige Weise durch Transportmessungen bestätigt werden [HAC 96] und wird in den nachfolgenden Abschnitten detailliert analysiert. Eine analoge T -Abhängigkeit des Raman-Response findet man im leicht überdotierten Kristall (b), wohingegen bei optimaler Dotierung (c) der Zusammenhang zwischen der Steigung des Response bei $\omega \rightarrow 0$ und der Temperatur gerade umgekehrt ist. In unterdotiertem Bi-2212 schließlich (d) hängt der spektrale Verlauf fast gar nicht mehr von der Meßtemperatur ab. Da sich dieser Trend sogar in der supraleitenden Phase fortsetzt (\rightarrow Kapitel 8), muß auch die Frage diskutiert werden, inwieweit dieses Raman-Kontinuum überhaupt von inelastischer Lichtstreuung an Ladungsträgerfluktuationen herrührt.

In B_{2g} -Symmetrie (Abb. 7.2) wächst die Gesamtintensität des gestreuten Lichts im Gegensatz zum B_{1g} -Kanal mit abnehmendem Dotierungsgrad leicht an. Außerdem ergeben die Temperaturabhängigkeiten der Spektren hier ein einheitlicheres Bild. Für alle Dotierungen nimmt die Steigung des Response im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$, wie im B_{1g} -Kanal jenseits optimaler Dotierung, mit abnehmender Temperatur zu. Zusätzlich zeigt sich für optimal und unterdotiertes Bi-2212 ein Verlust von spektralem Gewicht unterhalb von $T \approx 200$ K (f,h). Dieses Phänomen, das in analoger Weise auch in den Raman-Spektren von unterdotiertem Y-123 beobachtet wurde, weist auf die Öffnung eines Pseudogaps im Anregungsspektrum hin [NEM 97, OPE 98, OPE 99a].

7.1.2 Dotierungsabhängigkeit der Streulichtintensität

Um die Beobachtung der Dotierungsabhängigkeit der Streulichtintensität quantitativ erfassen zu können, wurden die Mittelwerte \dot{N}_{1000} aller bei verschiedenen Temperaturen an jeweils derselben Probe aufgenommenen Spektren im Frequenzbereich von $\omega = 800 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt (Tab. 7.1). Dazu wurden auch die an den antiferromagnetischen Kristallen (\rightarrow Kapitel 6) gewonnenen Daten herangezogen.

In B_{1g} -Symmetrie findet man eine ausgeprägte Dotierungsabhängigkeit der Streulichtintensität (Abb. 7.3). Ausgehend von den nicht-metallischen, antiferromagnetischen Proben steigt sie mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration im betrachteten Dotierungsbereich für beide Substanzklassen fast monoton auf etwa den zehnfachen Wert an. Dagegen beobachtet man im B_{2g} -Kanal für Bi-2212 zunächst ein Ansteigen, bis die Intensität jenseits optimaler Dotierung wieder abfällt.

7.1 Raman-Kontinuum und Ladungsträgerrelaxation

Tab. 7.1: Mittlere Raman-Intensitäten \dot{N}_{1000} im Bereich von $\omega = 800 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ als Funktion des Dotierungsgrades p (Löcher/ CuO_2). Die Werte sind den Spektren aus Abb. 7.1 bzw. [NEM 98a] entnommen und in cps/mW angegeben. Die Daten für die antiferromagnetischen Proben wurden in hier nicht gezeigten Messungen bestimmt.

	Bi-2212					Y-123			
T_c (K)	AF	57,0	91,7	81,6	58,0	AF	60,0	91,6	87,2
p	0	0,09	0,15	0,20	0,23	0	0,095	0,160	0,185
B_{1g}	0,87	2,8	7,2	6,7	7,7	1,1	3,1	3,4	7,3
B_{2g}	0,87	4,6	5,2	3,1	1,9	0,58	2,3	1,3	1,9

In Y-123 sind die Verhältnisse komplizierter, weil der Wert für den optimal dotierten Kristall sehr niedrig liegt (das gilt übrigens auch für B_{1g}) und aus dem Rahmen fällt. Ein möglicher Grund hierfür kann Unordnung aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$ im Vergleich zur über- oder unterdotierten Probe sein, was zu einer generellen Unterdrückung der gestreuten Lichtintensität führt. Mit dieser Überlegung ergibt sich auch im B_{2g} -Kanal ein ähnliches Bild wie in Bi-2212.

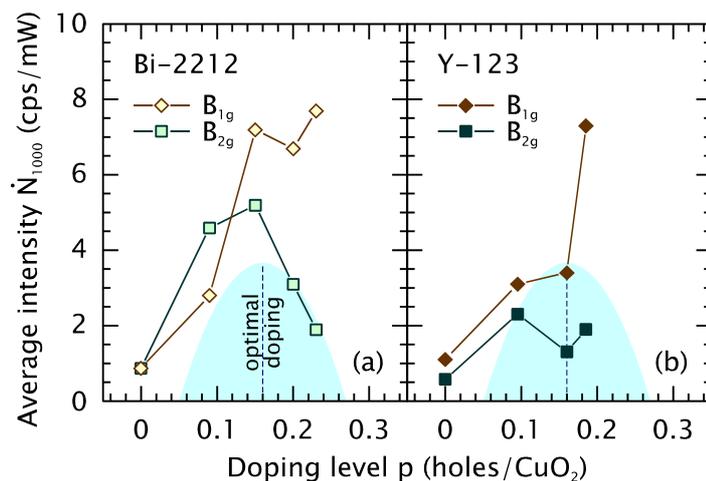


Abb. 7.3: Mittlere Raman-Intensitäten \dot{N}_{1000} für Bi-2212 (a) bzw. Y-123 (b). Die Werte sind Tab. 7.1 entnommen. Der supraleitende Bereich des Phasendiagramms ist schattiert angedeutet.

Die Beobachtungen hinsichtlich der Symmetrie- und Dotierungsabhängigkeit der Streulichtintensität werden von anderen Autoren für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestätigt [CHE 97] und darüber hinaus auch für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ berichtet [NAE 99]. Es scheint sich also um eine intrinsische Eigenschaft von Kupraten zu handeln, die mit der Dotierung der Kristalle verknüpft ist und deren Ursache noch geklärt werden muß.

7.1.3 Analyse und Kramers–Kronig–Formalismus

Um die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerrelaxation quantitativ erfassen zu können, werden die gemessenen Spektren nun - in Anlehnung an die Analyse der Daten in der Infrarot-Spektroskopie [TAN 92, TIM 99] - im Rahmen eines verallgemeinerten Drude-Modells diskutiert. Der zugehörige Formalismus wurde bereits im Zusammenhang mit der Auswertung von Y-123-Spektren vorgestellt [NEM 98a, OPE 99c, OPE 00b] und soll im folgenden Abschnitt nur kurz skizziert werden. Darüber hinausgehende Details werden in Anhang A.2 behandelt.

Ausgangspunkt der Behandlung ist die Memory-Funktion

$$M(\omega, T) = i\Gamma(\omega, T) + \omega\lambda(\omega, T) \quad (7.1)$$

mit der dynamischen Ladungsträgerrelaxationsrate $\Gamma(\omega, T) = 1/\tau$ und dem Massenrenormierungsfaktor $1 + \lambda(\omega, T) = m^*/m$, wie sie von Götze und Wölfle für den Strom-Response eingeführt wurde [GÖT 72]. Mit ihrer Hilfe ergibt sich die Raman-Responsefunktion $\chi(\omega, T) = \chi'(\omega, T) + i\chi''(\omega, T)$ zu

$$\chi(\omega, T) = \frac{M(\omega, T)}{\omega + M(\omega, T)}, \quad (7.2)$$

wobei ihr absorptiver Anteil gegeben ist durch

$$\chi''(\omega, T) = \frac{\dot{N}(\omega, T)}{R\{1 + n(\omega, T)\}} = \frac{\omega\Gamma(\omega, T)}{\omega^2(1 + \lambda(\omega, T))^2 + \Gamma^2(\omega, T)} \quad (7.3)$$

und mit Gl. (3.40) übereinstimmt („erweitertes Drude-Modell“). Wie in Kapitel 3 bezeichnet $n(\omega, T)$ wieder die Bose-Einstein-Verteilung.

Da wegen der Kausalität Real- und Imaginärteil von $\chi(\omega, T)$ Kramers-Kronig-korreliert sind, kann man mit Hilfe der Größen

$$\begin{aligned} I(\omega, T) &= \frac{\dot{N}(\omega, T)}{\omega\{1+n(\omega, T)\}} \quad \text{und} \\ K(\omega, T) &= -\frac{2}{\pi} \oint_0^\infty \frac{I(\xi, T)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \end{aligned} \quad (7.4)$$

gemäß

$$\begin{aligned} \Gamma(\omega, T) &= R \frac{I(\omega, T)}{I^2(\omega, T) + \omega^2 K^2(\omega, T)} \\ \text{und } 1 + \lambda(\omega, T) &= R \frac{K(\omega, T)}{I^2(\omega, T) + \omega^2 K^2(\omega, T)} \end{aligned} \quad (7.5)$$

sowohl die dynamische Ladungsträgerrelaxationsrate $\Gamma(\omega, T)$ als auch den Massenrenormierungsfaktor $1 + \lambda(\omega, T)$ aus der gemessenen Photonenzählrate $\dot{N}(\omega, T)$ bestimmen. Darüber hinaus konnte vor kurzem der in den Gleichungen auftretende symmetrieabhängige Skalenfaktor R durch die Summenregel

$$R = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\dot{N}(\omega, T)}{\omega\{1+n(\omega, T)\}} d\omega \quad (7.6)$$

fixiert werden [TÜT 99], der also ebenfalls direkt aus $\dot{N}(\omega, T)$ hervorgeht [OPE 00b]. Somit handelt es sich um ein geschlossenes Konzept, das keine freien Parameter enthält¹ und gestattet, in eindeutiger Weise $\Gamma(\omega, T)$ und $1 + \lambda(\omega, T)$ aus einem gemessenen Spektrum zu berechnen. Umgekehrt kann über Gl. (7.3) aus $\Gamma(\omega, T)$, $1 + \lambda(\omega, T)$ und R ein Raman-Spektrum $\dot{N}(\omega, T)$ rekonstruiert werden. Weitere Details des Formalismus und der numerischen Analyse sind in Anhang A.2 erläutert.

7.1.4 Dynamische Relaxationsraten und Massenrenormierungen

Wendet man diesen Formalismus auf die in Abschnitt 7.1.1 vorgestellten Raman-Spektren an, so liefert zunächst Gl. (7.6) über den Skalenfaktor R ein Maß für die gesamte Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad p (Tab. 7.2).

¹ Zur numerischen Berechnung der Integrale ist es jedoch notwendig, eine obere cutoff-Frequenz einzuführen (\rightarrow Anhang A.2.3).

Tab. 7.2: Skalenfaktor R für Bi-2212 in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad p . R wurde über Gl. (7.6) aus den in Abb. 7.1 und Abb. 7.2 gezeigten Spektren bestimmt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen bei verschiedenen Temperaturen. In Klammern stehen jeweils die Standardabweichungen.

		Bi-2212			
p (holes/CuO ₂)		0,09	0,15	0,20	0,23
T_c (K)		57,0	91,7	81,6	58,0
B _{1g}	R (cps/mW)	7,73 (0,33)	20,45 (0,65)	19,62 (0,72)	29,01 (2,72)
B _{2g}	R (cps/mW)	16,37 (0,88)	16,18 (0,19)	10,64 (0,82)	7,10 (0,58)

Im B_{1g}-Kanal steigt die Raman-Intensität über den gemessenen Dotierungsbereich um fast einen Faktor 4 an, während sie gleichzeitig in B_{2g}-Symmetrie auf weniger als die Hälfte absinkt (Abb. 7.4). Diese Dotierungsabhängigkeit ist in guter Übereinstimmung mit jener der zuvor im Frequenzbereich $\omega = 800 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ ermittelten Durchschnittsintensitäten \dot{N}_{1000} (vgl. Tab. 7.1 und Abb. 7.3).

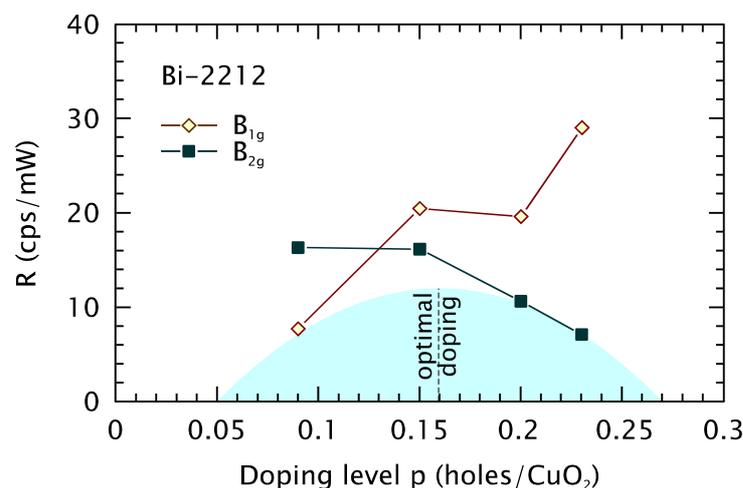


Abb. 7.4: Skalenfaktor R in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad p für Bi-2212. Die Werte sind Tab. 7.2 entnommen. Der supraleitende Bereich des Phasendiagramms ist schattiert dargestellt.

Mit Hilfe des so gewonnenen, symmetrieabhängigen Skalenfaktors R können nun über die Gleichungen (7.4) und (7.5) sowohl die dynamische Relaxationsrate $\Gamma(\omega, T)$ als auch der Massenrenormierungsfaktor $1+\lambda(\omega, T)$ für die unter 7.1.1 vorgestellten Spektren bestimmt werden. In B_{1g} -Symmetrie verhält sich $\Gamma(\omega, T)$ je nach Dotierungsgrad unterschiedlich (Abb. 7.5). Während $\Gamma(\omega, T)$ im überdotierten Bereich bei hohen Temperaturen höher liegt als bei niedrigen (a,c), ist es im optimal dotierten Fall gerade umgekehrt (e), worauf schon die Beobachtung des unterschiedlichen Steigungsverhaltens des Response im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ in Abschnitt 7.1.1 hindeutete. Darüber hinaus ändert sich im Bereich bis 800 cm^{-1} der Verlauf von $\Gamma(\omega, T)$ mit abnehmender Dotierung. Während die Kurve für den stark überdotierten Kristall eine negative Krümmung aufweist (a), verläuft sie in leicht überdotiertem Bi-2212 nahezu linear (c) und nimmt bei optimaler Dotierung schließlich eine positive Krümmung an (e). Für den unterdotierten Kristall (g) ist es schwierig, entsprechende Aussagen zu treffen, weil aufgrund des nicht vollständig subtrahierten Phonons bei 320 cm^{-1} eine Diskontinuität im Verlauf von $\Gamma(\omega, T)$ auftritt. Dies wirkt sich auch auf die Berechnung des Massenrenormierungsfaktors $1+\lambda(\omega, T)$ aus, die für unterdotiertes Bi-2212 keine verlässlichen Ergebnisse liefert (h). In den überdotierten Kristallen dagegen ist $1+\lambda(\omega, T)$ über weite Frequenzbereiche konstant. Für $\omega \rightarrow 0$ beobachtet man einen Anstieg zu einer logarithmischen Singularität (b,d).

In B_{2g} -Symmetrie (Abb. 7.6) verläuft die dynamische Relaxationsrate $\Gamma(\omega, T)$ für alle Dotierungsgrade linear mit der Frequenzverschiebung ω . Außerdem zeigt sie eine ausgeprägte und einheitliche Temperaturabhängigkeit. Für höhere Temperaturen beobachtet man immer ein höheres $\Gamma(\omega, T)$ als für niedrige. Die Massenrenormierung $1+\lambda(\omega, T)$ zeigt einen logarithmischen Anstieg bei $\omega = 0$ und ist für weite Frequenzbereiche oberhalb von etwa 400 cm^{-1} nahezu konstant. Die hier vorgestellten Ergebnisse stimmen mit dem an Y-123 beobachteten Verhalten überein [NEM 98a] und lassen den Schluß zu, daß der Hauptbeitrag zum Raman-Kontinuum in B_{2g} -Symmetrie unbeeinflusst vom Dotierungsgrad von Streuung an Ladungsträgern in den Kupferoxidebenen herrührt.

7.1.5 Statische Relaxationsraten

Extrapoliert man $\Gamma(\omega)$ nach $\omega \rightarrow 0$, so erhält man die statische Relaxationsrate $\Gamma^0(T)$. Da sie aus einer Reponsegröße hervorgeht, ist sie ein Maß für die mittlere inverse Relaxationszeit $\tau = 1/\Gamma^0$ des *gesamten angeregten Systems* im statischen Limes [TÜT 99]. In B_{2g} -Symmetrie steigt $\Gamma^0(T)$ für alle Dotierungsgrade p monoton mit der

7 LADUNGSTRÄGERRELAXATION UND PSEUDOGAP

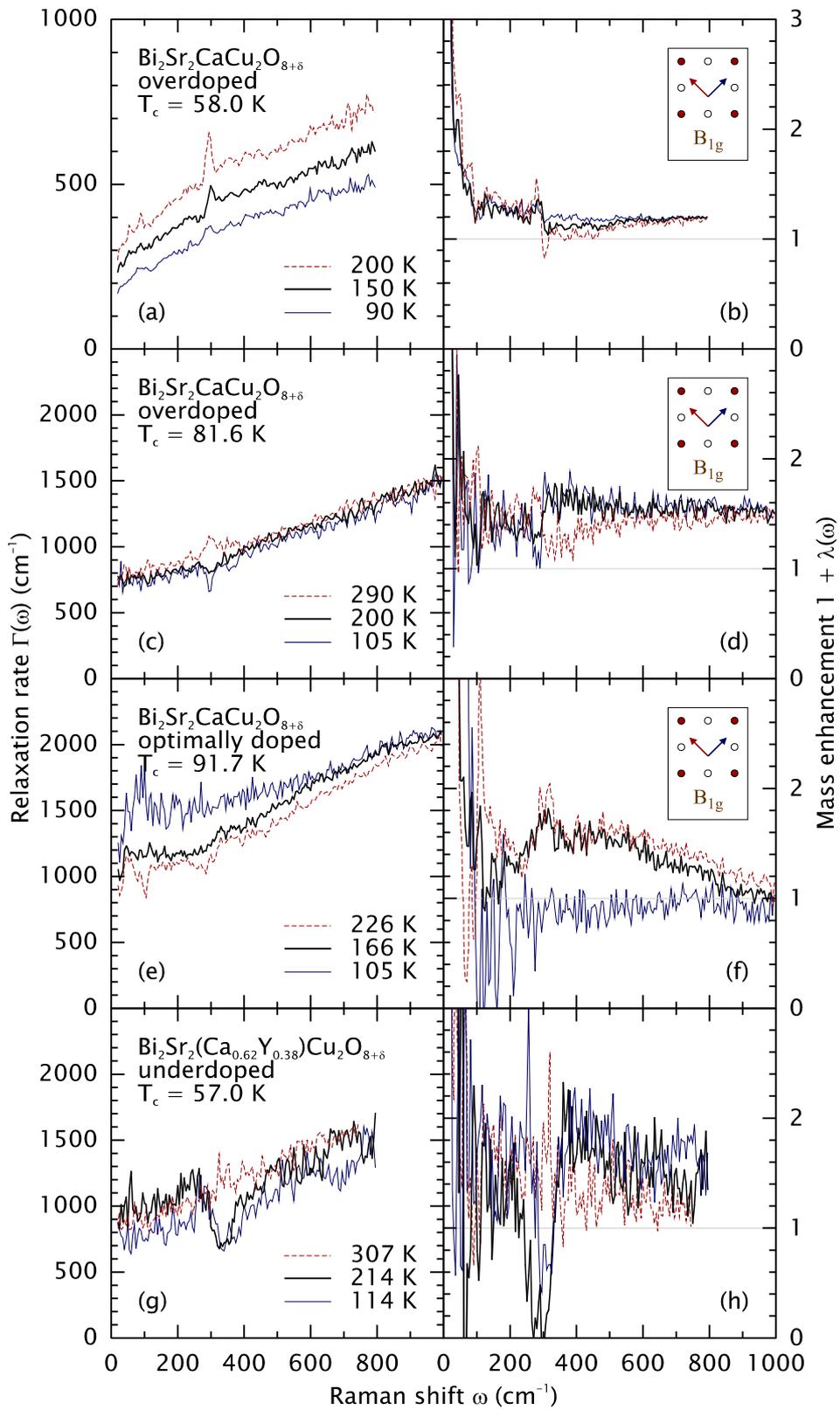


Abb. 7.5: Dynamische Relaxationsraten (links) und Massenrenormierungsfaktoren (rechts) für die B_{1g} -Spektren aus Abb. 7.1. Für Einzelheiten siehe Text.

7.1 Raman-Kontinuum und Ladungsträgerrelaxation

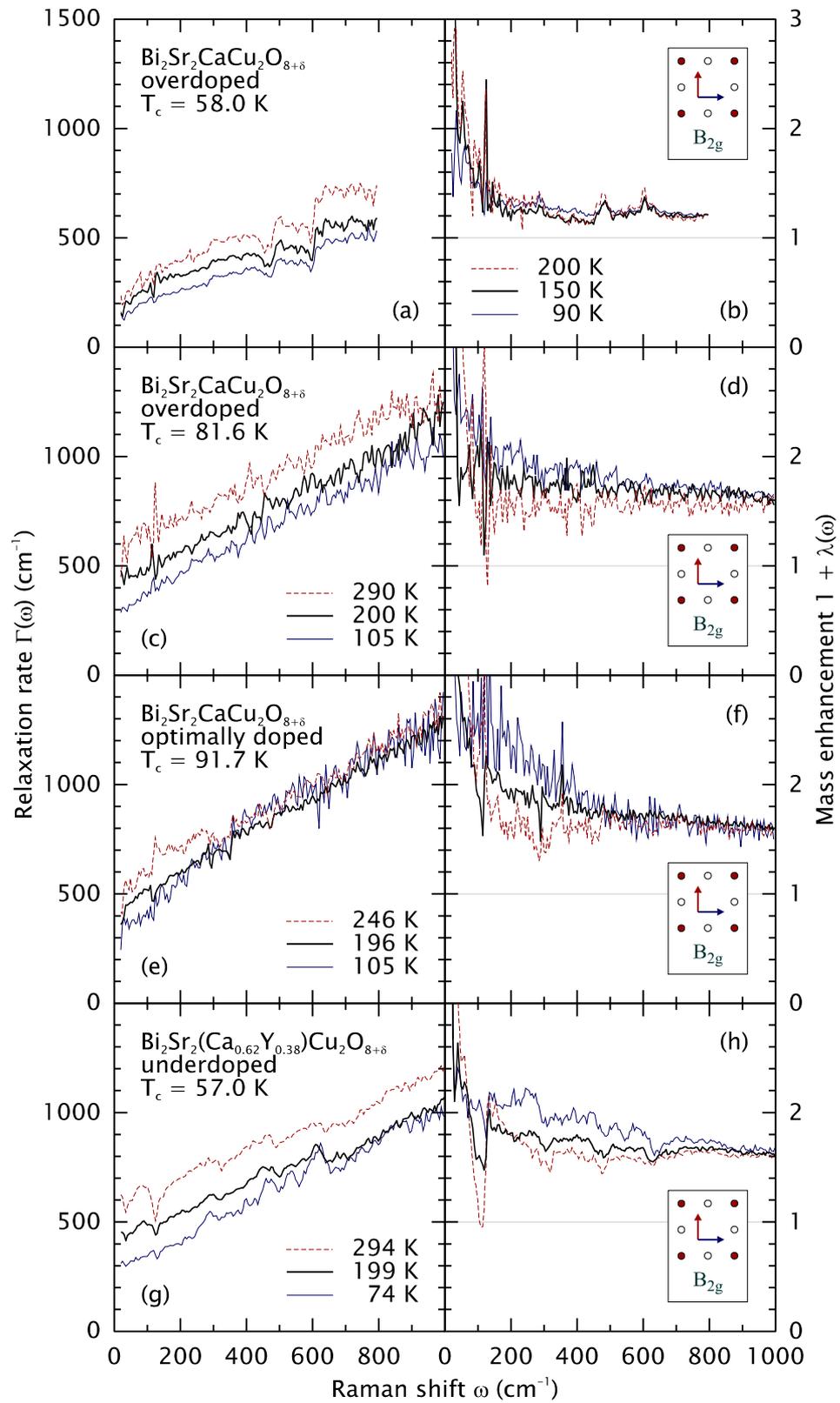


Abb. 7.6: Dynamische Relaxationsraten (links) und Massenrenormierungsfaktoren (rechts) für die B_{2g} -Spektren aus Abb. 7.2. Für Einzelheiten siehe Text.

