

Physik-Department
Lehrstuhl E23

Walther-Meissner-Institut
für Tieftemperaturforschung

Bayerische Akademie
der Wissenschaften

Von einer Fermi-Flüssigkeit zu einem dotierten Antiferromagneten: Eine Raman-Studie

Diplomarbeit von
Bernhard Muschler

Betreuer: Prof. Dr. Rudolf Gross
Garching, Dezember 2007



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kuprate	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Aufbau der Kuprate	6
2.2.1	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	7
2.2.2	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	8
2.3	Dotierung und Phasendiagramm	9
2.4	Antiferromagnetismus	11
2.5	Spin- und Ladungsträgerordnung	13
2.6	Energielücke im Suprazustand	14
2.7	Metall-Isolator-Übergang	16
3	Theorie der Raman-Streuung	21
3.1	Prinzip der Raman-Streuung	21
3.2	Die elektronische Raman-Streuung	23
3.3	Der Raman-Vertex	25
3.3.1	Symmetrie des Raman-Vertex	25
3.3.2	Auswahlregeln	27
3.4	Response-Funktion für die elektronische Raman-Streuung	27
3.4.1	Suprazustand	29
3.4.2	Normalzustand	29
3.5	Phänomenologische Analyse der Spektren	30
4	Experiment	33
4.1	Das Raman-Experiment im Labor 127	33
4.2	Versuchsaufbau im Labor 126	38
4.3	Messung der Sprungtemperatur	40

4.4	Probenmaterial	43
4.4.1	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	43
4.4.2	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	45
4.5	Auswertung	46
4.5.1	Temperaturbestimmung	46
4.5.2	Intensitätsvergleich der Spektren	46
4.5.3	Subtraktion der Phononen	47
5	LSCO – Ergebnisse und Diskussion	49
5.1	Das $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Raman-Spektrum	50
5.1.1	Normalzustand	51
5.1.2	Suprazustand	52
5.2	Resultate im gesamten Dotierungsbereich	54
5.3	Unkonventioneller MIT im Bereich $0.20 < x < 0.25$	64
5.3.1	Dynamische Raman-Relaxationsraten	64
5.3.2	Dotierungsabhängigkeit statischer Raman-Relaxationsraten	66
5.4	Spin- und Ladungsordnung	70
6	NCCO – Ergebnisse und Diskussion	77
6.1	Motivation	77
6.2	Das Raman-Spektrum von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ bei großen Energieüberträgen	78
6.3	Das Raman-Spektrum von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ bei geringen Energieüberträgen	80
6.3.1	Resonanzeffekte	81
6.3.2	Suprazustand	82
6.4	Relaxationsratenanalyse	84
7	Zusammenfassung	87
8	Literaturverzeichnis	89

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schichtstruktur der Kuprate	6
2.2	Typische Fermi-Fläche der Kuprate	7
2.3	Kristallstruktur von LSCO	8
2.4	Kristallstruktur von NCCO	9
2.5	Phasendiagramm der elektron- und lochdotierten Kuprate	10
2.6	Struktur der Kupferoxid-Ebene der Kuprate	11
2.7	Schema der antiferromagnetischen Ordnung in der CuO_2 -Ebene (aus [1])	12
2.8	Skizze der Ladungsträgerordnung in der CuO_2 -Ebene (aus [2])	13
2.9	Symmetrie der Energielücke (aus [3])	15
2.10	Schematisches Phasendiagramm in der Nähe eines QCP (aus [4])	16
2.11	Spezifischer Widerstand von LSCO in der CuO_2 -Ebene und senkrecht zur CuO_2 -Ebene (aus [5]).	18
2.12	Spezifischer Widerstand in der CuO_2 -Ebene von Dünnschichtproben von $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (aus [6]).	18
3.1	Raman-Streuung im Energieniveauschema	22
3.2	Schematisches Raman-Spektrum	23
3.3	Darstellung der Brioullin-Zonen-Harmonischen	26
3.4	Auswahlregeln in der Raman-Streuung	27
3.5	Feynman-Diagramm der Raman-Response-Funktion führender Ordnung .	28
4.1	Aufbau des Raman-Experiments im Labor 127	34
4.2	Beleuchtung und Orientierung der Probe im Kryostaten	36
4.3	Schematische Darstellung des zweistufigen Spektrometers im Labor 127 .	37
4.4	Dunkelaufnahme der CCD-Kamera im Labor 126	40
4.5	Signal von $ \chi_3 $ nach der Formel aus [7]	41
4.6	Vergleich der Sprungtemperaturbestimmung mit SQUID und der Metho- de nach Abschnitt 4.3	43

4.7	Sprungtemperaturen der LSCO-Proben als Funktion der Dotierung	44
4.8	Intensitätsvergleich der mit unterschiedlicher Auflösung des Spektrometers gemessenen Raman-Spektren	47
4.9	Extraktion des Phononenspektrums in B_{1g} -Symmetrie	48
5.1	Raman-Spektrum von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie	50
5.2	Raman-Spektrum von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ im Suprazustand	52
5.3	Paarbrechungs-Peak von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ in B_{1g} -Symmetrie	53
5.4	Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.02 \leq x \leq 0.12$.	56
5.5	Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.15 \leq x \leq 0.25$.	57
5.6	Raman-Spektren von LSCO bis zu einem Energieübertrag von 8000 cm^{-1} bei unterschiedlichen Dotierungen	58
5.7	Hochenergetische Raman-Spektren der Proben La-OD12 und La-OD00 bis zu einem Energieübertrag von 8000 cm^{-1}	59
5.8	Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.02 \leq x \leq 0.15$.	60
5.9	Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.17 \leq x \leq 0.26$.	61
5.10	Intensitätsverhältnis der Streuintensitäten in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie . .	62
5.11	Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Streuintensität bei 800 bis 1000 cm^{-1} bei unterschiedlichen Dotierungen	63
5.12	Elektronisches Kontinuum von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	65
5.13	Dynamische Raman-Relaxationsraten von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	66
5.14	Statische Raman-Relaxationsraten und Transport-Steuraten von LSCO .	67
5.15	Raman-Spektren der Proben $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$. . .	71
5.16	Fluktuierende Ladungsträgerordnung der Proben $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$	72
5.17	Fluktuierende Ladungsträgerordnung der Probe $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ nach Subtraktion der phononischen Anregungen	73
5.18	Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Energie $\Omega_c(x, T)$	74
5.19	Diagramm für die Fluktuationsbeiträge zum Raman-Vertex (aus [8]) . . .	74
5.20	Skalierungsfaktor $1/f(x) = T^*(x)/T^*(0.02)$ als Funktion der Dotierung in LSCO	76
6.1	Raman-Spektren von NCCO bis zu einem Energieübertrag von 5600 cm^{-1}	78
6.2	Raman-Spektren von NCCO bis zu einem Energieübertrag von 1000 cm^{-1}	80
6.3	Intensitätsvergleich der Raman-Spektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge	82

6.4	Raman-Spektren von $\text{Nd}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$ im Suprazustand	83
6.5	Statische Raman-Relaxationsraten und Transport-Streueraten von NCCO	85

Kapitel 1

Einleitung

Nach der Entdeckung der Supraleitfähigkeit bei der Untersuchung sehr reinen Quecksilbers durch Heike Kamerlingh-Onnes 1913 [9], war die Supraleitung bis zum Jahr 1957 unverstanden. In diesem Jahr konnten J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer eine theoretische Erklärung für diesen Effekt liefern [10], für die sie 1972 den Nobelpreis verliehen bekamen. In der Folge schien die Supraleitung verstanden und auf sehr tiefe Temperaturen beschränkt zu sein. Erst nach der Entdeckung einer nach der BCS-Theorie unerwartet hohen Sprungtemperatur von 30 K an der Substanz $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ durch J.G. Bednorz und K.A. Müller 1986 [11], für die bereits 1987 nach dem Nachweis des Meissner-Ochsenfeld-Effekts [12] der Nobelpreis verliehen wurde, wurde in einer Art „Goldrausch“ nach immer weiteren Verbindungen mit noch höheren Sprungtemperaturen gesucht. Die höchsten heute gemessenen Sprungtemperaturen erreichen bei Umgebungsdruck Werte von etwa 135 K. Die Verbindungen mit den höchsten Sprungtemperaturen werden dabei immer durch Dotierung einer isolierenden Substanz hergestellt. Sie haben mindestens eine Kupferoxidebene in ihrer Einheitszelle und werden deshalb Kuprate genannt. Der Grund für die hohen Sprungtemperaturen ist aber auch 20 Jahre nach der Entdeckung der Kuprate trotz intensivster Forschung mit einer unüberschaubaren Menge von Ergebnissen unverstanden.

Einigkeit herrscht aber darüber, dass eine einfache BCS-Näherung unzureichend ist. Wie seit der Veröffentlichung der Eliashberg-Theorie [13] und der Analyse der sich daran anschließenden Experimente [14] bekannt ist, ist der Grenzfall schwacher Kopplung in der Natur kaum verwirklicht. Die theoretische Analyse von MgB_2 zeigt darüber hinaus die Bedeutung einer anisotropen Elektron-Phonon-Kopplung für hohe Sprungtemperaturen [15]. Starke Anisotropien in der Elektron-Phonon-Kopplung werden auch an Kupraten

beobachtet [16]. Ob Phononen aber für die Erklärung der hohen Sprungtemperaturen in Frage kommen, ist zweifelhaft in Anbetracht der Kristallstrukturen, die für die verschiedenen Kuprate, abgesehen von den Kupferoxid-Ebenen, sehr unterschiedlich sind. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Vorschläge, die eine direkte Wechselwirkung zwischen den Elektronen einschließlich der Spinfreiheitsgrade favorisieren [17, 18, 19, 20]. All diese Betrachtungen geben das Phasendiagramm, angefangen beim Antiferromagnetismus bei halber Bandfüllung über dessen Zerstörung durch Dotierung bis zum Einsatz- und Endpunkt der Supraleitung bei $p_{sc1} = 0.05$ bzw. $p_{sc2} = 0.27$ Löchern pro Kupferoxid-Ebene zumindest qualitativ richtig wieder. So scheint die detaillierte Untersuchung der Kuprate in einem weiten Dotierungsbereich unter Einschluss der Elektron- und Lochdotierung ein vielversprechender Weg zu sein.

Für diese Untersuchung des Phasendiagramms eignet sich die Raman-Streuung hervorragend, weil mit ihr durch die Wahl der Polarisationsrichtungen von Anregungs- und Streulicht Ladungsträger in unterschiedlichen Bereichen der Brioullin-Zone unabhängig voneinander untersucht werden können. Das hat sowohl im Normalzustand [1, 3] wie auch im Suprazustand [21] zu Ergebnissen geführt, die über die anderen Methoden wie Infrarot-Spektroskopie hinausgehen.

Als Materialien für die hier gezeigten Untersuchungen eignen sich die beiden Substanzen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) sehr gut, weil sowohl das lochdotierte LSCO als auch das elektrondotierte NCCO über einen sehr weiten Dotierungsbereich hergestellt werden kann. Dadurch kann die Abhängigkeit elektronischer Eigenschaften vom Dotierungsgrad an einer einzigen Kupratverbindung in einem sehr weiten Bereich auf der lochdotierten bzw. elektrondotierten Seite des Phasendiagramms untersucht werden.

In dieser Arbeit gehen wir im zweiten Kapitel zunächst auf die grundlegenden Eigenschaften der Kuprate ein und besprechen das Phasendiagramm der Kuprate und einige darin auftauchende Phänomene. Im dritten Kapitel werden einige Aspekte der Theorie der Raman-Streuung erläutert. Dabei werden wir auf die Auswahlregeln der Raman-Streuung zu sprechen kommen, die es ermöglichen, die Eigenschaften der Elektronen in unterschiedlichen Bereichen der Brioullin-Zone zu untersuchen. Auch werden wir hier eine Möglichkeit kennen lernen, aus den Raman-Spektren dynamische Streuraten der Ladungsträger zu berechnen. Der Messaufbau des Raman-Experiments und die Eigenschaften der in der Arbeit untersuchten Proben werden im vierten Kapitel beschrieben. Am Ende des Kapitels werden wir außerdem einige Details zur Auswertung der Da-

ten vorstellen. Die Ergebnisse aus der Raman-Spektroskopie an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ werden schließlich im fünften Kapitel präsentiert. Hier werden die Streuraten von LSCO im Normalzustand berechnet und wir werden die Analyse dieser Daten mit Blick auf einen unkonventionellen Metall-Isolator-Übergang durchführen. Anschließend werden wir auf eine Anomalie der Spektren unterdotierter Proben bei geringen Energieüberträgen eingehen, deren Ursache Ladungsordnungsphänomene sind. Das sechste Kapitel präsentiert die am Kuprat $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ gemessenen Ergebnisse. Dabei wird auf einige Unterschiede zwischen den loch- und den elektrondotierten Kupraten hingewiesen, mit denen man sich Rückschlüsse auf die Art der Paarung der Ladungsträger erhofft.

Kapitel 2

Kuprate

Im folgenden Kapitel soll zunächst der Aufbau der Kuprate beschrieben werden. Anschließend wird das allgemeine Phasendiagramm besprochen, bevor auf die Phänomene Antiferromagnetismus und Supraleitung und die damit verbundenen Eigenschaften der Kuprate näher eingegangen wird.

2.1 Einleitung

Supraleitung tritt bei einer Vielzahl von Substanzen und Kristallstrukturen auf. Unter dem Begriff Hochtemperatursupraleiter (HTSL) versteht man eine Klasse von Supraleitern, deren Sprungtemperatur T_c in der Größenordnung von 100 K liegt. Diese hohe Sprungtemperatur wird aus der BCS-Theorie nicht erwartet.

In dieser Arbeit beschäftigen wir uns mit den Kupraten, die HTSL der Materialklasse der Oxide sind. Die Kuprate werden durch Änderung der Anzahl der Ladungsträger (Dotierung) aus den sogenannten Muttersubstanzen gewonnen. Die Muttersubstanzen der Kuprate haben eine ungerade Anzahl an Elektronen in der Einheitszelle. Deshalb liegt halbe Bandfüllung vor, wofür die Bandtheorie metallisches Verhalten vorhersagen würde. Wegen der Korrelationseffekte werden die Elektronen lokalisiert und die Muttersubstanzen der Kuprate sind deshalb nicht metallisch, sondern sogenannte Mott-Isolatoren. Durch Dotierung kann aus dem Mott-Isolator ein Supraleiter und ein Metall gemacht werden. Im Suprazustand besitzen die Kuprate die höchsten Sprungtemperaturen aller uns bekannten Supraleiter.

Die Einheitszelle der Kuprate hat einen der Perowskit-Struktur ähnlichen Aufbau [22].

Dabei besitzt sie mindestens eine quasi-zweidimensionale Kupferoxid-Ebene, die der Namensgeber für die Kuprate ist. Zwischen den CuO_2 -Ebenen befinden sich isolierende Schichten, in die zur Dotierung notwendige Atome eingesetzt werden können. Durch die Schichtstruktur weisen die Kuprate eine starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften auf.

2.2 Aufbau der Kuprate

Die Einheitszelle der Kuprate ist aus quasi-zweidimensionalen leitenden und isolierenden Schichten aufgebaut (siehe Abbildung 2.1).

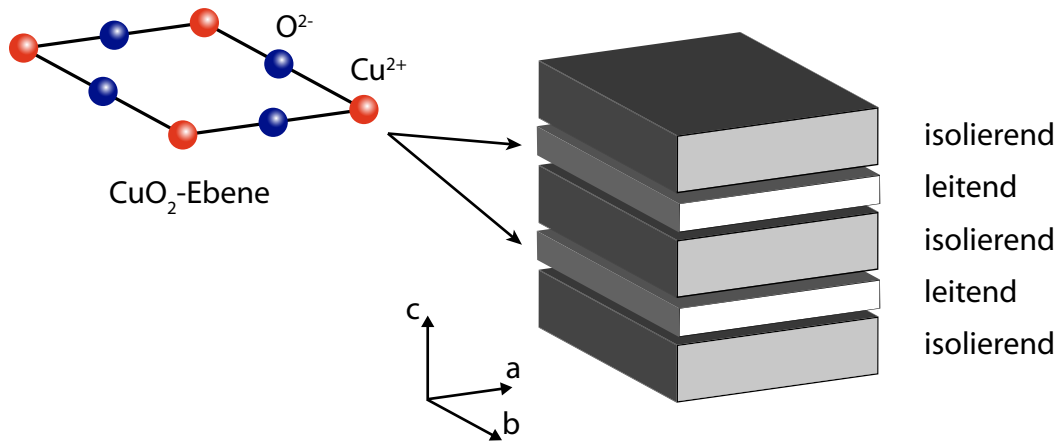


Abbildung 2.1: Schichtstruktur der Kuprate. Die Einheitszelle besteht aus sich in c -Richtung abwechselnden leitenden und isolierenden Schichten. Die leitenden Schichten sind die CuO_2 -Ebenen, in denen die Supraleitung stattfindet.

Sie liegen in der a - b -Ebene, während sich in c -Richtung die Schichten abwechseln, womit eine starke Anisotropie der Kuprate verbunden ist. Quantitativ lässt sich diese Anisotropie zum Beispiel mit Transportmessungen untersuchen, bei denen der Widerstand senkrecht zur a - b -Ebene etwa um einen Faktor 1000 größer als innerhalb der Ebene ist [5, 23, 24, 25].

Die leitenden Schichten in der Einheitszelle bestehen aus CuO_2 -Ebenen und es gilt als gesichert, dass die Physik der Supraleitung dort stattfindet. Durch den geringen Überlapp zwischen den CuO_2 -Ebenen bewegen sich die Elektronen fast ausschließlich in der a - b -Ebene, wodurch die typische Fermi-Fläche der Kuprate eine zylindrische Form hat, die um (π, π) zentriert ist (Abbildung 2.2).

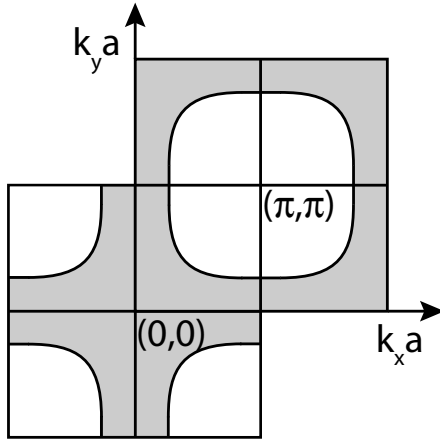


Abbildung 2.2: Typische Fermi-Fläche der Kuprate. Die Fermi-Fläche ist zylindrisch und um (π, π) zentriert.

Die Anzahl benachbarter CuO_2 -Ebenen s ist materialabhängig und variiert zwischen ein und fünf Ebenen in den verschiedenen Kupraten. Sie beeinflusst die maximal erreichbare Sprungtemperatur, die bei $s = 3$ den größten Wert erreicht. Die in dieser Arbeit behandelten Kristalle $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) sind sogenannte 2-1-4 Systeme (vgl. chemische Strukturformel). Bei ihnen liegt in jeder leitenden Schicht nur eine CuO_2 -Ebene, und man nennt sie daher Einschichter.

Die isolierenden Schichten, die zwischen den leitenden Schichten liegen, sind je nach Substanz von unterschiedlicher atomarer Zusammensetzung. Unabhängig vom genauen Aufbau stellen sie das sogenannte Ladungsreservoir dar. Durch geeignete Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung werden in den CuO_2 -Ebenen Ladungsträger erzeugt, die zum Ladungstransport beitragen und unterhalb von T_c zu Cooper-Paaren kondensieren können. Der Aufbau der Kuprate sei an den beiden Substanzen LSCO und NCCO verdeutlicht.

2.2.1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Der Kristall LSCO hat eine raumzentrierte tetragonale Struktur (bct, body-centered-tetragonal), die sogenannte T-Struktur (Abbildung 2.3). Er gehört zu den wenigen bekannten Kupraten, die sich mit $0 \leq x \leq 0.30$ über einen sehr weiten Bereich dotieren lassen.

Die leitenden CuO_2 -Ebenen von LSCO haben einen Abstand von etwa $6.6 \text{ \AA}$ und sind durch isolierende LaO - bzw. SrO -Schichten getrennt. Senkrecht zu den Schichten, in kristallographischer c -Richtung, befindet sich sowohl unterhalb als auch oberhalb jedes Kupfer-Ions ein Sauerstoff-Ion, welches Apex-Sauerstoff genannt wird. Die Bindungen zwischen dem Kupfer- und dem Sauerstoff-Ion in der leitenden CuO_2 -Ebene sind kovalent mit einem Atom-Abstand von etwa $1.9 \text{ \AA}$. Sie sind die dominierenden Bindungen

im Vergleich zu den Bindungen des Kupfer-Ions und des Apex-Sauerstoffs mit einem Abstand von etwa 2.4 Å.

Strontium freies, undotiertes La_2CuO_4 wird Muttersubstanz von LSCO genannt. Hier liegt eine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung mit einer Néel-Temperatur von etwa 300 K vor. Bei der Dotierung wird ein Lanthan-Atom durch ein Strontium-Atom ersetzt. Das Lanthan-Atom mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]5d^16s^2$ besitzt drei Valenzelektronen, während das Strontium-Atom mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]5s^2$ nur zwei Valenzelektronen hat. Dadurch wird der Einheitszelle von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ein Elektron entzogen bzw. ein Loch als Ladungsträger hinzugefügt. x gibt also sowohl die Anzahl der Strontium-Atome als auch die durchschnittliche Anzahl an Löchern in der Einheitszelle an. Bei einem Dotierungsgrad von $x = 0.16$, also einer durchschnittlichen Anzahl von $p = 0.16$ Löchern pro Einheitszelle, erreicht LSCO seine maximale Sprungtemperatur von etwa 38 K [26].

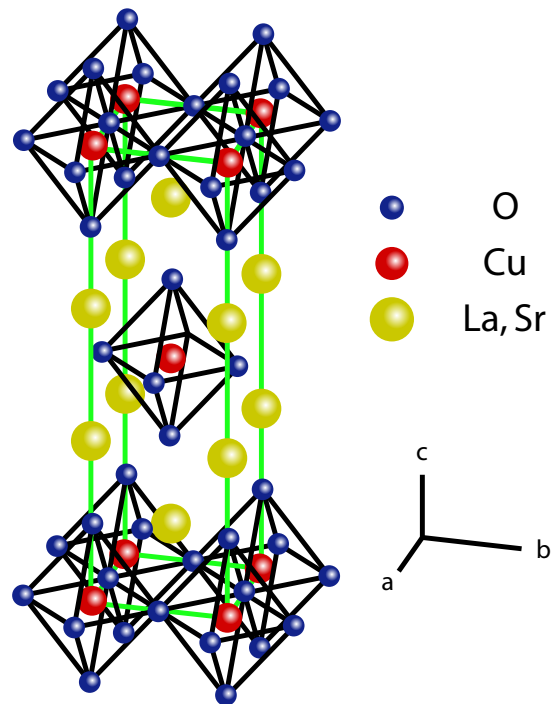


Abbildung 2.3: Kristallstruktur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO). Der Kristall hat eine raumzentrierte tetragonale Struktur, eine sogenannte T-Struktur.

2.2.2 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

NCCO kristallisiert wie LSCO in einer raumzentrierten tetragonalen Struktur und lässt sich ebenfalls über einen sehr weiten Bereich dotieren. Allerdings ist bei NCCO der Platz des Apex-Sauerstoffs unbesetzt und das Sauerstoff-Ion befindet sich an einer anderen Stelle in der Einheitszelle. Deshalb hat die NCCO-Struktur eine verkürzte c -Achse und wird T' -Struktur genannt (Abbildung 2.4). Das Ladungsreservoir wird in NCCO durch die NdO- bzw. CeO-Schichten gebildet.

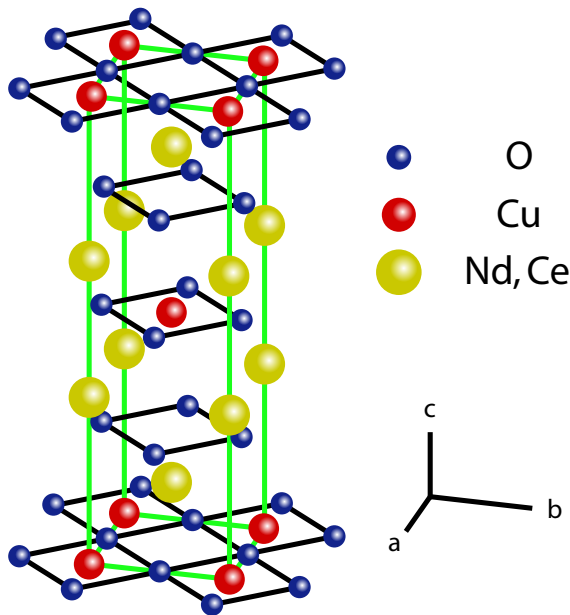


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO). NCCO kristallisiert in der T' -Struktur, in der der Sauerstoff in der Apex-Position fehlt und zwischen dem Neodym- bzw. Cer-Dopplebenen liegt.

hier die durchschnittliche Anzahl der Ladungsträger n an. Bei einem Dotierungsgrad von $x = 0.14$, also $n = 0.14$ Elektronen pro Einheitszelle, erreicht $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ die maximale Sprungtemperatur von etwa 25 K.

Die isolierende Muttersubstanz des Kristalls, Nd_2CuO_4 , befindet sich bis zu einer Néel-Temperatur von etwa 300 K in der antiferromagnetischen Phase. Bei der Dotierung von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ wird ein Neodym durch ein Cer-Atom ersetzt. Neodym hat eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^46s^2$ und liegt in Nd_2CuO_4 in der ionischen Form Nd^{3+} vor. Cer dagegen hat eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^26s^2$ und liegt nach dem Einbau in den Kristall in der ionischen Form Ce^{4+} vor. Dem Kristall wird also bei der Dotierung mit Cer ein zusätzliches Elektron hinzugefügt und NCCO ist, im Gegensatz zum lochdotierten LSCO, ein elektrondotiertes Kuprat. Die Anzahl x der Cer-Atome in der Einheitszelle gibt auch

2.3 Dotierung und Phasendiagramm

In Abbildung 2.5 ist das Phasendiagramm der Kuprate dargestellt. Hier bezeichnet AF die antiferromagnetische Phase und SL die supraleitende Phase. Die Kurven $T^*(p)$ bzw. $T^*(n)$ grenzen den zumindest teilweise geordneten Bereich niedriger Dotierung, bei dem eine lokale antiferromagnetische Ausrichtung der Spins der Kupfer-Ionen vorliegt, von dem durch Fluktuationen ungeordneten Bereich im Phasendiagramm ab (vgl. Abschnitt 2.4, 2.7). Die undotierte Muttersubstanz jedes Kuprats ist ein Isolator mit einer langreichweitigen, antiferromagnetischen Ordnung. Das Material erreicht die supraleitende Phase erst durch Dotierung. Durch einen zu hohen Dotierungsgrad wird die Supra-

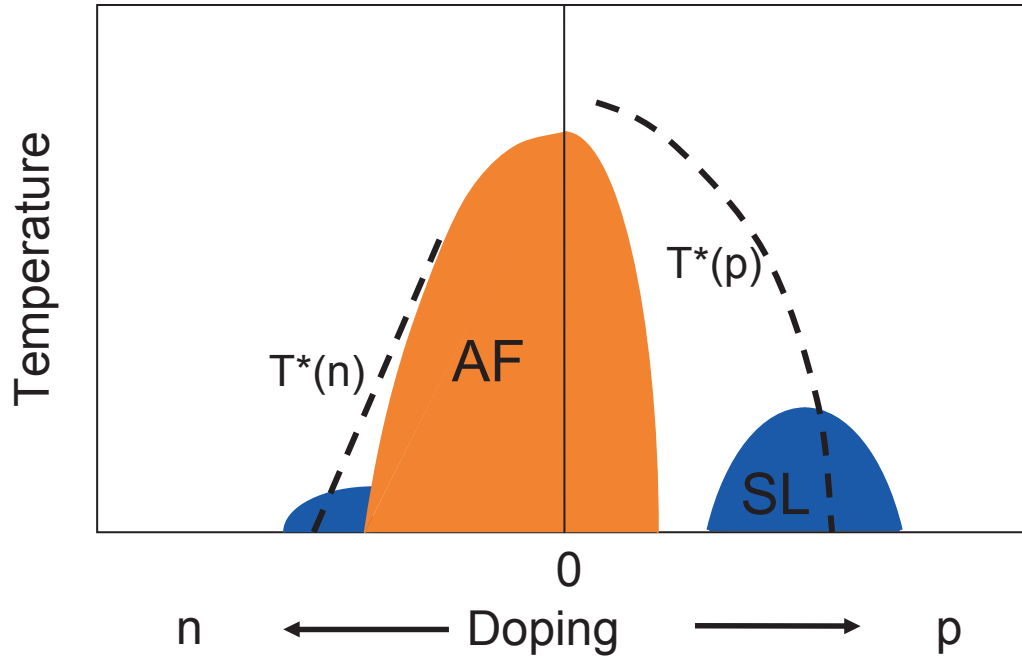


Abbildung 2.5: Phasendiagramm für elektron- (n) und lochdotierte (p) Kuprate. Mit AF ist die antiferromagnetische Ordnung der Kuprate bezeichnet, SL bezeichnet die supraleitende Phase. Die beiden Kurven $T^*(p)$ und $T^*(n)$ grenzen den zumindest teilweise geordneten vom ungeordneten Bereich im Phasendiagramm ab.

leitfähigkeit aber wieder zerstört und man erhält eine Fermi-Flüssigkeit. Der Dotierungsgrad ist also der Kontrollparameter des Phasendiagramms und er gibt die durchschnittliche Anzahl von Ladungsträgern pro Einheitszelle an, welche Elektronen (n -dotiert) oder Löcher (p -dotiert) sein können. In der supraleitenden Phase beeinflusst er die Sprungtemperatur des Kuprats maßgeblich. Diese Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Dotierungsgrad haben Tallon *et al.* für lochdotierte Kuprate in der empirischen Formel

$$T_c(p) = T_c^{max} [1 - 82.6(p - 0.16)^2] \quad (2.1)$$

ausgedrückt [27]. Hier gibt p die Dotierung und T_c die Sprungtemperatur des Kristalls bei dieser Dotierung an. T_c^{max} bezeichnet die maximal erreichbare Sprungtemperatur eines bestimmten Kupratsystems. Diese Parabel ist zusammen mit Messpunkten der in dieser Arbeit untersuchten LSCO-Proben in Kapitel 4.4.1 gezeigt. Dabei ist nochmal zu betonen, dass dieser Zusammenhang nur für lochdotierte Kristalle gilt, für elektrondotierte Kristalle gibt es keine äquivalente Formel für den Zusammenhang zwischen T_c und n .

Die Phasendiagramme für die unterschiedlichen p -dotierten bzw. n -dotierten Substanzen

sind von großer Ähnlichkeit, wenn man die auf die maximale Sprungtemperatur T_c^{max} normierte Temperatur T_c/T_c^{max} gegen die Dotierung aufträgt. Bezüglich der Dotierung mit Elektronen und Löchern ist das Phasendiagramm allerdings stark asymmetrisch. So ist auf der n -dotierten Seite des Phasendiagramms die langreichweitige, antiferromagnetische Phase weit ausgedehnt und geht direkt in den Suprazustand über, der sich über einen Dotierungsbereich von $0.12 \leq n \leq 0.18$ erstreckt, wobei das maximale T_c von etwa 25 K bei einer Dotierung von $n = 0.14$ erreicht wird. Auf der lochdotierten Seite dagegen endet die langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung bei einer Dotierung von $p = 0.02$ und der Suprazustand reicht von $p = 0.05$ bis $p = 0.27$. Hier wird die maximale Sprungtemperatur von etwa 135 K bei einer Dotierung von $p = 0.16$ erreicht. Dabei spricht man für einen Dotierungsgrad von $n < 0.14$ bzw. $p < 0.16$ von unterdotierten (UD), für $n > 0.14$ bzw. $p > 0.16$ von überdotierten (OD) Kupraten. Wenn der Supraleiter seine maximale Sprungtemperatur erreicht, bezeichnet man ihn als einen optimal dotierten (OPT) Supraleiter. Die Kuprate durchlaufen also mit der Dotierung unterschiedliche Phasen, die im Folgenden näher erläutert werden sollen.

2.4 Antiferromagnetismus

Der Antiferromagnetismus der Kuprate kann direkt aus der CuO_2 -Ebene verstanden werden. Die Kupfer-Ionen der CuO_2 -Ebene liegen im Isolator in der ionischen Form Cu^{2+} mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^9$ und einem Spin von $\hbar/2$ vor. Die Sauerstoff-Ionen O^{2-} sind zweifach negativ geladen und haben die Elektronenkonfiguration von Neon. Sie besitzen damit keinen Spin (Abbildung 2.6).

Im Kupfer-Ion befindet sich also nur ein Elektron in dem energetisch höchsten Atomorbital $3d_{x^2-y^2}$, welches mit den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen des Sauerstoffs überlappt. Damit

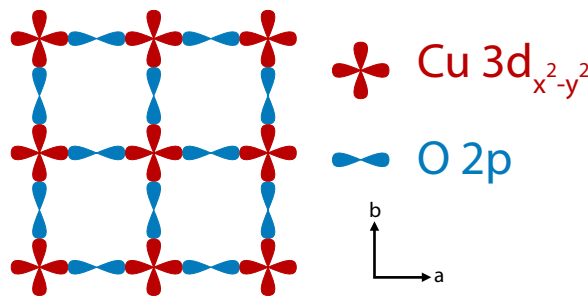


Abbildung 2.6: Struktur der Kupferoxid-Schicht der Kuprate in der a - b Ebene. Das Atomorbital $3d_{x^2-y^2}$ des Kupfers überlappt mit den beiden $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs.

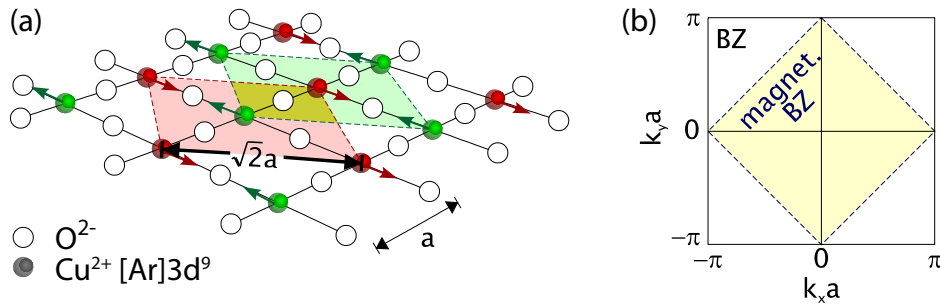


Abbildung 2.7: Schema der antiferromagnetischen Ordnung in der CuO₂-Ebene der Kuprate (aus [1]). (a) Die Kupfer-Ionen mit Spin $\hbar/2$, angedeutet durch die Pfeile auf den Kupferplätzen, sind antiferromagnetisch geordnet. Der minimale Abstand l zweier paralleler Kupfer-Spins, die mit derselben Farbe gekennzeichnet sind, beträgt $l = \sqrt{2}a$. Damit besitzt die magnetische Einheitszelle die doppelte Größe der normalen Einheitszelle. (b) Die daraus resultierende magnetische Brillouin-Zone (magnet. BZ) hat die halbe Größe der normalen Brillouin-Zone (BZ).

liegt ein halb gefülltes Band vor, für das man metallische Leitfähigkeit erwarten würde. Dass die CuO₂-Ebene dennoch isolierend ist, kann mit der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen verstanden werden. Dabei verhindert einerseits eine stark abstoßende Coulomb-Kraft zwischen den Elektronen, dass sich an einem Kupfer-Ion zwei Elektronen mit antiparallelem Spin befinden. Andererseits könnte das Elektron durch Delokalisation seine kinetische Energie absenken. Wegen der Coulomb-Kraft, die in der CuO₂-Ebene sehr groß ist, kann sich das Elektron nur durch das „virtuelle“ Hüpfen von einem Kupferplatz zum nächsten bewegen. Da das Hüpfen von einem Kupferplatz zum nächsten aber nur bei antiparalleler Ausrichtung der beiden Kupfer-Spins möglich ist, kann so der isolierende, antiferromagnetische Zustand in der CuO₂-Ebene erklärt werden [22]. Theoretisch wird dieser Mott-Isolator im Hubbard-Modell beschrieben, bei dem sich das halbgefüllte Energieband durch die starken elektrostatischen Wechselwirkungen in ein volles und ein leeres Band aufspaltet. Bei der Dotierung der Kuprate mit Löchern werden aus dem vollen Valenzband des Mott-Isolators Elektronen herausgenommen, wodurch das Energieband weniger als halbgefüllt ist, während bei der Dotierung mit Elektronen das leere Leitungsband mit Elektronen angefüllt wird und dadurch mehr als halbgefüllt ist.

