

**Optische Eigenschaften
des Spinketten-Spinleiter-Systems
(Sr, Ca, La)₁₄Cu₂₄O₄₁**

Philipp Haas

1. Physikalisches Institut
Universität Stuttgart
2004

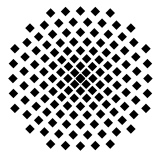
**Optische Eigenschaften
des Spinketten-Spinleiter-Systems
(Sr, Ca, La)₁₄Cu₂₄O₄₁**

Von der Fakultät Mathematik und Physik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Philipp Haas
aus Bad Reichenhall

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Dressel
Mitberichter: PD Dr. C. Bernhard
Tag der mündlichen Prüfung: 12.11.2004

1. Physikalisches Institut



Universität Stuttgart
2004

Inhaltsverzeichnis

English Summary	7
Einleitung	17
1 Theorie	21
1.1 Festkörperoptik	21
1.1.1 Gleichstromleitfähigkeit	22
1.1.2 Elektromagnetisches Wechselfeld	28
1.2 Magnetische Ordnung	41
1.2.1 Direkte Austauschwechselwirkung	42
1.2.2 Indirekte Austauschwechselwirkung	44
1.3 Spinketten	45
1.4 Spinleitern	48
1.4.1 Spin-Gap in der 2-beinigen $\mathbf{S} = 1/2$ -Spinleiter	49
1.4.2 Magnetische Anregungen der Spin- $\frac{1}{2}$ -leitern	50
1.4.3 n -beinige $\mathbf{S} = 1/2$ -Spinleitern	51
1.4.4 Lochdotierung der Spinleitern	52
1.5 Ladungsdichtewelle	54
1.5.1 Modell	54
1.5.2 Optische Eigenschaften der CDW	56
1.5.3 Littlewood Modell	59
2 “Telefonnummer-Verbindungen”	63
2.1 Kristallstruktur	63
2.2 Bindungen, Kopplungen, Löcher	64
2.2.1 Das Ketten-Untersystem	65
2.2.2 Das Leiter-Untersystem	67

2.3	Calcium-Dotierung	68
2.4	Lanthan-Dotierung	71
2.5	Gleichstromleitfähigkeit	71
2.6	Supraleitung	73
2.6.1	Supraleitung in $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41,84}$	73
2.6.2	Supraleitung in $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	73
2.7	Magnetische Eigenschaften	74
2.7.1	Spingap in den Leitern	74
2.7.2	Spingap in den Ketten	74
2.7.3	Magnetische Anregungen der Leitern	75
3	Messtechnik	77
3.1	Infrarot-Spektrometer	78
3.2	Submillimeter-Spektrometer	81
3.3	Tiefe Temperaturen	84
3.4	Magnetooptische Messungen	86
3.5	Gleichstrom- und Radio-Frequenzbereich	89
4	Messungen $E c$	91
4.1	$E c$: Die undotierte Verbindung	91
4.1.1	Reflexionsmessungen	91
4.1.2	Kramers-Kronig-Transformation	93
4.1.3	Unterdrückung des spektralen Gewichts: Ladungsdichtewelle in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ entlang den Leitern	94
4.1.4	Niederfrequente Mode bei $12 - 14 \text{ cm}^{-1}$	98
4.2	$E c$: Calcium-Dotierung	101
4.2.1	$\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	101
4.2.2	$\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	102
4.2.3	$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	104
4.2.4	Ca-Konzentrationsabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit → Unterdrückung der Ladungsdichtewelle	105
4.3	$E c$: Lanthan-Dotierung	109
4.3.1	$\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	109
4.3.2	$\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	115
4.4	Dotierungsabhängigkeit der Phononenfrequenzen	116

5	Messungen $E a$	119
5.1	$E a$: Die undotierte Verbindung	119
5.1.1	Transmissionsmessungen	119
5.1.2	Magnetfeld	121
5.1.3	Reflexionsmessungen	123
5.2	$E a$: Calcium-Dotierung	124
5.2.1	$\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	124
5.2.2	$\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	125
5.2.3	$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	126
5.2.4	Ca-Konzentrationsabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit → Ladungsdichtewelle entlang der Sprossen	127
5.3	Ladungsdichtewelle $E a$ und $E c$	130
5.4	$E a$: Lanthan-Dotierung	134
5.4.1	$\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	134
5.4.2	$\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	135
6	Messungen $E b$	137
6.1	$E b$: Die undotierte Verbindung	137
6.1.1	Transmissionsmessungen	137
6.1.2	Magnetfeld	141
6.1.3	Reflexionsmessungen	141
6.2	$E b$: Calcium-Dotierung	143
6.2.1	$\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	143
6.2.2	$\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	144
6.3	Anisotropie der optischen Leitfähigkeit	144
	Zusammenfassung	147
	Literaturverzeichnis	151

English Summary

After the discovery of superconductivity in mercury with a transition temperature $T_c = 4.15$ K by H. K. Onnes in 1911 there was only little success in increasing T_c in the following 75 years. In 1986 the highest known critical temperature was 23.2 K until G. Bednorz and A. Müller discovered high-temperature superconductivity in $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ with $T_c = 35$ K. The discovery of the Meißner effect, the repulsion of the magnetic field out of the superconductor, was the real prove besides the disappearance of the dc resistivity that it was superconductivity and no other effect. In the following years there was lots of effort in increasing T_c . The maximum $T_c = 135$ K is found in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+\delta}$.

A common feature of all high-temperature superconductors known until now is their structure consisting of antiferromagnetic hole doped CuO_2 spin layers separated by so-called blocking layers. High T_c superconductors have some properties different from the conventional metallic superconductors: Above the transition temperature they show semiconducting behavior. The superconductivity occurs only within the CuO_2 layers but not along the stacks of layers. The high T_c superconductivity is a two-dimensional phenomenon. Until now, the mechanism of the high T_c superconductivity is not understood completely.

An attractive interaction between charge carriers is necessary to overcome the Coulomb repulsion in order to form bound states, the so-called Cooper pairs, which is essential to superconductivity. In conventional superconductors this attractive interaction is mediated by phonons. For high T_c superconductors one assumes that the attraction is due to magnetic excitations.

Very much simpler theoretical studies than in the two-dimensional layers are possible in the corresponding one-dimensional systems, the so-called antiferromagnetic spin chains. Already in 1931 these systems were described analytically by H. Bethe. In this system no superconductivity is to be expected.

But then one could think of crossing step by step from one dimension to two

dimensions. Starting with one spin chain, a second parallel spin chain can be coupled to the first one, then a third and so on. The number n of parallel chains in theory can be increased to infinity which is the limit of the two-dimensional layer. For the case $n=2$ the spins are arranged in the geometry of a ladder: The two parallel chains form the legs and each spin of one leg is coupled via a rung to a spin of the other leg. That is why the system is called a spin ladder. The general case of n parallel chains is called an n -leg spin ladder. The dimensionality of the spin ladder is between one and two and is increased with increasing number n of legs. But this so-called dimensional crossover from the one-dimensional chains to the two-dimensional layers by the n -leg spin ladder is not smooth, there are dramatical changes if n is even or odd. In the first case the system exhibits a spin gap while in the latter case the system is gapless.

In 1992 E. Dagotto *et al.* showed theoretically, that already a hole doped 2-leg spin ladder can exhibit superconducting correlation. The theoretical calculations of this system with a dimensionality close to one are much simpler than the ones of two dimensional layers. In 1996 M. Uehara *et al.* discovered the superconductivity in the 2-leg spin ladder system $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ under an external pressure of 5 GPa at a transition temperature T_c of 13.5 K. The ladder system consists of Cu_2O_3 2-leg ladder cuprate layers which is the low dimensional limit of the CuO_2 layers of the high- T_c s which makes this compound a model system. Correspondently a lot of research was carried out.

But the superconductivity itself is not the only reason for the high interest. Besides the Cu_2O_3 2-leg ladders the system consists of layers of CuO_2 spin chains. These two subsystems are formed by Cu ions coupled by 90° (chains) or 180° (ladders) copper-oxygen bonds and are arranged along c -axis, the b -axis being perpendicular to the chains/ladders planes. The pure compound $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ can be doped by other elements such as Ca, La, Y, Ba. Due to the stoichiometry 14-24-41 these compounds are sometimes called the telephone number compounds. The chains and the ladders of the pure system are already doped with 6 holes per formula unit. Doping with other elements either removes or adds holes or transfers holes between chains and ladders by changing the lattice constants and thereby changing the overlap of orbitals. As mentioned above, the highly hole doped ladders can exhibit superconductivity, but another competing ground state can be a charge-density wave. Also the highly doped spin chain system shows very interesting properties such as spin dimerization and charge ordering. There are clear indications, that collective electrical and magnetic interactions

play an important role in determining physical properties of these compounds. Neutron scattering, magnetic resonance and optical experiments reveal signs of very low-energy excitations connected with charge or/and spin ordering or an interplay between both.

Since up to now no optical investigations have been performed on these systems at low energy of few meV, the task of this work was to determine the influence of different Ca and La concentrations of $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ on the optical spectra in this energy region. Optical spectroscopy is a very powerful tool. The electromagnetic waves cover a very large energy range. They can interact with a big variety of excitations. One can gain information about lattice vibrations and also electronic and magnetic properties.

The main experiments were performed on a Bruker IFS 113v Fourier transform infrared spectrometer. This instrument can cover a very wide range from 5 cm^{-1} up to $10\,000\text{ cm}^{-1}$. By Fourier transform spectrometry a broad-band light beam is split into two parts by a beam splitter. Both parts undergo a different path difference as they are reflected on moving mirrors and then recombine again at the beam splitter. These two beams with their changing path difference are reflected or transmitted by the sample. At the detector the beams interfere and one measures the intensity depending on path difference which can be calculated into the spectrum - the intensity depending on frequency - by Fourier transformation. The sources are in the far infrared range (FIR) a mercury lamp, in the mid infrared range (MIR) a globar and in the near infrared a tungsten halogen lamp. As beam splitters in the FIR mylar film of different thickness, in the MIR a Germanium layered KBr crystal and in the NIR a CaF_2 crystal are used. The FIR detectors are He cooled bolometers, in the MIR a N_2 cooled Mercury Cadmium Tellurium (MCT) photo conductor and in the the NIR an InSb photodiode. The polarizers are metal wires evaporated on substrates transparent in the desired frequency range (FIR: polyethylene, MIR: KRS-5, NIR: CaF_2).

The measurements were performed in a He cooled CryoVac Konti cryostat IT. This cryostat allows transmission and reflection measurements at temperatures between 300 K and 2 K. Using polyethylene or polypropylene windows one can measure in the FIR up to 700 cm^{-1} , with KRS-5 as outer and ZnSe as inner windows it's possible to measure between 500 and $10\,000\text{ cm}^{-1}$.

Another task of this work was to set up an Oxford Spectromag 4000 magnetic cryostat which additionally allows measurements at magnetic fields up to 8 T. Using two variable temperature inserts, one with polypropylene, the other with ZnSe windows, magneto-optical measurements in the entire spectral ranges of the submillimeter and

the infrared spectrometer ($1\text{-}10\,000\text{ cm}^{-1}$) at temperatures from 1,7 K to 300 K are possible. The measurement can be performed in reflection and transmission with the beam direction parallel (Faraday geometry) or perpendicular (Voigt geometry) to the magnetic field.

For the lowest frequencies between 1 cm^{-1} and 47 cm^{-1} there was a spectrometer based on a coherent source Mach-Zehnder interferometer available. The sources are tunable monochromatic backward-wave-oscillators, the detectors either bolometers or Golay-cells. This setup allows to measure in a quasi optical geometry the modulus and the phase of the sample's transmission. By this the real and imaginary part of the dielectric function can be evaluated directly without using the Kramers-Kronig analysis or a fitting model. Also reflection measurements can be performed.

The samples were grown by J. Akimitsu *et al.*, department of physics, Aoyama-Gakuin university, Tokyo, Japan, by the travelling solvent floating zone method. The samples sizes was in the few millimeter range.

The first part of the work was to measure Ca-doping x dependence the reflectivity of $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. These measurements were done for samples with concentrations $x = 0, 3, 9,$ and 11.5 , at temperatures between 300 K and 5 K and along all 3 crystallographic axes at $10 - 10\,000\text{ cm}^{-1}$. Calcium doping x of $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ doesn't change the total amount of 6 holes per formula unit but transfers holes from chains to ladders. The number of holes in ladders is increased from 0.8 for $x = 0$ to 1.1 for $x = 12$ as shown by x-ray absorption experiments.

The dc conductivity along the c (along the ladder legs), a (along the ladder rungs), and b axis is semiconductor like for the undoped sample and the conductivity's ratios are $\sigma_c : \sigma_a : \sigma_b = 1\,000 : 100 : 1$. With increasing Ca-doping x which transfers a small amount of holes from chains to ladders the activation energy is decreased along c and a axis. For Ca concentrations $x \geq 10$ under pressure and at low temperature the conductivity becomes metal-like and even superconducting. La doping increases the activation energy and reduces the conductivity.

In the c axis, parallel to the chains and ladders, the reflection at room temperature for all samples is Drude-like, it approaches 1 with decreasing frequency. The reflectivity increases with increasing Ca-doping. Upon cooling down, the reflection spectra become insulator-like for dopings $x=0, 3, 9$. The reflectivity reaches a finite value < 1 at low frequency and phonon lines dominate the spectra. But the temperatures at which the spectra change become systematically lower with increasing Ca concentration. Only

for the highest doped sample $x = 11.5$ the reflection remains metallic.

In order to separate the contributions to the spectra, a Kramers-Kronig transformation (KKT) was performed. For this in theory the spectra have to be known in the entire frequency range from 0 to ∞ . In this case one can calculate from the reflection the phase change and from these two quantities any complex optical constant. For low frequencies the Drude-Lorentz model extrapolation applying the measured dc conductivity was used. The extrapolation at high frequencies was taken from literature and than a $1/\omega^4$ decrease was assumed.

Comparing the optical conductivity spectra obtained by the KKT one can see that the room temperature conductivity is increased by Ca doping. As mentioned above the doping transfers carriers from chains to ladders. From that one can conclude that the Drude-like room temperature behavior originates from the ladders. The spectral weight (the area under the optical conductivity) of the pure compound $x = 0$ is suppressed on cooling down at frequencies below 6000 cm^{-1} . The same is true for the slightly doped sample $x = 3$, but the temperature as well as the high frequency cutoff of the suppression are lowered. This systematics is continued for $x = 9$. $x = 11.5$, a superconductor under pressure, remains metallic on cooling.

The same measurement and KKT analysis were also performed for light polarized in the a axis parallel to the rungs of the spin ladders. In this direction almost the same temperature and Ca concentration dependence was observed. On cooling the spectra change from metallic to insulating, the spectral weight is suppressed at low frequency. Here the same systematics are observed as in the c direction: with increasing Ca doping x the temperature and the cutoff frequency of the suppression are diminished. The absolute value of the optical conductivity is in the a direction about one order of magnitude smaller than in the c direction. These results are in accord with the dc conductivity.

This observations can be interpreted as follows: The suppression of the spectral weight upon cooling down can be due to the opening of an energy gap. The phase transition that causes this gap is suppressed on Ca doping (which means increasing number of holes in ladders), since the transition temperature and the gap size are diminished. The effect disappears for highest dopings $x > 10$ where one observes superconductivity under pressure.

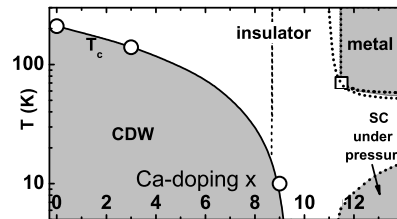
In order to determine the origin of this phase transition additional measurements in the radio frequency range were performed by T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, and S.

Tomić, institute of physics, Zagreb, Croatia. For low Ca concentrations $x = 0$ and 3 this group could discover in this frequency a step-like dispersion in the real and a peak-like dispersion in the imaginary part of the dielectric constant in both the c and a direction. The spectra could be fitted by a generalized Debye model which means that it is a relaxation behavior. For the higher doping the dispersion occurred at lower temperature and in both cases the peak position is moved to lower frequency on cooling down. In the c direction this systematic was also observed for the higher doped compound $x = 9$.

This behavior is exactly predicted for a charge density wave (CDW) state by the Littlewood model. In a CDW the free charge carriers of a low-dimensional system condense into a collective mode due to electron-phonon interaction. The charge density is modulated. This is connected with a lattice distortion and also with the opening of a gap in the band structure. This gap was observed in the optical spectra in the c and a direction as mentioned above. The collective mode is usually pinned to impurities which leads to the appearance of a mode in the energy gap. A mode at 1.8 cm^{-1} was discovered by H. Kitano *et al.* which can be interpreted in that way. The Littlewood model takes into account that not all of the charge carriers are in the collective mode but some are still free and screen the collective mode from the radiation. This leads to the observed relaxation-like dispersion in the complex dielectric constant with exactly the temperature dependence as measured in the radio frequency range by the group in Zagreb.

Both, the infrared and the radio-frequency spectra give evidence that a charge-density wave state develops in the ladder subsystem of the undoped sample during cooling down and this state is more and more suppressed with increasing Ca doping and competes with the superconductivity at highest Ca doping under pressure. The transition temperatures T_c and the gap sizes Δ for the different Ca concentrations x obtained by the radio-frequency and dc conductivity measurements and confirmed by the infrared measurements are:

x	T_c	Δ
0	210 K	900 cm^{-1}
3	140 K	750 cm^{-1}
9	7 K	20 cm^{-1}



The figure right to the table shows the resulting phase diagram of $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24-}$

O_{41} with the temperature and the Ca concentration x as parameters. As mentioned above a CDW is connected with the structural change of the crystal lattice. FIR and submillimeter transmission measurements along a and b axes show the appearance of additional absorption lines when cooling below the transition temperature. A change of the lattice constant can fold acoustical phonons from the edge of the Brillouin zone to the center and lead to the appearance of new lines in the optical spectra. In this context the transmission measurements confirm the development of a CDW.

The absorption lines also can be of magnetic origin. The spin gap of the spin ladders is about 35 meV (400 K). Therefore the ladders are assumed to be magnetically inertial and not contributing to the magnetic properties below room temperature. Also a spin gap of about 12 meV (140 K) is observed in the chains and is assigned to the dimerization of copper spins accompanying the formation of Zhang-Rice singlet states. The interdimer magnetic coupling is known to be of the order of 1 meV which means some of the absorption lines in the FIR-submillimeter range can be of magnetic origin. In order to study this effect the transmission was also measured in a magnetic field up to 7 T but no change of the lines was observed.

In the c direction of the undoped compound one observes the development of a low frequency mode at 14 cm^{-1} at low temperatures in the conductivity spectra. The signature of this mode was also seen in Raman spectra. For the slightly doped sample $x = 3$ the mode is observed at 23 cm^{-1} . One can guess that this mode is the pinned phason mode which is expected for a CDW state. But also in the La doped samples $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and $\text{La}_{5.2}\text{Ca}_{8.8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ the mode exists at $25 - 30 \text{ cm}^{-1}$. For these compounds it is known that there are no free carriers in the ladders. This means that there cannot be a CDW in the ladders. Additionally the modes exist already at room temperature. That is why we assign the mode at 1.8 cm^{-1} discovered by H. Kitano *et al.* to the pinned phason. The mode at $12 - 30 \text{ cm}^{-1}$ now is assigned to the vibrations of the chains CuO_2 , the ladders Cu_2O_3 , and the Sr/Ca/La layers along the c axis.

The reflection spectra of the b axis (along the stacks of layers) are found to be almost independent of Ca concentration and temperature. The spectra are insulating and the pure sample of 1.22 mm thickness is transparent in the FIR range even at room temperature.

The next part of this work was the measurement of the influence of Lanthanum doping on the optical spectra of $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. In one formula unit each La atom, having a valence of +3 that replaces a Sr or Ca atom with the valence +2,

removes one of the six holes from the system and the remaining holes are in the chain subsystem as shown by x-ray absorption experiments. By La doping the transport properties of the chains can be studied.

The samples were $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and $\text{La}_{5.2}\text{Ca}_{8.8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. The first compound has 3, the second 0.8 holes per formula unit in the chains. In the c direction of $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ the reflection in the infrared range and also the phase sensitive transmission in the submillimeter range were measured. The spectra are insulating at all temperatures between 5 K and 300 K and besides FIR phonon lines a low frequency peak at 30 cm^{-1} can be seen. The spectra below this frequency show an interesting behavior. At room temperature the frequency dependence of the optical conductivity is $\sigma_{\text{ac}}(\omega) \propto \omega^1$. The Lorentz-shaped phonon contribution from the line at 30 cm^{-1} is expected to be $\sigma_{\text{ac}}(\omega) \propto \omega^2$. The $\sigma_{\text{ac}}(\omega) \propto \omega^1$ behavior is observed down to a temperature $> 50\text{ K}$, below it changes into $\sigma_{\text{ac}}(\omega) \propto \omega^2$.

One explanation for this frequency dependence is the phonon assisted hopping transport in the chains. Hopping transport occurs between localized states where the carriers are not free but can hop to the neighboring states by overcoming or tunnelling the potential barrier due to an external electric field. The theory of this transport mechanism predicts a frequency dependence of $\sigma_{\text{ac}}(\omega) \propto \omega^s$ with $s \approx 0.8 - 1$. The change to $s = 2$ at low temperature can be explained by the vanishing of the hopping and only the contribution of the low-energy phonon tail is observed.

The existence of hopping transport in the chains could be confirmed by dc measurements by the work group in Zagreb. Between 700 K and 300 K the dc conductivity displays an activated temperature dependence, below room temperature the dependence changes to $\sigma_{\text{dc}}(T) \propto \exp\left\{(-T_0/T)^{\frac{1}{1+d}}\right\}$ with the dimensionality $d = 1$. This is predicted for the hopping transport in one dimension. Above the transition temperature (here 300 K) there is nearest neighbor hopping transport which can be explained by the activated T dependence. Below the transition temperature this changes to the variable range hopping for which the temperature dependence mentioned above is predicted. Variable range hopping means that at low temperature the energy of the charge carrier is not high enough to hop to the nearest neighbor, but there might exist more distant states with lower energy, to which the hopping is possible. The reflection spectra for both compounds in the a axis are insulator like and almost temperature independent.

To conclude this work the suppression of a CDW state by increasing the number of

holes in the ladder system of $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ was shown by infrared measurement. This CDW state competes with the superconductivity at high hole doping under external pressure. As an outlook one can suggest to measure the optical spectra under external pressure to investigate the superconducting state. The chain subsystem exhibits a hopping transport.

Einleitung

Nach der Entdeckung der Supraleitung in Quecksilber ($T_c=4,15$ K) durch Heike Kamerlingh Onnes waren die Fortschritte in der Erhöhung der Sprungtemperatur in den nächsten 75 Jahren gering. 1986 lag die höchste kritische Temperatur bei 23,2 K, als Georg Bednorz und Alexander Müller die Hochtemperatur-Supraleitung entdeckten. Sie fanden bei $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ eine Sprungtemperatur von 35 K [1]. Kurze Zeit später konnte neben dem Verschwinden des elektrischen Widerstands auch der Meißner-Effekt, also das Verdrängen eines Magnetfeldes aus dem Supraleiter beobachtet werden. Erst dies war der entgültige Nachweis, dass es sich tatsächlich um Supraleitung und kein anderes Phänomen handelte. In den folgenden Jahren konnten weitere Verbindungen mit immer höherer Sprungtemperatur gefunden werden, die derzeit höchste bekannte besitzt $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+\delta}$ mit 135 K [2].

Allen bisher bekannten Hochtemperatur-Supraleitern gemeinsam ist der Aufbau aus antiferromagnetischen, lochdotierten CuO_2 Kupratschichten, die durch sogenannte Blockschichten getrennt werden. Die Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter unterscheiden sich deutlich von denen der herkömmlichen metallischen Supraleiter. Die Supraleitung tritt hier nur innerhalb der CuO_2 -Ebenen, nicht aber entlang der Schichtstapel auf. Die Hochtemperatursupraleitung ist also ein zweidimensionales Phänomen. Bis heute konnte der genaue Mechanismus der Hochtemperatur-Supraleitung nicht verstanden werden. Aktuelle ellipsometrische Messungen [3] konnten kürzlich unkonventionelle Modelle widerlegen.

Die Voraussetzung einer Supraleitung ist eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern, um trotz der starken Coulomb-Abstoßung gebundene Zustände, die sogenannten Cooper-Paare, zu bilden. Bei den konventionellen Supraleitern entsteht diese anziehende Wechselwirkung durch Phononen. Für die Hochtemperatur-Supraleiter wird angenommen, dass die anziehende Wechselwirkung durch magnetische Anregungen vermittelt wird. Deshalb ist die Untersuchung der magnetischen Anregungen ein wichtiges Gebiet bei der Erforschung der Hochtemperatur-Supraleiter.

Mit wesentlich geringerem Aufwand theoretisch zu beschreiben als zweidimensionale, antiferromagnetische Ebenen, sind die entsprechenden eindimensionalen Systeme, die sogenannten Spinketten. Hierfür wurden erste analytische Lösungen bereits 1931 von H. Bethe [4] berechnet. Supraleitung ist im eindimensionalen Fall nicht zu erwarten. Nun kann man aber Schritt für Schritt von der eindimensionalen Kette zur zweidimensionalen Ebene übergehen, indem man immer mehr parallele Ketten untereinander verbindet.

Im Fall von zwei gekoppelten Ketten sieht die Geometrie der Spins aus wie eine Leiter, deshalb spricht man von sogenannten Spinleitern. Die Zahl n der Leiterbeine kann erhöht werden – man spricht von n -beinigen Spinleitern – bis man für $n \rightarrow \infty$ den Grenzfall der zweidimensionalen Spinebene erreicht. Dieser dimensionale Übergang von einer zu zwei Dimensionen ist aber nicht kontinuierlich, sondern es treten dramatische Veränderungen der Eigenschaften auf, je nach dem, ob die Zahl der “Beine” n gerade oder ungerade ist. Die Dimensionalität d einer n -beinigen Spinleiter liegt zwischen eins (Kette) und zwei (Ebene) und wird mit wachsenden n erhöht.

Im Jahre 1992 zeigte Elbio Dagotto [5] theoretisch, dass ein 2-beiniges Spinleitersystem supraleitende Korrelationen besitzen kann. 1996 schließlich konnten M. Uehara *et. al* [6] auch experimentell Supraleitung im 2-beinigen Spinleitersystem $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41,84}$ bei einer Sprungtemperatur von $T_c=13,5$ K unter einem äußeren Druck von 5 GPa nachweisen. Diese Sprungtemperatur liegt zwar weit unter der eines Hochtemperatursupraleiters, es ist aber das System mit der niedrigsten Dimensionalität, bei dem Supraleitung auftritt. Das Leitersystem ist aus Cu_2O_3 Kupraten aufgebaut und stellt den niederdimensionalen Grenzfall der zweidimensionalen CuO_2 -Ebenen der Hochtemperatur-Supraleiter dar, deren Mechanismus bislang noch nicht geklärt ist. Damit dürfte dieses System eines der am einfachsten zu beschreibenden Systeme zur Untersuchung der Hochtemperatur-Supraleitung sein. Entsprechend wurde in den folgenden Jahren Forschung an diesem System betrieben. Es können sehr große Einkristalle gezüchtet werden, wodurch genaue Messungen möglich sind. Außerdem kann durch verschiedene Dotierungen mit Calcium und Lanthan und anderen Elementen die Konzentration der Ladungsträger verändert werden.

Bis heute ist jedoch der Mechanismus der Supraleitung dieses Systems immer noch nicht völlig geklärt. Es sind aber auch noch viele andere Fragen offen: – Wie funktioniert der elektrische Transportmechanismus allgemein? Zum Beispiel ist das System nur bei höchster Lochdotierung bei hohen Temperaturen metallisch, sonst aber iso-

lierend. – Daneben interessieren die magnetischen Eigenschaften. Einerseits dürften die antiferromagnetische Wechselwirkung in den Leitern eine wichtige Rolle bei der Supraleitung spielen. Andererseits besitzt $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ neben dem Leiter auch ein Kettensystem, das bei tiefen Temperaturen eine Spin-Dimerisierung und damit verbunden eine Ladungsordnung aufweist. Es stellt sich also auch die Frage nach der Wechselwirkung zwischen dem Magnetismus und den Ladungen. Erste Neutronenstreu-, magnetische Resonanz und auch optische Experimente gaben Hinweise auf Anregungen im niedrigen Energiebereich um wenige meV, die von Ladungs- und/oder Spinordnungs-Phänomenen bzw. der Wechselwirkung zwischen beiden herrühren.

Eine sehr wichtige Untersuchungsmethode der Eigenschaften neuer Materialien ist die optische Spektroskopie. Die elektromagnetischen Wellen decken einen sehr weiten Energiebereich ab und können mit verschiedenen Arten von Anregungen wechselwirken. So kann man Informationen über Gitterschwingungen sowie elektronische und magnetische Eigenschaften gewinnen.

Ziel dieser Arbeit war nun die systematische Untersuchung der optischen Eigenschaften des Spinleitersystems $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ für verschiedene Ca- und La-Dotierungen im Submillimeter und infraroten Bereich, bei Temperaturen von 5 K bis Raumtemperatur und unter Einfluß eines magnetischen Feldes. Dabei konnte erstmals im niederenergetischen Bereich von wenigen meV optisch gemessen werden. Die Proben wurden von J. Akimitsu *et. al* vom Department of Physics, Aoyama-Gakuin University, Tokyo, Japan im Traveling-Solvent-Floating-Zone-Verfahren hergestellt. Zusätzlich wurden Messungen im Radiofrequenzbereich und Gleichstrommessungen von S. Tomić *et. al* am Physikalischen Institut in Zagreb, Kroatien durchgeführt.

Kapitel 1

Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen physikalischen Grundlagen sowohl der optischen Spektroskopie, als auch der in der Arbeit betrachteten Spinketten- und -leitersysteme und deren mögliche Grund- und Anregungszustände betrachtet. Die dabei hergeleiteten Formeln, die in der Auswertung in den Kapiteln 4, 5 und 6 verwendet werden, sind eingerahmt.

1.1 Festkörperoptik

In dieser Arbeit werden Materialien mittels optischer Methoden untersucht. Deshalb werden im Folgenden kurz die theoretischen Grundlagen der optischen Eigenschaften mit besonderer Betonung auf die bei den Messungen entdeckten Phänomene aufgezeigt.

Die optischen Eigenschaften werden durch das Wechselwirken des elektromagnetischen Feldes mit Ladungsträgern bestimmt, welches durch die Maxwellgleichungen beschrieben wird. Dabei ist es entscheidend, ob die Ladungsträger mehr oder weniger frei beweglich oder gebunden sind. Im ersten Fall spricht man von Metallen, im zweiten von Halbleitern bzw. Isolatoren.

Man unterscheidet zwischen kristallinen Festkörpern, d. h. die Atome sind periodisch angeordnet, und amorphen Festkörpern, bei denen die Atome ungeordnet sind. Durch die periodische Anordnung bei den kristallinen Materialien entstehen aus den diskreten Niveaus der getrennten Atome delokalisierte Zustände, die sogenannte Bandstruktur. Existieren in der Bandstruktur ausschließlich vollständig gefüllte und komplett leere Bänder, sind keine freien Ladungsträger vorhanden. Dann spricht man von Isolatoren oder Halbleitern, im Fall unvollständig besetzter Bänder von Metallen.

Die für den Ladungstransport verantwortlichen Ladungsträger können aber auch örtlich lokalisiert sein. Ursache für die Lokalisation elektronischer Zustände ist Unordnung. Ein Ladungstransport geschieht durch den sprunghaften Platzwechsel der Ladungsträger aufgrund des äußeren elektrischen Feldes unter Überwindung der die Plätze trennenden Potenzialbarriere. Diese Art des Transports nennt man Hopping-Transport. Die drei oben beschriebenen Fälle von metallischem, halbleitendem und Hopping-Transport führen zu unterschiedlichen elektrischen und optischen Eigenschaften.

1.1.1 Gleichstromleitfähigkeit

Der einfachste Fall der Wechselwirkung von Materie mit dem elektrischen Feld ist der Gleichstromtransport. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} ist der lineare Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \mathbf{E} und dem durch dieses erzeugten Strom \mathbf{j} :

$$\mathbf{j} = \sigma_{\text{dc}} \mathbf{E} \quad (1.1)$$

Die Leitfähigkeit beschreibt die Bewegung der Ladungsträger unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes. Der Beschleunigung durch das Feld wirkt die Streuung an Gitterfehlern und an Gitterschwingungen, also den Phononen entgegen. Dies führt zu einer mittleren Geschwindigkeit der Ladungsträger. Für die Gleichstromleitfähigkeit gilt dann:

$$\sigma_{\text{dc}} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (1.2)$$

n ist die Ladungsträgerdichte, e die Ladung pro Träger, τ die mittlere Streuzeit und m^* die effektive Masse der Ladungsträger. In der effektiven Masse werden die Kräfte des Kristalls auf den Ladungsträger berücksichtigt.

Nun können die Überlegungen zu den drei unterschiedlichen Transportmechanismen angestellt und deren Temperaturverhalten vorausgesagt werden. Umgekehrt kann man dann aufgrund von temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessung auf den Transportmechanismus schließen.

Metalle

Bei den Metallen ist die Zahl der freien Ladungsträger im wesentlichen temperaturunabhängig. Die Temperaturabhängigkeit von σ_{dc} kommt daher nach Gleichung (1.2) von

der Temperaturabhängigkeit der Stoßzeit τ . Es handelt sich um Streuung der Ladungsträger an Gitterfehlern und Gitterschwingungen, des Weiteren können Elektronen z. B. aber auch untereinander oder mit magnetischen Anregungen streuen. Die Streuung an Gitterfehlern ist im Wesentlichen temperaturunabhängig. Dagegen nimmt die Zahl der Phononen mit steigender Temperatur zu. Modellrechnungen lassen für den spezifischen Widerstand $\rho = 1/\sigma_{\text{dc}}$ aufgrund phononischer Streuung für tiefe Temperaturen eine Zunahme mit $\rho_{\text{phononen}} \sim T^5$, für hohe Temperaturen eine lineare Zunahme $\rho_{\text{phononen}} \sim T$ erwarten. Der Gesamtwiderstand setzt sich nach der Matthiesenschen Regel $\rho(T) = \rho_{\text{Rest}} + \rho_{\text{Phononen}}(T)$ additiv zusammen (Bild (1.2a)). Bei Metallen nimmt die Gleichstromwiderstand mit zunehmender Temperatur zu.

Für die Elektron-Elektron-Streuung wird eine T^2 -Abhängigkeit vorhergesagt. In einem dreidimensionalen Metall ist dieser Beitrag allerdings gegenüber anderen Streumechanismen vernachlässigbar klein. Dagegen kann die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, also die Coulomb-Wechselwirkung, bei eingeschränkter Dimensionalität wichtig werden und zu einem Metall-Isolator-Übergang (Mott-Isolator) führen.

Die Elektronen besitzen auch ein Spin-Moment und können mit den magnetischen Momenten der Kristallatome wechselwirken. Liegt dabei langreichweitige magnetische Ordnung vor, können die Elektronen an kollektiven Anregungen der geordneten magnetischen Momente, den sogenannten Magnonen (analog zur Phononenstreuung) gestreut werden. Bei kleinen Temperaturen, im isotropen ferromagnetischen Fall ergibt sich ein T^2 -Verhalten. Es kann aber auch bei ungeordneten magnetischen Momenten zur Streuung von Elektronen kommen. Ein Beispiel ist der Kondo-Effekt, ein Anstieg des Widerstands bei tiefen Temperaturen, der bei Streuung mit magnetischen Verunreinigungen in einer nicht magnetischen Umgebung auftritt.

Halbleiter

Für halbleitende Materialien müssen Elektronen aus einem vollständig besetzten Band in ein freies angeregt werden. Bei $T = 0$ ist das Valenzband voll besetzt, dort kann kein Ladungstransport stattfinden. Das Leitungsband ist unbesetzt. Mit zunehmender Temperatur werden dann Ladungsträger über die Energielücke in das Leitungsband angehoben und sind dort frei beweglich. Im Valenzband fehlen nun die in das Leitungsband angehobenen Elektronen. Diese freien Stellen können durch andere Elektronen aus dem Valenzband besetzt werden, die dann ihrerseits freie Stellen hinterlassen. Diese freien Stellen können als positive Ladungsträger, sogenannte Löcher, angesehen

werden, die ebenfalls unter Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes Strom transportieren. Man erhält aus statistischen Rechnungen für das Produkt der Dichten n der freien Elektronen und p der Löcher:

$$np \sim \exp\left[\frac{E_C - E_V}{k_B T}\right] =: \exp\left[\frac{E_g}{k_B T}\right] \quad (1.3)$$

Der Abstand der beiden Bänder E_g wird als Energielücke bezeichnet. Das Produkt der beiden Ladungsträgerkonzentrationen ist proportional zu $\exp(E_g/k_B T)$, somit ist die Leitfähigkeit nach Gleichung (1.2)

$$\sigma_{\text{dc}}(T) \sim \exp\left[\frac{E_g}{2k_B T}\right]. \quad (1.4)$$

Im Gegensatz zu den Metallen nimmt bei den Halbleitern der Gleichstromwiderstand mit zunehmender Temperatur ab (Bild (1.2.a)).

Hopping-Transport, Hüpfleitfähigkeit

Bislang wurde die Leitfähigkeit für Ladungsträger in delokalisierten Zuständen, also für quasi freie Ladungsträger betrachtet. Die Delokalisierung ist eine Folge der Periodizität des Kristallgitters, also der langreichweitigen Ordnung und kann durch das Bändermodell im k -Raum beschrieben werden.

Verunreinigungen und Störstellen verursachen dagegen stark lokalisierte Zustände. Dennoch ist Ladungstransport zwischen diesen Zuständen möglich, wenn sich die Wellenfunktionen benachbarter Störstellen überlappen. Es kommt zur Hüpfleitfähigkeit, dem Hopping-Transport. Der Vorgang ist in Bild (1.1) im Ortsraum dargestellt.

Hopping zwischen nächsten Nachbarn

Bei hohen Temperaturen reicht die thermische Energie der Ladungsträger aus, um die Energiedifferenz zwischen den nächsten Nachbar-Niveaus zu überwinden. Die Ladungsträger "hüpfen" unter Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes von einem Niveau zum nächsten. Diese Nächste-Nachbar-Hüpfleitfähigkeit (nearest neighbor hopping, NNH) ist in Bild (1.1) mit den dünnen Pfeilen skizziert.

Um die Leitfähigkeit zu berechnen, betrachtet man die Wahrscheinlichkeit γ_{ij} eines Elektrontransfers zwischen zwei lokalisierten Stellen i und j im Abstand r_{ij} unter

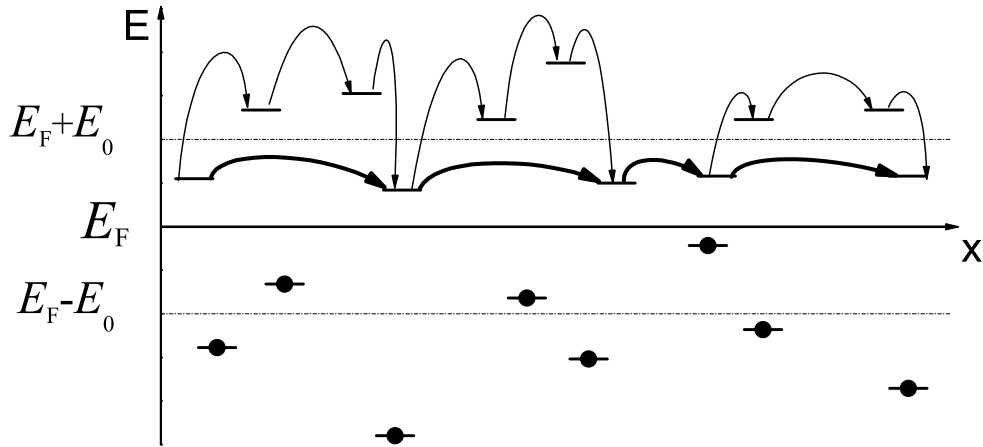


Abbildung 1.1: Nearest-Neighbor (NNH, dünne Pfeile) und Variable-Range-Hopping (VRH, dicke Pfeile).

Emission oder Absorption eines Phonons [7, 8]:

$$\gamma_{ij} \sim \underbrace{\exp\left[-\frac{2r_{ij}}{a}\right]}_{\substack{\text{Überlapp der WFK} \\ \text{der Störstellen}}} \cdot \underbrace{\exp\left[-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right]}_{\substack{\text{Boltzmann-Näherung} \\ \text{der Fermi-Statistik}}} \quad (1.5)$$

a ist die charakteristische Ausdehnung der Elektronen-Wellenfunktion der Störstelle, also die Lokalisierung, E_i und E_j sind die Energieniveaus der Störstellen. Der erste Faktor in Gleichung (1.5) entsteht durch den Überlapp der Wellenfunktionen der beiden Störstellen, der den Transfer überhaupt ermöglicht. Der zweite Faktor berücksichtigt die temperaturabhängige Besetzung der Störstellen, da nur Elektronen von i nach j transferiert werden, wenn i besetzt und j frei ist.

Ohne äußeres elektrisches Feld herrscht ein Gleichgewicht zwischen den Übergangsraten von $i \rightarrow j$ und $j \rightarrow i$. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} erhält man aus Rechnungen mit elektrischem Feld: Es liegt kein Gleichgewicht der Übergangsraten vor, da die Störung zum einen die Besetzung der Störstellen, zum anderen die Störstellen-Niveaus E_i und E_j verändert. Für die Näherung kleiner Felder fließt ein Strom proportional zum Feld. Die Leitfähigkeit aufgrund des Nächste-Nachbarn-Hoppings (NNH) hat **aktiviertes** Temperaturverhalten.

$$\sigma_{dc}^{\text{NNH}}(T) \sim \exp\left[-\frac{2\Delta^{\text{NNH}}}{k_B T}\right] \quad (1.6)$$

mit der Aktivierungsenergie Δ^{NNH} [9].