Temperatur an (Abb. 7.7), bleibt aber im untersuchten Temperaturbereich unterhalb von 600 cm^{-1} . Dagegen liegt $\Gamma^0(T)$ im B_{1g} -Kanal teilweise deutlich darüber und zeigt eine uneinheitliche Temperaturabhängigkeit.

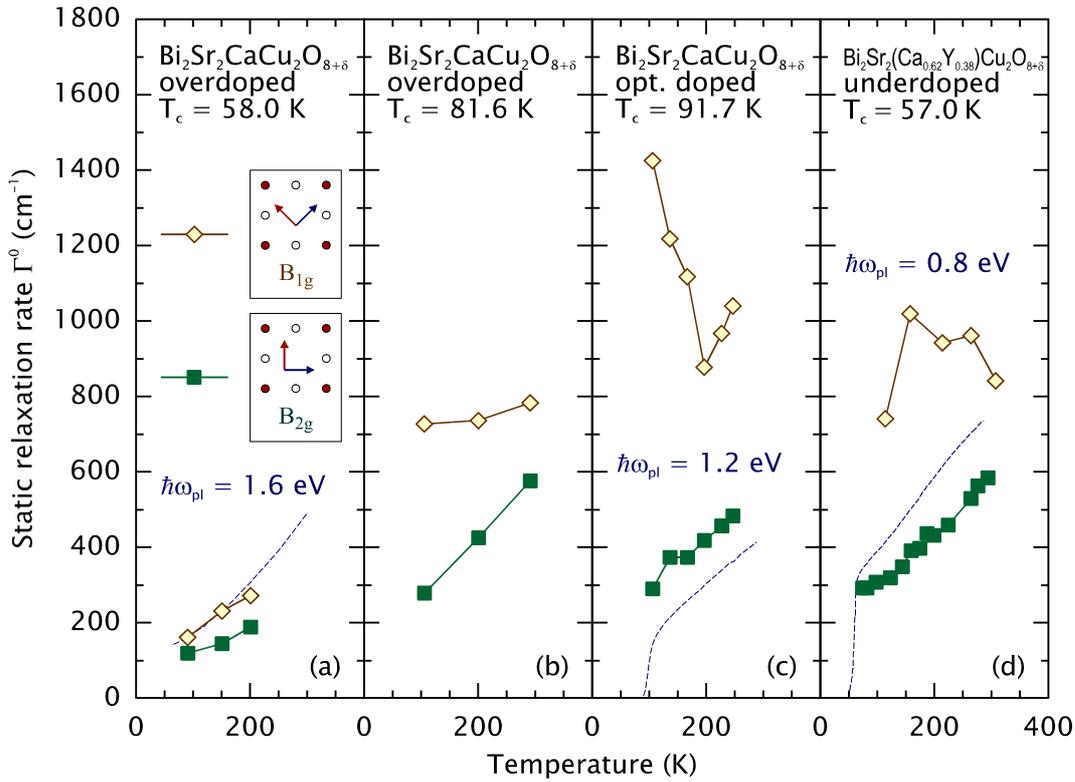


Abb. 7.7: Statische Relaxationsraten für Bi-2212, gewonnen durch Extrapolation von $\Gamma(\omega, T)$ aus Abb. 7.5 und Abb. 7.6 nach $\omega = 0$. Zusätzlich ist für drei Proben der durch Transportmessungen bestimmte und mittels Gl. (7.7) umgerechnete spezifische Widerstand $\rho(T)$ gestrichelt eingezeichnet.

Dagegen kann das Drude-Sommerfeld¹-Modell gemäß

$$\Gamma_{\rho}^0(T) = \frac{1}{\tau} = \varepsilon_0 \rho(T) \omega_{\text{pl}}^2 \quad (7.7)$$

aus dem gemessenen spezifischen Widerstand $\rho(T)$ eine mittlere Relaxationsrate $\Gamma_{\rho}^0(T)$ für *einzelne Ladungsträger* im Grenzfall $\omega\tau \ll 1$ liefern [ASH 76], wobei ω_{pl} die Plasmafrequenz bezeichnet [MÜL 96, HAC 96]. Von drei untersuchten Kristallen liegen Messungen von $\rho(T)$ vor (vgl. Tab. 4.2). Rechnet man die Daten mit

¹ Arnold Sommerfeld (*1868, †1951)

Hilfe von Literaturwerten für die Plasmafrequenz ω_{pl} [KEN 93] gemäß Gl. (7.7) auf $\Gamma_{\rho}^0(T)$ um (gestrichelt in Abb. 7.7), so erkennt man wie bei den Raman-Daten im B_{2g} -Kanal ein monotonen Ansteigen mit der Temperatur. Damit weist $\Gamma^0(T)$ in B_{2g} -Symmetrie die gleiche T -Abhängigkeit auf wie der spezifische Widerstand, während im B_{1g} -Kanal außer für den stark überdotierten Kristall keine derartige Korrelation festgestellt werden kann. Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man eine entsprechende Analyse für die Y-123-Spektren durchführt (Abb. 7.8) [NEM 98a, OPE 00b]. Die Plasmafrequenzen wurden [ZIB 93] entnommen.

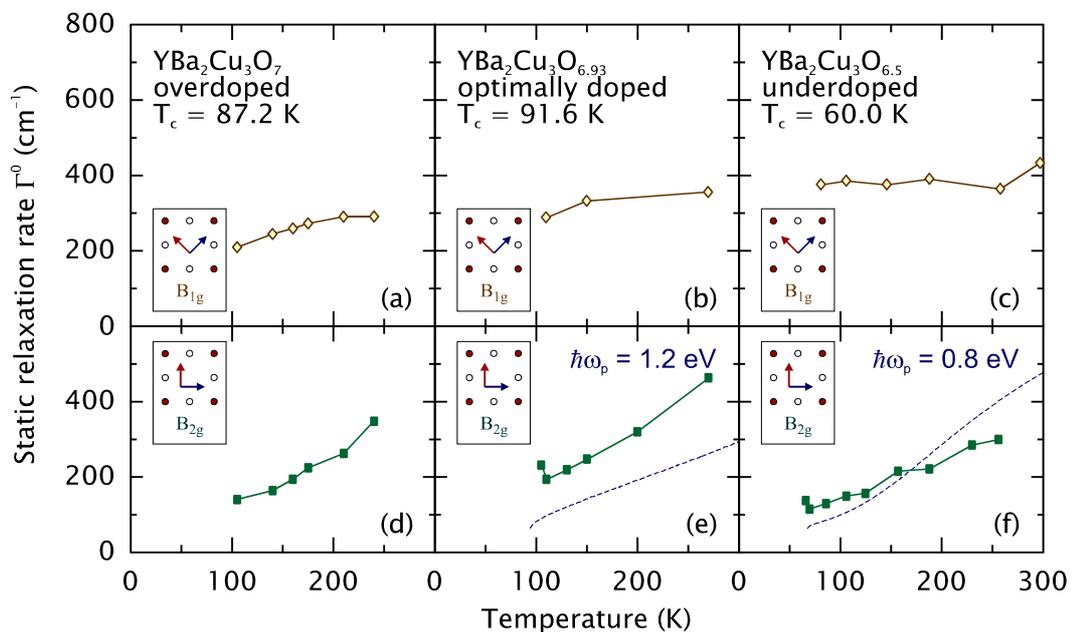


Abb. 7.8: Statische Relaxationsraten für Y-123 [NEM 98a]. Die Daten wurden analog denen aus Abb. 7.7 erhalten.

Während zwischen den Ergebnissen für Bi-2212 und Y-123 keine signifikanten Unterschiede auffallen, unterscheiden sich die beiden Streukanäle B_{1g} und B_{2g} jeweils beträchtlich. Aus dem Verlauf von $\Gamma^0(\omega)$ und dem Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von $\Gamma^0(T)$ und $\Gamma_{\rho}^0(T)$ muß geschlossen werden, daß das Raman-Experiment in B_{2g} -Symmetrie unabhängig vom Dotierungsgrad hauptsächlich Ladungsträgereigenschaften widerspiegelt. Für den B_{1g} -Kanal kann eine ähnliche Aussage wohl nur für überdotierte Proben getroffen werden, wohingegen bei optimaler oder Unterdotierung die Resultate nicht eindeutig auf Raman-Streuung an Ladungsträgern in den Kupferoxidebenen zurückgeführt werden können [DEV 99, DEV 00]. Andererseits könnte die zunehmende Anisotropie zwischen Ladungsträgern mit Impuls entlang (π, π) (B_{2g})

und $(\pi,0)$ (B_{1g}) ein Hinweis auf den Einfluß von Spinfluktuationen sein, die mit abnehmender Dotierung an Bedeutung gewinnen und zu einer starken Streuung von Elektronen in der Nähe von $(\pi,0)$ führen [PIN 97, DEV 00].

7.2 Das Pseudogap-Phänomen

Der Verlust von spektralem Gewicht im B_{2g} -Kanal unterhalb einer charakteristischen Temperatur T^* , der für unter- und optimal dotierte Proben direkt anhand der gemessenen Raman-Spektren festgestellt werden kann (vgl. Abb. 7.2), wird mit der Existenz einer unvollständigen Energielücke im Anregungsspektrum in Verbindung gebracht („Pseudogap“) [NEM 97]. Mit Hilfe des unter 7.1.3 vorgestellten Kramers-Kronig-Formalismus soll dieser Effekt nun quantitativ erfaßt und seine Dotierungs- und Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Dazu werden bei $T > T^*$ aufgenommene Spektren analysiert, nach $T < T^*$ extrapoliert und mit den gemessenen Spektren verglichen. Die Extrapolationsprozedur wird im folgenden anhand der B_{2g} -Spektren von unterdotiertem Bi-2212 (vgl. Abb. 7.2(g,h)) erläutert.

7.2.1 Extrapolation von Raman-Spektren

Die Ladungsträgerrelaxationsraten $\Gamma(\omega, T)$ im B_{2g} -Kanal verlaufen in einem weiten Frequenzbereich nahezu linear (Abb. 7.5) und hängen nur über ihren statischen Anteil $\Gamma^0(T)$ von der Temperatur ab

$$\Gamma(\omega, T) = \Gamma^0(T) + \alpha\omega. \quad (7.8)$$

So können die für T bestimmten $\Gamma(\omega, T)$ auf einfache Weise zu anderen Temperaturen T' extrapoliert werden, indem man $\Gamma^0(T)$ unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus Abb. 7.7 durch den für T' erwarteten Wert ersetzt. Anschaulich bedeutet dies eine Verschiebung der Kurve von $\Gamma(\omega)$ in Abb. 7.6 um einen konstanten Offset. Setzt man das so erhaltene $\Gamma(\omega, T')$ zusammen mit dem unveränderten $1 + \lambda(\omega, T)$ in Gl. (7.3) ein, so ergibt sich ein von T nach T' extrapoliertes Raman-Spektrum

$$\frac{\dot{N}(\omega, T')}{1 + n(\omega, T')} = R\chi''(\omega, T') = R \frac{\omega\Gamma(\omega, T')}{\omega^2(1 + \lambda(\omega, T))^2 + \Gamma^2(\omega, T')}. \quad (7.9)$$

Dabei wurde die Größe $1 + \lambda(\omega, T)$ unverändert gelassen, weil sie im relevanten Frequenzbereich, $\omega(1 + \lambda) \cong \Gamma$, nicht von der Temperatur abhängt. Die Zuverlässigkeit der Extrapolationsprozedur verdeutlicht Abb. 7.9(a) für $T = 294$ K und $T' = 263$ K.

Zwischen dem gemessenen und dem extrapolierten Response sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Es ist also möglich, einen Satz im Normalzustand gemessener Spektren zu beliebigen anderen Temperaturen zu extrapolieren.

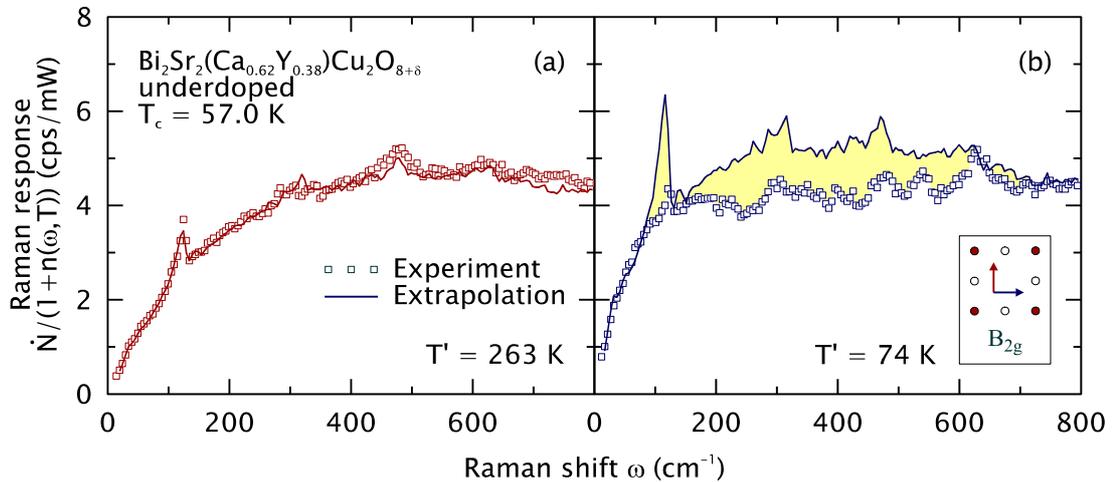


Abb. 7.9: Vergleich zwischen dem gemessenen Raman-Response (Quadrate) und dem von $T = 294$ K nach $T' = 263$ K (a) bzw. $T' = 74$ K (b) extrapolierten Daten (durchgezogene Linien). Im letzteren Fall zeigt das Spektrum deutlich weniger Intensität als erwartet (schattierter Bereich).

Extrapoliert man dagegen das Spektrum zu kleineren Temperaturen $T' < T^*$, so stellt man fest, daß die Messung bei 74 K deutlich weniger Intensität liefert als nach der Extrapolation für diese Temperatur zu erwarten wäre (schattiert in Abb. 7.9(b)). Das Differenzspektrum

$$\frac{\Delta \dot{N}(\omega)}{1+n(\omega, T)} = \frac{\dot{N}_{\text{data}}(\omega) - \dot{N}_{\text{ext}}(\omega)}{1+n(\omega, T)} \quad (7.10)$$

zwischen gemessenem (data) und extrapoliertem Raman-Response (ext) zeigt quantitativ den Verlust von spektralem Gewicht im Pseudogap-Zustand.

7.2.2 Verlust von spektralem Gewicht

Mit Hilfe dieser Vorgehensweise kann nun in systematischer Weise die Abhängigkeit des Pseudogaps von Temperatur und Dotierungsgrad studiert werden. Dazu betrachten wir die gemäß (7.10) berechneten und auf \dot{N}_{1000} normierten Differenzspektren (Abb. 7.10). Für alle Dotierungsgrade liegt die maximale Amplitude (bei Temperaturen nahe T_c) in derselben Größenordnung wie \dot{N}_{1000} selbst. Bewegt man sich vom

unterdotierten (c) in das überdotierte Regime (a), so nimmt die Maximalamplitude monoton ab, erreicht aber selbst in der leicht überdotierten Probe (a) noch gut -20 %. Im stark überdotierten Kristall ($T_c = 58,0$ K) konnte hingegen kein Anzeichen eines Pseudogaps gefunden werden (in Abb. 7.10 nicht gezeigt).

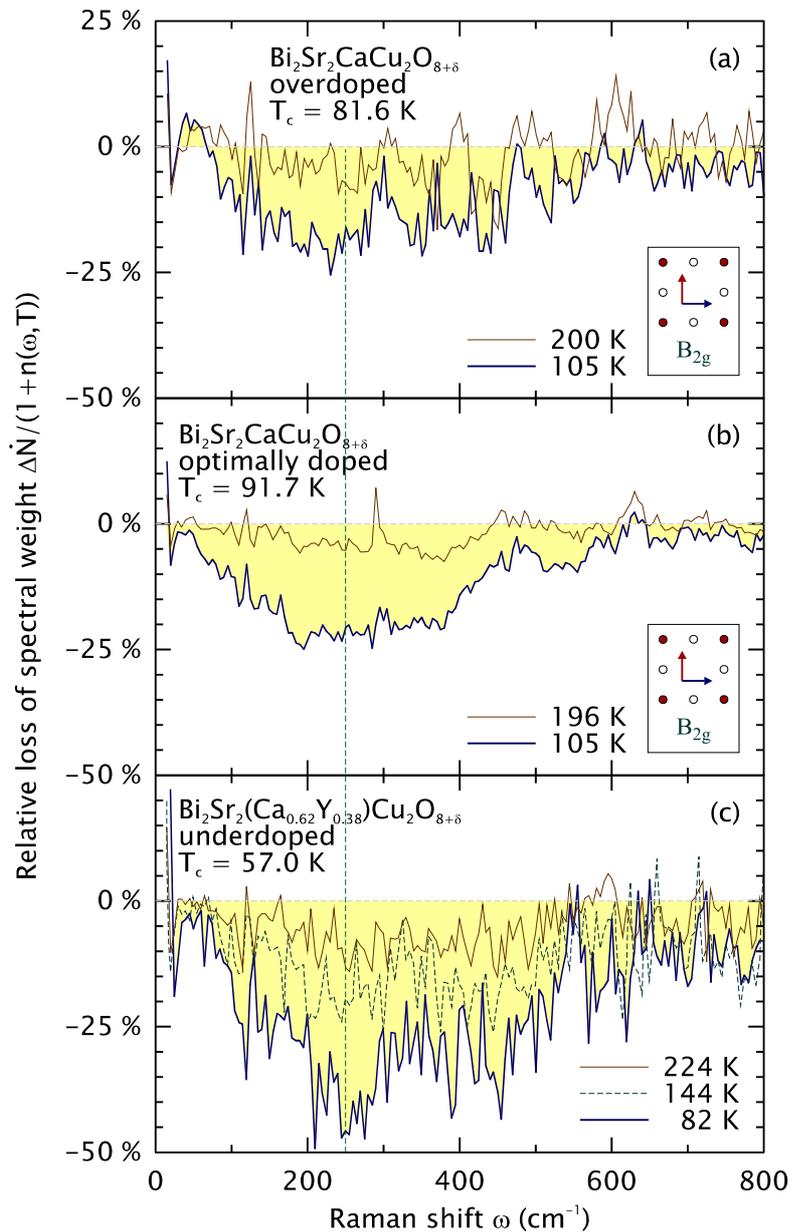


Abb. 7.10: B_{2g} -Differenzspektren von Bi-2212, normiert auf \dot{N}_{1000} . Für die tiefsten gemessenen Temperaturen im Normalzustand ist der Verlust an spektralem Gewicht jeweils schattiert dargestellt.

Im Gegensatz dazu nimmt der Effekt des Pseudogaps in Y-123 nicht monoton mit der Ladungsträgerkonzentration ab und ist im überdotierten Kristall stärker ausgeprägt als im optimal dotierten (Abb. 7.11). Dabei ist zu bedenken, daß in der überdotierten Probe alle Sauerstoffkettenplätze besetzt sind und sie somit einen höheren Ordnungsgrad aufweist als die optimal dotierte.

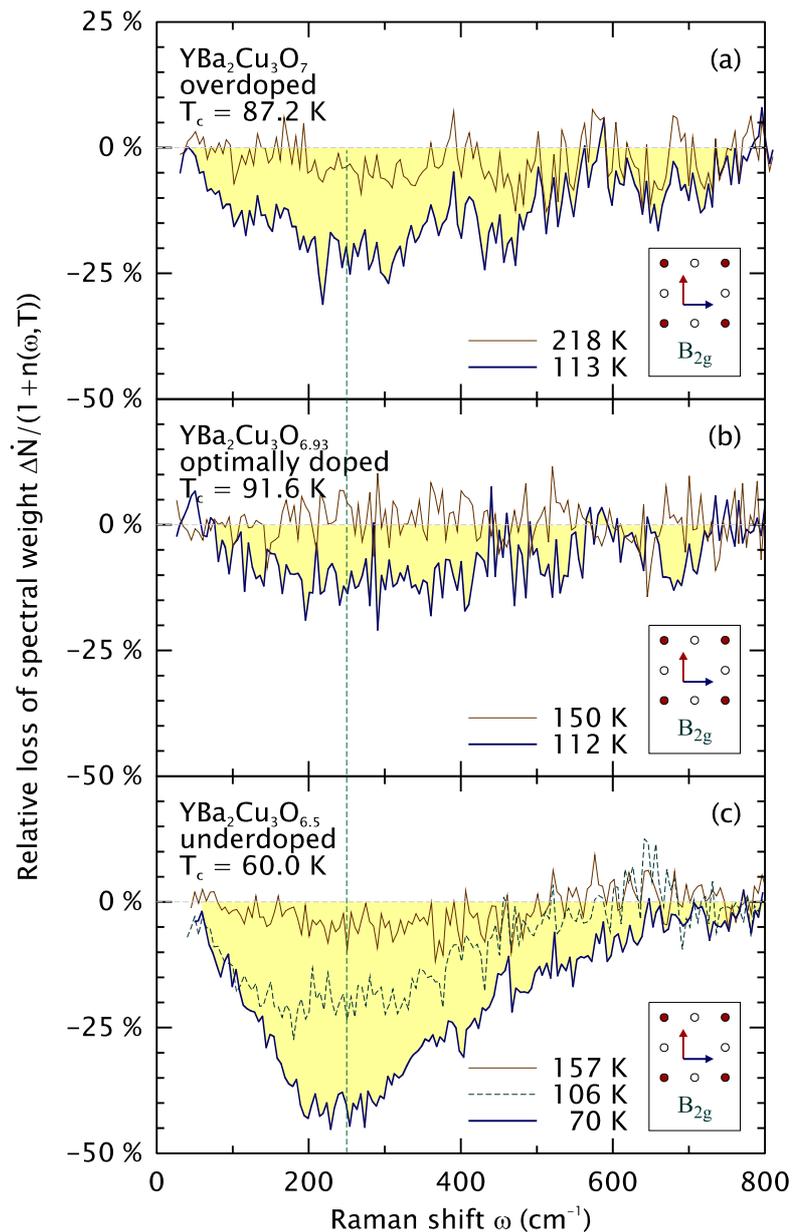


Abb. 7.11: B_{2g} -Differenzspektren von Y-123 [NEM 98a], normiert auf \dot{N}_{1000} . Für die tiefsten gemessenen Temperaturen im Normalzustand ist der Verlust an spektralem Gewicht jeweils schattiert dargestellt.

Möglicherweise geht die Beobachtbarkeit des Pseudogap-Effekts mit zunehmender Unordnung verloren. In der Tat wurde kürzlich der Einfluß von Unordnung nach Elektronenbestrahlung von Bi-2212 in einem ARPES-Experiment studiert [VOB 99]: Mit zunehmender Unordnung wird zunächst die supraleitende Energielücke mit Zuständen aufgefüllt, ehe auch die Zustände oberhalb von Δ eine Verbreiterung erfahren. Zusätzlich führt die elastische Streuung von Ladungsträgern an Defekten zu einem unabhängigen Beitrag zum Raman-Wirkungsquerschnitt, der keinem Einfluß durch den Pseudogap-Zustand unterliegt. Dies erklärt in konsistenter Weise,

- weshalb der Effekt des Pseudogaps in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0.62}\text{Y}_{0.38})\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, das durch den Einbau von Fremdatomen unterdotiert wurde, gegenüber unterdotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ leicht reduziert ist,
- daß der Effekt wegen der Bildung von Sauerstoffclustern in optimal dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ gegenüber überdotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ebenfalls vermindert ist,
- und warum das Pseudogap erst nach der in den letzten Jahren erfolgten Entwicklung von Einkristallen mit hoher Reinheit im Raman-Experiment und wohl auch mit anderen Methoden beobachtet werden konnte.