Durch die antiferromagnetische Ausrichtung der Spins ergibt sich eine neue Brillouin-Zone (BZ), die magnetische BZ, die in Abbildung 2.7 gezeigt ist. Da der Abstand zwischen zwei Kupfer-Ionen mit parallel ausgerichteten Spins in der magnetischen Einheitszelle um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer als der Abstand zweier Kupfer-Ionen mit antiparallel

ausgerichteten Spins ist, verdoppelt sich die Größe der magnetischen Einheitszelle. Die magnetische BZ, die sich daraus ergibt, besitzt damit nur die halbe Größe. In der Mitte des Quadrats parallel ausgerichteter Cu-Spins befindet sich ein antiparallel ausgerichteter Cu-Spin.

2.5 Spin- und Ladungsträgerordnung

Mit Neutronenstreuung fanden Tranquada *et al.* 1995 ein interessantes Phänomen bei $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ [28]. Dort ordnen sich die dotierten Ladungsträger in der CuO_2 -Ebene in eindimensionalen Streifen zwischen den antiferromagnetischen Domänen an. In Abbildung 2.8 ist diese Streifenordnung in der CuO_2 -Ebene von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ bei einer Dotierung von $x = 1/8$ dargestellt. Bei diesem Dotierungsgrad kommt auf acht

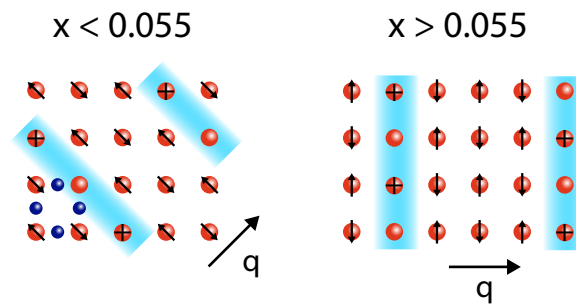


Abbildung 2.8: Skizze der Ladungsträgerordnung in Streifen (blau unterlegt) in der CuO_2 -Ebene bei einem Dotierungsgrad von $1/8$ (aus [2]). Es sind nur die Kupfer-Ionen gezeigt, deren Spin von $\hbar/2$ mit einem Pfeil angedeutet ist. Die Sauerstoff-Ionen spielen bei der Ausbildung der Streifen nach momentanem Stand der Forschung nur eine untergeordnete Rolle. $\mathbf{q}$ bezeichnet die Modulationsrichtung. Die Ausrichtung der Streifen ändert sich in LSCO bei einer kritischen Dotierung von $x_s = 0.055$.

Kupfer-Ionen ein Loch. Die Ordnung der Streifen erfolgt wie in der Abbildung dargestellt. Die antiferromagnetischen, ungeladenen Domänen aus drei Reihen Kupfer-Ionen werden durch eine Domänenwand aus einem geladenen, spinlosen Streifen von Kupfer-Ionen, der zur Hälfte mit Ladungsträgern gefüllt ist (Plus-Zeichen in Abbildung 2.8), voneinander getrennt [29]. Die Richtung der Spins diesseits und jenseits der Streifen ist antiparallel [28]. Durch den Vektor $\mathbf{q}$ ist die Ladungsmodulation charakterisiert. Bei abnehmender Dotierung nimmt der Wert von $\mathbf{q}$ ab, das heißt, der Abstand zwischen den Streifen wird größer.

Diese Formation der Ladungsträger kann mit der antiferromagnetischen Ordnung in

der CuO_2 -Ebene erklärt werden. Die Cu^{2+} -Spins der CuO_2 -Ebenen undotierter Kuprate stellen ein zweidimensionales, antiferromagnetisch geordnetes Spinsystem dar. Mit zunehmender Dotierung wird die antiferromagnetische Ordnung durch die Ladungsträger gestört. Die zusätzlichen Ladungsträger werden aus den antiferromagnetischen Bereichen gedrängt und sammeln sich in eindimensionalen Streifen, den so genannten „Stripes“ an [30, 31], weil so die Zahl der aufgebrochenen antiferromagnetischen Bindungen minimiert werden kann. Die Stripes besitzen sozusagen keinen Spin, tragen aber die Ladung. Diese Trennung von Spin und Ladung ist schon länger bei eindimensionalen Leitern bekannt [32] und konnte auch in der zweidimensionalen CuO_2 -Ebene nachgewiesen werden [2, 5, 28, 33, 34].

Eine weitere interessante Eigenschaft zeigt sich bei der Formation der Ladungsträger in LSCO, wo die Richtung der Ladungsträgerordnung vom Dotierungsgrad abhängig ist. Bei einem Dotierungsgrad von $x_s < 0.055$ ist die Richtung der Streifen diagonal zu den Kupfer-Sauerstoff-Bindungen in der CuO_2 -Ebene. Dagegen sind bei einem Dotierungsgrad von $x_s > 0.055$ die Streifen entlang der Kupfer-Sauerstoff-Bindungen ausgerichtet (vgl. Abbildung 2.8). Außerdem ist die Ordnung bei LSCO nicht statisch wie bei $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$, sondern dynamisch und somit schwerer zu identifizieren. Der Nachweis fluktuierender Ladungsstreifen gelang 2005 Tassini *et al.* mit Hilfe der Raman-Streuung [2], während die Spinüberstruktur der magnetischen BZ 2000 von Wakimoto *et al.* mit Neutronen gemessen wurde [35].

Ab einem Dotierungsgrad nahe der optimalen Dotierung verschwinden die Streifen. Dort ist die Anzahl der Ladungsträger in der CuO_2 -Ebene so groß, dass auch eine kurzreichweitige antiferromagnetische Ordnung allmählich zerstört wird.

2.6 Energielücke im Suprazustand

In einem bestimmten Dotierungsbereich erreichen die Kuprate eine supraleitende Phase und die zu Cooper-Paaren gebundenen Elektronen sind von den ungepaarten Elektronen durch eine Energielücke getrennt. Der Symmetrie der Energielücke bei den Kupraten wird eine große Beachtung beigemessen, weil es mit ihr möglich ist, Rückschlüsse auf die Kopplung zu ziehen, die zur Cooper-Paar-Bildung führt¹. So führt in der BCS-Theorie die Elektron-Phonon-Kopplung zur Bildung von Cooper-Paaren [10]. Diese Kopplung

¹So wäre zum Beispiel eine natürliche Folge einer starken Elektron-Elektron-Kopplung bei der Paarung der Ladungsträger zu Cooper-Paaren eine d-Wellen-Symmetrie der Energielücke [36].

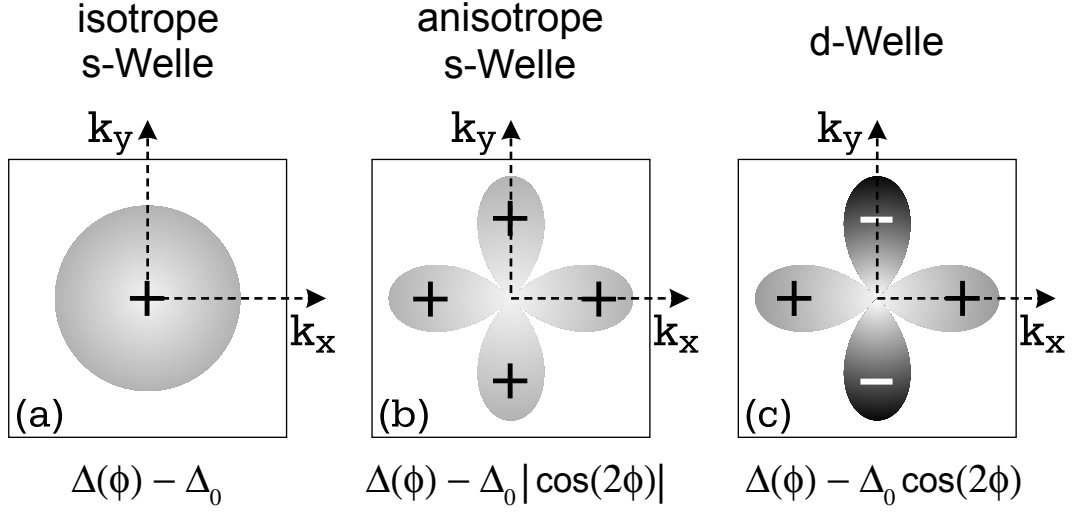


Abbildung 2.9: Symmetrie der Energielücke (aus [3]). Wegen des ganzzahligen Spins der Cooper-Paare kommen nur geradzahlige Drehimpulse mit $L = 0, 2, \dots$ in Frage. In (a) ist eine isotrope s-Wellen-Energielücke gezeichnet, wie sie bei den BCS-Supraleitern vorliegt. In (b) und (c) ist die anisotrope s- bzw. die d-Wellen-Symmetrie gezeigt. Diese beiden Symmetrien unterscheiden sich nur im Vorzeichen der Energielücke.

äußert sich in einem deutlichen Isotopeneffekt und führt zu einer isotropen s-Wellen-Symmetrie der Energielücke (Abbildung 2.9(a)).

Neben der isotropen s-Wellen-Symmetrie werden für die Cooper-Paare auch die Möglichkeiten einer anisotropen s- und einer d-Wellen-Symmetrie der Energielücke diskutiert. Die anisotrope s-Wellen-Symmetrie ist durch eine $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit der Energielücke gekennzeichnet, während es bei der Energielücke der d-Wellen-Symmetrie zusätzlich einen Vorzeichenwechsel gibt (Abbildung 2.9(b) und 2.9(c)). Der Vorzeichenwechsel kann aber nur bei phasensensitiven Experimenten wie zum Beispiel Josephson-Kontakten nachgewiesen werden. Mit der Raman-Streuung wird lediglich der Betrag der Energielücke untersucht. Dabei misst man in unterschiedlichen Richtungen unterschiedlich gewichtete Mittelwerte der $\mathbf{k}$ -abhängigen Energielücke. Die Richtung, bei der der Betrag der Energielücke verschwindet, nennt man die nodale Richtung, während man den Bereich, bei dem die Energielücke ihr Maximum erreicht, die antinodale Richtung nennt.

Bei den Kupraten ist die Symmetrie der Energielücke weitgehend geklärt. So wird angenommen, dass bei den lochdotierten Kupraten eine d-Wellen-Symmetrie der Energielücke vorliegt. Die Frage nach der Symmetrie der Energielücke bei den elektrondotierten Kupraten war lange strittig [37, 38], neueste Untersuchungen jedoch weisen stark auf eine d-Wellen-Symmetrie der Energielücke hin [39, 40, 41].

2.7 Metall-Isolator-Übergang

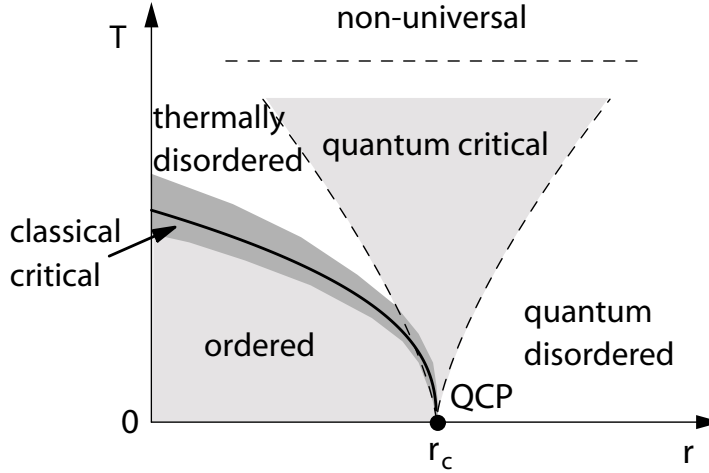


Abbildung 2.10: Schematisches Phasendiagramm in der Nähe eines QCP (aus [4]). r bezeichnet den Kontrollparameter, T die Temperatur. Der QCP trennt den Bereich der geordneten Phase von den drei ungeordneten Phasen (*thermally disordered*, *quantum critical*, *quantum disordered*). *classical critical* gibt den Bereich an, bei dem die geordnete Phase durch thermische Fluktuationen zerstört wird.

Die unterdotierten Kuprate zeigen bis zur optimalen Dotierung eine Reihe überraschender Eigenschaften. So hängt zum Beispiel der Widerstand über einen großen Temperaturbereich linear von der Temperatur ab (Abbildung 2.11). Den extrem großen, bei lochdotierten Systemen nahe optimaler Dotierung beobachteten Temperaturbereich bis $T < 10$ K würde man bei konventionellen Metallen nicht erwarten. Mit zunehmender Dotierung verlieren die Kuprate ihre antiferromagnetische Ordnung. Das ist mit den beiden Kurven $T^*(n)$ und $T^*(p)$ in Abbildung 2.3 angedeutet. Sie können als eine Art Trennlinie zwischen einem zumindest teilweise geordneten Bereich und einem ungeordneten Bereich im Phasendiagramm angesehen werden (Abbildung 2.10). In theoretischen Arbeiten wird der Schnittpunkt dieser Kurven mit der x-Achse im Phasendiagramm oft als ein kritischer Punkt bei $T = 0$ (quantenkritischer Punkt, QCP) bezeichnet. Allgemein trennt ein QCP bei einem kritischen Wert r_c des Kontrollparameters r , der bei den Kupraten der Dotierung x entspricht, eine geordnete von einer ungeordneten Phase im Phasendiagramm. An einem QCP bestehen bis zu hohen Temperaturen thermische und Quantenfluktuationen, die für $T > 0$ einen Übergang in eine geordnete Phase verhindern [42]. Die ungeordnete Phase zerfällt dabei in drei Regionen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften (Abbildung 2.10) [4].

So wird zum Beispiel der Einsatz- und Endpunkt der supraleitenden Phase im Phasen-

diagramm bei $p_{sc1} = 0.05$ bzw. $p_{sc2} = 0.27$ als ein QCP bezeichnet. Außerdem wird im Bereich um die optimale Dotierung unter dem supraleitenden Dom des Phasendiagramms ein weiterer QCP vermutet [33]. Die Ursache dieses QCP und der Einsatz der Supraleitung sind vermutlich auf Freiheitsgrade der Ladung zurückzuführen, so dass auch die Anordnung der Ladungsträger in Streifen mit einem QCP in Verbindung gebracht wird. Außerdem wäre es denkbar, dass Fluktuationen der Ladungsordnung einen Mechanismus für die Bildung von Cooper-Paaren darstellen [43]. Die Position eines QCP wird dabei in vielen Arbeiten auf der loch- und auf der elektrondotierten Seite des Phasendiagramms untersucht. Ebenso untersucht wird der Übergang von einem Metall zu einem Isolator (metal-insulator-transition, MIT), bei dem sich eine wesentliche Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Kuprate zeigt. So besitzen zum Beispiel die Widerstandswerte für einen Wert des Kontrollparameters von $r < r_c$ isolatorisches Verhalten, während sie für $r > r_c$ metallisches Verhalten zeigen. Auf der lochdotierten Seite sind dazu in Abbildung 2.11 die Transportmessungen von Boebinger *et al.* an LSCO gezeigt [5]. Der Suprazustand konnte hier mit einem Magnetfeld von 61 T unterdrückt werden. Der spezifische Widerstand der Proben zeigt dort ab einer kritischen Dotierung von $x_c = 0.16 \pm 0.01$ auch bei tiefen Temperaturen metallisches Verhalten, weil der Widerstand bei unterdrücktem Suprazustand mit abnehmender Temperatur nicht mehr ansteigt. Bei der Untersuchung mehrerer physikalischer Eigenschaften (Knight-Shift, Wärmekapazität, Spin-Gitter Relaxationsrate, Widerstand) an $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ mit unterschiedlicher Dotierung und deren Vergleich mit IR-, Raman-Spektroskopie und ARPES (angle resolved photo emission spectroscopy) kamen Tallon *et al.* zu dem Schluss, dass die optimale Dotierung keine spezielle Bedeutung besitzt. Die entscheidende Rolle spielt eine kritische Dotierung von $x_c = 0.19$, weil sich dort die physikalischen Eigenschaften qualitativ ändern [44]. Venturini *et al.* haben aus Raman-Spektren von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ die zum Widerstand proportionalen Streuraten bestimmt und diese mit Transportmessungen verglichen. Aufgrund dieser Ergebnisse konnte auf einen unkonventioneller MIT im Dotierungsbereich von $x = 0.21 \pm 0.01$ geschlossen werden [45].

Auf der elektrondotierten Seite des Phasendiagramms wurden von Fournier *et al.* Transportmessungen an $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ durchgeführt (Abbildung 2.12). Sie konnten damit auf einen MIT im überdotierten Bereich des Phasendiagramms bei $0.15 \leq x_c \leq 0.17$ schließen [6]. Ebenfalls bei der Analyse von Transportmessungen an Dünnschichtproben von $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ wurde von Dagan *et al.* ein QCP mit einem Dotierungsgrad von $x_c = 0.165$ gefunden [46]. Li *et al.* haben bei einer kritischen Dotierung von $x_c = 0.16$

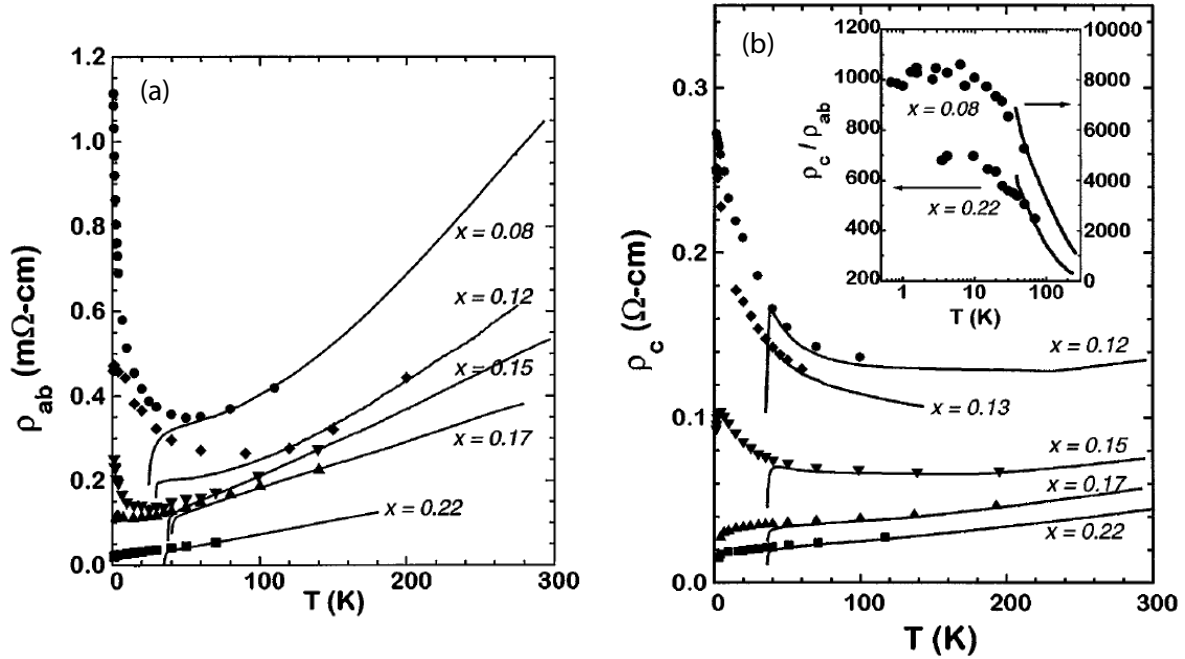


Abbildung 2.11: Spezifischer Widerstand von LSCO in der CuO_2 -Ebene (ρ_{ab}) und senkrecht zur CuO_2 -Ebene (ρ_c) (aus [5]). Die durchgezogenen Linien stellen den spezifischen Widerstand von den $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Proben ohne Magnetfeld, die Symbole bei einem Magnetfeld von 61 T und unterdrücktem Suprazustand dar. (a) ρ_{ab} für fünf verschiedene Proben unterschiedlicher Dotierung. (b) ρ_c für fünf Proben unterschiedlicher Dotierung. Die Unterfigur zeigt das Verhältnis ρ_c/ρ_{ab} für eine unterdotierte ($x = 0.08$) und eine überdotierte Probe ($x = 0.22$).

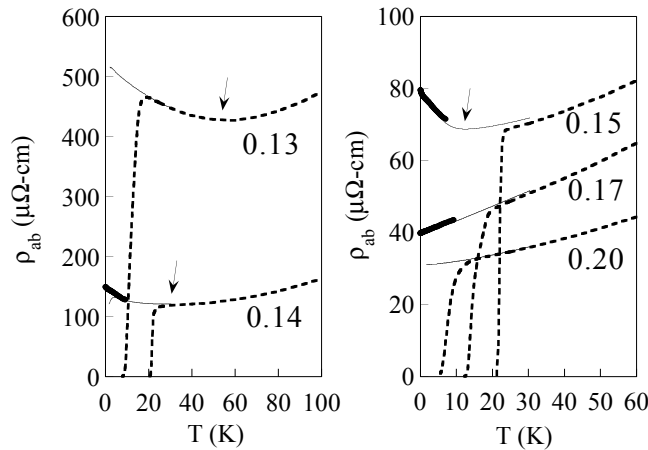


Abbildung 2.12: Spezifischer Widerstand ρ_{ab} von Dünnfilmproben von $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ bei unterschiedlichem Dotierungsgrad (aus [6]). Die Messungen wurden ohne Magnetfeld (gestrichelte Linien) und mit einem Magnetfeld von $H = 8.7$ T (dünne Linien) und $H = 12$ T (dicke Linien) zur Unterdrückung des Suprazustandes durchgeführt. Die Pfeile markieren das Minimum vor einem Anstieg des Widerstandes bei tieferen Temperaturen.

in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ einen scharfen Knick im Hall-Koeffizienten beobachtet, der auf einen QCP schließen lässt [47]. Einzig Motoyama *et al.* konnten bei der Untersuchung von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ einen QCP bei einer Dotierung von $x_c = 0.13$ im unterdotierten Bereich des Phasendiagramms ausmachen. Nach ihren Ausführungen können antiferromagnetische und supraleitende Phasen nicht nebeneinander existieren und sie setzen den QCP an den Einsatzzpunkt des supraleitenden Bereichs im elektrondotierten Phasendiagramm [48].

Das zeigt, dass die Kuprate viel untersucht sind, um mehr über den Mechanismus, der zur Cooper-Paarbildung führt, zu erfahren. Allerdings sind viele Fragen, zum Beispiel ob antiferromagnetische und supraleitende Phasen koexistieren können, ebenso wenig geklärt wie die Frage nach dem Dotierungsgrad eines MIT.

Kapitel 3

Theorie der Raman-Streuung

Im folgenden Kapitel soll zunächst die Raman-Streuung allgemein beschrieben werden, bevor wir uns der Raman-Streuung an Elektronen zuwenden. Dafür betrachten wir den Raman-Vertex γ und die Raman-Response-Funktion im Supra- und Normalzustand. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden wir zeigen, wie man aus den Raman-Spektren die dynamischen Streuraten bestimmen kann, die dann mit Transportmessungen verglichen werden können.

3.1 Prinzip der Raman-Streuung

Inelastische Lichtstreuung an Materie, bei der Anregungen wie zum Beispiel Phononen untersucht werden, wird nach einem der Entdecker Raman-Streuung genannt [49, 50]. Bei der Raman-Streuung wird Materie zunächst mit Photonen angeregt und anschließend die spektrale Verteilung des gestreuten Lichts gemessen. Dabei können die Anregungen durch inelastische Lichtstreuung erzeugt (Stokes-Prozess) oder vernichtet (Anti-Stokes-Prozess) werden. Wir werden uns im Folgenden auf die Beschreibung des Stokes-Prozesses konzentrieren.

Bei dem Streuprozess überträgt ein Photon seine Energie und seinen Impuls auf das Streumedium und erzeugt so eine Anregung. Anschließend relaxiert das Streumedium unter Aussendung eines Photons. Der Raman-Prozess ist also ein zwei-Photonen-Prozess (Abbildung 3.1), bei dem das Photon nach dem Streuprozess (Subskript f) geringere Energie $\hbar\omega_f < \hbar\omega_i$ und geringeren Impuls $\mathbf{k}_f < \mathbf{k}_i$ als das Photon vor dem Streuprozess

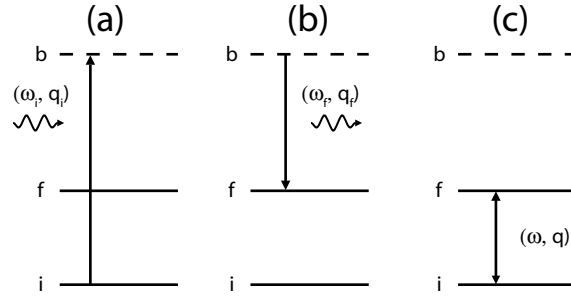


Abbildung 3.1: Raman-Streuung im Energieniveauschema (Stokes-Prozess). i ist der Anfangszustand, b ist der Zwischenzustand und f ist der Endzustand. (a) Das Streumedium wird durch ein Photon in einen angeregten Zustand versetzt, (b) das Streumedium relaxiert unter Aussendung eines Photons, (c) das Streumedium verbleibt in einem angeregten Zustand.

(Subskript i) hat. Bei dem Prozess sind Energie- und Impulserhaltung erfüllt

$$\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f \quad \text{Energieerhaltung} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad \text{Impulserhaltung} \quad (3.2)$$

$\hbar\omega$ und $\mathbf{q}$ bezeichnen die Energie bzw. den Impuls, den das Photon auf das Streumedium übertragen hat. Bei der Messung der spektralen Verteilung der Photonen wird in einem Raman-Spektrum der Energieübertrag $\hbar\omega$ des Photons an das Streumedium in Wellenzahlen (cm^{-1})¹ gegen die Anzahl der detektierten Photonen aufgetragen.

Durch Vergleich der Intensität des Stokes- mit dem des Anti-Stokes-Spektrums kann die Temperatur des Streumediums bestimmt werden, weil die Intensität des Anti-Stokes-Spektrums direkt mit der Anzahl der Anregungen im Streumedium korreliert ist. Die Zahl der angeregten Zustände wiederum ist stark von der Temperatur abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Intensität des Stokes- (I_{ST}) und des Anti-Stokes-Prozesses (I_{AS}) kann in der Formel

$$\frac{I_{AS}}{I_{ST}} = \left(\frac{\omega_i + \omega}{\omega_i - \omega} \right)^2 \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (3.3)$$

ausgedrückt werden. Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Die Intensität des Anti-Stokes-Spektrums fällt exponentiell mit dem Energieübertrag ab und ist bei tiefen Temperaturen niedriger als bei hohen Temperaturen. Das Schema eines Raman-Spektrums ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Neben den Peaks des inelastischen Stokes- und Anti-Stokes-Prozesses ist hier noch das elastisch gestreute Licht bei $\omega = 0$

¹Wellenzahlen, cm^{-1} , sind in der Spektroskopie eine gebräuchliche Energieeinheit, die darauf zurückgeht, dass die Beugungsgitter eines Spektrometers in Gitterstrichen pro cm angegeben werden. Dabei gilt: $1 \text{ meV} \hat{=} 8.065 \text{ cm}^{-1}$

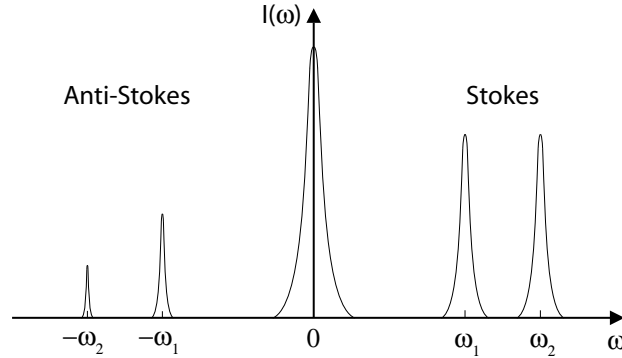


Abbildung 3.2: Schematische Raman-Spektrum. Bei einem Stokes-Prozess werden Anregungen im Festkörper erzeugt, bei einem Anti-Stokes-Prozess vernichtet. Die Intensität des Anti-Stokes-Spektrums fällt exponentiell mit dem Energieübertag. Der Peak bei $\omega = 0$ kommt durch elastische Streuung des Lichts zustande.

dargestellt. Die Intensität $I(\omega)$ der meisten Anregungen hängt aufgrund von Auswahlregeln von den Polarisierungen des einfallenden und gestreuten Lichts ab.

3.2 Die elektronische Raman-Streuung

Bei der elektronischen Raman-Streuung kann ein Elektron aus einem besetzten in einen unbesetzten Zustand entweder innerhalb eines Bandes (Intrabandanregung) oder aus einem vollen Valenzband in ein teilweise gefülltes Leitungsband (Interbandanregung) angeregt werden. Dadurch wird in beiden Fällen nach dem Einfall eines Photons ein energieverschobenes Photon wieder emittiert (Abbildung 3.1). Die elektronische Raman-Streuung misst dabei den totalen Wirkungsquerschnitt aller vom Licht beleuchteten Elektronen. Als Ergebnis erhält man ein elektronisches Kontinuum mit Strukturen auf viel größeren Energieskalen als denen von Phononen [42, 51, 52].

Um die elektronische Raman-Streuung theoretisch beschreiben zu können, muss zuerst der Hamilton-Operator für N Elektronen in einem elektromagnetischen Feld aufgestellt werden [53]. Durch das elektromagnetische Feld erhalten die Elektronen eine zusätzliche kinetische Energie, die in dem Wechselwirkungs-Hamilton-Operator H_{int} ausgedrückt wird

$$H_{int} = \frac{e}{2mc} \sum_i \left[\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) + \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{p}}_i \right] + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i) \quad (3.4)$$

Hier ist $\hat{\mathbf{p}}_i$ der Impulsoperator des i -ten Elektrons und $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)$ das Vektorpotential des elektrischen Feldes am Punkt $\mathbf{r}_i$. c bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit, m die Masse und e die Elementarladung des Elektrons. Der erste Term koppelt den Strom an ein Photon (Strom-Response), der letzte Term koppelt die Ladungsdichte der Elektronen an zwei Photonen (Dichte-Response).

Für die weitere Rechnung werden wir zwei Vereinfachungen verwenden. Zum einen soll der vom Photon auf das Elektron übertragene Impuls $\mathbf{q}$ im Vergleich zum Fermi-Impuls $\mathbf{k}_F$ sehr klein sein, $\mathbf{q} \ll \mathbf{k}_F$, sodass man in guter Näherung den Limes $\mathbf{q} \rightarrow 0$ verwenden kann [42], was bei einer Energie der eingestrahlt Photonen von etwa 2.5 eV gerechtfertigt ist [54]. Zum anderen sollen sich Anfangs- und Endzustand vom Zwischenzustand nur durch Einzelelektronenanregungen unterscheiden, was im Falle nicht wechselwirkender Elektronen exakt ist. Mit diesen Vereinfachungen kann der differentielle Wirkungsquerschnitt, der den Streuquerschnitt der Photonen pro Elektron angibt und proportional zur Photonenzählrate $\dot{N}(\omega, T)$ des Raman-Experiments ist, mit

$$\dot{N}(\omega, T) \propto \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_s} = \hbar r_0^2 \frac{\omega_s}{\omega_i} S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T) \quad (3.5)$$

beschrieben werden. $r_0 = e^2/mc^2$ bezeichnet den Thompson-Radius des Elektrons, ω_i die Frequenz des einfallenden und ω_s die Frequenz des gestreuten Photons. Ω gibt den Raumwinkel an, in den gestreut wird, und $S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T)$ ist die Strukturfunktion, die vom Raman-Vertex γ (siehe Abschnitt 3.3) abhängt.

Die Strukturfunktion $S_{\gamma\gamma}$ hängt über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit der Raman-Response-Funktion $\chi_{\gamma\gamma}$ zusammen [55],

$$S_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega, T) = -\frac{1}{\pi} \{1 + n(\omega, T)\} \chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.6)$$

Hier bezeichnet $\chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega)$ den Imaginärteil der Raman-Response-Funktion und $n(\omega, T)$ die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion,

$$n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (3.7)$$

Mit Gleichung (3.5) und (3.6) kann der Zusammenhang zwischen der Zählrate $\dot{N}(\omega, T)$ des Raman-Experiments und der Raman-Response-Funktion $\chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega)$ hergestellt werden

$$\dot{N}(\omega, T) = R_{\gamma\gamma} \cdot \{1 + n(\omega, T)\} \cdot \chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.8)$$

In dem symmetrieabhängigen Skalenfaktor $R_{\gamma\gamma}$ sind alle multiplikativen, frequenz- und temperaturunabhängigen Konstanten zusammengefasst.

Um den Imaginärteil der Raman-Response-Funktion $R_{\gamma\gamma}\chi''_{\gamma\gamma}(\omega, T)$ aus der gemessenen Zählrate $\dot{N}(\omega, T)$ zu erhalten, muss die Zählrate $\dot{N}(\omega, T)$ durch den Faktor $1 + n(\omega, T) = 1 / (1 - \exp(\hbar\omega/k_B T))$ geteilt werden. Die Indizes γ des Ausdrucks $R_{\gamma\gamma}\chi''_{\gamma\gamma}(\omega, T)$ werden dabei in der Darstellung der Spektren normalerweise unterdrückt.

3.3 Der Raman-Vertex

Der Raman-Vertex γ beschreibt die Wechselwirkung zwischen Elektron und Photon und ist mit den Polarisierungen des einfallenden (e_i^α) und gestreuten (e_s^β) Lichts verbunden

$$\gamma(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha, \beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) e_i^\alpha e_s^\beta \quad (3.9)$$

$\gamma_{\alpha, \beta}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ hängt in nichttrivialer Weise von den Matrixelementen des effektiven Lichtstreuungs-Operators ab, die mit dem Hamilton-Operator aus Gleichung (3.4) bestimmt werden können. Für geringe Impulsüberträge und unter der Annahme, dass die Energie des einfallenden und gestreuten Photons $\hbar\omega_{i,s}$ sehr viel kleiner als der energetische Abstand zwischen Zwischen- ($E_{\mathbf{k}_\nu}$) und Endzustand ($E_{\mathbf{k}}$) ist, $\hbar\omega_{i,s} \ll |E_{\mathbf{k}_\nu} - E_{\mathbf{k}}|$ [42], gelangen wir für den Raman-Vertex zu der bekannten Näherung mit der effektiven Masse („effective mass approximation“)

$$\gamma_{\alpha, \beta}(k, \mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}. \quad (3.10)$$

So kann der Raman-Vertex in Abhängigkeit von der Krümmung der Bandstruktur notiert werden. Hierfür ist aber die Kenntnis der Bandstruktur $E_{\mathbf{k}}$ des Leitungsbandes notwendig.

3.3.1 Symmetrie des Raman-Vertex

Das dem Raman-Vertex zugrunde liegende Matrixelement $M_{f,i}$ kann im Limes $\mathbf{q} \rightarrow 0$ in Basisfunktionen Φ_μ der irreduziblen Punktgruppe, die durch die Kristallstruktur gegeben

ist, zerlegt werden [56, 57, 58]

$$M_{f,i}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \sum_{\mu} M_{\mu} \Phi_{\mu}. \quad (3.11)$$

μ bezeichnet hier die Symmetrien und wird durch die Einstellung der Polarisationen des einfallenden und gestreuten Lichts festgelegt. Für die beiden Symmetrien $\mu = B_{1g}, B_{2g}$ erhalten wir für die Punktgruppe D_{4h} der Kuprate die Basisfunktionen Φ_{μ} [42],

$$\Phi_{B_{1g}} = \frac{1}{2} [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)], \quad (3.12)$$

$$\Phi_{B_{2g}} = \sin(k_x a) \sin(k_y a). \quad (3.13)$$

Daraus lassen sich wie bei der Näherung mit der effektiven Masse die Bereiche in der BZ angeben, die bei einer bestimmten Polarisation des einfallenden und des gestreuten Lichts herausprojiziert werden (Abbildung 3.3).