Variable Range Hopping

Bei tieferer Temperatur reicht die thermische Energie nicht mehr aus, um in jedem Fall die Niveau-Differenz zu nächsten Nachbar-Niveau zu überwinden. Dagegen kann die Potenzialdifferenz zu weiter entfernt liegenden Niveaus geringer sein (dicke Pfeile in Bild (1.1)). Die Weglänge wird mit abnehmender Temperatur immer größer, daher der Name Variable Range Hopping (Hüpfleitung bei veränderlicher Reichweite).

Es kommt zur Konkurrenz zwischen dem abnehmenden Überlapp weiter auseinanderliegender Niveaus und der geringer werdenden thermischen Energie, also zwischen beiden Faktoren $\exp(-2r_{ij}/a)$ und $\exp(-(E_i - E_j)/k_B T)$ in Gleichung (1.5).

Die Übergangstemperatur T_c vom Nearest-Neighbor- zum Variable-Range-Hopping wird aus der Annahme berechnet, dass die mittlere Hüpf-Distanz r_{ij} der Ladungsträger derart optimiert wird, dass die Übergangswahrscheinlichkeit Gl. (1.5) maximal ist. Als Vereinfachung nimmt man eine gleichförmige Verteilung der Energieniveaus der Störstellen im Bereich von $-\Delta^{\text{NNH}}$ bis $+\Delta^{\text{NNH}}$ an. Mit c als räumlichem Abstand benachbarter Störstellen ist der durchschnittliche Abstand benachbarter Energieniveaus $\Delta^{\text{NNH}}c/r_{ij}$. Man kann dann Gleichung (1.5) umschreiben in

$$\gamma_{ij} \sim \exp \left[-\frac{2r_{ij}}{a} - \frac{\Delta^{\text{NNH}}c}{r_{ij}k_B T} \right] \quad (1.7)$$

und diese Gleichung in r_{ij} maximieren, also $\partial\gamma_{ij}/\partial r_{ij} = 0$ berechnen. Das ergibt für den optimalen Wert r_{ij}^0 :

$$r_{ij}^0(T) = \sqrt{\frac{\Delta^{\text{NNH}}ac}{2k_B T}}. \quad (1.8)$$

Für $r_{ij}^0(T) < c$ tritt Nearest-Neighbor-Hopping auf, für $r_{ij}^0(T) > c$ Variable-Range-Hopping. Die Bedingung $r_{ij}^0(T_c) = c$ liefert dann die Übergangstemperatur T_c :

$$\boxed{T_c = \frac{\Delta^{\text{NNH}}a}{2k_B c}}. \quad (1.9)$$

Mit dem Übergang vom Nearest-Neighbor- zum Variable Range-Hopping unterhalb der Übergangstemperatur ändert sich auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Zur Beschreibung nimmt man an, dass bei tiefen Temperaturen am Hoppingtransport nur Energieniveaus in einem schmalen Band $E_0 - E_F$ bis $E_0 + E_F$ um die Fermi-Energie E_F beteiligt sind. Diese Niveaus werden dann als gleichmäßig verteilt angesehen, sodass

auch die Zustandsdichte $D(E) = D(E_F)$ innerhalb dieses schmalen Bands als konstant angenommen werden kann. Die Ladungsträgerdichte $N(E_0)$ in diesem Band ist dann $N(E_0) = 2D(E_F) \cdot E_0$.

In Gleichung (1.5) werden dann r_{ij} durch den mittleren räumlichen Abstand der beteiligten Niveaus

$$\sqrt[3]{N(E_0)} = \sqrt[3]{2D(E_F) \cdot E_0} \quad (3\text{-dim Fall}) \quad (1.10)$$

und $E_i - E_j$ durch die Bandbreite E_0 ersetzt:

$$\gamma_{ij}(E_0) = \exp \left[-\frac{1}{\sqrt[3]{D(E_F)a}} \cdot E_0^{-\frac{1}{3}} - \frac{E_0}{k_B T} \right]. \quad (1.11)$$

Das Nullsetzen der Ableitung $\partial\gamma_{ij}(E_0)/\partial E_0$ liefert in diesem Fall die optimale Bandbreite $E_0(T)$:

$$E_0(T) \sim \frac{(k_B T)^{\frac{3}{4}}}{\sqrt[4]{D(E_F)a^3}}. \quad (1.12)$$

Durch Einsetzen von (1.12) in (1.11) und Berechnung der Leitfähigkeit $\sigma_{\text{dc}}^{\text{VRH}}(T)$ aus der Übergangswahrscheinlichkeit γ_{ij} erhält man das Mottsche Gesetz für das Variable Range Hopping:

$$\sigma_{\text{dc}}^{\text{VRH}}(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (1.13)$$

Im Gegensatz zum Nearest-Neighbor-Hopping zeigt die Leitfähigkeit des Variable-Range-Hoppings keine aktivierte Temperaturabhängigkeit. Gleichung (1.13) kann in einfacher Weise auf Systeme mit niedriger Dimensionalität $d, d = 1, 2, 3$, verallgemeinert werden: Man benutzt in Gleichung (1.10) die d -dimensionale Zustandsdichte

$$\sqrt[d]{N(E_0)} = \sqrt[d]{2D(E_F) \cdot E_0} \quad (d\text{-dim Fall}) \quad (1.14)$$

und erhält für die Leitfähigkeit:

$$\boxed{\sigma_{\text{dc}}^{\text{VRH}}(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{1}{1+d}}} \quad (1.15)$$

Man beobachtet demnach bei Hopping-Transport mit abnehmender Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur T_c ein aktiviertes Verhalten mit der Aktivierungsenergie Δ^{NNH} (Gl. (1.6)), unterhalb von T_c ein Verhalten gemäß Gleichung (1.15).

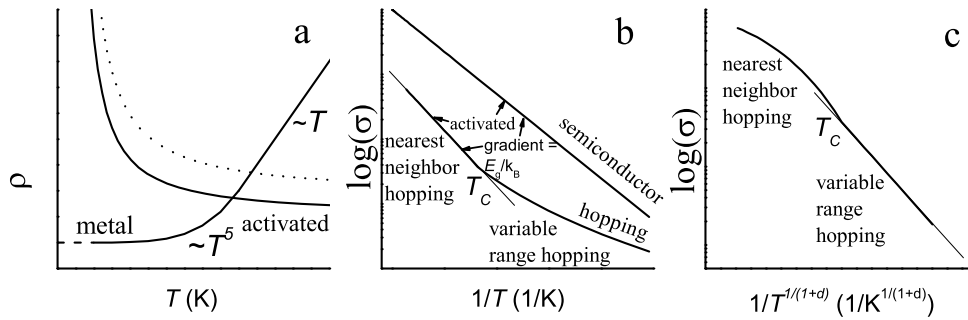


Abbildung 1.2: Qualitative Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Gleichstrom-Transports. a) Vergleich des spezifischen Widerstands ρ von Metallen und aktivierten Systemen in Abhängigkeit von der Temperatur. b) Logarithmus der Leitfähigkeit $\log(\sigma)$ über der inversen Temperatur $1/T$; aktivierte Temperaturabhängigkeiten erscheinen als Geraden. c) $\log(\sigma)$ über $1/T^{1/(1+d)}$, d ist die Dimensionalität im Falle des Hopping-Transports.

Auswertung von DC-Leitfähigkeitsmessungen

Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit können wichtige Aussagen über die Transporteigenschaften des Festkörpers gemacht werden. Man erkennt an der Temperatur-Abhängigkeit sofort, ob es sich um metallische Leitung handelt, siehe Bild (1.2a).

Bei Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit $\log(\sigma)$ über dem Inversen der Temperatur $1/T$ erkennt man aktiviertes Verhalten an der Geradenform. Aus der Steigung kann man nach Gleichung (1.4) direkt die Aktivierungsenergie bestimmen (Bild (1.2b)).

Variable-Range-Hopping-Transport liegt vor, wenn in der Auftragung $\log(\sigma)$ über $1/T^{1/(1+d)}$ eine Gerade gefunden wird (Bild (1.2c)).

1.1.2 Elektromagnetisches Wechselfeld

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit Materie wird durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben:

$$\operatorname{div}\mathbf{B} = 0 \quad (1.16)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = 4\pi\rho \quad (1.17)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0 \quad (1.18)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{D}} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} \quad (1.19)$$

Die Gleichungen verknüpfen die Ladungsverteilung ρ und die Ströme \mathbf{j} mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} , der elektrischen Flußdichte \mathbf{D} , dem Magnetfeld \mathbf{H} und der magnetischen Flußdichte \mathbf{B} . c ist die Lichtgeschwindigkeit. Die Lösung der Maxwell-Gleichungen liefert die elektromagnetischen Wellen (also auch das sichtbare Licht) in Vakuum und Materie. Prinzipiell kann durch Lösung der Maxwell-Gleichungen die Antwort der Verteilungen ρ und \mathbf{j} auf das elektromagnetische Feld berechnet werden.

Optische Konstanten

Zur Vereinfachung der Maxwellgleichungen und zu deren analytischer Lösbarkeit werden die Materialeigenschaften mit Materialkonstanten beschrieben.

Zum einen wird die Dielektrizitätskonstante $\underline{\hat{\epsilon}}$ eingeführt, die die elektrische Flußdichte \mathbf{D} mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} verknüpft:

$$\mathbf{D}(\omega) = \underline{\hat{\epsilon}}(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.20)$$

$\underline{\hat{\epsilon}}$ ist im allgemeinen, besonders bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten stark anisotropen Systemen, ein komplexer Tensor. Die Gleichung stellt eine Linearisierung dar, es werden Terme der Ordnung \mathbf{E}^2 oder höher vernachlässigt.

Die magnetische Flußdichte \mathbf{B} wird in analoger Weise mit dem Magnetfeld \mathbf{H} über die magnetische Permeabilität $\underline{\hat{\mu}}$ verknüpft.

$$\mathbf{B}(\omega) = \underline{\hat{\mu}}(\omega)\mathbf{H}(\omega) \quad (1.21)$$

Für die Materialkonstanten $\underline{\hat{\epsilon}}$ und $\underline{\hat{\mu}}$ können jetzt mikroskopische Modelle aufgestellt werden, z.B. ein freies Elektronengas oder polarisierbare Materie. Neben $\underline{\hat{\epsilon}}$ und $\underline{\hat{\mu}}$ werden oft auch die elektrische und magnetische Suszeptibilität $\underline{\hat{\chi}}$ betrachtet. Man geht davon aus, dass sich durch das äußere Feld im Festkörper elektrische bzw. magnetische Dipole ausrichten. Der Zusammenhang zwischen den Feldern \mathbf{D} und \mathbf{E} bzw. \mathbf{B}

und \mathbf{H} wird durch die elektrische Polarisation \mathbf{P} bzw. magnetische Polarisation \mathbf{M} des Festkörpers beschrieben:

$$\mathbf{D} = \mathbf{P} + \mathbf{E} \quad (1.22)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{M} + \mathbf{H} \quad (1.23)$$

Kann man einen linearen Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem Feld mit der Proportionalitätskonstanten "Suszeptibilität" χ annehmen erhält man die Materialgleichungen

$$\mathbf{D} = \mathbf{P} + \mathbf{E} = (\hat{\chi}_{\text{el}} + 1) \cdot \mathbf{E} \rightarrow \hat{\epsilon} = 1 + \hat{\chi}_{\text{el}} \quad (1.24)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{M} + \mathbf{H} = (\hat{\chi}_{\text{mag}} + 1) \cdot \mathbf{H} \rightarrow \hat{\mu} = 1 + \hat{\chi}_{\text{mag}} \quad (1.25)$$

Anstelle des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ϵ_2 wird oft der Realteil der optischen Leitfähigkeit σ_1 angegeben:

$$\sigma_1 = \frac{\epsilon_2 \cdot \omega}{4\pi}. \quad (1.26)$$

σ_1 und der Absorptionskoeffizient α stehen über die Gleichung

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma_1\mu_1}{nc} \quad (1.27)$$

in Beziehung. Bei konstantem Brechungsindex n und magnetischer Permeabilität μ_1 ist $\sigma_1 \propto \alpha$ [10].

Für die optische Messung zugänglich sind normalerweise die Reflexion R oder die Transmission T . Diese können aus der dielektrischen Funktion über den komplexen Brechungsindex $\hat{n} = n + ik$ berechnet werden:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \begin{cases} \epsilon_1 = \frac{n^2 - k^2}{\mu_1} \\ \epsilon_2 = \frac{2nk}{\mu_1} \end{cases} \quad (1.28)$$

$$R = \left| \frac{1 - \hat{n}}{1 + \hat{n}} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad (1.29)$$

$$T = \frac{4n}{(1 + n)^2 + k^2} = 1 - R. \quad (1.30)$$

Wie schon bei der Gleichstromleitfähigkeit ist es auch bei der Wechselfeldantwort der Materie entscheidend, ob es frei bewegliche oder gebundene Ladungsträger gibt.

Darüber hinaus kann das elektromagnetische Wechselfeld mit den verschiedensten Arten von Anregungen, z. B. den Gitterschwingungen oder der magnetischen Struktur, wechselwirken. Im Folgenden werden deshalb kurz Modelle dieser Wechselwirkungen beschrieben. Umgekehrt kann dann wieder aus der Messung der optischen Eigenschaften der zugrunde liegende Mechanismus bestimmt und oft auch quantitativ ausgewertet werden.

Freie Elektronen, Intraband-Übergänge; Drude-Modell

Die optischen Eigenschaften freier Ladungsträger werden durch das Drudemodell (freies Elektronengas) beschrieben. Hier wird die Bewegungsgleichung eines frei beweglichen Ladungsträgers, der von monochromatischem Licht angetrieben wird, aufgestellt: Es treten die Trägheitskraft, eine Dämpfung z. B. durch Elektron-Phononstreuung und die elektrische Kraft auf. Die durch das gitterperiodische Potenzial bedingten Kräfte werden in der effektiven Masse m^* berücksichtigt

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad . \quad (1.31)$$

Hierbei ist \mathbf{x} der Ort des Ladungsträgers, τ die mittlere Stoßzeit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, \mathbf{E}_0 die Amplitude und ω die Frequenz des elektrischen Feldes. Die Lösung der Gleichung (1.31) liefert Amplitude und Phase der Auslenkung \mathbf{x} der Ladungsträger. Daraus kann man die elektrischen Dipolmomente $\mathbf{p} = \mathbf{x} \cdot e$ und die Polarisation \mathbf{P} berechnen. Es ergibt sich nach Gleichung (1.24) für Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.32)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.33)$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_p = \frac{4\pi n e^2}{m^*}$. Die gleiche Frequenz ω_p erhält man, wenn man die Bewegungsgleichung eines Plasmas, bestehend aus Elektronen der Dichte n und positiven Metallionen betrachtet, bei dem nur die Elektronen beweglich sind. Das Plasma ist im Gleichgewichtszustand feldfrei und elektrisch neutral, es treten bei Störung des Gleichgewichts der Elektronen rücktreibende Kräfte auf, die zu Plasmaschwingungen führen.

Die Reflexion R kann aus $\hat{\epsilon}$ über die Formeln (1.28) und (1.29) berechnet werden. In Abbildung (1.3) ist die Frequenzabhängigkeit der Reflexion, der dielektrischen

Funktion und der optischen Leitfähigkeit für ein Drudemodell mit den Parametern $\sigma_{\text{dc}} = 2500 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1/\tau = 277,8 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_p = 5000 \text{ cm}^{-1}$ simuliert.

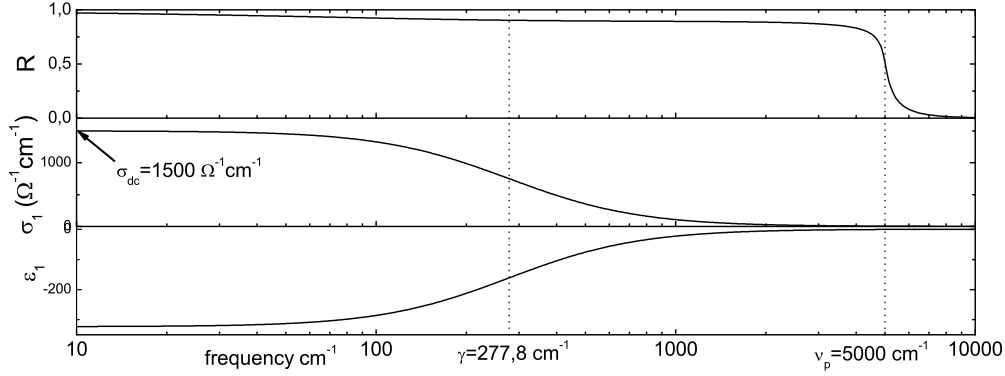


Abbildung 1.3: Reflexion R , dielektrische Funktion ϵ und optische Leitfähigkeit σ für das Drudemodell

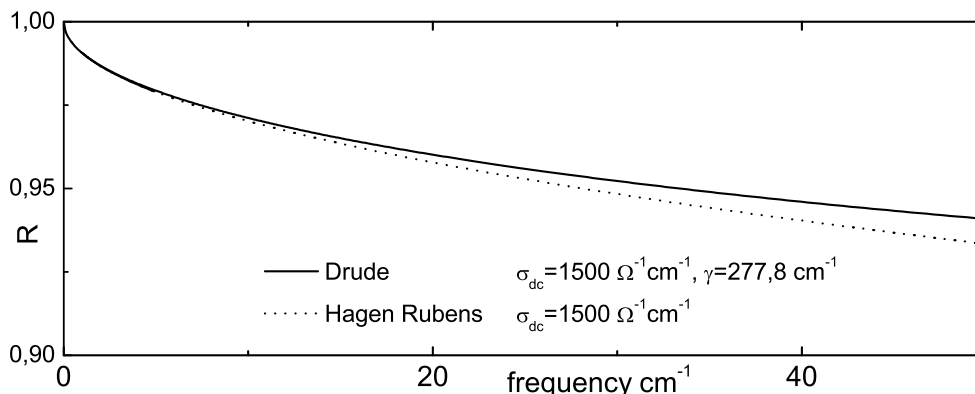
Die optische Leitfähigkeit σ geht für $\nu \rightarrow 0$ gegen die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} . Mit zunehmender Frequenz nimmt σ ab, hat bei $\nu = \gamma = 1/\tau$ einen Wendepunkt und geht schließlich gegen null. Die dielektrische Funktion ϵ hat für $\nu \rightarrow 0$ einen großen negativen Wert, steigt mit wachsender Frequenz an, hat ebenfalls einen Wendepunkt bei $\nu = \gamma = 1/\tau$ und erreicht für $\nu \rightarrow \infty$ einen positiven Wert. Die Reflexion R geht für $\nu \ll \gamma$ nach der Hagen-Rubens-Formel

$$R(\nu_{[\text{cm}^{-1}]}) = 1 - 2 \cdot \sqrt{\frac{\nu_{[\text{cm}^{-1}]}}{30\sigma_{\text{dc}}[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]}} \quad (1.34)$$

gegen 1, siehe Bild (1.4). Das Verhalten bei kleinen Frequenzen hängt von der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} ab. σ_{dc} nimmt nach Kapitel 1.1.1 mit abnehmender Temperatur zu, die Reflexion wird dadurch mit abnehmender Temperatur größer.

R fällt über einen weiten Frequenzbereich sehr langsam ab, bleibt aber in der Nähe von 1. Erst bei der oben erwähnten Plasmafrequenz fällt die Reflexion dann stark ab, das Metall ist dann transparent.

Der Abfall der Reflexion bei der Plasmafrequenz kann aber durch Interbandübergänge zu kleineren Frequenzen verschoben werden. Man erhält die kleinere Plasmafrequenz $\omega_p/\sqrt{\epsilon_\infty}$ mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_∞ bei hohen Frequenzen.

Abbildung 1.4: Drudemodell und Hagen-Rubens-Näherung für $\nu \rightarrow 0$.

Interband-Übergänge

Bei Interbandübergängen werden Ladungsträger über die Energielücke E_g vom Leitungs- in das Valenzband angehoben und dabei die Energie der Photonen $E_{\text{phot}} = \hbar\omega_{\text{phot}} \geq E_g$ absorbiert. Dagegen ist das Material für Photonen mit Energie $\hbar\omega_{\text{phot}} < E_g$ transparent. Man unterscheidet zwischen direkten und indirekten Interband-Übergängen.

Direkte Übergänge erfolgen durch Absorption von Lichtquanten ohne Beteiligung von Phononen. Der Photonenimpuls $\hbar\mathbf{k}_{\text{phot}}$ ist viel kleiner als der Elektronen-Impuls, es gilt \mathbf{k} -Erhaltung. Theoretische Berechnungen der Übergangs-Wahrscheinlichkeiten liefern den Absorptions-Verlauf

$$\alpha(\omega_{\text{phot}}) \sim \frac{1}{\omega_{\text{phot}}} \sqrt{\hbar\omega_{\text{phot}} - E_g} \quad (1.35)$$

Bei indirekten Übergängen werden zusätzlich Phononen absorbiert oder emittiert, die zusätzlichen Impuls an das Elektron liefert. Die Rechnung hier liefert für die Absorption:

$$\alpha(\omega_{\text{phot}}) \sim \frac{1}{\omega_{\text{phot}}} (\hbar\omega_{\text{phot}} \pm \hbar\omega_{\text{phon}} - E_g)^2 \quad (1.36)$$

Die Gleichungen (1.35) und (1.36) gelten nur für Frequenzen um E_g , solange die Bandstruktur parabolisch angenähert werden kann. Die Absorption wird spätestens für Frequenzen, die die Elektronen über das Leitungsband hinaus anregen, wieder auf null

gehen, d.h. man beobachtet in der Absorption breite Linien.

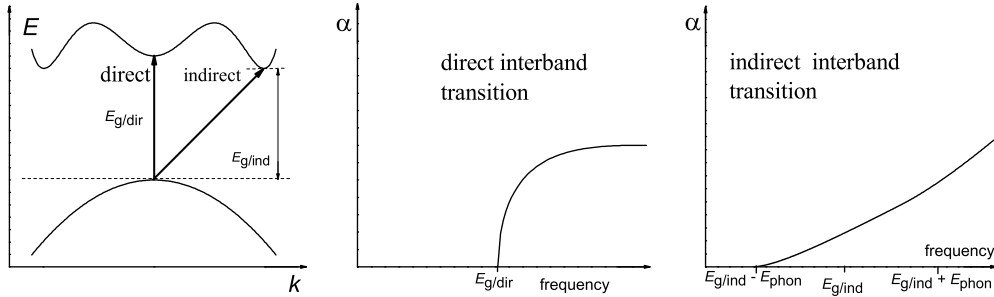


Abbildung 1.5: Direkter und indirekter Interband-Übergang und resultierende Absorptionsspektren.

Gebundene Ladungsträger; Lorentz-Modell

Die elektromagnetische Welle kann auch mit gebundenen Ladungsträgern wechselwirken. Einerseits kann es die Elektronen der Gitteratome gegenüber den Atomkernen auslenken und so Dipole induzieren. Das nennt man elektronische Polarisation. Andererseits können in Ionenkristallen die positiven Ionen gegen die negativen verschoben werden.

Die beiden Effekte können näherungsweise durch das Lorentz-Oszillator-Modell beschrieben werden. Hierbei wird angenommen, dass die rücktreibende Kraft der Bindung proportional zur Auslenkung ist. Die Bewegungsgleichung der freien Elektronen (1.31) wird um die zur Auslenkung \mathbf{x} proportionale Rückstellkraft $m^* \omega_0^2 \mathbf{x}$ erweitert und man bekommt die Differenzialgleichung des gedämpften harmonischen Oszillators:

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{x}}{dt} + m^* \omega_0^2 \mathbf{x} = -e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad . \quad (1.37)$$

x ist der Ort des Ladungsträgers, $1/\tau$ die Dämpfung, \mathbf{E}_0 die Amplitude und ω die Frequenz des elektrischen Feldes. $\omega_0 = \sqrt{f/m^*}$ ist die Frequenz des ungedämpften Oszillators und hängt von der Stärke f der rücktreibenden Kraft ab. Gleichung (1.37) ist die Gleichung (1.31) des Drudemodells erweitert um den Oszillatorterm. Durch Lösen von (1.37) erhält man für die dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$.

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad (1.38)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \omega_p^2 \frac{\frac{\omega}{\tau}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad (1.39)$$

Aus (1.39) bekommt man mit (1.26) die optische Leitfähigkeit σ_1 :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\epsilon_2 \cdot \omega}{4\pi} = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\frac{\omega^2}{\tau}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad (1.40)$$

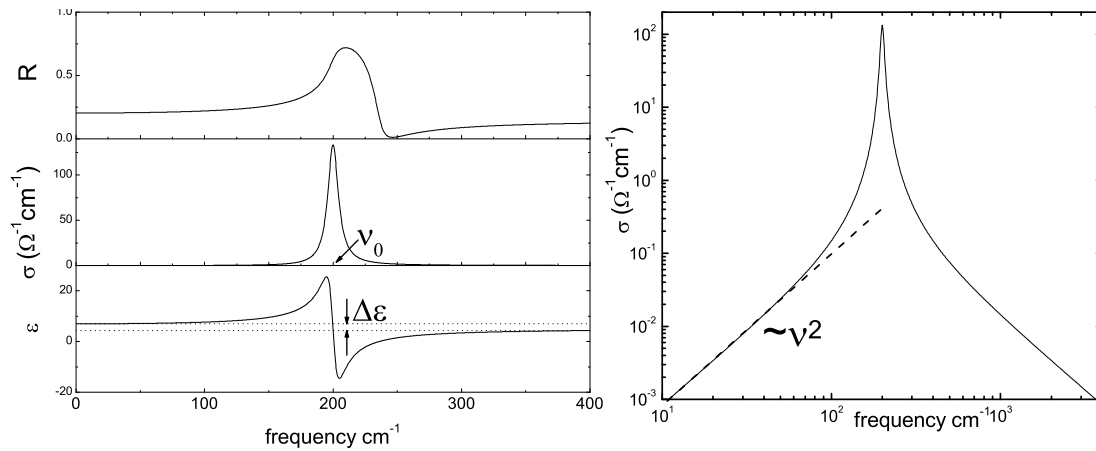


Abbildung 1.6: Reflexion, optische Leitfähigkeit und dielektrische Funktion für den Lorentz-Oszillator.

Abbildung (1.6) zeigt die Reflexion R , die optische Leitfähigkeit σ_1 und dielektrische Funktion ϵ_1 für den Lorentz-Oszillator. Die optische Leitfähigkeit geht quadratisch in der Frequenz gegen null. Eine Lorentz-förmige Linie kann in der optischen Leitfähigkeit aus der Steigung 2 in der log-log-Auftragung identifiziert werden. Gemessene Spektren werden mit dem Lorentz-Modell gefittet. Dabei treten die Parameter $\Delta\epsilon$, ν_0 und γ auf. $\Delta\epsilon$ ist die Änderung der dielektrischen Funktion $\epsilon_\infty - \epsilon(0)$ aufgrund der Lorentzlinie, ν_0 ist die Eigenfrequenz und $\gamma = 1/\tau$ die Dämpfung.

Vor allem die Wechselwirkung des Lichts mit dem Kristallgitter kann auf diese Weise beschrieben werden. Die Lösung der Bewegungsgleichungen für das gekoppelte System liefert die Dispersionsrelation der Phononen, also kann die Abhängigkeit der Frequenz vom Wellenvektor $\omega(k)$ berechnet werden.

Für ein dreidimensionales System mit s Atomen pro Einheitszelle ergeben sich $3s$ Schwingungswege, die teilweise wegen der Gittersymmetrie zusammenfallen können.

Die Auslenkung der Gitteratome kann parallel (longitudinal, L) oder senkrecht (transversal, T) zur Ausbreitungsrichtung sein. Es gibt 3 akustische (A) Zweige und $3(s-1)$ optische (O) Zweige. Bei den akustischen Zweigen schwingen die verschiedenen Ionen gleichphasig, das Licht kann nicht mit ihnen wechselwirken. Dagegen schwingen sie bei den optischen Zweigen gegenphasig, es entstehen elektrische Dipole mit denen das Licht wechselwirkt. Wegen seines im Frequenzbereich der Phononen kleinen Wellenvektors \mathbf{k}_{phot} kann das Licht nur mit Phononen mit ebenfalls kleinem Wellenvektor \mathbf{k}_{phon} wechselwirken.

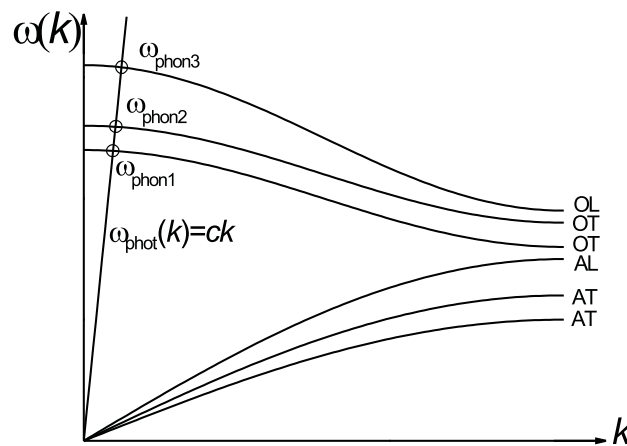


Abbildung 1.7: Wechselwirkung des Lichts mit der phononischen Struktur. A = akustisch, O = optisch, L = longitudinal, T = transversal.

Das ist in Abbildung (1.7) schematisch dargestellt. Überall, wo sich die Gerade des Lichts $\omega(\mathbf{k}) = c\mathbf{k}$ und ein Schwingungszweig schneiden, sind Energie- und Impulserhaltung gewährleistet. Das Licht regt dieses Phonon, also gebundene Ladungsträger, an. Es kommt zur oben erwähnten Lorentz-Antwort in den Spektren, im dargestellten Beispiel bei den Resonanzfrequenzen $\omega_{\text{phon1-3}}$.

Das Lorentz-Modell kann auch bei kollektiven Anregungen angewendet werden, z. B. bei der gepinnten Ladungsdichtewelle, siehe Kapitel (1.5.2).

Dipole; Orientierungspolarisation

Besteht ein Festkörper aus Molekülen mit permanentem elektrischen Dipolmoment, werden diese durch elektrische Felder ausgerichtet. Beim Festkörper wirken dieser Aus-

richtung neben der thermischen Bewegung zusätzliche Gitterkräfte entgegen.

Im elektromagnetischen Wechselfeld machen sich die Gitterkräfte in Form einer Relaxationszeit τ_0 bemerkbar, also der Zeit, die die Dipole zur Neuorientierung benötigen. Man macht einen Relaxations-Ansatz für die Polarisation $\mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega)$:

$$\frac{d\mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega)}{dt} = \frac{\mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega = 0) \cdot e^{-i\omega t} - \mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega)}{\tau_0} \quad (1.41)$$

$\mathbf{P}_{\text{dip}}(\omega = 0) \cdot e^{-i\omega t}$ ist die ungestörte Polarisation, die bei Relaxationszeit $\tau_0 = 0$ auftreten würde und einem äußeren Feld der Frequenz ω folgen würde. Die Lösung der Differenzialgleichung (1.41) liefert die Debyeschen Formeln:

$$\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{1,\infty} = \chi_1 \sim \frac{1}{1 + \omega^2\tau_0^2} \rightarrow \sigma_2(\omega) \sim \frac{\omega^2\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (1.42)$$

$$\epsilon_2(\omega) - \epsilon_{2,\infty} = \chi_2 \sim \frac{\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} \rightarrow \sigma_1(\omega) \sim \frac{\omega}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (1.43)$$

Die durchgezogenen Linien in Bild (1.8) zeigen diese Dispersionsrelationen.

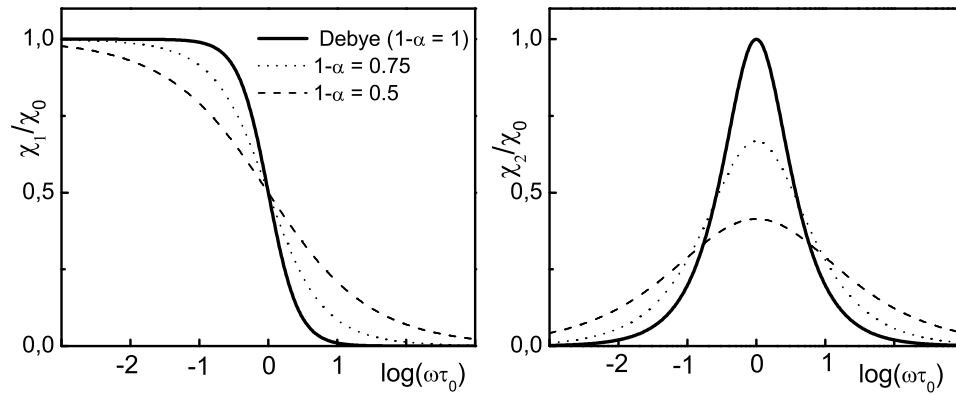


Abbildung 1.8: Frequenzabhängigkeit der komplexen elektrischen Suszeptibilität bei Relaxationsverhalten. Durchgezogene Linie: Debye-Modell mit einer Relaxationszeit τ_0 nach Gln. (1.42) und (1.43); gepunktete bzw. gestrichelte Linien: verallgemeinertes Debye-Modell mit $1 - \alpha = 0,75$ bzw. $0,5$.

Verallgemeinertes Debye-Modell

Das verallgemeinerte Debye-Modell ist eine phänomenologische Beschreibung des Relaxationsverhaltens ungeordneter Systeme und berücksichtigt die Verteilung der Relaxationszeiten um eine mittlere Relaxationszeit mit Hilfe des Exponenten $1 - \alpha$

$$\hat{\epsilon}(\omega) - \hat{\epsilon}_\infty = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (1.44)$$

Hier ist τ_0 die mittlere Relaxationszeit. Der Parameter $1 - \alpha$ beschreibt die symmetrische Verbreiterung aufgrund der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (Bild (1.8)). $1 - \alpha = 1$ entspricht dem normalen Debye-Model Gln. (1.42) und (1.43) [11]. Damit kann beispielsweise das Radiofrequenzverhalten einer Ladungsdichtewelle nach dem Littlewood-Modell (Kapitel 1.5.3, sowie Kapitel 4.1.3, 4.2.4 und 5.2.4) beschrieben werden.

Lokalisierte Ladungsträger; Hopping-Transport

Hier wird die Reaktion eines Systems mit Hüpfleitfähigkeit auf ein äußeres elektromagnetisches Wechselfeld betrachtet. Dieses Verhalten kann durch ein Relaxationsverhalten wie im vorherigen Kapitel (1.1.2) beschrieben werden. Im einfachsten Fall sieht man den Übergang von einem besetzten lokalisierten Niveau in ein unbesetztes Niveau aufgrund eines äußeren Feldes als Übergang eines elektrischen Dipols von der Stellung antiparallel in die parallele Stellung mit einer mittleren Übergangszeit τ an und erhält damit die Leitfähigkeit σ_1 aus Gleichung (1.43).

Zur Verallgemeinerung nimmt man an, dass der Energie Unterschied ΔE zwischen den Stellungen “parallel” und “antiparallel” für alle Störstellen gleich ist. Die Übergangsrate τ für verschiedene benachbarte Niveaus ist im Allgemeinen unterschiedlich. Man erhält bei solcher Rechnung ein lineare Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit:

$$\sigma_1(\omega) \sim \omega^1 \quad (1.45)$$

Berücksichtigt man noch als Mechanismus des Übergangs von einem Niveau zum anderen das phononengestützte Tunneln

$$\frac{1}{\tau} = \nu_{\text{ph}} \exp\left[-\frac{U}{k_{\text{B}}T}\right] \quad (1.46)$$

mit U als Potenzialbarriere und ν_{ph} als Phononenfrequenz erhält man für die frequenzabhängige optische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$:

$$\sigma(\omega) \sim \omega \cdot \ln \left[\frac{\nu_{\text{ph}}}{\omega} \right]^4 \quad (1.47)$$

[12]. Der Verlauf von Gleichung (1.47) ist in Bild (1.9) in log-log-Darstellung gezeigt. Im unteren Teilbild ist die logarithmische Ableitung dargestellt. Diese entspricht der Potenz s , die man bei Annahme eines Potenzgesetzes der Form

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_{\text{dc}}(T) + A(T) \cdot \omega^s \quad (1.48)$$

für die Leitfähigkeit bekommt. Nach der unteren Graphik in Bild (1.9) liegt die Potenz s für Frequenzen nicht zu nahe an ν_{ph} etwa bei $s = 0,8 - 1$, letzteres entspricht Gleichung (1.45).

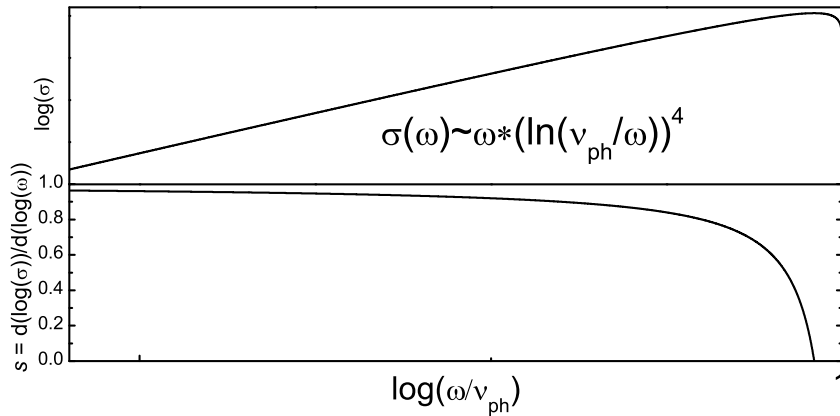


Abbildung 1.9: Qualitative Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit bei Hopping Transport und deren Ableitung.

Man erwartet also für Hopping-Leitfähigkeit eine Frequenzabhängigkeit $\sigma_1(\omega) \sim \omega^s$ mit $s \lesssim 1$, während man beispielsweise für Phononen eine quadratische Abhängigkeit bekommt (Bild (1.6) rechts).

Spektrenauswertung, Kramers-Kronig-Transformation

Die meisten optischen Messungen in dieser Arbeit wurden in Reflexion durchgeführt. Ein Spektrum setzt sich im allgemeinen aus mehreren der oben genannten Anteile wie Inter-, Intraband-Übergänge und gebundene Ladungsträger zusammen. Eine

Simulation ist in Bild (1.10) dargestellt. Es wird gezeigt, wie sich die gesamte Reflexion, dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit aus den einzelnen Beiträgen zusammensetzt. Deutlich ist zu sehen, dass sich die Reflexion nicht einfach aus den Teilspektren additiv zusammensetzt, während das für ϵ und σ der Fall ist.

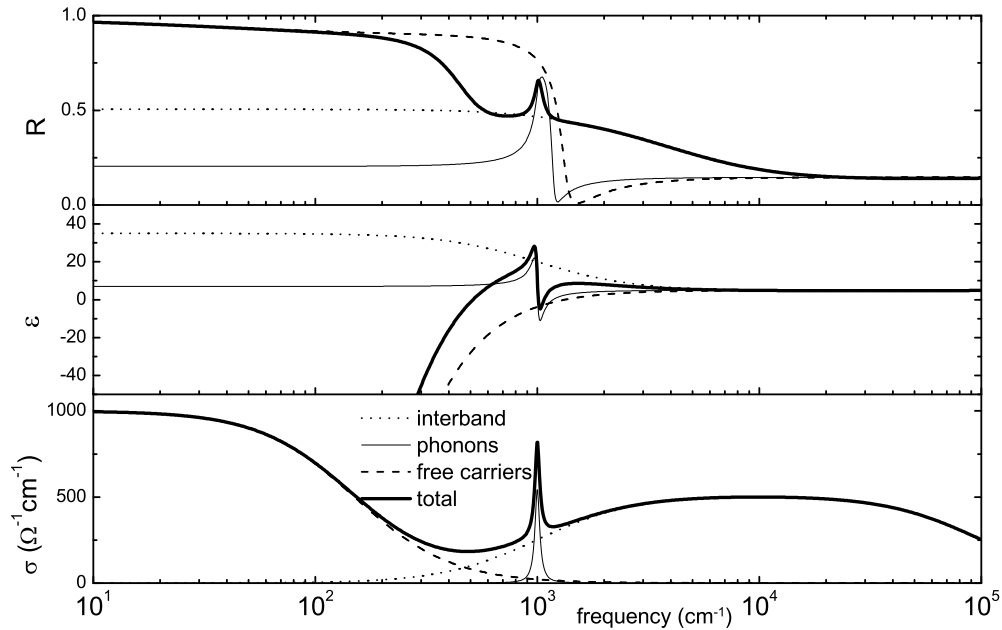


Abbildung 1.10: Reflexion, dielektrische Funktion und Leitfähigkeit für aus Anteilen von freien Elektronen, Phononen und Interband-Übergängen zusammengesetzte Spektren.

Gemessen allerdings wird nur der Betrag der Reflexion. Würde man auch noch die durch die Reflexion verursachte Phasenverschiebung kennen, könnte man daraus jede andere komplexe optische Konstante berechnen.