Während die maximale Amplitude der spektralen Änderung sowohl von der Temperatur T als auch vom Dotierungsgrad p der untersuchten Proben abhängt, trifft dies weder für die Position ω_{max} der maximalen Änderung (etwa 250 cm^{-1} , gestrichelt in den Abbildungen) noch für den Energiebereich $E^* \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ zu, über den sie sich erstreckt.

Der Verlust von spektralem Gewicht verschwindet oberhalb einer charakteristischen Temperatur T^* . Um diese zu bestimmen, integriert man $\Delta\dot{N}/(1+n(\omega, T))$ im Bereich von $\omega = 0 \dots 800 \text{ cm}^{-1}$ und trägt das Ergebnis als Funktion von T auf. Das Resultat für Y-123 zeigt Abb. 7.12. Das Integral liegt für hohe Temperaturen nahe Null und fällt unterhalb einer dotierungsabhängigen Temperatur $T^*(p)$ rapide ab. Leider scheiterte eine ähnliche Analyse für die Bi-2212-Daten an der zu geringen Anzahl gemessener Temperaturen im überdotierten bzw. am zu starken Rauschen im unterdotierten Fall.

7.2.3 Diskussion und Vergleich mit anderen Experimenten

Trägt man die so aus den Raman-Spektren gewonnene Pseudogap-Temperatur T^* als Funktion der Dotierung auf, so ergibt sich ein stark von T_c abweichender Verlauf (Abb. 7.13(a)). Während T^* für die beiden höheren Dotierungsgrade im Rahmen der

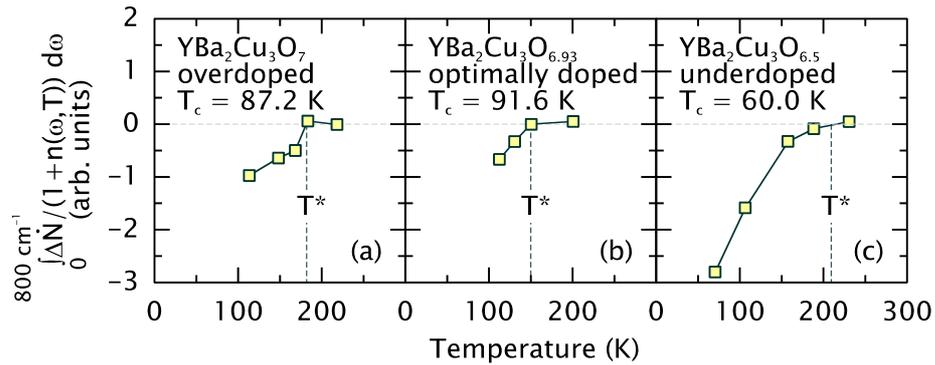


Abb. 7.12: Integrierter Verlust von spektralem Gewicht für die Daten aus Abb. 7.11 in Y-123. Der Fehler in vertikaler Richtung liegt bei etwa $\pm 0,5$. Unterhalb einer charakteristischen Temperatur T^* (gestrichelt) setzt der Effekt des Pseudogaps ein.

Meßgenauigkeit als gleich angenommen werden muß, ist T^* im unterdotierten Fall signifikant höher. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den Pseudogap-Temperaturen, die in einer Reihe von anderen Meßmethoden [TIM 99] gewonnen wurden (Abb. 7.13(b)), wie Messungen der longitudinalen Leitfähigkeit in Y-123 (Quadrate), der spezifischen Wärme in Y-123 (Kreise), ARPES-Messungen in Bi-2212 (Dreiecke), oder NMR-Daten von Y-123 (Rauten).

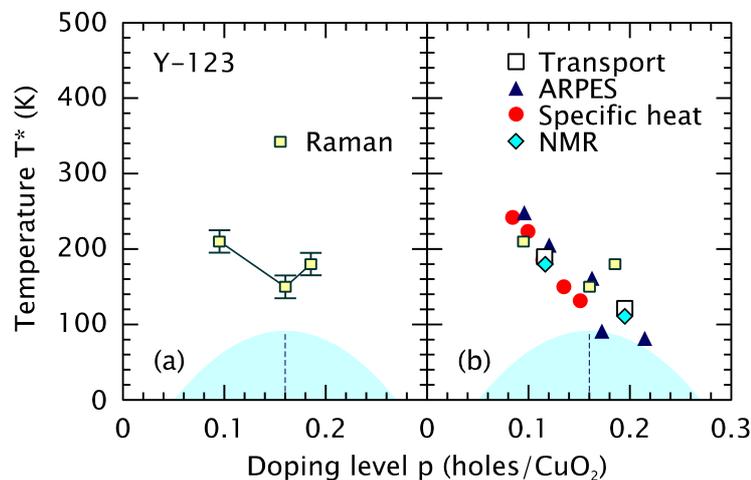


Abb. 7.13: Pseudogap-Temperatur T^* . Die Werte wurden aus Abb. 7.12 bestimmt (a) und mit denen anderer Meßmethoden [TIM 99] verglichen (b). Der supraleitende Bereich des Phasendiagramms ist schattiert angedeutet. Für Einzelheiten siehe Text.

Inwieweit, abgesehen von den Werten für T^* , auch die übrigen Ergebnisse dieser Experimente miteinander verglichen werden können, ist zur Zeit noch offen. Die gefun-

denen Energieskalen für das Pseudogap sind unterschiedlich, und es existiert zur Zeit noch kein Modell, das eine konsistente, mikroskopische Ableitung der verschiedenen gemessenen Korrelationsfunktionen erlaubt. Die Energie E^*_{ARPES} , die in der Nähe von $(\pi,0)$ in ARPES-Experimenten gemessen wird, kann sicher mit einem Normalzustands-Gap in Verbindung gebracht werden, da sie auch oberhalb von T_c beobachtet wird. Unter der Annahme, daß in der Raman-Spektroskopie eine Zweiteilchen-Korrelationsfunktion gemessen wird, so daß im Vergleich zu Einteilchen-Methoden wie ARPES Anregungen bei der doppelten Energie nachgewiesen werden, ist die typische Energieskala von $E^*_{\text{ARPES}} \approx 350 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Raman-Ergebnis kompatibel. Allerdings wird eine Abhängigkeit vom Dotierungsgrad beobachtet [DIN 98], was im Raman-Experiment nicht der Fall ist. Eine ähnliche Diskrepanz muß beim Vergleich mit den Ergebnissen der Tunnelspektroskopie festgestellt werden [REN 98a, REN 98b], wo die Energie des Normalzustandsgaps mit der supraleitenden Energielücke skaliert. Dieses Gap kann bis zu Temperaturen jenseits der Zimmertemperatur und darüber hinaus, sowie bis zu Dotierungsgraden von $p = 0,23$ Löchern pro CuO_2 nachgewiesen werden [REN 98b].

Auf der anderen Seite werden mit allen optischen Methoden ähnliche Temperatur- und Energieskalen für das Auftreten des Pseudogaps beobachtet [PUC 96, MIH 98, KAB 99, DEM 99], auch wenn sich die Ergebnisse in Details unterscheiden. So liegt beispielsweise der Knick in $\Gamma(\omega)$ im Raman-Experiment bei $400 \dots 600 \text{ cm}^{-1}$, bei der Infrarot-Spektroskopie dagegen bei 800 cm^{-1} [PUC 96], was „unserem“ E^* entspricht. Insbesondere findet man auch in der Infrarot-Spektroskopie keine Abhängigkeit der typischen Pseudogap-Energieskala vom Dotierungsgrad und damit vom T_c der untersuchten Proben.

7.3 Pseudogap, Supraleitung und Antiferromagnetismus

In den Raman-Spektren äußert sich die Energieskala E^* des Pseudogaps als unabhängig vom Dotierungsgrad. Diese Tatsache läßt es wenig wahrscheinlich erscheinen, daß zwischen Pseudogap und Supraleitung eine direkte Verbindung besteht. Auch kann sie keinen Beweis dafür liefern, daß der Pseudogap-Zustand ein Vorläufer-Phänomen der Supraleitung darstellt, wie es manche Autoren bei seiner Entdeckung vorgeschlagen haben [EME 95, ALE 96, DIN 96, LOE 96, BLU 97, RAN 98, REN 98a, REN 98b, CUC 99]. Vielmehr muß zur Erklärung des Pseudogap-Phänomens nach einer im Gegensatz zum supraleitenden Ordnungsparameter dotierungsunabhängigen Energieskala gesucht werden, die mit E^* vergleichbar ist.

Ein Kandidat ist die magnetische Austauschenergie J , die im Raman-Experiment gemessen werden kann (\rightarrow Kapitel 6). Aus den Peakpositionen im B_{1g} -Kanal wird sie für beide Materialklassen zu $J \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Sie liegt damit in unmittelbarer Nähe der Energieskala $E^* = 800 \text{ cm}^{-1}$, innerhalb derer das Pseudogap-Phänomen beobachtet wird. Genau wie E^* ist auch J unabhängig von Dotierungsgrad und Temperatur. Diese Tatsachen lassen es möglich erscheinen, daß in Kuprat-Supraleitern ein Zusammenhang besteht zwischen magnetischen Korrelationen einerseits und dem Auftreten eines Pseudogaps im Anregungsspektrum andererseits. Wie die Dotierungsabhängigkeit der Pseudogap-Temperatur $T^*(p)$ zustande kommt, werden weitere Untersuchungen klären müssen.

Es bleibt die Frage, weshalb der Verlust von spektralem Gewicht nur in den B_{2g} -Spektren beobachtet wird - und nicht etwa auch in B_{1g} -Symmetrie. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsansätze.

- Eine Möglichkeit besteht darin, daß die Topologie der Fermifläche vom Dotierungsgrad abhängt. So wurde vorgeschlagen, daß bei abnehmender Dotierung, etwa aufgrund einer „Lücke“ in der Bandstruktur, ein immer größer werdender Bereich um $(\pm\pi, 0)$ und $(0, \pm\pi)$ herum verloren geht („*Fermi surface depletion*“, [CHE 97]). ARPES-Messungen können diese Idee unterstützen [MAR 96]. Dies hätte zur Folge, daß man in Spektren mit B_{1g} -Symmetrie, wo das Raman-Experiment nahe $(\pm\pi, 0)$ und $(0, \pm\pi)$ empfindlich ist (\rightarrow Tab. 3.2), keine beweglichen Ladungsträger mehr beobachtet, weswegen sich das Auftreten eines Pseudogaps nicht in den Messungen bemerkbar macht.
- Auch die Annahme eines teilweisen Übergangs von quasi-zweidimensionalem zu quasi-eindimensionalem Verhalten der Ladungsträger in den Kupferoxidebenen der Kuprate [MOS 99] kann einen Erklärungsansatz liefern. Bewegt sich ein Teil der Ladungsträger nur noch entlang der Kupferoxidbindungen, so steht ihre Bewegungsrichtung bei Messungen in B_{2g} -Symmetrie entweder senkrecht zum Polarisationsvektor des einfallenden oder des gestreuten Lichts. Damit werden diese Ladungsträger „unsichtbar“, weil sie nicht mehr an eines der beiden Lichtfelder koppeln können. Dies äußert sich in einem Verlust von spektralem Gewicht in B_{2g} -Symmetrie.

8 DER ORDNUNGSPARAMETER IM SUPRAZUSTAND

In den Raman-Spektren von Kuprat-Supraleitern zeigt das Kontinuum bei Abkühlung der Probe unter die Sprungtemperatur eine charakteristische Umverteilung der Streulichtintensität. Dieser auf dem Aufbrechen von Cooper-Paaren durch das einfallende Licht beruhende Effekt („Paarbrechungs-Raman-Effekt“) wurde von Abrikosov und Fal’kovskii vorhergesagt [ABR 61] und in den Raman-Spektren sowohl von konventionellen [SOO 80, HAC 83, HAC 89] als auch von Kuprat-Supraleitern nachgewiesen [COO 88, HAC 88]. Im Zusammenhang mit von den Lichtpolarisationen abhängigen Auswahlregeln konnte die Raman-Spektroskopie so in der Vergangenheit wertvolle Beiträge zur Untersuchung \mathbf{k} -abhängiger Größen des Suprazustands liefern [DEV 94].

8.1 Der Paarbrechungs–Raman–Effekt

Das vorliegende Kapitel stellt elektronische Raman-Spektren von Bi-2212 und Y-123 im Suprazustand vor. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Dotierungsabhängigkeit der Paarbrechungsstrukturen.

8.1.1 Das Raman–Kontinuum im Suprazustand

Die Empfindlichkeit des Raman-Experiments im \mathbf{k} -Raum hängt von der gewählten Meßsymmetrie ab (\rightarrow Kapitel 3.3.1). So werden im B_{2g} -Kanal die Bereiche um $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ besonders stark gewichtet (wo der $d_{x^2-y^2}$ -Ordnungsparameter $\Delta_{\mathbf{k}}$ Nullstellen aufweist), während in B_{1g} das Experiment um $(0, \pm\pi)$ und $(\pm\pi, 0)$ am sensitivsten ist (wo $\Delta_{\mathbf{k}}$ seine Maxima besitzt). Entsprechend erwartet man in B_{1g} -Symmetrie eine höhere Energie $\hbar\omega_p$ des Paarbrechungspeaks als in B_{2g} . Dies wird in den Messungen von Bi-2212 bestätigt (Abb. 8.1, Abb. 8.2).

8 DER ORDNUNGSPARAMETER IM SUPRAZUSTAND

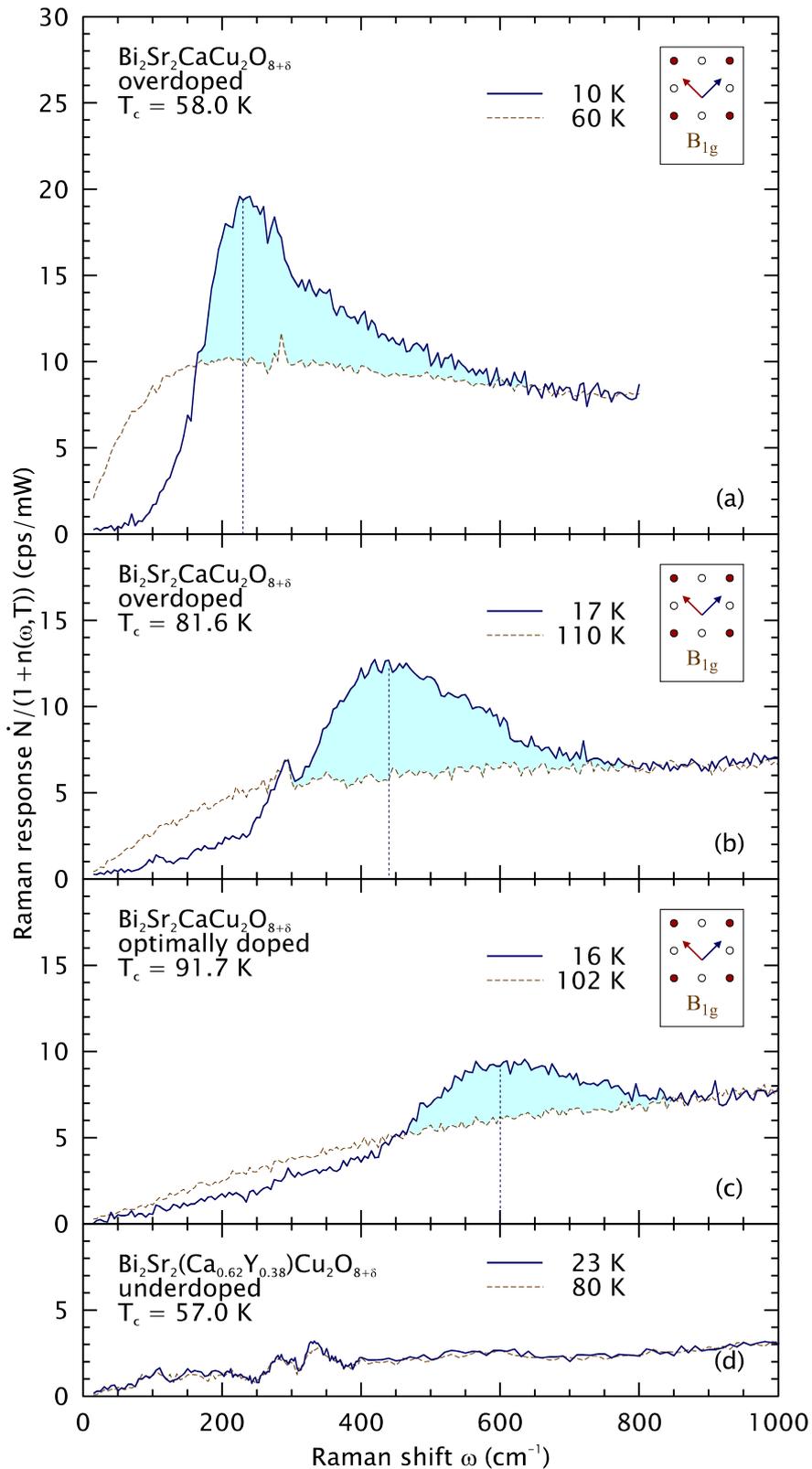


Abb. 8.1: B_{1g} -Kontinua von Bi-2212 im Normal- (gestrichelt) und im Suprazustand (durchgezogene Linien). Die über- (a,b) und optimal (c) dotierten Proben zeigen für $T < T_c$ den erwarteten Peak in den Spektren („Paarbrechungspeak“, schattiert dargestellt), er fehlt im unterdotierten Kristall (d).

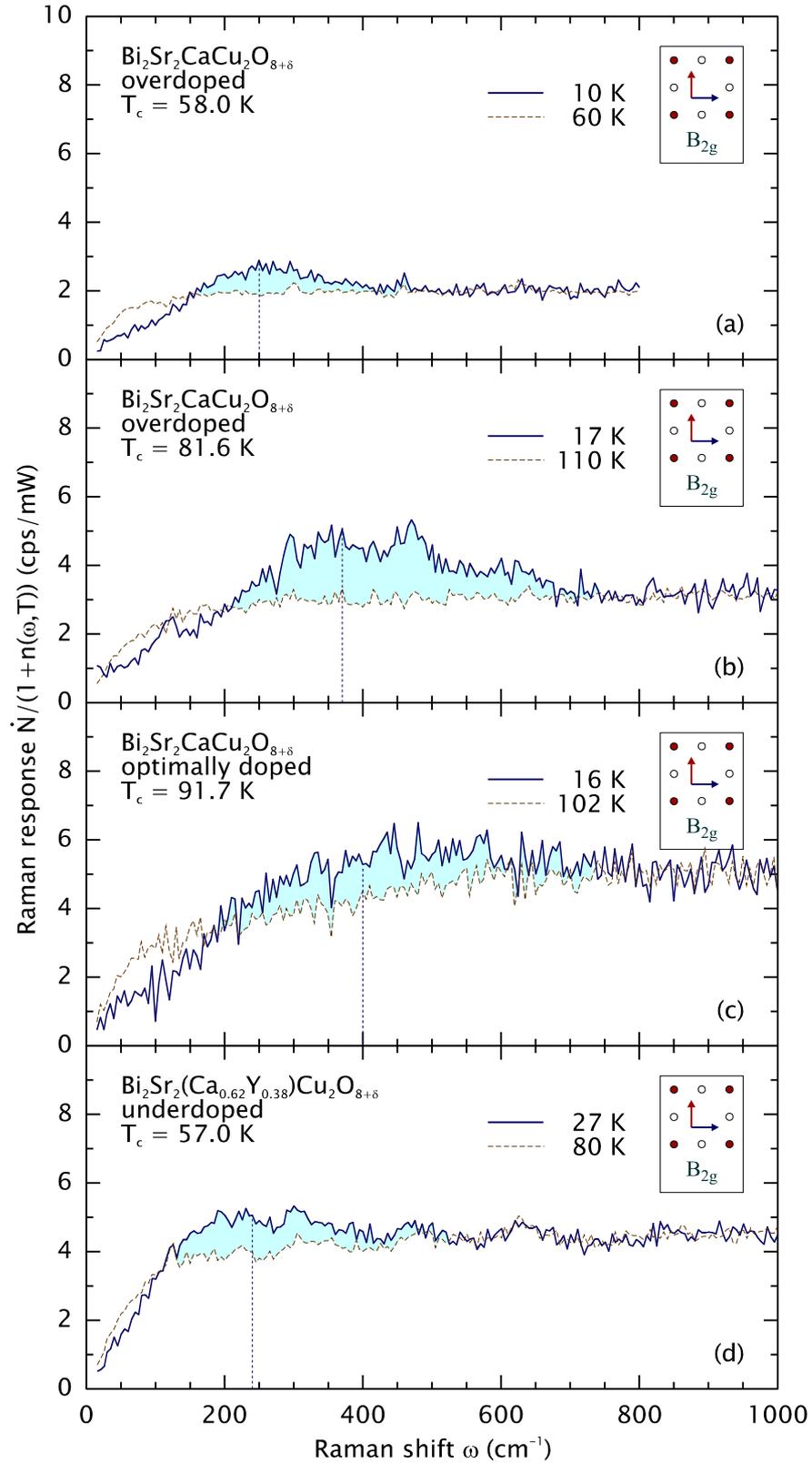


Abb. 8.2: B_{2g} -Kontinua von Bi-2212 im Normal- (gestrichelt) und im Suprazustand (durchgezogene Linien). Unabhängig vom Dotierungsgrad zeigen für $T < T_c$ alle Proben den Paarbrechungspeak (schattiert dargestellt).

8 DER ORDNUNGSPARAMETER IM SUPRAZUSTAND

In B_{2g} -Symmetrie (Abb. 8.2) zeigen die Spektren in allen Dotierungsgraden im mittleren Frequenzbereich eine deutliche Erhöhung der Streulichtintensität im Suprazustand gegenüber dem Normalzustand (schattierte Fläche). Die Position dieser Struktur wandert mit abnehmender Dotierung zu größeren Frequenzen (a,b,c), bis sie unterhalb optimaler Dotierung (d) wieder zu kleineren Werten zurückfindet; die „Intensität“ des Effektes (Größe der schattierten Fläche) scheint in ähnlicher Weise vom Dotierungsgrad abzuhängen. In B_{1g} -Symmetrie dagegen (Abb. 8.1) verringert sich diese Intensität monoton mit abnehmendem Dotierungsgrad (a,b,c), bis im unterdotierten Kristall (d) kein Unterschied mehr in den Spektren zwischen Normal- und Suprazustand erkennbar ist. Ähnliche Resultate zeigen die Spektren von Y-123 (Abb. 8.3, Abb. 8.4).

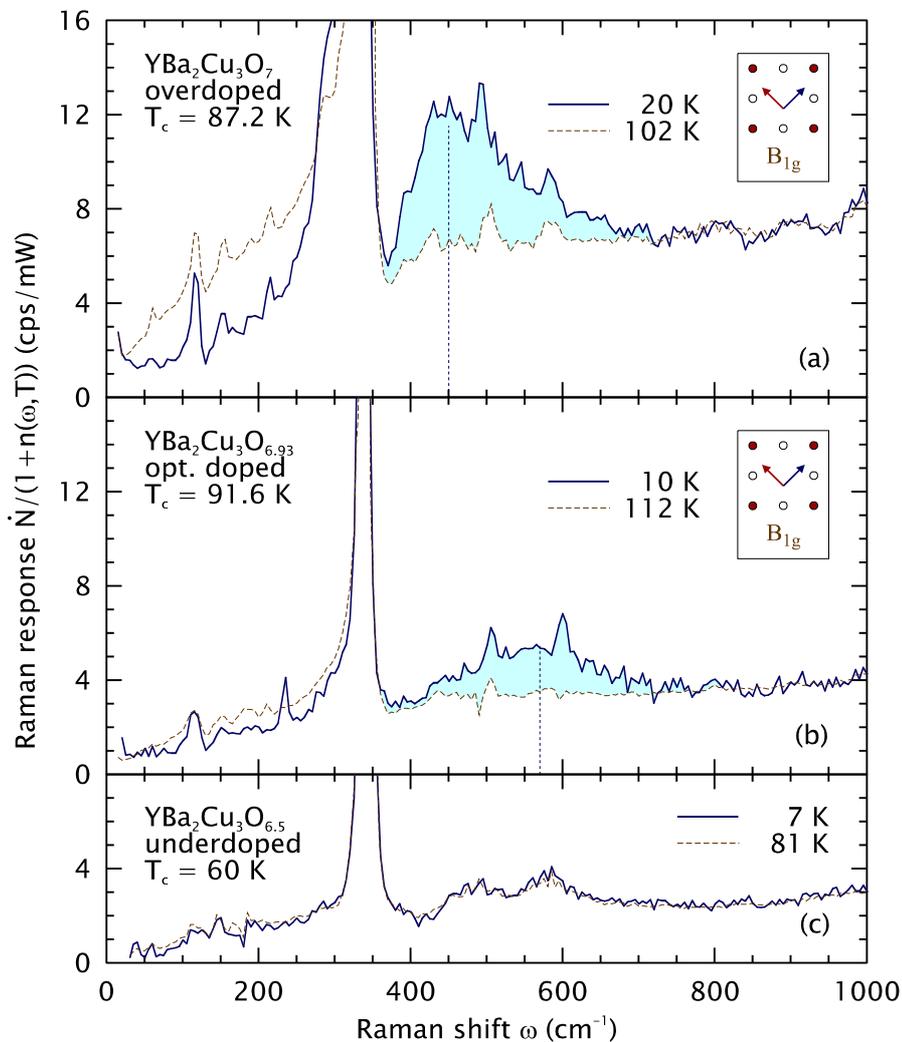


Abb. 8.3: B_{1g} -Spektren von Y-123 im Normal- (gestrichelt) und im Suprazustand (durchgezogene Linien). Wie in Bi-2212 (Abb. 8.1) zeigen nur die über- und optimal dotierten Proben für $T < T_c$ den erwarteten Paarbrechungspeak (schattiert dargestellt). Das B_{1g} -Phonon bei 340 cm^{-1} wurde wegen seiner komplexen Temperaturabhängigkeit nicht subtrahiert.