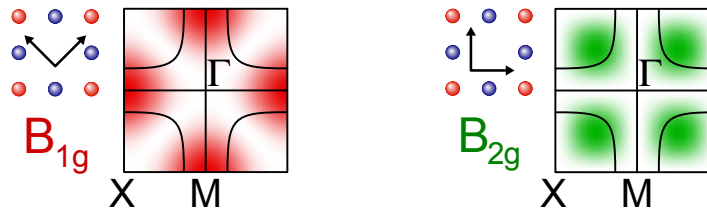


Abbildung 3.3: Graphische Darstellung der Brioullin-Zonen-Harmonischen. Dargestellt sind die Polarisationsrichtungen, die sich wie B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie transformieren. Punkte hoher Symmetrie sind markiert. Die typische Fermi-Fläche eines Kuprats ist mit der durchgezogenen Linie angedeutet. In B_{1g} -Symmetrie werden Elektronen mit Impulsen entlang, in B_{2g} -Symmetrie Elektronen mit Impulsen diagonal zur Brioullin-Zonenachse untersucht.

In B_{1g} -Symmetrie werden demnach hauptsächlich Elektronen mit Impulsen entlang der BZ-Achsen (antinodale Richtung), in der B_{2g} -Symmetrie Elektronen mit Impulsen diagonal zu den Achsen (nodale Richtung) herausprojiziert. Dadurch ist die Raman-Spektroskopie eine $\mathbf{k}$ -sensitive Methode und es lassen sich bei der Raman-Streuung abhängig von der Polarisation des einfallenden und gestreuten Lichts die Elektronen in unterschiedlichen Bereichen der BZ unabhängig voneinander untersuchen. Den Zusammenhang zwischen den Polarisationsrichtungen von Anregungs- und Streulicht mit der Symmetrie werden wir im nächsten Abschnitt besprechen.

3.3.2 Auswahlregeln

Wie wir gesehen haben, ist die Raman-Streuung ein zwei-Photonen-Prozess, bei dem die erzeugten Anregungen stark von der Polarisation des einfallenden und des gestreuten Photons abhängen. Die Polarisation des Lichts bezieht sich dabei immer auf die Kupferoxid-Bindungen in der CuO_2 -Ebenen, wie in Abbildung 3.4 anhand der beiden gekreuzten Polarisationen $x'y'$ bzw. xy verdeutlicht, bei denen die Polarisationen des einfallenden (x' bzw. x) und des gestreuten Photons (y' bzw. y) orthogonal zueinander sind.

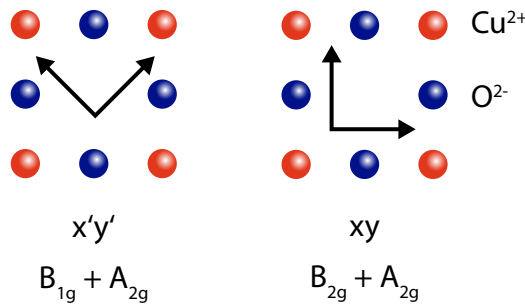


Abbildung 3.4: Auswahlregeln in der Raman-Streuung. Die Polarisationsrichtungen beziehen sich immer auf die Kupfer- und Sauerstoff-Ebenen. Dargestellt sind die beiden gekreuzten Polarisationen, die in dieser Arbeit behandelt werden, zusammen mit den Symmetrien, die dadurch herausprojiziert werden.

Wie sich herausstellt, kann bei allen Polarisationen nur die Summe aus zwei verschiedenen Symmetrien herausprojiziert werden. Insbesondere kann man mit den gekreuzten Polarisationen nur die Summe aus der A_{2g} und B_{1g} bzw. B_{2g} -Symmetrie untersuchen. Für die Untersuchung nur einer Symmetrie müsste man daher mehr als nur die beiden gekreuzten Polarisationen des Lichts betrachten. Dieses Problem löst man aber dadurch, dass die A_{2g} -Symmetrie bei geringen Energieüberträgen von vernachlässigbarer Intensität [3] ist und somit mit den beiden gekreuzten Polarisationen $x'y'$ und xy die Symmetrien B_{1g} und B_{2g} betrachtet werden können.

3.4 Response-Funktion für die elektronische Raman-Streuung

Das Feynman-Diagramm niedrigster Ordnung für die Berechnung von $\chi_{\gamma\gamma}$ ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Hier sind die gestrichelten Linien die photonischen, die durch-

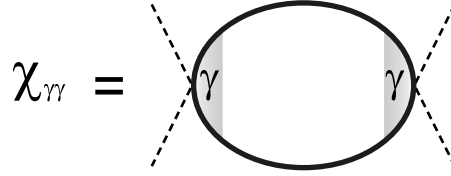


Abbildung 3.5: Feynman-Diagramm der Raman-Response-Funktion führender Ordnung. Die gestrichelten Linien bezeichnen die photonischen, die durchgezogenen Linien die fermionischen Propagatoren. Die mit γ markierten Stellen sind die Raman-Vertices.

gezogenen Linien die fermionischen Propagatoren. Die mit γ bezeichneten, schattierten Regionen markieren die Vertices des Diagramms, in denen die Wechselwirkung der Photonen mit den Elektronen beschrieben wird. Die eichinvariante Berechnung der Raman-Response-Funktion $\chi_{\gamma\gamma}$ muss mit Korrekturen des Vertex bestimmt werden. Da die Korrekturen aber im Limes schwacher Kopplung nur geringe Änderungen verursachen, können wir sie hier vernachlässigen [21]. Die Raman-Response-Funktion bei schwacher Kopplung hat dann die Form

$$\chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, i\omega) = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, i\omega'} \gamma_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, i\omega') \gamma_{\mathbf{k} - \mathbf{q}} G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\omega' - i\omega). \quad (3.14)$$

Hier gilt $\hbar = 1$, $k_B = 1$ und $\beta = T^{-1}$. $G(\mathbf{k}, i\omega')$ ist der fermionische Propagator und $i\omega$ und $i\omega'$ sind die bosonischen und fermionischen Matsubara-Frequenzen [59]. Aus dem Propagator für freie Elektronen $G^{(0)}(\mathbf{k}, i\omega)$ erhält man mit der Dyson-Gleichung die renormalisierte Green-Funktion $G(\mathbf{k}, i\omega)$

$$G(\mathbf{k}, i\omega)^{-1} = G^{(0)}(\mathbf{k}, i\omega)^{-1} - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega). \quad (3.15)$$

Dabei stellt $\Sigma(\mathbf{k}, i\omega) = \Sigma'(\mathbf{k}, i\omega) + i\Sigma''(\mathbf{k}, i\omega)$ die komplexe Selbstenergie dar. Die eichinvariante Form der Raman-Response-Funktion lautet

$$\chi(i\omega) = \chi_{\gamma\gamma}(i\omega) - \frac{\chi_{\gamma 1}^2(i\omega)}{\chi_{11}(i\omega)}, \quad (3.16)$$

wobei $\chi_{\gamma 1}$ bzw. χ_{11} durch die Ersetzung $\gamma(\mathbf{k}) = 1$ berechnet werden. Da der Streuquerschnitt proportional zum Imaginärteil der Response Funktion ist, muss nach der analytischen Fortsetzung der Frequenzen auf die reelle Achse, $i\omega \rightarrow \omega + i0^+$, der Imaginärteil von Gleichung (3.16) genommen werden.

Mit dieser allgemeinen Gleichung für den Raman Response kann jetzt der Response im Supra- und im Normalzustand berechnet werden.

3.4.1 Suprazustand

Die Response-Funktion der elektronischen Raman-Streuung im Suprazustand erfordert umfangreiche Berechnungen, die den Rahmen dieser experimentellen Diplomarbeit sprengen würden, sodass hier nur das Ergebnis der Rechnung gezeigt wird. So lautet der Raman-Response im Suprazustand in der Näherung $\mathbf{q} \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q} = 0, \omega + i\delta) &= \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}^2 \left[\frac{|\Delta(\mathbf{k})|}{E(\mathbf{k})} \right]^2 \tanh\left(\frac{E(\mathbf{k})}{2T}\right) \\ &\times \left(\frac{1}{2E(\mathbf{k}) + \omega + i\delta} + \frac{1}{2E(\mathbf{k}) - \omega - i\delta} \right). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Hier bezeichnen $\Delta(\mathbf{k})$ die Energielücke und $E(\mathbf{k})$ die Energie der Bogolyubov-Quasiteilchen. Für den Fall einer isotropen Energielücke und $\mathbf{q} = 0$ entsteht bei einer Frequenz von $\hbar\omega = 2\Delta_{max}$ eine Singularität von $\chi''_{\gamma\gamma}(\omega)$ mit einem Abfall $\propto \sqrt{\omega}$ zu höheren Energien, die von der Zweiteilchen-Zustandsdichte verursacht wird. Diese Singularität wird für einen endlichen Wert von $\mathbf{q}$ abgeschwächt und verschiebt sich zu höheren Energien.

3.4.2 Normalzustand

Im Normalzustand kann der freie Elektron-Propagator als $G^{(0)}(\mathbf{k}, i\omega)^{-1} = i\omega - \xi_{\mathbf{k}}$ geschrieben werden. Die renormierte Green-Funktion lautet dann

$$G(\mathbf{k}, i\omega) = \frac{1}{i\omega - \xi_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega)}. \quad (3.18)$$

$\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ ist die Quasiteilchen-Energie mit der Banddispersion $\epsilon_{\mathbf{k}}$ und dem chemischen Potential μ . Mit (3.18) kann der Imaginärteil von Gleichung (3.14) im Normalzustand als

$$\chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{\pi} G''(y, \mathbf{k}) G''(y + \omega, \mathbf{k} + \mathbf{q}) [n_F(y) - n_F(y + \omega)]. \quad (3.19)$$

geschrieben werden. $n_F(y)$ bezeichnet hierbei die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion. Diese Gleichung vereinfacht sich im Grenzfall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ weiter.

Da im Falle $\Sigma \equiv 0$ auch $\chi''_{\gamma\gamma} \equiv 0$ gilt, muss Σ einen endlichen Wert besitzen. Im Fall von Störstellen gilt $\Sigma = i\Gamma_0$ mit konstantem Γ_0 , im Fall einer Fermi-Flüssigkeit gilt $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \omega + iA[\pi(k_B T)^2 + (\hbar\omega)^2]$ mit der Spektralfunktion $A(\mathbf{k}, \omega)$, die zum Beispiel mit der Einteilchen-Methode ARPES bestimmt werden kann.

3.5 Phänomenologische Analyse der Spektren

Bei der Analyse der Spektren werden wir die dynamischen Streuraten der Elektronen bestimmen und dazu die Methode der Relaxationsfunktionsnäherung von Götze und Wölfle adaptieren [60]. Die Ableitung von Relaxationsraten aus den Raman-Spektren wurde bereits in einer früheren Arbeit von Matthias Opel ausführlich beschrieben [61]. Als Motivation betrachten wir zuerst einen alternativen Ansatz zur Herleitung des Raman-Response im Normalzustand (NZ), die Methode der kinetischen Gleichung. Dabei erhält man für den Raman-Response die Gleichung [1, 62]

$$\chi_{\gamma\gamma}^{\mu, NZ} = -N_F (\gamma_2^\mu)^2 \frac{i\Gamma^\mu}{\hbar\omega + i\Gamma^\mu}. \quad (3.20)$$

Hier bezeichnet $\mu = B_{1g}, B_{2g}$ die Symmetrie, N_F die Elektronenzustandsdichte an der Fermi-Kante, $\Gamma^\mu = \hbar/\tau^\mu$ die Relaxationsraten und γ_2^μ den Raman-Vertex niedrigster Ordnung. Durch Ableiten der Gleichung (3.20) erhält man im statischen Limes $\omega \rightarrow 0$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\partial \chi_{\gamma\gamma}^{\mu, NZ}}{\partial \omega} = -N_F (\gamma_2^\mu)^2 \frac{\hbar}{\Gamma^\mu}. \quad (3.21)$$

Die Steigung der Raman-Spektren im statischen Limes ist umgekehrt proportional zu der Zweiteilchen-Relaxationsrate der Elektronen. So kommen wir zu dem überraschenden Ergebnis, dass aus den Raman-Spektren eine Größe bestimmt werden kann, die sich mit dem Widerstand aus Transportmessungen vergleichen lässt. Für die exakte Rechnung dazu sei auf die schon am Anfang des Abschnitts zitierte Arbeit verwiesen [61]. In der vorliegenden Arbeit werden nur die Grundzüge der Rechnung präsentiert.

Dazu muss zuerst eine neue Funktion $I(\omega, T)$

$$I(\omega, T) = -R \frac{\chi''(\omega, T)}{\omega} \quad (3.22)$$

definiert werden, die in Abhängigkeit von der gemessenen Zählrate $\dot{N}(\omega, T)$ ausgedrückt werden kann

$$I(\omega, T) = \frac{\dot{N}(\omega, T)}{\omega \{1 + n_B(\omega, T)\}}. \quad (3.23)$$

Der Skalenfaktor R aus Gleichung (3.22) ist durch eine Summenregel bestimmt, die sich aus der Analytizität der Response-Funktion und damit der Kausalität ergibt

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_c} d\omega I(\omega, T) = R. \quad (3.24)$$

Um die Konvergenz von Gleichung (3.24) sicherzustellen, muss im Allgemeinen für die obere Grenze des Integrals eine Abschneidefrequenz ω_c eingeführt werden. Die Abhängigkeit des Integrals von der Abschneidefrequenz ist logarithmisch, wenn $\chi''(\omega)$ konstant ist. Fällt $\chi''(\omega)$ ab, konvergiert das Integral (3.24) auch ohne Abschneidefrequenz.

Neben der Funktion $I(\omega, T)$ wird außerdem die Funktion $K(\omega, T) = R(1 - \chi'(\omega, T)) / \omega^2$ definiert, die sich über $\chi'(\omega, T)$ als die Kramers-Kronig (KK) Transformierte von $I(\omega, T)$ ausdrücken lässt,

$$K(\omega, T) = -\frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\omega_c} d\xi \frac{I(\xi, T)}{\xi^2 - \omega^2}. \quad (3.25)$$

$\wp$ bezeichnet hier den Hauptwert des Integrals. Durch Trennung von Real- und Imaginärteil können die dynamische Raman-Relaxationsrate $\Gamma(\omega)$ und die Massenrenormierung $1 + \lambda(\omega)$ berechnet werden,

$$\Gamma(\omega, T) = R \frac{I(\omega, T)}{[I(\omega, T)]^2 + [\omega K(\omega, T)]^2}, \quad (3.26)$$

$$1 + \lambda(\omega, T) = R \frac{K(\omega, T)}{[I(\omega, T)]^2 + [\omega K(\omega, T)]^2}. \quad (3.27)$$

Auch sie sind durch die KK Relationen verbunden.

Kapitel 4

Experiment

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau des Raman-Experiments im Labor 127 beschrieben, bevor auf die Unterschiede zum Versuchsaufbau im Labor 126 eingegangen wird. Im dritten Abschnitt wird kurz auf die Methode der Bestimmung der Sprungtemperatur T_c eingegangen, da die Sprungtemperatur für die Interpretation der Raman-Spektren eine wichtige Rolle spielt. Anschließend werden wir die behandelten Proben charakterisieren. Als letzten Punkt in diesem Kapitel stellen wir einige Details zur Auswertung unserer Daten vor.

4.1 Das Raman-Experiment im Labor 127

In Abbildung 4.1 ist der schematische Versuchsaufbau des Raman-Experiments gezeigt. Bei der Beschreibung des Versuchsaufbaus werden wir zunächst dem Strahlengang vom Laser bis zur Probe folgen. Im zweiten Schritt wird der Einbau der Probe im Kryostaten und der Strahlengang des rückgestreuten Teils des Lichts von der Probe bis zum Spektrometer beschrieben, bevor im letzten Teil der Beschreibung des Versuchsaufbaus der Strahlengang durch das zweistufige Spektrometer bis zum Einfall auf die CCD-Kamera (charge coupled device) erklärt wird.

Strahlengang bis zur Probe

Da die elektronische Raman-Streuung an Metallen typischerweise ein einzelnes gestreutes, energieverschobenes Photon pro Sekunde, Milliwatt eingestrahelter Lichtleistung,

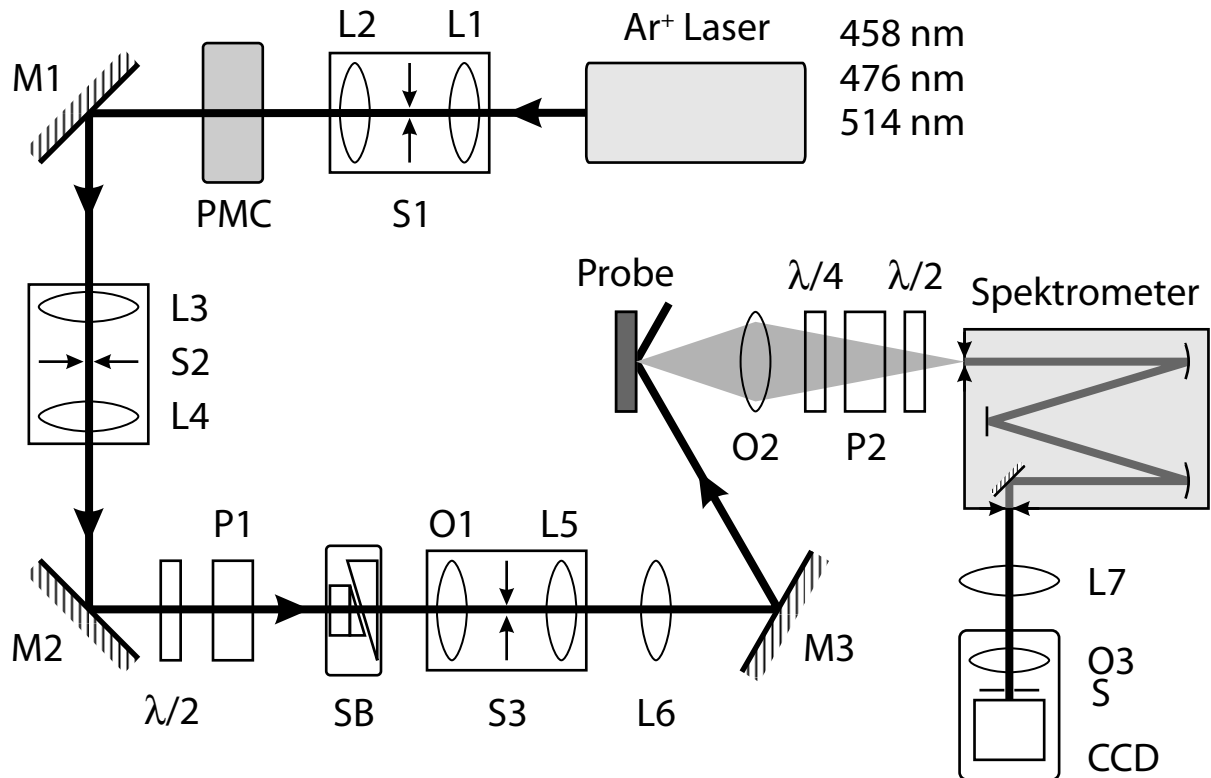


Abbildung 4.1: Aufbau des Raman-Experiments im Labor 127. L1-L7 bezeichnen Linsen, S1-S3 Lochblenden, PMC den Prismenmonochromator, M1-M3 Planspiegel, SB den Soleil-Babinet-Kompensator, P1-P2 Polarisatoren, O1-O3 Objektivlinsen und S den Verschluss vor dem CCD-Chip. Das Spektrometer ist ein Jarrel-Ash Doppelmonochromator. Für Einzelheiten siehe Text.

1 meV Bandbreite und Einheits-Raumwinkel bei einer Anzahl von 10^{13} einfallenden Photonen erzeugt, braucht man sowohl als Lichtquelle als auch als Detektor für das Streulicht sehr leistungsfähige Geräte.

Als Lichtquelle dient in diesem Versuchsaufbau ein kontinuierlich betriebener Argon-Ionenlaser (Coherent Innova 300), der für die Experimente mit Emissionswellenlängen von 457.9 nm, 476.5 nm oder 514.5 nm betrieben wird. Das vom Laser emittierte Licht besitzt neben der jeweils gewählten, kohärenten Laserlinie Plasmalinien des Mediums, die sich divergent ausbreiten¹. Diese müssen unterdrückt werden. Dazu dient das Lochblendensystem aus Linse-Lochblende-Linse (L1-S1-L2) direkt nach dem Laser. Dieser räumliche Filter ist so konzipiert, dass nur Licht mit der gleichen Divergenz wie die Laserlinie ($\Delta \simeq 1$ mrad) durchgelassen wird. Von den isotrop emittierten Plasmalinien wird so nur ein Bruchteil mit wohldefinierter Ausbreitungsrichtung durchgelassen. Da-

¹Die Plasmalinien sind Beiträge aller anderen Übergänge des Ar^+ -Ions [1]

bei fokussiert die Linse L1 mit einer Brennweite von $f = 30$ mm den Strahl des Lasers auf die Lochblende S1, die einen Durchmesser von $30\text{ }\mu\text{m}$ besitzt. Durch die Lochblende kann der Teil des Strahls, der eine größere Divergenz als das ausgewählte Laserlicht hat, ausgefiltert werden. Die zweite Linse mit einer Brennweite von 50 mm macht den Strahl wieder parallel. Zur Unterdrückung der Plasmalinien mit von der selektierten Laserlinie abweichenden Wellenlängen durchläuft der Laserstrahl anschließend einen Prismenmonochromator (PMC), der das Licht nach Wellenlängen ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 10^3$) zerlegt. Das Blendensystem L3-P2-L4 (Linsenbrennweite $f = 100$ mm) können nur Linien passieren, die von der erwünschten Laserlinie um weniger als 30 cm^{-1} abweichen.

Leistung und Polarisationsrichtung des Laserstrahls können durch die Kombination eines $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchens und eines Glan-Thompson-Polarisators P1 eingestellt werden. Hinter dem Polarisator ist außerdem ein Soleil-Babinet-Kompensator (SB) im Strahlengang, mit dem die Phasendifferenz zwischen $E_{\parallel}$ - und $E_{\perp}$ -Komponente des Strahls verändert werden kann [3].

Da das Strahlenbündel nach dem Durchlauf der beschriebenen optischen Elemente im Strahlengang wieder divergente Anteile besitzt, muss der Strahl vor der Fokussierung auf die Probenoberfläche nochmal gefiltert werden. Das erfolgt durch die Kombination einer Objektivlinse (O1), einer Lochblende (S3) mit Durchmesser $20\text{ }\mu\text{m}$ und einer Linse (L5) mit Brennweite $f = 30$ mm. Nach dieser Filterung hat der Strahl ein gaußförmiges Profil. Nun kann der polarisierte, gaußförmige Laserstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert werden. Da sich die Probe oberhalb des bisher beschriebenen Lichtwegs befindet, muss über den Spiegel M3 das Licht in y-Richtung abgelenkt werden (Abbildung 4.2(a)). Für die Fokussierung verwenden wir die Linse L6 mit einer Brennweite von $f = 250$ mm.

Im folgenden Abschnitt wird die Montage der Probe im Kryostaten und der Weg des emittierten Lichts bis zum Spektrometer beschrieben.

Montage der Probe

Die Proben werden mit guten thermischen Kontakt auf den Kühlfinger eines ^4He -Verdampfungskryostaten montiert und befinden sich in einem kryogepumpten Hochvakuum von $p < 10^{-6}$ mbar. Mit dem Verdampfungskryostaten können Temperaturen im Bereich von 1.5 bis 350 K eingestellt werden [63].

Da die Proben typischerweise eine Größe von $1 \times 3\text{ mm}^2$ in a- und b-Richtung und von $100\text{ }\mu\text{m}$ in c-Richtung haben, werden sie mit ihrer a-b-Ebene mit GE Varnish 7031 (Generell Electric) auf einen Probenhalter aus Kupfer aufgeklebt. GE 7031 ist bei tiefen

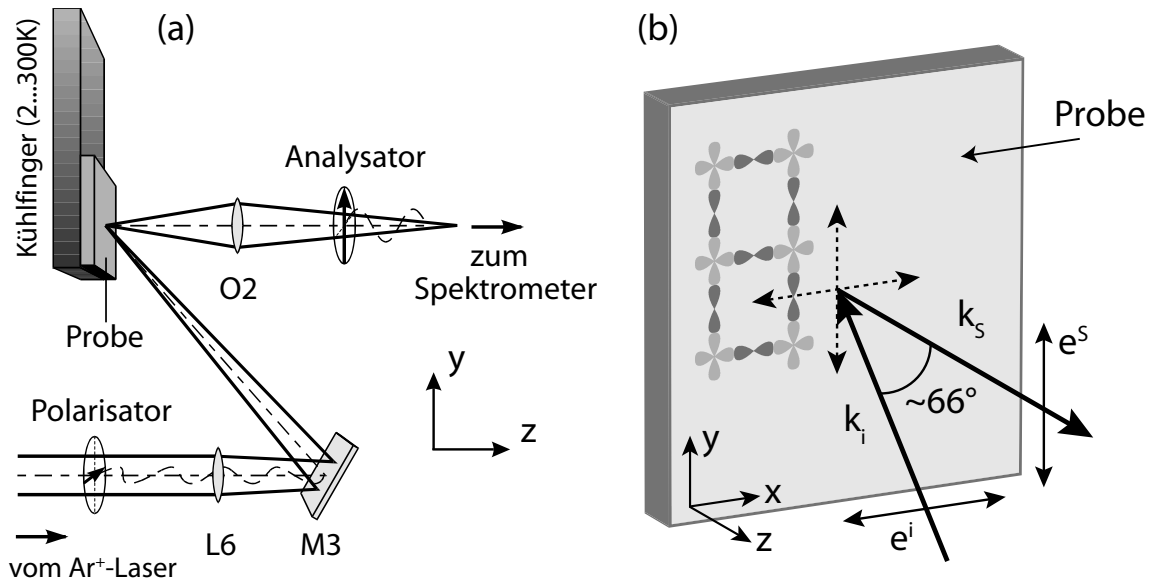


Abbildung 4.2: Beleuchtung und Orientierung der Probe im Kryostaten. (a) Fokussierung des Laserstrahls auf die Probenoberfläche. Der Strahl wird über den Spiegel M3 von unten auf die Probe fokussiert. (b) Orientierung der Probe im Kryostaten.

Temperaturen ein guter Wärmeleiter und behält eine Restelastizität. Vor dem Einbau in den Kryostaten wird die Orientierung des Kristalls mit Hilfe einer Laue-Aufnahme überprüft, um die Probe in einer bezüglich der Kristallachsen wohldefinierten Position wie in Abbildung 4.2(b) gezeigt einsetzen zu können. Die c-Achse des Kristalls ist dabei immer parallel zur z-Achse des Laborsystems, also zur optischen Achse des Spektrometers, ausgerichtet.

Die Oberfläche der Probe wird vom Laserstrahl unter einem Winkel von 60 - 70° getroffen. Für diesen Winkel ist die Reflexion des parallel polarisierten Lichts minimal [1, 3]. Der reflektierte Teil des einfallenden Strahls wird von einem Strahlstopper aufgefangen, der andere Teil wird in der Probe elastisch oder inelastisch gestreut. Mit der Objektivlinse O2 wird der parallel zur Oberflächennormale rückgestreute Teil des Strahls gesammelt und auf den Eingang des Spektrometers fokussiert. Zwischen der Objektivlinse O2 und dem Eintrittsspalt des Spektrometers wird mit einem Analysator eine Polarisationsrichtung des gestreuten Lichts ausgewählt. Nach dem Analysator wird mit einem $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen die Polarisation des Lichts in die Richtung der höchsten Empfindlichkeit des Spektrometers gedreht, da die Effizienz der Gitter des Spektrometers stark polarisationsabhängig ist. Im zweistufigen Spektrometer wird das Streulicht nun zerlegt und der transmittierte Teil wird mit einer CCD-Kamera nachgewiesen.

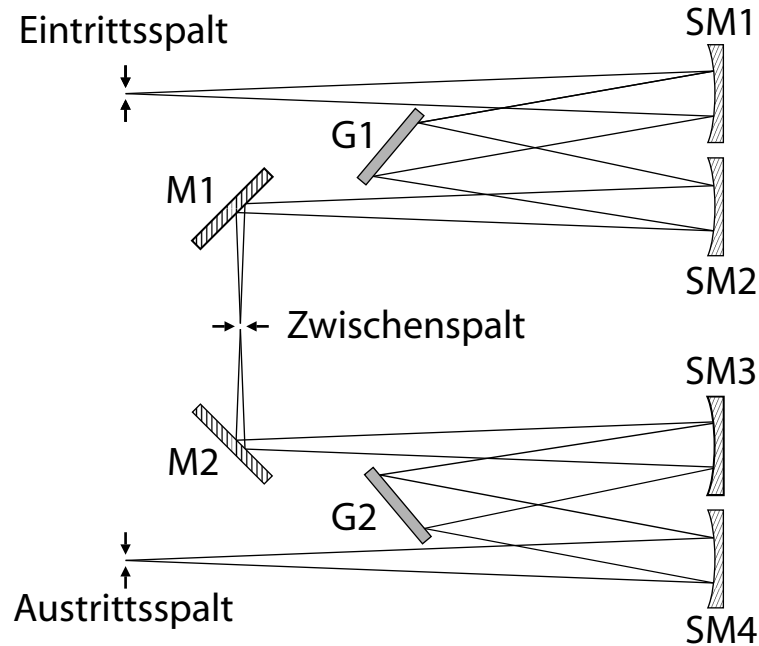


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des zweistufigen Spektrometers im Labor 127. SM1-4 sind sphärische Spiegel, M1-2 ebene Spiegel und G1-2 Reflexionsgitter.

Zerlegung und Nachweis des Streulichts

Der verwendete Jarrel-Ash 25-100 Doppelmonochromator hat eine Brennweite von einem Meter und zwei Stufen, die subtraktiv betrieben werden. Der Strahlengang im Spektrometer ist in Abbildung 4.3 abgebildet. Die Gitter der Firma Jobin-Yvon haben eine Gitterkonstante von $g = 2358 \text{ mm}^{-1}$ und die Spiegel sind in Czerny-Turner Konfiguration angebracht. Das Spektrometer wird dazu verwendet, um aus dem Spektrum des Streulichts ein bestimmtes Frequenzband auszuschneiden.

In der ersten Stufe des Spektrometers macht der sphärische Spiegel SM1 aus dem divergenten von der Probe kommenden Strahl ein paralleles Strahlenbündel, welches auf das erste Gitter G1 gelenkt wird. Dieses Reflexionsgitter zerlegt das Streulicht in seine Spektralanteile. Das aufgespaltene Licht wird mit dem Spiegel SM2 über den Planspiegel M1 auf den Zwischenspalt fokussiert. Die Größe des Zwischenspalts kann in Dispersionsrichtung verändert werden. Auf diese Weise wird die erforderliche spektrale Auflösung festgelegt. Durch Scannen über die Laserlinie kann die transmittierte Bandbreite experimentell bestimmt werden (Details siehe [1]). Die Auflösung variiert bei den hier beschriebenen Versuchen zwischen 5 cm^{-1} und 38 cm^{-1} .

In der zweiten Stufe des Spektrometers wird der durch den Zwischenspalt transmittierte

Teil des spektral aufgespaltenen Lichts mit dem Gitter G2 wieder zusammengesetzt. Bei einer additiven Kopplung des Spektrometers würde das Licht spektral noch weiter aufgespalten werden und die Auflösung könnte weiter verbessert werden. Mit dem letzten sphärischen Spiegel SM4 wird der parallele Strahl auf den Austrittsspalt fokussiert. Mit dem Spektrometer ist also ein bestimmtes Frequenzband des einfallenden Streulichts ausgeschnitten worden, das mit der CCD-Kamera nachgewiesen werden kann.

Die Photonen des transmittierten Frequenzbandes werden mit der achromatischen Linse L7 (Brennweite $f = 200$ mm) und einem Kameraobjektiv O3 ($f = 50$ mm) auf den CCD-Chip (Chip-Hersteller Tektronix, Fabrikat TK-512) fokussiert. Der CCD-Chip hat eine Größe von 512×512 Pixel und ist zur Minimierung des thermischen Untergrundrauschens mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von -110 °C gekühlt. Vor dem Chip befindet sich ein Verschluss S [1]. Da die CCD in diesem Versuchsaufbau als Einkanal-detektor verwendet wird, kann pro Messvorgang nur ein Punkt des Raman-Spektrums aufgenommen werden und das Spektrometer muss Punkt für Punkt weitergefahren werden. Der Abstand zwischen zwei Messpunkten kann dabei makrogesteuert eingestellt werden. Das Abbildungsverhältnis des Austrittsspalts auf den CCD-Chip ist 4:1, damit nur ein möglichst kleiner Bereich von 3×6 Pixel auf dem CCD-Chip beleuchtet wird. Damit verringert man die Wahrscheinlichkeit, dass die Messergebnisse durch das Auftreffen von kosmischer Strahlung auf den Chip verfälscht werden. Die unbeleuchteten Teile des Chips werden zur Bestimmung des Offsets benutzt. [1, 64]. So kann also im Labor 127 ein Spektrum mit einer typischen Messzeit von 10 - 15 h Punkt für Punkt aufgenommen werden.

4.2 Versuchsaufbau im Labor 126

Der Versuchsaufbau im Labor 126 gleicht dem Aufbau im Labor 127. Die Lichtquelle ist ein Krypton-Ionenlaser des Fabrikats Innova 400 der Firma Coherent und die verwendete Emissionswellenlänge des Lasers ist 530.9 nm. Der Laserstrahl durchläuft wie beim anderen Versuchsaufbau einige Filterungen, bevor man Leistung und Polarisierung des Strahls einstellen kann. Die Komponenten hierfür wurden während der Diplomarbeit konstruiert. Anschließend trifft der gaußförmige Strahl in einem Winkel von etwa 60° auf die Oberfläche der Probe, die sich in einer UHV-fähigen Anlage bei einem Druck von etwa 10^{-8} mbar befindet. Damit ist das erreichbare Vakuum um etwa eine Größenordnung besser als im anderen Labor und die Gefahr der Ablagerung von Restgas-Molekülen auf

der Oberfläche der Probe geringer. Der erreichbare Temperaturbereich der UHV-Anlage geht von 300 bis 800 K.

Der von der Probe rückgestreute Teil des einfallenden Strahls wird mit einer Objektivlinse gesammelt und auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert.

Spektrometer

Das Spektrometer dieser Anlage ist ein dreistufiges Spektrometer der Firma Jobin Yvon (T64000). Neben den beiden Stufen des Doppelmonochromators wie in Abbildung 4.1 gibt es hier eine dritte Stufe, den sogenannten Spektrographen. Dort wird das Streulicht wieder in seine Spektralanteile zerlegt.

Der Eintrittsspalt in das Spektrometer hat typischerweise eine Höhe von 500 μm und eine Breite von 1000 μm . Die Gitterkonstante der beiden Gitter des Spektrometers ist $g = 1800 \text{ mm}^{-1}$. Zwischen erster und zweiter Stufe befindet sich der erste Zwischenspalt mit einer Breite von typischerweise 27000 μm . An ihm wird im Vergleich zum Doppelmonochromator ein deutlich breiteres Frequenzband des Streulichts durchgelassen. Der zweite Zwischenspalt, der Übergang in den Spektrographen, ist im einfachsten Fall genauso breit wie der Eintrittsspalt ins Spektrometer. Im Spektrographen wird mit einem Gitter der Gitterkonstanten $g = 1800 \text{ mm}^{-1}$ das einfallende Licht wieder nach Frequenzen aufgespalten und trifft auf die CCD-Kamera.