Hier schaffen die sogenannten Kramers-Kronig-Relationen Abhilfe. Unter den Voraussetzungen für eine komplexe Funktion $\hat{f}(\hat{\omega}) = f_1(\omega_1 + i\omega_2) + if_2(\omega_1 + i\omega_2)$:

- $\hat{f}(\hat{\omega})$ besitzt keine Singularitäten in der oberen Halbebene
- $\lim_{|\omega| \rightarrow \infty} \hat{f}(\hat{\omega}) = 0$

kann der Realteil $f_1(\omega_1)$ berechnet werden, wenn der Imaginärteil $f_2(\omega_1)$ für sämtliche reellen Werte ω_1 bekannt ist. Dasselbe gilt auch im umgekehrten Fall. Diese Beziehungen können für die komplexen optischen Konstanten verwendet werden. Für den Zusammenhang zwischen dem Reflexionsspektrum $R(\omega)$ und der Phase $\Phi(\omega)$ lautet die Kramers-Kronig-Beziehung:

$$\Phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln \{R(\omega')\} - \ln \{R(\omega)\}}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (1.49)$$

woraus der komplexe Brechungsindex und alle weiteren optischen Konstanten berechnet werden können.

$$n(\nu) = \frac{1 - R(\nu)}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos\{\Phi(\nu)\}} \quad (1.50)$$

$$k(\nu) = \frac{2\sqrt{R(\nu)} \sin\{\Phi(\nu)\}}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos\{\Phi(\nu)\}} \quad (1.51)$$

In der Praxis ist aber die Reflexion $R(\nu)$ weder für den Bereich $\nu \rightarrow 0$ noch für $\nu \rightarrow \infty$ bekannt. Es müssen also Extrapolationen für $\nu \rightarrow 0$ und $\nu \rightarrow \infty$ gemacht werden unter der Annahme, dass $R \rightarrow 0$ für $\nu \rightarrow \infty$.

1.2 Magnetische Ordnung

Nachdem nun die allgemeinen Grundlagen der optischen Untersuchung von Festkörpern dargelegt worden sind, soll im Folgenden die Theorie der in dieser Arbeit betrachteten Spinketten-Spinleiter-Systeme beschrieben werden. Ein wichtiges Phänomen ist hier die magnetische Wechselwirkung.

In vielen Fällen verlieren Atome beim Einbau in den Festkörper ihre magnetischen Momente. Während alle Elektronen bei isolierten Atomen um das Zentralfeld des Atomkerns gebunden sind, was zur Bahndrehimpulserhaltung führt, verlassen die Valenzelektronen im Festkörper ihre Plätze. Sie werden itinerant. Dadurch bleibt einerseits der Bahndrehimpuls nicht mehr erhalten und der Bahnmagnetismus geht verloren. Andererseits besitzen die Elektronenzustände des Festkörpers eine Dispersion. Daher ist zusätzliche Energie zum Auffüllen der Zustände nötig. Im Gegensatz zum freien Atom (hier Hundzsche Regel¹) ist deshalb Spinkompensation energetisch günstiger und

¹Stehen für die energiereichsten Elektronen eines Atoms mehrere Orbitale gleicher Energie zur Verfügung, so werden diese zunächst einfach besetzt.

es resultiert auch kein Spinnmagnetismus.

Das ist aber nicht immer richtig, es treten auch Ordnungs-Erscheinungen wie Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus auf. Hier kommt es ohne äußeres Feld zu einer spontanen Ausrichtung der magnetischen Momente innerhalb der sogenannten Weißschen Bezirke.

Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen benachbarten Gitteratomen ist zu klein um spontane Magnetisierung zu bewirken. Diese wird von sogenannten Austausch-Wechselwirkungen verursacht. Bei der Austauschwechselwirkung handelt es sich um ein Zusammenwirken von Pauliprinzip² und Coulombwechselwirkung³ der Elektronen benachbarter Gitterpositionen.

1.2.1 Direkte Austauschwechselwirkung

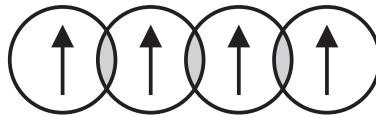


Abbildung 1.11: direkte Austauschwechselwirkung.

Die *direkte* Austauschwechselwirkung (Bild (1.11)) kommt bei Überlappung der Orbitale benachbarter magnetischer Gitteratome zustande. Man betrachtet den einfachsten Fall zweier Teilchen 1 und 2 mit Spin $\frac{1}{2}$. In der Eigenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)$ des gesamten Teilchensystems kann man im Ansatz zur Lösung der Schrödingergleichung die Orts- und die Spinfunktion ϕ und χ separieren⁴:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \phi(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \cdot \chi(s_1; s_2). \quad (1.52)$$

Jetzt kann man die Austauschenergie aus Symmetriebetrachtungen erklären: Nach dem Pauliprinzip muß die Wellenfunktion des gesamten Teilchensystems antisymmetrisch in Bezug auf die Vertauschung zweier Teilchen sein⁵.

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = -\Psi(\vec{r}_2, s_2; \vec{r}_1, s_1) \quad (1.53)$$

²Zwei Elektronen müssen sich immer in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden, d. h. in diesem Fall, dass die Spins im gleichen Orbital entgegengesetzt sein müssen.

³Elektrostatische Wechselwirkung zweier Punktladungen q_i am Ort \vec{r}_i : $E = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$

⁴wenn im Hamiltonoperator keine Spins vorkommen.

⁵folgt aus der relativistischen Quantenmechanik, Diracgleichung.

Ist also die Spinfunktion symmetrisch muß wegen (1.52) die Ortsfunktion antisymmetrisch sein und umgekehrt. Der Ortsraum besitzt eine symmetrische und eine antisymmetrische Funktion. Dabei wird das Produkt der Einteilchenwellenfunktionen $|\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\rangle = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2)$ angesetzt (z. B. das für getrennte Atome).

$$\begin{aligned} \text{symmetrisch} \quad \phi(\vec{r}_1; \vec{r}_2) &= |\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\rangle & \text{(a)} \\ \text{antisymmetrisch} \quad \phi(\vec{r}_1; \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\rangle - |\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\rangle) & \text{(b)} \end{aligned} \quad (1.54)$$

Der Spinraum ist vierdimensional mit den elementaren Basiszuständen $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$. Daraus kann man durch Linearkombination eine Basis aus drei symmetrischen und einer antisymmetrischen Eigenfunktion aufstellen:

$$\begin{aligned} \text{symmetrisch} \quad S = 1 & \left\{ \begin{array}{l} \chi = |\uparrow\uparrow\rangle & \text{(a)} \\ \chi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & \text{(b)} \\ \chi = |\downarrow\downarrow\rangle & \text{(c)} \end{array} \right. & \text{(1.55)} \\ \text{antisymmetrisch} \quad S = 0 & \chi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) & \text{(d)} \end{aligned}$$

Für die ungerade Spinfunktion ($S = 0 \rightarrow$ Singulett⁶-Zustand) (1.55d) muß also nach dem Pauliprinzip die gerade Ortsfunktion (1.54a) in die Schrödingergleichung eingesetzt werden. Diese enthält neben der Elektron-Gitter- und Gitter-Gitter Wechselwirkung auch die Coulombwechselwirkung $\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ der Elektronen untereinander. Diese Coulombenergie für die ungerade Spinfunktion ist damit:

$$E_{S=0} = \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \right\rangle \quad (1.56)$$

für die geraden Spinfunktionen ($S = 1 \rightarrow$ Triplett⁷-Zustand) muß analog die ungerade Ortsfunktion eingesetzt werden und es bleibt dann:

$$\begin{aligned} E_{S=1} &= \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \right\rangle & \text{(1.57)} \\ &- \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1) \right\rangle \end{aligned}$$

Die gesuchte Austauschenergie ist jetzt die Differenz aus $E_{S=1}$ und $E_{S=0}$ und somit gleich dem Austauschintegral J_{12} :

$$E_{S=1} - E_{S=0} = -J_{12} = - \left\langle \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1) \right\rangle. \quad (1.58)$$

⁶Multiplizität eines System mit Gesamtspin $S : 2S + 1$, ist also für $S=0$ gleich $1 \rightarrow$ Singulett

⁷Für $S = 1 : 2S + 1 = 3 \rightarrow$ Triplett

Die Austauschenergie, die zur spontanen Magnetisierung führt, ist eine Konsequenz aus Coulombabstoßung und Pauliprinzip. Sie kommt von der unterschiedlichen Verteilung der Elektronen bei symmetrischer und antisymmetrischer Ortsfunktion. Die elektronische Wechselwirkung der Elektronen hängt dadurch von der Spinorientierung ab. J kann positiv oder negativ sein.

$J < 0 \rightarrow$ ferromagnetische Ordnung

$J > 0 \rightarrow$ antiferromagnetisch Ordnung

Die Austauschwechselwirkung zwischen zwei Elektronen i und j läßt sich dann mit Hilfe des Heisenbergmodells darstellen.

$$\mathcal{H}_{\text{Austausch}} = -J_{ij} \cdot \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.59)$$

1.2.2 Indirekte Austauschwechselwirkung

Es kann auch zur Austauschwechselwirkung kommen, wenn sich die Gitteratome mit magnetischem Moment nicht überlappen. In diesem Fall spricht man von *indirekter* Austauschwechselwirkung. Der im Rahmen dieser Arbeit für die Spinleitersystemen wichtigste Mechanismus ist der sogenannte *Superaustausch* Bild(1.12):

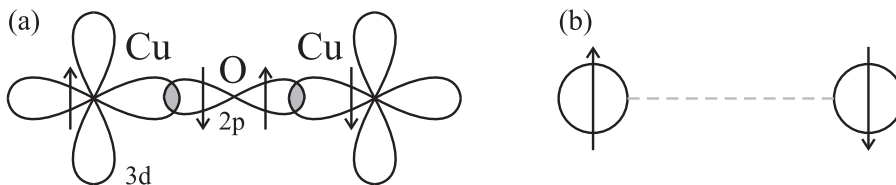


Abbildung 1.12: Superaustausch am Beispiel eines Kuprats: a) Orbitalstruktur, b) schematisch.

Die Kopplung zweier magnetischer Ionen wird indirekt über ein diamagnetisches Ion bewirkt, das sich zwischen den beiden befindet. Die Ursache des Superaustauschs ist eine Absenkung der Kinetischen Energie im antiferromagnetischen Fall im Vergleich zum ferromagnetischen durch Delokalisierung.

Sind die beiden Spins der magnetischen Ionen antiparallel (Bild (1.13a)), kann ein Spin durch Hüpf-Transport in das Orbital des anderen gelangen. Durch die Delokalisierung Δx im Ortsraum wird über die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ der Impuls Δp und damit die kinetische Energie erniedrigt. Dem entgegen wirkt die

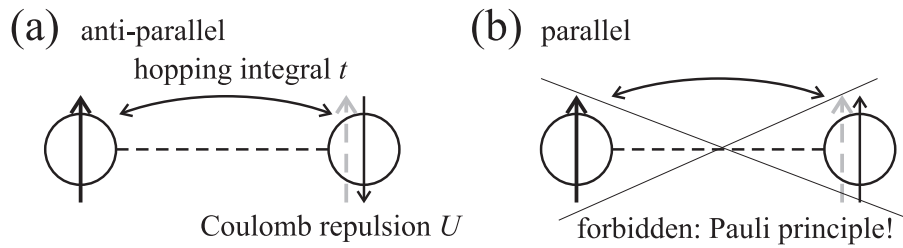


Abbildung 1.13: Superaustausch: a) Energieabsenkung durch Delokalisierung (antiparallele Spins), b) keine Delokalisierung durch Pauli-Verbot (parallele Spins).

Coulombabstoßung U des Elektrons beim anderen Ion. Aus der Störungstheorie 2. Ordnung erhält man für die Energie des Superaustauschs:

$$J \sim -\frac{t^2}{U} \quad (1.60)$$

mit dem Hüpf-Integral t , das ein Maß für das Übergangsmatrixelement zwischen den beiden Möglichkeiten ist. In Bild (1.13b)) sieht man, dass im ferromagnetischen Fall eine Delokalisierung wegen des Pauli-Verbots nicht möglich ist, da sich sonst zwei parallele Spins in einem Orbital befinden müssten.

Eine weitere indirekte Austauschwechselwirkung ist die RKKY-Wechselwirkung. Die RKKY- (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida) Wechselwirkung tritt bei Metallen auf. Hier verursachen lokalisierte magnetische Momente der magnetischen Ionen Spin-Polarisierung der Leitungselektronen, die ihrerseits an benachbarte lokalisierte magnetische Momente koppeln.

1.3 Spinketten

Der Heisenberg Hamilton-Operator $\mathcal{H} = -J_{ij} \cdot \vec{S}_i \vec{S}_j$ (1.59) beschreibt stark korrelierte Elektronensysteme mit ganzzahliger Elektronenzahl pro Gitterplatz. Durch zusätzliche Verringerung der Dimensionalität der Systeme werden Spinketten und Spinleitern realisiert.

Die eindimensionale $s = \frac{1}{2}$ Spinkette ist eines der ersten quantenmechanischen magnetischen Systeme, das theoretisch untersucht wurde [4]. Die Anregungen eines solchen Systems gekoppelter Spins sind die Spinwellen, Magnonen. In Analogie zu den Phononen, die die Schwingungen der Atome im Bezug auf das Gitter sind, sind Magnonen die Schwingungen des Spinsystems relativ zum Gitter (Bild (1.14a)).

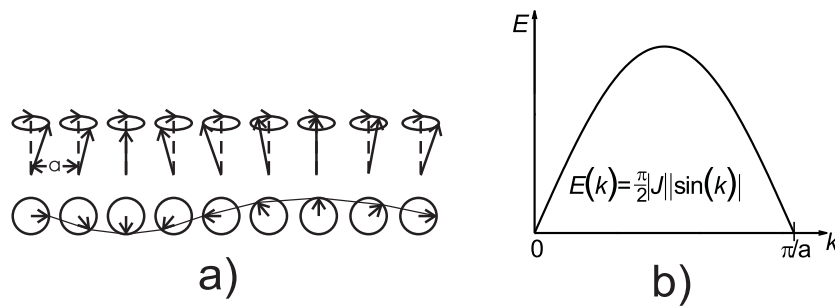


Abbildung 1.14: a) Spinwellen; b) Dispersionsrelation der antiferromagnetischen 1dim Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette.

Es handelt sich um eine Anregung mit Wellencharakter mit Frequenz ω und Wellenvektor k . Theoretische Berechnungen [13], [14] liefern die Dispersionsrelation (Bild (1.14b)) für die eindimensionale antiferromagnetische Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette:

$$E(k) = \frac{\pi}{2}|J||\sin(k)| \quad (1.61)$$

Die quantenmechanische Energie dieser mit Hilfe der klassischen Mechanik herleitbaren Moden wird, genau wie die Phononen, mit Hilfe des quantenmechanischen harmonischen Oszillators berechnet:

$$E_k = \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_k \quad (1.62)$$

Die Quanten der Anregungen sind die Magnonen. Es sind Bosonen, jede Mode $\omega_k = \omega(k) = \frac{\pi}{2\hbar}|J||\sin(k)|$ wird bei endlicher Temperatur über Gleichung (1.62) nach der Bose-Einstein-Statistik besetzt.

Man kann den ersten angeregten Zustand der Spinwelle auch als Überlagerung von Zuständen mit jeweils einem umgeklappten Spin ansehen (Bethe-Ansatz [4]): $|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \dots\rangle, |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow \dots\rangle, |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle \dots$ Ein umgeklappter Spin in der eindimensionalen antiferromagnetischen Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette kann aber auch als Anregung zweier Triplet-Zustände [14] angesehen werden. Diese Triplet-Anregungen werden nicht als Magnonen betrachtet, sondern als masselose und neutrale domänenwandartige Spinonen, siehe Bild (1.15a-c).

Die Anregung von Triplet-Paaren ist ein energielückenloses 2-Teilchen-Kontinuum. Das kommt daher, dass bei zwei ungebundenen Teilchen der Gesamtimpuls nicht ausreicht, um den Gesamtzustand zu beschreiben, da dieser auch noch vom Rela-

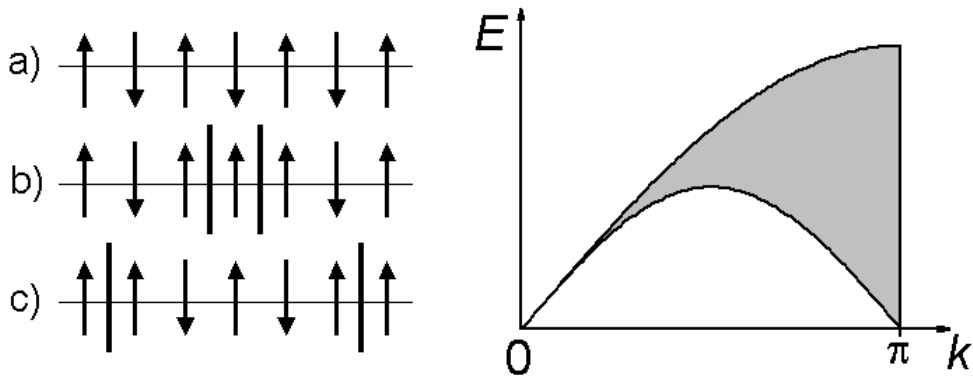


Abbildung 1.15: Tripletanregung in einer homogenen Kette: a)-c) linke Seite: Anregung eines Spinon-Paares; rechte Seite: 2-Spinon-Kontinuum

tivimpuls abhängt. Spielt man alle möglichen Kombinationen von Impulsen und daraus resultierenden Energien durch, ergibt sich ein Kontinuum mit der Magnonen-Dispersionsrelation $E(k) = \frac{\pi}{2}|J|\sin(k)$ (Gl.(1.61)) als untere und der Dispersionsrelation $E(k) = \pi|J|\left|\sin\left(\frac{k}{2}\right)\right|$ als obere Grenze [15], siehe Bild (1.15) rechte Seite.

Eine eindimensionale antiferromagnetische Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette mit gleichförmiger nächster-Nachbar-Wechselwirkung besetzt keine Spin-Energielücke. Im Ketten-Untersystem des in dieser Arbeit betrachteten Spinketten-Spinleiter-Systems $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{-Cu}_{24}\text{O}_{41}$ zeigt sich dennoch eine Spin-Energielücke von etwa 140 K [16]. Das liegt daran, dass das Kettensystem eine hohe Löcherkonzentration besitzt, während das oben Gesagte für eine undotierte Kette gilt. Dies wird in Kapitel 2.2.1 genauer erklärt.

Spin-Peierls-Übergang

Eine Spinkette kann auch dimerisieren, d.h. die Kopplungsstärke $J_{i,i+1}$ variiert um einen Wert δ mit $J_{i,i+1}^{\pm} = J_{i,i+1}(1 \pm \delta)$. Dieser Übergang, der zur Ausbildung einer Energielücke im magnetischen Anregungs-Spektrum führt, wird als Spin-Peierls-Übergang bezeichnet. Spins und Gitter wechselwirken untereinander, Phononen modulieren die Austauschwechselwirkung (Bild (1.16a)). Wie beim Peierls-Übergang (Näheres dazu folgt in Kapitel 1.5.1) kommt es durch die Dimer-Bildung zur Verdopplung der Gitterkonstanten (Bild 1.16b)) und damit zur Halbierung der Brillouin-Zone. Die Entartung zwischen Singulett- und Triplet-Anregungen wird aufgehoben, dies führt zu Energiegewinn, der die zur Gitterverzerrung benötigte elastische Energie aufbringt. Eine theoretische Rechnung wird in [17] durchgeführt.

Die magnetischen Anregungen einer dimerisierten Spinkette sind auf der rechten Seite von Bild (1.16) gezeigt. Das Aufbrechen eines Dimers (Bild (1.16b→c)) entspricht der Anregung eines Triplets über die Energielücke Δ . Das Triplet kann sich nun aufgrund der schwachen Interdimer-Kopplung von Dimer zu Dimer bewegen, was zu einer Abhängigkeit der Energie vom Impuls führt (Dispersionslinie bei Δ in Bild (1.16) rechts). Ab einer Energie 2Δ werden Triplet-Paare gebildet, die dann oberhalb von 2Δ zum vorher erwähnten Kontinuum führen [18].

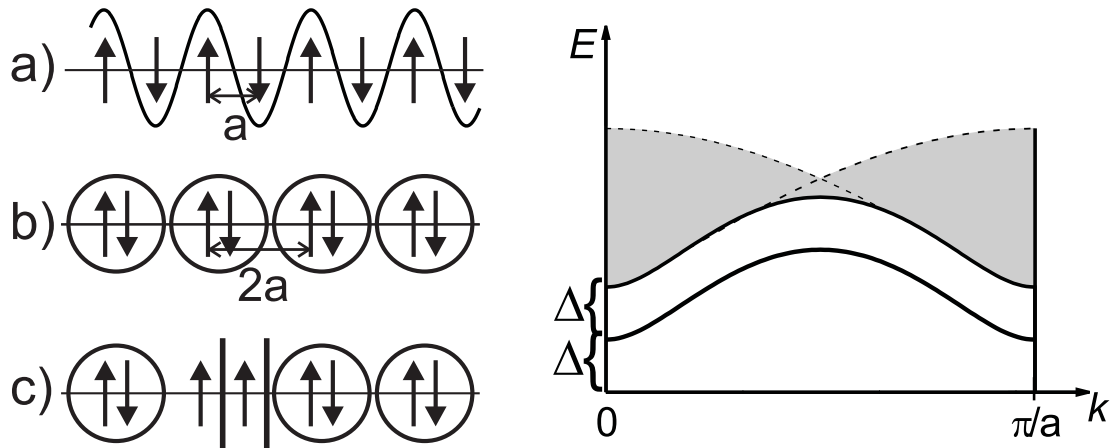
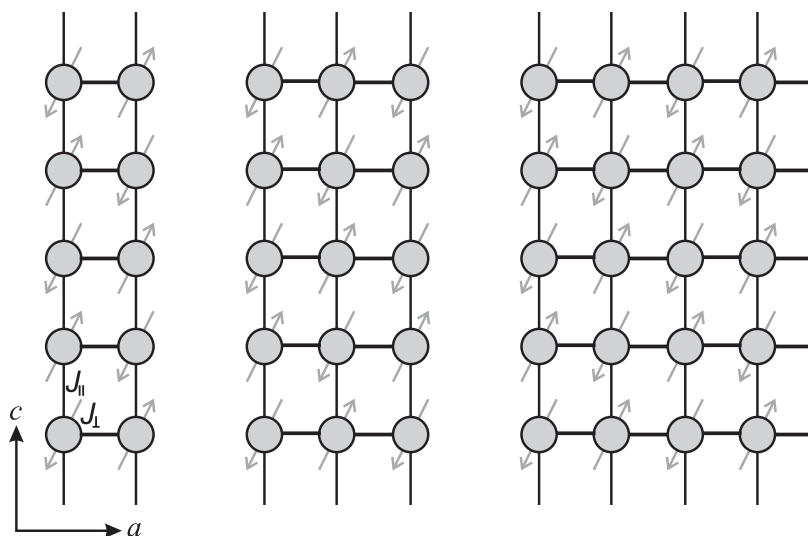


Abbildung 1.16: Dimerisierung: a) Modulation der Austauschwechselwirkung durch Phononen; b) Dimerbildung, Verdopplung der Gitterkonstanten; c) Triplet-Anregung, entspricht der Energielücke Δ . Rechte Seite: Magnetische Anregungen; 2-Triplet-Kontinuum für Energien $E > 2\Delta$

1.4 Spinleitern

Spinleitern sind eine “leiterförmige” Anordnung von Spins. Die Spins sind entlang der “Beine” in Ketten angeordnet und gekoppelt. Gegenüberliegende Spins benachbarter Beine sind wiederum über die “Sprossen” mit einer, im Allgemeinen von der der Beine verschiedenen, jedoch in der selben Größenordnung liegenden, Kopplungsstärke verbunden. Je nach Anzahl der Beine spricht man von einer n -beinigen Spinleiter. Dabei ist der Fall $n = 2$ der offensichtliche Namensgeber für Spin-“Leiter” (Bild (1.17)).

Abbildung 1.17: Spinleitern: v.l.n.r: 2-, 3-, n -beinig.

1.4.1 Spin-Gap in der 2-beinigen $S = 1/2$ -Spinleiter

Bei der 2-beinigen $S = 1/2$ -Spinleiter sind die Spins entlang der Beine über eine Kopplungskonstante J_{\parallel} und entlang der Sprossen über J_{\perp} verbunden. Im Grenzfall einer viel stärkeren Kopplung entlang der Sprossen $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ erwartet man anschaulich, dass sich die Spins im Grundzustand an den einzelnen Sprossen antiparallel anordnen. Jede Sprosse trägt den Gesamtspin $S = 0$, sie befindet sich in einem Singulett-Zustand.

Zur Anregung dieses Spin-Systems ist eine Mindest-Energie in der Größenordnung der Kopplungskonstanten J_{\perp} notwendig, um einen der Spins parallel zum anderen auf einer Sprosse umzuklappen ($S = 1$, Triplet-Zustand). Das Spin-System kann also keine Energien kleiner als diese Mindest-Energie aufnehmen d.h. es besitzt eine Energielücke, das sogenannte **Spin-Gap**.

Theoretische Berechnungen [19] zeigen, dass auch für **jede** Kopplung $J_{\perp} > 0$, also auch für $J_{\perp}/J_{\parallel} \rightarrow 0$ ein endliches Spin-Gap in einer 2-beinigen $S = 1/2$ -Spinleiter existiert (Bild 1.18). In der Literatur wird oft anstelle von J_{\perp} , der Kopplungsstärke entlang der Sprossen, die Bezeichnung J' , für die entlang der Ketten (J_{\parallel}) einfach J verwendet.

Die lokalen Triplet-Anregungen sind entlang der Leiter quasi frei beweglich und ihre Energie ist impulsabhängig. Die Theorie liefert die Bandstruktur für diese Triplet-Anregungen. Man spricht hier von einer **Spin-Flüssigkeit**, wenn die Spin-Anregungen

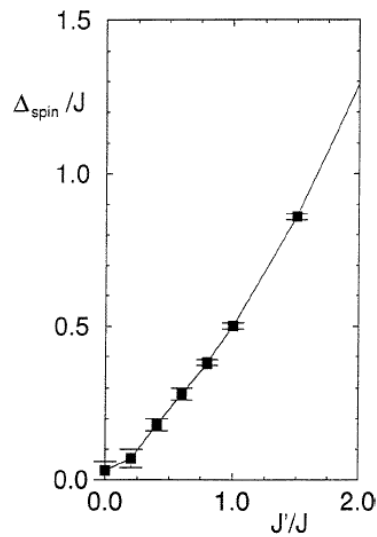


Abbildung 1.18: Abhängigkeit des Spin-Gaps Δ_{spin} vom Verhältnis $J'/J = J_{\perp}/J_{\parallel}$. Aus [20] nach Berechnungen in [19]

kaum korreliert sind.

Für $J_{\perp} = 0$ allerdings sind die Leiterbeine entkoppelt. Diese eindimensionalen Spin-Ketten sind ein eindimensionales Heisenberg-System und haben kein Spin-Gap, es können also energetisch beliebig kleine Zustände angeregt werden.

1.4.2 Magnetische Anregungen der Spin- $\frac{1}{2}$ -leitern

Die einfachste magnetische Anregung einer undotierten Spinleiter ist ein einzelnes Triplet (Bild (1.19)). Dessen aus theoretischen Rechnungen [21] erhaltene Dispersionsrelation ist als dünne, durchgezogene Linie in Bild (1.20) dargestellt.

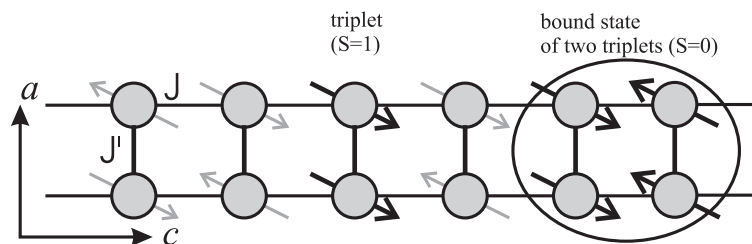


Abbildung 1.19: Magnetische Anregungen einer undotierten Leiter.

Werden Triplet-Paare angeregt, entsteht in Analogie zu den Spinketten (Kapitel 1.3) ein 2-Teilchen-Kontinuum, dessen untere und obere Grenzen als dünne, gestrichel-

te Linien in Bild (1.20) dargestellt sind. Die Triplet-Paare können auch gebundene Zustände eingehen, z. B. mit Gesamtspin $\mathbf{S} = 0$ (Bild (1.19)). Die Dispersion des gebundenen $\mathbf{S}=0$ -Triplettpaar-Zustands ist als dicke, durchgezogene Linie in Bild (1.20) gezeigt. Der Zustand kann bei einigen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spinleiter-Verbindungen auch in optischen Spektren beobachtet werden [22], Kapitel 2.7.3.

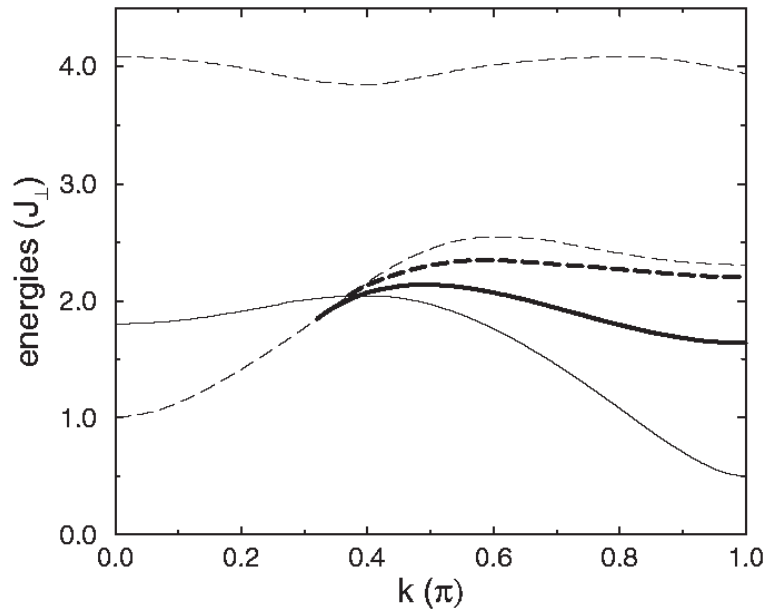


Abbildung 1.20: Dispersionsrelationen magnetischer Anregungen einer undotierten Leiter $J = J'$: Einzeltriplett-Anregung (dünne, durchgezogene Linie), untere und obere Grenze des 2-Triplett-Kontinuums (dünne, gestrichelte Linien), gebundene 2-Triplett-Zustände mit $\mathbf{S}=0$ (dicke, durchgezogene Linie) und $\mathbf{S}=1$ (dicke, gestrichelte Linie), aus [21].

1.4.3 n -beinige $\mathbf{S} = 1/2$ -Spinleitern

Es müssen zwei Fälle unterschieden werden:

n geradzahlig

$J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ führt hier wieder zu Spin-Singulett ($\mathbf{S} = 0$) entlang der Sprossen. Die Anregung auf ($\mathbf{S} = 1$) kostet wieder eine endliche Mindestenergie. Spinleitern mit einer **geraden Beinzahl** haben also ein **Spin-Gap**. Die Energielücke wird aber mit

zunehmender Bein-Zahl n immer kleiner und geht in den Grenzfall der spin-gap-losen zweidimensionalen Ebene über.

n ungeradzahlig

Hier führt $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ zu einem Gesamtspin $\mathbf{S} = 1/2$ auf jeder Sprosse. Die Leiter kann als ein $\mathbf{S} = 1/2$ eindimensionales Heisenberg-System mit Kopplung J_{\parallel} angesehen werden. Dieses System hat **kein Spin-Gap**.

Der Übergang von eindimensionalen Ketten zur zweidimensionalen Ebene ist nicht fließend. Quanteneffekte bewirken eine eine starke Abhängigkeit von der Breite der Leiter, also der Zahl der gekoppelten Ketten.

Ein Spin-Gap ist in der magnetischen Suszeptibilität zu beobachten. Ist die Temperatur zu gering, um das Spinsystem thermisch anzuregen, befindet es sich in einem unmagnetischen Zustand und reagiert nicht auf äußere Magnetfelder. Die Suszeptibilität χ ist dann 0. Dagegen werden gap-lose Systeme auch bei tiefen Temperaturen angeregt, die Suszeptibilität χ bleibt endlich (Bild 1.21).

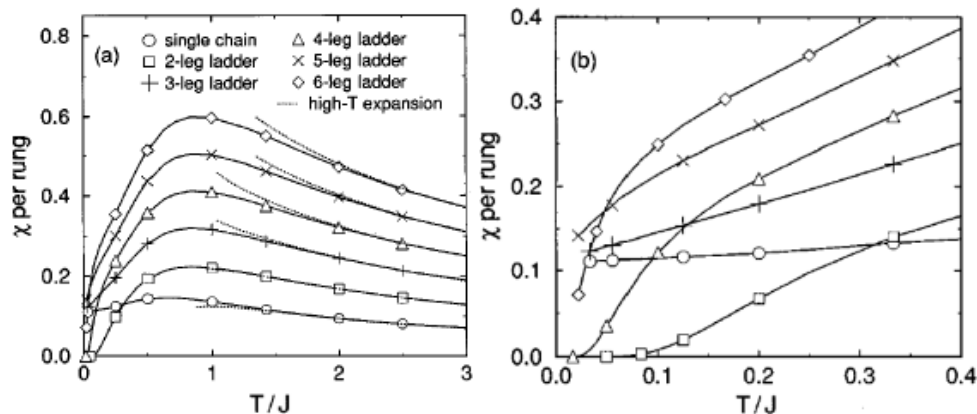


Abbildung 1.21: Numerische Berechnung der Temperatur-Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ für verschiedene Leitersysteme, aus [23]. Für gerade n geht $\chi \rightarrow 0$ (Spingap) für $T \rightarrow 0$, während es für ungerade n endlich bleibt.

1.4.4 Lochdotierung der Spinleitern

Werden Spins aus einem Spinleiter-System entfernt, bleiben ‐Löcher‐ zurück, man spricht von Lochdotierung. Dabei ist es energetisch am günstigsten, wenn so wenig

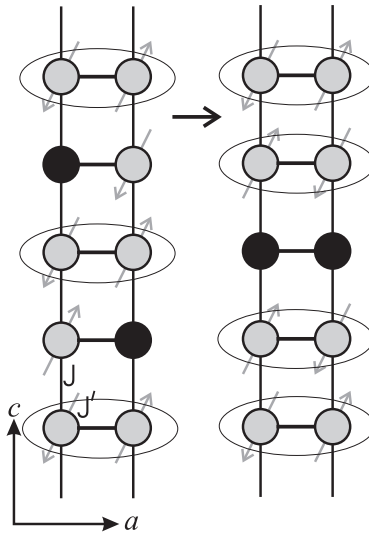


Abbildung 1.22: Lochdotierung und Lochpaar-Bildung

Singulettts wie möglich aufgebrochen werden.

Werden beispielsweise zwei Löcher in das System gebracht, minimiert dieses seine Energie indem nur ein Singulett gebrochen wird. Es befinden sich dann beide Löcher auf einer Sprosse (Bild 1.22). Dieses Lochpaar ist ein gebundener Zustand mit einer Bindungsenergie in der Größenordnung der Kopplungs-Stärke J' .

Eine theoretische Beschreibung dieses Systems geschieht durch das $t - J, t' - J'$ Modell [5]:

$$H = J \sum_i S_i \cdot S_{i+x} + J' \sum_i S_i \cdot S_{i+y} - t \sum_{i,s} (c_{i,s}^+ c_{i+x,s} + \text{H.c.}) - t' \sum_{i,s} (c_{i,s}^+ c_{i+y,s} + \text{H.c.}) \quad (1.63)$$

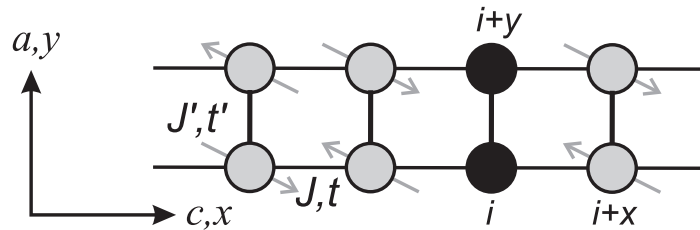


Abbildung 1.23: Lochdotierung und Lochpaar-Bildung

Die beiden ersten Summanden in Gleichung (1.63) entsprechen der Wechselwirkungsenergie benachbarter Spins entlang der Ketten bzw. Leitern. Der dritte und

vierte Summand ist jeweils die Hüpfenergie, die zum Transfer eines Lochs von einem Gitterplatz zum benachbarten benötigt wird.

Die Rechnung zeigt, dass für geringe Lochdotierung unterhalb eines kritischen Verhältnisses J'/J antiferromagnetische Korrelationen vorherrschen, während das Modell oberhalb des kritischen Verhältnisses supraleitende Korrelationen liefert. Die Lochpaare können auch als freie Ladungsträger entlang den Leiterbeinen betrachtet werden. Ein solcher nun eindimensionaler Leiter kann auch in einen Ladungsdichtewellen-Zustand übergehen.

1.5 Ladungsdichtewelle

In diesem Kapitel wird ein neben der Supraleitung wichtiger Grundzustand beschrieben, der in einem Spinleitersystem auftreten kann. Bei Systemen mit stark anisotroper Bandstruktur können Wechselwirkungen zwischen dem Elektronen- und dem Gittersystem zum Ladungsdichtewellen-Zustand (englisch charge density wave, CDW) führen.

1.5.1 Modell

Der Vorgang, der zur Ladungsdichtewelle führt, ist der Peierlsübergang und sehr eng verwandt mit dem im Kapitel 1.3 besprochenen Spin-Peierls-Übergang. Eine einfache Modellvorstellung der Ladungsdichtewelle kann man sich bei einer linearen einatomigen Kette bei $T = 0$ K machen. Ohne Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind die Atome äquidistant mit Abstand a . Die Einheitszelle des Gitters hat damit die Länge a (Bild 1.24a). Ist das Energieband nicht komplett gefüllt, sind die Elektronen darin frei beweglich und das System ist metallisch.

Bei Anwesenheit von Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann es energetisch günstiger sein, wenn eine periodische Gitterstörung mit der Periode $\lambda = \frac{\pi}{k_F}$ vorherrscht. Im einfachen Fall eines halb gefüllten Bands $k_F = \frac{\pi}{2a} \rightarrow \frac{\lambda}{a} = 2$ bedeutet eine Gitterstörung dieser Periode λ , dass sich die Atome paarweise anordnen. Das bedingt eine Verdoppelung der Einheitszelle, wodurch die zu ihr inverse Brillouinzelle halbiert wird.

Damit die Bandstruktur am Rand der neuen Brillouinzone eine horizontale Tangente hat, wird die Energie des Leitungsbands abgesenkt und es entsteht eine Energielücke. Damit wird über die elektronische Struktur Energie gewonnen. Dem entgegen wirkt die aufzubringende elastische Energie der Gitterverzerrung sodass sich ein Gleichgewichts-

zustand einstellt (Bild 1.24b). Da das Band unterhalb der Lücke nach der Deformation vollständig gefüllt ist, während das Band oberhalb leer ist, ist das Material jetzt ein Isolator.

Genauer betrachtet kondensieren unterhalb der Übergangstemperatur mit abnehmender Temperatur immer mehr Ladungsträger durch die Wechselwirkung in einen kollektiven Zustand, die Ladungsdichte ist moduliert, daher der Name Ladungsdichtewelle. Ladungsdichtewelle kann neben der oben beschriebenen Einteilchenanregung auch als Ganzes angeregt werden. Einerseits kann die Amplitude, andererseits die Phase variiert werden.

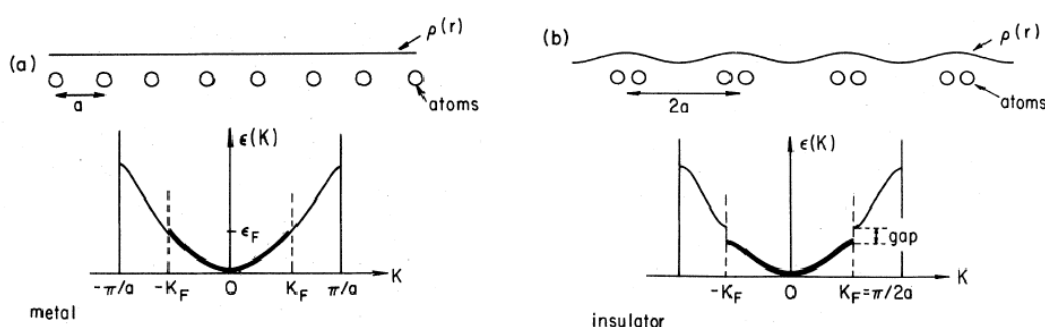


Abbildung 1.24: Ladungsdichtewelle: a) Ladungsverteilung und Bandstruktur eines einatomigen, eindimensionalen Metalls. b) Dieses System im Ladungsdichtewellezustand: Paarweise Anordnung der Atome \rightarrow Verdopplung der Gitterkonstanten a , Halbierung der Brillouinzone im k -Raum \rightarrow Energielücke und Ladungsmodulation [24].

Der Spezialfall der halben Bandfüllung $\frac{\lambda}{a} = 2$ macht den Vorgang besonders anschaulich. Die Ladungsdichtewelle kann aber auch bei jeder beliebigen Bandfüllung vorkommen, dann bekommt das Verhältnis $\frac{\lambda}{a}$ einen anderen rationalen oder auch irrationalen Wert. Im ersten Fall spricht man von einer kommensurablen, im zweiten von einer inkommensurablen Ladungsdichtewelle. Die Periode der Ladungsdichtewelle und damit auch die der Gitterstörung kann also ein rationales oder irrationales Verhältnis zur Gitterperiodizität haben.