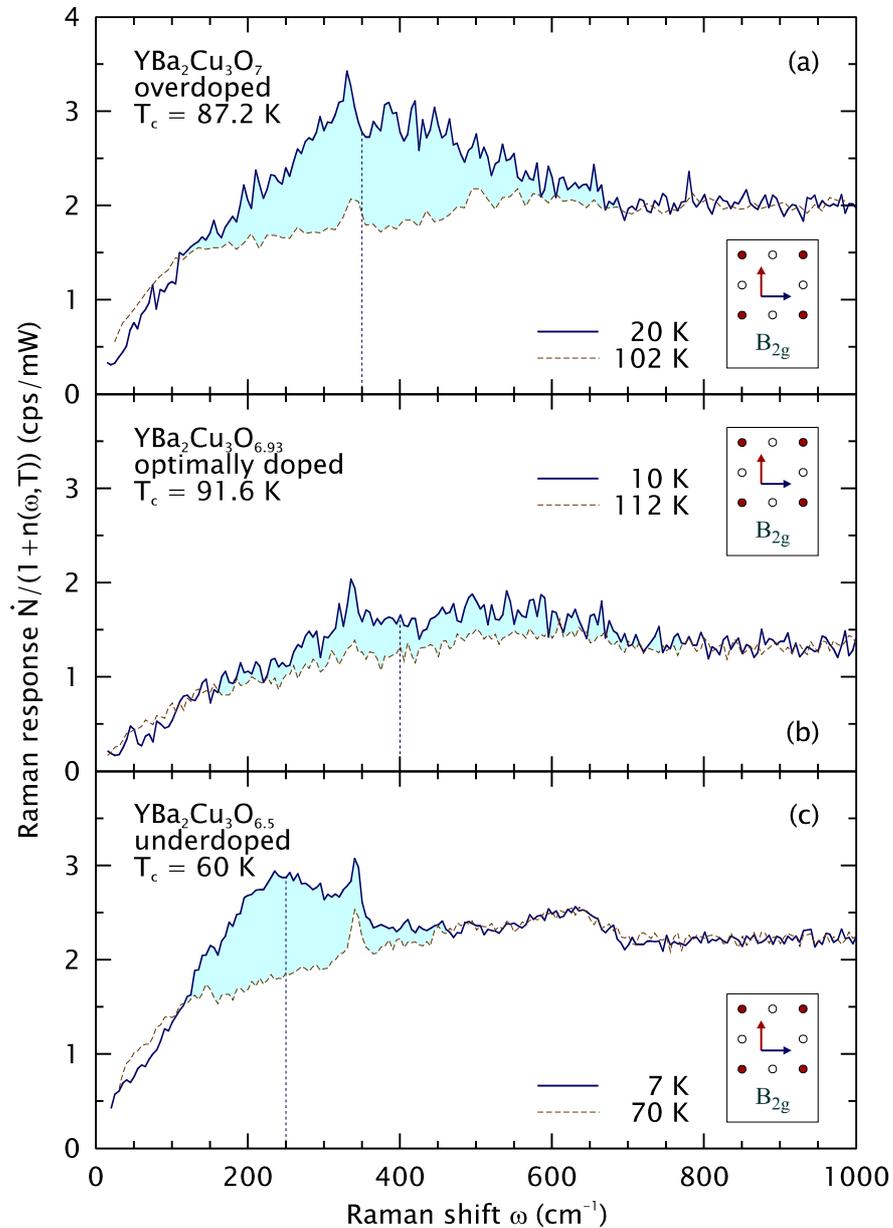


Abb. 8.4: B_{2g} -Spektren von Y-123 im Normal- (gestrichelt) und im Suprazustand (durchgezogene Linien). Wie in Bi-2212 (Abb. 8.2) zeigen für $T < T_c$ wieder alle Proben den Paarbrechungspeak (schattiert dargestellt), unabhängig vom Dotierungsgrad.

Wie in Bi-2212 ist der Paarbrechungspeak im B_{2g} -Kanal unabhängig vom Dotierungsgrad in allen Spektren ausgeprägt (Abb. 8.4). In B_{1g} -Symmetrie dagegen verschwindet er im unterdotierten Bereich (Abb. 8.3).

8.1.2 Position und Fläche des Paarbrechungspeaks

Der Paarbrechungspeak liegt je nach Symmetrie und Dotierung bei unterschiedlichen Positionen ω_p . Eine Zusammenfassung der Zahlenwerte zeigt Tab. 8.1.

Tab. 8.1: Position des Paarbrechungspeaks für Bi-2212 und Y-123. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Daten stammen aus einer früheren Arbeit [STA 96] und wurden zu Vergleichszwecken herangezogen. Der Dotierungsgrad p ist in „Anzahl Löcher pro CuO_2 “ angegeben.

		Bi-2212					Y-123		
p		0,09	0,15	0,16*	0,20	0,23	0,095	0,160	0,185
T_c	(K)	57,0	91,7	90,0*	81,6	58,0	60,0	91,6	87,2
B_{1g}	ω_p (cm^{-1})	-	600	570*	440	240	-	570	450
	ω_p (kT_c)	-	9,4	9,1*	7,8	6,0	-	9,0	7,4
B_{2g}	ω_p (cm^{-1})	240	400	410*	370	250	250	400	350
	ω_p (kT_c)	6,0	6,3	6,6*	6,5	6,3	6,0	6,3	5,8

Sowohl in Bi-2212 als auch in Y-123 nimmt ω_p im B_{1g} -Kanal mit der Dotierung ab. Dieses Verhalten wird von mehreren Autoren bestätigt [CHE 93, KEN 95, BOC 99, RÜB 99, SUG 99] und auch in anderen p-leitenden Kupraten beobachtet, etwa in $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ [GAS 98] oder $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [NAE 99]. Um einen eventuellen Zusammenhang mit der Abnahme der Sprungtemperatur im betrachteten Dotierungsbereich zu untersuchen, kann ω_p in Einheiten von kT_c ausgedrückt werden (Tab. 8.1). Für Bi-2212 findet man eine Veränderung von $\hbar\omega_p = 9,4 kT_c$ bei optimaler Dotierung bis zu $\hbar\omega_p = 6,0 kT_c$ im stark überdotierten Kristall. Somit kann im B_{1g} -Kanal kein linearer Zusammenhang zwischen der Peakfrequenz und T_c festgestellt werden.

Qualitativ anders stellt sich die Situation in B_{2g} -Symmetrie dar. Die Peakfrequenz ω_p nimmt mit der Dotierung zunächst zu, um im überdotierten Bereich wieder abzufallen. Genau dasselbe Verhalten zeigt T_c , wie die Betrachtung von ω_p in Einheiten von kT_c beweist (Tab. 8.1). Man findet $\hbar\omega_p = 6,0 \dots 6,6 kT_c$ (Bi-2212) bzw. $\hbar\omega_p = 5,8 \dots 6,3 kT_c$ (Y-123) ohne systematische Dotierungsabhängigkeit. Ein Vergleich dieses Skalierungsverhaltens mit der Literatur fällt schwer, weil zur Zeit nur wenige Autoren [CHE 97, NAE 99, SUG 99] überhaupt in der Lage sind, Paarbrechung im B_{2g} -Kanal zu beobachten.

Den Dotierungsverlauf der Peakfrequenz ω_p verdeutlicht nochmals Abb. 8.5. Während die Werte in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie im stark überdotierten Bereich zusammenfallen, zeigt sich bei abnehmendem Dotierungsgrad eine deutliche Anisotropie. Im B_{2g} -Kanal folgen sie dem schattiert angedeuteten Verlauf der Sprungtemperatur, wohingegen sie im B_{1g} -Kanal monoton zunehmen. Letzteres erinnert stark an das Dotierungsverhalten der Pseudogap-Temperatur $T^*(p)$, die ebenfalls mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration ansteigt (\rightarrow Abb. 7.13).

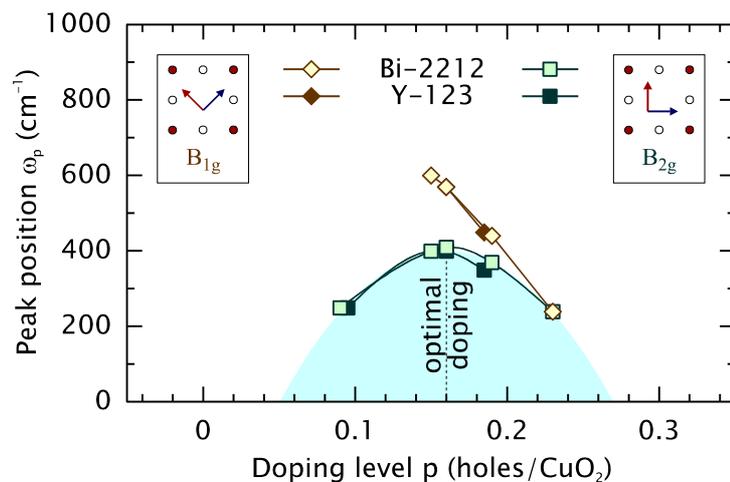


Abb. 8.5: Position ω_p des Paarbrechungspeaks als Funktion der Dotierung. Die Daten wurden Tab. 8.1 entnommen. B_{1g} - (Rauten) und B_{2g} -Symmetrie (Quadrate) zeigen qualitativ unterschiedliches Verhalten. Der supraleitende Bereich des Phasendiagramms ist schattiert angedeutet ($6,3 kT_c$).

Interpretiert man die Ergebnisse im Rahmen des etablierten Paarbrechungs-Szenarios, so ergibt sich folgendes Bild. Für Paare entlang der Diagonalen in der Brillouinzone (B_{2g} -Symmetrie) skaliert ihre Bindungsenergie mit der Sprungtemperatur. Anders ausgedrückt ist T_c eine lineare Funktion ihrer Bindungsenergie, wie man es auch für konventionelle Supraleiter bei konstanter Kopplung erwarten würde. Dagegen nimmt sie für Paare entlang der k_x - und k_y -Achse (B_{1g}) mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration monoton zu. Da gleichzeitig die Peakintensität abnimmt, werden immer weniger Paare immer stärker gebunden, bis unterhalb eines charakteristischen Dotierungslevels offensichtlich überhaupt keine Paare mehr existieren, an denen Licht inelastisch gestreut werden könnte, so daß der Paarbrechungspeak verschwindet.

Um ein Maß für die „Stärke“ der Paarbrechung zu erhalten, wurde die schattierte Peakfläche A durch Integration der Differenz $\Delta\dot{N}(\omega) = \dot{N}^{SZ}(\omega) - \dot{N}^{NZ}(\omega)$ zwischen

8 DER ORDNUNGSPARAMETER IM SUPRAZUSTAND

den Spektren im Supra- (SZ) und im Normalzustand (NZ) vom Kreuzungspunkt ω_0 der Spektren bis $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$ gemäß

$$A = \int_{\omega_0}^{1000 \text{ cm}^{-1}} \frac{\Delta \dot{N}(\omega)}{1 + n(\omega, T)} d\omega \quad (8.1)$$

berechnet. Die Zahlenwerte sind in Tab. 8.2 zusammengefaßt.

Tab. 8.2: Fläche A des Paarbrechungspeaks für Bi-2212 und Y-123

		Bi-2212				Y-123		
p (Löcher/CuO ₂)		0,09	0,15	0,20	0,23	0,095	0,160	0,185
T_c (K)		57,0	91,7	81,6	58,0	60,0	91,6	87,2
A (cps/mW·cm ⁻¹)	B _{1g}	-	740	1530	1620	-	421	917
	B _{2g}	237	435	552	133	186	146	341

Ausgehend von hoher Ladungsträgerkonzentration, findet man in B_{1g}-Symmetrie in beiden Materialklassen einen starken, monotonen Rückgang von A auf etwa die Hälfte, sobald man sich optimaler Dotierung und damit dem maximalen T_c nähert. Extrapoliert man die Werte linear nach $A = 0$, so kann man für die kritische Dotierungskonzentration p_{krit} , unterhalb welcher der Paarbrechungseffekt verschwinden sollte, abschätzen: $p_{\text{krit}} = 0,113$ (Bi-2212) bzw. $p_{\text{krit}} = 0,139$ (Y-123).

Dagegen verläuft $A(p)$ in B_{2g}-Symmetrie nicht monoton und liegt sowohl für kleine (0,09 bzw. 0,095) als auch für sehr große (0,23) Ladungsträgerkonzentrationen niedriger als für mittlere (0,15/0,20 bzw. 0,185) Dotierung. Lediglich die Daten des optimal dotierten Y-123-Kristalls fallen aus dem Rahmen. Wie schon bei der Betrachtung des Pseudogap-Effekts (Abb. 6.10) fällt auch der Paarbrechungseffekt in dieser Probe schwächer aus als in überdotiertem Y-123. Die Ursache ist wieder darin zu suchen, daß optimal dotiertes YBa₂Cu₃O_{6,93} weniger geordnet ist als YBa₂Cu₃O₇ und die vorhandenen Sauerstoff-Fehlstellen als Defekte wirken. Diese können den Paarbrechungs-Effekt teilweise unterdrücken [DEV 95b], woraus die kleinere Peakfläche resultiert.

8.1.3 Spektraler Verlauf und Differenzspektren

Das unterschiedliche Dotierungsverhalten der Paarbrechung im B_{1g} - und B_{2g} -Kanal wird in anschaulicher Weise deutlich, wenn man die auf die mittlere Intensität \dot{N}_{1000} (vgl. Tab. 6.1) normierten Differenzspektren betrachtet (Abb. 8.6 und Abb. 8.7).

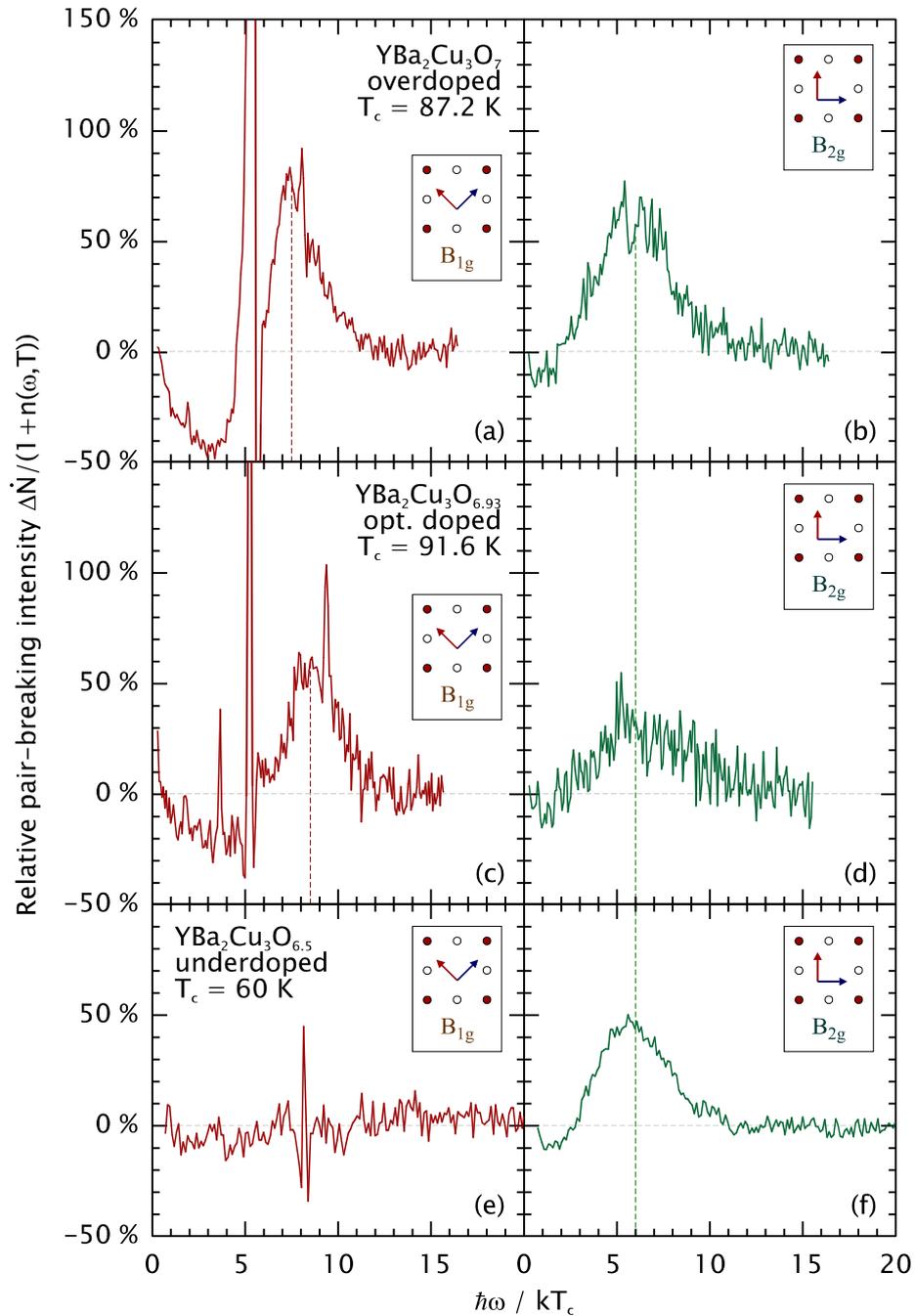


Abb. 8.6: Differenzspektren von Y-123 (Supra- minus Normalzustand), normiert auf die mittlere Intensität \dot{N}_{1000} . Für Einzelheiten siehe Text.

8 DER ORDNUNGSPARAMETER IM SUPRAZUSTAND

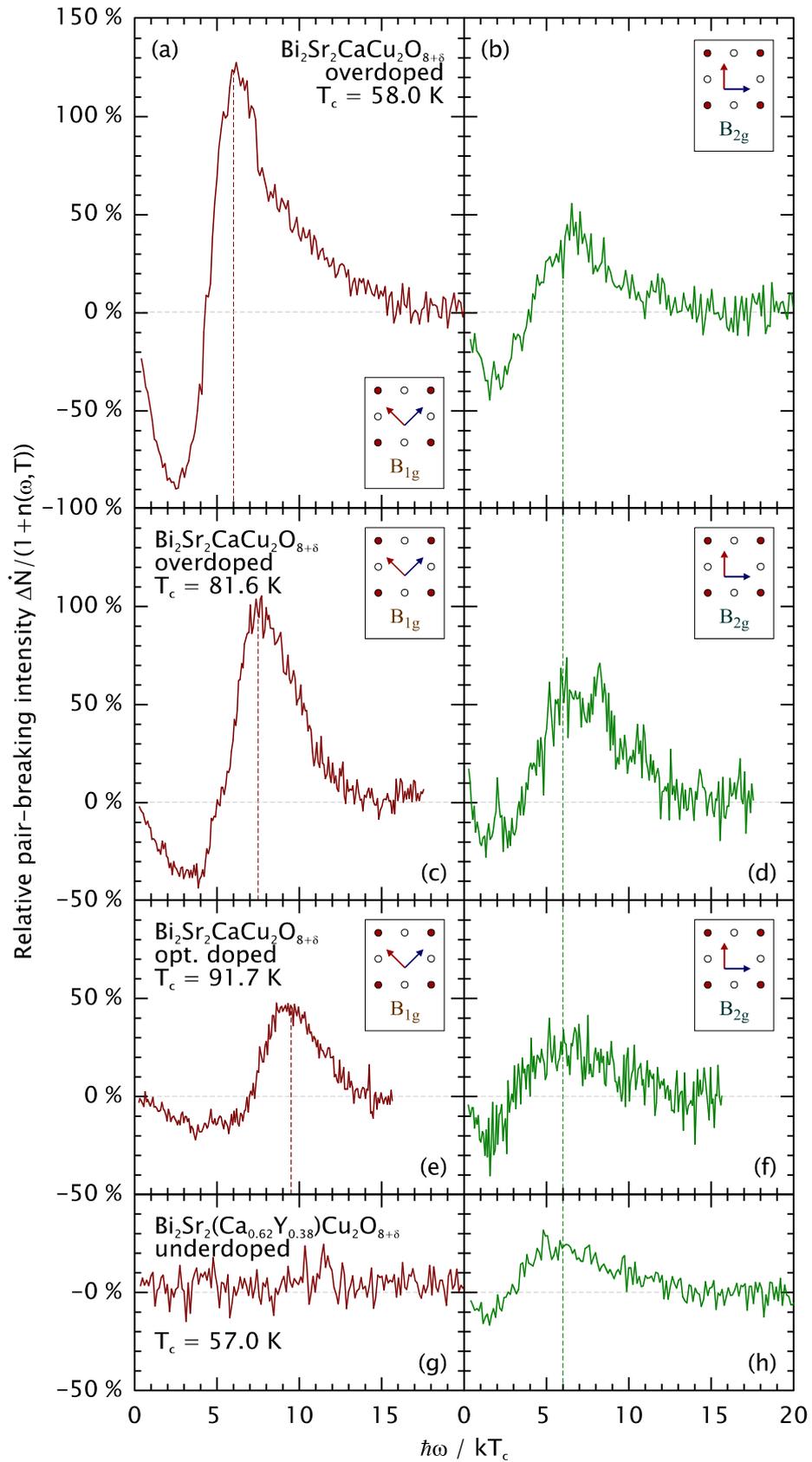


Abb. 8.7: Differenzspektren von Bi-2212 (Supra- minus Normalzustand), normiert auf die mittlere Intensität \dot{N}_{1000} . Für Einzelheiten siehe Text.

In Bi-2212 (Abb. 8.7) wie in Y-123 (Abb. 8.6) ändert sich die spektrale Form in B_{2g} -Symmetrie kaum. Sowohl die Peakposition (jeweils etwa $6 kT_c$) als auch die relative Peakhöhe (Bi-2212: 30...60 %, Y-123: 40...60 %) variieren nur wenig mit dem Dotierungsgrad. Außerdem bleibt der spektrale Verlauf der Differenzspektren nahezu gleich. Dagegen hängen im B_{1g} -Kanal sowohl Peakposition (Bi-2212: 6...9,5 kT_c , Y-123: 7,5...8,5 kT_c) als auch Peakhöhe (Bi-2212: 0...130 %, Y-123: 0...80 %) stark vom Dotierungsgrad ab, wobei in den unterdotierten Substanzen keine Paarbrechung mehr nachgewiesen werden kann.

8.2 Symmetrie des Ordnungsparameters

Seit der Entdeckung der Kuprate wird die Symmetrie ihres Ordnungsparameters lebhaft diskutiert. Während diese Diskussion in den letzten Jahren kontrovers geführt wurde, verdichten sich nun die Hinweise darauf, daß die Energielücke hauptsächlich $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Symmetrie aufweist. Auch das Raman-Experiment bestätigt diese Hypothese. Wesentliche experimentelle Nachweise dafür sind die symmetrieabhängigen Positionen der Paarbrechungsstrukturen bei optimaler Dotierung [DEV 94] und die invariante Form des B_{2g} -Peaks bei allen bisher untersuchten Dotierungsgraden. Da jedoch die B_{1g} -Strukturen eine auf den ersten Blick nicht mit der $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Hypothese zu vereinbarende Abhängigkeit von der Dotierung aufweisen, ist es aufschlußreich, auch die niederenergetischen Bereiche der Spektren detailliert zu analysieren [OPE 95, OPE 00a].