CCD

Der CCD-Chip in diesem Versuchsaufbau hat eine Größe von 1024 x 256 Pixel bei einer Pixelgröße von 26 x 26 μm^2 und ist mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von -135°C gekühlt. Die x-Achse des Chips mit 1024 Pixeln entspricht der Dispersionsrichtung und enthält dementsprechend die Information über die Frequenz des auftretenden Lichts. Damit kann die CCD-Kamera als Mehrkanaldetektor verwendet werden, der die Aufzeichnung eines ganzen Spektrums erlaubt. Der erfasste Spektralbereich ist wellenlängenabhängig und überdeckt bei 500 nm etwa 700 cm^{-1} , bei 700 nm etwa 200 cm^{-1} . Das Spektrum muss also nicht wie in der Anlage des Labors 127 punktweise gemessen werden. Da bei dem beschriebenen Aufbau nur etwa 1/4 des gesamten CCD-Chips in y-Richtung beleuchtet wird, könnte der übrige Teil des CCD-Chips zur Dunkelkorrektur verwendet werden. Der Auslesevorgang verursacht jedoch senkrecht zur Ausleserichtung

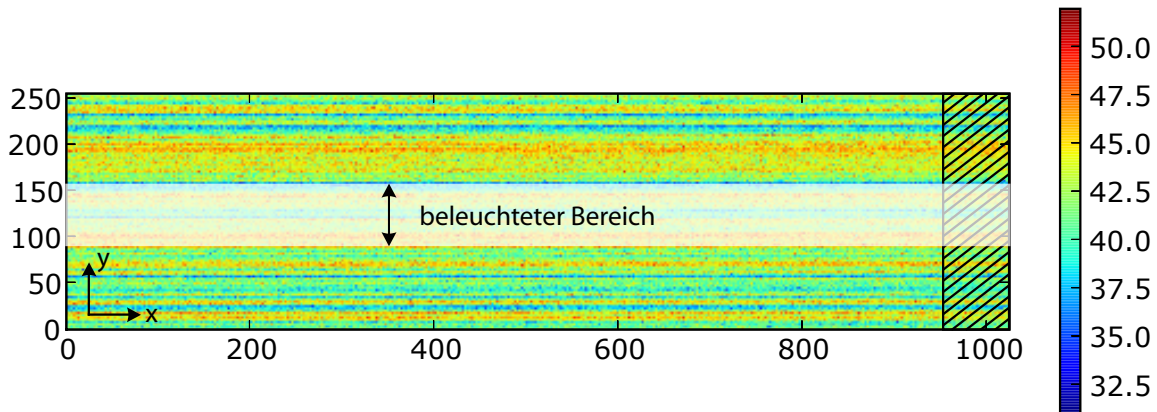


Abbildung 4.4: Dunkelaufnahme der CCD-Kamera im Labor 126. Es entstehen in Ausleserichtung (y-Richtung) Streifen unterschiedlicher Intensität. Der Bereich, der während einer Messung beleuchtet wird, ist hell unterlegt. Zur Dunkelkorrektur des Spektrums muss der schraffierte Bereich auf dem CCD-Chip senkrecht zur Dispersionsrichtung verwendet werden.

nicht reproduzierbare Modulationen des Untergrundes, so dass ein Teil des CCD-Chips in Dispersionsrichtung zur Dunkelkorrektur der Spektren unbeleuchtet bleiben muss (Abbildung 4.4).

Die Auflösung der Spektren wird vom Binning auf dem CCD-Chip bestimmt. Pro Pixel erhält man bei 500 nm und einem Gitter mit $g = 1800 \text{ mm}^{-1}$ eine spektrale Auflösung von 0.7 cm^{-1} . Durch Binning können mehrere Pixel zu einem sogenannten Superpixel zusammengefasst werden. Dadurch erhöht sich beim Auslesen die Anzahl der registrierten Photonen und das Ausleserauschen fällt nur einmal pro Superpixel an. So kann das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis durch Binning auf dem CCD-Chip verbessert und außerdem Auslesezeit gespart werden.

4.3 Messung der Sprungtemperatur

Die Sprungtemperatur ist eine fundamentale Probeneigenschaft. Mit Gleichung (2.1) kann daraus zum Beispiel der Dotierungsgrad einer Probe festgestellt werden, der bei der Interpretation der Raman-Spektren von großer Bedeutung ist. Bei der Bestimmung der Sprungtemperatur darf aber die Probenoberfläche nicht beschädigt werden, da die Raman-Spektroskopie oberflächensensitiv ist. Deshalb hat Francesca Venturini während ihrer Doktorarbeit eine Methode der kontaktlosen Messung der Sprungtemperatur entwickelt, die in der Dissertation ausführlich beschrieben ist [3] und hier nur kurz erläutert

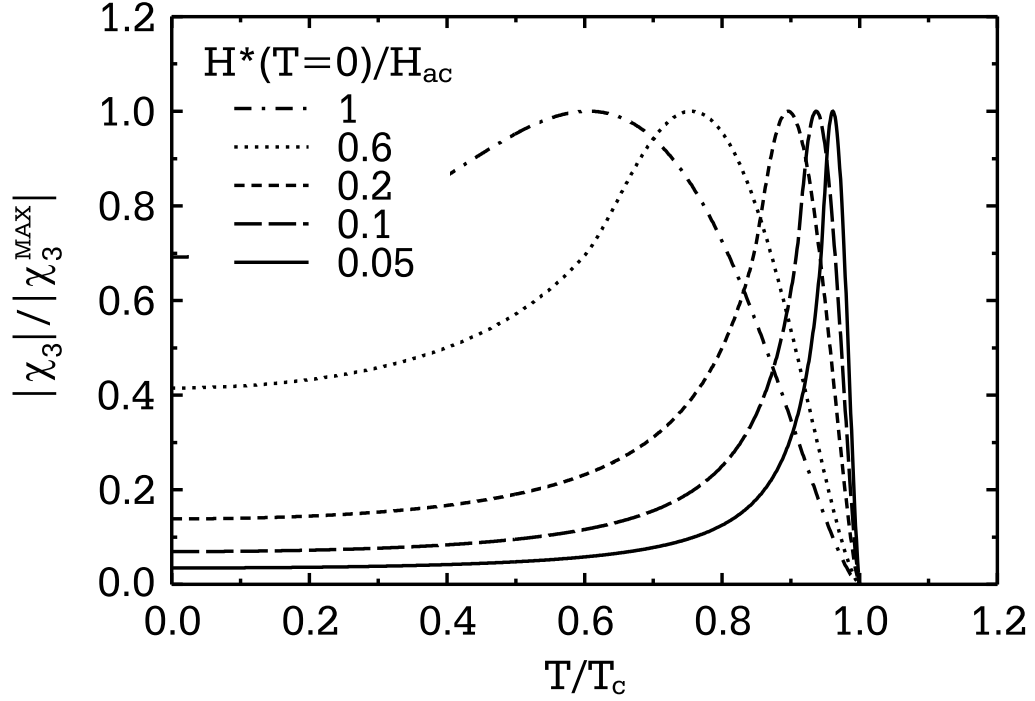


Abbildung 4.5: Signal von $|\chi_3|$ nach der Formel aus [7]. Bei der Sprungtemperatur gibt es einen starken Anstieg des Signals, der vom Einsetzen einer nichtlinearen Reaktion auf das äußere Wechselfeld durch Flußsprünge (z.B. lawinenartiges Losreißen von Flussfäden) entsteht (aus [3]).

werden soll.

Bei dieser Bestimmung der Sprungtemperatur wird ausgenutzt, dass Kuprate Typ-II Supraleiter sind. Ein an die Probe angelegtes magnetisches Wechselfeld verursacht in der Probe Flussfäden, die an Defekten und Verunreinigungen gepinnt werden. Durch das Pinning der Flussfäden entstehen beim Umpolen des Magnetfeldes nichtlineare Magnetisierungseffekte, die zu Beiträgen zur Suszeptibilität bei ungeraden Vielfachen der Anregungsfrequenz führen. Der Betrag des Signals der dritten Harmonischen der Suszeptibilität kann nach Shatz *et al.* in der Formel

$$|\chi_3| \propto \delta(H^*) \Theta(1 - \delta(H^*)) + \frac{1}{\delta(H^*)} \sqrt{\frac{20}{\delta^2(H^*)} - \frac{44}{\delta(H^*)} + 25} \cdot \Theta(\delta(H^*) - 1) \quad (4.1)$$

ausgedrückt werden [7]. Hier ist Θ die Heavyside'sche Thetafunktion und δ ein Parameter, der die Eindringtiefe des Magnetfelds in die Probe misst und vom Pinning im Supraleiter abhängt. Im Bean-Modell lässt sich dieser Parameter mit der Gleichung $\delta = H_{ac}/H^*$ beschreiben [65]. H_{ac} ist das an die Probe angelegte magnetische Wech-

selfeld und H^* das Feld im Inneren der Probe. Da wegen des Pinnings die Flussfäden beim Umpolen des Magnetfelds die Probe nicht sofort wieder verlassen können, kann das Feld im Inneren größer als außerhalb der Probe und δ damit größer oder kleiner als eins werden. Der sich aus Gleichung (4.1) ergebende Verlauf von $|\chi_3|$ ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Mit steigender Temperatur dringt das angelegte Magnetfeld zunehmend in Form von Flussfäden in die Probe ein. Solange ist $|\chi_3|$ nahe Null. Durch die ersten Flussfäden in der Probe steigt das Feld im Inneren der Probe und es beginnen die irreversiblen Prozesse. Durch das weitere Erhöhen der Temperatur befinden sich immer mehr Flussfäden in der Probe, das Feld im Inneren und die nichtlinearen Prozesse nehmen zu. Dadurch steigt $|\chi_3|$ bis zu einem Maximalwert und fällt bei der Sprungtemperatur T_c rapide ab. Damit wird die Sprungtemperatur durch den Punkt markiert, an dem der Anstieg von $|\chi_3|$ bei sinkender Temperatur beginnt. Die Halbwertsbreite des Signals kann durch die Änderung des angelegten Magnetfeldes H_{ac} variiert werden und hängt nur sekundär von Probeneigenschaften ab. Inhomogenitäten der Probe äußern sich in Mehrfachstrukturen. In Abbildung 4.6 ist eine Messkurve dieser Sprungtemperaturbestimmung zusammen mit dem Signal einer SQUID-Messung (superconducting quantum interference device) der Probe ND-OD21 mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 20.5$ K aufgetragen. Dabei wird mit der beschriebenen Methode nur eine kleine Stelle der Probe untersucht, wogegen bei einer SQUID-Messung der Einsatzpunkt der Supraleitung der gesamten Probe bestimmt wird. Das Signal von $|\chi_3|$ bildet bei abnehmender Temperatur zwischen 20 K und 22 K ein kleines Plateau vor einem nahezu senkrechten Anstieg bis zu einem Maximum und einen Abfall zu tieferen Temperaturen aus. Das SQUID-Signal χ zeigt einen Abfall, der auf eine Magnetfeldverdrängung aus der Probe und damit den Einsatzpunkt der Supraleitung zurückzuführen ist. Das kleine Plateau im Signal von $|\chi_3|$ deutet ebenso wie der langsame Beginn des Abfalls von χ auf Inhomogenitäten in der Probe hin.

Für die Messung der Sprungtemperatur wurde während der Diplomarbeit ein neues Computerprogramm in der Programmiersprache LabVIEW geschrieben. Durch diese Anpassung der Messtechnik an heutige EDV-Möglichkeiten ist es möglich, das Messprogramm auch in die neue Software des Raman-Experiments zu implementieren. Außerdem könnte man die Präzision der Messung durch das Benutzen eines Temperaturreglers weiter verbessern, weil man so eine konstante Abkühlrate einstellen könnte.

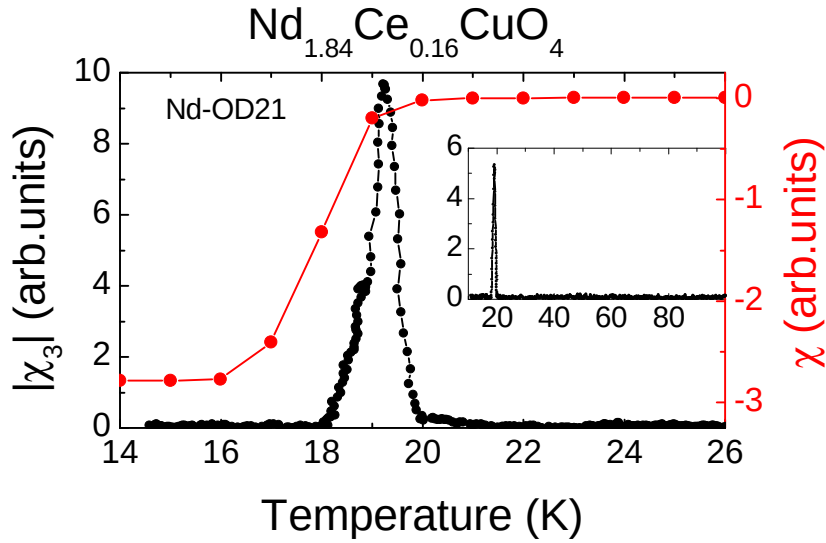


Abbildung 4.6: Vergleich der Sprungtemperaturbestimmung mit SQUID und der Methode nach Abschnitt 4.3. Aufgetragen ist $|\chi_3|$ bzw. χ gegen die Temperatur. In der Unterfigur ist $|\chi_3|$ über einen weiteren Temperaturbereich mit einer größeren Abkühlrate gezeigt.

4.4 Probenmaterial

Grundlegende Eigenschaften von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ wurden bereits in Kapitel 2.2 beschrieben. Hier sollen die untersuchten Proben beschrieben werden.

4.4.1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Die in dieser Arbeit untersuchten LSCO-Proben sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Sie decken mit einer Dotierung $0.02 \leq p \leq 0.26$ fast den gesamten und insbesondere den supraleitenden Bereich des Phasendiagramms ab. In der letzten Spalte der Tabelle ist der in dieser Arbeit verwendete Probenname angegeben.

Die Dotierung ist aus der chemischen Zusammensetzung bei der Herstellung der Kristalle oder, in Einzelfällen, wie bei La-OD25 und La-OD12, aus EDX-Messungen (energy dispersive X-ray spectroscopy) bekannt, womit sich der große Fehlerbalken in der Dotierung der Probe La-OD12 erklärt. Die unterdotierten und optimal dotierten Kristalle sind meist gut geordnet und homogen, während die Kristalle vor allem bei sehr hohen Dotierungen weniger gut geordnet sind und dadurch Inhomogenitäten aufweisen. Die Sprungtemperatur wurde meist sowohl mit SQUID-Messungen als auch durch die Messung von $|\chi_3|$ bestimmt. Eine typische Messung der Sprungtemperatur an NCCO ist in

Probe	$T_c(\text{Onset})$	ΔT_c	p	Δp	Hersteller	Probenname
$\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$	nicht sl	-	0.02	0.01	Fujita	La-UD00
$\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$	5 K	5 K	0.05	0.01	Erb/Lambacher	La-UD05
$\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$	20 K	1 K	0.08	0.01	Fujita	La-UD20
$\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CuO}_4$	28 K	1 K	0.10	0.01	Fujita	La-UD28
$\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$	29.5 K	1 K	0.12	0.01	Yamada	La-UD30
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	38 K	1 K	0.15	0.01	Fujita	La-OPT38
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	37 K	0.5 K	0.15	0.01	Erb/Lambacher	La-OPT37
$\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$	38 K	0.5 K	0.17	0.01	Ando	La-OD38
$\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CuO}_4$	25 K	1 K	0.20	0.01	Erb/Lambacher	La-OD25
$\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$	12 K	2 K	0.25	0.02	Erb/Lambacher	La-OD12
$\text{La}_{1.74}\text{Sr}_{0.26}\text{CuO}_4$	nicht sl	-	0.26		0.01 Fujita	La-OD00

Tabelle 4.1: Liste der in dieser Arbeit untersuchten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Proben. In der letzten Spalte ist der Probenname, der im Text dieser Arbeit verwendet wird, angegeben.

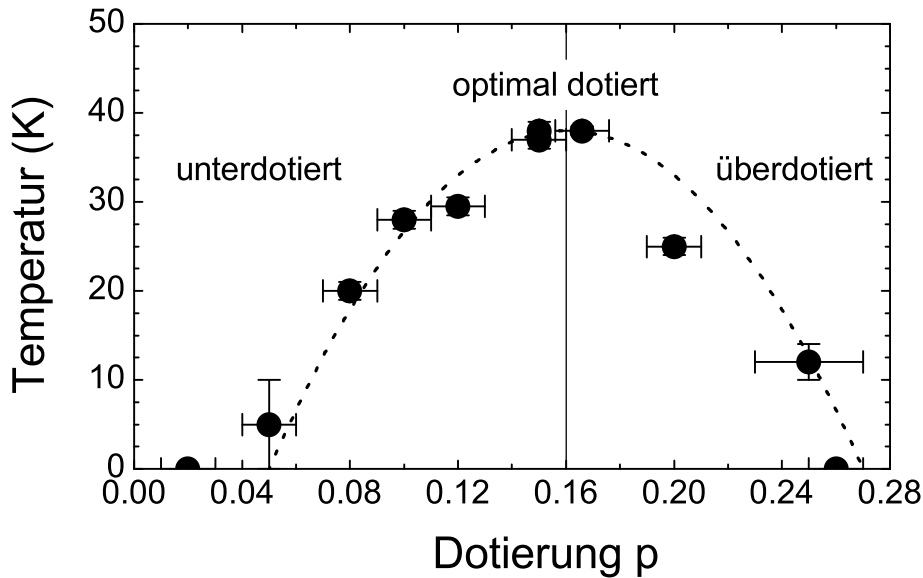


Abbildung 4.7: Sprungtemperaturen der LSCO-Proben als Funktion der Dotierung. Die gepunktete Linie stellt das empirische Gesetz aus Gleichung (2.1) dar [27]. Die Balken geben die Ungenauigkeit in der Dotierung bzw. die Übergangsbreiten ΔT_c wieder.

Probe	T_c	ΔT_c	Dotierung	Hersteller	Probenname
Nd _{1.84} Ce _{0.16} CuO ₄	20.5 K	1 K	0.16	Erb/Lambacher	Nd-OD21
Nd _{1.83} Ce _{0.17} CuO ₄	8 K	2 K	0.17	Erb/Lambacher	Nd-OD08

Tabelle 4.2: Liste der beiden NCCO-Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden. In der letzten Spalte ist der Probenname, der in dieser Arbeit verwendet wird, angegeben.

Abbildung 4.6 dargestellt. Die Übergangsbreite ΔT_c wird bei der SQUID-Messung aus dem Abstand der 10%- und der 90%-Punkte der Suszeptibilität χ bestimmt. Aus der Messung von $|\chi_3|$ kann ΔT_c nicht quantitativ abgeleitet werden. Einen Hinweis erhält man jedoch aus dem Verlauf am Einsatzzpunkt der Supraleitung: Falls $|\chi_3|$ abrupt ansteigt, ist ΔT_c klein; falls der Anstieg abgerundet ist, ist ΔT_c groß. Da nichtlineare Signale bereits beim ersten Auftreten von supraleitenden Bereichen zu erwarten sind, fällt der steile Anstieg von $|\chi_3|$ mit dem Beginn des Abfalls von χ zusammen. Die Temperaturkalibrierung der beiden Instrumente stimmt etwa im Bereich von ± 0.5 K überein. Bei den Proben nahe der optimalen Dotierung ist ΔT_c am kleinsten, weil sich diese Proben am Scheitelpunkt der Parabel der supraleitenden Phase befinden und damit geringe Abweichungen in der Dotierung keinen großen Einfluss auf die Sprungtemperatur haben. Im Rahmen der Messgenauigkeit liegen alle Kristalle auf der von Tallon *et al.* [27] berechneten Parabel (Gleichung (2.1)), die in Abbildung 4.7 zusammen mit den Sprungtemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten LSCO-Proben gezeigt ist.

4.4.2 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄

Die in dieser Arbeit untersuchten elektrondotierten NCCO-Kristalle besitzen Dotierungen von $n = 0.16$ und $n = 0.17$ und wurden im Kristalllabor des Walther-Meissner-Instituts von Andreas Erb und Michael Lambacher hergestellt (Tabelle 4.2).

Wie bei den LSCO-Proben ist die Dotierung der NCCO-Proben aus der chemischen Zusammensetzung bei der Herstellung der Kristalle bekannt. Die Kristalle sind wie alle elektrondotierten Kuprate nicht vollständig geordnet und der häufigste Defekt ist ein Sauerstoff-Ion auf dem unbesetzten Apex-Sauerstoff-Platz [66]. Die Sprungtemperatur wurde mit SQUID-Messungen und durch Messung von $|\chi_3|$ festgestellt. Wie gesagt, gibt es für die elektrondotierten Kuprate keinen äquivalenten Zusammenhang zwischen Dotierung und Sprungtemperatur wie auf der lochdotierten Seite, jedoch lassen sich in der Literatur vergleichbare Werte für die Sprungtemperatur des Kristalls finden [37].

4.5 Auswertung

In einem Raman-Experiment werden zur Bestimmung des spektralen Wirkungsquerschnitts Photonenzählraten als Funktion des Energieübertrags an den Festkörper gemessen. Deshalb muss man Photonen in einem großen Spektralbereich quantitativ nachweisen. Da Spektrometer und CCD-Kamera aber für unterschiedliche Wellenlängen unterschiedliche Transmission bzw. Quanteneffizienz haben, müssen die gemessenen Spektren dementsprechend korrigiert werden [67]. Um die Spektren vergleichen zu können, werden sie auf Messzeit, Laserleistung und Auflösung normiert und in Einheiten „Photonen pro Sekunde und Milliwatt“ (cps/mW) gegen den Energieübertrag (Raman Shift) in Wellenzahlen aufgetragen.

4.5.1 Temperaturbestimmung

Für die Analyse der Spektren ist nicht die Temperatur des Probenhalters, sondern die Temperatur der Probe an der Messtelle entscheidend. Die Messtelle kann aber aufgrund der Aufheizung durch den Laser eine deutlich höhere Temperatur besitzen als der Probenhalter, dessen Temperatur mit einer Si-Diode bestimmt wird. Um die Temperatur der Probe an der Stelle des Laser-Fokus zu erfahren kann mit Gleichung (3.3) die Temperatur der Probe aus dem Intensitätsverhältnis von Stokes- zu Anti-Stokes-Spektrum (Energieverlust- bzw. -gewinn-Spektren) berechnet werden [67]. Deshalb wurde bei Temperaturen von $T \geq 50$ K neben dem Stokes-Spektrum auch ein Anti-Stokes-Spektrum gemessen. Bei Temperaturen unterhalb von 50 K ist die Besetzung der angeregten Zustände und damit die Intensität des Anti-Stokes-Spektrums für einen Vergleich der beiden Spektren zu gering. Die Temperatur der Messtelle für eine Probentemperatur von $T < 50$ K wurde aus den vorhandenen Messdaten extrapoliert. Die in den Abbildungen angegebenen Temperaturen beziehen sich immer auf diese Temperatur.

4.5.2 Intensitätsvergleich der Spektren

Für die hier gezeigten Raman-Experimente wurde eine Absolutmessung der Anzahl der energieverschobenen Photonen durchgeführt. Da sich jedoch die detektierte Anzahl der Photonen durch eine minimale Veränderung der äußeren Parameter ändern kann, nehmen wir bei jeder Temperatur meist zwei Spektren auf. Das eine, sofern nicht anders

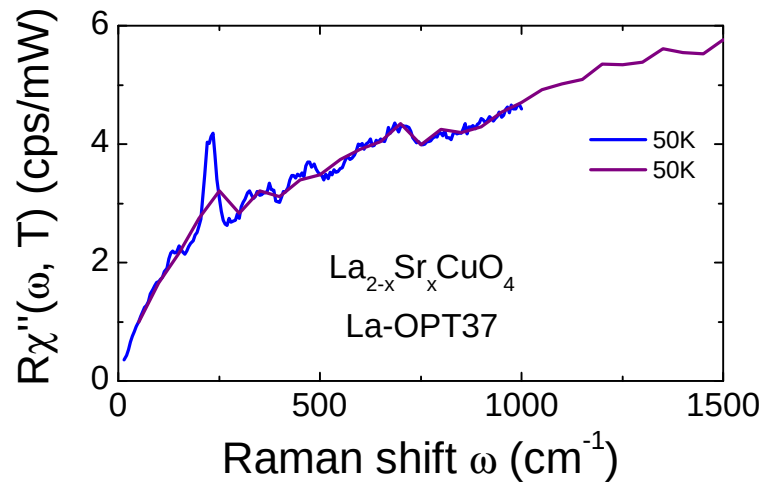


Abbildung 4.8: Intensitätsvergleich der mit unterschiedlicher Auflösung des Spektrometers gemessenen Raman-Spektren. Die Spektren sind mit einer spektralen Auflösung $\Delta\omega$ von 9.5 bzw. 38 cm^{-1} und Schrittweiten von 5 bzw. 50 cm^{-1} gemessen. Deshalb erscheint das Phonon bei 240 cm^{-1} mit unterschiedlicher Halbwertsbreite und Intensität. Im Bereich des elektronischen Kontinuums stimmen die Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

angegeben, mit einer Auflösung $\Delta\omega$ von 9.5 cm^{-1} bis zu einem Energieübertrag von 1000 cm^{-1} und das andere mit einer Auflösung $\Delta\omega$ von 38 cm^{-1} bis zu einem Energieübertrag von 8000 cm^{-1} . Die einzelnen Messpunkte haben einen Abstand von 5 cm^{-1} bzw. 50 cm^{-1} . Durch die reduzierte Auflösung des Spektrometers verringert sich die Integrationszeit pro Messpunkt auf 40 s im Vergleich zu einer Integrationszeit von etwa 140 s bei besserer Auflösung, so dass die Wahrscheinlichkeit einer zeitabhängigen Veränderung äußerer Parameter verringert wird.

4.5.3 Subtraktion der Phononen

Raman-Spektren bestehen im Allgemeinen aus einer Superposition verschiedener Anregungen: Beispiele sind Magnonen, Phononen und Elektron-Loch-Paare. Um das elektronische Kontinuum aus den Spektren zu gewinnen, müssen überlagerte Linien, vor allem von Phononen, subtrahiert werden. Dabei benutzt man, dass das elektronische Kontinuum auf der Skala von Phononenenergien und -breiten nur langsam variiert [42, 51, 52]. Das Vorgehen sei im Folgenden an der Probe La-OPT37 in B_{1g} -Symmetrie erläutert.

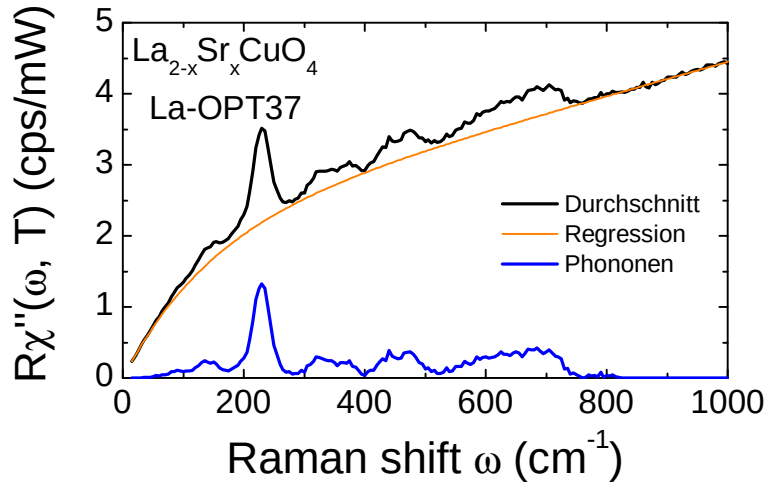


Abbildung 4.9: Extraktion des Phononenspektrums in B_{1g} -Symmetrie. Durch Subtraktion der angepassten Kurve (orange) vom Durchschnitt der Spektren im Normalzustand (schwarz) erhält man den Beitrag der erlaubten und defektinduzierten Phononen (blau).

Zur Verbesserung der Statistik und zum Ausgleich kleiner Temperaturabhängigkeiten² bei den überlagerten Strukturen bildet man zunächst den Durchschnitt aller Normalzustandsspektren und passt daran eine glatte Kurve an, wie in Abbildung 4.9 gezeigt. Die angepasste, glatte Kurve wird mit dem Bose-Faktor, $1/n(\omega) = \exp[\hbar\omega/k_B T - 1]$ multipliziert, um sicherzustellen, dass diese Kurve für $\omega \rightarrow 0$ genauso wie die gemessenen Raman-Spektren durch Null geht. Die angepasste Kurve muss dabei den Minima des Durchschnittsspektrums zwischen den Anregungen möglichst nahe kommen, vor allem aber muss sie für $\omega \rightarrow 0$ dieselbe Steigung besitzen. Durch Subtraktion der angepassten Kurve vom Durchschnitt der Spektren erhält man den Beitrag des Phononenspektrums, das sich aus symmetriekompatiblen ramanaktiven und defektinduzierten Linien zusammensetzt. Oberhalb von etwa 800 cm^{-1} , wo der Beitrag nichtelektronischer Anregungen nur noch sehr schwach ist, wird er gleich Null gesetzt. Das so gewonnene Phononenspektrum kann zur Extraktion des elektronischen Kontinuums von den bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Spektren subtrahiert werden.

²Falls die Phononen stark von der Temperatur abhängen, funktioniert diese einfache Prozedur nicht mehr.

Kapitel 5

LSCO – Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Spektren von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) im Dotierungsreich $0.02 \leq x \leq 0.26$ gezeigt und deren Entwicklung mit der Dotierung untersucht¹. Ziel der systematischen Untersuchungen ist die Identifizierung von Eigenschaften, die in allen Kupraten auftreten und deshalb mit den zugrunde liegenden physikalischen Wechselwirkungen, also möglicherweise auch mit der Supraleitung, zu tun haben. Darüber hinaus unterscheiden sich die einzelnen Kupratverbindungen in vielen Details, zum Beispiel in der maximalen Sprungtemperatur. So ist ein weiteres Ziel, neben den Gemeinsamkeiten auch die Unterschiede zwischen den lochdotierten Materialklassen klar herauszuarbeiten. Bei der Analyse der Spektren richtet sich unser Augenmerk zuerst auf die Ladungsträger-Relaxationsraten, die wir aus den Raman-Spektren gewinnen und mit Transportmessungen von denselben Proben vergleichen können. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels untersuchen wir die Anomalien im niederenergetischen Bereich der Spektren, die wir auf Ladungsordnungsphänomene zurückführen [2]. Die Spektren bestehen hier aus dem Teilchen-Loch-Kontinuum und stark temperaturabhängigen Peaks, die nach bisheriger Erkenntnis auf Ladungsordnungsfluktuationen zurückzuführen [8] und dem Teilchen-Loch-Kontinuum überlagert sind.

Bevor die Ergebnisse zusammengestellt werden, sollen die grundlegenden Eigenschaften von Raman-Spektren von LSCO vorgestellt werden. Dazu werden die Spektren der Probe La-OPT37 mit einer Dotierung von $x = 0.15$ im Detail besprochen.

¹Im Folgenden werden wir den Dotierungsgrad stets mit x bezeichnen, da für LSCO $x = p$ ist.

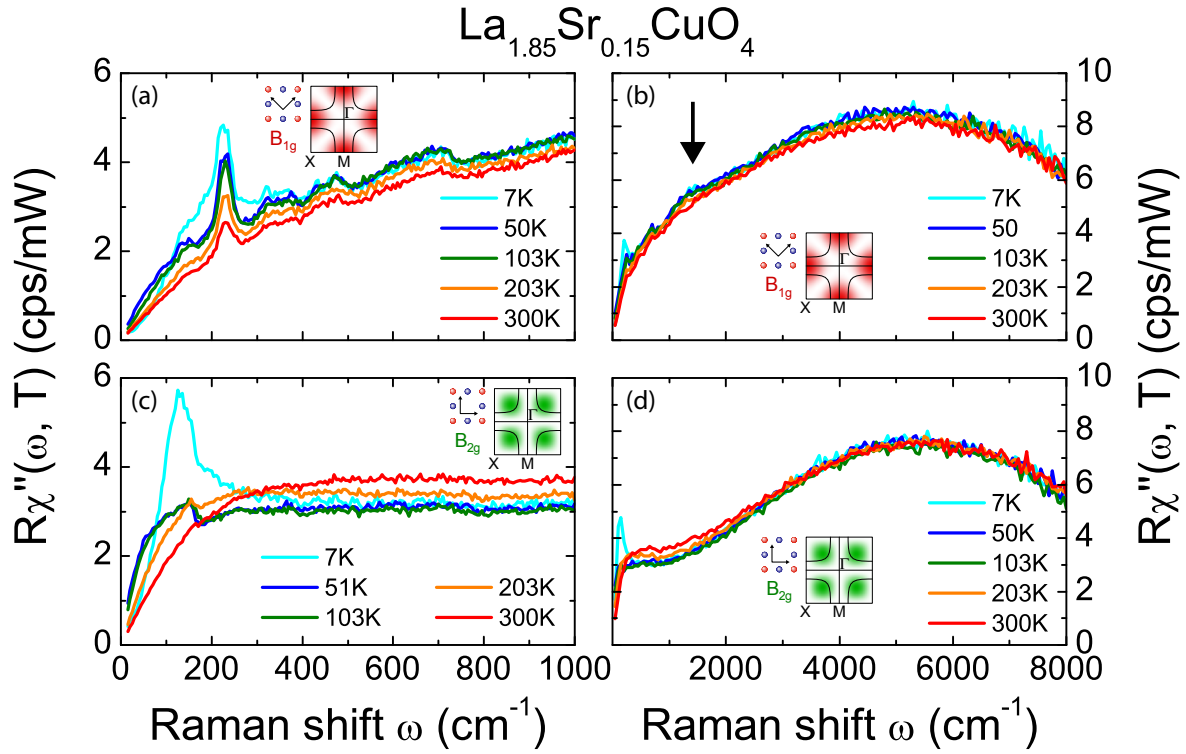


Abbildung 5.1: Raman-Response von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 37$ K in B_{1g} und B_{2g} Symmetrie. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Proben temperatur im Laser-Fokus. Spektren bis zu einem Energieübertrag von 1000 cm^{-1} bzw. 8000 cm^{-1} sind in (a), (c) bzw. (b), (d) separat gezeichnet. Die jeweiligen Polarisierungen, Symmetrien und Raman-Formfaktoren sind in Unterfiguren dargestellt. Die zwei-Magnonen-Streuung in B_{1g} -Symmetrie ist bei tiefen Temperaturen schwach aber eindeutig zu sehen (Pfeil in (b)) (aus [68]).

5.1 Das $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Raman-Spektrum

In Abbildung 5.1 sind die an der optimal dotierten Probe La-OPT37 ($x = 0.15$) mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 37$ K gemessenen Raman-Spektren gezeigt. Die Spektren sind mit einer Anregungswellenlänge des Lasers von 457.9 nm bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aufgetragen ist der Imaginärteil der Raman-Response-Funktion $R\chi''(\omega, T)$ in Einheiten „Photonen pro Sekunde und Milliwatt“ (cps/mW) als Funktion des Energieübertrags in Wellenzahlen (cm^{-1}). $R\chi''(\omega, T)$ wurde aus dem gemessenen Wirkungsquerschnitt durch Division durch den Bose-Faktor $1 + n(\omega, T)$ bestimmt (vgl. Kapitel 3.2).

In Abbildung 5.1(a) und (c) sind die niederenergetischen Spektren in einem Energiebereich von 15 bis 1000 cm^{-1} (etwa 0.002 eV bis 0.125 eV), in (b) und (d) die hochenerge-

tischen Spektren in einem Bereich von 50 bis 8000 cm^{-1} (etwa 0.006 eV bis 1 eV) in den Symmetrien B_{1g} bzw. B_{2g} gezeigt.