Mit wachsender Temperatur werden immer mehr Ladungsträger thermisch über die Energielücke angeregt. Diese nun freien Ladungsträger schirmen die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung immer mehr ab. Damit werden die Energielücke und die Gitterstörung mit steigender Temperatur immer kleiner. Schließlich kommt es zu einem Phasenübergang von dem isolierenden in den ungestörten, energie-lückenlosen,

metallischen Zustand [24].

1.5.2 Optische Eigenschaften der CDW

Wie im Kapitel 1.5.1 beschrieben kondensieren nach dem Phasenübergang in den Ladungsdichtewellenzustand mit abnehmender Temperatur immer mehr Ladungsträger in die kollektive Mode und es bildet sich eine Energielücke aus. Die Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ der Mode wird durch die Gleichung

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1(\mathbf{r}, t) \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \phi(\mathbf{r}, t)) \quad (1.64)$$

beschrieben. $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ ist die Amplitude, $\phi(\mathbf{r}, t)$ die Phase und $\mathbf{Q} = 2k_F$ der Wellenvektor und damit der Impuls der kollektiven Mode.

Prinzipiell kann die Mode durch Variation der Amplitude ρ_1 (Amplitudon) und Variation der Phase ϕ (Phason), d. h. die Bewegung der Ladungsdichtewelle, angeregt werden. Beide Variablen zeigen eine Orts- und eine Zeitabhängigkeit. Während ein Phason infrarotaktiv ist, ist ein Amplitudon Raman-aktiv [25].

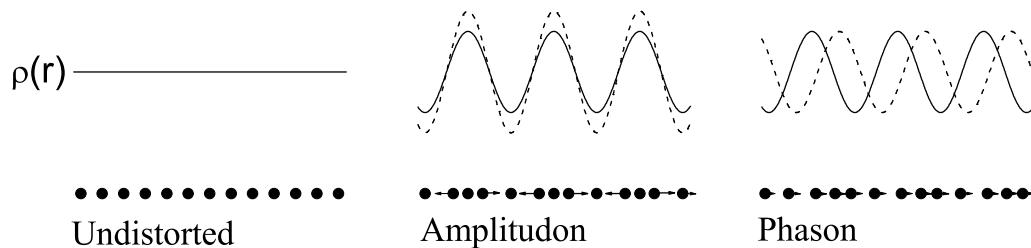


Abbildung 1.25: Amplitudon, Phason

Die Energie der kollektiven Mode des gekoppelten Elektronen-Phononen-Systems hängt im koinkommensurablen Fall, also bei rationalem Verhältnis von Ladungsdichtewellenlänge und der Gitterperiode, von ihrer Phase bezüglich des Gitters ab. Im Grundzustand stellt sich die Phasenlage so ein, dass die Energie minimal ist und es wird eine äußere Kraft benötigt, um die Ladungsdichtewelle aus dem Potenzialminimum zu bewegen.

Im inkommensurablen Fall dagegen wurde wegen der Translations-Invarianz der Ladungsdichtewelle bezüglich des Gitters erwartet, dass sich diese ungestört durch

das Gitter bewegen kann. Die Ladungsdichtewelle könnte demnach elektrischen Strom widerstandslos transportieren und hätte supraleitende Eigenschaften [26].

Bei den bisher bekannten Ladungsdichtewelle-Systemen wird die Ladungsdichtewelle allerdings an Gitterfehler bzw. Verunreinigungen gebunden. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes ist die Leitfähigkeit wegen der Haftung der Ladungsdichtewelle an die Verunreinigungen gering. Ab einem Schwellenfeld wird die Bindung jedoch überwunden, und es kommt zu einem starken Anstieg in der Leitfähigkeit (Bild (1.26) links).

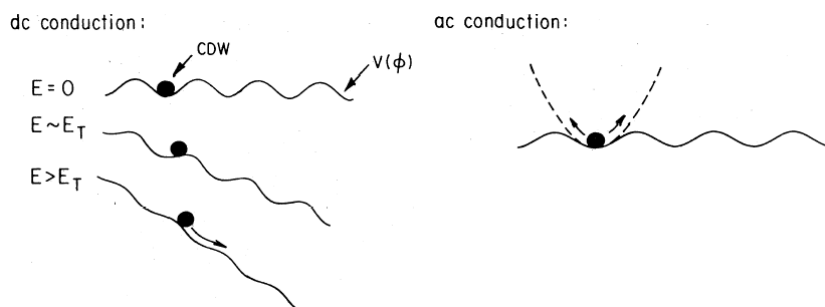


Abbildung 1.26: Linke Seite: Gebundene Ladungsdichtewelle, oberhalb eines elektrischen Schwellenfeld E_T beweglich; rechte Seite: Antwort auf ein Wechselfeld; gebundene Ladungsdichtewelle als harmonischer Oszillator [24].

Die optischen Eigenschaften, also die Antwort des Ladungsdichtewellen-Zustands auf elektromagnetische Wechselfelder, werden im Wesentlichen von der Energielücke und vom Kondensat bestimmt.

Die Energielücke E_g bewirkt, dass Photonen mit Energie $E_{ph} = \hbar\omega < E_g$ vom Material nicht absorbiert werden. Photonen mit Energie $E_{ph} = \hbar\omega \geq E_g$ dagegen regen nach dem Einteilchen-Modell der Bandstruktur Ladungsträger über die Energielücke an, es kommt zu einer hohen Absorption. Im Bild (1.27) ist die optische Leitfähigkeit σ_1 über der Frequenz aufgetragen (vgl. Kapitel (1.1.2)).

Für die optischen Eigenschaften der kollektiven Mode müssen zwei Fälle unterschieden werden:

Eine nicht an das Gitter gebundene Ladungsdichtewelle hätte eine sehr große Gleichstromleitfähigkeit. Bei endlicher Frequenz ist die optische Leitfähigkeit unterhalb der Energielücke 0. Man würde im σ_1 -Spektrum einen δ -Peak bei Frequenz 0 erwarten, siehe Bild (1.27a). Damit hätte dieses System supraleitende Eigenschaften [26].

Ein supraleitender Zustand aufgrund einer Ladungsdichtewelle wurde allerdings nicht beobachtet. Der kollektive Zustand der Ladungsdichtewelle ist durch Verunreinigungen und Störstellen gebunden. Ein einfaches Modell, das man für eine gebundene Ladungsdichtewelle aufstellen kann, ist das einer harmonisch gebundenen Ladungsverteilung, siehe Bild (1.26) rechts. Man nimmt an, dass die zurücktreibende Bindungskraft proportional zur Auslenkung ist, das Potenzial ist parabolisch. Das frequenzabhängige Spektrum erhält man durch Lösung der Differentialgleichung des gedämpften, extern angeregten harmonischen Oszillators, ganz in Analogie zu Gleichung (1.37) für gebundene Elektronen in Kapitel (1.1.2):

$$m^* \frac{d^2\phi}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\phi}{dt} + m^* \Omega_0^2 \phi = \rho \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.65)$$

$\rho = ne$ ist die Ladungsdichte, γ ist die phänomenologische Dämpfungskonstante und Ω_0 die Resonanzfrequenz des ungedämpften Oszillators. Nach Lösen der Differentialgleichung (Lorentz-Oszillator) erhält man für die optische Leitfähigkeit:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{e\rho}{m^*} \frac{\gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.66)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{e\rho}{m^*} \frac{\omega(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.67)$$

Die gebundene kollektive Mode resultiert in einem Lorentz-förmigen Absorptionspeak um die Frequenz ω_0 , siehe Bild (1.27b). Dieser Peak liegt gewöhnlich im Mikrowellen- bis ferninfraroten Bereich.

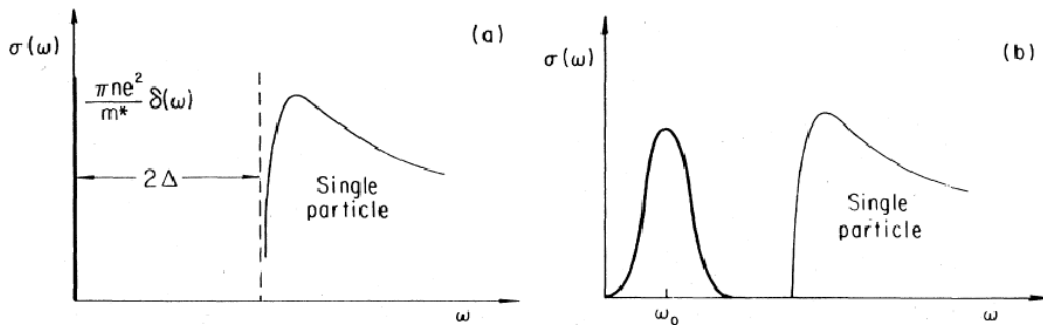


Abbildung 1.27: Spektrum im Ladungsdichtewellen-Zustand [24]. a) Ungebundene CDW (δ -förmige Mode bei $\omega = 0$); b) gebundene CDW.

1.5.3 Littlewood Modell

Bisher wurden zur Beschreibung der optischen Eigenschaften einer Ladungsdichtewelle nur Ladungsträger der kollektiven Mode und Einteilchenanregungen über die Energielücke berücksichtigt.

Niederfrequente Messungen (< 10 MHz) an Ladungsdichtewellen-Systemen zeigten jedoch eine zusätzliche überdämpfte, inhomogen verbreiterte Mode. Zudem wurde die vorher erwähnte Mode im Mikrowellen- bzw. ferninfraroten Bereich beobachtet.

Littlewood lieferte eine Theorie, die beide Phänomene erklären kann [27]. Die Grundidee ist, dass sich bei $T \neq 0$ nicht alle Ladungsträger in der kollektiven Mode befinden, sondern dass ein Teil der Ladungsträger frei beweglich ist und die Mode gegen elektromagnetische Strahlung abschirmt.

Ausgegangen wird von der phänomenologischen Beschreibung der Ladungsdichtewelle Gleichung (1.64) $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \phi)$ und der gegenüber Gleichung (1.65) erweiterten Bewegungsgleichung für die Phase $\phi(\mathbf{r}, t)$:

$$\underbrace{m^* \ddot{\phi}}_{\text{Träg-}} + \underbrace{\gamma_0 \dot{\phi}}_{\text{Däm-}} - \underbrace{K \nabla^2 \phi}_{\text{Defor-}} + \underbrace{\sum_i V_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rho_1 \sin[\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \phi]}_{\text{Potenzial d. Gitterfehler}} = \underbrace{\rho_0 E_z Q_z^{-1}}_{\text{äußerer Antrieb}} \quad (1.68)$$

γ_0 ist die Dämpfung. Der Deformationsanteil mit dem Elastizitätsmodul K kann aus mikroskopischen Modellen abgeleitet werden [28, 27]. Die Wechselwirkung der Mode mit den einzelnen Gitterverunreinigungen wird in die Potenziale V_i an den Orten \mathbf{R}_i gesteckt.

Die Ladungsdichtewelle und die freien Ladungsträger werden mit einem Zwei-Flüssigkeits-Modell beschrieben. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Fluiden erfolgt über das elektromagnetische Feld.

Zur Berechnung der zu erwartenden dielektrischen Antwort des Systems auf ein elektromagnetisches Feld \mathbf{E} wird der gesamte Strom \mathbf{j} angesetzt:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \underline{\epsilon} \cdot \dot{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) + \underline{\sigma} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \rho_0 \cdot \frac{\dot{\phi}(\mathbf{r}, t)}{Q_z} \cdot \vec{z} \quad (1.69)$$

Gleichung (1.69) beinhaltet den gesamten durch \mathbf{E} induzierten Strom, also den Verschiebungsstrom, die Leitungs- und Polarisationsströme der freien Ladungsträger sowie den Strom der Ladungsdichtewelle $\rho_0 \cdot \frac{\dot{\phi}}{Q_z} \cdot \vec{z}$. Hier ist $\dot{\phi}/Q_z$ die Geschwindigkeit

der Ladungsdichtewelle, die sich in der \vec{z} -Richtung bewegt. $\underline{\epsilon}$ und $\underline{\sigma}$ sind die für ein quasi eindimensionales System sehr anisotropen Tensoren der Dielektrizität und der Leitfähigkeit des Mediums.

Gleichung (1.68) wird in der Abweichung \mathbf{u} von der Gleichgewichtsphasenlage ϕ_0 linearisiert ($\phi(\mathbf{r}, t) := \phi_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$). Dann wird die Gleichung mittels Fouriertransformation von den Raum-Zeit-Koordinaten (\mathbf{r}, t) in die Wellenvektor-Frequenz-Koordinaten (\mathbf{q}, ω) transferiert. Die resultierende Gleichung für $\mathbf{u}(\mathbf{q}, \omega)$ wird dann formal mit Hilfe der Greenschen Antwortfunktion $G_\rho(\mathbf{q}, \omega)$ gelöst.

Die Ergebnisse des Littlewood-Modells: Eine durch freie Ladungsträger abgeschirmte Ladungsdichtewelle hat zwei charakteristische Oszillations-Frequenzen Ω_0 und Ω_p und zwei charakteristische Relaxations-Zeiten τ_0 und τ_1 :

$$\Omega_0^2 = \frac{V_0}{m^*} \quad (1.70)$$

$$\Omega_p^2 = \frac{\rho_0}{\epsilon_z m^*} = \frac{n^2 e^2}{\epsilon_z m^*} \quad (1.71)$$

$$\tau_0 = \frac{\gamma_0}{V_0} \quad (1.72)$$

$$\tau_1 = \frac{\rho_0^2}{\sigma_z V_0} \quad (1.73)$$

Aus den Gleichungen (1.70) und (1.73) folgt der Zusammenhang

$$\tau_1 = \frac{\rho_0^2}{\sigma_z m^* \Omega_0^2} \quad (1.74)$$

Ω_0 ist die mittlere Pinning-Frequenz, also anschaulich die Resonanz aufgrund der Bindung der Ladungsdichtewelle an die Verunreinigungen des einfacheren Modells (Gl. (1.65)) aus Kapitel (1.5.2). Beim Littlewood Modell allerdings werden für die einzelnen Gitterfehler unterschiedliche Bindungen angenommen, es kommt zur Energieverteilung der Eigenenergien um die charakteristische Energie $V_0 \sim \rho E_T Q_z$. Ω_p ist die Plasmafrequenz der Ladungsdichtewelle und entspricht der Oszillatorstärke der kollektiven Mode. Die Relaxationszeit τ_0 existiert aufgrund von Phason-Phason oder Phason-Phonon-Wechselwirkungen. Die Relaxationszeit τ_1 ist wegen ihrer umgekehrten Proportionalität zur Leitfähigkeit (Gl. (1.73)) in \vec{z} -Richtung σ_z bei halbleitenden Materialien stark temperaturabhängig. In Bild (1.28) werden die Resultate für verschiedene Werte für τ_1 gezeigt:

Es existieren zwei Moden, eine longitudinale und eine transversale. Die transversale Mode koppelt das elektromagnetische Wechselfeld und führt zu einer gepinnten

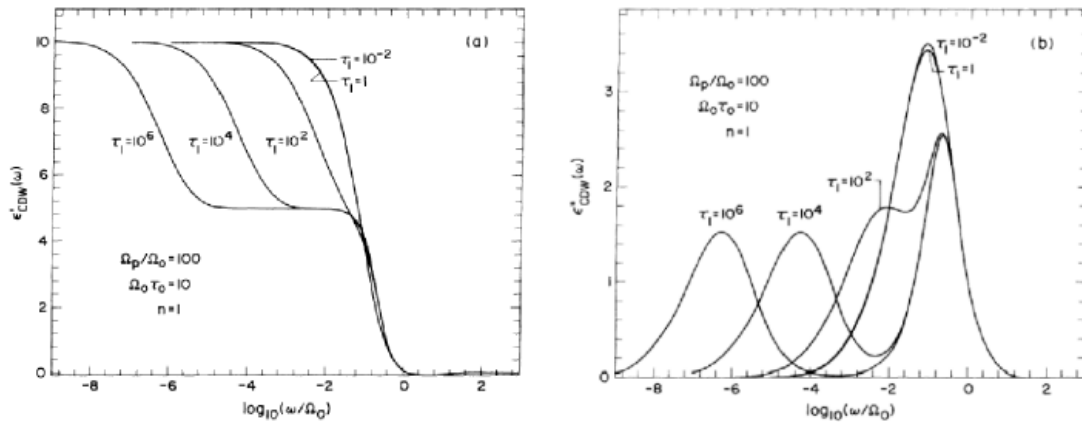


Abbildung 1.28: Real- und Imaginärteil der Dielektrischen Funktion einer Ladungsdichtewelle. Die verschiedenen Werte für τ_1 entsprechen verschiedenen Temperaturen bei Materialien mit temperaturaktiverer Leitfähigkeit [27].

Infrarot-Mode. Die zweite koppelt an ein elektrostatisches Potenzial und resultiert aufgrund der Screening-Effekte in einer überdämpften Relaxation im Frequenzbereich um $\frac{1}{\tau_1}$. Sobald $\frac{1}{\tau_1} < \min\left(\frac{1}{\tau_0}, \Omega_0\right)$ ist, trennt sich die zweite Mode von der ersten und bewegt sich mit zunehmendem τ_1 zu kleineren Frequenzen wobei das integrale Gesamtgewicht erhalten bleibt.

Hat nun die Leitfähigkeit σ_z eine aktivierte Temperaturabhängigkeit

$$\sigma_z(T) \sim \exp\left[\frac{E_g}{k_B T}\right], \quad (1.75)$$

(E_g ist die Energielücke, k_B die Boltzmann-Konstante) und damit halbleitende Eigenschaften, so sagt das Littlewood-Modell für die Relaxationsfrequenz $\frac{1}{\tau_1}$ wegen Gleichung (1.73) genau das gleiche Temperaturverhalten mit der gleichen Energielücke voraus.

Man kann die Temperaturabhängigkeit der komplexen Dielektrischen Funktion messen, mit dem verallgemeinerten Debye-Modell

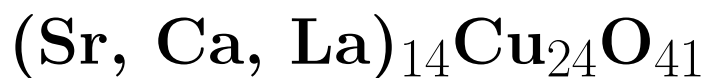
$$\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha}} \quad (1.44)$$

(vgl. Kapitel 1.1.2) anfitzen und bekommt so die Temperaturabhängigkeit der Relaxations-Zeit τ_1 . Zeigen τ_1 und die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} das gleiche aktivierte Verhalten mit derselben Aktivierungsenergie, ist das nach dem Littlewood-Modell ein deutlicher Hinweis auf eine Ladungsdichtewelle. Das verallgemeinerte Debye-Modell

berücksichtigt für eine Relaxation eine Verteilung um eine mittlere Relaxationszeit mit Hilfe des Exponenten $1 - \alpha$.

Kapitel 2

“Telefonnummer-Verbindungen”



Ziel dieser Arbeit waren systematische optische Messungen am Spinketten-Spinleiter-System $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Dieses wird wegen der komplizierten Indizes 14-24-41 in der Stöchiometrie oft auch als “Telefonnummer-Verbindung” bezeichnet. Die ersten Einkristalle wurden 1988 von Siegrist *et al.* [29] und McCarron *et al.* [30] hergestellt. Es ist das erste 2-beinige Spinleiter-System, bei der die theoretisch vorhergesagte Supraleitung auch experimentell nachgewiesen wurde [6].

2.1 Kristallstruktur

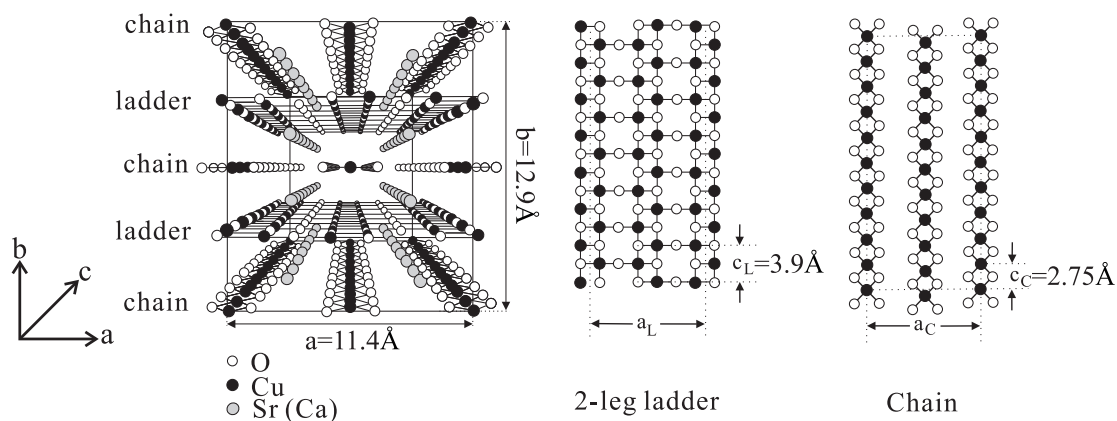


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ nach [30]

Die Verbindung setzt sich aus Schichten von eindimensionalen CuO_2 -Spinketten,

Element	Ordnungszahl	Periode	Gruppe	e ⁻ -Konfig.	Valenz	Masse (u)
O	8	2	VI	[He]2p ⁴ 2s ²	-2	15,9994
Cu	29	4	Ib	[Ar]2p ⁴ 2s ²	+1, +2	63,546
Sr	38	5	II	[Kr]5s ²	+2	87,62
Ca	20	4	II	[Ar]4s ²	+2	40,078
La	57	7	IVb	[Xe]5d6s ²	+3	138,9

Tabelle 2.1: Die beteiligten Elemente, ihre Valenzen und ihre Massen.

von Sr bzw. Ca Atomen und von 2-beinigen Cu₂O₃-Spinleitern zusammen. Die Ketten und Leitern verlaufen entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Sprossen der Leitern verlaufen parallel zur *a*-Achse. Die sich abwechselnden Schichten der Leitern, Ketten und Sr/Ca-Atome sind in *b*-Richtung übereinander gestapelt. Die Gitterkonstanten der CuO₂-Spinketten und Cu₂O₃-Spinleitern sind inkommensurabel, verhalten sich aber in etwa wie $c_{\text{chain}} : c_{\text{ladder}} = 2,75 \text{ \AA} : 3,9 \text{ \AA} \approx 7 : 10$. Somit befinden sich in einer Einheitszelle 10 CuO₂-Einheiten und damit 10 Cu- und 20 O-Atome in den Ketten, sowie 7 Cu₂O₃-Einheiten und damit weitere 14 Cu- und 21 O-Atome in den Leitern, also insgesamt die 24 Cu- und die 41 O-Atome. Die Einheitszelle ist also (Sr₂Cu₂O₃)₇(CuO₂)₁₀. Daher kommt die oben erwähnte, komplizierte "Telefonnummer"-Stöchiometrie 14-24-41.

Die nominale Valenz des Kupfers im undotierten Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ ist $\frac{41 \times 2(\text{O}) - 14 \times 2(\text{Sr})}{24(\text{Cu})} = +2.25$ und nicht +2 [20]. Das System besitzt also bereits 6 Löcher pro Formeleinheit. Aus polarisationsabhängigen Röntgenabsorptionsmessungen ist bekannt, dass sich bei der undotierten Verbindung im Schnitt 0,8 Löcher in den Leitern und 5,2 Löcher in den Ketten befinden [31].

2.2 Chemische Bindungen, magnetische Kopplungen und Defektelektronen

Die Verbindung (Sr, Ca, La)₁₄Cu₂₄O₄₁ setzt sich aus einem Spinketten- und einem Spinleitersystem (Kap. 2.1) zusammen. In den Kapiteln 1.3 und 1.4 wurden die Eigenschaften solcher Systeme anhand mathematischer Modelle allgemein beschrieben. In diesem Kapitel werden nun die speziellen chemischen Bindungen und magnetischen Kopplungen in den Telefonnummer-Verbindungen erklärt.

Beim Ketten-Leitern-Untersystem handelt es sich um Kuprat-Verbindungen, also um Verbindungen mit Kupfer und Sauerstoff. Kupfer ist ein Übergangsmetall (Elektronenkonfiguration siehe Tabelle 2.1). Der Ladungsträger-Transfer zwischen Kupferatomen sowie die magnetische Austauschwechselwirkung erfolgen indirekt über die Sauerstoffatome als Liganden.

Beim Übergangsmetall Kupfer erfolgt die chemische Bindung über die d -Orbitale. Diese überlappen (hybridisieren) mit den p -Orbitalen der Sauerstoffatome. Aus dem Überlapp entsteht dann die Bandstruktur. Wegen des indirekten Transfers zwischen den Cu-Atomen über die Sauerstoff-Atome sind die entstehenden Bänder schmal.

2.2.1 Das Ketten-Untersystem

Das Kettensystem von $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ besteht aus linearen Ketten von CuO_4 -Quadraten, die über ihre Kanten miteinander verbunden sind (Bild (2.2a)). Daneben gibt es noch Systeme mit CuO_4 -Ketten, die über über ihre Ecken verbunden sind (Bild (2.2b)).

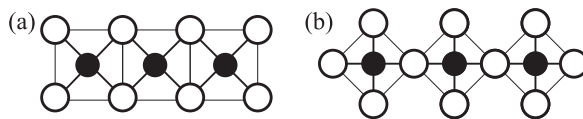


Abbildung 2.2: a) Cu-O-Kette mit gemeinsamen Kanten. b) Cu-O-Kette mit gemeinsamen Ecken.

Bei der über die Kanten verbundenen Cu-O-Kette sind die Orbitalhybride, die aus dem Überlapp der $3d$ -Orbitale benachbarter Cu-Atome mit den $2p$ -Orbitalen der O-Atome bestehen, nahezu senkrecht zueinander. Die Spinwechselwirkung J zwischen benachbarten Cu-Atomen hängt sehr stark vom Winkel θ (Bild 2.3a) der Cu-O-Cu-Bindung ab. Bei Annäherung von einem größeren Winkel auf 90° ändert sich die Wechselwirkung von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch, das Vorzeichen von J wechselt von positiv nach negativ [32].

Der Bindungswinkel in den Ketten von $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ist $\theta = 91^\circ$ und die Kopplungskonstante der nächsten Nachbar-Wechselwirkung $J = -215 \text{ K}$ [32] = $-18,5 \text{ meV}$ und ist damit ferromagnetisch.

Das Kettensystem von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ist stark lochdotiert¹. Die Eigenschaften der

¹etwa 5 Löcher verteilt auf 10 mögliche Plätze, siehe Kap. 2.3

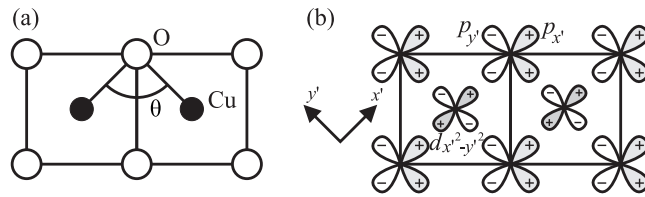


Abbildung 2.3: Bindung und magnetische Kopplung im Ketten-Untersystem nach [32]

Ketten in diesem System werden durch die hohe Löcherkonzentration bestimmt. Der Hamilton-Operator zur Beschreibung des Systems ist das Hubbard-Modell. Hier werden der Loch-Transfer zwischen benachbarten $3d$ -Orbitalen des Cu und $2p$ -Orbitalen des O sowie der Transfer zwischen benachbarten $2p$ -Orbitalen berücksichtigt. Weiterhin treten intra- und interorbitale Coulombwechselwirkungen auf sowie die magnetischen Kopplungen [32].

Die Lösung des Hubbard-Modells liefert Zustände mit lokalem Spin-Singulett-Charakter. Bei diesen Zuständen ist wegen der starken Hybridisierung ein Loch im $O2p$ -Orbital an den Spin im $Cu3d$ -Orbital gekoppelt, der Gesamtspin ist $S = 0$ (Cu^{3+} Singulett). Dieser gebundene lokale Singulett-Zustand wird als Zhang-Rice-Singulett bezeichnet [33].

Entgegen der Erwartungen aus Kapitel 1.3, wonach eine eindimensionale Heisenberg-Spinkette keine Spin-Energielücke besitzt, wird im Spinketten-System von $(Sr, Ca, La)_{14}Cu_{24}O_{41}$ eine Energielücke von 140 K beobachtet (Kapitel 2.7). Dieser nicht-magnetische Grundzustand wird aus Dimeren von Kupfer-Spins gebildet, die durch ein Zhang-Rice-Singulett getrennt sind. Neutronenbeugungs- [34, 35] und Röntgenstreuexperimente deuten auf eine periodische Anordnung von derartigen Spin-Dimeren hin.

Durch Elektronenspinresonanzmessungen (ESR) konnte gezeigt werden, dass die Dimerisierung mit zunehmender Ca-Dotierung unterdrückt wird, die Übergangstemperatur wird mit wachsender Dotierung x kleiner [36].

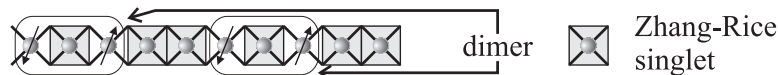


Abbildung 2.4: Ladungsordnung in den Ketten [36]

Bild (2.4) zeigt die Verteilung der Dimerisierung für den Fall, dass sich alle 6 Löcher in den Ketten befinden. Mit der Dimerisierung ist durch die periodische Anordnung der

Löcher auch eine Ladungsordnung verbunden. Ein Hinweis auf die Ausbildung einer Ladungsordnung ist die Änderung der Aktivierungsenergie des spezifischen Widerstands von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bei 250 K [16].

2.2.2 Das Leiter-Untersystem

Die Bilder (2.1) und (2.5) zeigen die Struktur des Leiter-Untersystems. Die Cu_2O_3 -Leiterebene besteht aus parallelen, 2-beinigen Spinleitern. Die chemischen Bindungen sind auch in diesem Untersystem Hybridisierungen von $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs und $3d$ -Orbitalen des Kupfers. Bandstrukturrechnungen wurden von M. Arai *et. al.* [37] und T. F. A. Müller *et. al.* [38] durchgeführt.

Wegen der 180° -Cu-O-Cu-Bindung in c -Richtung haben die Leitern in dieser Richtung ein größeres Transferintegral als die Ketten mit ihrer 90° -Cu-O-Cu-Bindung [37] und somit besitzen die Löcher eine höhere Beweglichkeit.

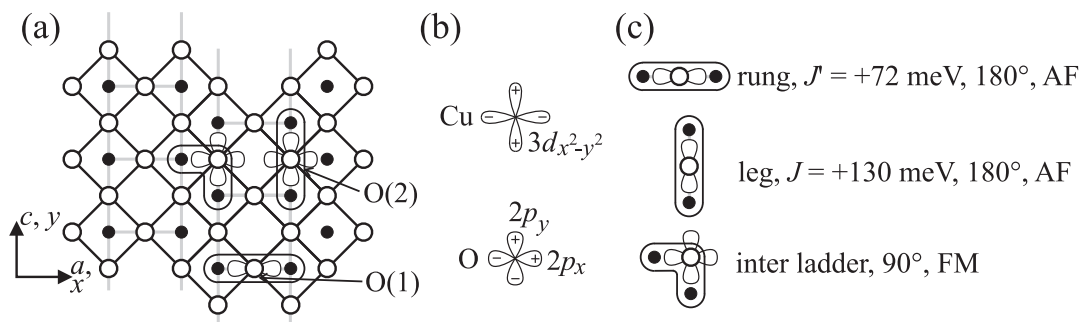


Abbildung 2.5: Bindung und magnetische Kopplung im Leiter-Untersystem. a) Struktur, b) Orbitale, c) Kopplungen.

Im Leitersystem gibt es 3 verschiedene magnetische Kopplungen zwischen den Spins: die Kopplung entlang der Leiterbeine J , die Kopplung entlang der Sprossen J' und die Kopplung zwischen zwei Leitern (vgl. Bild (2.5)). Die Kopplungen entlang der Beine und der Sprossen haben jeweils einen Winkel von 180° und sind somit antiferromagnetisch. Der Superaustausch benachbarter Kupferatome erfolgt über ein $2p$ -Orbital des dazwischenliegenden Sauerstoffs. Aus inelastischer Neutronenstreuung erhält man $J = 130 \text{ meV}$ und $J' = 72 \text{ meV}$ für die undotierte Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [39]. Für die hoch dotierte Verbindung $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ wurden etwas geringere Werte $J = 90 \text{ meV}$ und $J' = 65 \text{ meV}$ [40] gefunden.

Benachbarte Leitern innerhalb einer Ebene, sind unter einem Cu-O-Cu-Winkel von

Achse	Ca ₀	Ca ₆		[41]
a	11,469 Å	11,375 Å	0,14%	0,14 %
b	13,368 Å	12,927 Å	0,55%	0,59 %
c_{Kette}	2,749 Å	2,753 Å	-0,02%	
c_{Leiter}	3,931 Å	3,910 Å	0,09%	0,10 %

Tabelle 2.2: Änderung der Gitterkonstanten von $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit Ca-Dotierung x . Linke Tabelle: Absolutwerte für $x = 0$ und $x = 6$ und daraus die relative Abnahme pro Ca-Dotierung x nach [30]; rechts: relative Abnahme pro Ca-Dotierung x im Bereich $x = 13$ bis 13,8 nach [41].

90° gekoppelt. Dieser Superaustausch führt, wie beim Ketten-Untersystem, zu einer schwachen ferromagnetischen Kopplung. Diese dreieckförmige Anordnung von Kupferionen führt insgesamt zur Entkopplung benachbarter Leitern [39].

2.3 Calcium-Dotierung

In der stöchiometrischen Formel $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bedeutet das x , dass in dem System x Sr-Atome durch Ca-Atome pro Formel-Einheit ersetzt werden können. Man nennt dies Ca-Dotierung. Sowohl Sr als auch Ca sind Elemente der zweiten Hauptgruppe (Tabelle 2.1). Das bedeutet, dass sie die gleiche äußere Elektronenkonfiguration und damit ähnliche chemische Eigenschaften haben. Insbesondere besitzen beide die Valenz +2, die Zahl der Löcher im System wird nicht geändert. Es ist somit keine Dotierung im Sinne der klassischen Halbleiter.

Dagegen ist Sr in der 5. Periode, Ca in der 4., das heißt der Atomradius von Sr ist größer als der von Ca. Mit Ca-Dotierung verringern sich vor allem die Abstände der Leiter- und Ketten-Schichten (b -Richtung). In Tabelle 2.2 sind die Abhängigkeiten der Gitterkonstanten von der Ca-Dotierung angegeben.

Nach theoretischen Abschätzungen anhand der Bandstruktur ist die Folge des kleiner werdenden Schichtabstands eine Verringerung der Abstände zwischen den Sauerstoff-Atomen der Ketten und den Kupfer-Atomen der Leitern. Zusätzlich verändert sich durch die veränderten Atomabstände der Überlapp Cu d - und der O p -Orbitale sowohl in den Ketten als auch den Leitern.

Dadurch wird die Valenz des Kupfers in den Ketten beim Übergang von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}$ -

O_{41} nach $Ca_{14}Cu_{24}O_{41}$ etwas niedriger ($+2,64 \rightarrow +2,62$), während sie in den Leitern etwas größer wird ($+1,97 \rightarrow +1,99$) [37]. Andere Rechnungen liefern für die Ca-Dotierung $x = 0$ und $x = 6$ eine Verringerung der Kupfer-Valenz ($+2,38 \rightarrow +2,26$) in den Ketten und eine Erhöhung ($+2,04 \rightarrow +2,07$) in den Leitern [42]. Nach beiden Rechnungen werden demnach mit zunehmender Ca-Dotierung Löcher von den Ketten in die Leitern transferiert. Die Ca-Substitution ist eine Lochdotierung der Leitern.

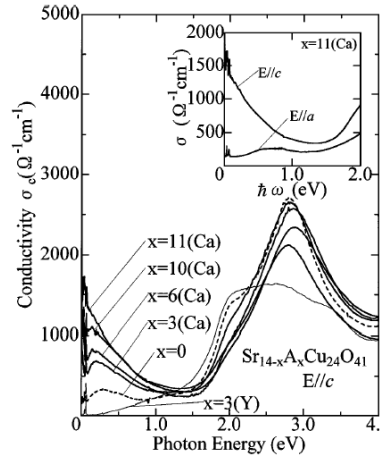


Abbildung 2.6: Die optische Leitfähigkeit entlang der Leitern (c -Achse) für verschiedene Zusammensetzungen von $(Sr, Ca, La)_{14}Cu_{24}O_{41}$ bei 300K. Nach [43].

In Bild (2.6) ist die optische Leitfähigkeit entlang der c -Achse für verschiedene Ca-Dotierungen dargestellt. Man sieht für die undotierte Verbindung einen Peak bei 3 eV. Mit zunehmender Ca-Dotierung wird das spektrale Gewicht dieses Peaks unterdrückt zu Gunsten eines Anstiegs bei kleinen Frequenzen. Der Peak bei 3eV kommt von lokalisierten Löchern in den Ketten². Der Abfall dieses Peaks zusammen mit dem Anstieg des spektralen Gewichts bei kleinen Frequenzen bis hinunter zur Gleichstromleitfähigkeit bedeutet, dass mehr Ladungsträger delokalisiert sind. Da die Beweglichkeit der Löcher in den Ketten geringer ist als in den Leitern (Kapitel 2.2.2), bedeutet dies, dass durch Ca-Dotierung die Löcher von den Ketten in die Leitern transferiert werden.

In Bild 2.7 wurde die Löcherverteilung zwischen Ketten und Leitern aufgrund des spektralen Gewichts $N_{\text{eff}} \sim \int_0^\omega \sigma(\omega') d\omega'$ berechnet [43].

Genaue Details über die Verteilung von Löchern auf die Teilsysteme liefern polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsmessungen. Für die undotierte Verbindung $x = 0$ sind 5,2 Löcher pro Formeleinheit in den Ketten und 0,8 in den Leitern, bei $x = 12$

²Lorentz-Oszillator eines gebundenen Ladungsträgers

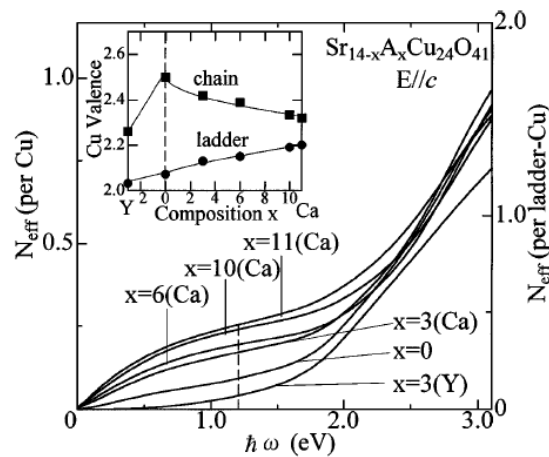


Abbildung 2.7: Lochtransfer von den Ketten in die Leitern aus optischen Messungen nach [43]

befinden sich noch 4,9 Löcher in den Ketten und 1,1 in den Leitern [31]. Damit werden 0,3 Löcher von den Ketten in die Leitern transferiert.

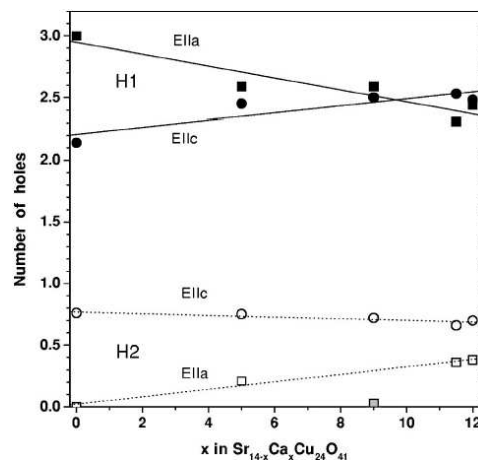


Abbildung 2.8: Lochtransfer von den Ketten in die Leitern aus Röntgen-Absorptions-Messungen nach [31]

Bild (2.8) zeigt die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsmessungen nach [31]. Durch die Polarisationsabhängigkeit der Messungen können auch Aussagen über die Richtung der von Löchern besetzten Orbitale gemacht werden. Die beiden oberen Kurven geben die Zahl der Löcher im Kettensystem an, die beiden unteren Kurven die der Löcher im Leitersystem. Die Zahl der Löcher in den O-2p-Orbitalen im Leitersystem entlang

der Sprossen a -Richtung nimmt mit zunehmender Dotierung zu.

2.4 Lanthan-Dotierung

Werden Ca- oder Sr- Atome mit einer Valenz von +2 im $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System durch La-Atome mit der Valenz +3 ersetzt, wird dem System mit jedem La-Atom pro Formeleinheit ein Loch entzogen. Formal besitzt das System $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ keine Löcher mehr. In dieser Arbeit wurden Verbindungen bis zu einer Lanthan-Dotierung von $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit 0,8 Löchern pro Formeleinheit untersucht.