8.2.1 Frequenz-Potenzgesetze

Der Ordnungsparameter $\Delta_{\mathbf{k}}$ sei im allgemeinsten Fall gegeben durch

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cdot f(\mathbf{k}), \quad |f(\mathbf{k})| \leq 1,$$

wobei die Funktion $f(\mathbf{k})$ seine \mathbf{k} -Abhängigkeit beschreibt. Alle folgenden Ausführungen gelten für ein $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Gap mit $f^d(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(\cos k_x a - \cos k_y a)$.

Im Grenzfall $T = 0$ liefert die genaue Analyse der Raman-Reponsefunktion (3.33) geschlossene Ausdrücke für ihre Imaginärteile in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie [DEV 95a], woraus sich für das Verhalten bei kleinen Frequenzen $\hbar\omega \ll kT_c$ charakteristische Potenzgesetze ergeben.

Sie lauten

$$\chi''_{\gamma\gamma}{}^{\mu,SZ}(\omega,0) = -N_F(\gamma_2^\mu)^2 \cdot \begin{cases} \frac{3x^3}{4} + O(x^5), & \mu = B_{1g} \\ \frac{x}{2} + O(x^3), & \mu = B_{2g} \end{cases} \quad (8.2)$$

mit $x = \hbar\omega/2\Delta_0$ und sind unempfindlich gegenüber Vertex-Korrekturen. N_F bezeichnet die Zustandsdichte an der Fermikante. Die Intensität steigt somit im B_{1g} -Kanal mit der dritten Potenz der Frequenzverschiebung ω an, im B_{2g} -Kanal dagegen linear. Das Auftreten solcher Potenzgesetze ist typisch für alle Ordnungsparameter mit Linien-(3D) bzw. Punkt-Nodenstruktur (2D). Die Exponenten hängen dabei von der genauen Beschaffenheit von $f(\mathbf{k})$ ab.

Betrachtet man nun zusätzlich den Einfluß von Defekten [DEV 95b], so findet man eine Abhängigkeit des spektralen Verlaufs von der Verunreinigungskonzentration, die durch eine elastische Ladungsträger-Relaxationsrate $\Gamma_0 = 1/\tau$ charakterisiert werden kann. Mit zunehmendem Γ_0 erfolgt eine Abschwächung, Verbreiterung und Verschiebung des Paarbrechungspeaks, der für $\Gamma_0 \geq 0.5\Delta_0$ allmählich ganz unterdrückt wird (Abb. 8.8). Dabei behalten die Potenzgesetze in B_{2g} -Symmetrie ihre Gültigkeit, während in B_{1g} -Symmetrie die Spektren im Gegensatz zum stoßlosen Limes zunächst linear ansteigen und erst ab einer verunreinigungsabhängigen crossover-Frequenz ω^* ,

$$\omega^* = \sqrt{\Gamma_0 \cdot \Delta_0}, \quad (8.3)$$

(Abb. 8.9) das für den reinen $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Supraleiter typische kubische Verhalten zeigen. Auch für einen anisotropen s-Wellen-Supraleiter mit $f^s(\mathbf{k}) = |f^d(\mathbf{k})|$, der also dem Betrag nach denselben Ordnungsparameter $|\Delta_{\mathbf{k}}|$ hätte, erwartet man ein lineares (B_{2g}) bzw. kubisches Ansteigen (B_{1g}) des spektralen Verlaufs. Jedoch würde die durch den Einfluß von Defekten verursachte Ladungsträgerrelaxation aufgrund des fehlenden Vorzeichenwechsels von $\Delta_{\mathbf{k}}$ den niederenergetischen Teil der Spektren in qualitativ anderer Weise beeinflussen: Sowohl im B_{1g} - als auch im B_{2g} -Kanal wäre die Raman-Intensität für kleine Frequenzen ganz unterdrückt, so daß eine endliche Energielücke in den Spektren sichtbar wird [DEV 95b], analog den Spektren von konventionellen Supraleitern wie Nb_3Sn [HAC 89].

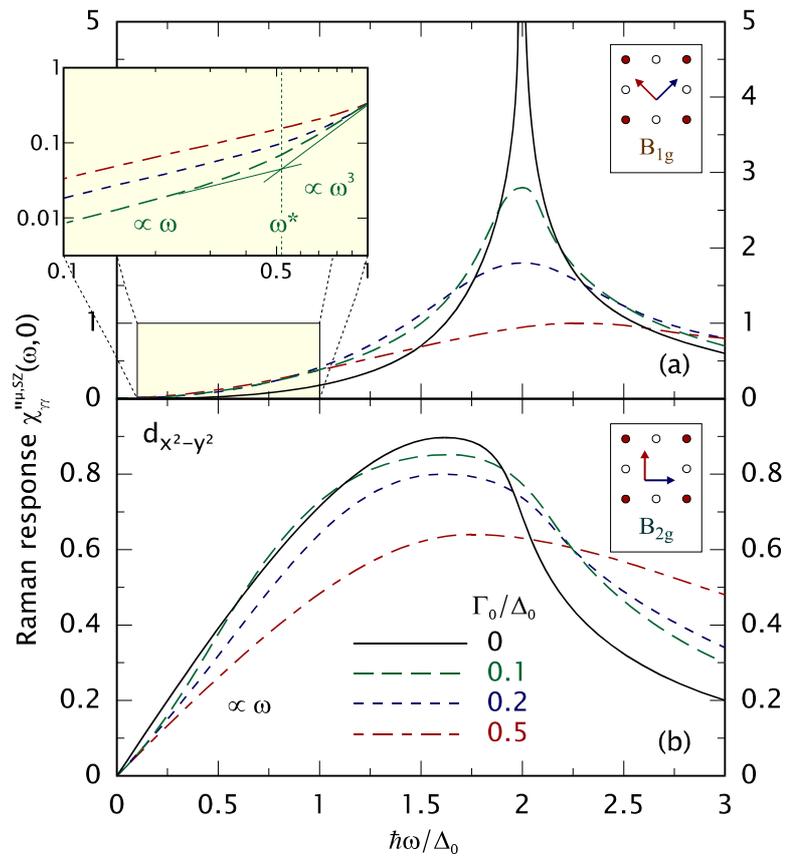


Abb. 8.8: Paarbrechungspeaks und Frequenz-Potenzgesetze. Mit zunehmender Relaxationsrate Γ_0 , verursacht durch Streuung an Defekten, verbreitert sich der Paarbrechungspeak und verschiebt sich zu größeren Frequenzen. Der Anstieg im niederfrequenten Bereich ist im B_{1g} -Kanal unterhalb ω^* linear, danach kubisch (a), im B_{2g} -Kanal dagegen immer linear (b) (aus [DEV 95b]).

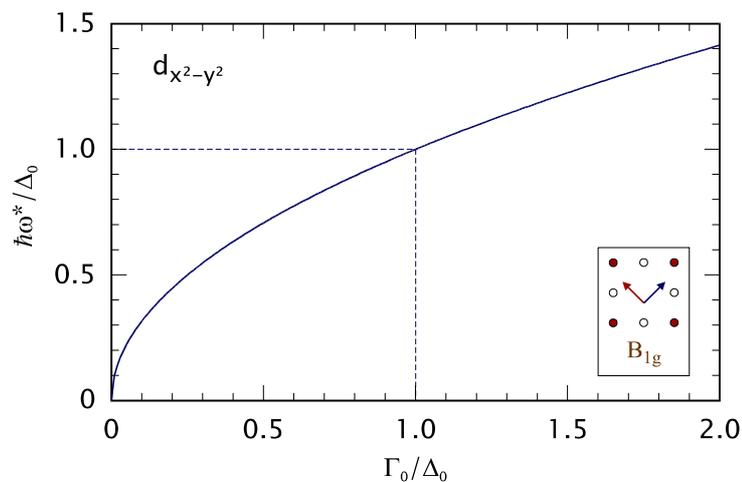


Abb. 8.9: Crossover-Frequenz ω^* . Sie gibt gemäß Gl. (8.4) an, wo der B_{1g} -Response vom linearen zum kubischen Verhalten übergeht.

8.2.2 s- oder d-Welle?

Um die gemessenen Spektren der untersuchten Bi-2212-Kristalle auf Frequenz-Potenzgesetze im Suprazustand untersuchen zu können, wurden sie auf die mittlere Intensität \dot{N}_{1000} bei $\omega = 800 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ normiert und in doppelt-logarithmischer Auftragung als Funktion von $\hbar\omega/kT_c$ dargestellt (Abb. 8.10). Dabei wurde das B_{1g} -Spektrum des unterdotierten Kristalls weggelassen, weil es keine Anzeichen von Paarbrechung zeigt. Die Werte verlaufen in weiten Frequenzbereichen linear auf logarithmischen Skalen, was bedeutet, daß der Raman-Response nach einem Potenzgesetz gemäß ω^n ansteigt. In B_{1g} -Symmetrie ist jeweils ein deutlicher „Knick“ im Steigungsverhalten erkennbar, was auf eine charakteristische Änderung des Exponenten n hindeutet.

Um die Exponenten n des spektralen Anstiegs von $\chi''(\omega)$ zu bestimmen, erfolgten lineare Fits auf logarithmischen Skalen an die Daten (gestrichelt in Abb. 8.10). Gemäß

$$\log \frac{\dot{N}(\omega)/\dot{N}_{1000}}{1 + n(\omega, T)} = n \cdot \log \frac{\hbar\omega}{kT_c} \quad (8.4)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{R\chi''(\omega)/\dot{N}_{1000}}$

entspricht die Steigung n des Fits dem Exponenten n des Anstiegs. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 8.3 und Abb. 8.11 zusammengefaßt.

Tab. 8.3: Exponenten des Anstiegs des Raman-Response. Die Werte gehen aus Fits an die Spektren hervor (gestrichelte Geraden in Abb. 8.10). Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Daten stammen aus der Analyse von Spektren einer früheren Arbeit [STA 96] und wurden zu Vergleichszwecken herangezogen.

		Bi-2212				
p (Löcher/CuO ₂)		0,09	0,15	0,16*	0,20	0,23
T_c (K)		57,0	91,7	90,0*	81,6	58,0
B_{2g}	n	0,89	0,90	0,79*	0,78	0,81
B_{1g}	n $\omega < \omega^*$	-	1,12	1,20*	1,14	0,70
	n $\omega > \omega^*$	-	2,74	3,24*	4,12	3,61
	ω^* (cm ⁻¹)	-	385	265	250	85

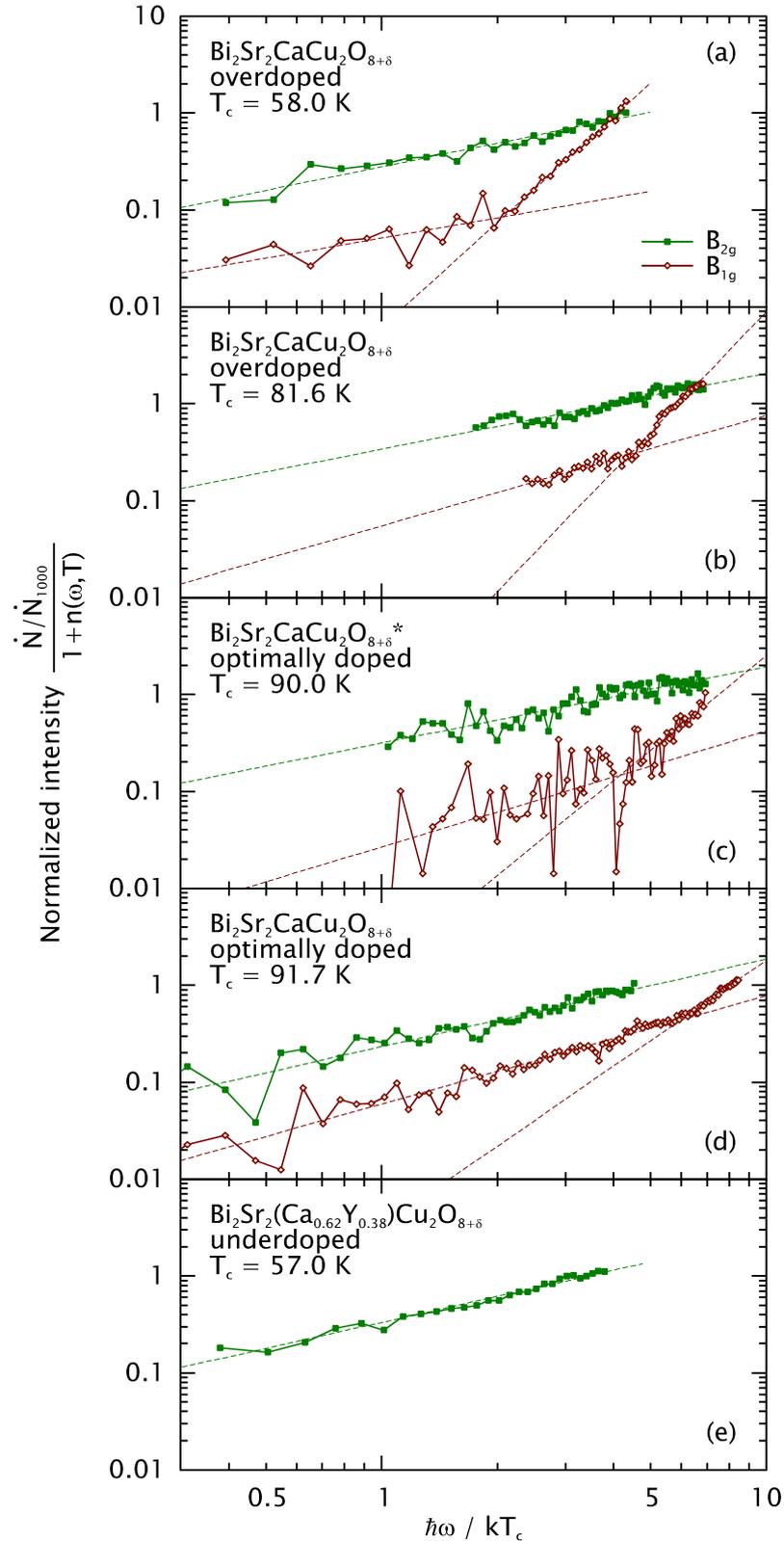


Abb. 8.10: Niederfrequente Teile der Spektren für Bi-2212 im Suprazustand. Aufgetragen ist der auf die mittlere Intensität \dot{N}_{1000} normierte Response als Funktion von $\hbar\omega/kT_c$ in B_{1g} - (Rauten) und B_{2g} -Symmetrie (Quadrate). Lineare Fits an die Daten sind gestrichelt eingezeichnet. Das mit einem Stern (*) gekennzeichnete Spektrum (c) wurde einer früheren Arbeit [STA 96] entnommen.

8 DER ORDNUNGSPARAMETER IM SUPRAZUSTAND

Die Steigung des Raman-Response im B_{2g} -Kanal liegt für alle Dotierungsniveaus knapp unterhalb von eins, was in guter Näherung einem linearen Anstieg entspricht. In B_{1g} -Symmetrie findet man dagegen unterschiedliche Exponenten n für unterschiedliche Frequenzbereiche. Unterhalb einer charakteristischen Frequenz ω^* liegt n nahe eins, für größere Frequenzen erfolgt ein Übergang zu einem Wert nahe 3. Während der Exponent in den linearen Abschnitten in beiden Symmetrien keine signifikante Dotierungsabhängigkeit zeigt, nimmt er im kubischen Teil des B_{1g} -Kanals tendenziell mit der Dotierung zu. Die crossover-Frequenz ω^* nimmt mit zunehmender Dotierung monoton ab (Abb. 8.11(b)).

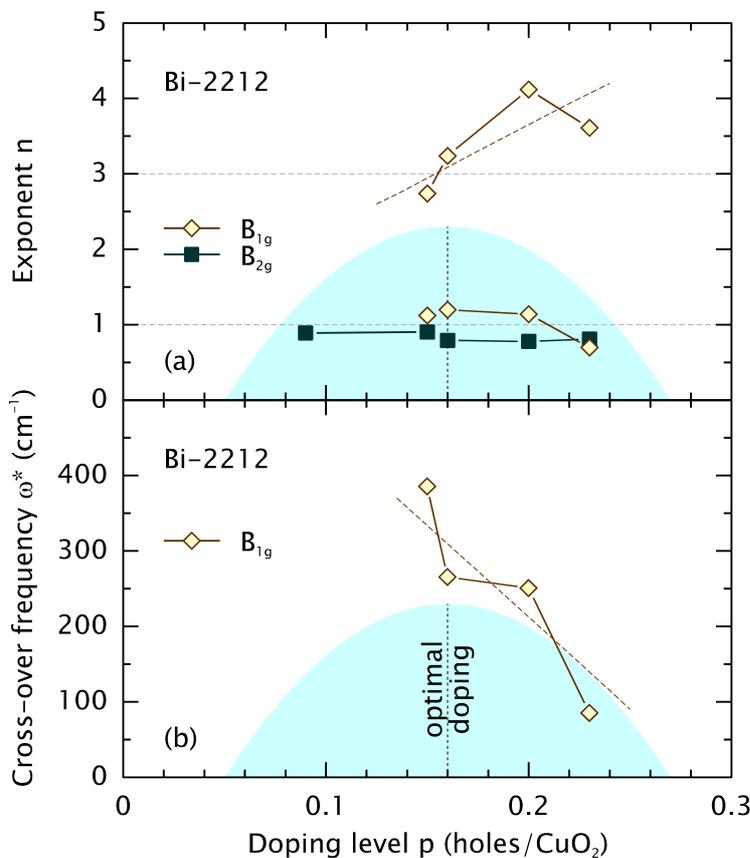


Abb. 8.11: Dotierungsabhängigkeit des Exponenten n des niederfrequenten Anstiegs des Raman-Response (a) und der crossover-Frequenz ω^* im B_{1g} -Kanal (b) gemäß Tab. 8.3. Der supraleitende Bereich des Phasendiagramms ist schattiert angedeutet.

Die Resultate kann man so zusammenfassen: Das niederfrequente Verhalten bei tiefen Temperaturen zeigt einen linearen Anstieg von $\chi''(\omega)$ in B_{2g} -Symmetrie. Ebenso verläuft $\chi''(\omega)$ im B_{1g} -Kanal zunächst linear, ehe oberhalb einer charakteristischen Frequenz ω^* ein Übergang zu nahezu kubischem Verhalten stattfindet. Diese Ergebnisse

sind ein starkes Indiz dafür, daß der Ordnungsparameter in Bi-2212 von einem $d_{x^2-y^2}$ -Wellen-Anteil dominiert wird. Kleinere s-Wellen-Beiträge können aber nicht ausgeschlossen werden.

Eine vergleichbare Analyse auch für die Y-123-Spektren konnte leider keine ähnlich aussagekräftigen und eindeutigen Resultate liefern. Das liegt zum einen an der hohen Reststreuintensität von etwa 20 % nahe $\omega = 0$ und zum anderen an dem starken O(2)-O(3)-Phonon, das nicht vollständig subtrahierbar ist. Jedoch wurde schon früher durch die Anpassung der gemessenen Spektren an Modellrechnungen gezeigt, daß der s-Wellen-Anteil bei der Probe mit der stärksten orthorhombischen Verzerrung bei weniger als 15 % liegt [NEM 98a, NEM 98b].

8.3 Schlußfolgerungen

Bezüglich der Raman-Spektren im Suprazustand sind folgende Tatsachen festzuhalten:

1. Sowohl in Bi-2212 als auch in Y-123 kann Paarbrechung nachgewiesen werden, die sich in einer Umverteilung der Streulichtintensität des Raman-Kontinuums im Vergleich zum Normalzustand äußert. Dadurch ist u.a. bewiesen, daß das beobachtete Kontinuum hauptsächlich von Lichtstreuung an beweglichen Ladungsträgern herrührt.
2. In B_{2g} -Symmetrie skaliert die Position des Paarbrechungspeaks mit der Sprungtemperatur und liegt unabhängig vom Dotierungsgrad der untersuchten Kristalle bei etwa $6 kT_c$ in beiden Materialklassen. Dieses Skalierungsverhalten deutet darauf hin, daß der Paarbrechungseffekt eindeutig mit dem Phasenübergang in den Suprazustand zusammenhängt. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit anderen Experimenten, die niederenergetische Methoden benutzen, wie Messungen der magnetischen Eindringtiefe und Tunneln bei niedrigen Energien [PANA 98], sowie Andreev-Reflexion [DEU 99].
3. Im B_{1g} -Kanal nimmt die Peakposition $\omega_p(p)$ mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration annähernd linear zu. Hier besteht Übereinstimmung mit anderen, hochenergetischen Meßmethoden wie ARPES [DIN 98] oder Tunnelspektroskopie [MIY 98, REN 98a]. Bemerkenswerterweise nimmt $\omega_p(p)$ einen ganz ähnlichen Dotierungsverlauf wie die Pseudogap-Temperatur $T^*(p)$ (\rightarrow Abb. 7.13 und

[TIM 99]). Doch welcher Zusammenhang zum Pseudogap besteht, das im Raman-Experiment ja nur in B_{2g} -Symmetrie beobachtet wird, ist bislang unklar.

4. Außerdem wird der Paarbrechungspeak in B_{1g} -Symmetrie mit abnehmender Dotierung immer schwächer und kann in den unterdotierten Kristallen ($p \approx 0,09$) nicht mehr nachgewiesen werden. In der Tat zeigt der Raman-Response der unterdotierten Kristalle im B_{1g} -Kanal überhaupt keine Temperaturabhängigkeit mehr. Dies könnte als Hinweis auf eine Änderung der Topologie der Fermifläche interpretiert werden, wie in Kapitel 7.3 diskutiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Raman-Spektroskopie im Suprazustand von Kupraten über die Position $\omega_p(p)$ des Paarbrechungspeaks in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie zwei verschiedene Energieskalen beobachten kann (Tab. 8.4). Das im B_{2g} -Kanal gemessene $\omega_p(p)$ skaliert mit $T_c(p)$, ist also direkt mit dem Phasenübergang in den supraleitenden Zustand verknüpft. Es könnte somit die (dotierungsabhängige) Energie repräsentieren, wo Phasenkohärenz in den Kupraten einsetzt. Dagegen skaliert $\omega_p(p)$ im B_{1g} -Kanal mit $T^*(p)$. Es wird spekuliert, ob es sich dabei um die maximale Bindungsenergie der Cooper-Paare handelt. Allerdings geben die Raman-Ergebnisse zum Pseudogap-Zustand (\rightarrow Kapitel 7) keinen Hinweis auf nicht-kohärente Paare im Normalzustand für $T_c(p) < T < T^*(p)$. Warum man im Suprazustand je nach Symmetrie und damit Richtung im \mathbf{k} -Raum die eine oder die andere Energieskala beobachtet, ist zur Zeit noch völlig unklar.

Tab. 8.4: Skalierungsverhalten der Position $\omega_p(p)$ des Paarbrechungspeaks

	$\omega_p(p)$ skaliert wie...	Vergleichsexperimente
B_{1g}	$\dots T^*(p)$	ARPES [DIN 98], Tunnelspektroskopie [REN 98a]
B_{2g}	$\dots T_c(p)$	magnetische Eindringtiefe [PANA 98], Tunneln bei niedrigen Energien [PANA 98], Andreev-Reflexion [DEU 99]

Die Gegenwart ist nie unser Zweck; die Vergangenheit und die Gegenwart sind unsere Mittel;
die Zukunft allein ist unser Zweck.
B. Pascal

9 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit präsentiert systematische Untersuchungen dotierungsabhängiger Effekte in Kuprat-Supraleitern mittels inelastischer Lichtstreuung. Zur Verbesserung des Meßablaufs wurden am experimentellen Aufbau einige Veränderungen vorgenommen. Wesentliche Neuerung ist die computergestützte, weitgehende Automatisierung des Meßbetriebs und der Datenaufbereitung. In diesem Zusammenhang wurde der Detektor mit allen vorgeschalteten optischen Komponenten spektral kalibriert, um die gemessenen Photonenzählraten automatisch auf die Empfindlichkeit des Geräts korrigieren zu können. Seitdem werden im gesamten verfügbaren Frequenzbereich absolute Photonintensitäten gemessen.