Es sei erwähnt, dass hier nicht die reine B_{1g} - bzw. B_{2g} -Symmetrie dargestellt ist, sondern die Summe der Symmetrien B_{1g} und A_{2g} bzw. B_{2g} und A_{2g} . Da im niederenergetischen Bereich die Intensität der Spektren in A_{2g} -Symmetrie im Vergleich zur Intensität in B_{1g} - bzw. B_{2g} -Symmetrie gering ist [3] und vernachlässigt werden kann, ist es eine zulässige Vereinfachung von B_{1g} - bzw. B_{2g} -Spektren zu sprechen. Im hochenergetischen Bereich oberhalb von 1000 cm^{-1} nimmt der A_{2g} -Beitrag ungefähr linear mit dem Energieübertrag zu und erreicht bei 8000 cm^{-1} fast die Intensität der Spektren in den Symmetrien B_{1g} und B_{2g} [3]. Damit ist in den hochenergetischen Spektren der A_{2g} -Beitrag nicht mehr vernachlässigbar und die Spektren zeigen eine Kombination aus B_{1g} - bzw. B_{2g} - und A_{2g} -Symmetrie.

In der nun folgenden detaillierten Diskussion wird zunächst die Entwicklung der Spektren im Normal- und anschließend im Suprazustand beschrieben.

5.1.1 Normalzustand

Bei hohen Energieüberträgen (Abbildung 5.1(b) und (d)) haben die Spektren beider Symmetrien eine ähnliche Energieabhängigkeit und zeigen ein breites Maximum bei etwa 5000 cm^{-1} . Dieses Maximum ist typisch für LSCO und tritt in vergleichbaren YBCO und BSCCO, wenn überhaupt, bei wesentlich höheren Energien auf [3]. Für $x = 0.15$ ist die Temperaturabhängigkeit oberhalb von 3000 cm^{-1} vernachlässigbar.

Deutliche Unterschiede zwischen den B_{1g} - und B_{2g} -Spektren treten erstmals im Frequenzbereich $\omega < 3000 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die B_{1g} -Spektren zeigen bei etwa 2500 cm^{-1} eine abrupte Steigungsänderung. Bei $T < 200 \text{ K}$ bildet sich bei 1500 cm^{-1} (Pfeil in Abbildung 5.1(b)) ein kleiner Peak, der auf Zwei-Magnonen-Streuung (Umklappen zweier Spins, Details zur Magnonenstreuung siehe [42, 64, 69]) zurückzuführen ist. Für kleine Energieüberträge streben die Spektren nach Null, wie von den Symmetrieeigenschaften der Raman-Response-Funktion, also der Kausalität, zu erwarten. Im Vergleich zu den B_{1g} -Spektren ist die Steigungsänderung der B_{2g} -Spektren im Bereich 2000 bis 3000 cm^{-1} als kontinuierlich zu betrachten, während der Abfall nach Null bei Energien in einem Intervall von nur 200 bis 400 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.1(c) und (d)) erfolgt. Das Plateau bei 500 bis 1500 cm^{-1} ist nicht nur für Proben nahe optimaler Dotierung, sondern für alle B_{2g} -Spektren mit $x > 0$ charakteristisch.

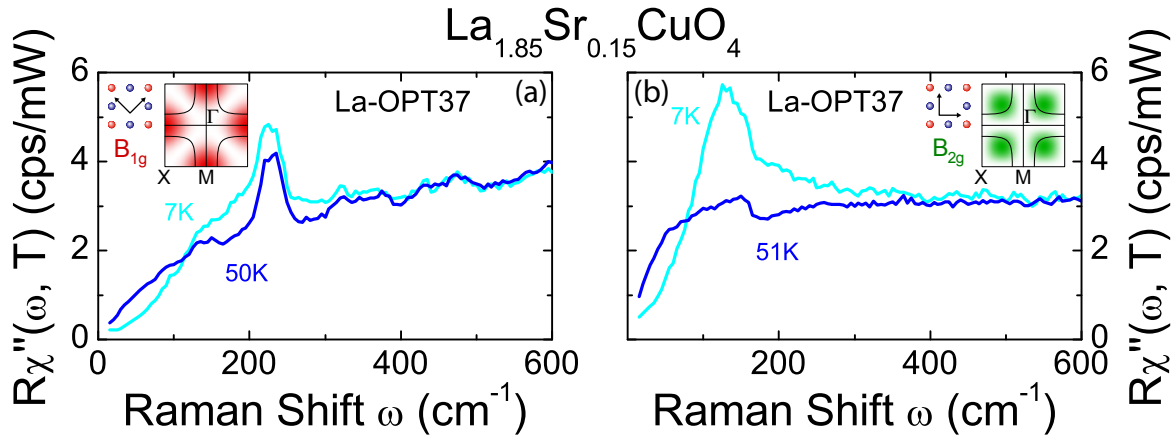


Abbildung 5.2: Raman-Spektren weit unterhalb und oberhalb von $T_c = 37$ K. In (a) ist das B_{1g} , in (b) das B_{2g} Spektrum gezeigt.

Besonders klar zeigen sich die Unterschiede zwischen B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie bei Energien unterhalb von 1000 cm^{-1} (Abbildung 5.1(a) und (b)). Charakteristisch – und offensichtlich universell [70] – ist die Zunahme der Anfangssteigung bei abnehmender Temperatur in den Normalzustandsspektren ($T > T_c = 37 \text{ K}$) in B_{2g} -Symmetrie (Abbildung 5.1(c)), die auf einen Energiebereich $\omega < k_B T$ beschränkt ist. Die Zunahme der Gesamtintensität um etwa 20% im Plateau ist eine Eigenheit von LSCO nahe optimaler Dotierung. Die Temperaturabhängigkeit in B_{1g} -Symmetrie ist geringer und die Anfangssteigung ändert sich in einem wesentlich größeren Energiebereich.

Während die B_{2g} -Spektren nahezu strukturlos sind und nur unterhalb von 200 K eine schmalbandige Mode im Bereich 100 bis 200 cm^{-1} zeigen, sind den B_{1g} -Spektren ein ramanaktives (240 cm^{-1}) und mehrere defektinduzierte Phononen überlagert.

5.1.2 Suprazustand

Der Suprazustand führt zu einer charakteristischen Verschiebung des spektralen Gewichts in beiden Symmetrien (Abbildung 5.2). Im B_{1g} -Spektrum (Abbildung 5.2(a)) fällt diese Verschiebung in den Bereich des Phonons bei 240 cm^{-1} , wohingegen sich in B_{2g} -Spektrum (Abbildung 5.2(b)) ein deutlicher Peak bei einer Temperatur von 7 K entwickelt. Zieht man das Spektrum im Normal- vom Spektrum im Suprazustand ab, sind die Intensitätsverschiebung und der Peak isoliert sichtbar (Abbildung 5.3), weil so die Beiträge der Phononen weitgehend verschwinden.

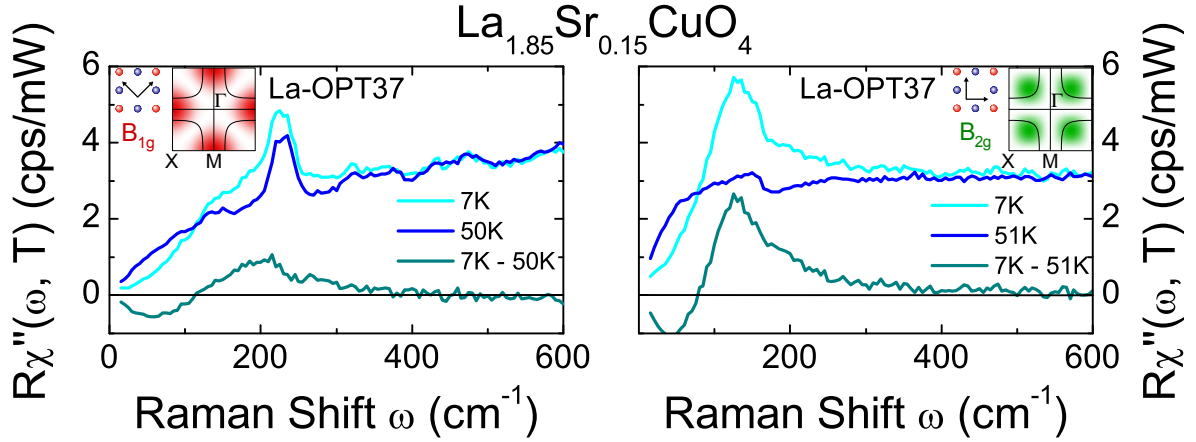


Abbildung 5.3: Paarbrechungs-Raman-Effekt von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ in B_{1g} Symmetrie. Die grüne (unterste) Kurve zeigt die Differenz aus Supra- und Normalzustand, die sich gut zur Bestimmung der Position des Paarbrechungs-Peaks eignet, weil die Beiträge der Phononen weitgehend verschwinden. Der spektrale Verlauf verliert seine Bedeutung. Hier liegt der Peak in B_{1g} -Symmetrie bei etwa $200 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, in B_{2g} -Symmetrie bei etwa $130 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Die Intensität der Spektren wird für kleine Energieüberträge $\omega < 2\Delta_0^2$ unterdrückt. $2\Delta_0$ bezeichnet hier das Maximum der Energielücke des Supraleiters, die $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie besitzt (vgl. Kapitel 2.6). Bei geringen Energieübertrag der Photonen an den Kristall reicht die Energie nicht dazu aus, ein Cooper-Paar aufzubrechen und ein Elektron in einen um $2\Delta_0$ über dem besetzten Zustand liegenden unbesetzten Zustand anzuheben. Deshalb werden im Suprazustand weniger Photonen mit geringer Energieverschiebung vom Kristall emittiert und die Intensität des Spektrums ist erniedrigt³. Bei einem bestimmten, materialabhängigen Energieübertrag der Photonen entsteht in den Spektren ein Peak, der sogenannte Paarbrechungs-Peak, der mit dem Aufbrechen der Cooper-Paare erklärt werden kann. Wenn die Energiedifferenz aus eingestrahlt und emittiertem Photon dazu ausreicht, ein Cooper-Paar in zwei Einzelelektronen aufzubrechen, erreicht das Spektrum im Suprazustand eine höhere Intensität als im Normalzustand, weil die Zustandsdichte nahe $2\Delta_0$ höher als im Normalzustand ist. Während in B_{1g} -Symmetrie $\omega_{\text{Peak}(B_{1g})} = 2\Delta_0$ erwartet wird, sollte für reine d-Wellenpaarung das Maximum des Paarbrechungs-Peaks in B_{2g} -Symmetrie mit einem Wert von $\omega_{\text{peak}(B_{2g})} \sim 1.7\Delta_0$ niedriger liegen [71]. So erklärt sich die Intensitätsverschiebung im Suprazustand. Das Aufbrechen der Cooper-Paare kann dabei als eine zusätzliche „Elementaranregung“ im

²Hier wird stets $\hbar \equiv 1$ verwendet

³Die Intensität ist erniedrigt, verschwindet aber nicht, da wir gewichtete Mittelwerte der $\mathbf{k}$ -abhängigen Energielücke betrachten, die in nodaler Richtung verschwindet und in antinodaler Richtung maximal ist (siehe Kapitel 3.3.1).

Supraleiter angesehen werden [67]. Für hohe Energieüberträge gleichen sich die Spektren des Supra- und Normalzustandes an.

Das Verhältnis δ der Energie des Paarbrechungs-Peaks zur Sprungtemperatur, $\delta = \omega_{\text{Peak}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}}$ gibt einen Hinweis auf die Stärke der Kopplung zwischen den Elektronen. Hier bezeichnet $k_{\text{B}} = 0.69504 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante und T_{c} die Sprungtemperatur in Kelvin. Mit einer Peak-Energie von $\omega_{\text{Peak(B1g)}} = 200 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ in B_{1g}-Symmetrie ergibt sich mit $T_{\text{c}} = 37 \text{ K}$ für dieses Verhältnis $\delta_{\text{B1g}} = 7.8$. In B_{2g}-Symmetrie hat der Paarbrechungs-Peak eine Energie von etwa $\omega_{\text{Peak(B2g)}} = 130 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Daraus erhält man ein Verhältnis der Energie des Paarbrechungs-Peaks zur Sprungtemperatur von $\delta_{\text{B2g}} = 5.1$.

Das Verhältnis und somit die Kopplung zwischen den Elektronen ist damit bei der optimal dotierten Probe La-OPT37 etwas kleiner als bei optimal dotierten BSCCO und YBCO mit $\delta_{\text{B1g}} = 8 \dots 9$ bzw. $\delta_{\text{B2g}} = 6 \dots 8$ [42], aber oberhalb der schwachen Kopplung der BCS-Theorie, bei der ein Wert von $\delta = 4.2$ für einen d-Wellen-Supraleiter mit zylindrischer Fermi-Fläche erwartet wird. Auf dieses Verhältnis zwischen ω_{Peak} und $k_{\text{B}}T_{\text{c}}$ werden wir in Kapitel 6 noch einmal zu sprechen kommen.

Nach diesem Teil, in dem die grundlegenden Eigenschaften der Raman-Spektren von La_{2-x}Sr_xCuO₄ am Beispiel von La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ dargestellt wurden, können wir nun zu der Entwicklung der Spektren in einem weiten Dotierungsbereich kommen.

5.2 Resultate im gesamten Dotierungsbereich

Nun werden alle Resultate im Dotierungsbereich $0.02 \leq x \leq 0.26$ diskutiert. Raman-Spektren von LSCO wurden bereits früher ausführlich untersucht, weil nahezu der gesamte Dotierungsbereich zugänglich ist [72, 73, 74]. Diese Arbeit gibt die bisher umfassendste Zusammenstellung der Ergebnisse. Zur Verdeutlichung der Veränderungen als Funktion der Dotierung sind in den Figuren alle zur Verfügung stehenden Resultate gezeigt. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen und die übernommenen Spektren sind in den Bildunterschriften gekennzeichnet. Ziel der Untersuchungen ist zuerst der Übergang von nahezu normal metallischem Verhalten bei $x = 0.26$ [75] zu Eigenschaften eines korrelierten Metalls. Wie sich bereits früher in LSCO [2] und YBCO [70] bei geringer Dotierung gezeigt hat, treten qualitative Veränderungen der elektronischen Eigenschaften sowohl bei kleinen als auch bei großen Energieüberträgen und simultan bei allen symmetriekompatiblen Anregungen auf. Deshalb ist es notwendig, nieder- und hoch-

energetische Raman-Spektren quantitativ zu untersuchen.

In den Abbildungen 5.4 und 5.5 sind die Imaginärteile der Raman-Response-Funktion $R\chi''(\omega, T)$ bis zu einem Energieübertrag von 8000 cm^{-1} und mit einer Schrittweite von 50 cm^{-1} in B_{1g} - bzw. B_{2g} -Symmetrie gezeigt. Alle hier gezeigten Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 457.9 nm gemessen.

Oberhalb von etwa 5000 cm^{-1} besitzen die Spektren beider Symmetrien (Abbildung 5.4 und 5.5) eine ähnliche Energie- und Temperaturabhängigkeit. So erscheint das erwähnte Maximum in den Spektren bei allen Dotierungen, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung. Bei einer Dotierung von $x = 0.02$ ist das Maximum in B_{1g} -Symmetrie bei etwa 7000 cm^{-1} zu finden und hat eine Intensität von etwa 25 cps/mW (Abbildung 5.4(a)). Bei zunehmender Dotierung wird es schwächer und ist bei einer Dotierung von $x = 0.25$ mit einer Intensität von etwa 5 cps/mW (Abbildung 5.5(d)) fast verschwunden. Hier liegt das Maximum nur noch bei einer Energie von etwa 4500 cm^{-1} . Dieselbe Beobachtung können wir auch in B_{2g} -Symmetrie machen. Dort verliert das Maximum ebenfalls stark an Intensität und verschiebt sich von etwa 7000 cm^{-1} bei $x = 0.02$ (Abbildung 5.4(e)) zu etwa 5000 cm^{-1} bei $x = 0.25$ (Abbildung 5.5(h)).

Unterhalb von etwa 5000 cm^{-1} unterscheiden sich die Spektren in B_{1g} -Symmetrie zunehmend von den Spektren in B_{2g} -Symmetrie durch das Magnon, das vor allem bei niedrigen Dotierungen als unterschiedlich deutlicher Peak bei etwa 1500 bis 3000 cm^{-1} auftritt (in Abbildung 5.4 und 5.5 mit einem Pfeil gekennzeichnet). In B_{2g} -Symmetrie fallen die Spektren unterhalb dieser Energie bei allen Dotierungen kontinuierlich ab und erreichen das für LSCO typische Plateau. In den B_{1g} -Spektren dagegen bildet sich ein vor allem bei geringer Dotierung ausgeprägter Peak durch die Magnonenstreuung (Abbildung 5.4(a), (b)), der aber schon bei $x = 0.08$ schwach wird (Abbildung 5.4(c)) und kaum noch zu erkennen ist. Bei Dotierungen $x > 0.2$ ist die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung schon so weit zerstört, dass eine Intensitätserhöhung durch die Magnonenstreuung nicht mehr aufzulösen ist (Abbildung 5.5(d)). Außerdem verschiebt sich der Peak mit zunehmender Dotierung zu geringeren Energien (Abbildung 5.4(d), 5.5(a) bis (c)). Zur Verdeutlichung dieser Beobachtung über den weiten Dotierungsbereich ist in Abbildung 5.6(a) je ein hochenergetisches Spektrum jeder Dotierung bei einer Temperatur von 50 K in B_{1g} -Symmetrie gezeigt. Die B_{2g} -Spektren sind zum Vergleich in Abbildung 5.6(b) gezeigt⁴.

Durch das Verschwinden des Magnons verschwindet auch die abrupte Steigungsände-

⁴Für die Probe La-UD00 sind die Spektren bei einer Temperatur von 88 K gezeigt (vgl. Abbildung 5.4(a), (e)).

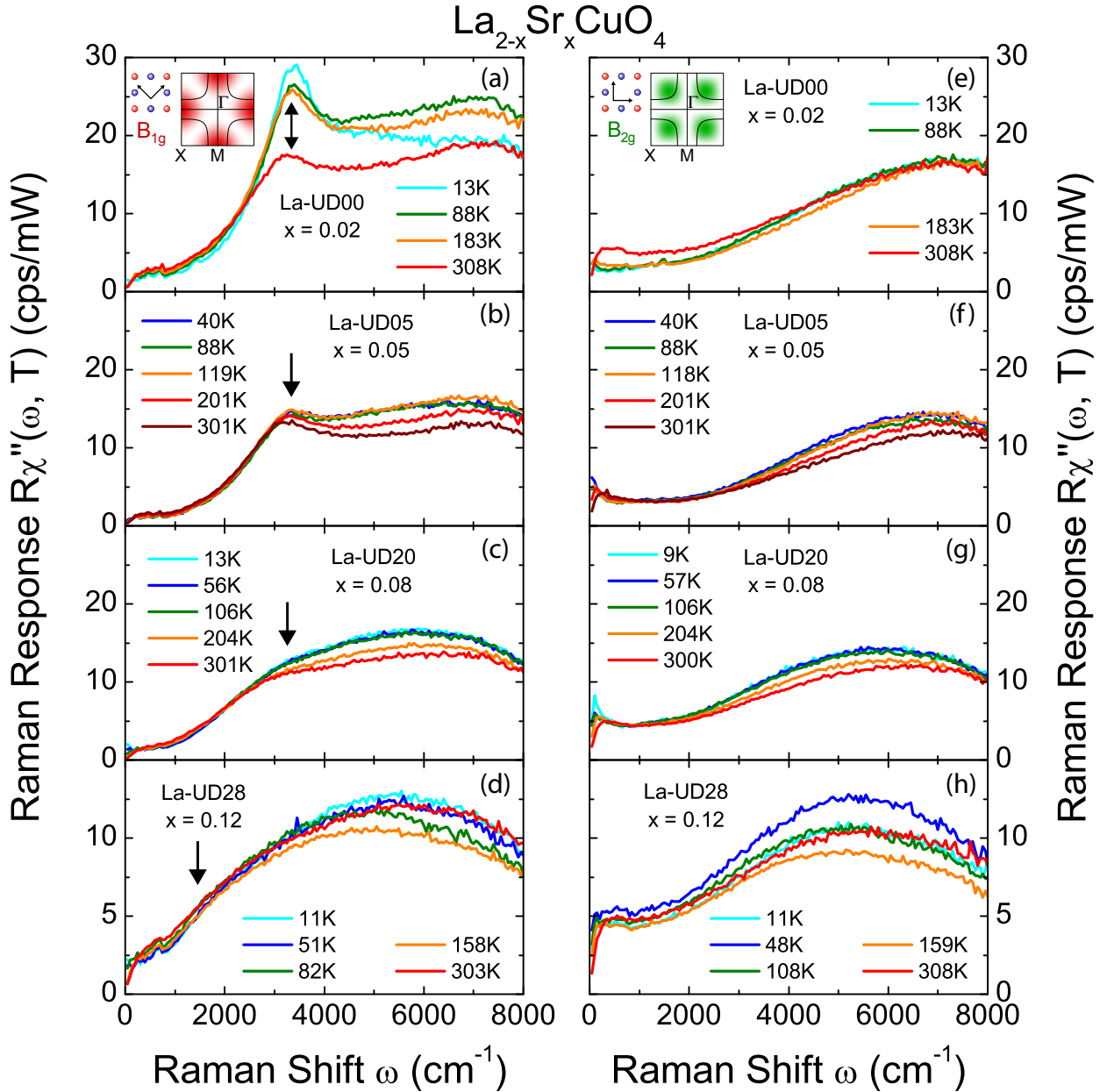


Abbildung 5.4: Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.02 \leq x \leq 0.12$. Der Energiebereich reicht von 50 bis 8000 cm^{-1} . Links sind die B_{1g} -Spektren, auf der rechten Seite die B_{2g} -Spektren gezeichnet. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf den Laser-Fokus. In der Abbildung sind wegen der unterschiedlichen Intensität der Spektren unterschiedliche Skalierungen der Achsen verwendet. Die Resultate der Proben La-UD05 und La-UD20 sind im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessen. Um einen vollständigen Überblick zu geben, sind auch die Ergebnisse der Proben La-UD00 ([2]) und La-UD28 ([76, 77]) in die Abbildung mit aufgenommen. Der Peak durch zwei-Magnonen-Streuung in B_{1g} -Symmetrie ist mit einem Pfeil markiert.

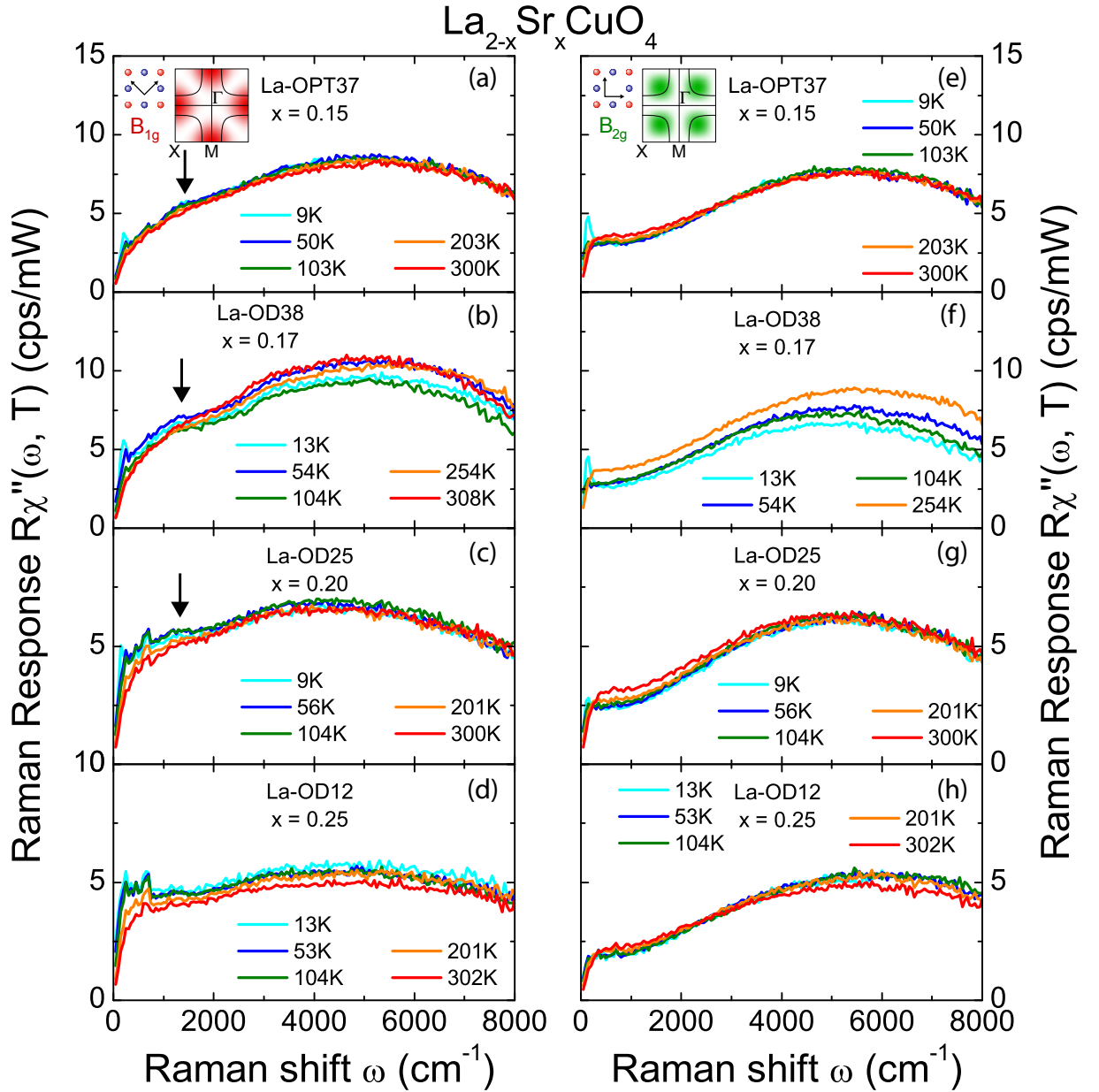


Abbildung 5.5: Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.15 \leq x \leq 0.25$. Der Energiebereich reicht von 50 bis 8000 cm^{-1} . Links sind die B_{1g} -Spektren, auf der rechten Seite die B_{2g} -Spektren gezeichnet. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf den Laser-Fokus. In der Abbildung sind wegen der unterschiedlichen Intensität der Spektren unterschiedliche Skalierungen der Achsen verwendet. Die Resultate der Proben La-OD25 und La-OD12 sind im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessen. Um einen vollständigen Überblick zu geben, sind auch die Ergebnisse der Proben La-OPT37 ([68]) und La-OD38 ([68]) in die Abbildung mit aufgenommen. Der Peak durch zwei-Magnonen-Streuung in B_{1g} -Symmetrie ist mit einem Pfeil markiert. Systematische Messungen an der Probe La-OD00 liegen nicht vor.

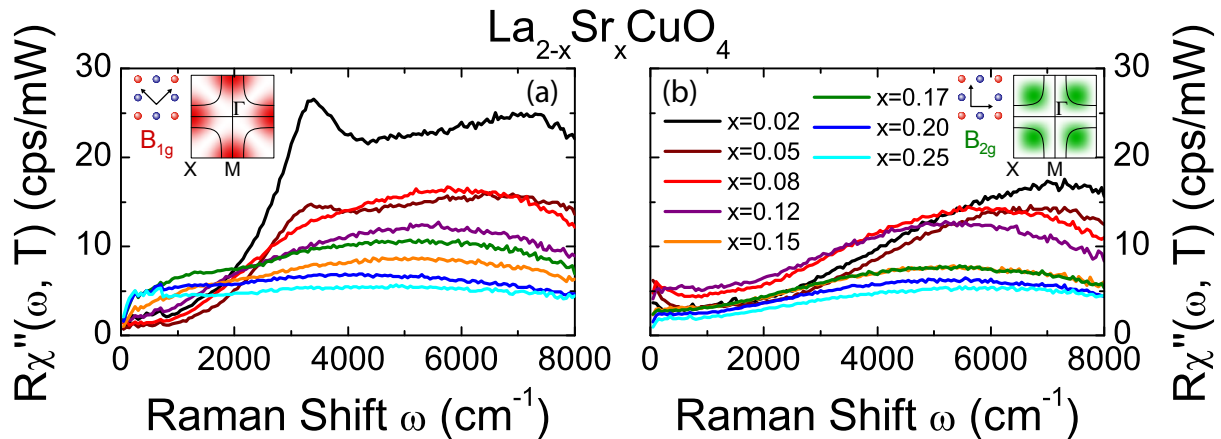


Abbildung 5.6: Raman-Spektren von LSCO bis zu einem Energieübertrag von 8000 cm^{-1} bei unterschiedlichen Dotierungen. Die Spektren sind bei einer Temperatur von 50 K aufgenommen. Die Streuintensität nimmt mit zunehmender Dotierung ab. (a) Die B_{1g} -Spektren zeigen einen Peak durch Magnonenstreuung, der ab $x > 0.2$ nicht mehr auflösen ist. (b) Die B_{2g} -Spektren zeigen keinen Peak durch Magnonenstreuung.

ung der Spektren in B_{1g} -Symmetrie. Da mit zunehmender Dotierung auch das breite Maximum in B_{1g} -Symmetrie verschwindet, werden die Spektren bei $x = 0.25$ über einen weiten Energiebereich nahezu konstant (Abbildung 5.5(d)).

Daneben kann im stark überdotierten Bereich eine andere interessante Beobachtung gemacht werden. Hier zeigt die Probe La-OD12 mit $x = 0.25$ noch Supraleitung, die Probe La-OD00 mit $x = 0.26$ dagegen nicht mehr. In den Raman-Spektren der beiden Proben, die in Abbildung 5.7 in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie gezeigt sind, ist eine deutliche Veränderung zu erkennen. Hier verliert das Spektrum der Probe La-OD00 zwar an Intensität, behält aber eine ähnliche Energieabhängigkeit wie das Spektrum der Probe La-OD12 (Abbildung 5.7(b)). Auch in B_{1g} -Symmetrie zeigen die beiden Spektren oberhalb von etwa 3000 cm^{-1} eine ähnliche Energieabhängigkeit (Abbildung 5.7(a)). Unterhalb von 3000 cm^{-1} entwickelt sich aber im Spektrum der Probe La-OD00 ein Drude-ähnlicher Peak, der durch Spinfluktuationen verursacht sein kann. Eine ähnliche Änderung der Eigenschaften der Proben, die Supraleitung zeigen, zu Proben, die keine Supraleitung mehr zeigen, wurde auch von Wakimoto *et al.* bei der Untersuchung mit Neutronenstreuung entdeckt [78].

Nun können wir uns den niederenergetischen Raman-Spektren zuwenden, die mit einer Auflösung von 9.5 cm^{-1} bis zu einem Energieübertrag von 1000 cm^{-1} gemessen wurden. Sie sind in den Abbildungen 5.8 und 5.9 gezeigt. Hier ist das Teilchen-Loch-Kontinuum in B_{1g} -Symmetrie bei allen Dotierungen von dem Phonon bei einer Energie von 240 cm^{-1}

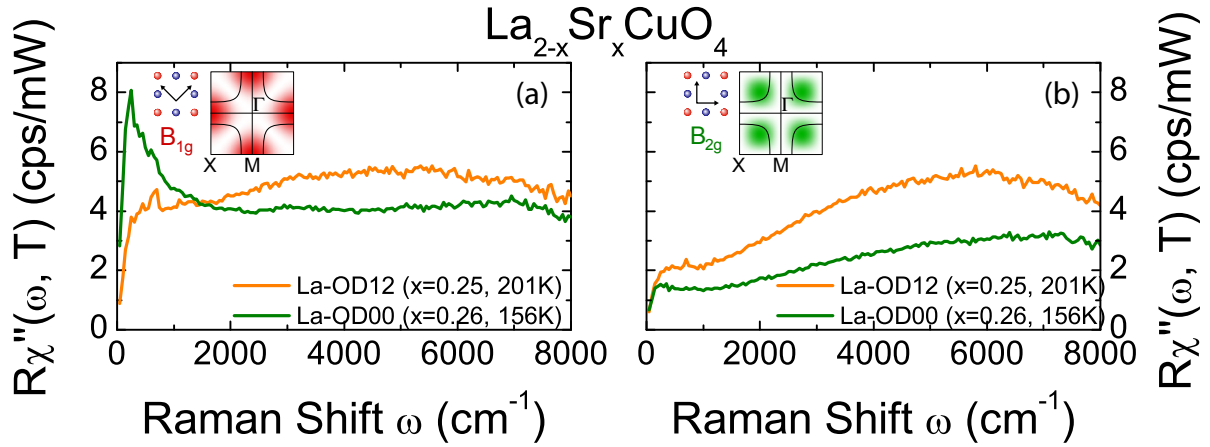


Abbildung 5.7: Hochenergetische Raman-Spektren der Proben La-OD12 und La-OD00 bis zu einem Energieübertrag von 8000 cm^{-1} . Bei geringen Energieüberträgen bildet sich im B_{1g} -Spektrum der Probe La-OD00 ($x = 0.26$) im Gegensatz zum Spektrum der Probe mit La-OD12 ($x = 0.25$) ein Drude-ähnlicher Peak aus.

und mehreren defektinduzierten Phononen überlagert. Das Phonon bei 240 cm^{-1} gewinnt mit abnehmender Temperatur an Oszillatorstärke, während die defektinduzierten Phononen dieser Entwicklung nicht folgen. Sie bleiben als Funktion der Temperatur weitgehend konstant. Das Teilchen-Loch-Kontinuum zeigt dagegen vor allem bei den überdotierten Proben eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Abbildung 5.9(a) bis (d)).

Da der Paarbrechungs-Peak bei geringer Energie erscheint, wird er in B_{1g} -Spektren stark von dem Phonon überlagert. Im Bereich der optimalen Dotierung ist er aber dennoch gut zu erkennen (Abbildung 5.8(e), 5.9(a) bis (c)). Daneben fällt bei den unterdotierten Proben mit $x = 0.08$ und $x = 0.12$ ein weiterer niederenergetischer Peak auf (Abbildung 5.8(c), (d)). Dieser Peak tritt durch Ladungsordnungsphänomene in Erscheinung, auf die wir in Abschnitt 5.4 näher eingehen werden. Durch diesen Peak wird der Abfall der Spektren nach Null für $\omega \rightarrow 0$ stark erhöht, der bei den unterdotierten (Abbildung 5.8(a), (b)) im Vergleich zu den überdotierten Proben (Abbildung 5.9(a) bis (d)) über einen großen Energiebereich geht.

In B_{2g} -Symmetrie erscheint der Peak durch die Ladungsordnung bei den Proben La-UD00 und La-UD05 mit $x = 0.02$ bzw. $x = 0.05$ (Abbildung 5.8(f), (g)). Außerdem ist in B_{2g} -Symmetrie der Paarbrechungs-Peak im Bereich der optimalen Dotierung besser zu sehen (Abbildung 5.8(h), (i), (j) und 5.9(e), (f)), weil er nicht von einem Phonon überlagert ist. Ansonsten sind die B_{2g} -Spektren nahezu strukturlos. Ab etwa 400 cm^{-1} ist das Teilchen-Loch-Kontinuum als Funktion der Energie fast konstant. Hier zeigt sich das schon erwähnten Plateau in den Spektren.