2.5 Gleichstromleitfähigkeit

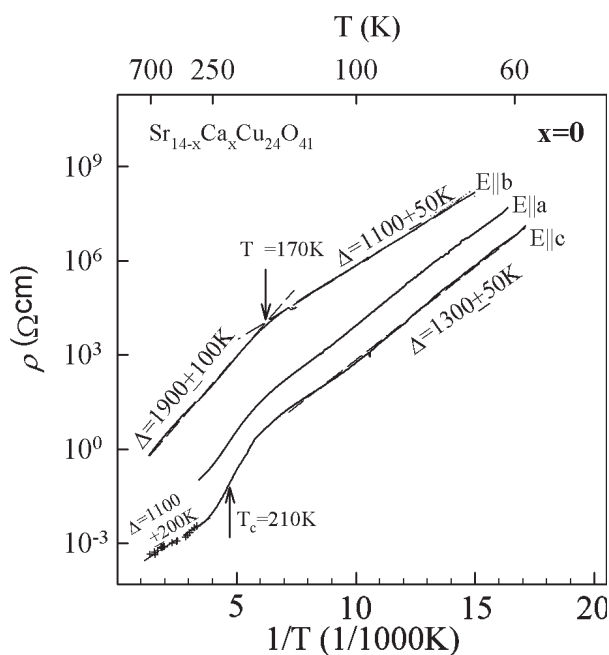


Abbildung 2.9: Gleichstromwiderstand von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ in den 3 Kristallrichtungen. Messung von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić, Institute of Physics, Zagreb, Croatia

In Bild (2.9) wird die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Gleichstromwiderstands der undotierten Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ entlang der drei Kristallrichtungen gezeigt. Der Temperaturverlauf ist für alle drei Richtungen der eines Halbleiters, d.

h. der Widerstand nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Das Verhältnis der Widerstände entlang der Leitern/Ketten ρ_c zu dem entlang der Leitersprossen ρ_a zu dem senkrecht zu den Leiterebenen ρ_b verhält sich etwa $\rho_c : \rho_a : \rho_b = 1 : 10 : 1000$.

Sowohl die a - als auch die c -Richtung zeigen oberhalb und unterhalb von 210 K aktiviertes Verhalten mit der Energie $\Delta = 1100$ K für $T > 210$ K bzw. $\Delta = 1300$ K für $T < 210$ K. Dieser parallele Temperaturverlauf ist ein erster Hinweis auf einen ähnlichen Mechanismus in diesen beiden Richtungen. Im Kapitel 5.2.4 wird dies durch die optischen und Radio-Frequenzmessungen bestätigt. In b -Richtung ist der spezifische Widerstand oberhalb von 170 K mit $\Delta = 1900$ K, unterhalb mit $\Delta = 1100$ K aktiviert.

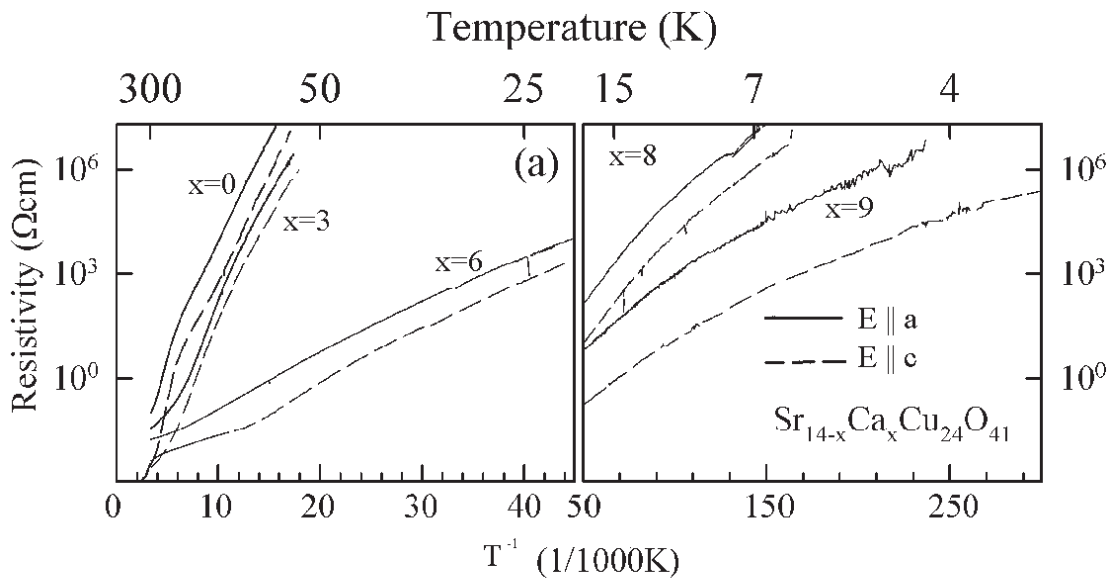


Abbildung 2.10: Gleichstromwiderstand von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ für verschiedene Ca-Konzentrationen x [44].

Als nächstes wird die Ca-Konzentrationsabhängigkeit des Widerstands von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ betrachtet. Entlang der am besten leitenden c -Achse (entlang den Leitern, gestrichelte Linien in Bild (2.10)) beobachtet man im Gleichstromwiderstand ein halbleiterartiges Verhalten, der Widerstand nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Es wurde eine Aktivierungsenergie von ca. 0,21eV ermittelt [45]. Mit zunehmender Ca-Dotierung nehmen der Widerstand und die Aktivierungsenergie ab, das System bleibt aber halbleitend. Zunahme des Absolutwertes der Gleichstromleitfähigkeit mit wachsender Ca-Konzentration ist auch ein Beleg dafür, dass Löcher aus den Ketten in die

besser leitenden Leitern transferiert werden.

In der a -Richtung (entlang den Sprossen, durchgezogene Linien in Bild (2.10)) zeigt sich die gleiche Temperatur- und Ca-Dotierungs-Abhängigkeit im Widerstand wie in der c -Richtung wobei das Verhältnis $\rho_c : \rho_a = 1 : 10$ ist. Erst bei höherer Ca-Dotierung wird die Anisotropie bei tiefen Temperaturen größer. Dc-Messungen in c - und a -Richtung bei verschiedenen Dotierungen wurden auch von Motoyama *et al.* [46] durchgeführt und stimmen mit den hier präsentierten überein.

Unter Druck geht bei der undotierte Verbindung das isolierende Verhalten oberhalb von 6 GPa in c - und a -Richtung in ein metallisches über [45].

2.6 Supraleitung

2.6.1 Supraleitung in $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41,84}$

Die theoretisch vorhergesagte Supraleitung bei Spinleitersystem wurde erstmals wurde erstmals 1996 von Uehara *et al.* [6] beim hochdotierten System $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41,84}$ entdeckt. Man erkennt die Supraleitung am Abfall des spezifischen Widerstands unterhalb der Sprungtemperatur auf 0.

Die Proben müssen dazu unter einen Mindestdruck von 3 GPa gesetzt werden. Die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur T_c hat ein Maximum, das heißt es gibt einen optimalen Druck von 5GPa mit maximaler kritischer Temperatur von $T_c = 14\text{K}$. Diese Temperatur ist nicht besonders hoch im Vergleich zu den Hochtemperatur-Supraleitern, aber sie ist trotz der geringeren Ladungsträgerkonzentration höher als bei normaler metallischer Supraleitung. Außerdem handelt es sich um einen Kupferoxid-Supraleiter ohne zweidimensionale Ebenen. Durch Röntgenuntersuchungen wurde bestätigt, dass sich die Leiter-Ketten-Struktur unter dem hohen Druck nicht ändert [41]. Der Haupteffekt des Drucks ist die Verringerung des Abstands zwischen Leitern und Ketten (b -Richtung).

2.6.2 Supraleitung in $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Nach der Entdeckung der Supraleitung in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit $x = 13,6$ wurde diese 1997 von Nagata *et al.* auch bei der geringeren Konzentration $x = 11,5$ nachgewiesen [47]. Der Druckbereich mit Supraleitung liegt zwischen 3,5 und 8 GPa, bei 4,5 GPa ist die kritische Temperatur bei $T_c = 6,5\text{K}$.

Die Anisotropie des Widerstands $\rho_a : \rho_c$ ist ohne zusätzlichen Druck ~ 100 . Sie fällt dann mit Druckerhöhung bis zum Druck mit der höchsten Sprungtemperatur auf ~ 10 und steigt dann bei weiterer Druckerhöhung wieder. Die Struktur des Systems bleibt unter Druck gleich, bekommt aber einen mehr zweidimensionalen Charakter durch die zunehmende Kopplung zwischen benachbarten Leitern.

Supraleitung unter Druck bei $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ wurde inzwischen bei Ca-Konzentrationen bis hinunter zu $x = 10$ nachgewiesen [45].

2.7 Magnetische Eigenschaften

2.7.1 Spingap in den Leitern

Nach den Ausführungen in Kapitel 1.4.1 besitzen geradzahlige Spinleitersysteme ein Spingap. Aus Kernspinresonanz-Messungen NMR wurde für die undotierte Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ein Wert von $\Delta_{\text{ladder}} \approx 470 \text{ K}$ ($\approx 40 \text{ meV}$) gemessen [48]. Nach diesen Messungen nimmt die Größe des Spingaps mit zunehmender Konzentration ab bis es bei höchsten Konzentrationen fast null wird.

Im Gegensatz dazu zeigen andere NMR-Messungen [49] und unelastische Neutronenstreu-Experimente [40], dass das Spingap in den Leitern fast unabhängig von der Ca-Konzentration ist. Neuere NMR-Messungen zeigen, dass das Spingap sogar bei hohen Konzentrationen unter äußerem Druck, wenn die Supraleitung einsetzt, endlich bleibt [50].

2.7.2 Spingap in den Ketten

Suszeptibilitätsmessungen zeigen ein Spingap von $\Delta_{\text{chain}} \approx 140 \text{ K}$ ($\approx 12 \text{ meV}$), das vom Ketten-System herrührt [16]. Dies steht im Widerspruch zu den Ausführungen in Kapitel 1.3, wonach es in einer undotierten eindimensionalen Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette kein Spingap geben dürfte. In $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ sind die Ketten nach Kapitel 2.3 aber sehr hoch lochdotiert (etwa 5 Löcher pro Formeleinheit bei 10 möglichen Plätzen). Wie in Kapitel 2.2.1 dargestellt, kommt es dadurch in den Ketten zur Ausbildung eines antiferromagnetischen Dimer-Musters zusammen mit einer Ladungsordnung und dadurch zum Spingap in den Ketten.

2.7.3 Magnetische Anregungen der Leitern

In Kapitel 1.4.2 wurden die magnetischen Anregungen undotierter Spinleitern besprochen. Dabei kann ein Einfluß des gebundenen $S=0$ -Triplett-Paarzustands auf die optische Leitfähigkeit von La-dotierten (keine Löcher in den Leitern) Telefonnummern-Verbindungen beobachtet werden.

Aufgrund der Spinerhaltung werden in der optischen Leitfähigkeit $S=0$ -Anregungen beobachtet, wie z. B. die Anregung zweier $S=1$ -Magnonen mit Gesamspin 0. Dabei kann aber die direkte Absorption zweier Magnonen nicht beobachtet werden, da sie nicht infrarotaktiv ist. Diese Auswahlregel kann jedoch übergangen werden, wenn zusätzlich ein Phonon (Die Streckschwingung der Cu-O-Bindung) angeregt wird. Dieser Prozess wird *bimagnon plus phonon absorption* genannt [22, 51].

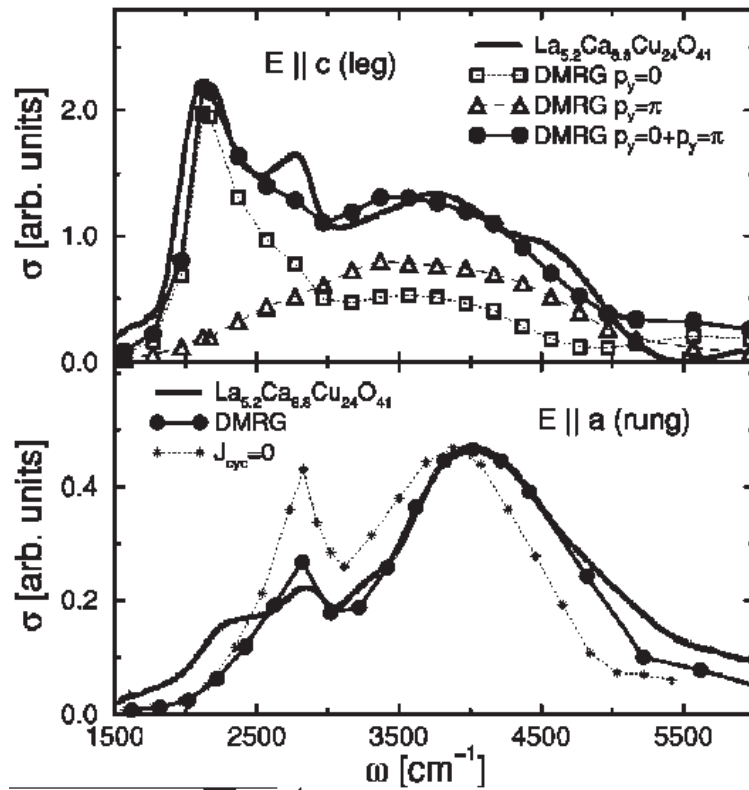


Abbildung 2.11: Anteil der magnetischen Anregungen der Leitern an der optischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $E||c$ und a bei 4 K (dicke, durchgezogene Linien) und theoretische Berechnungen [52].

In Bild (2.11) ist die optische Leitfähigkeit (gewonnen aus Reflexions- und Transmissionsmessungen) von $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $E||c$ und a bei 4 K gezeigt. Dabei wurde

der elektronische Anteil subtrahiert [22, 52, 53, 54]. Die beiden Peaks bei 2140 cm^{-1} und 2780 cm^{-1} in $\sigma(\omega) \mathbf{E} \parallel c$ werden dem Minimum in der Dispersionsrelation des gebundenen $\mathbf{S}=0$ -Triplettpaar-Zustands (Bild (1.20) in Kapitel 1.4.2 auf Seite 51) am Rande der Brillouin-Zone ($k = \pi$) bzw. dem Maximum bei $k = \pi/2$ zugeschrieben. Die waagrechten Tangenten an diesen Stellen der Dispersionsrelation (verschwindende Gruppengeschwindigkeit $\partial\omega/\partial k$) führen zu van Hove Singularitäten in der Zustandsdichte und zu den Absorptionslinien in der optischen Leitfähigkeit [22, 55]. Aus den Eigenfrequenzen der Absorptionslinien und der Größe des Spingaps können die magnetischen Kopplungskonstanten J und J' bestimmt werden. Die Absorption kann auch mit der *density-matrix renormalization group (DMRG)* simuliert werden [52], Bild (2.11).

Kapitel 3

Messtechnik

In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mittels optischer Spektroskopie untersucht. Spektroskopie bedeutet, dass man die Frequenzabhängigkeit der optischen Konstanten bestimmt. Spektroskopie ist prinzipiell in einem sehr großen Frequenzbereich, vom Gleichstrom bis zur Röntgen- und γ -Strahlung, also von etwa 10^{-5} bis 10^{20} Hz möglich.

Allerdings gibt es keine einzelne experimentelle Methode, die diesen gesamten Bereich abdecken kann. Vielmehr wurden für bestimmte Teil-Frequenzbereiche spezifische Apparaturen entwickelt. Zunächst werden spezielle Quellen und Detektoren benötigt, um die Strahlung zu erzeugen und zu detektieren. Die Strahlung muß dann auf die zu untersuchende Probe und von dort zum Detektor gebracht werden. Bei niedrigeren Frequenzen bis in den MHz-Bereich verwendet man dazu elektrische Leiter. Bei den höheren Frequenzen ab dem THz werden optische Aufbauten mit Linsen- oder Spiegelsystemen verwendet. Im dazwischenliegenden GHz-Bereich werden meist Hohlleiter oder Koaxialkabel benutzt.

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden beschrieben. Die meisten Messungen wurden im infraroten Frequenzbereich gemacht. Dieser erstreckt sich von etwa 150 GHz bis 300 THz. Das entspricht 5 bis 10 000 cm^{-1} in der Einheit Wellenzahl, die oft in der Infrarotspektroskopie verwendet wird. Die Umrechnung der Frequenz ν von Hz in cm^{-1} erfolgt über

$$\nu_{[\text{cm}^{-1}]} = \frac{\nu_{[\text{Hz}]}}{c_{[\text{cm/s}]}}. \quad (3.1)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit. In Kapitel 3.1 wird das verwendete Infrarotspektrometer beschrieben.

Da die Quellen des Infrarotspektrometers im unteren Frequenzbereich nur geringe Intensität haben und die Messungen verrauscht sind, wurde zusätzlich ein in diesem Frequenzbereich besonders geeignetes Submm-Spektrometer verwendet. Dieses wird in Kapitel 3.2 beschrieben. Kapitel 3.3 erklärt dann den Aufbau zum Erreichen tiefer Temperaturen, Kapitel 3.4 zusätzlich den zum Erzeugen hoher Magnetfelder. In Kapitel 3.5 schließlich werden noch kurz die Methoden zur Messung im Gleichstrom- und Radiofrequenzbereich erklärt. Diese Messungen wurden von einer anderen Arbeitsgruppe am physikalischen Institut in Zagreb, Kroatien durchgeführt. Zusammen mit diesen Messungen konnten die in den Kapiteln 4, 5 und 6 diskutierten Ergebnisse erzielt werden.

3.1 Infrarot-Spektrometer

Der Hauptteil der Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einem Fourier-Transformations-Spektrometer gemacht. Spektroskopie ist die Messung der Frequenzabhängigkeit optischer Konstanten. Idealerweise benutzt man durchstimmbare Quellen. Diese Technik wird im Submm-Bereich verwendet, siehe Kapitel 3.2.

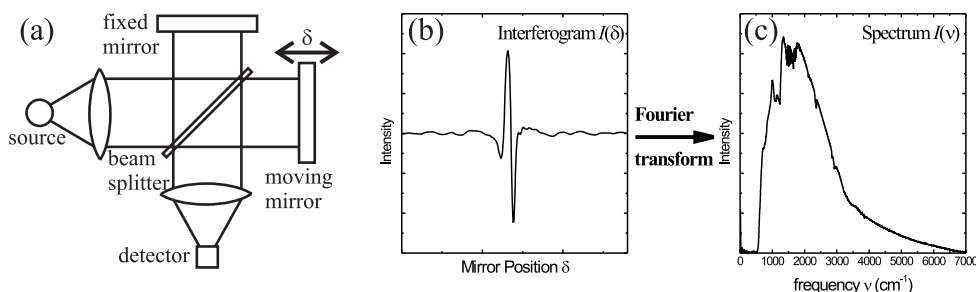


Abbildung 3.1: Fourierspektroskopie

Im infraroten Bereich kann man im Prinzip auch die Quelle mit Hilfe eines Gitters oder Prismas monochromatisieren. Dadurch verliert man aber sehr viel Intensität. Deshalb wird im Infrarot-Bereich oft die Fourier-Spektroskopie verwendet. Anstatt das Infrarotlicht zu monochromatisieren läßt man es durch ein Michelson-Interferometer strahlen (Bild (3.1a)). Der Strahl wird an einem Strahlteiler aufgespalten. Beide Teilstrahlen werden an Spiegeln zurück auf den Strahlteiler reflektiert, sodass sie am De-

tekor interferieren. Nun ist aber der eine Spiegel fest, der andere beweglich. Verändert man die Position des beweglichen Spiegels, bekommt man am Detektor die Abhängigkeit der Intensität von der Position des beweglichen Spiegels.

Haben beide Teilstrahlen die gleiche optische Weglänge, ist also der Gangunterschied $\delta = 0$, bekommt man konstruktive Interferenz und ein Intensitätsmaximum $I(0)$ am Detektor. Ist dagegen der Wegunterschied groß, bekommt man, da sehr viele Frequenzen beteiligt sind, sowohl konstruktive, als auch destruktive Interferenz und damit eine mittlere Intensität $I(\infty)$. Die gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Wegunterschied $I(\delta)$, das sogenannte Interferogramm (Bild (3.1b)) enthält nun die gesamte Information des Spektrums. Durch die Fourier-Transformation

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} [I(\delta) - I(\infty)] \cdot e^{-i2\pi\nu\delta} d\delta \quad (3.2)$$

kann das gesuchte frequenzabhängige Spektrum $I(\nu)$ (Bild (3.1c)) aus dem Interferogramm $I(\delta)$ berechnet werden. Die Beziehung (3.2) kann durch Addition der komplexen Amplituden der beiden Teilstrahlen mit dem Gangunterschied δ hergeleitet werden.

In der Praxis kann der bewegliche Spiegel natürlich nicht über eine unendliche Strecke verschoben werden. Die Länge L der Verschiebung bestimmt die Auflösung des Spektrometers, je größer L , desto höher die Auflösung $\Delta\nu = 1/L$. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die gesamte Intensität der Quelle auf den Detektor kommt und man somit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erhält als bei der Verwendung eines Monochromators.

Bild (3.2) zeigt den Aufbau des Bruker IFS 113 V Fourier-Transformations-Spektrometers, das mit der Detektorkammer des IFS 120 V ausgestattet ist. Das Gerät deckt den Spektralbereich vom fernen bis zum nahen Infraroten ($\sim 5 \text{ cm}^{-1} - 10\,000 \text{ cm}^{-1}$) ab und hat eine maximale Auflösung von $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Das Signal-Rausch-Verhältnis kann durch Mittelung über sehr viele Scans beliebig verbessert werden und ist nur durch die Langzeitstabilität der Quelle und des Detektors beschränkt.

Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität ist das Gerät auf einer Federung gelagert, wodurch Vibrationen gedämpft werden. Das Spektrometer wird außerdem durch eine geregelte Heizung auf konstanter Temperatur gehalten, damit sich die optischen Weglängen nicht ändern. Die gesamte Optik wird zur Verringerung der atmosphärischen Absorption auf ca. 5 mbar evakuiert. Alle Einstellungen zur Änderung des Spektralbereichs sind ohne Belüftung des Systems möglich.

Der Strahlengang ist in Bild (3.2) dargestellt: In der Lampenkammer befinden

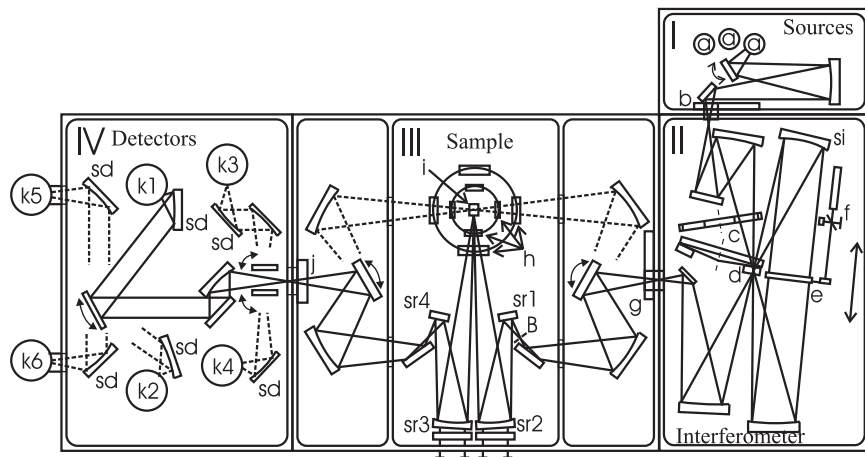


Abbildung 3.2: Schema Bruker IFS 113v mit 6-facher Detektorkammer des IFS 120v, Reflexionseinheit und Kryostat

I Quellenkammer	III Probenkammer	IV Detektorenkammer	justierbare Spiegel
a Quellen	g Chopper	k1 MCT	si Interferometer
b Blenden	h Fenster	k2 InSb	sr Reflexions Einheit
II Interferometer	i Probe	k3 DTGS MIR	sd Detektoren
c Filter	j Polarisator	k4 DTGS FIR	
d Strahlteiler	B zusätzl. Blende	k5 Bolometer 1.5K	
e beweglicher Spiegel		k6 Bolometer 4.2K	
f Referenzinterferometer			

sich drei wassergekühlte Quellen: Eine Hochdruck Quecksilberdampfampe (FIR), ein Globar (MIR) sowie eine Wolfram-Halogen-Lampe (NIR).

Die Strahlung wird auf einer automatischen Blende (wahlweise 1,25 mm, 2,5 mm, 5 mm oder 10 mm Durchmesser) fokussiert und in die Interferometerkammer geleitet. Hier kann der Frequenzbereich durch optische Filter eingeschränkt werden (wahlweise ein Rotfilter, schwarzes Polyethylen zur UV-Filterung oder ein Gitter). Im sogenannten Genzel-Interferometer wird der Strahl in einem 14° Winkel auf einem von sechs Strahlteilern ($50 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$ Mylar, $6 \mu\text{m}$ Mylar germaniumbeschichtet, Ge/KBr und CaF_2) fokussiert. Dadurch benötigt der Strahlteiler nur einen Durchmesser von 10 mm, was Vibrationen, die bei dünnen Mylarfilmen auftreten, minimiert. Durch den kleinen Einfallswinkel werden zudem Polarisierungseffekte reduziert.

Am Strahlteiler wird der Strahl in zwei Teile zerlegt, von denen jeder auf je eine Seite des doppelseitigen beweglichen Spiegels geleitet wird. Einer der beiden Strahlen

kann zur Optimierung des Interferogramms von außen justiert werden. Der doppelseitige bewegliche Spiegel des Genzel-Interferometers liefert im Vergleich zum Michelson-Interferometer bei gleicher Spiegelverschiebung den doppelten optischen Gangunterschied und somit höhere Auflösung.

Die Spiegelgeschwindigkeit ist einstellbar. Die Spiegelposition und damit der Gangunterschied werden mit Hilfe eines Referenzinterferometers durch Abzählen der Nulldurchgänge eines He-Ne-Laserinterferogramms gemessen. Den Bezugspunkt liefert das Interferenzmaximum einer weißen Lichtquelle.

Die beiden am Strahlteiler getrennten Infrarotstrahlen rekombinieren und werden in die Probenkammer geleitet. Dort stehen zwei Probenkanäle zur Auswahl. Die Probe wird im Fokus des Strahls platziert.

Hinter der Probe kann man für polarisationsabhängige Messungen einen elektrisch in $0,25^\circ$ -Schritten drehbaren Polarisator (Polyethylen für FIR-, KRS-5 für MIR- und CaF_2 für MIR-Messungen) in den Strahl bringen. In der Detektorkammer stehen sechs verschiedene Detektoren zur Auswahl (zwei Bolometer und ein DTGS-Detektor für FIR-, ein MCT- und ein DTGS-Detektor für MIR- und ein InSb-Detektor für NIR-Messungen).

Die am Detektor gemessene Strahlung ist durch die Spiegelbewegung moduliert. Das Detektorsignal durchläuft einen elektronischen Hoch- und Tiefpassfilter und wird verstärkt. Dann wird das analoge Interferogramm in einem 16bit Analog/Digitalwandler digitalisiert. Ein PC mit Aquisitionsprozessor und Bruker OPUS-Spektroskopier-Software addiert die Interferogramme der einzelnen Scans und speichert sie. Das resultierende Interferogramm wird phasenkorrigiert, apodisiert, fouriertransformiert und das so erhaltene Spektrum gespeichert. In Tabelle 3.1 und Bild (3.3) sind nochmal alle optischen Komponenten des Infrarotspektrometers zusammengefaßt.

3.2 Submillimeter-Spektrometer

Bei den Messungen stand auch ein Submillimeter-Spektrometer zur Verfügung, das an den unteren Frequenzbereich des Infrarot-Spektrometers anschließt. Damit wird der Frequenzbereich von $1 - 47 \text{ cm}^{-1}$ abgedeckt. Dieses Spektrometer verfügt über monochromatische, durchstimmbare, kohärente, Quellen, sogenannte Rückwärtswellen-Oszillatoren (back wave oscillator, BWO). In Bild (3.4) ist der schematische Aufbau eines BWOs dargestellt:

	Quellen	Strahlteiler (cm ⁻¹)	Fenster	Pol.	Detektoren (cm ⁻¹)
FIR	Hg-Lampe Globalar	125 μm Mylar (5-25)	Polyethylen	PE	1.5K Bolometer (5-55)
		75 μm Mylar (7-35)			DTGS-FIR* (10-700)
		50 μm Mylar (10-60)			4.2K Bol., Filt. 2 (10-100)
		6 μm Myl./Ge (30-700)			4.2K Bol., Filt. 1 (30-700)
MIR	Globalar	KBr/Ge	ZnSe	KRS-5	DTGS-MIR* (400-7 000)
			KRS-5	KRS-5	MCT (77K) (550-7 000)
NIR	Halogen	CaF ₂	KRS-5	CaF ₂	InSb (77K) (1 800-10 000)

Tabelle 3.1: Die optischen Komponenten des Infrarot-Fourier-Transformationsspektrometers Bruker IFS 113v. *Die DTGS-Detektoren wurden bei den Messungen in dieser Arbeit nicht verwendet.

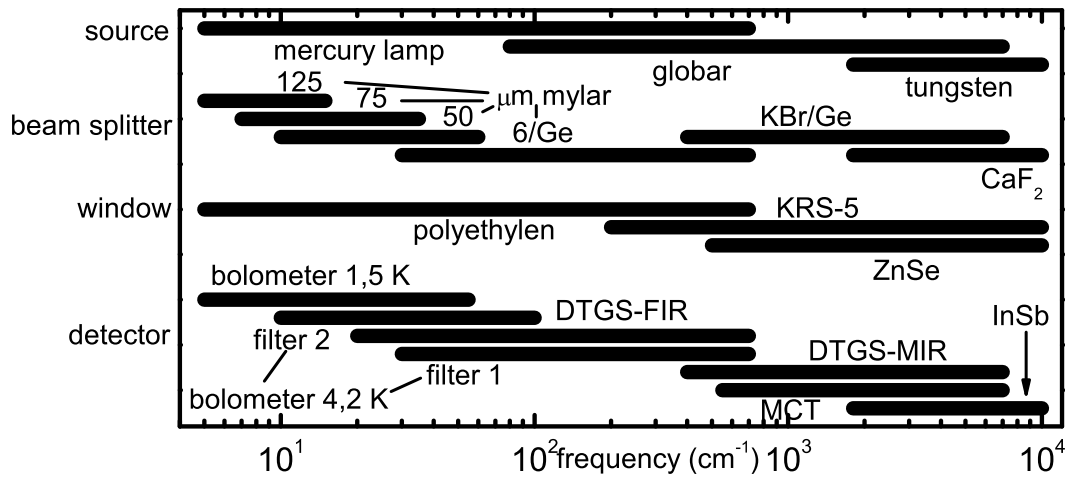


Abbildung 3.3: Spektralbereiche der verschiedenen Quellen, Strahlteiler, Detektoren und Fenster des Bruker IFS 113v.

Der Elektronenstrahl wird von einer geheizten Kathode emittiert, durch die Hochspannung zwischen Kathode und Anode beschleunigt und durch einen Permanentmagneten fokussiert. Durch die kammartige Struktur werden die Elektronen dann in Pakete gebündelt. Durch die periodische Bewegung der Elektronen entsteht eine elektromagnetische Welle, die sich entgegen der Elektronenbewegung ausbreitet (daher der Name Rückwärtswellen-Oszillator). Die Welle tritt dann durch einen überdimensionierten Wellenleiter ins Freie.

Die Frequenz der Strahlung wird durch die Hochspannung geregelt, da dadurch die Geschwindigkeit der Elektronen verändert wird. Die Spannungsabhängigkeit der Frequenz ist wurzelförmig $\nu \propto \sqrt{U}$. Insgesamt verfügt die die Apparatur über 12

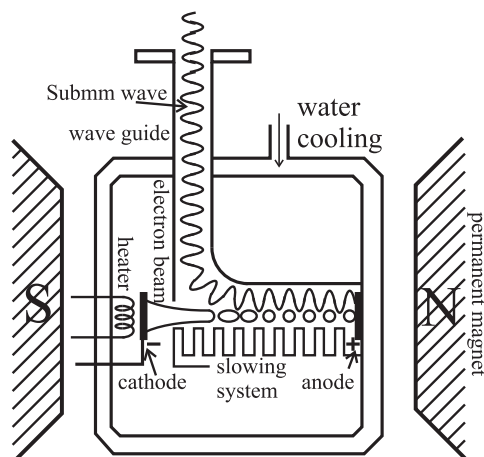


Abbildung 3.4: Rückwärtswellen-Oszillator (BWO), nach [56].

BWOs, jeder ist in etwa über den Frequenzbereich einer Oktave durchstimmbar.

Mit dem Aufbau, wie in Bild (3.5a) gezeigt, sind temperaturabhängige Reflexionsmessungen möglich. Die Linsen in diesem Frequenzbereich bestehen aus Teflon oder Polyethylen, als Detektor verwendet man eine Golyay-Zelle oder ein Bolometer.

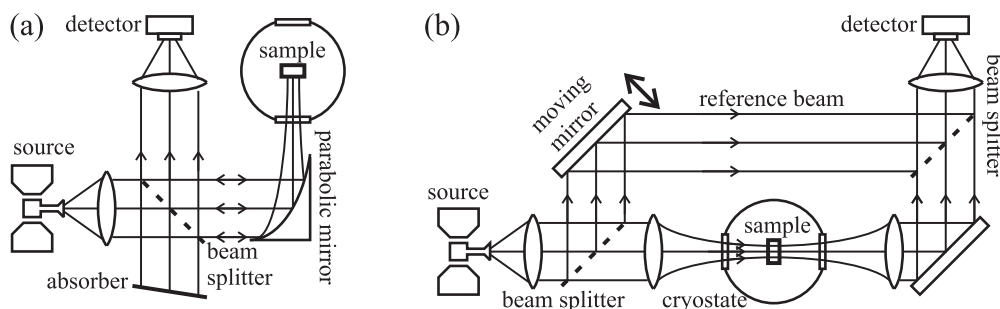


Abbildung 3.5: Submillimeter-Spektrometer: a) Reflexions-Anordnung; b) Mach-Zehnder-Anordnung für Transmissionsmessungen, nach [56].

Eine besondere Eigenschaft dieser Apparatur ist, dass man mit der Anordnung, wie in Bild (3.5b) gezeigt, direkt komplexe optische Konstanten messen kann, d.h. es ist keine Kramers-Kronig-Transformation nötig. Diese Anordnung heißt Mach-Zehnder-Anordnung.

Der Strahl wird am einen Strahlteiler (ein feines Metallgitter) aufgespalten. Ein Teilstrahl wird durch den Kryostaten, in dem sich zunächst keine Probe befindet, geleitet. Der Strahl zweite geht außen vorbei und wird an einem zweiten Strahlteiler mit

dem ersten Strahl zusammengeführt. Der bewegliche Spiegel wird justiert, bis die beiden Teilstrahlen genau den Gangunterschied 0 haben, d. h. man erhält am Detektor ein Maximum für alle Frequenzen. Dann wird die Referenzmessung ohne Probe gemacht. Danach bringt man die Probe in den Strahl. Nun wird von der Apparatur der bewegliche Spiegel automatisch justiert, bis die optische Weglänge der beiden Strahlen wieder gleich lang ist. Damit bekommt man aus der Verstellungstrecke des Spiegels den Phasenunterschied der Welle, der durch die Probe verursacht wird. Dies wird für alle Frequenzen wiederholt. Aus Phasenänderung und Transmission können dann alle komplexen optischen Konstanten berechnet werden.

3.3 Tiefe Temperaturen

Die optische Spektroskopie wird erst durch die Möglichkeit, die Proben bei tiefen Temperaturen zu messen, zu einem sehr wichtigen Instrument zur Bestimmung der Eigenschaften von Festkörpern. Man kann nach den Kapiteln 1.1.1 und 1.1.2 den theoretisch vorhergesagten Temperaturverlauf der Systeme überprüfen und so die Parameter der jeweiligen Modelle (Drude, Lorentz) bestimmen.

Speziell in der Ferninfrarot- und Submillimeter-Spektroskopie kann man durch die kleine Energie der Photonen $E = \hbar\omega \sim 1 - 100 \text{ cm}^{-1}$ Zustände anregen, die erst bei Temperaturen unterhalb $k_{\text{B}}T \sim \hbar\omega \sim 1,5 \text{ K} - 150 \text{ K}$ thermisch nicht besetzt sind und damit in den optischen Spektren in Erscheinung treten.

Am interessantesten wird es, wenn die Proben bei tiefen Temperaturen Phasenübergänge wie Ladungsdichtewellen oder Supraleitung aufweisen, dann kann man beim Unter- oder Überschreiten der Übergangstemperatur Veränderungen in den Spektren untersuchen.

Zur Abkühlung auf Temperaturen bis in die Größenordnung 1,5 K wird flüssiges He^4 verwendet. Helium besitzt bei einer Temperatur von 4,2 K einen Dampfdruck von 1 bar. Wegen der tiefen Temperatur und der geringen Wärmekapazität kann es nur in thermisch gut gegen die Umgebung isolierten Gefäßen gehalten werden. Bei abnehmender Temperatur verringert sich der Dampfdruck. Umgekehrt verdampft Helium beim Erniedrigen des Gasdruckes, was der Flüssigkeit latente Wärme entzieht. Durch langsames Abpumpen des Gases kann damit die Temperatur der Flüssigkeit weiter abgesenkt werden, damit sind Temperaturen bis unter 1,5 K möglich.

Um die zu spektroskopierenden Proben auf die gewünschten Temperaturen zu brin-

gen und auch dort zu halten, werden sogenannte Kryostate verwendet. Bild (3.6) zeigt den schematischen Aufbau des für die in den Kapiteln 4, 5 und 6 verwendeten Kryostaten “Cryovac Konti Kryostat IT, Typ Spektro 4”.

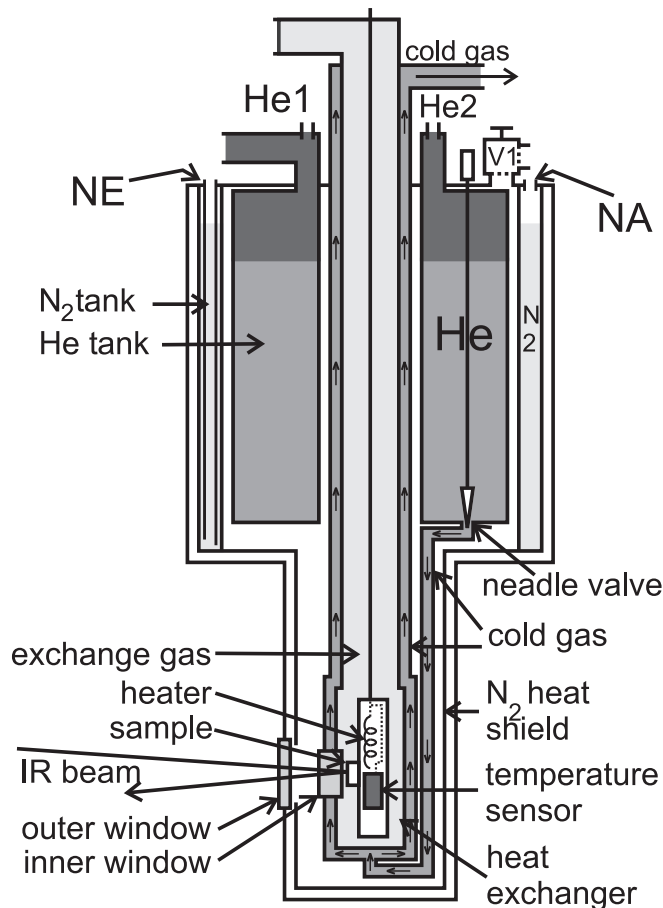


Abbildung 3.6: Schema Cryovac Kryostat

Die Probe ist an einem Probenhalter befestigt und kann mit Hilfe eines elektrischen Heizers erwärmt werden. Am Probenhalter befinden sich auch Thermosensoren vom Typ “Cernox CX 1050 AA”. Das sind temperaturabhängige elektrische Widerstände, die in einem Bereich von 1 K - 300 K geeignet sind. Die Probe befindet sich in einem Rohr, dem Probenraum. Dieses Rohr ist mit Austauschgas (Helium) gefüllt und gegen die Umgebung abgedichtet. Damit die optische Strahlung von außen auf die Probe gelangen kann, besitzt der Probenraum innere Fenster. Für den ferninfraroten Frequenzbereich von $5 - 700 \text{ cm}^{-1}$ verwendet man Polyethylen-Folie. Im mittleren bis nahen Infrarotbereich von $400 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ verwendet man ZnSe-Kristalle.

Der Probenraum ist in diesem Fall ein doppelwandiges Rohr. Durch den entste-

henden Hohlraum zwischen Innen- und Außenrohr wird dann das kalte “Flüssiggas” gepumpt. Dieses befindet sich in einem Tank, wird dann durch ein dünnes Röhrchen in den Wärmetauscher geleitet. Der Gasfluß kann durch ein Nadelventil sehr genau geregelt werden. Auf diese Weise kann der Probe über das Austauschgas Wärme entzogen werden. Durch Regelung des Gasflusses und Gegenheizen kann jede Temperatur zwischen 2 K und 300 K auf 0,1 K stabilisiert werden. Diese Regelung wird durch einen Temperaturregler “Oxford ITC 503” übernommen.

Zum Erreichen tieferer Temperaturen und zum Schutz des flüssigen Heliums gegen Wärmestrahlung ist um den Probenraum und den Heliumtank ein davon thermisch isolierter stickstoffgekühlter¹ Hitzeschild angebracht. Das ganze System befindet sich in einem evakuierten Druckbehälter. Die Strahlung gelangt durch die äußeren Fenster ins Kryostat-Innere. Im Ferninfraroten wird auch hier Polyethylen verwendet, im mittleren und Nahinfraroten ZnSe oder KRS-5.

3.4 Magnetooptische Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Infrarot-Messungen mit einem Magnetkryostaten “Oxford Spectromag System SM4000-8” durchgeführt. Dieser Magnet kann Felder bis zu 8 T parallel und senkrecht zur Strahlrichtung und Proben-Temperaturen von 1,5 K bis 300 K für Transmissions- und Reflexionsmessungen erzeugen. In Bild (3.7) ist der Aufbau dieses Magnetkryostaten gezeigt.

Die Temperaturregulierung funktioniert hier ähnlich wie beim in Kapitel 3.3 beschriebenen Kryostaten “Cryovac Konti Kryostat IT, Typ Spektr 4”. Das Kaltgas wird aus dem Helium-Tank durch ein geregeltes Nadelventil über eine Kapillare zum Probenraum geleitet. Im Gegensatz zum Cryovac-Kryostaten gelangt das Kaltgas hier aber direkt in den Probenraum, während es beim anderen Kryostaten indirekt über ein Austauschgas kühlt. Die Temperatur wird bei beiden Systemen über Gasfluß und Heizen geregelt.