Ziele des Experiments sind die Bestimmung und der Vergleich von Energieskalen, die für verschiedene Effekte wie Antiferromagnetismus, Pseudogap und Supraleitung in den Kupraten relevant sind. Zur Behandlung dieses Themenkomplexes konzentriert sich die Arbeit auf das Studium magnetischer, elektronischer und phononischer Anregungen und ihrer Interpretation. Dazu werden fünf Einkristalle aus der Familie der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ - (Bi-2212) und vier aus der Familie der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen (Y-123) herangezogen. Letztere sind unter Verwendung eines neu entwickelten Tiegelmaterials gezüchtet worden und zeichnen sich durch eine noch nie zuvor erreichte Reinheit aus. Die Proben weisen Dotierungen zwischen 0 und 0,23 (Bi-2212) bzw. 0,185 (Y-123) Ladungsträgern pro CuO_2 auf und decken damit den antiferromagnetischen, unter-, optimal und überdotierten Bereich des Phasendiagramms ab.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildet die Untersuchung der Eigenschaften und Wechselwirkungen des gemeinsamen, strukturellen Merkmals aller Kuprate: der Kupferoxidebene. Sie bildet ein komplexes, nahezu zweidimensionales System hochkorrelierter Ladungsträger. In einem ersten Schritt wird die Kopplung dieses Ladungsträgersystems mit dem Gitter untersucht. So kann die in manchen Kupraten beobachtete Welligkeit der Kupferoxidebene („Buckling“) im Rahmen eines Kristallfeldmodells

9 ZUSAMMENFASSUNG

erklärt werden. Das Studium des Fano-Effekts des B_{1g} -Phonons in den Spektren von Y-123 zeigt, daß die Brechung der lokalen Spiegelsymmetrie an der Kupferoxidebene aufgrund der Positionen und Ladungen der benachbarten Ionen ein elektrisches Feld \mathbf{E} erzeugt, welches die Ebene verformt und zugleich zu einer starken Elektron-Phonon-Kopplung führt. Um diese Idee zu beweisen, werden Bi-2212-Kristalle studiert, in denen teilweise Ca^{2+} durch Y^{3+} ersetzt ist. Während reines $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ nur eine sehr schwache Elektron-Phonon-Kopplung zeigt, wird diese Wechselwirkung um eine Größenordnung erhöht und in ihrer Stärke vergleichbar mit der in Y-123, wenn durch Dotierung mit Y^{3+} die lokale Spiegelsymmetrie gebrochen wird. Weil dadurch trotz zunehmender Kopplungsstärke die Sprungtemperatur von 91,7 K auf 57,0 K abnimmt, kann die Elektron-Phonon-Wechselwirkung keine entscheidende Rolle für das Zustandekommen der Supraleitung in diesen Materialien spielen.

Um zu testen, inwieweit magnetische Anregungen bei verschiedenen Dotierungsgraden eine Rolle spielen, werden von allen untersuchten Proben Raman-Spektren bei großen Frequenzverschiebungen aufgenommen. Messungen bei tiefen Temperaturen in undotiertem Y-123 und Bi-2212 zeigen den bekannten Zwei-Magnonen-Peak, der erstmals auch in überdotierten Kristallen klar beobachtet wird und auf magnetische Korrelationen auch weit jenseits optimaler Dotierung hinweist. Seine Peakhöhe zeigt ein deutliches Resonanzverhalten, was aber nicht für seine spektrale Form gilt. Dies deutet darauf hin, daß im betrachteten Frequenzbereich resonante Beiträge dominieren. Somit rührt die gesamte Raman-Intensität von Streuung an Spinfluktuationen her. Sowohl aus den Peakpositionen als auch aus dem beobachteten Resonanzverhalten wird unabhängig die magnetische Austauschenergie J bestimmt. Sie beträgt übereinstimmend etwa $1.000 \text{ cm}^{-1} \approx 125 \text{ meV}$ für beide Materialklassen und ist unabhängig vom Dotierungsgrad.

Messungen im Normalzustand zeigen einen Verlust von spektralem Gewicht unterhalb von etwa 200 K, der durch das Auftreten eines Pseudogaps interpretiert wird. Um diesen Verlust quantitativ erfassen zu können, werden die Spektren im Rahmen eines erweiterten Drude-Modells diskutiert und dynamische Ladungsträger-Relaxationsraten, sowie Massenrenormierungsfaktoren bestimmt. Aus dem Studium der Temperaturabhängigkeit dieser Größen wird eine Methode entwickelt, Spektren zu verschiedenen Temperaturen zu extrapolieren. Der systematische Vergleich von Extrapolation und Messung ermöglicht die Untersuchung der Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit des Pseudogap-Phänomens, wobei sich die Energieskala $E^* \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ des Pseudogaps als unabhängig vom Dotierungsgrad herausstellt. Diese Tatsache läßt es wenig wahrscheinlich erscheinen, daß zwischen Pseudogap und Supraleitung eine direkte

Verbindung besteht. Statt dessen liegt E^* nahe bei der magnetischen Austauschenergie J , die ebenfalls unabhängig von Dotierungsgrad und Temperatur ist. Dies liefert Hinweise darauf, daß in Kuprat-Supraleitern ein Zusammenhang besteht zwischen magnetischen Korrelationen einerseits und dem Auftreten eines Pseudogaps im elektronischen Anregungsspektrum andererseits.

Im Suprazustand kann sowohl in Bi-2212 als auch in Y-123 Paarbrechung nachgewiesen werden. In B_{2g} -(xy -)Symmetrie skaliert die Peakposition mit der Sprungtemperatur und liegt unabhängig vom Dotierungsgrad der untersuchten Kristalle bei etwa $6 kT_c$ in beiden Materialklassen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der Paarbrechungseffekt eindeutig mit dem Phasenübergang in den Suprazustand korreliert ist. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit anderen Experimenten, die niederenergetische Methoden benutzen, wie Messungen der magnetischen Eindringtiefe und Tunneln bei niedrigen Energien, sowie Andreev-Reflexion. Dagegen nimmt im B_{1g} -(x^2-y^2 -)Kanal die Peakposition mit abnehmender Ladungsträgerkonzentration annähernd linear zu. Hier besteht Übereinstimmung mit anderen, hochenergetischen Meßmethoden wie ARPES oder Tunnelspektroskopie. Gleichzeitig wird der Peak immer schwächer und kann in den unterdotierten Kristallen nicht mehr nachgewiesen werden. So ist es mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gelungen, im Suprazustand von Kupraten erstmals zwei verschiedene, mit der Supraleitung eng verknüpfte Energieskalen zu beobachten. Man kann spekulieren, ob es sich bei der im B_{1g} -Kanal gefundenen, die eine ähnliche Dotierungsabhängigkeit wie die Pseudogap-Temperatur zu zeigen scheint, um die maximale Bindungsenergie für Cooper-Paare handelt. Allerdings geben die Raman-Ergebnisse zum Pseudogap keinen Hinweis auf die Existenz von Paaren im Normalzustand.

ANHANG

A.1 Funktionsweise des Spektrometers

Der Aufbau der ersten Stufe des Spektrometers ist schematisch in Abb. A.1 gezeigt. Das vom Eintrittsspalt S4 begrenzte Strahlenbündel wird vom Spiegel Sp1 auf das Reflexionsgitter G1 gelenkt, von dort zum Spiegel Sp2 reflektiert und verläßt die erste Stufe schließlich durch den Mittelspalt S5, der die Breite b besitzt.

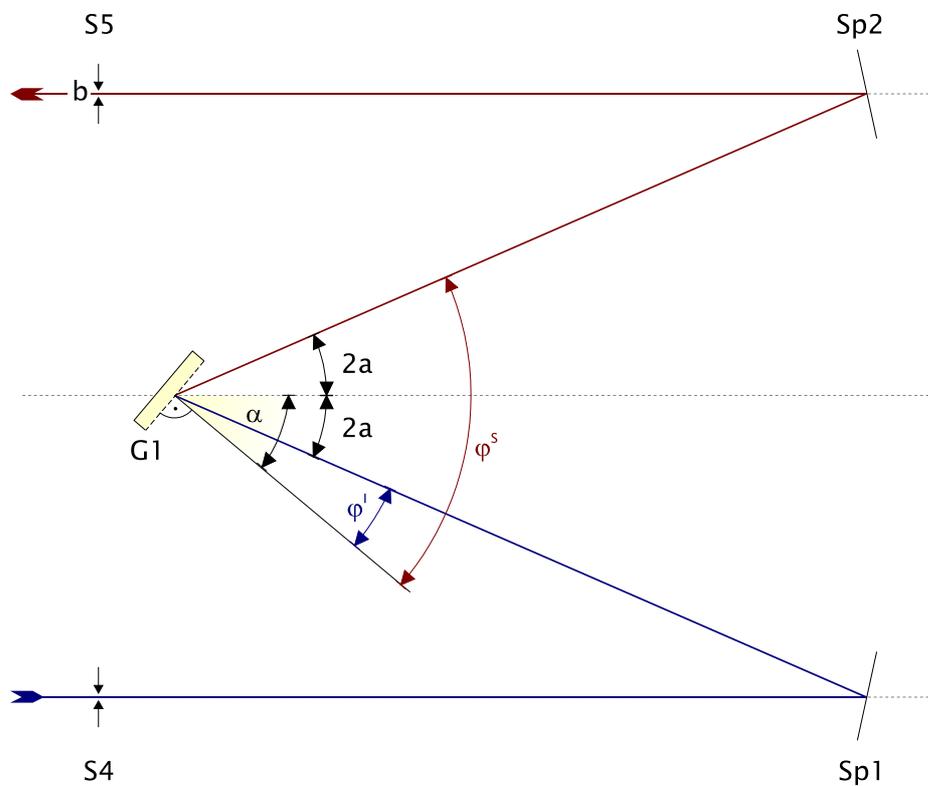


Abb. A.1: Aufbau der ersten Stufe des Spektrometers (schematisch)

ANHANG

Der Einfallswinkel des Lichts auf das Gitter relativ zur Gitternormalen beträgt φ^I , der Ausfallswinkel φ^S . Beide Winkel können durch den Stellwinkel α des Gitters und den aus der Spektrometergeometrie herrührenden Winkel $2a$ gemäß

$$\begin{aligned}\varphi^I &= \alpha - 2a \\ \varphi^S &= \alpha + 2a\end{aligned}\tag{A.1}$$

ausgedrückt werden.

A.1.1 Bedingung für konstruktive Interferenz

Die Verhältnisse am Gitter zeigt Abb. A.2. Der Gangunterschied Δ zwischen parallelen Strahlen beträgt

$$\Delta = g \left(\sin \varphi^I + \sin \varphi^S \right),\tag{A.2}$$

wobei g die Gitterkonstante bezeichnet.

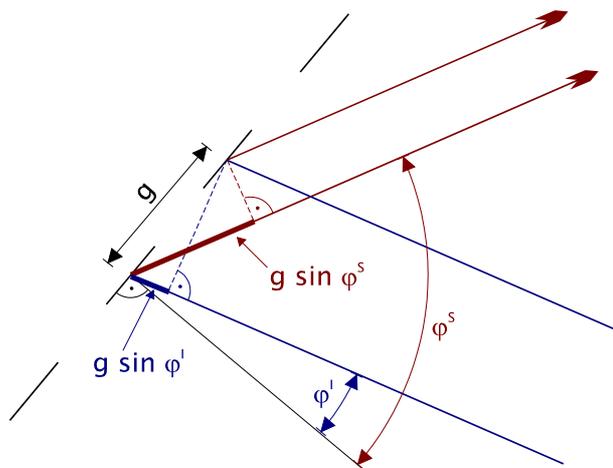


Abb. A.2: Verhältnisse am Gitter. Der Gangunterschied Δ ist durch dicke Linien gekennzeichnet.

Konstruktive Interferenz liegt vor, wenn Δ ein n -faches der Wellenlänge λ ist,

$$g \left(\sin \varphi^I + \sin \varphi^S \right) = n\lambda.\tag{A.3}$$

Da die Gitter in erster Ordnung betrieben werden, gilt $n = 1$.

Unter Berücksichtigung der Beziehungen (A.1) kann diese Interferenzbedingung umgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned}\lambda &= g [\sin(\alpha - 2a) + \sin(\alpha + 2a)] = \\ &= g [\sin \alpha \cos 2a - \cos \alpha \sin 2a + \sin \alpha \cos 2a + \cos \alpha \sin 2a],\end{aligned}$$

woraus unmittelbar

$$\lambda = 2g \cos 2a \sin \alpha \quad (\text{A.4})$$

folgt.

A.1.2 Bandbreite des Spektrometers

Die Auflösung („Bandbreite“) $\Delta\lambda$ des Spektrometers ergibt sich aus der Bedingung

$$\Delta\lambda = \frac{\partial\lambda}{\partial\varphi^S} \Delta\varphi^S, \quad (\text{A.5})$$

wenn $\Delta\varphi^S$ der Winkelbereich ist, in dem das reflektierte Licht das Spektrometer noch durch den Mittelspalt S5 verlassen kann (Abb. A.3). Dieser ist gegeben durch

$$\ell \cdot \Delta\varphi^S = b, \quad (\text{A.6})$$

wenn b die Spaltbreite und ℓ den Abstand zwischen Gitter und Spiegel bezeichnen.

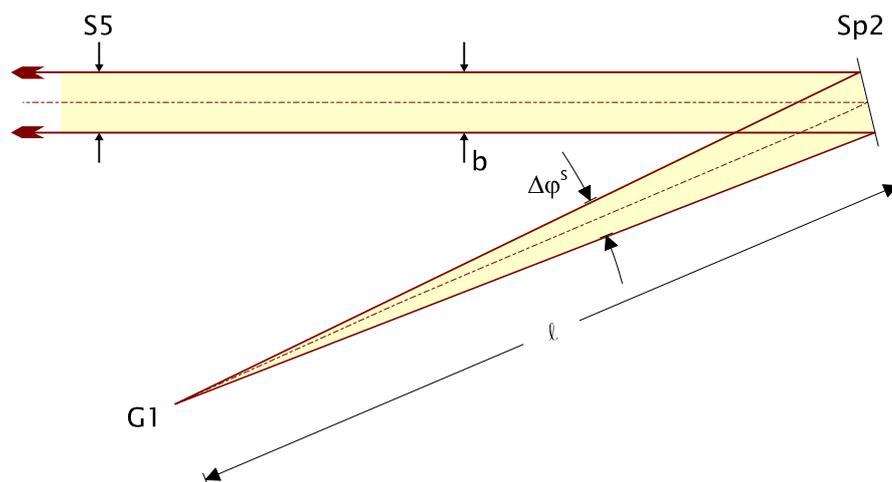


Abb. A.3: Winkelbereich $\Delta\varphi^S$, in dem das Licht die erste Spektrometerstufe noch durch den Mittelspalt S5 der Breite b verlassen kann

ANHANG

Mit (A.3) ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= g \cos\varphi^S \frac{b}{\ell} = \frac{gb}{\ell} \cos(\alpha + 2a) = \\ &= \frac{gb}{\ell} (\cos\alpha \cos 2a - \sin\alpha \sin 2a).\end{aligned}$$

Ersetzt man den Gitterstellwinkel α gemäß (A.4) durch die Wellenlänge λ , so erhält man

$$\Delta\lambda = \frac{gb}{\ell} \left(\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2g \cos 2a} \right)^2} \cos 2a - \frac{\lambda}{2g \cos 2a} \sin 2a \right),$$

woraus für die Bandbreite $\Delta\lambda$ des Spektrometers

$$\Delta\lambda = \frac{b}{2\ell} \left(\sqrt{(2g \cos 2a)^2 - \lambda^2} - \lambda \tan 2a \right) \quad (\text{A.7})$$

folgt. Damit besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\lambda$ und der Spaltbreite b .

A.2 Das Konzept des erweiterten Drude-Response

Nach Gl. (3.13) kann die gemessene Photonenzählrate $\dot{N}(\omega, T)$ (Anzahl Photonen pro Zeiteinheit) gemäß

$$\dot{N}(\omega, T) = R_{\gamma\gamma} \{1 + n(\omega, T)\} \chi''_{\gamma\gamma}(\omega, T) \quad (\text{A.8})$$

durch den Imaginärteil $\chi''_{\gamma\gamma}(\omega, T)$ einer Raman-Response-Funktion ausgedrückt werden. Wie in Kapitel 3 bezeichnet $n(\omega, T) = (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^{-1}$ die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion. $R_{\gamma\gamma}$ ist ein symmetrieabhängiger Skalenfaktor. Der Übersichtlichkeit halber werden im folgenden die Indizes $\gamma\gamma$ des Raman-Vertex weggelassen und eine dimensionslose Version von $\chi''(\omega)$ benutzt.

A.2.1 Kausalität und Kramers-Kronig-Relation

Da die Responsefunktion eine kausale Funktion ist, deren Imaginärteil $\chi''(\omega)$ Absorptionsprozesse beschreibt, gilt $\omega\chi''(\omega) \geq 0$ und $\chi''(\omega) \rightarrow 0$ für große ω . Außerdem ist $\chi''(\omega)$ eine ungerade Funktion in ω . Nun wird in der komplexen z -Ebene eine holomorphe Funktion

$$\chi_c(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega - z} \quad (\text{A.9})$$

für alle nicht-reellen $z = \omega + i\delta$ (also $\delta \neq 0$) definiert, die bis auf eine additive Konstante der effektiven Dichte-Dichte-Responsefunktion aus der Theorie der linearen Antwort entspricht. Überschreitet ihr Argument z die reelle Achse (wo die Funktion nicht definiert ist) so bleibt ihr Realteil stetig,

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \chi'_c(\omega + i\delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \chi'_c(\omega - i\delta), \quad (\text{A.10})$$

während ihr Imaginärteil einen Sprung aufweist

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \chi''_c(\omega + i\delta) = - \lim_{\delta \rightarrow 0} \chi''_c(\omega - i\delta). \quad (\text{A.11})$$

Somit kann man eine neue Funktion $\tilde{\chi}(\omega) \equiv \tilde{\chi}'(\omega) + i\tilde{\chi}''(\omega)$ einführen, mit deren Hilfe eine analytische Fortsetzung von $\chi_c(z)$ auf die reelle ω -Achse definiert werden kann

$$\begin{aligned} \lim_{\delta \rightarrow 0} \chi_c(\omega + i\delta) &\equiv \tilde{\chi}'(\omega) + i\tilde{\chi}''(\omega) \\ \lim_{\delta \rightarrow 0} \chi_c(\omega - i\delta) &\equiv \tilde{\chi}'(\omega) - i\tilde{\chi}''(\omega). \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Damit gilt für die neu eingeführten Funktionen

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}'(\omega) &= \frac{1}{2} \lim_{\delta \rightarrow 0} [\chi_c(\omega + i\delta) + \chi_c(\omega - i\delta)] \\ \tilde{\chi}''(\omega) &= \frac{1}{2i} \lim_{\delta \rightarrow 0} [\chi_c(\omega + i\delta) - \chi_c(\omega - i\delta)].\end{aligned}\tag{A.13}$$

Damit folgt aus (A.9) unmittelbar $\tilde{\chi}''(\omega) = \chi''(\omega)$. Da über $\chi'(\omega)$ bisher keine Aussagen gemacht wurden, kann generell $\tilde{\chi}(\omega) \equiv \chi(\omega)$ gesetzt werden. Damit folgt aus (A.9) eine Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil von $\chi(\omega)$,

$$\frac{1}{\pi} \wp \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\chi''(\xi)}{\xi - \omega} = \chi'(\omega),\tag{A.14}$$

wobei \wp den Hauptwert bezeichnet. Eine einfache Umformung führt zu

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} d\xi \frac{\xi \chi''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2},\tag{A.15}$$

was die bekannte Kramers-Kronig-Relation zwischen $\chi'(\omega)$ und $\chi''(\omega)$ darstellt.

A.2.2 Die Memoryfunktion

In analoger Weise, wie es von Götze und Wölfle für die Leitfähigkeit vorgeschlagen wurde [GÖT 72], führt man eine komplexe Raman-Memoryfunktion $M_c(z)$ über

$$\chi_c(z) \equiv \frac{M_c(z)}{z + M_c(z)}\tag{A.16}$$

ein, welche dieselben analytischen Eigenschaften wie $\chi_c(z)$ besitzt. Insbesondere ist $M_c(z)$ holomorph für alle nicht-reellen z , und es gilt

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} M_c'(\omega + i\delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0} M_c'(\omega - i\delta)\tag{A.17}$$

bzw.

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} M_c''(\omega + i\delta) = -\lim_{\delta \rightarrow 0} M_c''(\omega - i\delta).\tag{A.18}$$

Analog (A.9) kann nun $M_c(z)$ ausgedrückt werden durch $M''(\omega)$

$$M_c(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{M''(\omega)}{\omega - z},\tag{A.19}$$

wobei $M(\omega)$ die analytische Fortsetzung von $M_c(z)$ für reelle z ist. Für reelle Frequenzen ω folgt aus den für $M_c(z)$ gültigen Relationen, daß $M'(\omega)$ eine ungerade und $M''(\omega)$ eine gerade Funktion von ω ist. Analog (A.14) sind beide über

$$M'(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \oint_0^\infty d\xi \frac{M''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} \quad (\text{A.20})$$

ebenfalls miteinander verknüpft. Mit der üblichen Notation

$$M(\omega) = \omega\lambda(\omega) + i\Gamma(\omega) \quad (\text{A.21})$$

sind sowohl $\lambda(\omega)$ als auch $\Gamma(\omega)$ gerade Funktionen von ω . $1 + \lambda(\omega) = m^*/m_b$ mit der Bandmasse m_b beschreibt eine frequenzabhängige Massenzunahme, die ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung der Elektronen entweder untereinander oder mit anderen Elementaranregungen, wie etwa Phononen, darstellt. In einem System freier Ladungsträger geht $\lambda(\omega)$ für große Frequenzen immer gegen Null. $\Gamma(\omega)$ kann interpretiert werden als eine frequenzabhängige, inverse Relaxationszeit für die Ladungsträger, beschreibt dabei aber das Responseverhalten des gesamten Systems und ist, streng genommen, kein Maß für die mittlere Stoßzeit eines einzelnen Ladungsträgers. Wie unmittelbar aus (A.13) und (A.14) ersichtlich ist, hängen $\lambda(\omega)$ und $\Gamma(\omega)$ über eine Kramers-Kronig-Relation zusammen.

Im Limes kleiner Frequenzen können folgende Spezialfälle unterschieden werden:

- In einem System nicht-wechselwirkender oder nur elastisch streuender Elektronen ist $\Gamma(\omega)$ konstant (frequenzunabhängig). Daraus folgt $\lambda \equiv 0$.
- Verläuft $\Gamma(\omega)$ linear in ω , so erhält man für $\lambda(\omega)$ eine logarithmische Singularität bei $\omega = 0$ und einen Abfall auf Null für große Frequenzen.
- Für alle höheren Potenzen im Verlauf von $\Gamma(\omega)$ ergibt sich $\lambda(\omega) = \text{const.}$

A.2.3 Dynamische Relaxationsraten und Massenrenormierungsfaktoren

Nach diesem Konzept könnte man versuchen, die Memoryfunktion direkt aus dem gemessenen Raman-Response $\chi''(\omega)$ zu berechnen. Jedoch stellt sich heraus, daß $\chi''(\omega)$ für große Frequenzen nicht abfällt, sondern konstant bleibt oder gar leicht ansteigt, weswegen bei der Berechnung des Hauptwerts in (A.14) eine obere cutoff-Fre-

quenz ω_{cut} eingeführt werden muß, deren Wert das Resultat wesentlich beeinflusst. Um dieses Problem zu umgehen, wird eine neue Funktion $\bar{\chi}_c(z)$ definiert gemäß

$$\bar{\chi}_c(z) = \frac{1}{z + M_c(z)}. \quad (\text{A.22})$$

Wegen $\chi_c(z) = 1 - z\bar{\chi}_c(z)$ zeigen $\bar{\chi}_c(z)$ und $\chi_c(z)$ dasselbe analytische Verhalten. Für $|z| \rightarrow \infty$ fällt $\bar{\chi}_c(z)$ mit $1/z$ und kann für reelle z durch $\bar{\chi}(\omega)$ analytisch fortgesetzt werden. Aufgrund von $\chi'(\omega) = 1 - \omega\bar{\chi}'(\omega)$, $\chi''(\omega) = -\omega\bar{\chi}''(\omega)$ und $\bar{\chi}''(\omega) \leq 0$ kann $\bar{\chi}'(\omega)$ durch $\bar{\chi}''(\omega)$ ausgedrückt werden mittels

$$\bar{\chi}'(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \wp \int_0^\infty d\xi \frac{\bar{\chi}''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2}. \quad (\text{A.23})$$

Unter Benutzung der Kramers-Kronig-Relation (A.14) erhält man

$$\chi'(\omega) = -\frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty d\xi \frac{\xi^2 \bar{\chi}''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} = -\frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty d\xi \left(1 + \frac{\omega^2}{\xi^2 - \omega^2} \right) \bar{\chi}''(\xi). \quad (\text{A.24})$$

Wegen $\chi'(\omega) = 1 - \omega\bar{\chi}'(\omega)$ ergibt sich

$$1 - \omega\bar{\chi}'(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\xi \bar{\chi}''(\xi) - \frac{2\omega^2}{\pi} \wp \int_0^\infty d\xi \frac{\bar{\chi}''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2}. \quad (\text{A.25})$$

Mittels (A.23) folgt die Summenregel

$$-\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \bar{\chi}''(\omega) = 1. \quad (\text{A.26})$$

Die zur numerischen Berechnung eingeführte obere cutoff-Frequenz ω_{cut} beeinflusst nun die Resultate nicht mehr wesentlich, wenn sie nur groß genug gewählt wird (typischerweise von der Größenordnung der Breite des Leitungsbandes), da bei konstantem $\chi''(\omega)$ die neue Größe $\bar{\chi}''(\omega)$ mit $1/\omega$ abfällt.