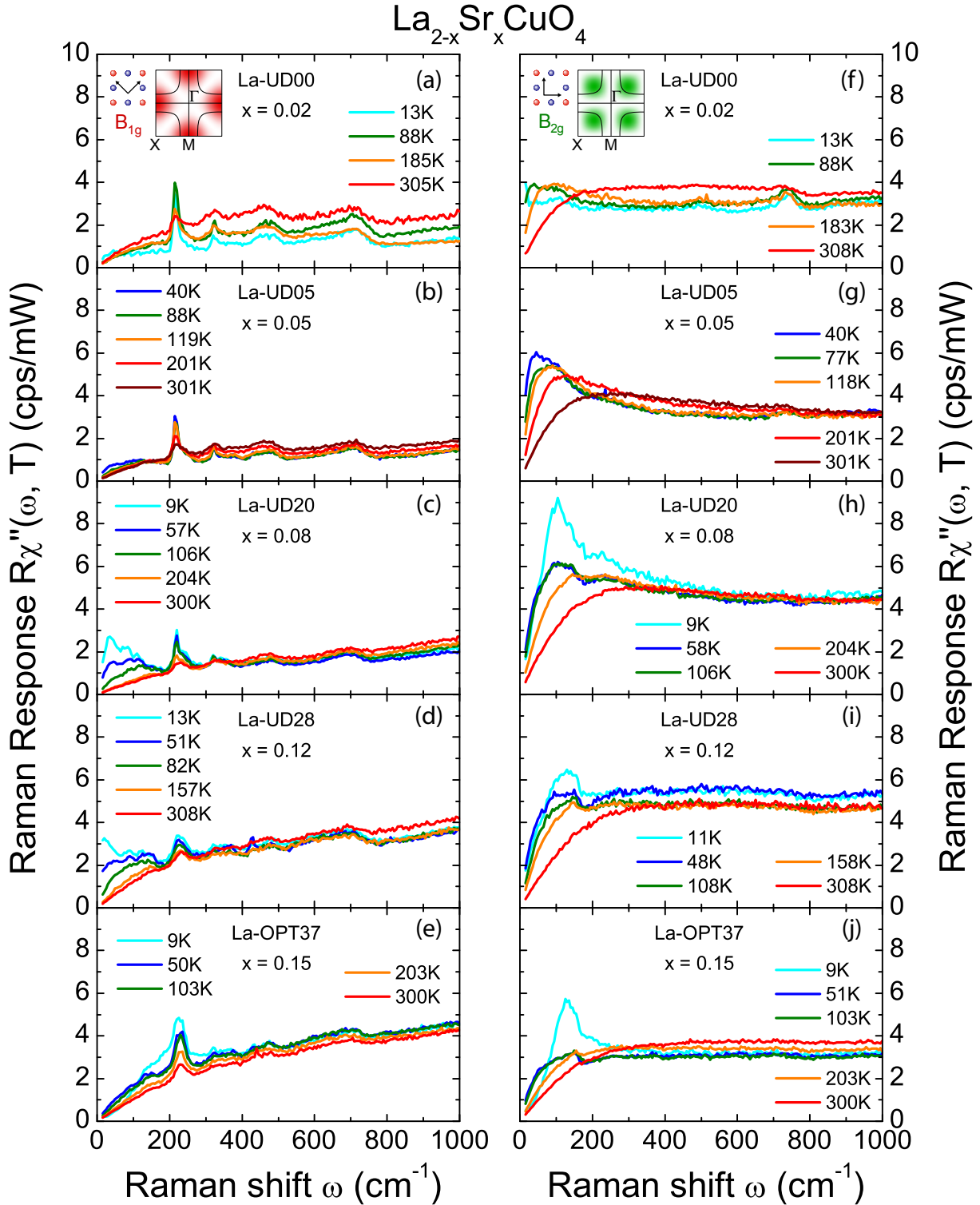


Abbildung 5.8: Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.02 \leq x \leq 0.15$. Der Energiebereich reicht von 15 bis 1000 cm^{-1} . Links sind die B_{1g} -Spektren, auf der rechten Seite die B_{2g} -Spektren gezeichnet. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf den Laser-Fokus. Die Resultate der Proben La-UD05 und La-UD20 sind im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessen. Um einen vollständigen Überblick zu geben, sind auch die Ergebnisse der Proben La-UD00 ([2]), La-UD28 ([76, 77]) und La-OPT15 ([68]) in die Abbildung mit aufgenommen.

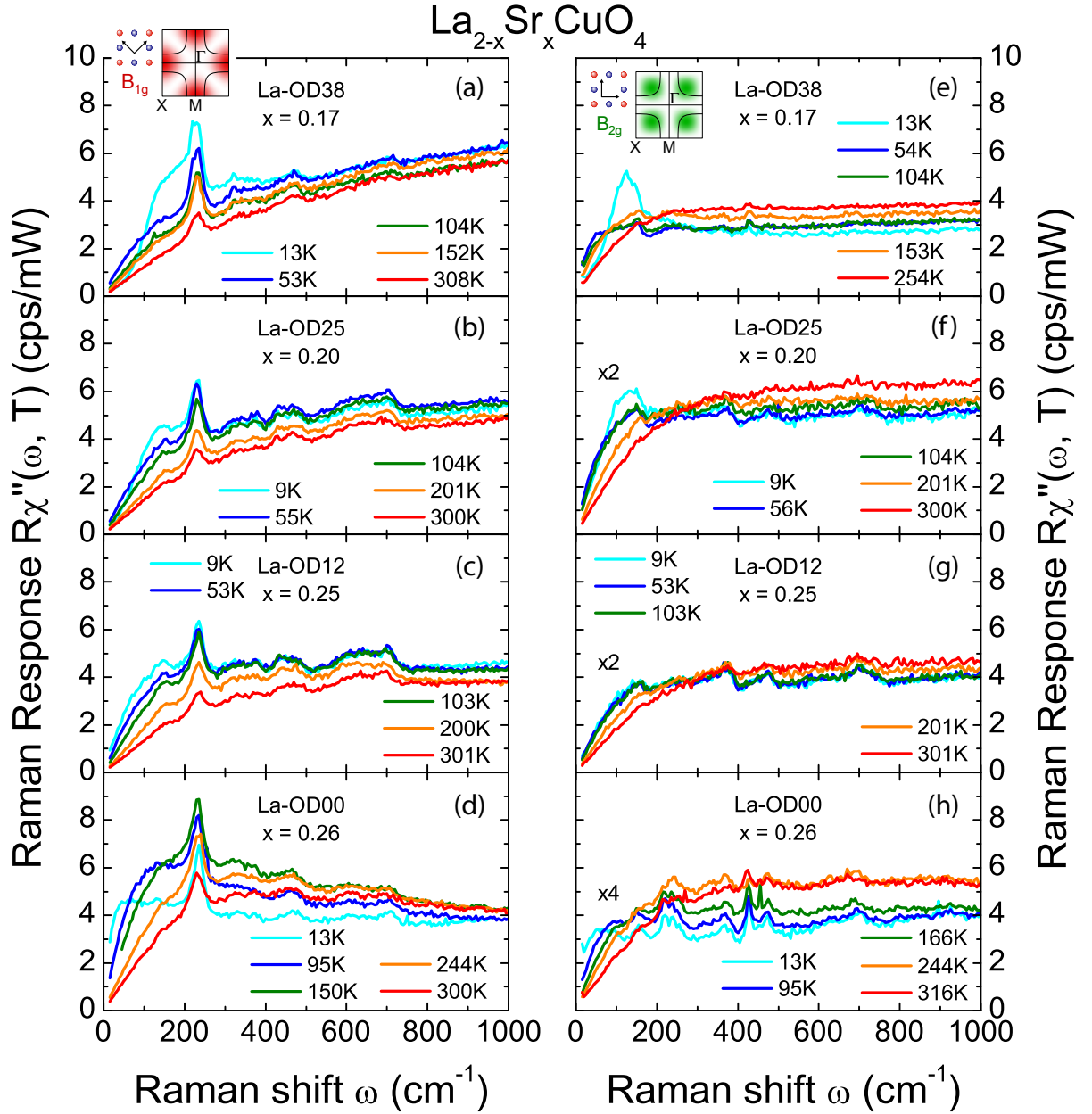


Abbildung 5.9: Raman-Spektren von LSCO im Dotierungsbereich von $0.17 \leq x \leq 0.26$. Der Energiebereich reicht von 15 bis 1000 cm^{-1} . Links sind die B_{1g} -Spektren, auf der rechten Seite die B_{2g} -Spektren gezeichnet. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf den Laser-Fokus. Die Resultate der Proben La-OD25 und La-OD12 sind im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessen. Um einen vollständigen Überblick zu geben, sind auch die Ergebnisse der Proben La-OD38 ([68]) und La-OD00 ([75]) in die Abbildung mit aufgenommen.

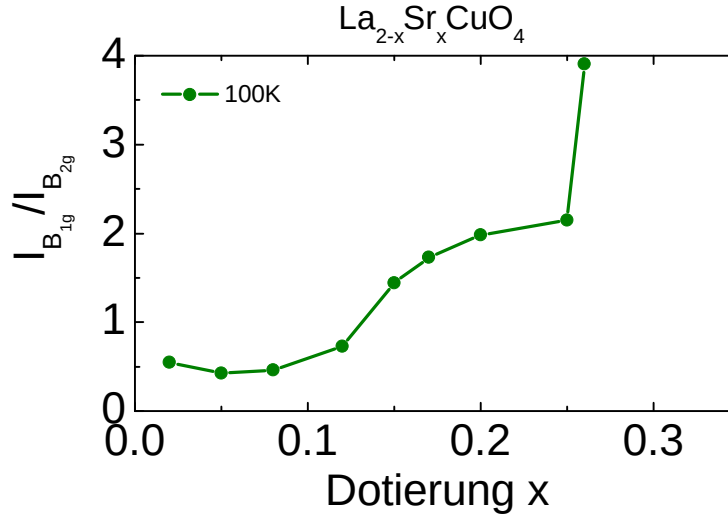


Abbildung 5.10: Entwicklung des Verhältnisses der durchschnittlichen Raman-Streuintensitäten bei 800 bis 1000 cm^{-1} mit der Dotierung in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie. Die Verhältnisse sind bei einer Temperatur von 100 K gezeigt.

Die Streuintensität der B_{2g} -Spektren im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} geht mit zunehmender Dotierung von etwa 4 auf 2 cps/mW zurück. In B_{1g} -Symmetrie dagegen nimmt die Intensität der Spektren in demselben Energiebereich von etwa 2 auf 4 cps/mW zu. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5.10 das Verhältnis der Intensitäten der Spektren in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie bei etwa 100 K gegen die Dotierung aufgetragen⁵. Als Grundlage für das Intensitätsverhältnis dienen die durchschnittlichen Intensitäten der Spektren im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} , weil das elektronische Kontinuum in diesem Bereich nicht mehr von anderen Anregungen überlagert ist. Das Intensitätsverhältnis $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$ fällt von etwa 2 bei den überdotierten Proben kontinuierlich auf etwa 0.5 bei den unterdotierten Proben ab und ist für eine Dotierung $x \geq 0.15$ größer eins, für eine Dotierung $x < 0.15$ kleiner eins. Nur bei der Probe La-OD00 bestimmen wir ein deutlich größeres Verhältnis der Intensitäten. Mit abnehmender Ladungsträgerzahl nimmt also die Intensität der B_{2g} -Spektren zu, die Intensität der B_{1g} -Spektren dagegen ab. Das ist eine überraschende Beobachtung, da die Intensität der Spektren in B_{1g} -Symmetrie im unterdotierten Bereich durch die Magnonenstreuung eher leicht erhöht sein sollte. Qualitativ ähnliche Dotierungsabhängigkeiten wurden von Katsufuji *et al.* [72] und Naeini *et al.* [73] an LSCO gefunden. Auch an YBCO und BSCCO ist dieses Intensitätsverhältnis bestimmt worden und hat ebenfalls ein ähnliches Ergebnis gebracht [64, 67, 79, 80].

⁵Bei der Probe La-UD00 wurden die Spektren bei einer Temperatur von 88 K für diesen Vergleich herangezogen (vgl. Abbildung 5.8(a), (f)).

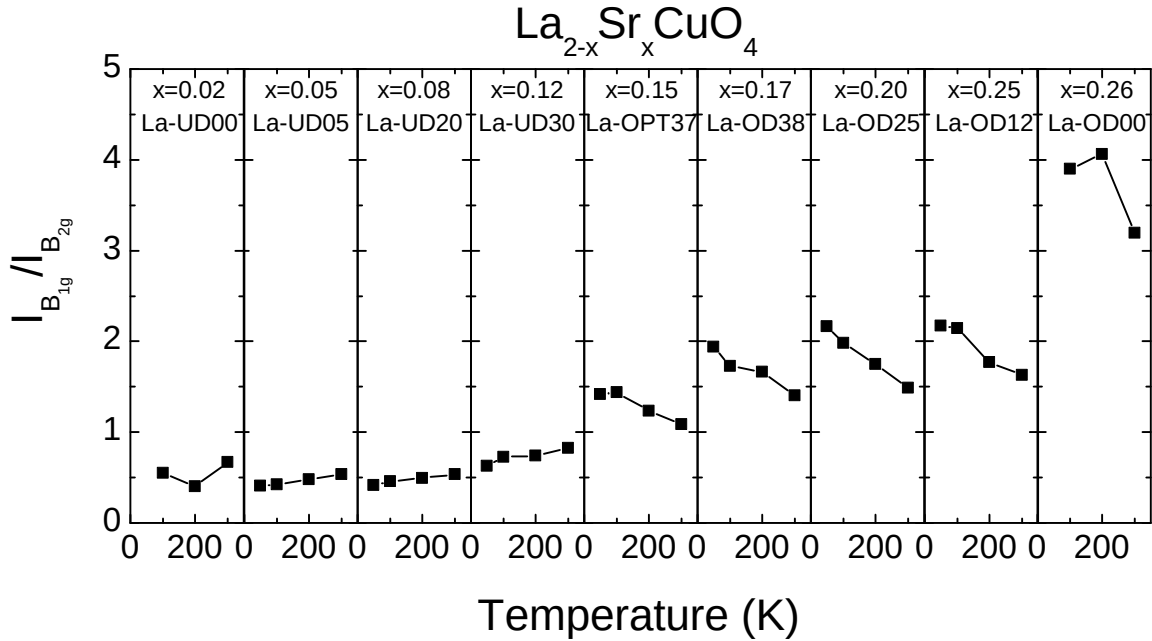


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Streuintensität bei 800 bis 1000 cm^{-1} bei unterschiedlichen Dotierungen. Die durchschnittlichen Streuintensitäten wurden in einem Energiebereich von 800 bis 1000 cm^{-1} bestimmt.

Diese Tatsache ist ein starker Hinweis darauf, dass es sich bei dem Verlust der Streuintensität in B_{1g} -Symmetrie und dem Anstieg der Streuintensität in B_{2g} -Symmetrie bei abnehmender Dotierung um eine intrinsische Eigenschaft aller Kuprate handelt [64]. Eine Erklärung im Rahmen eines Einbandmodells mit den Matrixelementen t und t' für Hüpfen zwischen nächsten bzw. übernächsten Nachbarn schlägt aber fehl wie bereits von Katsufuji *et al.* angemerkt. Hier sollte sich $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$ wie $(t/2t')^2$ ändern [62]. Tatsächlich sind t und t' nahezu dotierungsunabhängig [81].

Neben der mit der Dotierung zunehmenden Streuintensität in B_{1g} -Symmetrie und der abnehmenden Streuintensität in B_{2g} -Symmetrie zeigt sich in Abbildung 5.11 zusätzlich eine Änderung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$ mit zunehmender Dotierung. Auch hier ist die durchschnittliche Streuintensität der Spektren im Energiebereich von 800 bis 1000 cm^{-1} gezeigt. Bei den unterdotierten Proben ist das Verhältnis der Streuintensitäten nur schwach temperaturabhängig, $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$ steigt mit zunehmender Temperatur leicht an. Ab optimaler Dotierung dagegen fällt das Intensitätsverhältnis mit zunehmender Temperatur ab, wobei die Probe La-OD00 auch hiervon leicht abweicht. Ob diese Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Temperatur im überdotierten Bereich ebenfalls eine intrinsische Eigenschaft der Kuprate oder

eine spezielle Eigenschaft von LSCO ist, kann hier nicht beantwortet werden, weil diese Studie in einem so weiten Dotierungsbereich bisher an keinem anderen Kuprat durchgeführt wurde. Die Änderung des Intensitätsverhältnisses als Funktion der Temperatur fällt aber auf jeden Fall in den Dotierungsbereich, in dem ein im nächsten Abschnitt beschriebener unkonventioneller Metall-Isolator-Übergang (MIT) stattfindet.

5.3 Unkonventioneller MIT im Bereich

$$0.20 < x < 0.25$$

Nach dieser qualitativen Untersuchung wenden wir uns nun der quantitativen Analyse des niederenergetischen Teils der Spektren zu. Zu diesem Zweck bestimmen wir die energieabhängigen Relaxations- oder Streuraten, die umgekehrt proportional zu den Lebensdauern von Zweiteilchen-Anregungen sind (siehe Kapitel 3.5). Die Lebensdauer der Ladungsträger ist eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Materialien. Da die Lebensdauer der Quasiteilchen mit mehreren experimentellen Methoden bestimmt werden kann, wird ein direkter Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Methoden möglich. Bei der Analyse der Lebensdauern werden wir auf einen unkonventionellen Metall-Isolator-Übergang in LSCO stoßen.

5.3.1 Dynamische Raman-Relaxationsraten

Im Fall der Raman-Streuung können wir die dynamischen Streuraten $\Gamma(\omega, T)$ mit der Relaxationsfunktionsnäherung von Götze und Wölfle [60] bestimmen (vgl. Kapitel 3.5). Die Streuraten, die invers proportional zur Lebensdauer τ der Ladungsträger sind, können nur aus den Raman-Spektren im Normalzustand berechnet werden. Im Suprazustand sind normaler und anormaler Response überlagert, sodass es keinen einfachen Zusammenhang zwischen Spektrum und Streuraten mehr gibt. Eine der Analyse der Normalzustandsdaten ähnliche Methode gibt es bisher nicht.

Zur Bestimmung der Streuraten der Ladungsträger benötigen wir das elektronische Kontinuum, das mit der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Methode aus den Spektren im Normalzustand bestimmt wird. Die elektronischen Kontinua der Probe La-OPT37 in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie sind in Abbildung 5.12 stellvertretend für alle anderen Proben dargestellt. Bei allen Temperaturen findet man Spektren, die auf der Skala von Phono-

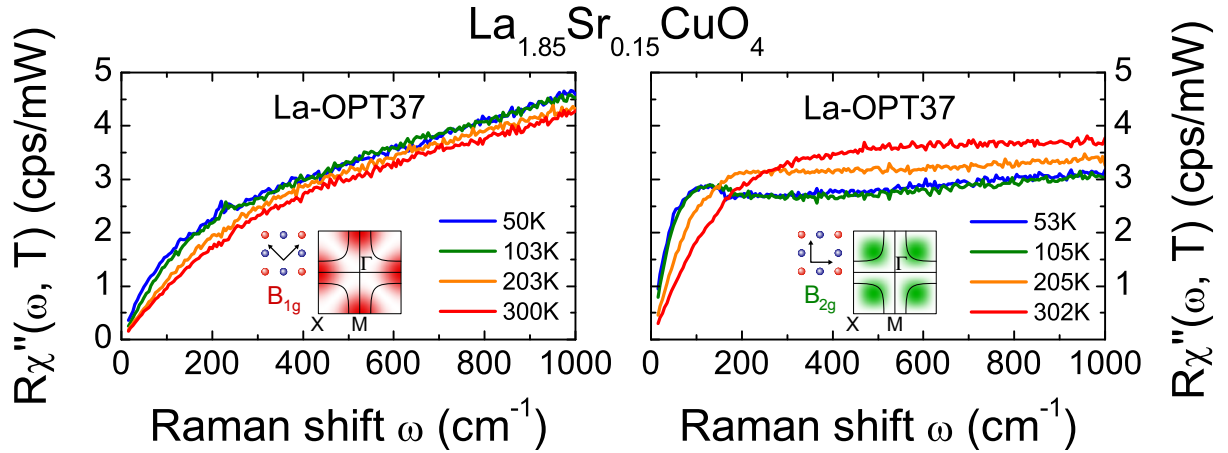


Abbildung 5.12: Elektronisches Kontinuum von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ nach Subtraktion der überlagerten Linien bei verschiedenen Temperaturen in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie. Die Spektren zeigen leichte Überreste der überlagerten Linien, bilden aber im Wesentlichen auf einer Skala von Phononenenergien und -breiten eine glatte Kurve.

nenenergien und -breiten glatt sind. Kleine Artefakte im elektronischen Kontinuum, wie kleine Reste des Phonons bei 240 cm^{-1} für $T \leq 100 \text{ K}$, sind aber bei der Subtraktion der Anregungen nicht zu vermeiden.

Für die Berechnung der Raman-Streuraten wurde jeweils nur der niederenergetische Teil der Spektren bis zu einem Energieübertrag von 1000 cm^{-1} verwendet. Die hochenergetischen Spektren bis 8000 cm^{-1} wurden wegen des nicht unwesentlichen A_{2g} -Beitrages und der Intensitätserhöhung durch die Zwei-Magnonen-Streuung nicht zur Bestimmung der Relaxationsraten verwendet, obwohl man dadurch Information über den spektralen Verlauf der Spektren bei größeren Energien verwirft. Die elektronischen Kontinua werden bis zu einer Abschneidefrequenz von 17000 cm^{-1} , also bis zu einer typischen Bandbreite der Kuprate von etwa 2 eV , konstant fortgesetzt, da der Anstieg in den hochenergetischen Spektren vermutlich nicht nur durch die Ladungsträger verursacht wird [61]. Unterhalb von 15 cm^{-1} wird der Raman-Response, wie durch die Antisymmetrie von $R\chi''(\omega, T)$ vorgegeben, nach Null extrapoliert. So können die dynamischen Raman-Streuraten $\Gamma(\omega, T)$ für die Ladungsträger bei verschiedenen Dotierungen bestimmt werden.

Abbildung 5.13 zeigt die aus den elektronischen Kontinua erhaltenen dynamischen Streuraten $\Gamma(\omega, T)$ in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie. Hier besitzen in beiden Symmetrien die Streuraten bei hohen Temperaturen größere Werte als bei tiefen Temperaturen. Die korrespondierende antisymmetrische Funktion ist die Massenrenormierung $1 + \lambda = m^*/m$ (vgl. Abschnitt 3.5), die mit Γ aus Kausalitätsgründen über eine Kramers-Kronig Relation (KK Relation) verbunden ist. Da für B_{2g} -Symmetrie $\partial\Gamma/\partial\omega \simeq 0$ ist (Abbildung

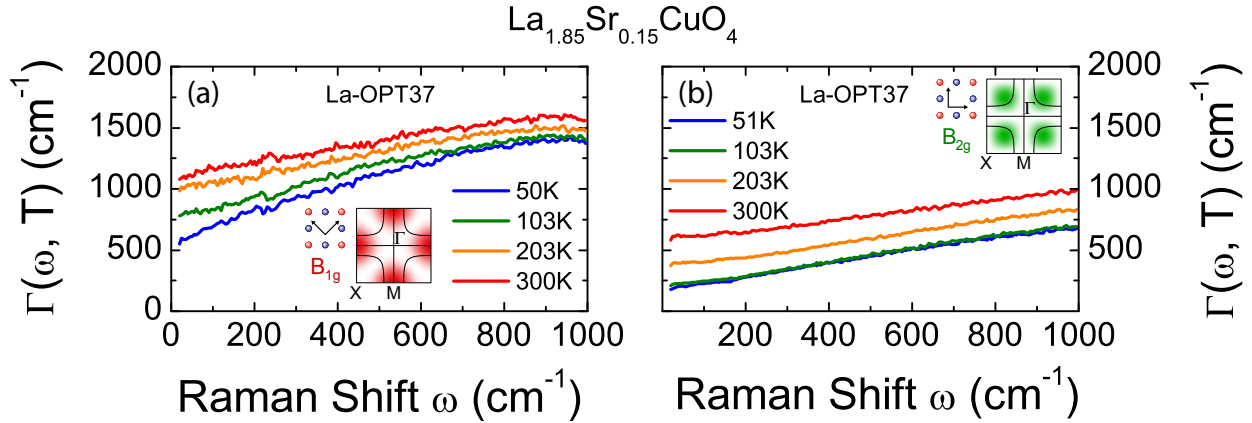


Abbildung 5.13: Dynamische Relaxationsraten von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ bis zu einem Energieübertrag von 1000 cm^{-1} in B_{1g} - (a) und B_{2g} -Symmetrie (b).

5.13(b)), konvergiert die KK Transformierte für alle ω , also auch für $\omega = 0$. Das gilt nicht für B_{1g} -Symmetrie, da in führender Ordnung hier offenbar $\Gamma \propto \Gamma_0 + \omega$ ist (Abbildung 5.13(a)). Falls das auch im Limes $\omega \rightarrow 0$ gilt, hat $1 + \lambda$ eine logarithmische Singularität bei $\omega = 0$. Tatsächlich zeigt sich in theoretischen Untersuchungen zur marginalen Fermi-Flüssigkeit, dass für die Massenrenormierung $1 + \lambda \propto \log(\max(\omega, T)/\omega_c)$ mit einem Wert von $\omega_c = 2 \text{ eV}$ gilt [82]. Hier divergiert die effektive Masse also im Limes $\omega, T \rightarrow 0$.

5.3.2 Dotierungsabhängigkeit statischer Raman-Relaxationsraten

Die weitere Analyse der Relaxationsraten beschränkt sich auf den statischen Limes $\omega \rightarrow 0$, weil die so bestimmten statischen Raman-Streuraten $\Gamma(\omega = 0, T) = \Gamma_0(T)$ mit den Ergebnissen aus Gleichstrom-Transportmessungen verglichen werden können. Dazu gewinnt man aus den statischen Raman-Streuraten zusätzliche gerade für korrelierte Systeme relevante Informationen, die über die Resultate von ARPES und Infrarot-Spektroskopie hinausgehen (siehe Kapitel 3).

Für die Bestimmung der statischen Relaxationsraten werden die in Abbildung 5.13 gezeigten dynamischen Relaxationsraten nach $\omega = 0$ extrapoliert. In Abbildung 5.14 sind die resultierenden statischen Relaxationsraten $\Gamma_0(T)$ von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ für alle untersuchten Dotierungen zusammen mit den Ergebnissen aus Transportmessungen gezeigt. Dabei sind einige der Transportmessungen an denselben Proben wie die Raman-Experimente durchgeführt worden, wodurch sich die Ergebnisse der beiden experimentel-

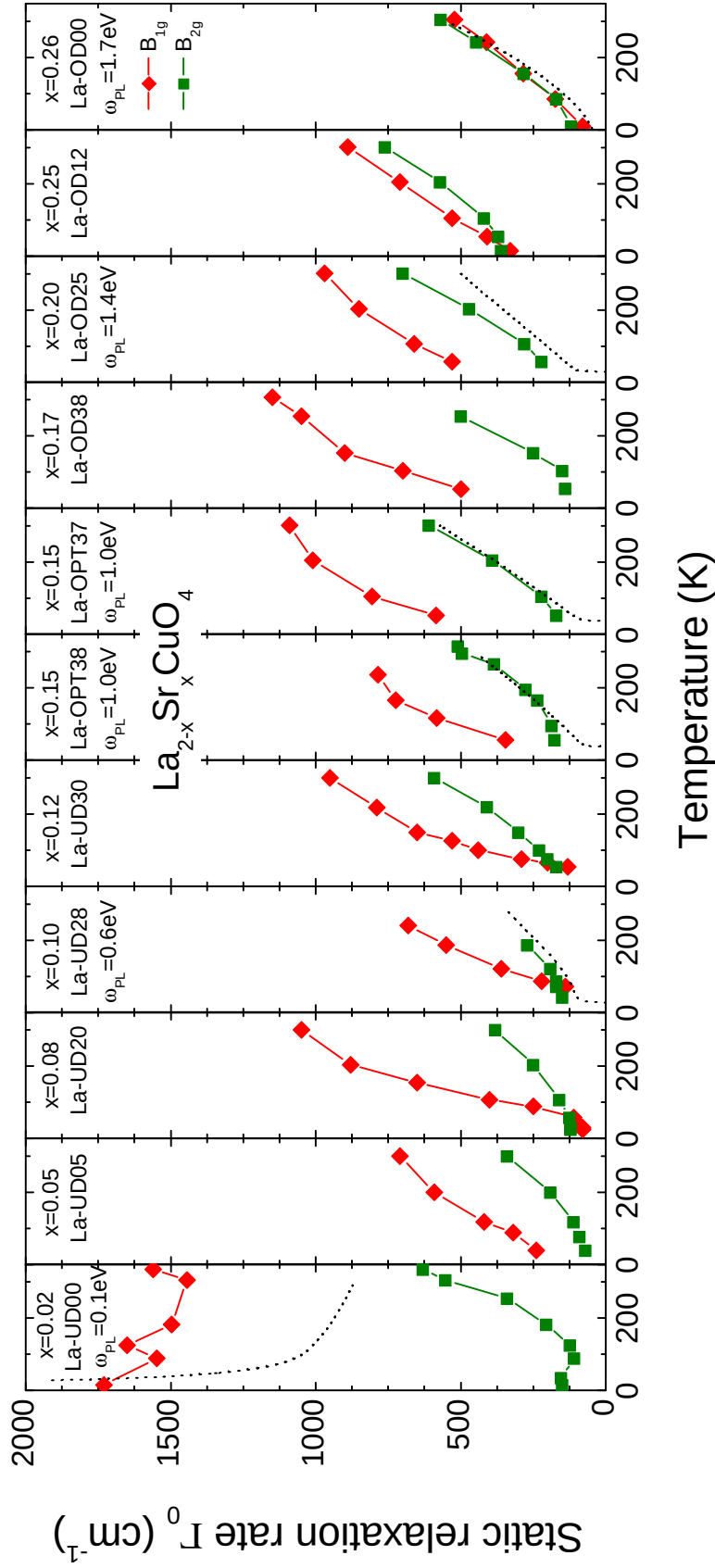


Abbildung 5.14: Statische Raman-Relaxationsraten und Transport-Streueraten von LSCO. Die Raman-Relaxationsraten in B_{1g} -Symmetrie sind durch rote Rauten, in B_{2g} -Symmetrie durch grüne Quadrate dargestellt. Die Verbindungslinien zwischen den Punkten dienen als Orientierung. Gepunktete Linien stellen Streueraten aus Transportmessungen dar, die mit Gleichung (5.1) aus den Widerstandswerten berechnet wurden. Die aus der Umrechnung erhaltenen Werte für ω_{pl} stimmen gut mit den Daten aus der Literatur überein [83, 84].

len Methoden hervorragend vergleichen lassen. Die Werte des spezifischen Widerstandes aus den Transportmessungen müssen aber für einen Vergleich mit den Relaxationsraten aus der Raman-Streuung zuerst in Einheiten von Wellenzahlen (cm^{-1}) umgerechnet werden, was mit der Formel [42]

$$\Gamma(T) = 1.08 \cdot \rho(T) \cdot \omega_{pl}^2 \quad (5.1)$$

gemacht werden kann. ρ bezeichnet hier den spezifischen Widerstand in Einheiten $\mu\Omega\text{cm}$ und ω_{pl} die Plasmafrequenz in Einheiten eV. Die aus der obigen Umrechnung resultierenden Plasmafrequenzen sind in der Abbildung angegeben und stimmen gut mit Literaturwerten überein [83, 84].

Wegen der Symmetrie-Auswahlregeln können die Streuraten in der Raman-Spektroskopie in zwei unterschiedlichen Bereichen der BZ untersucht werden. Die Streuraten aus den Transportmessungen sind dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den Raman-Relaxationsraten in B_{2g} -Symmetrie. Das ist mit der nahe der Fermi-Fläche mit ARPES bestimmten Bandstruktur [81] verständlich, da der Raman-Vertex in B_{2g} -Symmetrie eine ähnliche Impulsabhängigkeit wie der Strom-Vertex besitzt. Damit projizieren beide Vertices vornehmlich nodale Elektronen mit Impulsen nahe $(\pi/2, \pi/2)$ heraus [42, 85].

Bei sehr hoher Dotierung von $x = 0.26$ zeigen die Raman-Streuraten in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie isotropes, metallisches Verhalten. Außerdem stimmen sie sehr gut mit den Streuraten aus Transportmessungen überein. Das kann direkt aus der Bandstruktur verstanden werden. Bei abnehmender Dotierung ändern sich jedoch die Verläufe der Raman-Streuraten in den beiden Symmetrien. So sind zwar die Raman-Streuraten bei $x = 0.25$ in beiden Symmetrien noch weitgehend isotrop, jedoch bildet sich für $x \leq 0.20$ eine deutliche Anisotropie zwischen den Streuraten in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrien aus. Das kann mit einem unkonventionellen Metall-Isolator-Übergang (MIT) in Verbindung gebracht werden, der von Venturini *et al.* an BSCCO gefunden wurde [86]. Dort konnte festgestellt werden, dass ab einer Dotierung $x < 0.2$ die Streuraten in B_{1g} -Symmetrie unabhängig von der Temperatur sind und wesentlich größere Werte als in B_{2g} -Symmetrie annehmen, die weiterhin gut mit den Streuraten aus Transportmessungen übereinstimmen.

Bei den hier gezeigten Raman-Streuraten an LSCO beobachten wir, dass die Raman-Streuraten in B_{2g} -Symmetrie nahezu unabhängig vom Dotierungsgrad sind und ebenfalls, mit Ausnahme der Probe La-UD00, sehr gut mit den Streuraten aus den Transportmessungen übereinstimmen.

In B_{1g} -Symmetrie zeigen die Raman-Streuraten bei hohen Temperaturen deutlich höhe-

re Werte als in B_{2g} -Symmetrie, fallen jedoch zu tiefen Temperaturen hin stark ab. Um die Ursache dieses von früheren Ergebnissen abweichenden Phänomens zu finden, betrachten wir direkt die an LSCO gemessenen Raman-Spektren. Hier entwickelt sich bei niedrigem Dotierungsgrad und geringen Energien ein neuer Peak (Abbildung 5.8(c), (d), (f), (g)). Mit abnehmender Temperatur gewinnt er an Intensität, wodurch die Anfangssteigung der Spektren deutlich erhöht und die Werte für die Raman-Streuratens massiv beeinflusst werden. Dieser Peak ist in den Spektren von BSCCO nicht zu sehen [86], sondern die Anfangssteigungen der Spektren sind dort temperaturunabhängig, wodurch sich die temperaturunabhängigen B_{1g} -Streuratens von BSCCO erklären. Da dieser Peak in den LSCO-Spektren bei einer Dotierung von $x > 0.05$ in B_{1g} -Symmetrie zu finden ist, während er bei einer Dotierung von $x \leq 0.05$ in B_{2g} -Symmetrie erscheint (Abbildung 5.8(c), (d), (f), (g)), kann aus dem Vergleich mit Neutronenstreuung [35] geschlossen werden, dass der Ursprung dieses Peaks nicht durch eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Probe zustande kommt, sondern durch eine Überstruktur in den Spektren [2]. Dieser zusätzliche Peak ist also kein Effekt der Teilchen-Loch-Anregungen. Die Temperaturabhängigkeit der Peaks wurde von Caprara *et al.* durch Fluktuationen erklärt [8] (Kapitel 5.4).

Der Peak in den Spektren kommt also durch die Überlagerung von zwei verschiedenen Anregungen zustande, dem Teilchen-Loch-Kontinuum und einer stark temperaturabhängigen Anregung. Da sie nicht unabhängig voneinander sind, können sie auch nicht voneinander getrennt werden. Daher liefern die Raman-Streuratens in B_{1g} -Symmetrie keine physikalisch relevante Größe, da sie direkt aus den Spektren berechnet wurden. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit des zusätzlichen Peaks werden die Raman-Streuratens in B_{1g} -Symmetrie temperaturabhängig.

Die Probe La-UD05 mit $x = 0.05$, die noch Spuren von Supraleitung zeigt, stimmt damit ebenfalls überein (Abbildung 5.8(g)). Aus der Neutronenstreuung ist nämlich bekannt, dass sich der zusätzliche Peak bei diesem Dotierungsgrad in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrien zeigen sollte [28]. Der Peak in B_{1g} -Symmetrie ist im Spektrum der Probe zwar wesentlich schwächer als bei der Probe mit $x = 0.08$ (Abbildung 5.8(c)), jedoch ist er ebenso wie in B_{2g} -Symmetrie durch die Temperaturabhängigkeit der Spektren zu erkennen und nimmt Einfluss auf die Raman-Streuratens. In dieses Bild passt auch die Probe La-UD00, die keine Supraleitung mehr zeigt und auch keine Anzeichen eines Peaks in B_{1g} -Symmetrie. Dort ist der zusätzliche Peak ausschließlich in B_{2g} -Symmetrie zu finden (Abbildung 5.8(f)). Durch den Peak, der sich mit abnehmender Temperatur verstärkt, fallen die Raman-Streuratens zu tiefen Temperaturen hin ab. Da der Peak eine Auswirkung auf die

Raman-Streurat, nicht aber auf die Transport-Streurat hat, stimmen für die Probe Raman- und Transport-Streurat nicht überein. In B_{1g} -Symmetrie, wo dem Spektrum der Probe kein weiterer Peak mehr überlagert ist, zeigt sich in den Raman-Streurat die von BSCCO erwartete Temperaturunabhängigkeit. Eine weitere Analyse dieser Anregung bei geringer Energie werden wir im Abschnitt 5.4 betrachten.