Der Probenraum ist von einem heliumgekühlten Hitzeschild umgeben, der den Magneten bei Messungen oberhalb der Magnettemperatur gegen Wärme des Probenraums abschirmt. Der Magnet ist eine supraleitende Spule. Diese befindet sich in einem Heliumbad. Ist das Heliumbad bei 4,2 K, sind Magnetfelder bis 7 T möglich. Das Heliumbad kann aber noch mit einem sogenannten λ -Kühler auf unter 2,2 K (λ -Punkt des

¹flüssiger Stickstoff hat einen Dampfdruck von 1 bar bei 77 K.

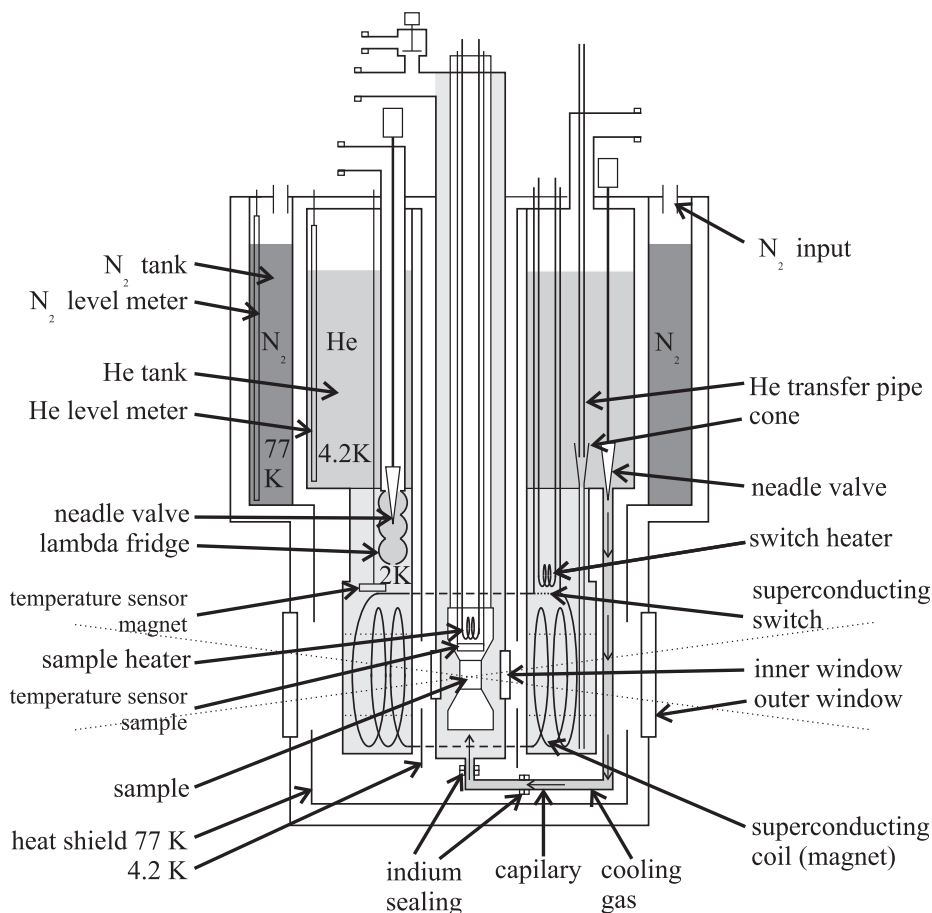


Abbildung 3.7: Schema des Magnetkryostaten Spectromag 4000

Heliums²⁾ abgekühlt werden, dann sind Felder bis zu 8 T möglich.

Der λ -Kühler ist ein mit flüssigem Helium gefüllter Wärmetauscher oberhalb des Magneten, der über ein Nadelventil abgepumpt wird. Der Magnet wird dann durch die Konvektionsströmungen des ihn umgebenden Heliums gekühlt.

Sobald sich der Magnet im supraleitenden Zustand befindet, kann mit einem externen Netzgerät Strom zugeführt und so das gewünschte Magnetfeld erzeugt werden. Dazu wird die normalerweise kurzgeschlossene Spule an der Stelle, an der der externe Strom zugeführt wird, dem sogenannten supraleitenden Schalter, durch einen Heizer über die Sprungtemperatur gebracht und damit unterbrochen. Ist der Schalter geschlossen, also der Heizer aus und die Stelle supraleitend, kann kein externer Strom zugeführt werden, da kein Spannungsabfall vorliegt. Auf diese Weise kann, wenn das

²⁾unterhalb des λ -Punkts von 2,17 K hat He einen Phasenübergang in den superfluiden Zustand und eine höhere Wärmekapazität.

gewünschte Magnetfeld anliegt, die externe Stromversorgung abgeschaltet werden, der supraleitende Magnet behält dann sein Feld.

Der Magnetkryostat wird in etwa 1m Abstand mit der Optik des Spektrometers durch ein Rohr verbunden. Durch dieses Rohr wird der Infrarotstrahl über eine Reflexions- bzw. Transmissions-Einheit auf die Probe im Kryostaten und weiter auf den Detektor geleitet. Der Abstand des Magneten vom Spektrometer dient zum Schutz des Spektrometers vor dem Magnetfeld.

Bei den Testmessungen mit dem MCT-Detektor stellte sich heraus, dass dieser oberhalb von Magnetfeldern von 100 mT am Detektorort kein Signal mehr gibt. Als eine erste Lösung wurde der Detektor dann weiter vom Magneten entfernt über einen Adapter an die Bolometer-Stelle befestigt. Somit sind auch MIR-Messungen bis 7 T möglich.

Ein weiteres Problem waren die inneren Fenster. Der Kryostat wurde mit 2 Probenräumen (Variable Temperature Inset, VTI) geliefert, einer mit Mylar-Fenstern (Submm-Bereich) und einer mit ZnSe-Fenstern. Die Mylarfenster haben allerdings Absorptionslinien im FIR-Bereich (Bild (3.8)).

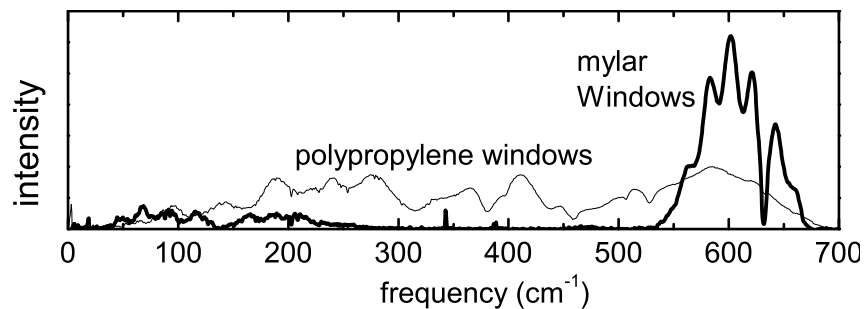


Abbildung 3.8: Spektren eines Aluminiumspiegels im Magnetkryostaten mit 50 μm Mylar- und 75 μm Polyethylen-Fenstern. Mit den Mylar-Fenstern bekommt man kein Signal bei etwa 140 cm^{-1} und zwischen 250 und 540 cm^{-1} , obwohl hier ein Spiegel mit 4 mm \emptyset verwendet wurde, bei den PP-Fenstern einer mit 2 mm \emptyset .

Deshalb wurde anstelle der Mylar-Folie 75 μm Polypropylen-Folie auf den Probenhalter mit “Uhu Plus Endfest 300 2-Komponenten Epoxidharzkleber” aufgeklebt. Nach Literaturangaben ist es derzeit nicht möglich, Polypropylen oder Polyethylen mit unbehandelter Oberfläche zu verkleben. Die Klebestelle scheint zu halten, sollte aber auch aufgrund der starken thermischen Belastung³ regelmäßig überprüft werden, da

³Die Klebestelle wird auf unter 2 K gekühlt

ein Brechen der Fenster bei laufendem Magneten zum He-Eintritt in das Isoliervakuum und damit zum “Quenchen” des Magneten, also zum Auslöschen durch Erwärmen über die Sprungtemperatur führt.

Der Probenhalter mit den ZnSe-Fenstern wurde durch weitere Bohrungen zur Verhinderung parasitärer Reflexionen von den Fenstern etwas schräg zum einfallenden Strahl eingebaut.

3.5 Gleichstrom- und Radio-Frequenzbereich

Neben den Infrarot- und Submillimeter-Messungen wurden am *Institute of Physics, Zagreb, Croatia* von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić auch Gleichstrom- und Radiofrequenz-Messungen an den “Telefonnummer”-Verbindungen durchgeführt.

Die Arbeitsgruppe verwendete im Bereich von 0,01 Hz bis 100 Hz eine Apparatur zur Messung von Proben mit hoher Impedanz. Im Bereich von 20Hz bis 1MHz wurde ein HP 4284 A Impedanz-Analysator verwendet [57, 58, 59, 44]. Auf diese Weise konnten im Bereich von 0,01 Hz bis 1 MHz die komplexe dielektrische Funktion direkt, d. h. ohne Kramers-Kronig-Transformation bestimmt werden.

Anhand der Messungen über diesen Bereich zusammen mit den vorgestellten Infrarot- und Submm-Messungen konnten die in den Kapiteln 4, 5 und 6 gezeigten Resultate gefunden werden.

Kapitel 4

Optische Messungen entlang der Leiternbeine/Ketten: $\mathbf{E}||c$

Das Thema dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung der optischen Eigenschaften von $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ in verschiedenen Ca/La/Sr-Konzentrationen und bei tiefen Temperaturen. Diese Messungen, deren physikalische Interpretation und Diskussion werden in den folgenden Kapiteln für die einzelnen Kristallrichtungen gezeigt.

Diese Arbeit ist Teil einer Kooperation mit dem physikalischen Institut von Zagreb, Kroatien. Die Gleichstrom-Messungen und die Messungen der dielektrischen Funktion im Radiofrequenzbereich wurden dort an den gleichen Proben dort durchgeführt wie die Submillimeter- und Infrarotmessungen dieser Arbeit.

In diesem Kapitel werden die optischen Messungen mit elektrischem Feldvektor \mathbf{E} des polarisierten Lichts parallel zu den Spinketten und den Leiterbeinen, also entlang der c -Achse (Kapitel 2.1), präsentiert. Ausgehend von der undotierten Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ wurde zunächst die Veränderung mit zunehmender Ca-Dotierung, dann die mit zunehmender La-Dotierung untersucht.

4.1 $E||c$: Die undotierte Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

4.1.1 Reflexionsmessungen

Im Bild (4.1) ist die Reflexion von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $\mathbf{E}||c$ im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Infrarotdaten im Bereich von 20 bis $10\,000\text{ cm}^{-1}$ und Submillimeterdaten von 8 bis 38 cm^{-1} gemessen.

Für tiefste Frequenzen bis 8 cm^{-1} wurde eine Hagen-Rubens-Extrapolation nach

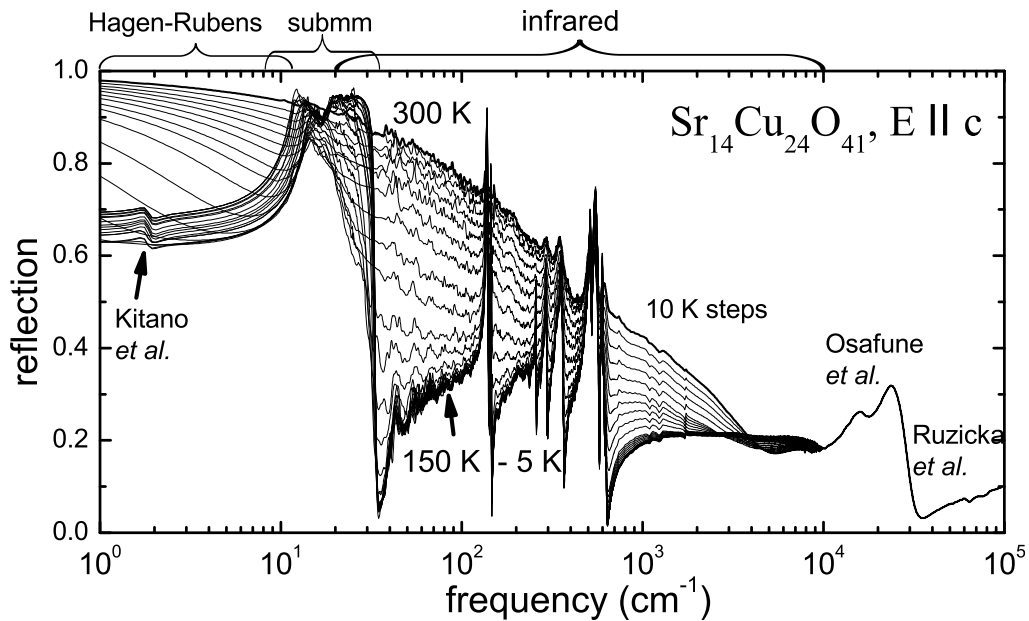


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit der Reflexion von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Es werden die Messungen und die für die Kramers-Kronig-Transformation nötigen Extrapolationen zu kleinen und großen Frequenzen dargestellt.

den Gleichstromdaten aus [44] (Bild (2.10), Seite 72) durchgeführt. Im Mikrowellenbereich bei $1,8 \text{ cm}^{-1}$ wurde die in [60] beschriebene Mode gefittet und in der Reflexion berücksichtigt. Von $10\,000$ bis $35\,000 \text{ cm}^{-1}$ wurden optische Daten aus [43], darüber aus [61] verwendet.

Bei Raumtemperatur erkennt man die Reflexion eines metallischen Systems (Kapitel 1.1.2) und einige schwach ausgeprägte Phononenlinien im Bereich von 100 bis $1\,000 \text{ cm}^{-1}$. Anders als bei einem Metall nimmt die Reflexion allerdings bei kleinen Frequenzen mit abnehmender Temperatur stark ab und die Phononenlinien dominieren das Spektrum immer deutlicher. Insbesondere wird eine starke Mode bei etwa 14 cm^{-1} sichtbar. Ab 170 K besitzt die Verbindung das Reflexionsspektrum eines Isolators und ändert sich beim weiteren Abkühlen kaum. Zur quantitativen Analyse der Anteile am Spektrum wurde eine Kramers-Kronig-Transformation durchgeführt (vgl. Kapitel 1.1.2).

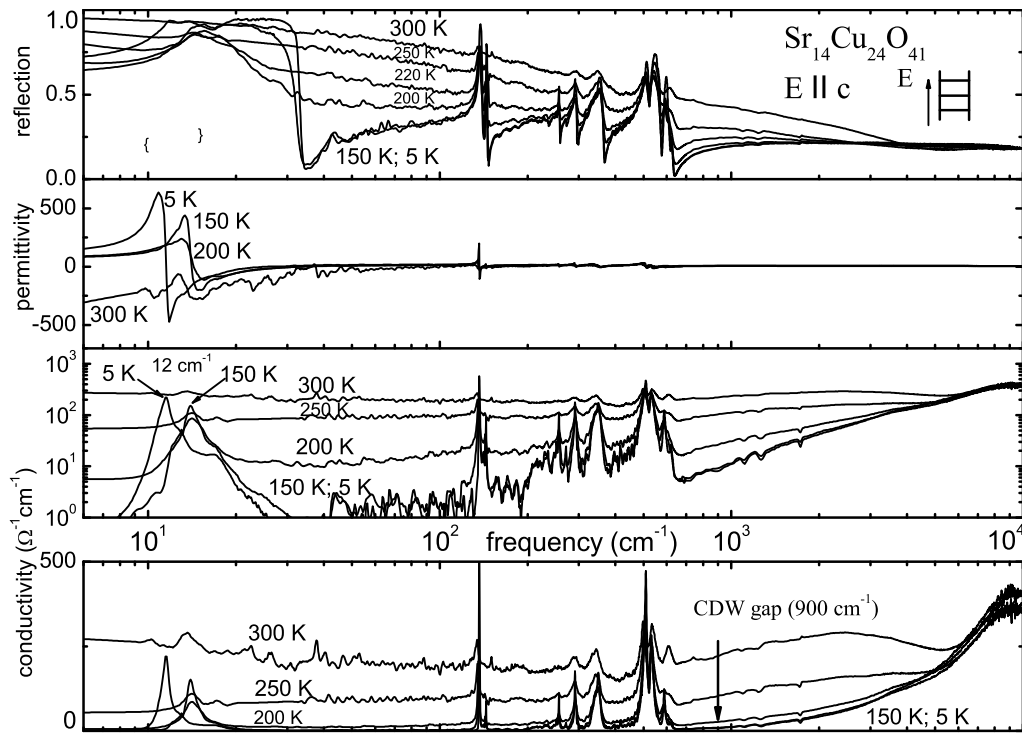


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit der Reflexion von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||c$ und die daraus durch Kramers-Kronig-Transformation gewonnene dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit (logarithm. und lineare Auftragung). Der Pfeil kennzeichnet die aus Gleichstrom und Radiofrequenz-Messungen gewonnene Energielücke.

4.1.2 Kramers-Kronig-Transformation

In Bild (4.2) sind die Reflexion und die daraus durch Kramers-Kronig-Transformation gewonnene dielektrische Funktion ϵ_1 und die optische Leitfähigkeit σ_1 zu sehen.

Die optische Leitfähigkeit bei 300 K ist metallisch, das heißt sie kann mit dem Drudemodell angefitzt werden und stimmt bei tiefen Frequenzen mit dem Gleichstromwert überein. Unterhalb von 1000 cm^{-1} erkennt man schwache phononische Strukturen. Außerdem ist bei etwa 2000 cm^{-1} ein Maximum erkennbar, das von den Löchern in den Leitern herrührt [43]. Mit abnehmender Temperatur wird das spektrale Gewicht bei kleinen Frequenzen unterdrückt, eine stark ausgeprägte Mode bei etwa 14 cm^{-1} wird sichtbar.

4.1.3 Unterdrückung des spektralen Gewichts: Ladungsdichtewelle in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ entlang den Leitern

Wie man aus den Spektren von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ in Bild (4.2) erkennen kann, besitzt die optische Leitfähigkeit der undotierten Verbindung entlang den Leiterbeinen $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ im infraroten Bereich bei Raumtemperatur eine metallische Frequenzabhängigkeit: Die optische Leitfähigkeit bleibt im Gegensatz zu Isolatoren¹ endlich und geht mit abnehmender Frequenz gegen die Gleichstromleitfähigkeit.

Beim Abkühlen der undotierten Verbindung beobachtet man dann, dass das spektrale Gewicht, d. h. die Fläche unter der Leitfähigkeitskurve bei tiefen Frequenzen abnimmt. Um seine Unterdrückung bei den niedrigen Frequenzen zu quantifizieren, wurde das spektrale Gewicht

$$I(\bar{\nu}_c) = \frac{120}{\pi} \int_0^{\bar{\nu}_c} \sigma_1(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (4.1)$$

[62] für eine obere Integralgrenze von $\bar{\nu}_c = 2500 \text{ cm}^{-1}$ aus der optischen Leitfähigkeit (aus Bild (4.2)) bei verschiedenen Temperaturen ausgewertet (Bild (4.3)).

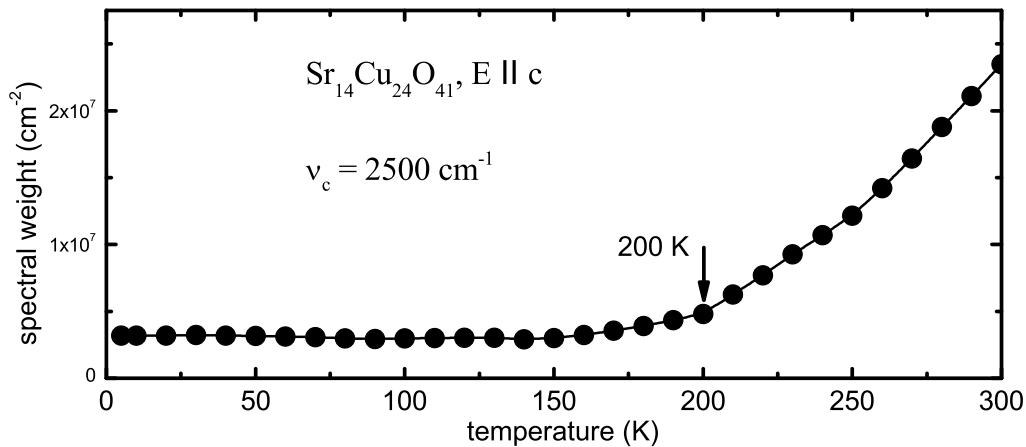


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit des spektralen Gewichts im niederfrequenten Bereich.

Das spektrale Gewicht nimmt mit abnehmender Temperatur bis 200 K stark und von 200 K bis 150 K leicht ab. Unterhalb von 150 K bleibt es konstant. Die Übergangstemperatur T_c eines zu dieser Abnahme führenden Phasenübergangs liegt somit in diesem Bereich. In den Spektren der optischen Leitfähigkeit (Bild (4.2)) wird mit

¹Dort geht σ mit der Frequenz gegen null.

abnehmender Temperatur eine Energie-Lücke sichtbar (vgl. Kapitel 1.1.2, Bild (1.5) und Kapitel 1.5.2, Bild (1.27)).

Um die physikalische Ursache dieser Unterdrückung des spektralen Gewichts zu verstehen, wurden zusätzlich die Temperaturabhängigkeiten der Gleichstrom- und Wechselstromleitfähigkeit im Radiofrequenzbereich an $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ untersucht.

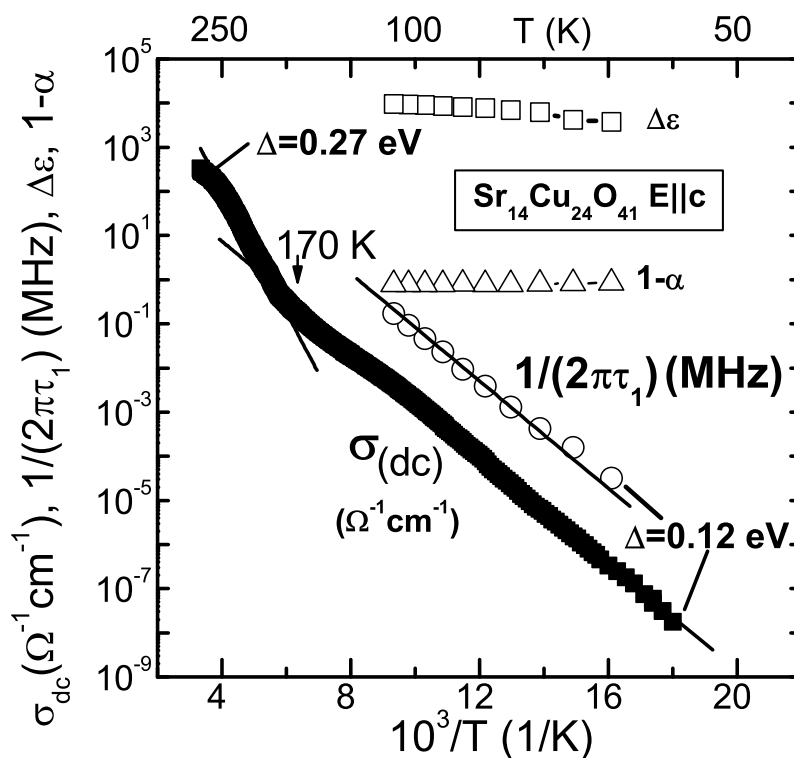


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit und Parameter des verallgemeinerten Debye-Modells, mit dem die Radiofrequenzmessungen gefittet wurden. Messungen durchgeführt von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, [63].

In Bild (4.4) (siehe auch Bild (2.10) in Kapitel 2.5) ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit im Bereich von 300 K bis 56 K dargestellt (schwarze Quadrate, logarithmische Auftragung über dem Kehrwert der Temperatur).

Das Temperaturverhalten kann bei dieser Auftragung in zwei Bereichen durch eine Gerade angefitet werden. Nach Kapitel (1.1.1) bedeutet dies, dass die Leitfähigkeit in diesen Bereichen thermisch aktiviert ist. Aus der Geradensteigung kann man dann die Energielücke Δ über $\sigma_{dc}(T) \sim \exp[-\Delta/kT]$ bestimmen. Für den Bereich von 250 K bis 170 K ergibt sich eine Energielücke $\Delta \approx 0,27$ eV bzw. $\Delta/hc = 2200$ cm^{-1} . Für den

Bereich unterhalb von 170 K erhält man eine Energielücke $\Delta \approx 0,12$ eV. Zusätzlich wurden noch komplexe Spektren der dielektrischen Funktion im Radiofrequenzbereich 1 Hz bis 1 MHz ($3,3 \times 10^{-11}$ - $3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen.

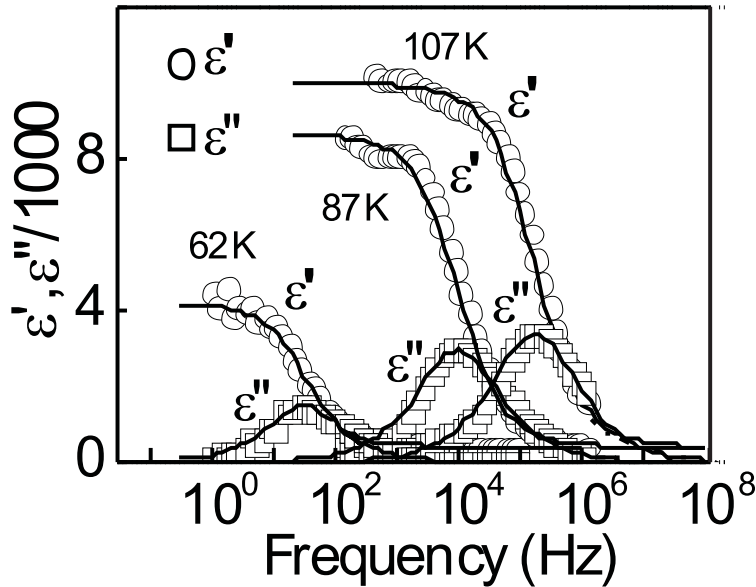


Abbildung 4.5: Komplexe dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$, $\mathbf{E} \parallel c$. Messungen durchgeführt von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, [63].

In Bild (4.5) sind der Real- und der Imaginärteil von $\hat{\epsilon}$ für die Temperaturen 107 K, 87 K und 62 K dargestellt. Im Realteil erkennt man eine stufenförmige Zunahme von ϵ' mit abnehmender Frequenz. Die Position der Stufe verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen, außerdem wird die Größe der Stufe $\Delta\epsilon$ kleiner. Der Imaginärteil ist peakförmig, Position und Intensität nehmen mit abnehmender Temperatur ab.

Genau dieses Verhalten erwartet man qualitativ nach dem Littlewood-Modell für $\hat{\epsilon}$ in diesem Frequenzbereich (Kap. 1.5.3, vergleiche Bilder (4.5) und (1.28)), wenn sich das System in einem **Ladungsdichtewellen-Zustand** befindet, bei dem die in die kollektive Mode kondensierten Ladungsträger durch noch freie Ladungsträger abgeschirmt werden.

Nach dem Littlewood-Modell ist die Dispersionsrelation von $\hat{\epsilon}$ in diesem Frequenzbereich die eines Relaxationsverhaltens. Deshalb wurden Real- und Imaginärteil mit der Lösung eines Relaxationsverhaltens, dem verallgemeinerten Debye-Modell $\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \Delta\epsilon/[1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha}]$ (vgl. Kapitel 1.1.2, Gleichung (1.44)) für alle gemessenen

Temperaturen angefügt. Man erhält damit die Temperaturabhängigkeit der Parameter “Relaxationsstärke” $\Delta\epsilon$ und der mittleren Relaxationszeit τ_1 .

In Bild (4.5) wurden auch die Temperaturabhängigkeiten dieser Parameter $\Delta\epsilon$, τ_1 und $1 - \alpha$ dargestellt. Man erkennt, dass der Kehrwert der Relaxationszeit $1/(2\pi\tau_1)$ das gleiche Aktivierungsverhalten mit der gleichen Energie $\Delta \approx 0,12$ eV aufweist. Genau das wurde auch von Littlewood vorhergesagt (Gleichungen (1.73) und (1.75)). Insbesondere die hier erwähnten Radiofrequenz-Spektren sind ein starker Beweis dafür, dass das System bei tiefer Temperatur in einen Ladungsdichtewellen-Zustand übergeht.

Zum gleichen Ergebnis bei der undotierten Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ im Radiofrequenzbereich kommen auch Blumberg *et al.* [64]. Die Autoren präsentieren auch den nichtlinearen Gleichstromwiderstand, der bei einer Ladungsdichte zu erwarten ist (Kapitel 1.5.2). Unterhalb eines Schwellenfeldes von 0,2 V/cm liegt ein Ohmscher Zusammenhang zwischen Spannung und Strom vor, darüber ein quadratischer. Oberhalb von 50 V/cm verschwindet der Widerstand fast völlig, die Autoren schreiben diesen Effekt einer freien Ladungsdichtewelle nach Fröhlich [26] zu.

Die Ladungsdichtewelle erklärt aber auch die oben beschriebene Energie-Lücke in der optischen Leitfähigkeit (Kap. 1.5.2). $\Delta \approx 0,12$ eV ≈ 900 cm^{-1} entspricht der Frequenz in der optischen Leitfähigkeit, ab der die Absorption aufgrund der Anregung der Ladungsträger über die Energielücke einsetzt (vgl. Bild (4.2)).

Man erwartet im Leitfähigkeits-Spektrum auch eine Mode aufgrund der gepinnten Ladungsdichtewelle (Bild (1.27b)). Eine erste naheliegende Vermutung ist, dass dies die bei 14 cm^{-1} beobachtete Mode ist, da sie für ein Phonon eine relativ niedrige Frequenz besitzt. Im Gegensatz zu den anderen Phononenlinien in den Spektren, die ihre Positionen nicht verändern, liegt diese Mode bei der leicht Ca-dotierten Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bei der fast doppelten Frequenz von 23 cm^{-1} (siehe Bild (4.9) in Kapitel (4.2)).

Neuere Messungen an den La-dotierten Verbindungen $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ weisen aber auch eine Mode bei 23 cm^{-1} (siehe Bilder (4.16, 4.20)) auf. Da sich aber bei diesen Verbindungen keine Ladungsträger in den Leitern befinden, die für die Ladungsdichtewelle verantwortlich wären, schließt das die Interpretation als gepinntes Phason aus. Außerdem wurden Anzeichen für eine Mode bei 14 cm^{-1} auch in Raman-Spektren beobachtet [65]. Von einem Phason erwartet man jedoch, dass es nur infrarotaktiv ist, während ein Amplitudon nur Raman-aktiv ist [25], vgl. Kap. (1.5.2). Kitano *et al.* entdeckten eine Mode bei etwa 1,8 cm^{-1} , die einem gepinnten Phason

zugeordnet werden kann [60].

Wie im Kapitel 1.5.1 besprochen, ist mit einer Ladungsdichtewelle eine Kristallstrukturänderung bei der Übergangstemperatur verbunden. Bei den Transmissionsmessungen in der a - (Bilder (5.1, 5.2)) und in der b -Richtung (Bilder (6.1, 6.2)) konnte gezeigt werden, dass beim Abkühlen unter 160 K zusätzliche Absorptionslinien erscheinen. Dies könnte ein Hinweis auf diese Kristallstrukturänderung sein.

4.1.4 Niederfrequente Mode bei $12 - 14 \text{ cm}^{-1}$

Wie schon weiter oben erwähnt, entsteht bei 14 cm^{-1} unterhalb von ca. 250 K ein intensiver Peak (Abbildung (4.2)). Dieser wird weder in a - noch in b -Richtung beobachtet. Bereits früher wurde eine Mode unterhalb von 50 cm^{-1} in der reinen [61] und auch in der Ca-dotierten [43] $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung vermutet. Anzeichen für einen Peak bei 14 cm^{-1} wurden auch in Raman-Spektren beobachtet [65]. Die Mode verschiebt sich beim Kühlen von 150 K auf 5 K von ca. 14 auf $11,5 \text{ cm}^{-1}$.

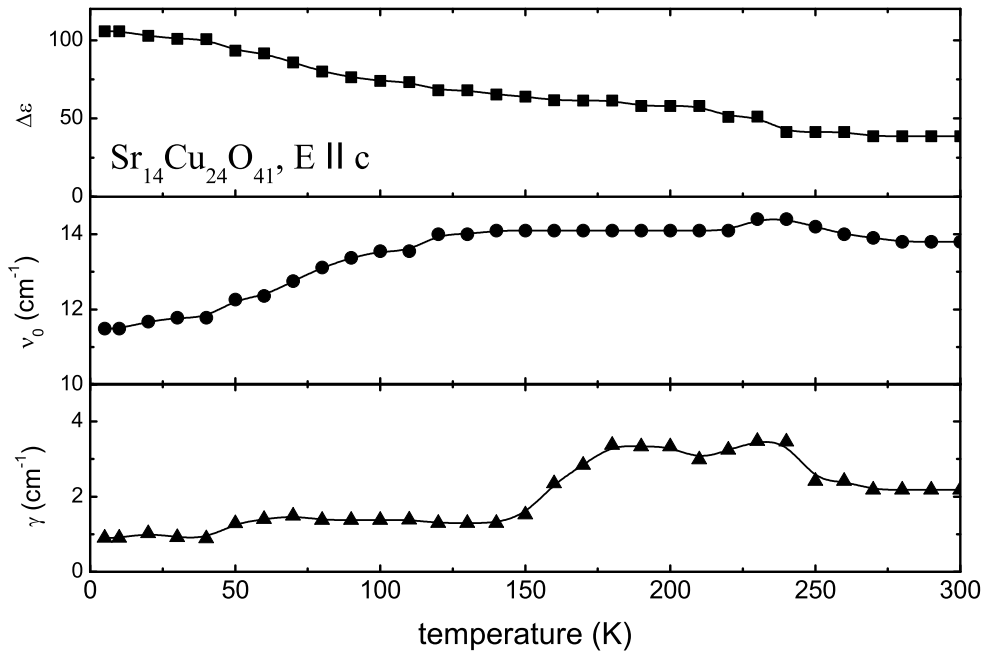


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Lorentz-Oszillator-Parameter $\Delta\epsilon$ (Stufenhöhe), ν_0 (Resonanzfrequenz) und γ (Dämpfung) der Mode bei 14 cm^{-1} bei $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $\mathbf{E} \parallel c$. Die Resonanzfrequenz nimmt bei abnehmender Temperatur um ca. 18 % auf $11,5 \text{ cm}^{-1}$ ab.

Um das Temperaturverhalten der Mode bei 14 cm^{-1} quantitativ zu erfassen, wur-

den die Reflexion, die dielektrische Funktion und die optische Leitfähigkeit mit einem Drude-Lorentz-Modell angefitet. In Bild (4.6) ist die Temperaturabhängigkeit der Parameter $\Delta\epsilon$ (Stufenhöhe), ν_0 (Resonanzfrequenz) und γ (Dämpfung) dargestellt (zur Definition der Parameter siehe Kapitel 1.1.2). Man erkennt, dass die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die Eigenfrequenz ν_0 bleibt von Raumtemperatur bis 150 K konstant bei 14 cm^{-1} und nimmt dann bis 5 K um 18 % auf $11,5\text{ cm}^{-1}$ ab.

Zur genaueren Untersuchung dieser Mode wurden mit dem Submillimeter-Spektrometer in Mach-Zehnder-Anordnung Transmissions-Messungen an einer $15\text{ }\mu\text{m}$ dicken Probe $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ durchgeführt. Durch gleichzeitige Messung der Phasenänderung konnten die dielektrische Funktion und die optische Leitfähigkeit ohne Kramers-Kronig-Transformation bestimmt werden. Die Resultate sind in Bild (4.7) dargestellt.

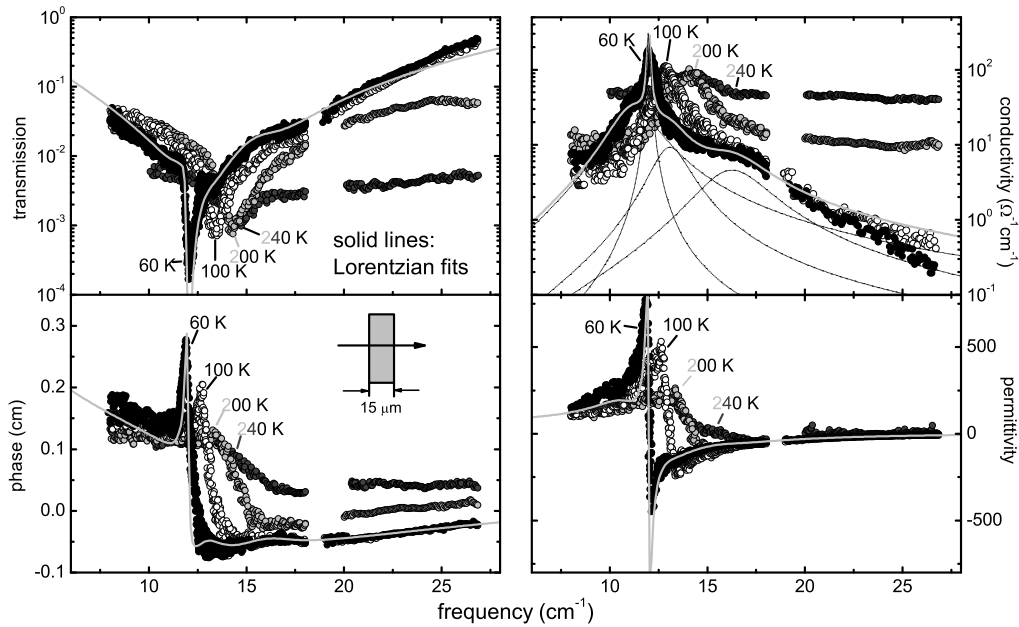


Abbildung 4.7: Links: Transmission und Phasenänderung im Submm-Bereich, $\mathbf{E}||c$ bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Die daraus direkt berechnete optische Leitfähigkeit und dielektrische Funktion. Die durchgezogenen Linien sind Fits mit 4 Lorentz-Linien.

Um zu klären, ob die Absorptionslinie magnetisch ist, wurde die Transmission bei $2,2\text{ K}$ unter einem äußeren Magnetfeld von 7 T mit der ohne Magnetfeld verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung (4.8) zu sehen. Man kann allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung aufgrund des Magnetfeldes feststellen, das Verhältnis

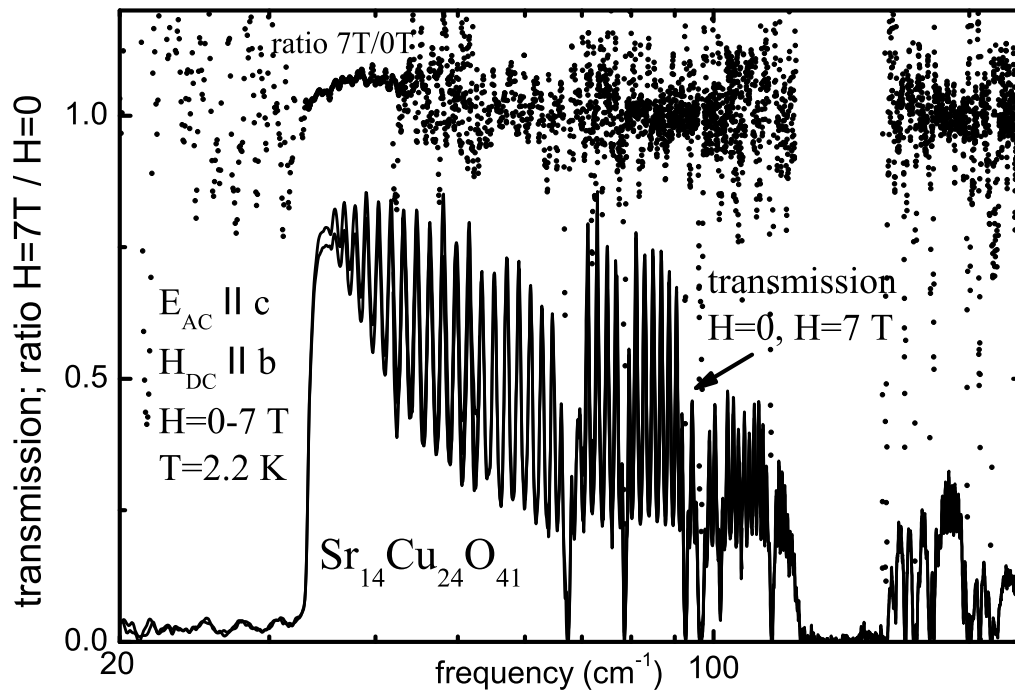


Abbildung 4.8: Transmission mit und ohne Magnetfeld und deren Verhältnis bei 2,2 K, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

der Transmission mit Magnetfeld zu der ohne zeigt keine Dispersion.

Eine mögliche Interpretation dieser Linie als Gitterschwingung wird im Kapitel 4.4 gegeben, da die Linie auch bei anderen Calcium- und Lanthan-Dotierungen auftritt.

4.2 $E||c$: Calcium-Dotierung

Nach der Bestimmung der optischen Eigenschaften der undotierten Telefonnummer-Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ wurde systematisch der Einfluß einer zunehmenden Calcium-Dotierung x von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ auf die Spektren untersucht, in diesem Kapitel entlang den Leitern und Ketten (c -Achse). Nach Kapitel 2.3 führt Calcium-Dotierung zum Transfer von frei beweglichen Löchern aus dem Ketten- ins Leitersystem. Die somit zunehmende Zahl der freien Ladungsträger führt zu einer Zunahme der Gleichstromleitfähigkeit (Kapitel 2.5). Deshalb ist die zu erwartende Transmission bei den Ca-dotierten Verbindungen noch geringer als bei der undotierten und es wurden nur Reflexionsmessungen durchgeführt. Gemessen wurden die Verbindungen $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, d. h. $x = 3$, $x = 9$ und $x = 11,5$.