In der Praxis startet man zur Berechnung von $\Gamma(\omega)$ und $1 + \lambda(\omega)$ mit dem gemessenen Raman-Response $\chi''(\omega)$, indem man eine neue Funktion $I(\omega) = -R\bar{\chi}''(\omega)$ definiert, die gemäß

$$I(\omega, T) = \frac{\dot{N}(\omega, T)}{\omega\{1 + n(\omega, T)\}} \quad (\text{A.27})$$

aus der gemessenen Photonenrate hervorgeht.

Die Summenregel (A.26) legt über

$$R = \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_{\text{cut}}} d\omega I(\omega) \quad (\text{A.28})$$

den Skalenfaktor R fest. Zusätzlich wird die Funktion $K(\omega) = R\bar{\chi}'(\omega)/\omega$ definiert und nach (A.23) als Kramers-Kronig-Transformierte von $I(\omega)$,

$$K(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\omega_{\text{cut}}} d\xi \frac{I(\xi)}{\xi^2 - \omega^2}, \quad (\text{A.29})$$

ausgedrückt. Durch Trennung von Real- und Imaginärteil können sowohl die Raman-Relaxationsrate

$$\Gamma(\omega) = R \frac{I(\omega)}{I^2(\omega) + \omega^2 K^2(\omega)} \quad (\text{A.30})$$

als auch der Massenrenormierungsfaktor

$$1 + \lambda(\omega) = R \frac{K(\omega)}{I^2(\omega) + \omega^2 K^2(\omega)} \quad (\text{A.31})$$

aus $I(\omega)$ und $K(\omega)$ berechnet werden. Es ist somit möglich, aus dem gemessenen Raman-Response $\chi''(\omega)$ Absolutwerte für $\Gamma(\omega)$ und $1 + \lambda(\omega)$ zu gewinnen. Den einzigen freien Parameter innerhalb dieser Analyse stellt die cutoff-Frequenz ω_{cut} dar, die aber aufgrund der speziellen Wahl von $I(\omega)$ in (A.27) den spektralen Verlauf von $\Gamma(\omega)$ und $1 + \lambda(\omega)$ kaum und die Absolutwerte über R nur logarithmisch beeinflussen kann.

A.3 Die Struktur bei 1350 cm^{-1}

In den Raman-Spektren der undotierten Muttersubstanzen von Y-123 und Bi-2212 findet man für Frequenzverschiebungen von $\omega \approx 1350\text{ cm}^{-1}$ eine Struktur, die auch in undotiertem La_2CuO_4 bei $\omega \approx 1300\dots 1500\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird [LYO 88b] und deren Ursprung noch nicht eindeutig geklärt werden konnte. Einerseits ist ihre Energie von 1350 cm^{-1} zu hoch für die in Kapitel 5 behandelte Phononenstreuung erster Ordnung, andererseits ist sie aber zu niedrig für Magnonen-Prozesse zweiter Ordnung, die eine Energie von etwa $3J = 2500\dots 3000\text{ cm}^{-1}$ erfordern und in Kapitel 6 studiert wurden. So wird vermutet, daß es sich um einen Phononen-Prozeß zweiter Ordnung handeln könnte [THO 90, SUG 89], der aber in seiner Intensität gegenüber der Ein-Phononen-Streuung stark unterdrückt sein sollte, oder um einen Magnonen-Prozeß erster Ordnung [LYO 88b], der jedoch einen endlichen Impulsübertrag \mathbf{q} erfordern würde (\rightarrow Magnonendispersion in Kapitel 2.2.3).

Um zu einer Klärung dieser Frage beizutragen, ist der Frequenzbereich von $\omega = 1000\dots 1500\text{ cm}^{-1}$ aller Spektren in Abb. A.4 vergrößert dargestellt. Mit abnehmender Dotierung bildet das A_{1g} -Spektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ zunächst einen Peak bei etwa 1260 cm^{-1} (e), der sich bei weiterer Unterdotierung verstärkt und nach 1340 cm^{-1} wandert (g). Die leichte Erhöhung spektralen Gewichts in optimal dotiertem Y-123 (c) scheint mit diesem Effekt nicht korreliert zu sein, da sie sowohl in A_{1g} - als auch in B_{1g} -Symmetrie auftritt. In Bi-2212 liegen für den unterdotierten Kristall keine Daten vor, so daß sich die Analyse auf das Spektrum der undotierten Probe (h) beschränken muß. Das A_{1g} -Spektrum zeigt auch hier einen Peak bei etwa 1360 cm^{-1} , dessen Asymmetrie aufgrund der engeren Schrittweite (5 cm^{-1}) gegenüber dem Y-123-Spektrum (50 cm^{-1}) klar erkennbar ist.

Um die Temperaturabhängigkeit dieser Struktur zu untersuchen, wurden von den undotierten Substanzen Messungen auch bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abb. A.5. In beiden Materialklassen nimmt die Peakhöhe um etwa einen Faktor 1,7 zu. Gleichzeitig verschiebt sich die Position in Bi-2212 um 20 cm^{-1} auf 1380 cm^{-1} . Ein ähnlicher Effekt kann in Y-123 wegen des größeren Punktabstands nicht beobachtet werden. Die Halbwertsbreiten bleiben jeweils gleich und liegen bei 170 cm^{-1} (Y-123) bzw. 90 cm^{-1} (Bi-2212).

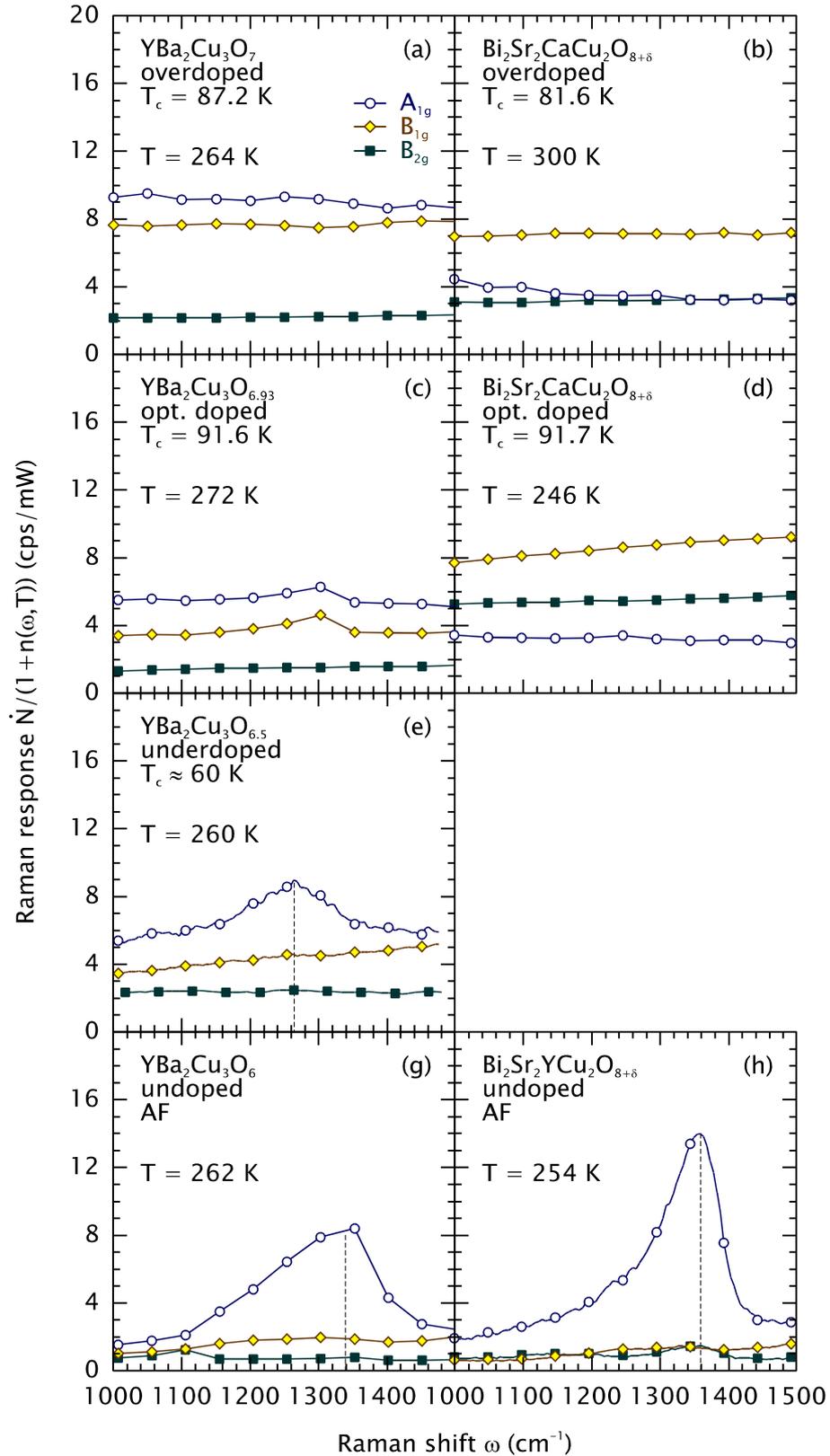


Abb. A.4: Raman-Spektren im Frequenzbereich 1000...1500 cm⁻¹ in A_{1g} - (Kreise), B_{1g} - (Rauten), und B_{2g} -Symmetrie (Quadrate). Die im unterdotierten Regime auftretende Struktur bei 1350 cm⁻¹ besitzt A_{1g} -Symmetrie. Da für unterdotiertes Bi-2212 kein A_{1g} -Spektrum vorliegt, wurde diese Probe nicht dargestellt.

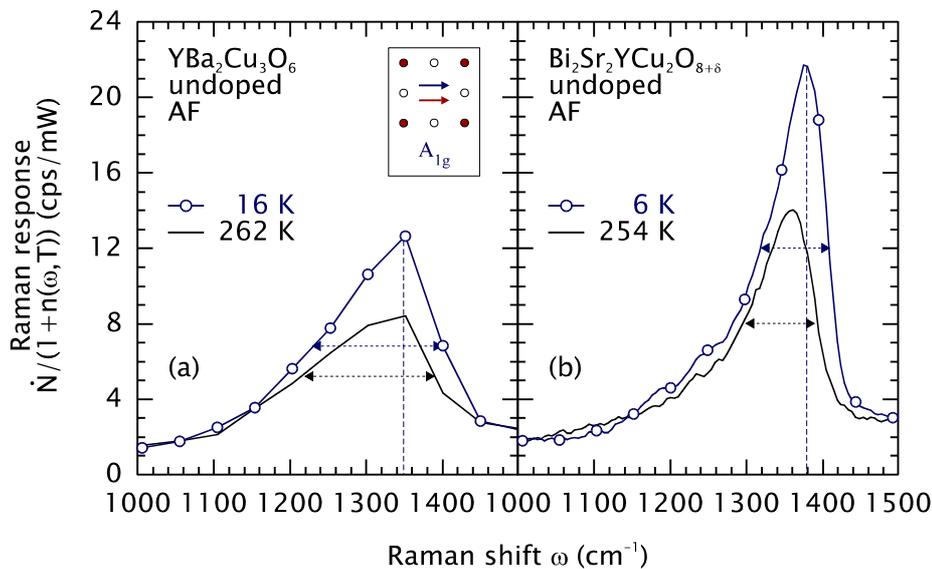


Abb. A.5: Temperaturabhängigkeit der 1350 cm⁻¹-Struktur

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß es sich bei der beobachteten Struktur um eine Anregung handelt, die erst im unterdotierten Regime auftritt und A_{1g}-Symmetrie besitzt. Ihre Energie beträgt für die undotierten Muttersubstanzen etwa 1350 cm⁻¹. Sie nimmt bei tiefen Temperaturen stark an Intensität zu und verschiebt sich leicht zu größeren Frequenzen. Tab. A.1 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Tab. A.1: Daten der 1350 cm⁻¹-Struktur. Gezeigt sind Position ω , Halbwertsbreite $\Delta\omega$ und Peakhöhe (abzüglich Untergrund).

T (K)	YBa ₂ Cu ₃ O ₆		Bi ₂ Sr ₂ YCu ₂ O _{8+δ}	
	16	262	6	254
ω (cm ⁻¹)	1350	1340	1380	1360
$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	170	170	90	90
Peakhöhe (cps/mW)	10,4	6,0	19,0	11,4

Der schlechte Teil unserer Literatur gehört aber so gut dazu wie der gute; sich über jene zu ärgern, ist zur Verbesserung der Literatur ebenso notwendig, als sich über den guten Teil zu freuen.
F. Nicolai

LITERATUR

- [ABR 61] A.A. Abrikosov und L.A. Fal'kovskii, *Sov. Phys. JETP* **13**, 179 (1961)
- [ABR 74] A.A. Abrikosov und V.M. Genkin, *Sov. Phys. JETP* **38**, 417 (1974)
- [AKI 88] J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe und H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1859 (1988)
- [ALE 96] A.S. Alexandrov und N.F. Mott in *Polarons and Bipolarons*, World Scientific, Singapore (1996)
- [ALF 99] L. Alff, S. Meyer, S. Kleefisch, U. Schoop, A. Marx, H. Sato, M. Naito und R. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2644 (1999)
- [ASH 76] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Saunders, Philadelphia (1976)
- [BAR 57] J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [BAR 90] S.E. Barrett, D.J. Durand, C.H. Pennington, C.P. Slichter, T.A. Friedmann, J.P. Rice und D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **41**, 6283 (1990)
- [BED 86] J.G. Bednorz und K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986)
- [BED 87] J.G. Bednorz, M. Takashige und K.A. Müller, *Europhys. Lett.* **3**, 379 (1987)
- [BER 98] H. Berger, *priv. Mitteilung* (1998)
- [BIR 89] R.J. Birgenau und G. Shirane in *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, herausgegeben von D.M. Ginsberg, World Scientific Singapore, S. 151ff (1989)
- [BLU 94] G. Blumberg, R. Liu, M.V. Klein, W.C. Lee, D.M. Ginsberg, C. Gu, B.W. Veal und B. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **49**, 13295 (1994)
- [BLU 97] G. Blumberg, M. Kang, M.V. Klein, K. Kadowaki und C. Kendziora, *Science* **278**, 1427 (1997)
- [BOC 99] A. Bock, *Ann. Phys. (Leipzig)* **8**, 441 (1999)
- [BOU 96] P. Bourges, L.P. Regnault, Y. Sidis und C. Vettier, *Phys. Rev. B* **53**, 876 (1996)
- [BOZ 90] I. Bozovic, *Phys. Rev. B* **42**, 1969 (1990)
- [BUC 94] W. Buckel, *Supraleitung*, 5. Auflage, VCH, Weinheim (1994)

LITERATUR

- [CAV 87] R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg und E.A. Rietmann, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987)
- [CHE 93] X.K. Chen, E. Altendorf, J.C. Irwin, R. Liang und W.N. Hardy, *Phys. Rev. B* **48**, 10530 (1993)
- [CHE 97] X.K. Chen, J.G. Naeini, K.C. Hewitt, J.C. Irwin, R. Liang und W.N. Hardy, *Phys. Rev. B* **56**, R513 (1997)
- [CHM 99] O. Chmaissem, J.D. Jorgensen, S. Short, A. Knizhnik, Y. Eckstein und H. Shaked, *Nature* **397**, 45 (1999)
- [CHU 87] C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang und Y.O. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987)
- [CHU 93] C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng und Y.Y. Xue, *Nature* **365**, 323 (1993)
- [COO 56] L.N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956)
- [COO 88] S.L. Cooper, M.V. Klein, B.G. Pazol, J.P. Rice und D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **37**, 5920 (1988)
- [CUC 99] A.M. Cucolo, M. Cuoco und A.A. Varlamov, *Phys. Rev. B* **59**, R11675 (1999)
- [DAG 94] E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994)
- [DEM 99] J. Demsar, B. Podobnik, V.V. Kabanov, T. Wolf und D. Mihailovic, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4918 (1999)
- [DEU 99] G. Deutscher, *Nature* **397**, 410 (1999)
- [DEV 94] T.P. Devereaux, D. Einzel, B. Stadlober, R. Hackl, D.H. Leach und J.J. Neumeier, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 396 und 3291 (1994)
- [DEV 95a] T.P. Devereaux und D. Einzel, *Phys. Rev. B* **51**, 16336 (1995) und *Phys. Rev. B* **54**, 15547 (1996)
- [DEV 95b] T.P. Devereaux, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4313 (1995)
- [DEV 95c] T.P. Devereaux, A. Virosztek und A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **51**, 505 (1995)
- [DEV 98] T.P. Devereaux, A. Virosztek, A. Zawadowski, M. Opel, P.F. Müller, C. Hoffmann, R. Philipp, R. Nemetschek, R. Hackl, A. Erb, E. Walker, H. Berger und L. Forró, *Solid State Commun.* **108**, 407 (1998)
- [DEV 99] T.P. Devereaux, *priv. Mitteilung* (1999)
- [DEV 00] T.P. Devereaux und A.P. Kampf, *Phys. Rev. B* **61**, 1490 (2000)
- [DIN 96] H. Ding, T. Yokoya, J.C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M.R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki und J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996)
- [DIN 97] H. Ding, M.R. Norman, T. Yokoya, T. Takeuchi, M. Randeria, J.C. Campuzano, T. Takahashi, T. Mochiku und K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2628 (1997)

- [DIN 98] H. Ding, J.C. Campuzano, M.R. Norman, M. Randeria, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Takeuchi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma und D.G. Hinks, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1888 (1998)
- [EIN 96a] D. Einzel und R. Hackl, *Journal of Raman Spectroscopy* **27**, 307 (1996)
- [EIN 96b] D. Einzel, *Habilitationsschrift*, TU München (1996)
- [EIN 96c] D. Einzel, *Response und Transport in Fermiflüssigkeiten*, Vorlesungsskript (1996)
- [EIN 97] D. Einzel und J.M. Parpia, *J. Low Temp. Phys.* **109**, 1 (1997)
- [EIN 98] D. Einzel, *Unconventional Superconductivity*, Vorlesungsskript (1998)
- [EME 68] V.J. Emery und D. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 533 (1968)
- [EME 95] V.J. Emery und S.A. Kivelson, *Nature* **374**, 434 (1995)
- [ERB 96a] A. Erb, E. Walker und R. Flükiger, *Physica C* **258**, 9 (1996)
- [ERB 96b] A. Erb, J.-Y. Genoud, F. Marti, M. Däumling, E. Walker und R. Flükiger, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1023 (1996)
- [ERB 97] A. Erb, E. Walker, J.-Y. Genoud und R. Flükiger, *Physica C* **282-287**, 89 (1997)
- [FAN 61] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961)
- [FEI 89] R. Feile, *Physica C* **159**, 1 (1989)
- [FLE 68] P.A. Fleury und R. Loudon, *Phys. Rev.* **166**, 514 (1968)
- [FOR 92] L. Forró, V. Ilakovac, J.R. Cooper, C. Ayache und J.-Y. Henry, *Phys. Rev. B* **46**, 6626 (1992)
- [FOR 93] L. Forró, *Physics Letters A* **179**, 140 (1993)
- [FUJ 87] A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Ushida und B. Okai, *Phys. Rev. B* **35**, 8814 (1987)
- [FUR 98] N. Furukawa, T.M. Rice und M. Salmhofer, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3195 (1998)
- [GAS 98] L.V. Gasparov, P. Lemmens, N.N. Kolesnikov und G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **58**, 11753 (1998)
- [GES 91] H.P. Geserich, *unveröffentlicht* (1991)
- [GIN 89] D.M. Ginsberg in *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, herausgegeben von D.M. Ginsberg, World Scientific Singapore, S. 4ff (1989)
- [GLA 96] R.E. Gladyshevskii und R. Flükiger, *Acta Cryst. B* **52**, 38 (1996)
- [GOL 99] M.S. Golden, S.V. Borisenko, S. Legner, T. Pichler, C. Dürr, M. Knupfer, J. Fink, G. Yang, S. Abell, G. Reichardt, R. Müller und C. Janowitz, *cond-mat/9912332* (1999)
- [GÖT 72] W. Götze und P. Wölfle, *Phys. Rev. B* **6**, 1226 (1972)
- [GÖT 99] M. Götzinger, *Diplomarbeit*, TU München (1999)

LITERATUR

- [GRA 65] I.S. Gradshteyn und I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, S. 905 (1965)
- [HAC 83] R. Hackl, R. Kaiser und S. Schicktzanz, *J. Phys. C* **16**, 1729 (1983)
- [HAC 87] R. Hackl, *Inelastische Lichtstreuung an A15-Verbindungen*, Dissertation TU München, Hieronymus München (1987)
- [HAC 88] R. Hackl, W. Gläser, P. Müller, D. Einzel und K. Andres, *Phys. Rev. B* **38**, 7133 (1988)
- [HAC 89] R. Hackl, R. Kaiser und W. Gläser, *Physica C* **162-164**, 431 (1989)
- [HAC 96] R. Hackl, M. Opel, P.F. Müller, G. Krug, B. Stadlober, R. Nemetschek, H. Berger und L. Forró, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 733 (1996)
- [HAC 98] R. Hackl, *private Mitteilung* (1998)
- [HAR 93] W.N. Hardy, D.A. Bonn, D.C. Morgan, R. Liang und K. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999 (1993)
- [HAY 78] W. Hayes und R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, Wiley-Interscience Publication, New York, S. 31ff (1978)
- [HAY 91] S.M. Hayden, G. Aeppli, R. Osborn, A.D. Taylor, T.G. Perring, S.-W. Cheong und Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3622 (1991)
- [HAY 96] F.M. Hayden, G. Aeppli, H.A. Mook, T.G. Perring, T.E. Mason, S.-W. Cheong und Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1344 (1996)
- [HIK 87] S. Hikami, T. Hirai und S. Kagoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L314 (1987)
- [HOF 97] C. Hoffmann, *Diplomarbeit*, TU München (1997)
- [IMA 93] T. Imai, C.P. Slichter, K. Yoshimura und K. Kosuge, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1002 (1993)
- [JAY 89] A. Jayaraman, *C. V. Raman*, Affiliated East-West Press, Madras (1989)
- [JOB 70] *Grating Efficiency Curves*, Ref.-Nr. 50H (alt) bzw. 52012 (neu), Jobin-Yvon/Instruments S.A., Longjumeau (1970)
- [JOR 87] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Sohuller, C.V. Segre, K. Zhang und M.S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987)
- [KAB 99] V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik und D. Mihailovic, *Phys. Rev. B* **59**, 1497 (1999)
- [KAL 97] E. Kaldis, J. Röhler, E. Liarokapis, N. Poulakis, K. Conder und P.W. Loeffen, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4894 (1997)
- [KAO 93] H.L. Kao, J. Kwo, H. Takagi und B. Battlogg, *Phys. Rev. B* **48**, 9925 (1993)
- [KEN 92] C. Kendziora, L. Forró, D. Madrus, J. Hartge, P. Stephens, L. Mihaly, R. Reeder, D. Moecher, M. Rivers und S. Sutton, *Phys. Rev. B* **45**, 13025 (1992)
- [KEN 93] C. Kendziora, M.C. Martin, J. Hartge, L. Mihaly und L. Forró, *Phys. Rev. B* **48**, 3531 (1993)