Bei der Betrachtung der Raman-Relaxationsraten bei hohen Temperaturen findet man also eine deutliche Anisotropie zwischen den beiden Symmetrien B_{1g} und B_{2g} . Da es mit der Raman-Streuung, anders als bei Transportmessungen, möglich ist, unterschiedliche Bereiche in der BZ unabhängig voneinander zu untersuchen, können so erste Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten der Substanzen bei abnehmender Dotierung untersucht werden. Nach Venturini *et al.* [86] kann diese Beobachtung als ein unkonventioneller MIT erklärt werden, bei dem die Transporteigenschaften der Elektronen nur auf Teilen der Fermi-Fläche kritisch werden. Die Ableitung der Raman-Streurat nach der Temperatur ändert bei einer kritischen Dotierung nahe etwa $x = 0.16$ das Vorzeichen. Dieser unkonventionelle MIT ist allerdings in der Substanz LSCO von einer anderen Anregungen überlagert und deshalb in der Raman-Streuung schwerer zu erkennen als in BSCCO. Dennoch können wir in LSCO bei hohen Temperaturen einen unkonventionellen MIT finden, der sich in anisotropen Raman-Streurat äußert. Bei tiefen Temperaturen gewinnen die Ladungsordnungsphänome an Einfluss, denen wir uns im folgenden Abschnitt widmen.

5.4 Spin- und Ladungsordnung

In den Raman-Spektren der unterdotierten bis optimal dotierten Proben beobachtet man bei geringen Energieüberträgen neue Anregungen (Abbildung 5.8((c), (d), (f), (g))), die auf dynamische Streifen zurückgeführt werden können (vgl. Kapitel 2.5) [2]. Der niederenergetische Peak ist dem Teilchen-Loch-Kontinuum überlagert. Außerdem gewinnt er bei abnehmender Temperatur an Intensität und verschiebt sich zu geringeren Energien. Dieser Peak zeigt sich in den Spektren der Proben mit Dotierungsgrad $x \leq 0.05$ in B_{2g} -Symmetrie, in den Spektren der Proben des Dotierungsgrads $x \geq 0.05$ in B_{1g} -Symmetrie. Die Symmetrieänderung ist mit der Rotation der magnetischen Überstruktur kompatibel, die zuerst von Fujita *et al.* beobachtet wurde [87].

Um die auf Ladungsträgerordnung zurückzuführenden, niederenergetischen Anregungen in den Spektren zu verdeutlichen, sind die Spektren der beiden hier untersuchten Proben

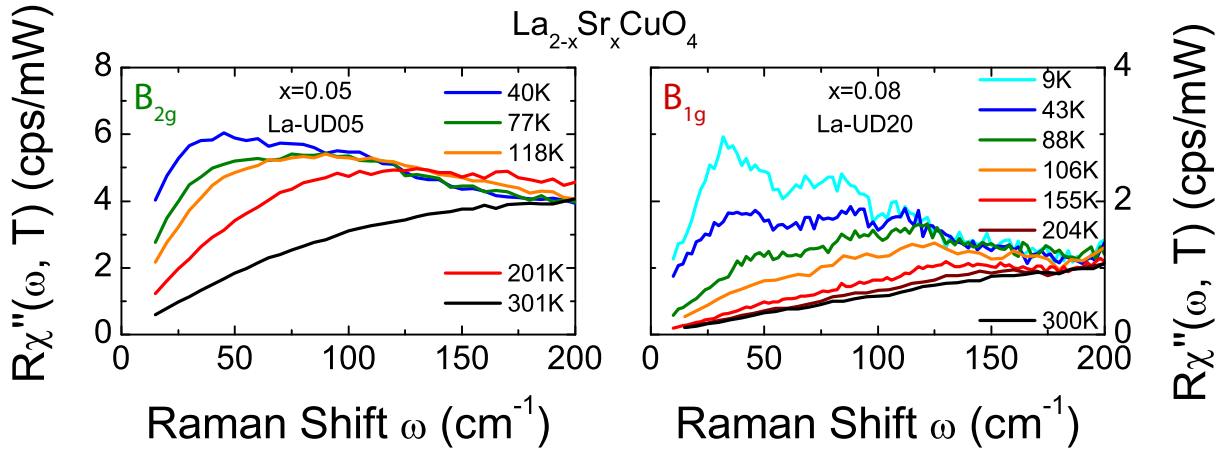


Abbildung 5.15: Raman-Spektrum von $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$ (La-UD05) und $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (La-UD20) bei verschiedenen Temperaturen. Bei abnehmender Temperatur verschiebt sich der mit den Streifen identifizierte Peak zu niedrigeren Energieüberträgen. Das Spektrum von La-UD05 ist in B_{2g} -, das Spektrum der Probe La-UD20 in B_{1g} -Symmetrie gezeigt. Die Daten der Probe La-UD20 sind zum Teil mit höherer Auflösung als die Daten der Probe La-UD05 gemessen.

La-UD05 ($x = 0.05$) und La-UD20 ($x = 0.08$) in Abbildung 5.15 im niederenergetischen Bereich bis 200 cm^{-1} dargestellt. In den Spektren dieser Proben wird der wesentliche Beitrag des streifeninduzierten Peaks wie erwartet in B_{2g} - bzw. B_{1g} -Symmetrie beobachtet. Die Spektren der Probe La-UD20 wurden mit einer Auflösung des Spektrometers von 9.5 cm^{-1} (106 K, 204 K, 300 K) bzw. 5.2 cm^{-1} (9 K, 43 K, 88 K, 155 K) gemessen, während die Spektren der Probe La-UD05 mit einer Auflösung von 9.5 cm^{-1} gemessen wurden.

Der in den Spektren beobachtete niederenergetische Peak gewinnt mit abnehmender Temperatur an Intensität und verschiebt sich zu niedrigeren Wellenzahlen, was ein Hinweis darauf ist, dass sich bei tiefen Temperaturen ein neuer Streukanal öffnet. Da es in der Raman-Spektroskopie, anders als bei der Infrarot-Spektroskopie, keine Summenregel gibt, addiert sich die zusätzliche Intensität des neuen Streukanals direkt auf das Teilchen-Loch-Kontinuum. Wegen dieser Tatsache kann die Untersuchung der Ladungsträgerordnung an diesem Punkt nur mit weiteren Annahmen fortgeführt werden. Dazu betrachten wir zunächst die Transportmessungen an der Probe La-UD00. Dort zeigt sich, dass der Widerstand, der mit dem Teilchen-Loch-Kontinuum der Raman-Spektren in B_{2g} -Symmetrie über $\chi'' = \omega\sigma'$ in Zusammenhang steht und der nicht durch die Ladungsordnungsphänomene beeinflusst ist, nicht stark von der Temperatur abhängt und erst bei sehr tiefen Temperaturen divergiert. Aus den Messungen von Venturini *et al.* ist

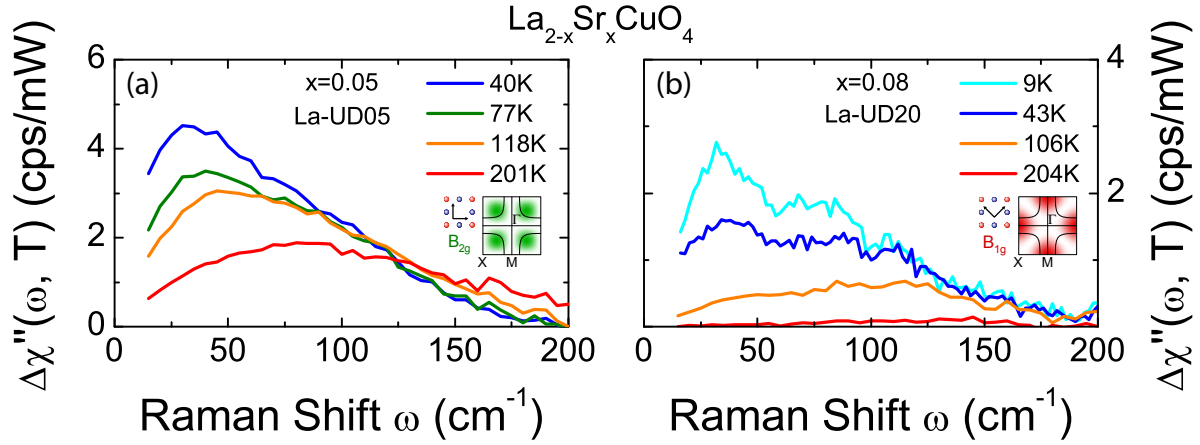


Abbildung 5.16: Fluktuierende Ladungsträgerordnung der Proben $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$ (a) und $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (b). Man erhält im Spektrum einen Peak mit einer charakteristischen Energie $\Omega_c(x, T)$. Hier wird angenommen, dass das Spektrum bei 300 K ausschließlich den temperaturunabhängigen Response der CuO_2 -Ebene zeigt und somit von den Spektren bei tieferen Temperaturen subtrahiert werden kann. Für $x = 0.05$ wird der zusätzliche Response in B_{2g} -, für $x = 0.08$ in B_{1g} -Symmetrie beobachtet.

bekannt, dass die Raman-Streuratens und damit die Teilchen-Loch-Kontinua von BSCCO in B_{1g} -Symmetrie unabhängig von der Temperatur sind. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Intensität des Teilchen-Loch-Kontinuums von LSCO in nullter Näherung ebenfalls unabhängig von der Temperatur ist und bei 300 K bestimmt werden kann. Diese Annahmen sind zwar sicher nicht ganz richtig, weil die Fluktuationen und das Teilchen-Loch-Kontinuum nicht unabhängig voneinander sind, jedoch erleichtern sie die weitere Analyse der Ladungsträgerordnung.

Der Beitrag des Teilchen-Loch-Kontinuums kann also durch Subtraktion des 300 K-Spektrums von den bei niedrigerer Temperatur gemessenen Spektren abgezogen werden, um die niederenergetischen Peaks zu isolieren. Bei Probe La-UD05 erhält man auf diese Weise ein Spektrum mit einem gut zu erkennenden, Drude-ähnlichen Peak (Abbildung 5.16(a)). Bei Probe La-UD20 dagegen zeigen sich bei tiefen Temperaturen mehrere Anregungen (Abbildung 5.16(b)). Durch einen Vergleich der Spektren beider Proben erkennt man aber, dass bei tiefen Temperaturen der Peak mit einer Energie von etwa 30 cm^{-1} das Spektrum der Probe La-UD05 dominiert. Deshalb nehmen wir an, dass bei Probe La-UD20 ebenfalls der Peak, der sich bei tiefen Temperaturen bei einer Energie von etwa 30 cm^{-1} ausbildet, dem Response durch die Ladungsträgerordnung zuzuordnen ist. Der Ursprung der anderen Anregungen kann nicht identifiziert werden. Sie sind vermutlich durch Phononen hervorgerufen und können von dem Spektrum auf eine ähnliche Weise

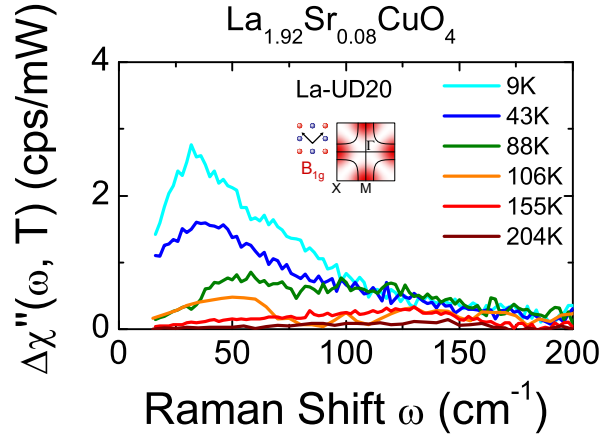


Abbildung 5.17: Fluktuierende Ladungsträgerordnung der Probe La-UD20 nach Subtraktion der phononischen Anregungen.

wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben abgezogen werden. Durch die Subtraktion der phononischen Peaks ist der Drude-ähnliche Peak im Spektrum der Probe La-UD20 besser zu erkennen (Abbildung 5.17).

In den Spektren der Proben zeigt sich nach der Subtraktion des 300 K-Spektrums eine ausgeprägte Intensitätserhöhung, die sich mit abnehmender Temperatur verstärkt und zu niedrigeren Energien verschiebt (Abbildung 5.16(a) und 5.17). So kann die Peak-Position $\Omega_c(x, T)$ bei den beiden Proben La-UD05 und La-UD20 gut abgeschätzt werden. Um die Temperaturabhängigkeit von $\Omega_c(x, T)$ zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.18(a) die Peak-Positionen $\Omega_c(x, T)$ für beide Proben zusammen mit den Peak-Positionen der Proben La-UD00, La-UD30 (aus [2]) und La-UD28 ([76]) gegen die Temperatur aufgetragen. Dort erkennt man, dass $\Omega_c(x, T)$ für alle Proben unterhalb einer bestimmten Temperatur bei einer Energie von etwa 30 cm^{-1} sättigt. Diese Entwicklung ist auch bei den Proben La-UD00, La-UD28 und La-UD30 zu sehen. Oberhalb einer dotierungsabhängigen charakteristischen Temperatur $T^*(x)$ skaliert die Peak-Position ungefähr linear mit der Temperatur. Da die Peak-Positionen aller Proben eine ähnliche Temperaturentwicklung zeigen, können sie mit einem dotierungsabhängigen Faktor aufeinander abgebildet werden. Dazu werden die Peak-Positionen der Proben La-UD05, La-UD20, La-UD28 und La-UD30 durch Multiplikation mit den Faktoren $f(0.05) = 1.2$, $f(0.08) = 1.55$, $f(0.10) = 2.2$ und $f(0.12) = 2.5$ auf die Kurve der Probe La-UD00 gelegt. Das ist in Abbildung 5.18(b) gezeigt⁶. Unabhängig vom Dotierungsgrad zeigen die Peak-Positionen

⁶Daran erkennt man auch, dass die Kurven über den Temperaturverlauf eine ähnliche Form besitzen und damit die Subtraktion des Responses der CuO_2 -Ebene keinen starken Einfluss auf die Ergebnisse hatte.

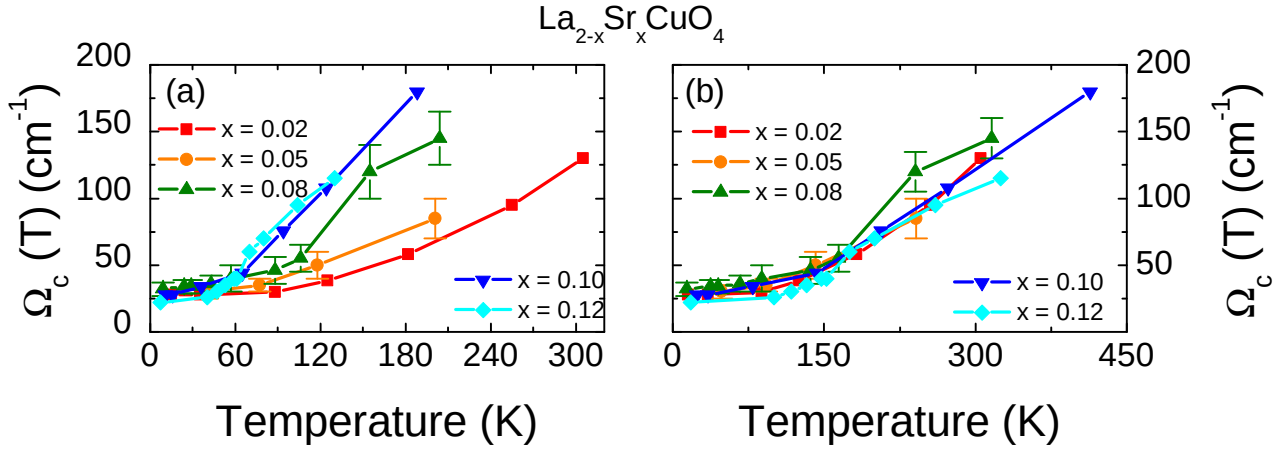


Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Energie $\Omega_c(x, T)$. (a) zeigt die aus den Spektren ermittelten Peak-Energien der einzelnen Proben, (b) stellt die ähnliche Temperaturentwicklung der Peak-Positionen aller untersuchten Proben dar. Die Peak-Positionen sind mit einem konstanten, dotierungsabhängigen Faktor $f(x)$ auf die Daten der Probe La-UD00 multipliziert.



Abbildung 5.19: Diagramm für die Fluktuationsbeiträge zum Raman-Vertex (aus [8]). Die Punkte markieren die Raman-Vertices. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den fermionischen Quasiteilchen-Propagator, die gestrichelten Linien den Propagator der kollektiven Moden.

bei hohen Temperaturen ungefähr eine lineare Steigung. Unterhalb der charakteristischen Temperatur $T^*(x)$ dagegen schwächt sich die Steigung ab und die Peak-Position erreicht einen Sättigungswert.

Diese Beobachtungen, eine Sättigung der Energie der Peak-Position unterhalb einer charakteristischen Temperatur, ein lineares Verhalten oberhalb der charakteristischen Temperatur und die Existenz eines Skalenverhaltens, wird in der Nähe eines QCP erwartet. Deshalb ist es interessant, diese kritischen Größen aus dem Blickwinkel der Quantenkritikalität zu betrachten. Eine entsprechende theoretische Untersuchung wurde von Caprara *et al.* für die Ladungsträgerordnung für die Raman-Streuung durchgeführt [8]. In Abbildung 5.19 ist das Feynman-Diagramm des zugrunde liegenden Prozesses gezeigt, aus dessen Berechnung sich die Beobachtung theoretisch herleiten lässt. Hier markieren die Punkte die Raman-Vertices, die durchgezogenen Linien repräsentieren den fermionischen Quasiteilchen-Propagator und die gestrichelten Linien den Propagator der Fluk-

tuationen. In der Nähe eines QCP ist $\Omega_c(x, T)$ proportional zur Masse $M(x, T)$ des Fluktuations-Propagators [8, 88]. Bei ausreichend hohen Temperaturen, wo Quanten- und thermische Fluktuationen dominieren, hängt $M(x, T)$ und damit auch $\Omega_c(x, T)$ linear von der Temperatur ab,

$$\Omega_c(x, T) \propto M(x, T) = \alpha(x) [T - T^*(x)]. \quad (5.2)$$

Wenn man sich aber durch Absenken der Temperatur in den zumindest teilweise geordneten Bereich begibt, gilt Gleichung (5.2) nicht mehr und unterhalb von $T^*(x)$ kann die Masse $M(x, T)$ und damit auch die Peak-Position $\Omega_c(x, T)$ einen Sättigungswert erreichen [43].

Der bei hohen Temperaturen lineare Teil von $\Omega_c(x, T)$ kann dazu benutzt werden, $T^*(x)$ abzuschätzen. Dabei nimmt $T^*(x)$ mit zunehmender Dotierung ab, weil die Ausdehnung der geordneten Phase abnimmt und damit die Temperatur geringer wird, bei der wir in den geordneten Zustand gelangen. Da aber aus den Daten nicht klar abzuschätzen ist, an welcher Stelle dieser Übergang stattfindet, können wir für die weitere Analyse Abbildung 5.18(b) heranziehen [89]. Dort ist gezeigt, dass die Daten und damit auch $T^*(x)$ durch Multiplikation mit einem konstanten, dotierungsabhängigen Faktor $f(x)$ aufeinander abgebildet werden können, womit $T^*(x) \cdot f(x) = \text{const.}$ gilt. So ist also $1/f(x)$ proportional zu $T^*(x)$ und wir können den Skalierungsfaktor $1/f(x)$, der die relative Temperatur $1/f(x) = T^*(x)/T^*(0.02)$ angibt, gegen die Dotierung auftragen (Abbildung 5.20). Durch eine lineare Extrapolation der Messpunkte nach $T^*(x) = 0$ gelangen wir so zu einem QCP bei einem Dotierungsgrad von $x_c = 0.18 \pm 0.01$ im leicht überdotierten Bereich des Phasendiagramms, bei dem die geordnete Phase schon bei $T = 0$ K durch Quantenfluktuationen zerstört wird. Dieser QCP besitzt dabei denselben Dotierungsgrad, den Tassini *et al.* bei einer ähnlichen Analyse der Streifen mit den zwei Proben La-UD00 und La-UD28 gefunden haben ($x_c = 0.18 \pm 0.02$) [2].

Diese Ergebnisse zeigen eine lineare Dotierungsabhängigkeit der Temperatur $T^*(x)$ über den untersuchten Dotierungsbereich, die die lineare Dotierungsabhängigkeit von $T^*(x)$ der früheren Arbeit von Tassini *et al.* bestätigt. Dabei zeigt sich, dass die neue Anregung unabhängig von dem Streukanal, in der der Fluktuations-Peak beobachtet wird, zu sein scheint. Die Dotierung $x_c = 0.18$ stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit den in vielen anderen Messungen bestimmten QCP überein (vgl. Kapitel 2.7). Darüber hinaus liegt er in der Nähe, wenn auch knapp unterhalb der Dotierung von $x_{\text{MIT}} = 0.21 \pm 0.01$, bei der der MIT in den B_{1g} -Streueraten gefunden wurde [86] (Abschnitt 5.3). Ander-

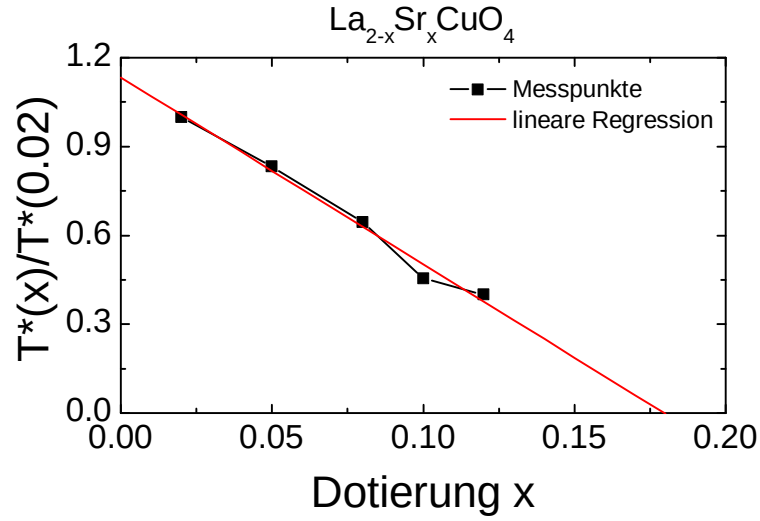


Abbildung 5.20: Skalierungsfaktor $1/f(x) = T^*(x)/T^*(0.02)$ als Funktion der Dotierung in LSCO. Aus der linearen Ausgleichsgerade durch die Datenpunkte schließen wir auf einen QCP bei einer Dotierung von $x = 0.18 \pm 0.01$.

gassen et al. erklären diesen Unterschied durch die fluktuationsbedingte Verschiebung eines in Molekularfeldnäherung berechneten Übergangs von $x = 0.21$ nach $x \simeq 0.19$ [88]. Offensichtlich gibt es einen engen Zusammenhang zwischen den QCP und den Ladungsfluktuationen, die hier im Raman-Experiment klar zu Tage tritt.

Kapitel 6

NCCO – Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel präsentieren wir die an elektrondotiertem $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ gemessenen Raman-Spektren und zeigen Unterschiede zu den Spektren lochdotierter Kuprate sowohl im Normal- als auch im Suprazustand auf.

6.1 Motivation

Auch das elektrondotierte $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ eignet sich hervorragend dazu, Korrelationseffekte in den Kupraten zu untersuchen, weil bei NCCO die Elektronen bei der Dotierung der isolierenden, halbgefüllten Muttersubstanz Zustände oberhalb der Korrelationslücke besetzen. Im Gegensatz dazu werden bei den lochdotierten Substanzen Zustände unterhalb der Korrelationslücke besetzt [90]. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei den elektrondotierten Kupraten neben den Elektronen auch Löcher als Ladungsträger auftreten [91, 92]. Deshalb ist es von Interesse, die Unterschiede in den Spektren elektron- und lochdotierter Substanzen herauszuarbeiten. Bei den im Folgenden gezeigten Spektren werden wir einige schon bekannte Unterschiede bestätigen, aber auch auf einige bisher noch nicht beobachtete Änderungen hinweisen.

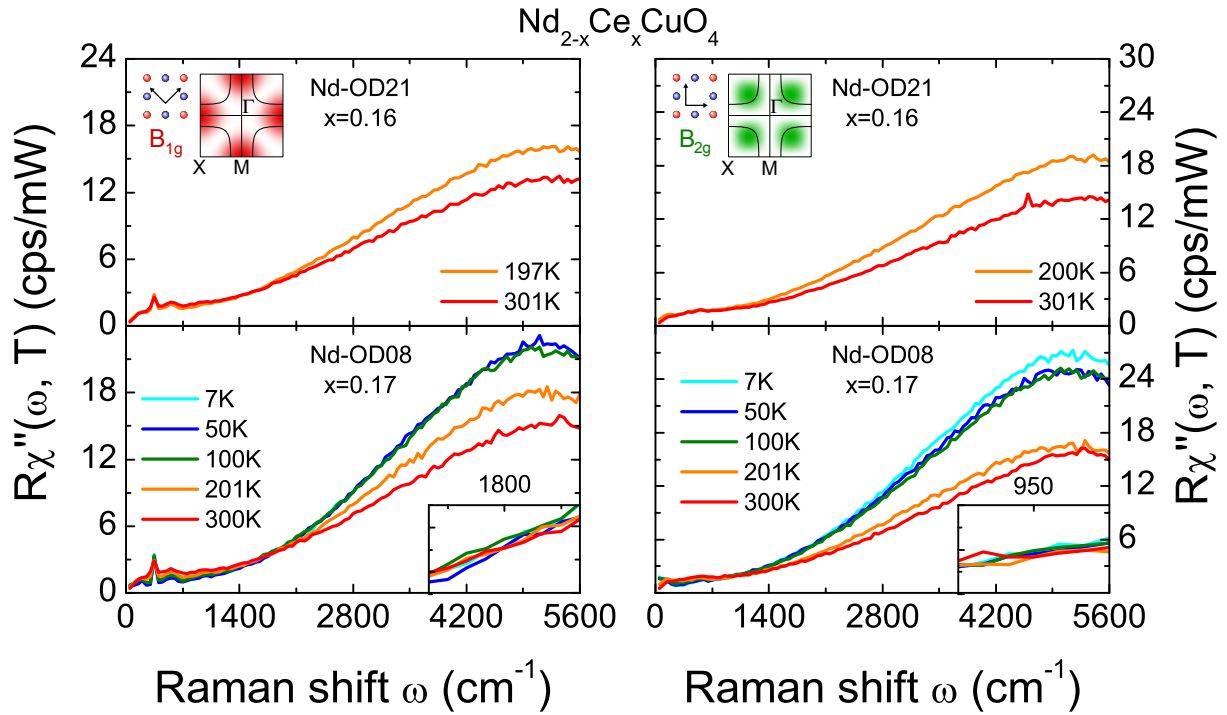


Abbildung 6.1: Raman-Spektren von NCCO bis zu einem Energieübertrag von 5600 cm^{-1} . Auf der linken Seite befinden sich die Spektren der Proben Nd-OD21 ($x = 0.16$) und Nd-OD08 ($x = 0.17$) in B_{1g} -, auf der rechten Seite in B_{2g} -Symmetrie. In den beiden Unterfiguren sind die isosbestischen Punkte der Probe Nd-OD08 vergrößert dargestellt.

6.2 Das Raman-Spektrum von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ bei großen Energieüberträgen

Um einen Überblick über das Raman-Spektrum von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) zu bekommen, sind in Abbildung 6.1 die hochenergetischen Spektren bis zu einem Energieübertrag von 5600 cm^{-1} gezeigt. Sie sind mit einer Schrittweite von 50 cm^{-1} und einer Auflösung von 30 cm^{-1} an den Proben Nd-OD21 und Nd-OD08 mit $x = 0.16$ bzw. $x = 0.17$ gemessen. Die Proben wurden wegen der besseren Auflösung von etwa 12 cm^{-1} pro mm Spaltbreite mit einer Emissionswellenlänge des Lasers von 514.5 nm (19438 cm^{-1}) anstelle einer Emissionswellenlänge von 457.9 nm (21880 cm^{-1}) angeregt. Wegen der mechanischen Begrenzung des Spektrometers bei 725 nm [1] (13800 cm^{-1}) können die Spektren daher lediglich bis zu einem maximalen Energieübertrag von 5600 cm^{-1} gemessen werden. Die Probe Nd-OD21 wurde im hochenergetischen Bereich nur wenig untersucht, weil wegen der geringen Größe von etwa $1.1 \times 0.5 \text{ mm}^2$ die Befürchtung bestand, dass

auch Bereiche neben der Probe beleuchtet werden. Da der Kleber GE Varnish im Bereich hoher Energieüberträge Fluoreszenzen zeigt, kann ein Einfluss auf das Meßsignal nicht ausgeschlossen werden. Die Spektren der Probe Nd-OD21 folgen aber dem generellen Trend der Probe Nd-OD08.

Im Vergleich zu den LSCO-Spektren fällt sofort auf, dass die NCCO-Spektren bei Energieüberträgen oberhalb von 1500 cm^{-1} trotz des Fehlens eines spektral aufgelösten zwei-Magnonen-Maximums eine sehr hohe Intensität zeigen, die auf unphysikalisch kleine freie Weglängen der Ladungsträger schließen ließe. Deshalb muss angenommen werden, dass diese Intensitätserhöhung nicht alleine von den Ladungsträgern verursacht wird. Außerdem besitzen die Spektren eine starke Temperaturabhängigkeit, die sich bei einem Energieübertrag von 5600 cm^{-1} und tiefen Temperaturen in einer um etwa 65% höheren Intensität als bei hohen Temperaturen äußert. Bei geringen Frequenzen dagegen kehrt sich die Temperaturabhängigkeit der Spektren um und die Spektren tiefer Temperaturen besitzen eine um bis zu 40% geringere Intensität als die Spektren hoher Temperaturen (vgl. auch Abbildung 6.2). Interessanterweise ändert sich der spektrale Verlauf als Funktion der Temperatur, so dass die Spektren bei einem bestimmten Energieübertrag temperaturunabhängig sind. In B_{1g} -Symmetrie liegt dieser sogenannte isosbestische Punkt bei einer Energie von etwa 1800 cm^{-1} und in B_{2g} -Symmetrie im Bereich von 500 bis 1000 cm^{-1} . Zur Verdeutlichung sind die Umgebungen der isosbestischen Punkte in Abbildung 6.1 vergrößert herausgezeichnet. Die Punkte temperaturunabhängiger Intensität sind in den Spektren unterhalb von 1000 cm^{-1} besonders in B_{2g} -Symmetrie deutlich zu sehen. Die Raman-Spektren teilen sich also in zwei Bereiche auf, zwischen denen der isosbestische Punkt liegt: im niederenergetischen Bereich nimmt der Raman-Response mit abnehmender Temperatur ab; im hochenergetischen Bereich dagegen nimmt der Response mit abnehmender Temperatur zu.

Diese Verschiebung des spektralen Gewichts von kleinen zu großen Energien bei tiefen Temperaturen ist in einer theoretischen Arbeit berechnet worden [93]. In dieser Arbeit wurde mit einem Falicov-Kimball-Modell [94] ein entsprechendes Szenario für die Raman-Spektroskopie in der Nähe eines QCP berechnet. Ein isosbestischer Punkt hat in dieser Rechnung zwei Bereiche unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit in B_{1g} -Symmetrie voneinander getrennt. Da dieses Modell immer eine isotrope Energielücke produziert hat, konnten die speziellen Symmetrieeigenschaften der Raman-Streuung aber nicht berechnet werden. Der Ursprung des isosbestischen Punkts ist darin unklar, kann aber aus der Shastry-Shraiman-Relation [95] verstanden werden. Da die optische Leitfähigkeit einer Summenregel gehorcht, hat eine Erniedrigung der Intensität bei ge-

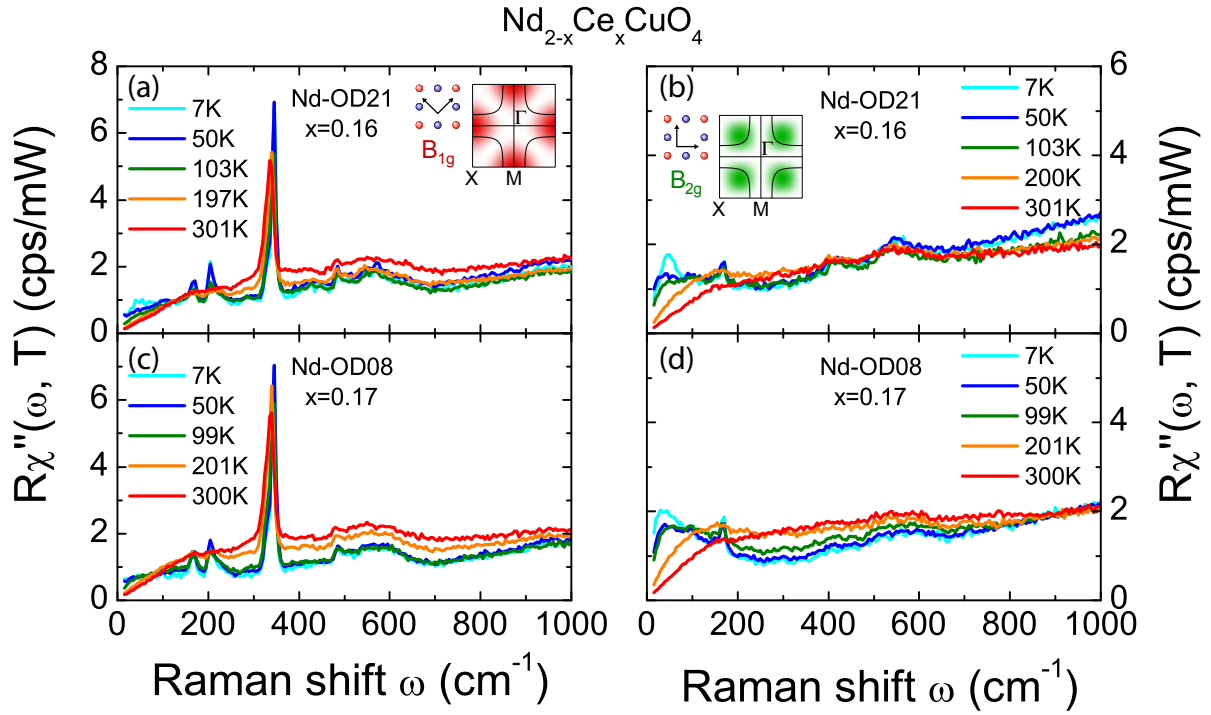


Abbildung 6.2: Raman-Spektren von NCCO bis zu einem Energieübertrag von 1000 cm^{-1} . Auf der linken Seite befinden sich die Spektren der Proben Nd-OD21 ($x = 0.16$) und Nd-OD08 ($x = 0.17$) in B_{1g} -, auf der rechten Seite in B_{2g} -Symmetrie. Der isosbestische Punkt (siehe Text) in B_{2g} -Symmetrie liegt für $x = 0.16$ und $x = 0.17$ bei 500 bis 1000 cm^{-1} .

ringen Energieüberträgen eine Erhöhung der Intensität bei hohen Energieüberträgen zur Folge.