4.2.1 $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

In Bild (4.9) sind die Reflexion sowie die daraus durch Kramers-Kronig-Transformation erhaltene dielektrische Funktion und die optische Leitfähigkeit der leicht Ca-dotierten Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bei verschiedenen Temperaturen in der Polarisation $\mathbf{E}||c$ dargestellt.

Die Spektren der undotierten Verbindung $x = 0$ in Bild (4.2) und dieser leicht dotierten Verbindung (Bild (4.9)) sehen sich auf den ersten Blick sehr ähnlich: Bei Raumtemperatur ist die Leitfähigkeit metallisch, mit abnehmender Temperatur wird das spektrale Gewicht im ferninfraroten Bereich unterdrückt, die Spektren werden die von Isolatoren und die Phononen treten beim Abkühlen deutlicher hervor.

Während aber die Frequenzen der Phononenlinien im Bereich von 100 bis 1000 cm^{-1} bei beiden Verbindungen gleich bleiben (siehe auch Bild (4.21)), verdoppelt sich fast die Frequenz der niederfrequenten Linie von 14 cm^{-1} in der undotierten auf 23 cm^{-1} in der leicht dotierten Verbindung $x = 3$.

Darüber hinaus ist die optische Leitfähigkeit der leicht dotierten Verbindung bei hohen Temperaturen etwas größer als die der undotierten. Außerdem hört die Unterdrückung des spektralen Gewichts der leicht dotierten Verbindung erst bei einer tieferen Temperatur von etwa 100 K auf, während sie bei der undotierten Verbindung bereits unterhalb von 150 K konstant bleibt (siehe auch Bild (4.14)). Der Mechanismus, der zu dieser Unterdrückung des spektralen Gewichts führt, wird also durch leichte Ca-Dotierung zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

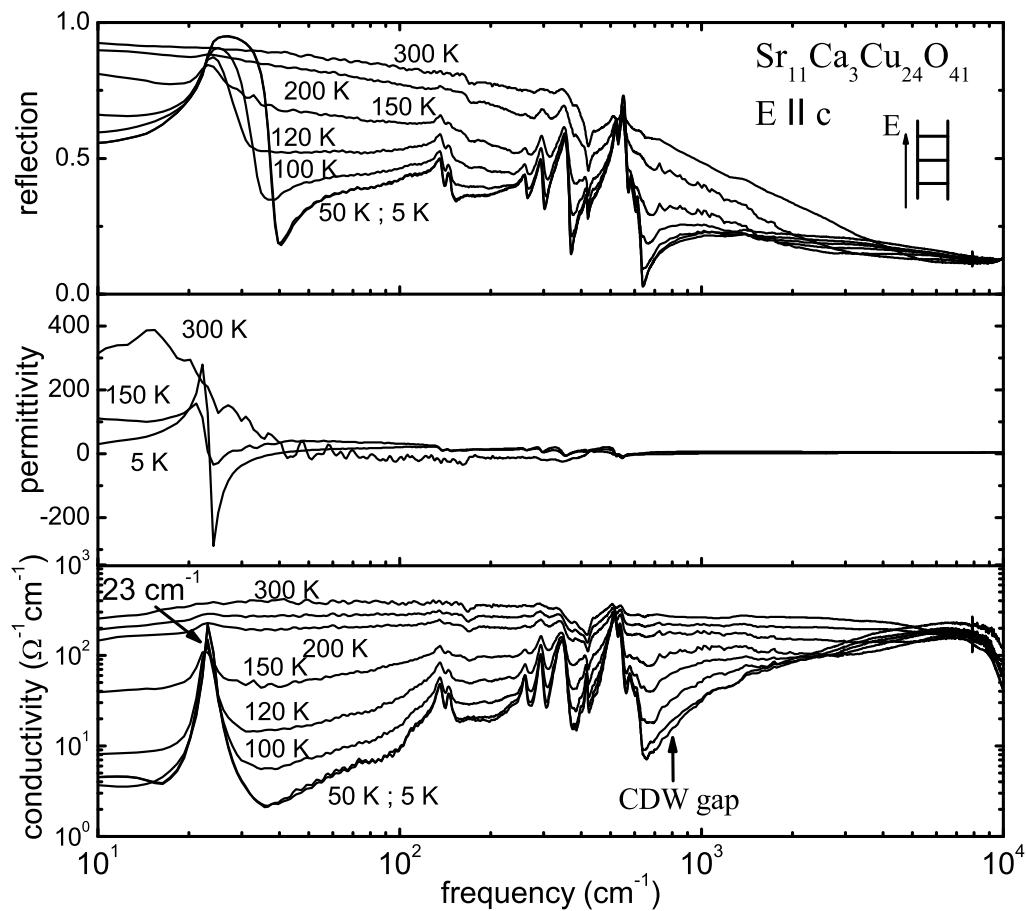


Abbildung 4.9: Reflexion von $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ und die daraus durch Kramers-Kronig-Transformation berechnete dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit. Der Pfeil kennzeichnet die aus Gleichstromleitfähigkeits- und Radiofrequenzmessungen bestimmte Energielücke.

Der Pfeil in Abb. (4.9) kennzeichnet wieder den über die Aktivierungsenergie aus Gleichstrom- und Radiofrequenzmessungen (Kapitel 4.2.4) bestimmten Wert der Ladungsdichtewelle-Energielücke und stimmt mit etwa 750 cm^{-1} ebenfalls gut mit dem optisch bestimmten Wert überein.

4.2.2 $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Abbildung (4.10) gibt die Temperaturabhängigkeit der Reflexion, dielektrischen Funktion und optischen Leitfähigkeit der höher Ca-dotierten Verbindung $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ wieder. Bei Raumtemperatur zeigt diese Verbindung qualitativ das gleiche metallische

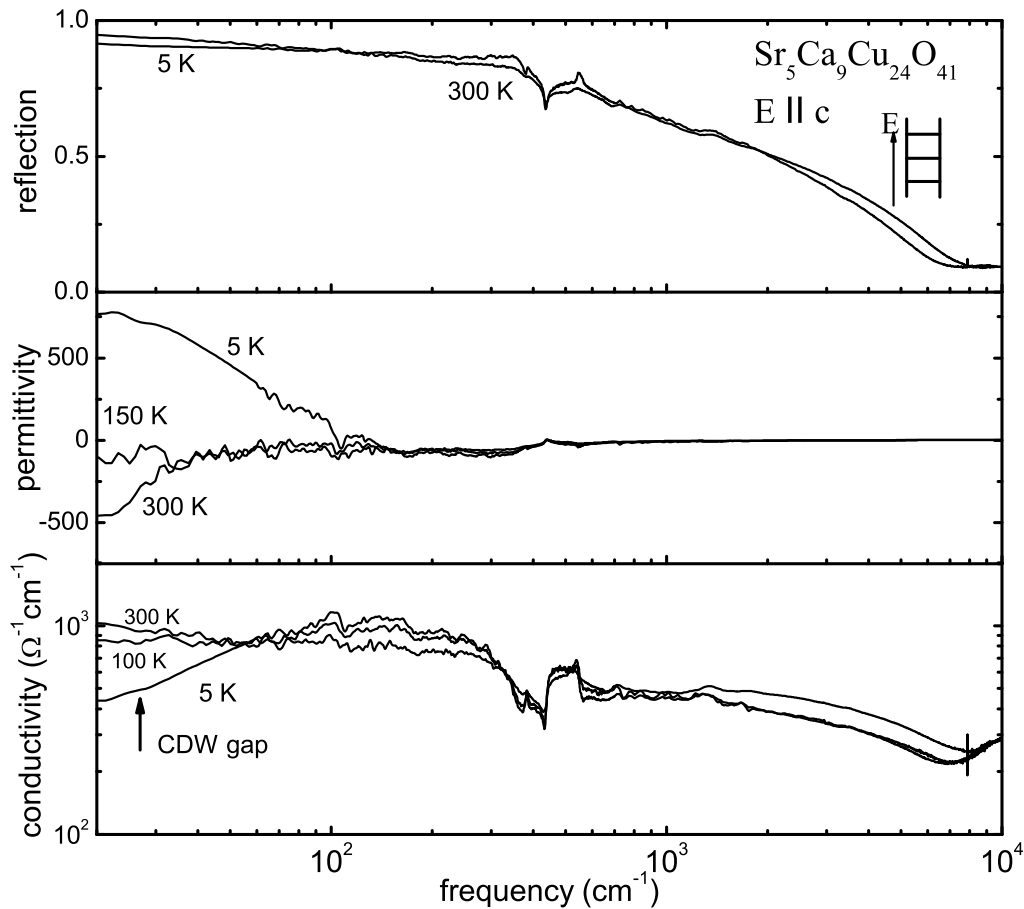


Abbildung 4.10: Reflexion von $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||c$, sowie die durch Kramers-Kronig-Transformation bestimmte dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit. Der Pfeil kennzeichnet die aus Gleichstrom- und Radiofrequenzmessungen bestimmte Energielücke.

Verhalten wie die niedriger bzw. undotierte Verbindung, der Absolutwert ist höher und die phononische Struktur ist schwächer.

Das Spektrum bleibt hier bei tieferen Temperaturen als bei den beiden anderen Verbindungen Drude-förmig, die Leitfähigkeit nimmt leicht ab. Bei $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ bildet sich ein Maximum aus. Auch Osafune *et al.* beobachten die Ausbildung eines niederfrequenten Peaks in $\text{Sr}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_3\text{Ca}_{11}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [66]. Das spektrale Gewicht wird deutlich schwächer und nur unterhalb von 100 cm^{-1} unterdrückt. Die Unterdrückung endet erst ab ca. 50 K (siehe auch Bild (4.14)). Im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen ist keine niederfrequente Mode zu erkennen. Auch hier wurde entlang der c -Achse mittels Radiofrequenz- und Gleichstrommessungen eine La-

dungsdichtewelle entdeckt (Kap. 4.2.4), wieder stimmen Energielücke ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) und Übergangstemperatur mit den optisch gewonnenen Werten überein.

4.2.3 $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

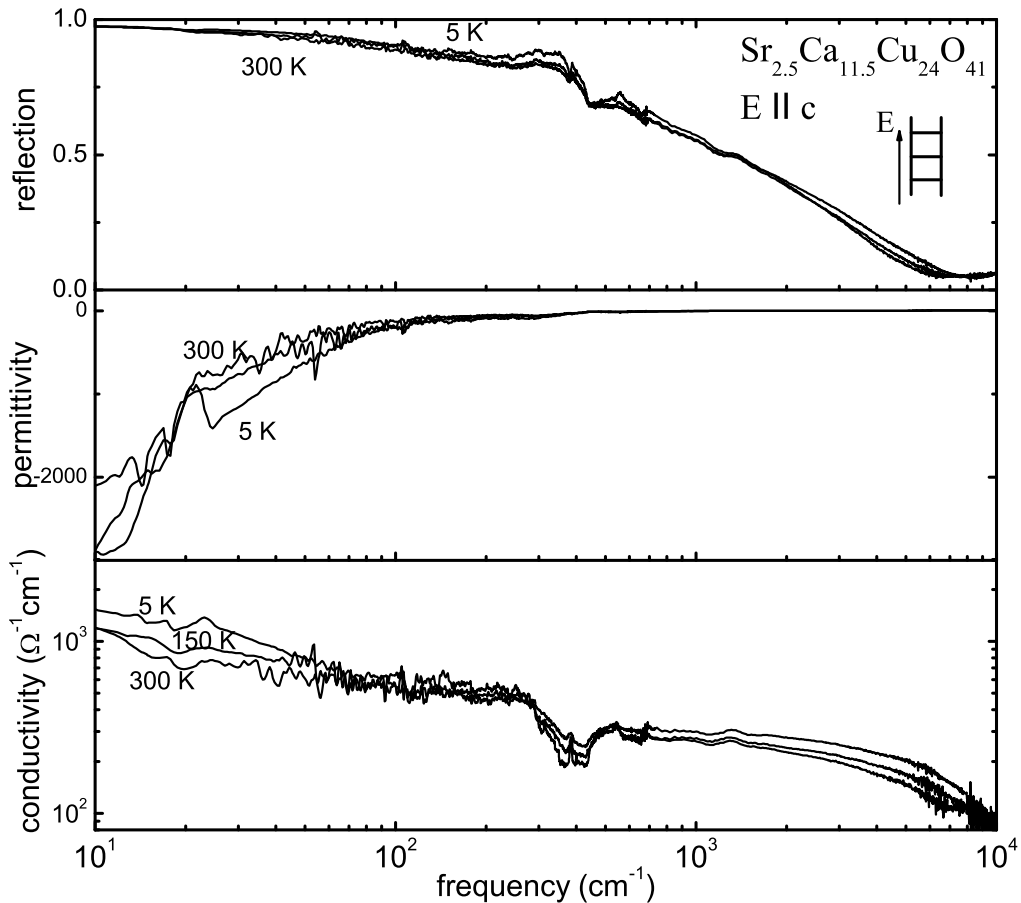


Abbildung 4.11: Reflexion von $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel c$. Dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit wurden daraus mittels Kramers-Kronig-Transformation berechnet.

In Abbildung (4.11) sind Reflexion, dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit von $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ zu sehen. Nach Kapitel 2.6.2 wird diese Verbindung unter Druck bei tiefer Temperatur supraleitend. Das Raumtemperaturspektrum sieht dem von $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ähnlich, wobei die optische Leitfähigkeit höher ist. Wie schon bei der vorherigen Verbindung zeigt sich, diesmal bei niedrigeren Frequenzen um die $10\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$, eine Erhöhung in der optischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen.

Damit bestätigen die Messungen für die Ca-Konzentrationen $x = 9$ und $x = 11,5$ die von Osafune *et al.* [66] beobachteten Peaks bei 100 cm^{-1} in den Spektren von $x = 8$ und unterhalb von 50 cm^{-1} in denen von $x = 11$. Die Autoren geben als mögliche Ursachen entweder die Lokalisierung der Löcher aufgrund von Unordnung in den Leitern, oder die kollektive Mode einer gepinnten Ladungsdichtewelle an. Das Szenario einer Ladungsdichtewelle wird im folgenden Kapitel genauer untersucht. Eine Energielücke wie für $x = 0, 3$ und 9 ist in den hier gezeigten Messungen von $x = 11,5$ nicht zu sehen.

4.2.4 Ca-Konzentrationsabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit \rightarrow Unterdrückung der Ladungsdichtewelle

Die optischen Leitfähigkeiten von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ für verschiedene Ca-Konzentrationen werden in Bild (4.12) miteinander verglichen.

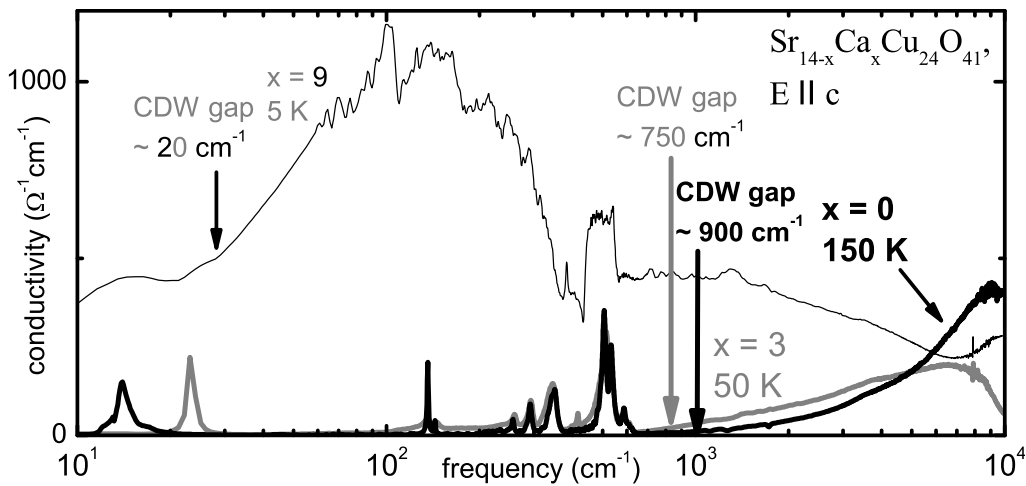


Abbildung 4.12: Optische Leitfähigkeit von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||c$, für verschiedenen Ca-Konzentrationen unterhalb der Übergangstemperaturen.

Es ist jeweils die Temperatur dargestellt, unterhalb derer sich die Leitfähigkeit nicht mehr ändert. Dies ist für $x = 0$ bei 150 K, für $x = 3$ bei 50 K und für $x = 9$ bei 5 K der Fall, die Temperaturen nehmen mit zunehmender Ca-Konzentration ab. Weiterhin sind die aus den Radio-Frequenz- und Gleichstrommessungen erhaltenen Energielücken eingezeichnet, diese zeigen sich auch in den optischen Spektren.

Die Temperaturabhängigkeiten der optischen Leitfähigkeiten für die verschiedenen Calciumkonzentrationen $x = 0, 3, 9$ und $11,5$ von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ werden in Bild

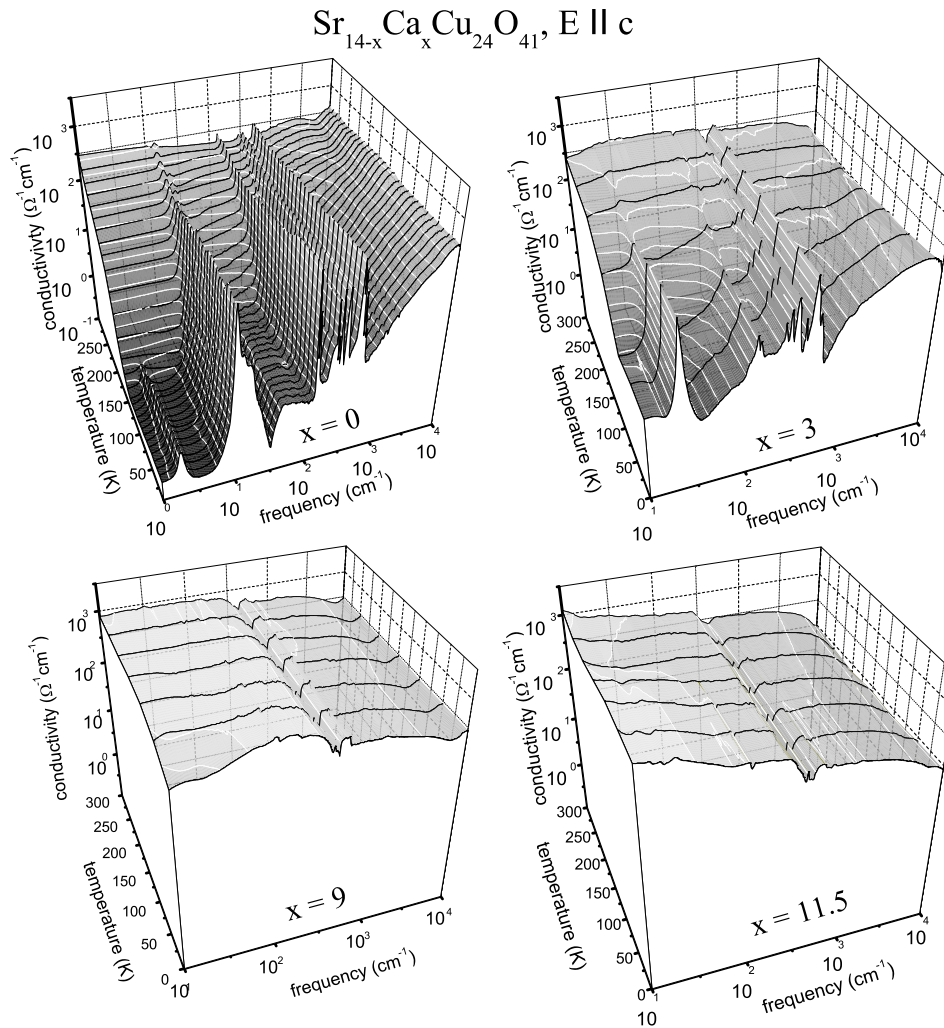


Abbildung 4.13: Ca-Dotierungs- und Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel c$.

(4.13) miteinander verglichen.

Nach Kapitel 2.3 werden mit zunehmender Ca-Dotierung Löcher von den Ketten in die Leitern transferiert, während die Gesamtzahl der Löcher gleich bleibt. Gleichzeitig wird mit zunehmender Ca-Dotierung die optische Raumtemperaturleitfähigkeit ($\mathbf{E} \parallel c$) noch weiter erhöht (siehe Messdaten in den Bildern (4.2, 4.9, 4.10, 4.11, 4.13) und [43]). Daraus kann man schließen, dass die metallische Infrarot-Antwort aus dem Leiter- und nicht aus dem Kettenuntersystem kommt.

Man erkennt deutlich, dass das spektrale Gewicht der undotierten Verbindung unterhalb 300 K unterdrückt wird. Dies ist auch im Spektrum der leicht dotierten Verbindung $x = 3$ zu erkennen, tritt aber erst bei tieferer Temperatur auf und die

Energielücke ist etwas kleiner. Mit stärkerer Dotierung $x = 9$ öffnet sich die Lücke erst bei wesentlich tieferer Temperatur und ist deutlich kleiner. Schließlich ist für die hochdotierte Verbindung $x = 11,5$ keine Unterdrückung zu erkennen (vgl. auch Bild (4.14)). Dieses Verhalten der optischen Leitfähigkeit in der c -Richtung wird auch in anderen Veröffentlichungen bestätigt [61, 66, 67].

Daraus läßt sich schließen, dass der Mechanismus, der bei der undotierten Verbindung zum Öffnen einer Energielücke führt, durch Calcium-Dotierung unterdrückt wird.

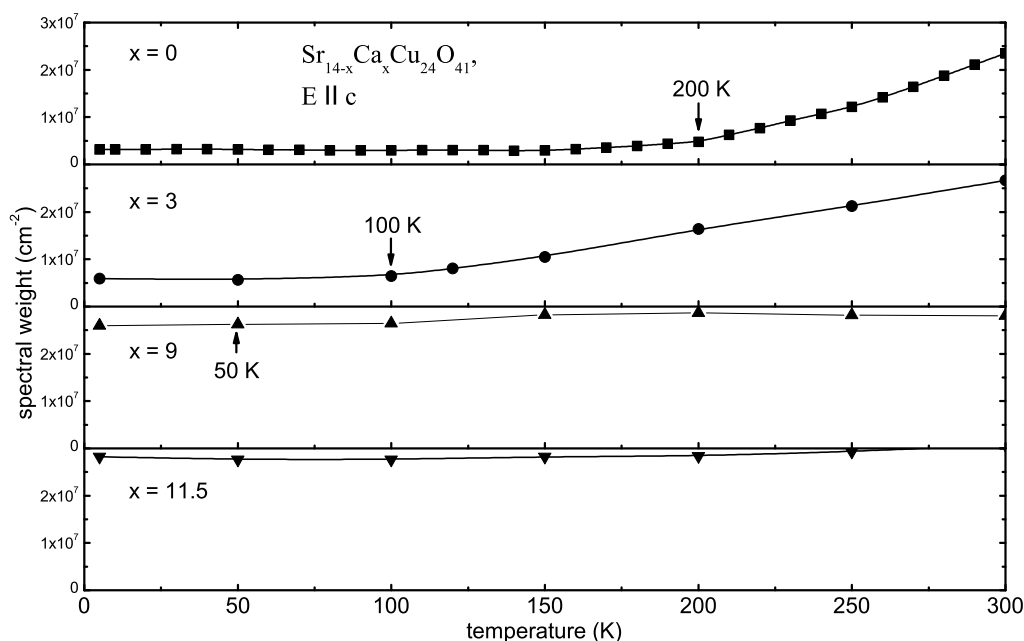


Abbildung 4.14: Ca-Konzentrations- Temperaturabhängigkeit des spektralen Gewichts von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $E||c$. Die Pfeile kennzeichnen die Temperaturen, unterhalb derer das spektrale Gewicht nicht mehr weiter unterdrückt wird.

In Bild (4.14) ist das spektrale Gewicht bei $\bar{\nu}_c = 2500 \text{ cm}^{-1}$ für verschiedene Temperaturen und Ca-Konzentrationen ausgewertet. Das spektrale Gewicht der geringer Ca-dotierten Verbindung $x = 3$ zeigt eine ganz ähnliche Unterdrückung im unteren Frequenzbereich wie die undotierte Verbindung, diese ist aber hier erst unterhalb von 100 K beendet, im anderen Fall bereits unterhalb von 150 K. Die Abnahme des spektralen Gewichts der höher dotierten Verbindung $x = 9$ ist erst bei einer noch tieferen Temperatur von ca. 50 K vollendet und die Energielücke im Spektrum ist kleiner. Bei der am höchsten dotierten Verbindung $x = 11,5$ ist schließlich keine Unterdrückung des

spektralen Gewichts mehr zu erkennen.

Für die temperaturabhängigen Infrarotspektren kann man also zusammenfassen, dass sich bei der undotierten Verbindung unterhalb von 300 K eine Energielücke öffnet. Mit zunehmender Ca-Konzentration werden sowohl die Übergangstemperatur als auch die Weite der Energielücke geringer, bis diese schließlich bei hohen Konzentrationen nicht mehr auftritt. Diese Energielücke wird also mit zunehmender Ca-Konzentration unterdrückt. Wie im Kapitel 2.6 erwähnt, tritt bei höherer Dotierung ab $x = 10$ Supraleitung unter Druck auf [45], die damit in Konkurrenz zum mit der Unterdrückung des spektralen Gewichts verbundenen Übergang steht. In Kapitel 5.3, Tabelle (5.1), Seite 132, werden die optisch bestimmten Übergangstemperaturen aus Bild (4.14) mit den aus Gleichstrommessungen erhaltenen (Bild (5.12)) verglichen.

Auch für die Ca-dotierten Verbindungen wurde die komplexe Dielektrizitätskonstante $\hat{\epsilon}$ im Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 1 MHz bei Temperaturen von 2 K bis 200 K gemessen. In Bild (4.15) sind für die Konzentrationen $x = 0, 3$ und 9 die Resultate bei einigen Temperaturen dargestellt.

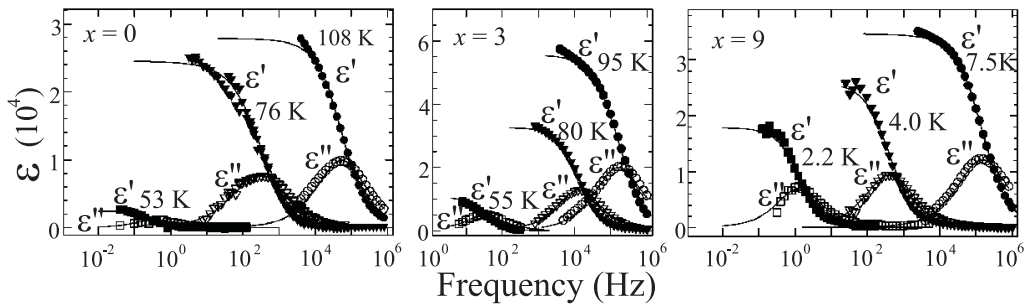


Abbildung 4.15: Temperaturabhängigkeit der komplexen dielektrischen Funktion von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ für verschiedene Konzentrationen x . Messungen durchgeführt von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, [58].

Man erkennt für alle drei Konzentrationen qualitativ das gleiche Verhalten wie auch in Bild (4.5). Der Realteil ist stufenförmig, der Imaginärteil hügelartig. Die Kurven können wieder, wie in Kapitel (4.1.3), durch das verallgemeinerte Debye-Modell angefitet werden. Die inverse Relaxationzeit $1/(2\pi\tau_1)$ fällt mit abnehmender Temperatur ab. Für alle drei Konzentrationen zeigt sich im Radiofrequenzbereich das von Littlewood vorhergesagte Verhalten einer abgeschirmten Ladungsdichtewelle (Kapitel 1.5.3, [27]). Mit zunehmender Ca-Konzentration tritt diese Dispersion aber bei immer tieferen Temperaturen auf.

Zusammen mit den optischen Spektren kann man daraus schließen, dass sich bei der undotierten Verbindung bei tiefer Temperatur eine Ladungsdichtewelle im Leiter-Untersystem entlang der c -Achse ausbildet. Mit zunehmender Ca-Dotierung, also mit zunehmender Löcherzahl in den Leitern, wird diese Ladungsdichtewelle unterdrückt, d. h. ihre Übergangstemperatur und Energielückengröße nehmen ab. Sie tritt damit in Konkurrenz zur Supraleitung, die erst bei den hohen Löcher-Konzentrationen auftritt. Auch theoretische Rechnungen sagen sowohl die Ladungsdichtewelle als auch die Supraleitung als mögliche Grundzustände in einem Spinleitersystem wie $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ vorher [5, 68]. Wie schon in den vorherigen Kapiteln erwähnt, wird in [66] als eine mögliche Ursache der niederfrequenten Peaks in den Verbindungen $x = 8$ ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, siehe auch $x = 9$ in Bild (4.12)) und $x = 11$ ($< 50 \text{ cm}^{-1}$) das gepinnte Phason einer Ladungsdichtewelle angegeben.

4.3 $E||c$: Lanthan-Dotierung

Als nächstes wurde die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ von der Lanthan-Dotierung untersucht. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, entfernt jedes La-Atom pro Formeleinheit ein frei bewegliches Loch aus dem Ketten-Leiter-System. $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ besitzt also $6 - x$ Löcher pro Formeleinheit. Durch die Herausnahme von freien Ladungsträgern wird das System isolierender.

4.3.1 $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

In Bild (4.16) werden Reflexion, Dielektrizitätskonstante und optische Leitfähigkeit von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $E||c$ gezeigt. Diese Verbindung besitzt 3 Löcher pro Formeleinheit. Die Löcher befinden sich im Kettenuntersystem [31], daher kann bei dieser Verbindung der Transportmechanismus in den Ketten untersucht werden.

Die Spektren sind von Raumtemperatur bis 5 K die eines Isolators. Beim Abkühlen werden die phononischen Strukturen etwas intensiver und schmaler. Auch diese Verbindung weist, wie die niedrig Ca-dotierten Verbindungen, eine Mode bei tiefen Frequenzen auf, hier 30 cm^{-1} . Daraus kann man schließen, dass die Mode von 14 cm^{-1} in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und 23 cm^{-1} in $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ nicht durch die freien Ladungsträger in den Leitern erzeugt wird, da sich bei dieser Verbindung keine Ladungsträger in den Leitern befinden [31]. Ansonsten hätte man diese Mode als gepinntes Phason der Ladungsdichtewelle interpretieren können, was hiermit auszuschließen ist.

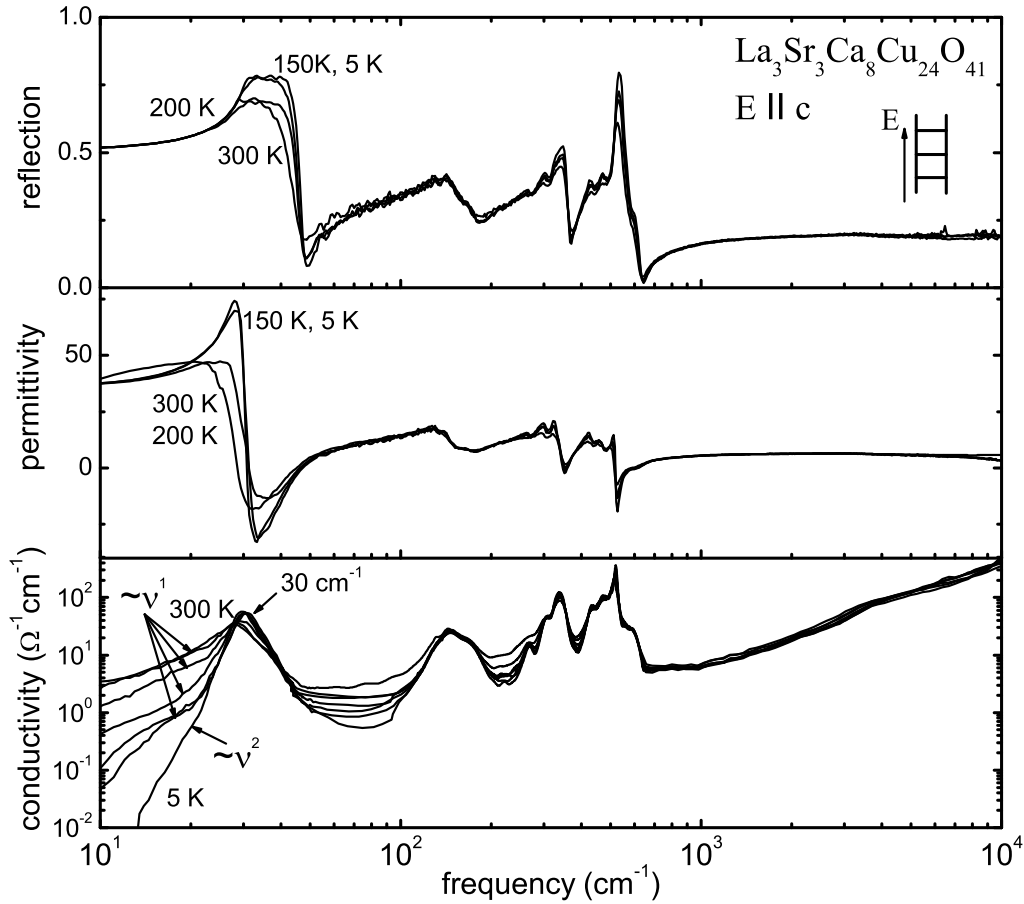


Abbildung 4.16: Reflexion von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel c$ und die daraus durch Kramers-Kronig-Transformation berechnete dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit.

Man erkennt eine sehr interessante Frequenzabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit bei tiefen Frequenzen unterhalb der Mode von 30 cm^{-1} : Im Temperaturbereich von 300 K bis 50 K ist die Leitfähigkeit in etwa proportional zur Frequenz $\sigma_{\text{ac}}(\nu) \sim \nu^1$. Der phononische Anteil an der Dispersion ist aber nach Kapitel 1.1.2 proportional zum Quadrat der Frequenz $\sigma_{\text{ac}}(\nu) \sim \nu^2$. Demnach ist in diesem Bereich ein anderer Mechanismus zu erwarten. Nach Kapitel 1.1.2 kann ein Anstieg ν^s , $s \sim 1$ durch einen Hoppingtransport-Mechanismus erklärt werden. Deshalb wurden auch bei dieser Verbindung Gleichstrom- und Radiofrequenz-Messungen gemacht.

Variable Range Hopping in $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

In Abbildung (4.17) ist die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ im Bereich von 700 K bis 35 K dargestellt. Auf dem linken Bild (4.17a) ist σ_{dc} logarithmisch

über der inversen Temperatur T^{-1} aufgetragen.

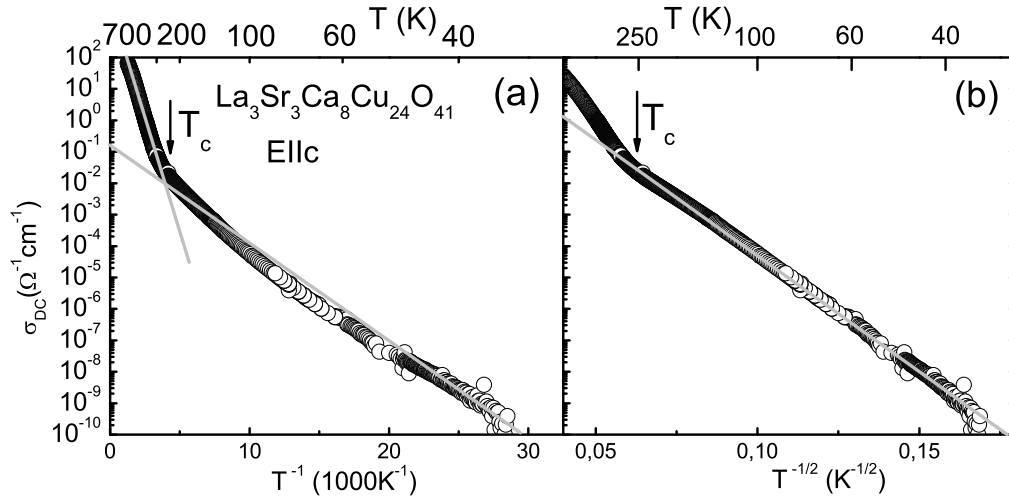


Abbildung 4.17: Gleichstromleitfähigkeit von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. a) $\log(\sigma)$ über $\frac{1}{T}$. b) $\log(\sigma)$ über $\frac{1}{\sqrt{T}}$. Messungen durchgeführt von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, [59].

Oberhalb von 300 K kann der Temperaturverlauf durch eine Gerade angefitet werden und zeigt damit nach Kapitel (1.1.1) thermisch aktiviertes Verhalten. Aus der Geradensteigung in Bild (4.17a) kann man die Aktivierungsenergie Δ nach $\sigma_{dc}(T) \propto \exp[2\Delta/T]$ zu $2\Delta \approx 3200$ K bestimmen.

Dagegen kann in Bild (4.17a) der Temperaturverlauf von σ_{dc} unterhalb von 300 K nicht durch eine Gerade angefitet werden. Damit liegt in diesem Temperaturbereich ein anderer Transportmechanismus als aktivierte Leitfähigkeit vor.

Wie man nun in Bild (4.17b) sehen kann, lässt sich dieser Bereich mit einer Geraden anfitten, wenn die Leitfähigkeit σ_{dc} logarithmisch über der inversen Wurzel $T^{-1/2}$ der Temperatur aufgetragen wird. Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit die Temperaturabhängigkeit $\sigma_{dc}(T) \propto \exp[(-T_0/T)^{1/2}]$ hat. Dies ist aber genau der Temperaturverlauf von Gleichung (1.15)

$$\sigma_{dc}^{\text{VRH}}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_0}{T}\right]^{\frac{1}{1+d}} \quad (1.15)$$

aus Kapitel 1.1.1 mit der Dimensionalität $d = 1$. Das bedeutet, dass bei 300 K der Variable-Range-Hopping-Transportmechanismus im eindimensionalen Kettensy-

stem einsetzt. Aus der Geradensteigung in Bild (4.17b) kann man die Aktivierungsenergie des Variable Range Hoppings zu $T_0 = 2,9 \cdot 10^4$ K. bestimmen. Der aktivierte Verlauf oberhalb von 300 K entspricht dann dem nächsten-Nachbarn-Hopping-Verlauf.

$$\sigma_{\text{dc}}^{\text{NNH}}(T) \sim \exp \left[-\frac{2\Delta}{k_{\text{B}}T} \right] \quad (1.6)$$

aus Kapitel 1.1.1. Bei der Übergangstemperatur T_c findet also ein Übergang vom Nächsten-Nachbarn- zum Variable-Range-Hopping statt.

Nach Kapitel 1.1.1 gilt der Zusammenhang

$$T_c = \frac{\Delta a}{2c} \quad (1.9)$$

zwischen der Übergangstemperatur $T_c = 300$ K, der Aktivierungsenergie $\Delta = 1600$ K, der charakteristischen Ausdehnung der Elektronen-Wellenfunktion der Hopping-Störstellen a und der Gitterkonstanten $c = 2,77 \text{ \AA}$ der Ketten. Daraus ergibt sich eine Lokalisierungslänge von $a \approx 1 \text{ \AA}$.

Im Abbildung (4.18) sind die Realteile der optischen Leitfähigkeit σ und der dielektrischen Funktion ϵ entlang der c -Achse über einen sehr weiten Frequenzbereich aufgetragen. Die Pfeile markieren die Gleichstromleitfähigkeit, im Bereich von 0,1 Hz bis 1 MHz wurde die komplexe Leitfähigkeit gemessen. Im Bereich von 6 - 20 cm^{-1} wurden σ und ϵ direkt über die Mach-Zehnder Anordnung gemessen. Im Bereich von 15-10 000 cm^{-1} wurden die Spektren aus Reflexionsmessungen mittels Kramers-Kronig-Transformation ermittelt.