- [KEN 95] C. Kendziora und A. Rosenberg, *Phys. Rev. B* **52**, R9867 (1995)
- [KIR 95] J.R. Kirtley, C.C. Tsuei, J.Z. Sun, C.C. Chi, L.S. Yu-Jahnes, A. Gupta, M. Rupp und M.B. Ketchen, *Nature* **373**, 225 (1995)
- [KLE 82] M.V. Klein in *Superconductivity in d- and f-Band Metals*, herausgegeben von W. Buckel und W. Weber, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Vol. 2, S. 539ff (1982)
- [KLE 84] M.V. Klein und S.B. Dierker, *Phys. Rev. B* **29**, 4976 (1984)
- [KNO 89] P. Knoll, B. Stadlober, M. Pressl und N. Brnicevic, *Physica C* **162-164**, 1097 (1989)
- [KNO 90] P. Knoll, C. Thomsen, M. Cardona und P. Murugaraj, *Phys. Rev. B* **42**, 4842 (1990)
- [KRU 94] G. Krug, *Diplomarbeit*, TU München (1994)
- [KÜB 93] C. Kübert und A. Muramatsu, *Phys. Rev. B* **47**, 787 (1993)
- [LAN 28] G. Landsberg und L. Mandelstam, *Naturwissensch.* **16**, 557 (1928)
- [LAN 60] L.D. Landau und E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon, Oxford, S. 377ff (1960)
- [LAN 65] L.D. Landau und E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon, Oxford, S. 432ff (1965)
- [LI 95] J. Li und J. Ladik, *Solid State Commun.* **95**, 35 (1995)
- [LIN 92] T.B. Lindemer, J.F. Hunley, J.E. Gates, A.L. Sutton, J. Brynestad, C.R. Hubbard und P.K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989)
- [LIU 88] R. Liu, C. Thomsen, W. Kress, M. Cardona, B. Gegenheimer, F.W. de Wette, J. Prade, A.D. Kulkarni und U. Schröder, *Phys. Rev. B* **37**, 7971 (1988)
- [LIU 92] R. Liu, M.V. Klein, P.D. Han und D.A. Payne, *Phys. Rev. B* **45**, 7392 (1992)
- [LIU 93] R. Liu, M.V. Klein, D. Salamon, S.L. Cooper, W.C. Lee, S.W. Cheong und D.M. Ginsberg, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1347 (1993)
- [LIU 99] H.L. Liu, G. Blumberg, M.V. Klein, P. Guptasarma und D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3524 (1999)
- [LOE 96] A.G. Loeser, Z.-X. Shen, D.S. Dessau, D.S. Marshall, C.H. Park, P. Fournier und A. Kapitulnik, *Science* **273**, 325 (1996)
- [LYO 88a] K.B. Lyons, P.A. Fleury, L.F. Schneemeyer und J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 732 (1988)
- [LYO 88b] K.B. Lyons, P.A. Fleury, J.P. Remeika, A.S. Cooper und T.J. Negran, *Phys. Rev. B* **37**, 2353 (1988)
- [MAC 88] R.M. Macfarlane, H.J. Rosen, E.M. Engler, R.D. Jacowitz und V.Y. Lee, *Phys. Rev. B* **38**, 284 (1988)
- [MAE 88] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi und T.H. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988)

LITERATUR

- [MAN 96] C. Manabe, M. Oda, T. Nakano und M. Ido, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 489 (1996)
- [MAR 93] J.A. Martindale, S.E. Barrett, K.E. O'Hara, C.P. Slichter, W.C. Lee und D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **47**, 9155 (1993)
- [MAR 96] D.S. Marshall, D.S. Dessau, A.G. Loeser, C.-H. Park, A.Y. Matsuura, J.N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W.E. Spicer und Z.-X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4841 (1996)
- [MAY 94] M. Mayer, P. Knoll, M. Pressl, S. Lo und E. Holzinger-Schweiger, *Physica C* **235-240**, 1097 (1994)
- [MAY 96] M. Mayer, P. Knoll, W. Brenig und E. Holzinger-Schweiger, *Czech. J. Phys.* **46**, Suppl. S2, 1105 (1996)
- [MCM 68] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)
- [MES 99a] J. Mesot, M.R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J.C. Campuzano, A. Paramekanti, H.M. Fretwell, A. Kaminski, T. Takeuchi, T. Yokoya, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku und K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 840 (1999)
- [MES 99b] J. Mesot, M.R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J.C. Campuzano, A. Paramekanti, H.M. Fretwell, A. Kaminski, T. Takeuchi, T. Yokoya, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku und K. Kadowaki, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 365 (1999)
- [MIH 98] D. Mihailovic, B. Podobnik, J. Demsar, G. Wagner und J. Evetts, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1937 (1998)
- [MIY 98] N. Miyakawa, P. Guptasarma, J.F. Zasadzinski, D.G. Hinks und K.E. Gray, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 157 (1998)
- [MOL 95] K.A. Moler, D.L. Baar, J.S. Urbach, R. Liang, W.N. Hardy und A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2744 (1995)
- [MON 90] H. Monien und A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **41**, 8798 (1990)
- [MON 91] P. Monthoux, A.V. Balatsky und D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3448 (1991)
- [MOR 97] D.K. Morr und A.V. Chubukov, *Phys. Rev. B* **56**, 9134 (1997)
- [MOS 99] V.V. Moshchalkov, *Physica C* **317-318**, 361 (1999)
- [MÜL 96] P.F. Müller, *Diplomarbeit*, TU München (1996)
- [NAE 99] J.G. Naeini, X.K. Chen, J.C. Irwin, M. Okuya, T. Kimura und K. Kishio, *Phys. Rev. B* **59**, 9642 (1999)
- [NAK 93] Y. Nakamura und S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 8369 (1993)
- [NEM 92] R. Nemetschek, *Diplomarbeit*, TU München (1992)
- [NEM 93] R. Nemetschek, O.V. Misochko, B. Stadlober und R. Hackl, *Phys. Rev. B* **47**, 3450 (1993)
- [NEM 97] R. Nemetschek, M. Opel, C. Hoffmann, P.F. Müller, R. Hackl, H. Berger, L. Forró, A. Erb und E. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4837 (1997)

- [NEM 98a] R. Nemetschek, *Energielücke und Pseudogap in supraleitfähigem $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ - Ergebnisse der elektronischen Raman-Streuung*, Dissertation TU München, Hieronymus München (1998)
- [NEM 98b] R. Nemetschek, R. Hackl, M. Opel, R. Philipp, M.T. Béal-Monod, J.B. Bieri, K. Maki, A. Erb und E. Walker, *Eur. Phys. J. B* **5**, 495 (1998)
- [NÜC 87] N. Nücker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert, C. Politis, P.J.W. Weijs und J.C. Fuggle, *Z. Phys. B* **67**, 9 (1987)
- [OPE 95] M. Opel, *Diplomarbeit*, TU München (1995)
- [OPE 98] M. Opel, R. Nemetschek, C. Hoffmann, P.F. Müller, R. Philipp, R. Hackl, H. Berger, L. Forró, A. Erb und E. Walker, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1942 (1998)
- [OPE 99a] M. Opel, R. Nemetschek, F. Venturini, R. Hackl, A. Erb, E. Walker, H. Berger und L. Forró, *phys. stat. sol. (b)* **215**, 471 (1999)
- [OPE 99b] M. Opel, R. Hackl, T.P. Devereaux, A. Virosztek, A. Zawadowski, A. Erb, E. Walker, H. Berger und L. Forró, *Phys. Rev. B* **60**, 9836 (1999)
- [OPE 99c] M. Opel, M. Götzinger, C. Hoffmann, R. Nemetschek, R. Philipp, F. Venturini, R. Hackl, A. Erb und E. Walker, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 347 (1999)
- [OPE 00a] M. Opel, F. Venturini, R. Hackl, B. Revaz, H. Berger und L. Forró, cond-mat/9906448, zur Veröffentlichung in *Physica B* **284-288**, 669 (2000)
- [OPE 00b] M. Opel, R. Nemetschek, C. Hoffmann, R. Philipp, P.F. Müller, R. Hackl, I. Tüttö, A. Erb, B. Revaz, E. Walker, H. Berger und L. Forró, *Phys. Rev. B* **61**, 9752 (2000)
- [ORI 94] *Oriel Calibration Results* für Modell 63361 45W-Quarz-Halogenlampe, Seriennummer 4_128, LOT Oriel, Darmstadt (1994)
- [OSQ 94] E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, D. Lederman und I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* **49**, 3675 (1994)
- [OSZ 90] G. Oszlányi, G. Faigel, S. Pekker und A. Jánossy, *Physica C* **167**, 157 (1990)
- [PAN 98] A.G. Panfilov, A.I. Rykov, S. Tajima und A. Yamanaka, *Phys. Rev. B* **58**, 12459 (1998)
- [PANA 98] C. Panagopoulos und T. Xiang, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2336 (1998)
- [PEK 91] S. Pekker, A. Jánossy und A. Rockenbauer, *Physica C* **181**, 11 (1991)
- [PHI 98] R. Philipp, *Diplomarbeit*, TU München (1998)
- [PHO 93] *Photometrics test report* für CCD 1562 BR04-09, Photometrics GmbH München (1993)
- [PIN 97] D. Pines, *Z. Phys. B* **103**, 129 (1997)
- [PRE 91] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu und N.E. Flower, *Physica C* **176**, 95 (1991)

LITERATUR

- [PRE 96] M. Pressl, M. Mayer, P. Knoll, S. Lo, U. Hohenester und E. Holzinger-Schweiger, *Journal of Raman Spectroscopy* **27**, 343 (1996)
- [PUC 96] A.V. Puchkov, P. Fournier, D.N. Basov, T. Timusk, A. Kapitulnik und N.N. Kolesnikov, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3212 (1996)
- [RAM 28] C. V. Raman und K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928)
- [RAN 98] J. Ranninger und A. Romano, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5643 (1998)
- [REN 98a] C. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki und Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998)
- [REN 98b] C. Renner, B. Revaz, K. Kadowaki, I. Maggio-Aprile und Ø. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3606 (1998)
- [REV 98a] B. Revaz, J.-Y. Genoud, A. Junod, K. Neumaier, A. Erb und E. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3364 (1998)
- [REV 98b] B. Revaz, *priv. Mitteilung* (1998)
- [RIC 88] G. Rickayzen in *Green's Functions and Condensed Matter*, Academic Press, London, S. 199f (1988)
- [RIE 01] C. Riedl, *Dissertation*, TU München (in Vorbereitung)
- [ROS 91] J. Rossad-Mignod, L.P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burllet, J. Bossy, J.Y. Henry und G. Lapertot, *Physica C* **185-189**, 86 (1991)
- [RÜB 96] M. Rübhausen, N. Dieckmann, A. Bock, U. Merkt, W. Widder und H.F. Braun, *J. Low. Temp. Phys.* **105**, 761 (1996)
- [RÜB 97] M. Rübhausen, C.T. Rieck, N. Dieckmann, K.-O. Subke, A. Bock und U. Merkt, *Phys. Rev. B* **56**, 14797 (1997)
- [RÜB 99] M. Rübhausen, O.A. Hammerstein, A. Bock, U. Merkt, C.T. Rieck, P. Guptasarma, D.G. Hinks und M.V. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5349 (1999)
- [SAL 95] D. Salamon, R. Liu, M.V. Klein, M.A. Karlow, S.L. Cooper, S.-W. Cheong, W.C. Lee und D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **51**, 6617 (1995)
- [SAV 96] S.Y. Savrasov und O.K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4430 (1996)
- [SCA 86] D.J. Scalapino, E. Loh und J.E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **34**, 8190 (1986)
- [SCH 93] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo und H.R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993)
- [SCH 00] S. Schöttl, *Magnetische Untersuchungen am Schwer-Fermion-Supraleiter UPt₃*, Dissertation TU München (eingereicht)
- [SHA 94] H. Shaked, P.M. Keane, J.C. Rodriguez, F.F. Owen, R.L. Hitterman und J.D. Jorgensen, *Crystal Structures of the High-T_c Superconducting Copper-Oxides*, Sonderveröffentlichung von *Physica C* (1994)
- [SHE 88] Z.Z. Sheng und A.M. Hermann, *Nature* **232**, 55 (1988)
- [SHE 93] Z.-X. Shen, D.S. Dessau, B.O. Wells, D.M. King, W.E. Spicer, A.J. Arko, D. Marshall, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, A.G. Loeser und C.H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993)

- [SHE 95] E. Sherman, R. Li und R. Feile, *Solid State Commun.* **94**, 851 (1995);
Phys. Rev. B **52**, R15757 (1995)
- [SIN 89] R.R.P. Singh, P.A. Fleury, K.P. Lyons und P.E. Sulewski,
Phys. Rev. Lett. **62**, 2736 (1989)
- [SMI 89] H. Smith und H.H. Jensen, *Transport Phenomena*, Clarendon Press,
Oxford (1989)
- [SOB 94] R. Sobolewski, W. Xiong, W. Kula und J.R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **64**,
643 (1994)
- [SOO 80] R. Sooryakumar und M.V. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 660 (1980)
- [STAU 90] T. Staufer, R. Hackl und P. Müller, *Solid State Commun.* **75**, 975 (1990)
und **79**, 409 (1991)
- [STAU 92] T. Staufer, R. Nemetschek, R. Hackl, P. Müller und H. Veith,
Phys. Rev. Lett. **68**, 1069 (1992)
- [STA 91] B. Stadlober, *Diplomarbeit*, Karl-Franzens-Universität Graz (1991)
- [STA 95a] B. Stadlober, G. Krug, R. Nemetschek, R. Hackl, J.L. Cobb und
J.T. Markert, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4911 (1995)
- [STA 95b] B. Stadlober, G. Krug, R. Nemetschek, M. Opel, R. Hackl, D. Einzel,
C. Schuster, T.P. Devereaux, L. Forró, J.L. Cobb und J.T. Markert,
J.J. Neumeier, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1841 (1995)
- [STA 96] B. Stadlober, *Elektronische Raman-Streuung an Hochtemperatur-
supraleitern*, Dissertation TU München (1996)
- [SUG 88] S. Sugai, S. Shamoto und M. Sato, *Phys. Rev. B* **38**, 6436 (1988)
- [SUG 89] S. Sugai, T. Kobayashi und J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **40**, 2686 (1989)
- [SUG 90] S. Sugai, M. Sato, T. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Ito, H. Takagi, S. Uchida,
S. Hosoya, T. Kajitani und T. Fukuda, *Phys. Rev. B* **42**, 1045 (1990)
- [SUG 99] S. Sugai und T. Hosokawa, cond-mat/9912232 (1999)
- [SUL 91] P.E. Sulewski, P.A. Fleury, K.B. Lyons und S.-W. Cheong,
Phys. Rev. Lett. **67**, 3864 (1991)
- [TAK 91] M. Takigawa, A.P. Reyes, P.C. Hammel, J.D. Thompson, R.H. Heffner,
Z. Fisk und K.C. Ott, *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991)
- [TAL 95] J.L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R.L. Hitterman und J.D. Jorgensen,
Phys. Rev. B **51**, 12911 (1995)
- [TAN 92] D.B. Tanner und T. Timusk in *Physical Properties of High Temperature
Superconductors III*, herausgegeben von D.M. Ginsberg, World Scientific
Singapore, S. 363ff (1992)
- [THO 88] C. Thomsen, R. Liu, M. Bauer, A. Wittlin, L. Genzel, M. Cardona,
E. Schönherr, W. Bauhofer und W. König, *Solid State Commun.* **65**, 55
(1988)
- [THO 90] C. Thomsen, E. Schönherr, B. Friedl und M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**,
943 (1990)

LITERATUR

- [TIM 99] T. Timusk und B.W. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61-122 (1999)
- [TOK 89] Y. Tokura, A. Fujimori, H. Matsubara, H. Watabe, H. Takagi, S. Uchida, M. Sakai, H. Ikeda, S. Okuda und S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **39**, 9704 (1989)
- [TRA 89] J.M. Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto und M. Sato, *Phys. Rev. B* **40**, 4503 (1989)
- [TSU 60] T. Tsuneto, *Phys. Rev.* **118**, 1029 (1960)
- [TÜT 99] I. Tüttö, *priv. Mitteilung* (1999)
- [VAR 89] C.M. Varma, P.B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams und A.E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989)
- [VIR 90] A. Virosztek und J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1990)
- [VIR 92] A. Virosztek und J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **45**, 347 (1992)
- [VOB 99] I. Vobornik, H. Berger, D. Pavuna, M. Onellion, G. Margaritondo, F. Rullier-Albenque, L. Forró und M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3128 (1999)
- [WEB 89] H.W. Weber und G.W. Ford, *Phys. Rev. B* **40**, 6890 (1989)
- [WU 87] M.K. Wu, T.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang und C.W.M. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987)
- [YAO 94] K.-H. Yao, D.H. Ha, Y.K. Park und J.C. Park, *Phys. Rev. B* **49**, 4399 (1994)
- [ZAA 98] J. Zaanen, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1769 (1998)
- [ZAW 90] A. Zawadowski und M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**, 10732 (1990)
- [ZIB 93] A. Zibold, L. Widder, H.P. Gesserich, G. Bräuchle, H. Claus, H. v. Löhneysen, N. Nücker, A. Erb und G. Müller-Vogt, *Physica C* **212**, 365 (1993)
- [ZHA 87] Z.X. Zhao *et al.*, *Kexue Tongbao* **33**, 661 (1987)

ICH BEDANKE MICH BEI ...

Prof. Dr. Klaus Andres für die Bereitstellung, Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit und sein stets offenes Ohr; die Möglichkeit, ihn ein Jahr lang in der Lehre zu begleiten, hat in jeder Hinsicht viel Freude gemacht;

Rudi für die intensive Zusammenarbeit, die sich aufgrund seines ausgeglichenen Wesens immer äußerst angenehm gestaltete, sowie die zahlreichen spontanen und wertvollen Ratschläge bei allen auftretenden Problemen; seine sprichwörtlich gute Laune hat trotz seines angespannten Terminkalenders dafür gesorgt, in einer entspannten Atmosphäre arbeiten zu können; von seinen guten Kontakten und seinem umfangreichen Wissen (das sich wohl bis weit über die Grenzen der Physik hinaus erstreckt) habe ich viel profitiert;

Barbara für die in jeder Hinsicht geniale und didaktisch geschickte Einweisung in das Thema und den experimentellen Aufbau; indem ich dieses Wissen weitergab, konnten noch „Generationen“ von Diplomanden davon profitieren;

meinen Diplomanden *Peter Müller*, *Christian Hoffmann* und *Richard Philipp*, die sich alle mit großem Eifer um das Experiment und die sorgfältige Datenauswertung gekümmert haben; ohne ihr reges Interesse und ihren engagierten Einsatz wäre diese Arbeit niemals zustande gekommen;

Francesca, *Martin* und *Ralf* für die experimentelle Zusammenarbeit, viele fruchtbare Diskussionen über die Physik und das Leben und das angenehme Arbeitsklima;

Dietrich für die Bereitstellung seines reichen theoretischen Wissens und seine vorbildliche Geduld bei der Beantwortung noch so trivialer Fragen; besonders erwähnenswert sind seine Vorlesungen, in denen dank der klaren Strukturierung des Stoffes auch der Experimentator¹ viel über Supraleitung und Response-Theorie dazulernen kann;

¹ oder die Experimentatorin

ICH BEDANKE MICH BEI ...

Prof. Dr. B.S. Chandrasekhar (Chandra) für die zahlreichen Tips, die er mir während der letzten Jahre gegeben hat; sein reicher Erfahrungsschatz ist im Zusammenspiel mit seinem unkomplizierten, aufgeschlossenen Wesen immer eine wertvolle Stütze;

Tom Devereaux für seine große Hilfsbereitschaft über alle Sprachbarrieren und Zeit-zonen hinweg; die mehrtägige Gastfreundschaft in Bethesda werden mir ewig in bester Erinnerung bleiben;

István Tüttő, Attila Virostek und *Fréd Zawadowski* für die kontinuierliche Unterstützung im Normalzustand; erst die „ungarische Sichtweise“ der theoretischen Zusammenhänge bescherte mir so manches Aha-Erlebnis;

Andreas Erb und *Eric Walker* für die Bereitstellung der Y-123-Einkristalle; ohne die revolutionäre Entwicklung des neuen Tiegelmaterials BaZrO₃ hätten manche Ergebnisse dieser Arbeit nicht erzielt werden können;

László Forró, Helmuth Berger und *Bernard Revaz* für die Bereitstellung der Bi-2212-Einkristalle, die den gesamten kristalltechnisch verfügbaren Bereich des Phasendiagramms abdeckten;

Nikolaus Nücker für die Bearbeitung diverser Y-123-Kristalle mit dem Mikrotom;

Andreas Bock und seiner Raman-Gruppe für die Einladung ins Mikrostrukturzentrum nach Hamburg und viele nette Gespräche am Rande von Konferenzen, die sich nicht immer nur um Physik drehten;

Hermann Hagn, der immer sofort zur Stelle war, wenn das Praktikumsexperiment mal wieder „spukte“;

Robert Müller, Helmut Thies und seinem Team (*Julius Klaus, Georg Nitschke* und *Christian Reichlmeier*); die große spontane Hilfsbereitschaft bei allen mechanischen Problemen ging immer weit über das erwartete Maß hinaus;

Joachim Geismann, Gabrielle Görblich, Ulrich Guggenberger, Dieter Guratzsch, Wolfgang Hehn, Roman Müller und *Siegfried Wanninger* für die stets kompetente Beratung und/oder Hilfe bei den verschiedensten technischen Problemen;

Jutta Laaser und *Emel Dönertas* für die hervorragende Betreuung bei allen nicht-technischen Problemen der vergangenen Jahre;

Anja, die immer den Lacher auf ihrer Seite hatte, für viele unterhaltsame Diskussionen rund ums WMI; ihre Anwesenheit und ihr offenes Ohr bei allen Problemen und sonstigen Anlässen war stets eine Wohltat; ihre tatkräftige Unterstützung beim Herstellen von UHV-Verbindungen bleibt unvergessen;

Daihong für die Zubereitung der vielen kulinarischen Köstlichkeiten, von denen ganze Kompanien satt geworden wären;

Peter und *Stephan* für die abwechslungsreiche Zusammenarbeit; durch sie habe ich eine Einführung in die Münchner Jazz-Szene bzw. ins Cocktailgeschäft „gekriegt“;

der Mensa-Gang (*Anja, Chandra, Christian, Daihong, Dieter, Martin, Peter* und *Stephan*) für die willkommene Ablenkung (nicht nur) in der Mittagspause (und für das Warten, bis auch ich aufgeessen hatte), nachdem die Tür zum Max-Planck¹-Gelände verschlossen wurde;

allen hier nicht explizit aufgeführten *Kolleginnen* und *Kollegen* am Walther-Meißner-Institut, die mir einen angenehmen Aufenthalt ermöglicht und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben;

allen *Freunden*, egal wie sie heißen; ohne Euch hätte ich das niemals durchgestanden;

und schließlich ganz besonders bei meinen *Eltern*, die mich immer und in jeder Hinsicht unterstützen, selbst wenn es von Jahr zu Jahr schwerer wird, meine Forschungsarbeit zu verstehen.

An dieser Textfassung haben (zumindest partiell) mitgewirkt: *Anja, Chandra, Claudia, Dietrich, Ela und Andreas, meine Eltern, Rudi, Stanzi und Patrick, Stephan*, sowie *Susi und Florian*. Ich danke allen für die bisweilen sehr kritische Durchsicht des Manuskripts und für zahlreiche Anregungen, die sie (hoffentlich) im Text wiederfinden.

Ein Teil dieser Arbeit wurde von der Technischen Universität München im Rahmen eines Promotionsstipendiums gefördert. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank *Prof. Dr. Helmut Kinder*, der dem Projekt von Anfang an positiv gegenüberstand.

¹ Max Planck (*1858, †1947)