6.3 Das Raman-Spektrum von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ bei geringen Energieüberträgen

Abbildung 6.2 zeigt die Spektren bei geringem Energieübertrag bis 1000 cm^{-1} . Sie sind mit einer Auflösung des Spektrometers von 7.5 cm^{-1} aufgenommen und zeigen neben Phononen weitere niederenergetische Strukturen. Bei etwa 340 cm^{-1} entwickelt sich ein Peak durch ein Phonon, welcher aber mit abnehmender Temperatur an Intensität gewinnt. Außerdem verschiebt sich der Peak zu höheren Wellenzahlen und wird schmaler, was bei den lochdotierten Kupraten zumindest nicht in dieser Ausprägung beobachtet werden konnte. Daneben gibt es Peaks durch Kristallfeldanregungen (CF-Anregungen)

in den Spektren. Die CF-Anregungen sind wegen der f-Elektronen des Neodym-Atoms eine spezielle Eigenschaft von NCCO. Sie sind bei Raumtemperatur fast nicht zu erkennen, sondern werden erst mit abnehmender Temperatur sichtbar. Den CF-Anregungen sind in B_{1g} -Symmetrie die beiden deutlichen Peaks bei etwa 200 cm^{-1} und ein schwach ausgeprägter Peak bei 100 cm^{-1} zuzuordnen. In B_{2g} -Symmetrie sind CF-Anregungen bei Frequenzen von 100 cm^{-1} und 170 cm^{-1} zu sehen [37]. Neben diesen Anregungen kann man noch weitere interessante Details in den Spektren beobachten.

6.3.1 Resonanzeffekte

Resonanzeffekte treten in der Raman-Streuung genau dann auf, wenn die Energie der anregenden Photonen in derselben Größenordnung wie die Energielücke zwischen zwei Bändern liegt und somit Interbandübergänge möglich sind. Sie zeigen sich in den Spektren durch eine Abhängigkeit der Streuintensität von der Anregungswellenlänge. Für die Studie von resonanter Raman-Streuung wurden Untersuchungen der Streuintensität als Funktion der Anregungswellenlänge vorgenommen. Bei diesen Untersuchungen haben sich bei den elektrondotierten Kupraten, im Gegensatz zu den lochdotierten Kupraten, starke Resonanzeffekte gezeigt. So sind nach Blumberg *et al.* weder die B_{1g} -Spektren im Normal- und Suprazustand noch die B_{2g} -Spektren im Normalzustand sensitiv auf die Anregungswellenlänge. Dagegen hat sich eine wesentliche Erhöhung des spektralen Gewichts im Suprazustand in B_{2g} -Symmetrie bei von 2.6 eV nach 1.9 eV abnehmender Photonenenergie ergeben [38].

Für die Untersuchung von Resonanzeffekten wurde die Probe Nd-OD21 bei tiefen Temperaturen bei zwei unterschiedlichen Laseremissionswellenlängen von 476.5 nm und 514.5 nm angeregt. Die Spektren sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Bei abnehmender Energie der Anregungswellenlänge verdoppeln sich die Streuintensitäten in B_{2g} -Symmetrie sowohl im Normal- als auch im Suprazustand fast und die Intensität der CF-Anregungen nimmt ab. Außerdem ändert sich im Normalzustand der spektrale Verlauf des elektronischen Kontinuums. Die Streuintensität fällt bei einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm bis etwa 200 cm^{-1} ab, während sie in diesem Energiebereich bei einer Anregungswellenlänge von 476.5 nm konstant ist. Auch im Suprazustand ändert sich die Form des Paarbrechungs-Peaks. Während die Position des Paarbrechungs-Peaks nahezu konstant bleibt, ist der Peak bei einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm schmaler. Hier ist auch die charakteristische Unterdrückung der Streuintensität deutlich zu beobachten, während sie bei einer Anregungswellenlänge von 476.5 nm nicht zu sehen ist.

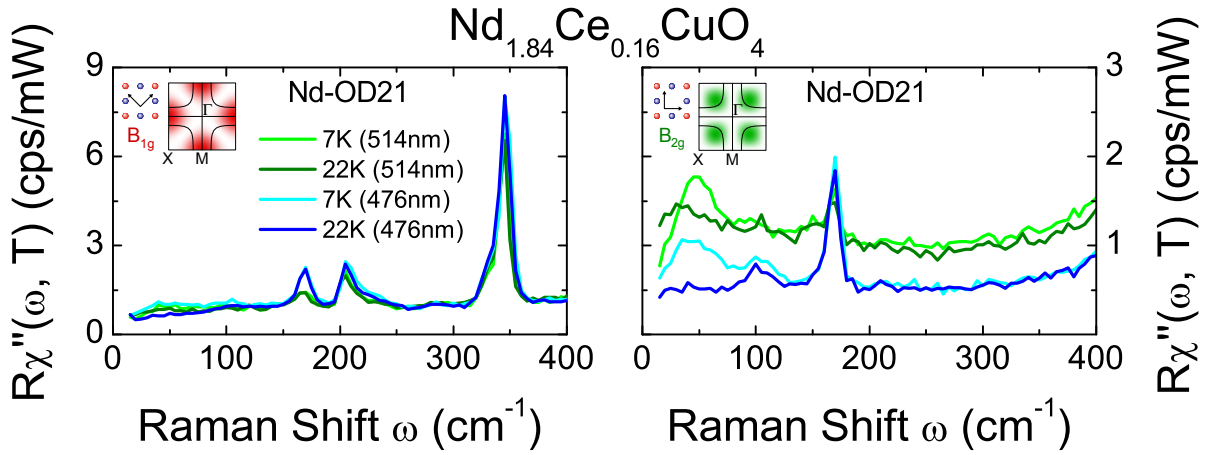


Abbildung 6.3: Intensitätsvergleich der Raman-Spektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge. Das B_{1g} -Spektrum ist nahezu unabhängig von der Anregungswellenlänge, das B_{2g} -Spektrum zeigt bei den untersuchten Anregungswellenlängen deutliche Unterschiede in der Streuintensität.

In Symmetrie B_{1g} sind die Unterschiede im elektronischen Kontinuum der Spektren von vernachlässigbarer Größe. Hier nehmen nur die Intensitäten der CF-Anregungen bei abnehmender Anregungsenergie der Photonen ab. Damit muss jede Erklärung der Resonanzeffekte an den elektrondotierten Substanzen die Symmetrieabhängigkeit mit einschließen.

6.3.2 Suprazustand

Im Suprazustand kann neben den Resonanzeffekten eine weitere interessante Beobachtung gemacht werden. In den Spektren der Abbildung 6.2(b) und (d) entsteht bei geringen Energieüberträgen von etwa 50 cm^{-1} mit abnehmender Temperatur ein weiterer, schwacher Peak. Der Ursprung dieses niederenergetischen Peaks im Spektrum der Probe Nd-OD08 ist nicht klar. Er ist vermutlich nicht durch den Suprazustand induziert, weil für diese Interpretation die charakteristische Unterdrückung der Intensität bei geringerer Energie fehlt. Ein durch Ladungsträgerordnung wie in Kapitel 5.4 bei LSCO verursachter Peak ist ebenfalls unwahrscheinlich, weil der Peak nicht temperaturabhängig ist. Außerdem wird angenommen, dass sich bei den elektrondotierten Kupraten keine Anordnung der Ladungsträger in Streifen ausbildet [96].

Der Peak im Spektrum der Probe Nd-OD21 bei 7 K kann dagegen eindeutig mit dem Paarbrechungs-Peak im Suprazustand identifiziert werden, auch wenn er im Vergleich

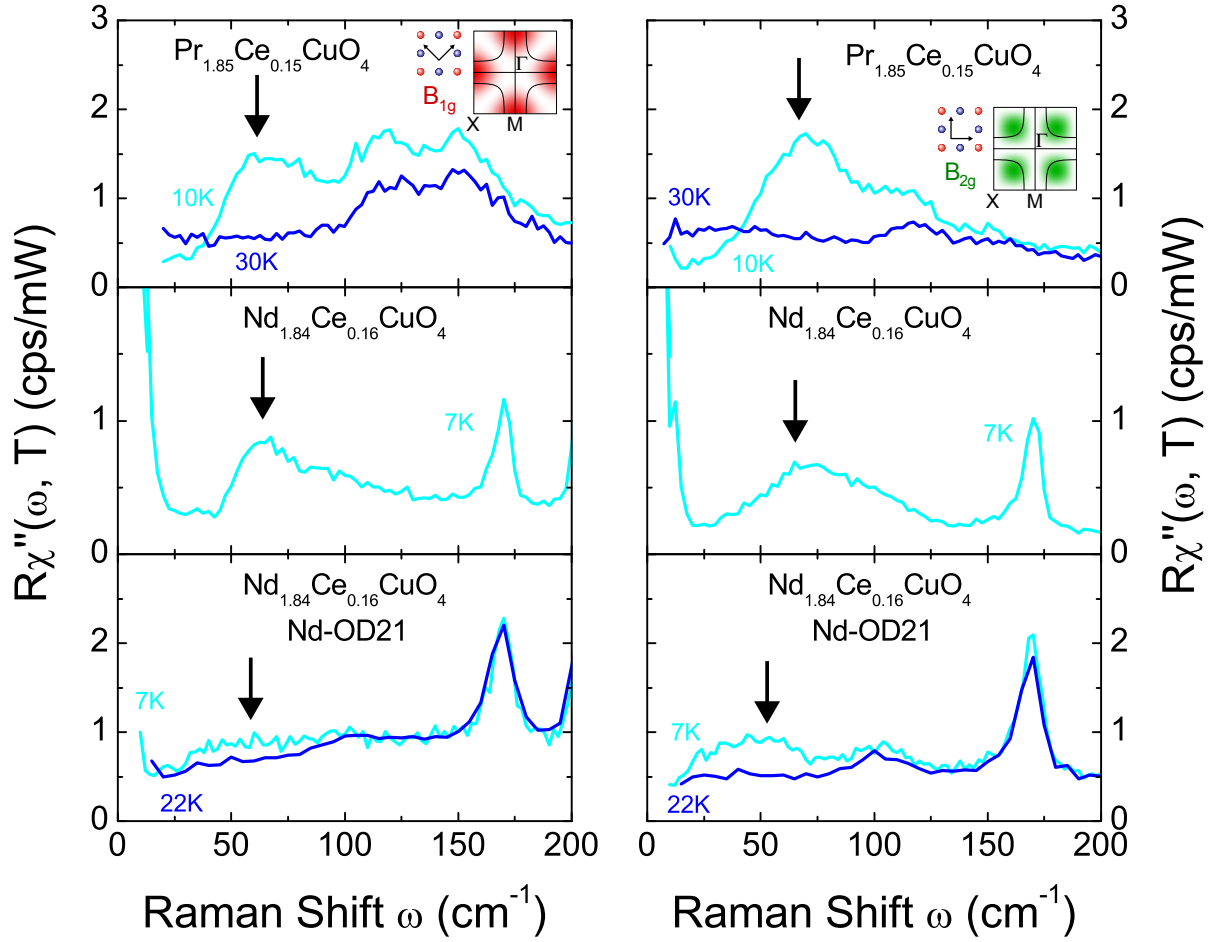


Abbildung 6.4: Raman-Spektren von $\text{Nd}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$ im Suprazustand. Gezeigt sind die Spektren unterhalb (7 K) und oberhalb (50 K) der Sprungtemperatur von $T_c = 21$ K. Die Unterdrückung der Streuintensität bei geringen Energieüberträgen ist vor allem im B_{2g} -Spektrum gut zu sehen.

zu den lochdotierten Kupraten bei sehr geringen Energieüberträgen zu finden ist. Diese Beobachtung wird aber bei allen elektrondotierten Substanzen gemacht. Dafür sind in Abbildung 6.4 die Spektren der Probe Nd-OD21 ($\text{Nd}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$) mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 20.5$ K zusammen mit den Spektren von zwei weiteren Proben gezeigt. Die Daten der Probe $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ mit $T_c = 26$ K sind bisher unveröffentlicht [68], während die Daten der Probe $\text{Nd}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$ mit $T_c = 19.5$ K aus Referenz [37] entnommen sind. Der Paarbrechungs-Peak, der in den Spektren der Proben mit einem Pfeil markiert ist, liegt bei sehr geringen Energieüberträgen und verschiebt sich bei den gezeigten Dotierungsgraden nur geringfügig. Das Verhältnis von Energie des Paarbrechungs-Peaks zur Energie der Sprungtemperatur $\delta = \omega_{\text{Peak}}/k_B T_c$ liegt im Bereich

$3.2 \leq \delta \leq 4.9$ und ist vergleichbar mit dem Verhältnis stark koppelnder BCS-Supraleiter mit einer d-Wellen-Symmetrie der Energielücke ($\delta = 4.2$). Es ist also deutlich kleiner als bei den lochdotierten Kupraten. Bei den lochdotierten Kupraten hat sich gezeigt, dass sich dieses Verhältnis mit der Dotierung ändert. Es wird erst bei hoher Dotierung klein und hängt wesentlich von der untersuchten Symmetrie ab [42].

Wegen des geringen Verhältnisses von $\omega_{\text{Peak}}/k_{\text{B}}T_c$ und wegen der quadratischen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, die wir im nächsten Abschnitt untersuchen, wird in manchen Veröffentlichungen spekuliert, ob die elektrondotierten Kuprate Eigenschaften zeigen, die denen der überdotierten, lochdotierten Kuprate ähnlich sind [6, 39, 42].

6.4 Relaxationsratenanalyse

Es wurde berichtet, dass die elektrondotierten Kuprate in einem Temperaturbereich von $T > 30 \text{ K}$ [6, 46] und $25 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ [97] eine quadratische Temperaturabhängigkeit des Widerstands besitzen. Außerdem wurde gezeigt, dass für Temperaturen von $100 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ der Widerstand unabhängig vom Dotierungsgrad ist [98]. Die lochdotierten Kuprate dagegen zeigen bei optimaler Dotierung eine lineare Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bis zu tiefen Temperaturen [99, 100], womit ein fundamentaler Unterschied zwischen den elektron- und lochdotierten Kupraten festgestellt wurde. Hier werden wir die Streuraten von NCCO in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie aus den Spektren bestimmen, die mit einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm aufgenommen wurden. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 6.5 zusammen mit den Widerstandswerten aus Transportmessungen gezeigt. Für die Berechnung der Streuraten wurde das elektronische Kontinuum aus den Spektren in Abbildung 6.2 bestimmt und bis zu einer oberen Abschnidefrequenz von 17000 cm^{-1} konstant fortgeführt. Die Widerstandswerte aus Transportmessungen an den identischen Proben wurden mit Gleichung (5.1) und einer in der Abbildung angegebenen Plasmafrequenz in Einheiten von Wellenzahlen umgerechnet.

In den Raman-Relaxationsraten der Probe Nd-OD21 zeigt sich eine aus dem lochdotiertem LSCO bekannte Temperaturabhängigkeit und Anisotropie der Streuraten in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie. Für die Probe Na-OD08 zeigt sich ebenfalls eine Anisotropie zwischen den Raman-Streuraten in B_{1g} - und B_{2g} -Symmetrie, die aber eine ähnliche Temperaturabhängigkeit haben und sich nur durch eine additive Konstante voneinander

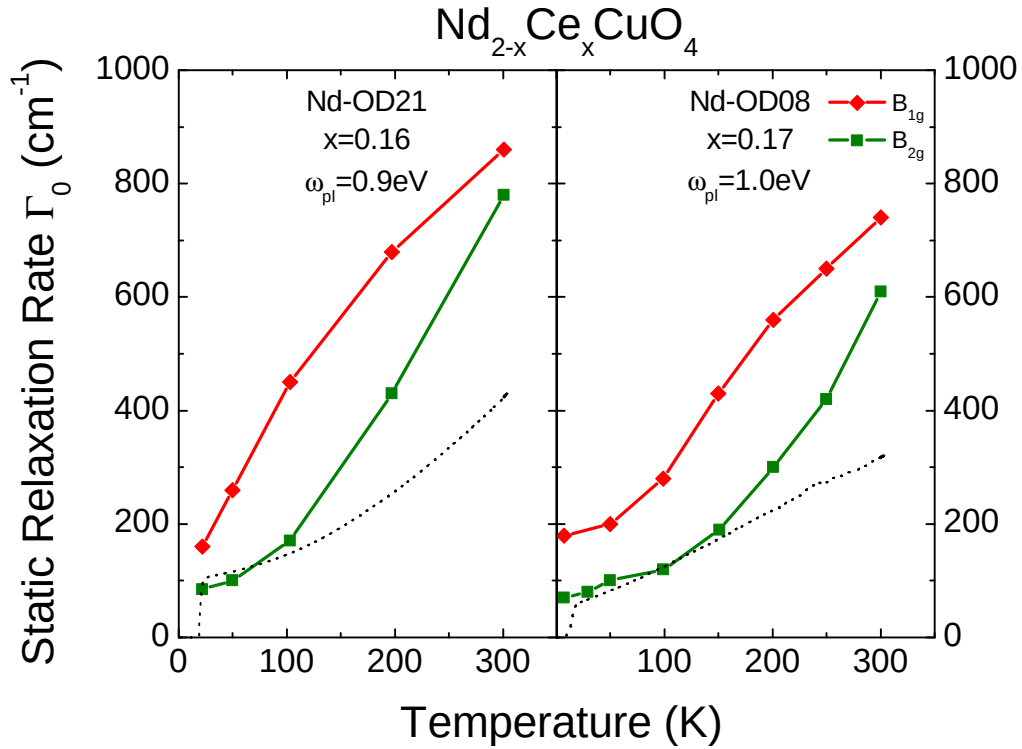


Abbildung 6.5: Statische Raman-Relaxationsraten und Transport-Streuratzen von NCCO. Die roten Quadrate markieren die Raman-Relaxationsraten in B_{1g} -Symmetrie, während die grünen Rauten die Raman-Relaxationsraten in B_{2g} -Symmetrie markieren. Die gepunkteten Linien bezeichnen die Streuratzen aus Transportmessungen. Die Werte für ω_{pl} stimmen gut mit den Daten aus der Literatur überein [101].

unterscheiden. Die Raman- und die Transport-Streuratzen können mit der Gleichung

$$\rho(T) = \rho_0 + a \cdot T^\alpha \quad (6.1)$$

beschrieben werden. Hier ist ρ_0 eine temperaturunabhängige „Reststreurate“, die dem Restwiderstand entspricht. a und α sind frei wählbare Parameter. Die Streuratzen aus Transportmessungen zeigen hierbei für den Exponenten α einen Wert von $\alpha = 1.5$ (Nd-OD21) bzw. $\alpha = 1.1$ (Nd-OD08), während die Raman-Relaxationsraten einen Wert von etwa $\alpha = 2$ (Nd-OD21) besitzen. Daraus ist erklärbar, dass die Transport-Streuratzen nur bei tiefen Temperaturen in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Raman-Streuratzen in B_{2g} -Symmetrie stehen, die wegen dem ähnlichen Vertex mit den Transport-Streuratzen verglichen werden können. Dieser Unterschied in der Temperaturabhängigkeit zwischen den Raman-Streuratzen und den Streuratzen aus Transportmessungen ist ein überraschendes Ergebnis, weil die einzig bisher durchgeführte Relaxa-

tionsratenanalyse an elektrondotierten Substanzen in großer Übereinstimmung mit den Transportstreuraten ist [42]. Bei den lochdotierten Kupraten stimmen die Streuraten der beiden experimentellen Methoden ebenfalls über den betrachteten Temperaturbereich sehr gut überein, wenn das elektronische Kontinuum nicht von anderen Anregungen, wie im Falle der Probe La-UD00, überlagert ist.

Bei NCCO zeigen sich sehr interessante Veränderungen sowohl bei geringen als auch bei großen Energien. Diese sind nicht nur auf den Normalzustand beschränkt, sondern finden sich auch im Suprazustand. Damit haben wir die Liste fundamentaler Unterschiede zwischen den elektron- und den lochdotierten Kupraten um einige Unterschiede erweitern können.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt Raman-Experimente zur inelastischen Lichtstreuung an den loch- bzw. elektrondotierten Kupraten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO). Bei LSCO wurden Dotierungen im Bereich $0.02 \leq x \leq 0.26$ untersucht. Die Proben an den Randpunkten des Intervalls liegen bereits außerhalb des supraleitenden Bereichs, der von etwa 0.05 bis 0.25 reicht. Die überdotierten Proben des elektrondotierten NCCO ($x = 0.16$, $x = 0.17$) zeigen noch Supraleitung.

Die Raman-Experimente wurden hauptsächlich an einem bestehenden Versuchsaufbau durchgeführt. Alle Proben wurden durch Messung der Sprungtemperatur charakterisiert. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde für die Datenaufnahme bei der Messung der Sprungtemperatur eine neue LABVIEW-Software geschrieben. Da die Untersuchung von Proben im Temperaturbereich oberhalb von 300 K geplant war, wurde eine UHV-Anlage in Betrieb genommen. Daher war es notwendig, auf der Seite des einfallenden Laserlichts optomechanische Komponenten zur Auswahl der Polarisierung in den Strahlengang einzubauen. Für die Aufnahme der Spektren an dieser Anlage wurde ein Programm zur Makro-unterstützten Anlagen-Steuerung und Datenerfassung geschrieben und getestet.

Motivation der Arbeiten an LSCO ist es, die weitgehend ungeklärten physikalischen Veränderungen an den Einsatzzpunkten der Supraleitung aufzuklären, um so zu einem besseren Verständnis der elektronischen Wechselwirkungen zu gelangen. Das elektrondotierte NCCO wurde vor allem mit Blick auf die sich ändernden Korrelationen zwischen den Ladungsträgern untersucht, die im Vergleich zu den lochdotierten Kupraten erwartet werden.

Die Auswertung der Raman-Spektren an LSCO im Normalzustand im größten bisher untersuchten Dotierungsbereich lieferte Erkenntnisse, die über das hinausgehen, was bisher bekannt war. Im stark überdotierten Bereich beim Einsatz der Supraleitung wurde eine diskontinuierliche Veränderung der Spektren in B_{1g} -Symmetrie gefunden. Bei der quantitativen Analyse der Spektren wurden mit einer Relaxationsfunktionsmethode die Streuraten der Ladungsträger über den gesamten untersuchten Dotierungsbereich berechnet. Hier konnte an leicht überdotiertem supraleitendem LSCO ein unkonventioneller Metall-Isolator-Übergang nachgewiesen werden, bei dem der Transport nahe der Hauptachsen unterdrückt wird, während entlang der Diagonalen metallische Eigenschaften über den gesamten supraleitenden Bereich erhalten bleiben. Im Suprazustand wurde gezeigt, dass das Verhältnis zwischen Energie des Paarbrechungs-Peaks und $k_B T_c$ im Vergleich zu BSCCO und YBCO einen geringen Wert aufweist. In den Spektren von unterdotiertem LSCO erscheint bei niedrigen Energieüberträgen ein zusätzlicher Peak, der dem Teilchen-Loch-Kontinuum überlagert und durch den Austausch kritischer Fluktuationen der Ladungsträger verursacht ist. Diese Anregungen weisen auf einen quantenkritischen Punkt im Phasendiagramm der Kuprate hin.

Bei der Untersuchung von NCCO wurde eine Reihe von bekannten Unterschieden zu den lochdotierten Verbindungen bestätigt und einige neue gefunden. Hier zeigt sich in B_{2g} -Symmetrie eine starke Abhängigkeit der Streuintensität von der Anregungswellenlänge. Im Suprazustand wurde erstmals klar gezeigt, dass das Verhältnis zwischen der Energie des Paarbrechungs-Peaks und der Sprungtemperatur in den elektrondotierten Kupraten deutlich geringer ist als in den lochdotierten und in der Größenordnung der BCS-Supraleiter mit d-Wellensymmetrie der Energielücke liegt.

Kapitel 8

Literaturverzeichnis

- [1] M. Opel, Dissertation, Walther-Meissner-Institut, 2000.
- [2] L. Tassini, F. Venturini, Q.-M. Zhang, R. Hackl, N. Kikugawa, and T. Fujita, Phys. Rev. Lett. **95**, 117002 (2005).
- [3] F. Venturini, Dissertation, Walther-Meissner-Institut, 2002.
- [4] M. Vojta, Rep. Prog. Phys. **66**, 2069 (2003).
- [5] G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **77**, 5417 (1996).
- [6] P. Fournier, P. Mohanty, E. Maiser, S. Darzens, T. Venkatesan, C. J. Lobb, G. Czjzek, R. A. Webb, and R. L. Greene, Phys. Rev. Lett. **81**, 4720 (1998).
- [7] S. Shatz, A. Shaulov, and Y. Yeshurun, Phys. Rev. B **48**, 13871 (1993).
- [8] S. Caprara, C. D. Castro, M. Grilli, and D. Suppa, Phys. Rev. Lett. **95**, 117004 (2005).
- [9] H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden **120b**, (1911).
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [11] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [12] W. Meißner and R. Ochsenfeld, Die Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [13] G. M. Eliashberg, Sov. Phys. JETP **11**, 696 (1960).
- [14] W. L. McMillan and J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **14**, 108 (1965).

- [15] A. Floris, G. Profeta, N. N. Lathiotakis, M. Luders, M. A. L. Marques, C. Franchini, E. K. U. Gross, A. Continenza, and S. Massidda, Phys. Rev. Lett. **94**, 037004 (2005).
- [16] T. Cuk, D. Lu, X. Zhou, Z.-X. Shen, T. Devereaux, and N. Nagaosa, PSS **242**, 11 (2005).
- [17] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).
- [18] P. W. Anderson, Science **317**, 1705 (2007).
- [19] A. Perali, C. Castellani, C. Di Castro, and M. Grilli, Phys. Rev. B **54**, 16216 (1996).
- [20] V. J. Emery and S. A. Kivelson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3253 (1995).
- [21] T. P. Devereaux and D. Einzel, Phys. Rev. B **51**, 16336 (1995).
- [22] W. Buckel and R. Kleiner, *Supraleitung - Grundlagen und Anwendungen* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [23] Y. Nakamura and S. Uchida, Phys. Rev. B **47**, 8369 (1993).
- [24] K.-H. Yoo, D. H. Ha, Y. K. Park, and J. C. Park, Phys. Rev. B **49**, 4399 (1994).
- [25] L. Forro, V. Ilakovac, J. R. Cooper, C. Ayache, and J.-Y. Henry, Phys. Rev. B **46**, 6626 (1992).
- [26] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [27] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B **51**, 12911 (1995).
- [28] J. M. Tranquada, J. D. Sternlieb, B. J. and Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature **375**, 561 (1995).
- [29] X. J. Zhou, P. Bogdanov, S. A. Kellar, T. Noda, H. Eisaki, S. Uchida, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Science **286**, 268 (1999).
- [30] J. Zaanen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40**, 7391 (1989).
- [31] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **67**, 2092 (1991).
- [32] J. M. Luttinger, Journal of Mathematical Physics **4**, 1154 (1963).
- [33] C. Castellani, C. Dicastro, and M. Grilli, Journal of Physics and Chemistry of Solids **59**, 1694 (1998).
- [34] S. Ono, Y. Ando, T. Murayama, F. F. Balakirev, J. B. Betts, and G. S. Boebinger, Phys. Rev. Lett. **85**, 638 (2000).

- [35] S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, R. Erwin, P. M. Gehring, S. H. Lee, M. Fujita, K. Yamada, Y. Endoh, K. Hirota, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **61**, 3699 (2000).
- [36] X. J. Zhou, T. Cuk, T. Devereaux, N. Nagaosa, and Z.-X. Shen, cond-mat/0604284 (unpublished).
- [37] B. Stadlober, G. Krug, R. Nemetschek, R. Hackl, J. L. Cobb, and J. T. Markert, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4911 (1995).
- [38] G. Blumberg, A. Koitzsch, A. Gozar, B. S. Dennis, C. A. Kendziora, P. Fournier, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 107002 (2002).
- [39] N. P. Armitage, D. H. Lu, D. L. Feng, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, F. Ronning, Z.-X. Shen, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1126 (2001).
- [40] H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, M. Fujita, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017003 (2005).
- [41] M. Wagenknecht, D. Koelle, R. Kleiner, S. Graser, N. Schopohl, B. Chesca, A. Tsukada, S. T. B. Goennenwein, and R. Gross, arXiv:cond-mat:/0709.2853v1 (unpublished).
- [42] T. Devereaux and R. Hackl, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 175 (2007).
- [43] C. Castellani, C. Di Castro, and M. Grilli, *Z. Phys. B* **103**, 137 (1997).
- [44] J. L. Tallon and J. W. Loram, *Physica C* **349**, 53 (2001).
- [45] F. Venturini, Q.-M. Zhang, R. Hackl, A. Lucarelli, S. Lupi, M. Ortolani, P. Calvani, N. Kikugawa, and T. Fujita, *Phys. Rev. B* **66**, 060502 (2002).
- [46] Y. Dagan, M. M. Qazilbash, C. P. Hill, V. N. Kulkarni, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 167001 (2004).
- [47] P. Li, F. F. Balakirev, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047003 (2007).
- [48] E. M. Motoyama, G. Yu, I. M. Vishik, O. P. Vajk, P. K. Mang, and M. Greven, *Nature* **445**, 05437 (2007).
- [49] C. V. Raman, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [50] G. Landsberg and L. Mandelstam, *Die Naturwissenschaften* **16**, 57 (1928).
- [51] P. M. Platzman, *Phys. Rev.* **139**, A379 (1965).
- [52] A. Zawadowski and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**, 10732 (1990).

- [53] F. A. Blum, Phys. Rev. B **1**, 1125 (1970).
- [54] A. A. Abrikosov and L. A. Fal'kovskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **40**, 262 (1961).
- [55] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals* (John Wiley and Sons, New York, 1978).
- [56] M. V. Klein and S. B. Dierker, Phys. Rev. B **29**, 4976 (1984).
- [57] H. Monien and A. Zawadowski, Phys. Rev. B **41**, 8798 (1990).
- [58] T. P. Devereaux, Phys. Rev. B **45**, 12965 (1992).
- [59] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum Press, New York, New York, 1993).
- [60] W. Götze and P. Wölfle, Phys. Rev. B **6**, 1226 (1972).
- [61] M. Opel, R. Nemetschek, C. Hoffmann, R. Philipp, P. F. Müller, R. Hackl, I. Tüttő, A. Erb, B. Revaz, E. Walker, H. Berger, and L. Forró, Phys. Rev. B **61**, 9752 (2000).
- [62] D. Einzel and R. Hackl, Journal of Raman Spectroscopy **27**, 307 (1996).
- [63] R. Hackl, Dissertation, TUM, 1987.
- [64] R. Nemetschek, Dissertation, Walther-Meissner-Institut, 1998.
- [65] C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. **8**, 250 (1962).
- [66] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B **49**, 15322 (1994).
- [67] M. Opel, Diplomarbeit, Walther-Meissner-Institut, 1995.
- [68] W. Prestel, Private Mitteilung, 2007.
- [69] P. A. Fleury and R. Loudon, Phys. Rev. **166**, 514 (1968).
- [70] L. Tassini, W. Prestel, A. Erb, M. Lambacher, and R. Hackl, arXiv:0705.3635 (unpublished).
- [71] T. P. Devereaux, A. Virosztek, and A. Zawadowski, Phys. Rev. B **54**, 12523 (1996).
- [72] T. Katsufuji, Y. Tokura, T. Ido, and S. Uchida, Phys. Rev. B **48**, 16131 (1993).
- [73] J. G. Naeni, X. K. Chen, J. C. Irwin, M. Okuya, T. Kimura, and K. Kishio, Phys. Rev. B **59**, 9642 (1999).
- [74] S. Sugai, Y. Takayanagi, and N. Hayamizu, Phys. Rev. Lett. **96**, 137003 (2006).
- [75] *Advances in Solid State Physics*, edited by P. D. B. Kramer (Bernhard Kramer, Hamburg, 2005), Vol. 45.

- [76] L. Tassini, Private Mitteilung, 2007.
- [77] N. Munnikes, Private Mitteilung, 2007.
- [78] S. Wakimoto, H. Zhang, K. Yamada, I. Swainson, H. Kim, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217004 (2004).
- [79] X. K. Chen, J. G. Naeini, K. C. Hewitt, J. C. Irwin, R. Liang, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **56**, R513 (1997).
- [80] C. Hoffmann, Diplomarbeit, TUM, 1997.
- [81] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [82] E. Abrahams and C. Varma, *PNAS* **97**, 5714 (2000).
- [83] D. N. Basov and T. Timusk, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 721 (2005).
- [84] J. H. Kim, H. S. Somal, M. T. Czyzyk, D. van der Marel, A. Wittlin, A. M. Gerrits, V. H. M. Duijn, N. T. Hien, and A. A. Menovsky, *Physica C* **247**, 297 (1995).
- [85] T. P. Devereaux, *Phys. Rev. B* **68**, 094503 (2003).
- [86] F. Venturini, M. Opel, T. P. Devereaux, J. K. Freericks, I. Tüttő, B. Revaz, E. Walker, H. Berger, L. Forró, and R. Hackl, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107003 (2002).
- [87] M. Fujita, K. Yamada, H. Hiraka, P. M. Gehring, S. H. Lee, S. Wakimoto, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **65**, 064505 (2002).
- [88] S. Andergassen, S. Caprara, C. Di Castro, and M. Grilli, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 056401 (2001).
- [89] R. Hackl, Private Mitteilung, 2007.
- [90] C. Kusko, R. S. Markiewicz, M. Lindroos, and A. Bansil, *Phys. Rev. B* **66**, 140513 (2002).
- [91] W. Jiang, S. N. Mao, X. X. Xi, X. Jiang, J. L. Peng, T. Venkatesan, C. J. Lobb, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1291 (1994).
- [92] S. I. Woods, A. S. Katz, M. C. de Andrade, J. Herrmann, M. B. Maple, and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **58**, 8800 (1998).
- [93] J. K. Freericks and T. P. Devereaux, *Phys. Rev. B* **64**, 125110 (2001).
- [94] L. M. Falicov and J. C. Kimball, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 997 (1969).
- [95] B. S. Shastry and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1068 (1990).
- [96] R. S. Markiewicz and C. Kusko, *Phys. Rev. B* **65**, 064520 (2002).

- [97] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **69**, 024504 (2004).
- [98] Y. Dagan and R. L. Greene, Phys. Rev. B **76**, 024506 (2007).
- [99] M. Gurvitch and A. T. Fiory, Phys. Rev. Lett. **53**, 1337 (1987).
- [100] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. B **41**, 846 (1990).
- [101] C. C. Homes, B. P. Clayman, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B **56**, 5525 (1997).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Doktoranten, Diplomanden und Mitarbeitern des Walther-Meissner-Instituts für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre bedanken.

Insbesondere gilt mein Dank

Prof. Dr. Rudolf Gross für die Überlassung des interessanten Themas

Dr. Rudi Hackl für die sehr gute Zusammenarbeit und die vielen Ideen und Erläuterungen, die große Hilfe beim Korrekturlesen der Arbeit und den vielen Geschichten aus dem Leben

Wolfgang Prestel für seine schier endlose Geduld bei der Beantwortung vieler Fragen zum Leben, dem Messaufbau und der Physik und der Hilfe beim Aufbau und das Korrekturlesen der Arbeit mit nahezu unendlich vielen Ideen zur Darstellung der Graphen

Leonardo Tassini für die Zeit für Erklärungen zum Versuchsaufbau und den Streifen, die er trotz Schreiben seiner Doktorarbeit hatte

Nathalie Munnikes für die Gespräche über die Raman-Streuung und andere Sachen

Hans-Martin Eiter für die vielen Lösungsansätze, die durch die Gespräche entstanden sind

Barbara Englert, die als Werkstudentin das Computerprogramms zur Messung der Sprungtemperatur in „Form“ gebracht hat

Dr. Andreas Erb und Michael Lambacher für die Herstellung der $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ - und $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Kristalle, die Bereitstellung der Transportdaten und die hilfreichen Gespräche und Erklärungen.

Außerdem danke ich meinen Leidensgenossen aus dem Raum 42 namentlich Johannes Büttner, Mathias Weiler, Hans-Martin Eiter und dem mittlerweile umgezogenen Florian

Palitschka, die mir durch viel Witz und Ideen über so manches Problem hinweg helfen konnten.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern, die mich mit allen ihren Möglichkeiten in ihrer bekannt ruhigen Art unterstützt haben und meinen beiden Schwestern, die wie meine Mutter immerhin versucht haben, die vorliegende Arbeit korrekturzulesen.