Im Radiofrequenzbereich ist die Leitfähigkeit fast unabhängig von der Frequenz und gleich der Gleichstromleitfähigkeit. Im Submillimeter- bis Ferninfrarotbereich ist der Anstieg unterhalb der ersten Phononlinie bei 28 cm^{-1} oberhalb von 75 K in etwa proportional $\sigma_{\text{ac}} \propto \nu^s$ mit $s \approx 0,8$ bis 1. Wie in Kapitel 1.1.2 (Bild (1.6)) gezeigt, erwartet man bei einem reinen Phononbeitrag zur Leitfähigkeit einen Anstieg $\sigma_{\text{ac}} \propto \nu^2$. Der Anstieg mit $s \approx 0,8$ bis 1 ist nach Kapitel 1.1.2 ein Hinweis, dass auch im Wechselfeld ein Hoppingtransport stattfindet. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Wechselstromleitfähigkeit sich additiv aus der Gleichstromleitfähigkeit und dem Potenzgesetz ν^s nach

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_{\text{dc}}(T) + A(T) \cdot \omega^s \quad (1.48)$$

zusammensetzt. Für kleine Frequenzen dominiert die konstante Gleichstromleitfähigkeit, erst bei höheren Frequenzen ändert sich der horizontale Verlauf und steigt mit ν^s an. Der Bereich zwischen den Radiofrequenzen und dem Submillimeter wurde inter-

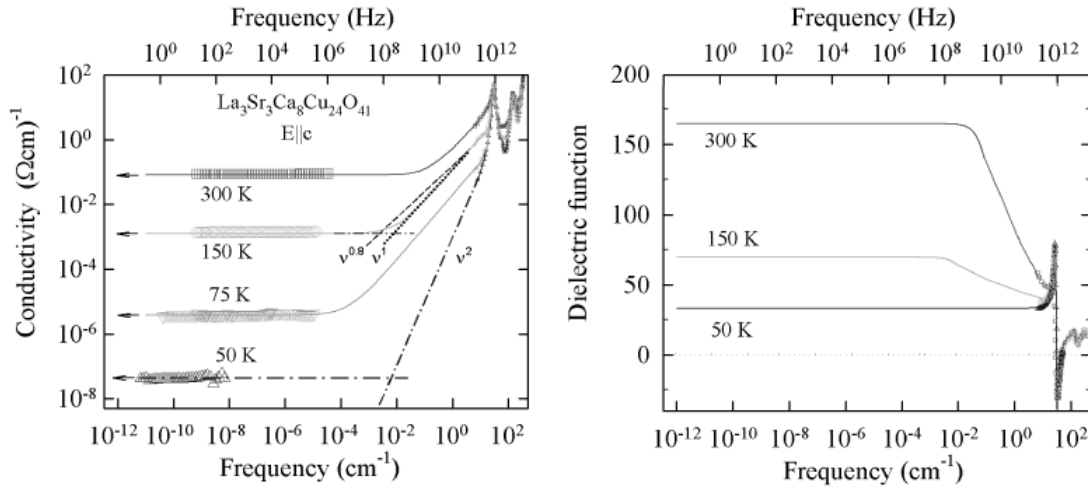


Abbildung 4.18: Frequenzabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit (links) und der dielektrischen Funktion (rechts) von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||c$ [59].

poliert.

Unterhalb von 50 K ist dagegen der Anstieg von $\sigma_{ac} \propto \nu^2$, man sieht also nur den Phononenanteil. Das bedeutet, dass ab dieser Temperatur im Submillimeter-FIR-Frequenzbereich kein Hopping-Transport mehr stattfindet.

Die dielektrische Funktion rechts in Abbildung (4.18) wurde im Radiofrequenzbereich durch Fits an die Leitfähigkeit links in der Abbildung bestimmt, da die direkte Messung zu ungenau war [59].

In Bild (4.19) ist der Submillimeter-FIR-Frequenzbereich von 6 - 60 cm^{-1} , anhand dessen das Wechselfeldverhalten $\sigma_{ac} \propto \nu^s$ mit $s \approx 0,8$ bis 1 bestimmt wurde, noch einmal vergrößert dargestellt.

Die Messwerte der Raumtemperatur-Leitfähigkeit σ im linken Bild von (4.19) wurden durch einen Lorentzoszillator (Phonon bei 28 cm^{-1}) und das $\sigma_{ac} \propto \nu^s$ -Verhalten angefitet (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie stellt den alleinigen Phononenanteil des Fits dar, sodass der grau schraffierte Bereich dem Hopping-Beitrag zur Leitfähigkeit entspricht. Das gleiche wurde auch für die Dielektrizitätskonstante rechts im Bild (4.19) durchgeführt.

Die kleinen Graphen in Bild (4.19) zeigen die Differenz zwischen Messkurve und dem gefitteten Phononenanteil, stellen also den Hoppinganteil dar. Man erkennt, dass das Hopping mit abnehmender Temperatur und zunehmender Frequenz abnimmt.

Anhand der Gleichstrommessungen und der Messungen im weiten Frequenzbereich

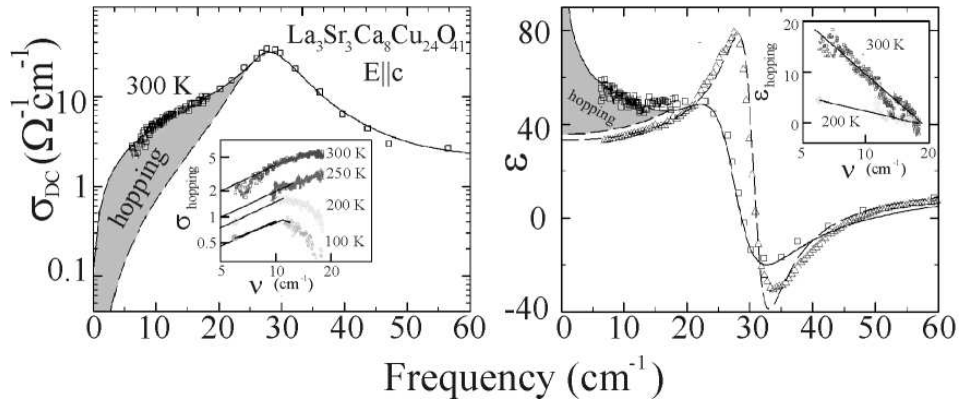


Abbildung 4.19: Submm-FIR Bereich von σ und ϵ von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, vergrößert dargestellt [59]. Punkte: Messwerte; Gestrichelte Linie: Phonon-Anteil $\sigma \propto \nu^2$; Durchgezogene Linie: Fit der Messwerte durch Phononanteil und $\sigma \propto \nu^1$ aufgrund des Hopping; grauer Bereich: Hoppinganteil.

konnte also im Kettensystem von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ unterhalb von $T_c = 300\text{K}$ ein Variable-Range-Hopping-Transport nachgewiesen werden.

4.3.2 $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Abbildung (4.20) zeigt die Reflexion, Dielektrizität und Leitfähigkeit der hoch Lanthan-dotierten Verbindung $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Diese Verbindung besitzt nur noch 0,8 Löcher je Formeleinheit. Die Spektren sind von Raumtemperatur bis 5 K die eines Isolators und ändern sich kaum mit der Temperatur. Auch bei dieser Verbindung tritt eine Mode bei tiefer Frequenz, hier bei 25 cm^{-1} , auf.

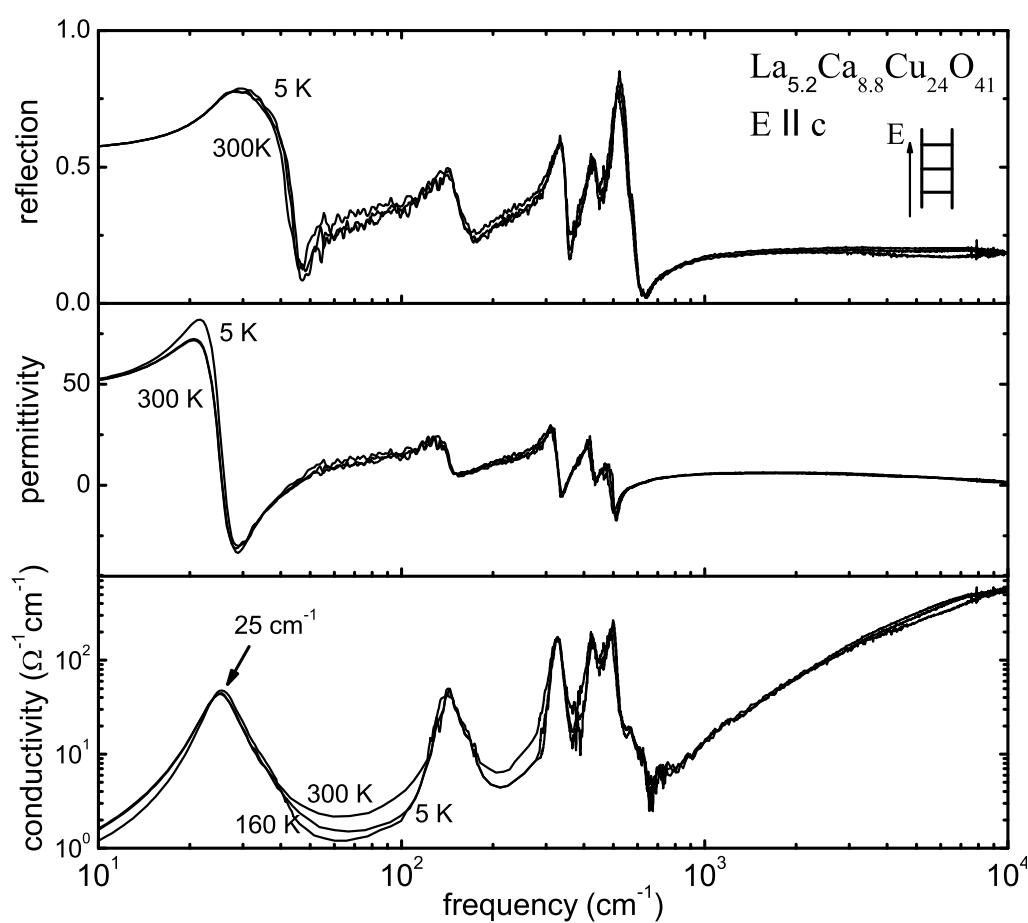


Abbildung 4.20: Reflexion von $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $E||c$. Die Dielektrizitätskonstante und die optische Leitfähigkeit wurden daraus durch Kramers-Kronig-Transformation berechnet.

4.4 $E||c$: Dotierungsabhängigkeit der Phononenfrequenzen

Die Reflexionspektren und die optische Leitfähigkeit bei 5 K wurden für alle gemessenen Verbindungen mit einem Drude-Lorentz-Modell angefitet.

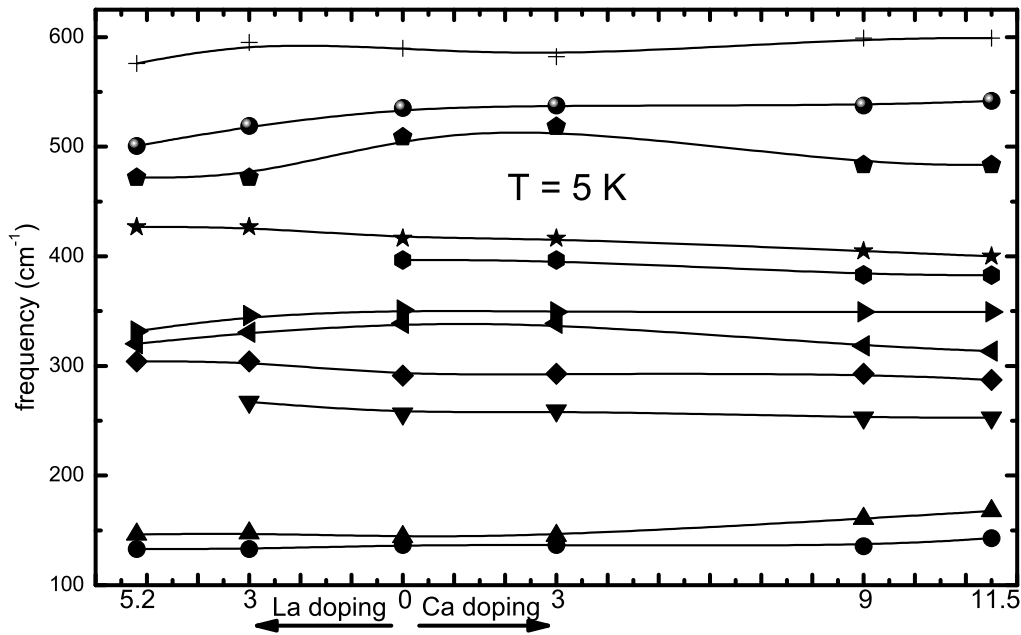


Abbildung 4.21: Lanthan- und Calcium-Konzentrationsabhängigkeit der Eigenfrequenz der Phononen von $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ im ferninfraroten Bereich bei 5 K, bestimmt durch einen Drude-Lorentz-Fit.

In Bild (4.21) ist die aus dem Fit gewonnene Abhängigkeit der Eigenfrequenz der Linien im Bereich von 100 bis 600 cm^{-1} von der Calcium- bzw. Lanthan-Dotierung aufgetragen. In [69] werden die Fit-Parameter aus einer FIR-Reflexionsemssung an $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bei Raumtemperatur präsentiert, deren Eigenfrequenzen gut mit den oben gezeigten übereinstimmen.

Besonders stark ist die Dotierungsabhängigkeit der Eigenfrequenz bei der Linie zwischen 10 bis 30 cm^{-1} (Abbildung (4.22)). Deren Ursprung ist noch nicht geklärt. Ein gepinntes Phason der Ladungsdichtewelle in den Leitern kann nach Kapitel (4.3) ausgeschlossen werden, da die Mode auch bei den Lanthan-dotierten Verbindungen auftritt, bei denen keine Löcher in den Leitern sind.

Die Linie könnte von einer Gitterschwingung stammen, bei der die Ketten-, Leiter-,

und Sr/Ca/La-Ebenen gegeneinander entlang der c -Achse schwingen. In Bild (4.22) ist eine einfache Abschätzung durchgeführt, wie sich die Frequenz der Mode für verschiedene Dotierungen aufgrund der unterschiedlichen Masse ändern würde.

Verbindung	La _{5,2} Ca _{8,8}	La ₃ Sr ₃ Ca ₈	Sr ₁₄	Sr ₁₁ Ca ₃
Masse m (u)	1075,96	1000,184	1226,68	1084,054
$\omega/\omega_0 \propto \sqrt{m_0/m}$	1,068	1,107	1,000	1.064
ω/ω_0 (Messung)	2,181	2,712	1,000	2.007

Tabelle 4.1: Abschätzung der Ca/La-Dotierungsabhängigkeit der relativen Schwingungsfrequenzen für die Mode bei 10 - 30 cm⁻¹ bezogen auf die undotierte Verbindung (ω_0). Darunter die gemessenen Werte.

In Tabelle (4.1) ist zunächst die Masse der Sr/Ca/La-Ebenen pro Formeleinheit für die einzelnen Dotierungen in relativen Atommasseneinheiten u berechnet (Atommassen aus Tabelle (2.1), Seite 64). Die Frequenz eines harmonischen Oszillators ist proportional zur Wurzel der inversen Masse, $\omega \propto \sqrt{1/m}$. Somit wurde die aufgrund der verschiedenen Massen berechnete Frequenz auf die der undotierten Verbindung normiert. Diese Werte werden mit den entsprechenden Verhältnissen der gemessenen Frequenzen verglichen.

In Bild (4.22) wird die Dotierungsabhängigkeit der gemessenen Frequenz der Mode mit der Frequenz aus dem einfachen Modell verglichen. Die Absolutwerte stimmen nicht, aber der Trend wird für alle Konzentrationen richtig wiedergegeben. Im Vergleich zur undotierten Verbindung nimmt die Frequenz der Mode für die leicht Ca-dotierte Verbindung $x=3$ zu. Das gleiche gilt für die La₃Sr₃Ca₈-dotierte Verbindung. Auch die Abnahme der Frequenz beim Übergang von La₃Sr₃Ca₈ nach La_{5,2}Ca_{8,8} ist in Experiment und Theorie zu sehen. Für eine quantitative Analyse müssten die verschiedenen Bindungsstärken und die unterschiedlichen Gitterkonstanten sowie die Leiter- und Kettenebenen berücksichtigt werden, das qualitative Verhalten kann aber durch die unterschiedliche Massenverteilung erklärt werden.

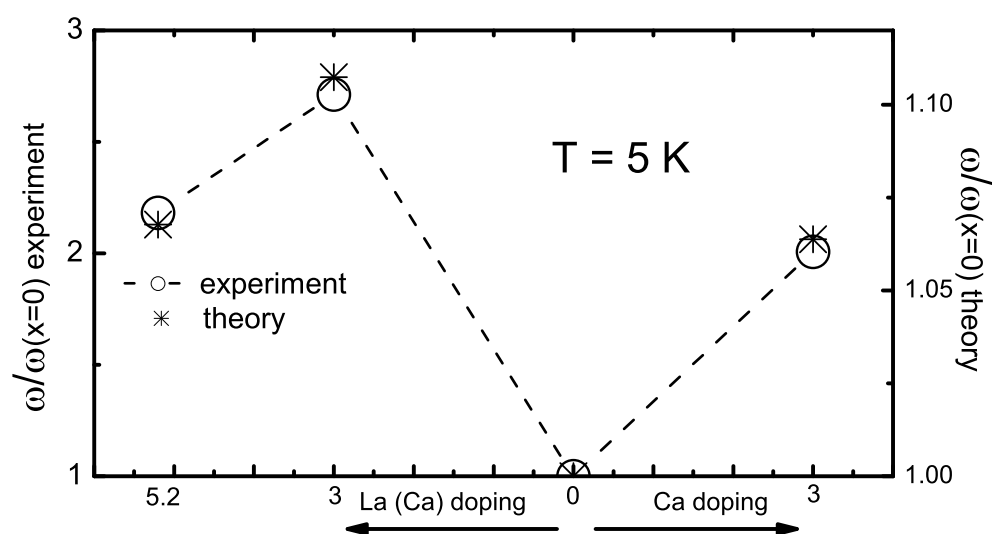


Abbildung 4.22: Vergleich der gemessenen und mit dem einfachen Modell berechneten Lanthan- und Calcium-Konzentrationsabhängigkeit der relativen Eigenfrequenzen der niederfrequenten Linie von $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bei 5 K aus Tabelle 4.1.

Kapitel 5

Optische Messungen entlang der Leitersprossen: $\mathbf{E}||a$

In diesem Kapitel werden die temperaturabhängigen optischen Messungen von $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bei verschiedenen Calcium- und Lanthan-Dotierungen mit dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} parallel zu den Leitersprossen, also parallel zur a -Richtung (Kapitel 2.1) dargestellt. Wieder wird ausgehend von der undotierten Verbindung zunächst die Veränderung durch Ca-Dotierung untersucht, dann die Veränderung durch La-Dotierung.

5.1 $E||a$: Die undotierte Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Hier werden die Ergebnisse der Reflexions- und Transmissionmessungen der undotierten Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit $\mathbf{E}||a$ gezeigt, interpretiert und diskutiert.

5.1.1 Transmissionsmessungen

Die Transmission von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit $\mathbf{E}||a$ wurde an einem 1,22 mm dicken Einkristall im Submillimeter- und im Infrarotspektrometer gemessen. Das Ergebnis wird in Abbildung (5.1) gezeigt. Bei 5 K erkennt man zahlreiche Absorptionslinien. Ab etwa 80 K wird mit zunehmender Temperatur die Transmission geringer und ab 160 K bei einem Kristall dieser Dicke nicht mehr meßbar. Dies hängt mit der zunehmenden optischen und Gleichstrom-Leitfähigkeit zusammen (siehe Bild (5.4)).

Die Transmission wurde mit einem Drude-Lorentz-Modell angefitet. Die Temperaturabhängigkeit der Fitparameter für beide Linien bei 22 cm^{-1} und 33 cm^{-1} ist in

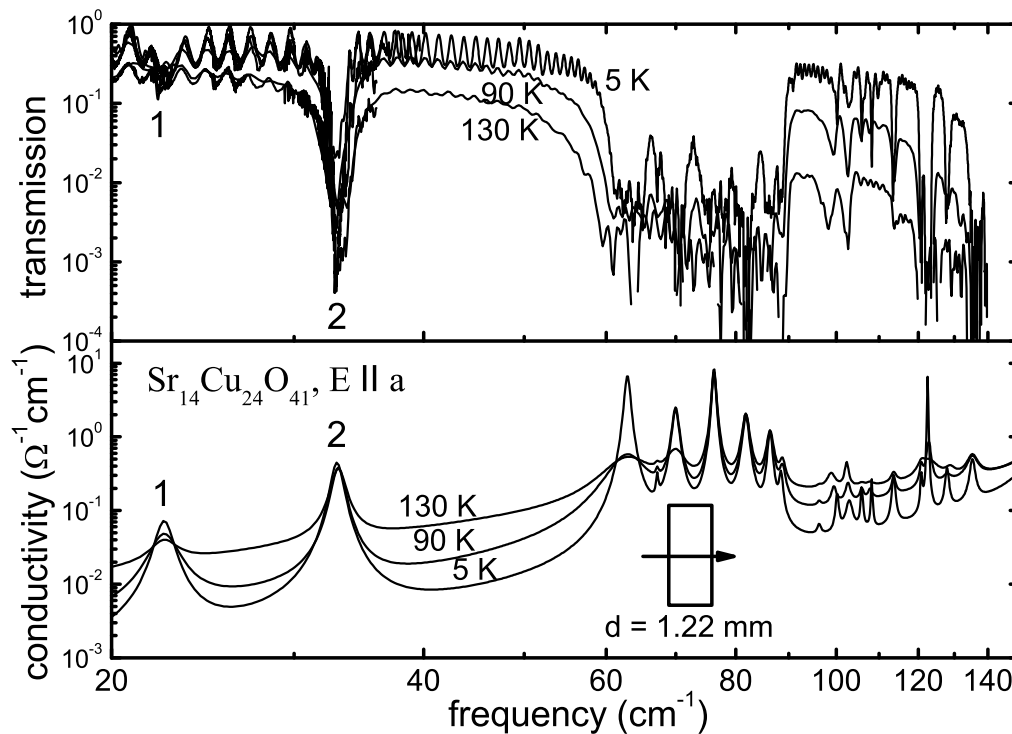


Abbildung 5.1: Submillimeter- und FIR-Transmissionsmessungen an $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ und optische Leitfähigkeit aus dem Drude-Lorentz-Fit.

Bild (5.2) dargestellt.

Die Linie bei 33 cm^{-1} (“Linie 2” im Bild (5.2)) ändert beim Erwärmen von 5 K aufwärts ihre Frequenz nicht, dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ und Dämpfung γ nehmen leicht zu. Bis zur Nachweisgrenze bei 160 K (ab hier war keine Transmissionsmessung mehr möglich) gibt es kein Anzeichen, dass diese Linie beim Erwärmen verschwindet.

Dagegen nimmt die dielektrische Stärke bei der 22-cm^{-1} -Linie beim Erwärmen ab etwa 50 K ab, die Linie ist von 100 K bis 160 K kaum noch zu erkennen. Das Verschwinden dieser Linie könnte ein Hinweis auf eine strukturelle Veränderung im Gitter bei etwa 160 K sein. Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der anderen Linien ist durch die Abnahme der Transmission beim Erwärmen stark fehlerbehaftet. Im Kapitel 6 wird die gleiche Analyse in der auch bei Raumtemperatur transparenten b -Richtung durchgeführt.

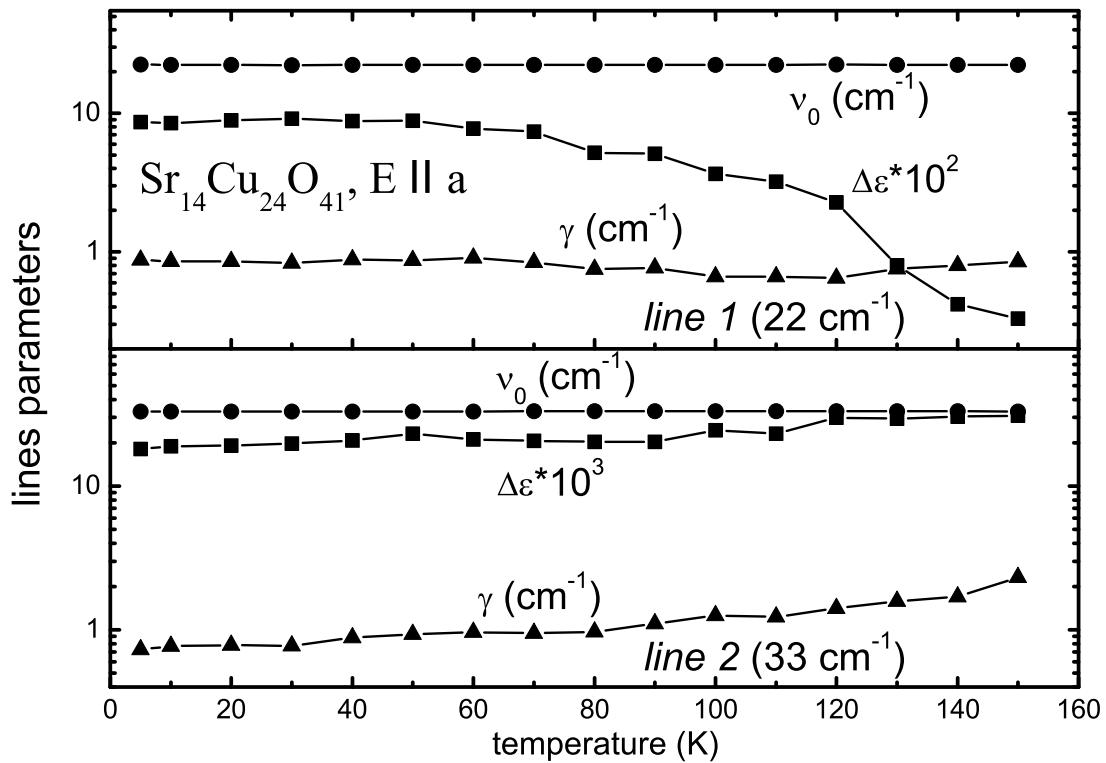


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit der Lorentz-Parameter der beiden niederfrequenten Transmissionslinien (22 cm^{-1} und 33 cm^{-1}) von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||a$.

5.1.2 Magnetfeld

Einige der Absorptionslinien können auch von den magnetischen Eigenschaften des Systems herrühren. Das Leiter-Untersystem hat ein großes Spin-Gap von $\Delta_{\text{ladder}} \approx 470 \text{ K}$ ($\approx 40 \text{ meV}$) [48] (Kapitel 2.7.1) und dürfte zu den magnetischen Eigenschaften des Materials bei Temperaturen $< 300 \text{ K}$ nicht beitragen. Das Spin-Gap von $\Delta_{\text{chain}} \approx 140 \text{ K}$ ($\approx 12 \text{ meV}$) [16] im Ketten-Untersystem wird der Bildung von Zhang-Rice-Singulett und Spin-Dimeren zugeordnet (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Wechselwirkung zwischen den Dimeren ist in der Größenordnung 1 meV [35]. Magnetische Absorptionslinien können sich beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ändern.

In Bild (5.3) wird die Magnetfeldabhängigkeit der Transmission (gemessen mit dem Infrarot-Spektrometer) von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit $\mathbf{E}_{\text{ac}}||a$ gezeigt. Das externe Magnetfeld von 7 T verläuft im oberen Teilbild in c -, im unteren in b -Richtung. Die Messung wurde in Faraday-Geometrie durchgeführt, d. h. das externe Magnetfeld verlief in der Ausbreitungs-Richtung der transmittierten elektromagnetischen Welle. Die ande-

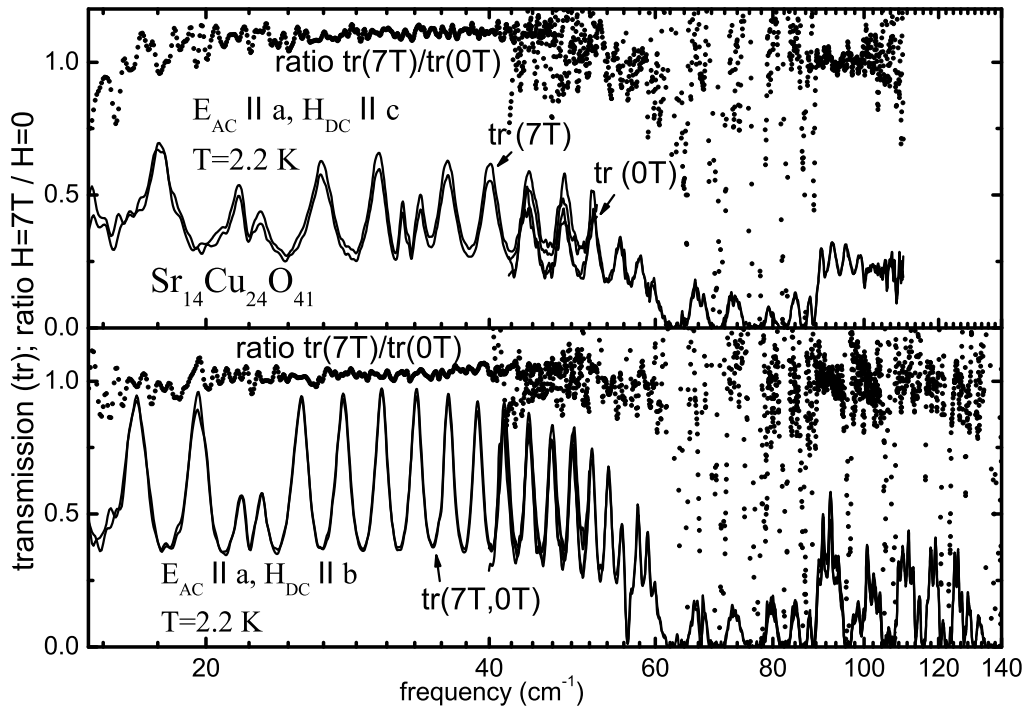


Abbildung 5.3: Magnetfeldabhängigkeit (oben $\mathbf{H}_{\text{dc}} \parallel c$, unten $\mathbf{H}_{\text{dc}} \parallel b$) der Transmission ($\mathbf{E}_{\text{ac}} \parallel a$) von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

re Möglichkeit, bei der das äußere Magnetfeld senkrecht zur Ausbreitungs-Richtung verläuft, die sogenannte Voigt-Geometrie, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. In Bild (5.3) ist für die beiden gemessenen Magnetfeldrichtungen ($\mathbf{H}_{\text{dc}} \parallel c, b$) keinerlei Magnetfeldabhängigkeit zu erkennen. Das Verhältnis der Transmissionen mit Magnetfeld und der ohne ist im Rahmen des Rauschens eine 100%-Linie. Durch das Magnetfeld verschobene Linien würden in diesem Verhältnis bei der Position mit Magnetfeld ein Maximum und bei der Position ohne Magnetfeld ein Minimum verursachen.

5.1.3 Reflexionsmessungen

In Bild (5.4) sieht man die Reflexion R , dielektrische Funktion ϵ_1 und die optische Leitfähigkeit σ_1 der undotierten Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit $\mathbf{E}||a$ bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb von 60 cm^{-1} wurde die Reflexion mit Hilfe der aus Transmissions-Fits (Bild (5.1)) erhaltenen Reflexion extrapoliert. Bei Raumtemperatur sind die Spektren im fernen bis mittleren Infrarotbereich metallartig. Im mittleren Infrarotbereich sind deutliche phononische Strukturen sichtbar. Mit abnehmender Temperatur wird das spektrale Gewicht bei niedrigen Frequenzen unterdrückt. Dies ist das gleiche Verhalten wie es auch in der c -Richtung beobachtet wurde.

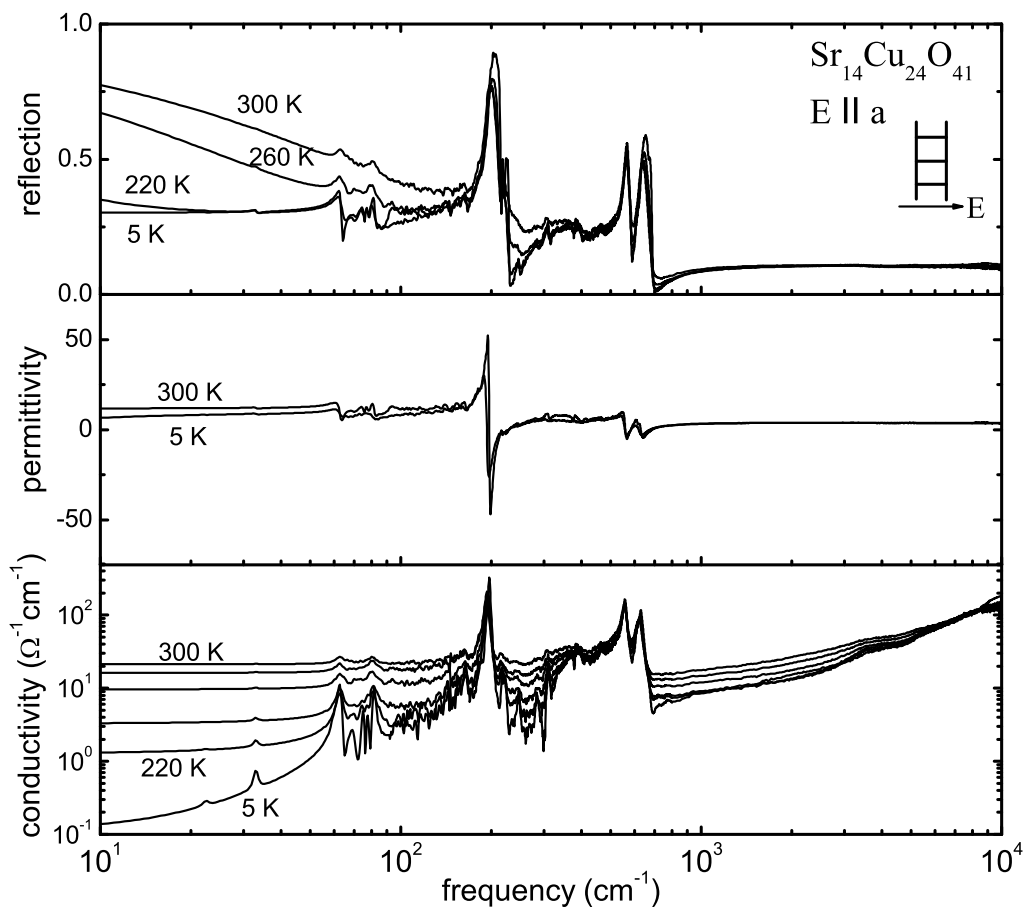


Abbildung 5.4: Reflexion von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||a$ und die daraus durch Kramers-Kronig-Transformation bestimmte dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit.

5.2 $\mathbf{E}||a$: Calcium-Dotierung

Die Messungen an den Calcium-Dotierten Verbindungen wurden nur in Reflexion durchgeführt, da aufgrund der mit der Dotierung zunehmenden Gleichstromleitfähigkeit (Kapitel 2.5), eine noch geringere Transmission in der a -Richtung als bei der undotierten Verbindung zu erwarten ist.

5.2.1 $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

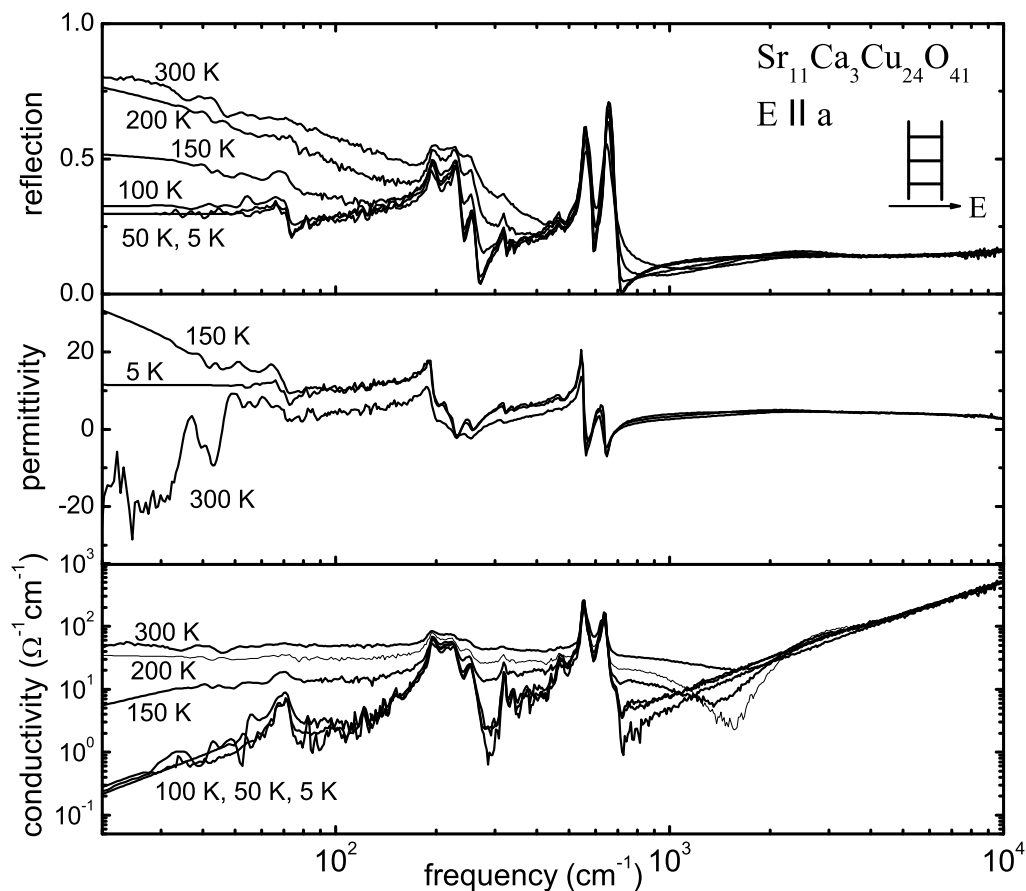


Abbildung 5.5: Reflexion von $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||a$ und die mittels Kramers-Kronig-Transformation bestimmte dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit.

Man erkennt in Bild (5.5), dass bei leichter Ca-Dotierung $x = 3$ die Spektren denen der undotierten Verbindung ähnlich sind und ein ähnliches Temperaturverhalten haben. Sie sind bei Raumtemperatur bei tiefen Frequenzen metallisch mit phononischer Struktur, haben dabei eine etwas höhere Leitfähigkeit. Beim Abkühlen wird das

spektrale Gewicht wieder unterdrückt und die Spektren haben den Charakter von Isolatoren. Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass die Temperatur, bei der das spektrale Gewicht unterdrückt wird, bei der leicht dotierten Verbindung niedriger ist als bei der undotierten. Genau dieses Verhalten wurde auch bei $E||c$ beobachtet.

5.2.2 $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

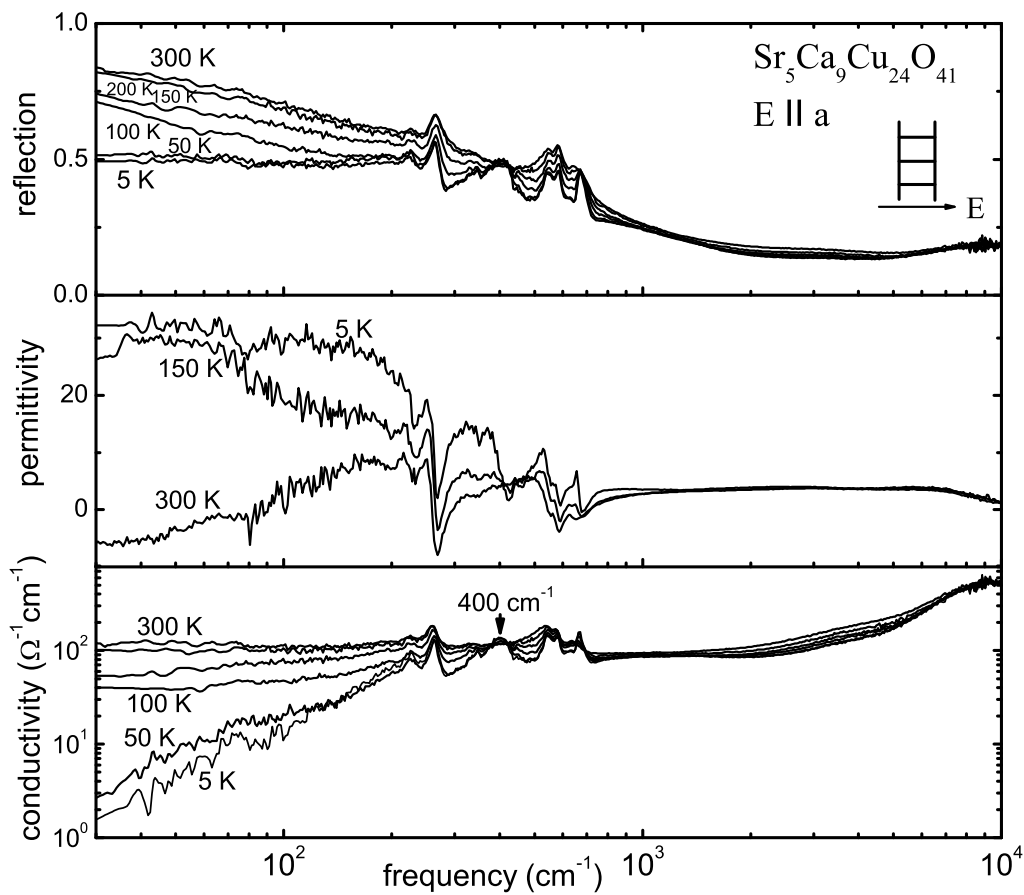


Abbildung 5.6: Reflexion, dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit von $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||a$.

Auch bei der hoch Ca-dotierten Verbindung $x = 9$ erkennt man in Bild (5.6) beim Abkühlen von Raumtemperatur einen Übergang von metallartigen zu isolatorartigen Spektren. Wieder findet der Übergang bei tieferer Temperatur als bei der leicht- und der undotierten Verbindung statt. Man sieht beim Abkühlen im Leitfähigkeitsspektrum das Entstehen eines Peaks bei 400 cm^{-1} .

5.2.3 $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Auch das spektrale Gewicht der Verbindung mit der höchsten Dotierung $x = 11,5$ (Supraleiter unter Druck, Abbildung (5.7)) nimmt beim Abkühlen ab, allerdings nicht so stark wie bei den geringeren Dotierungen. Die Spektren bleiben Drude-förmig. Der beim Abkühlen entstehende Peak bei 400 cm^{-1} ist hier noch deutlicher zu erkennen als bei der $x = 9$ -Dotierung. Die Ausbildung eines 400-cm^{-1} -Peaks bei den Ca-Konzentrationen $x = 8$ und 11 wurde auch in [66] sowie für $x = 12$ in [70] erwähnt. Für den Peak gibt es aber bislang keine Erklärung.

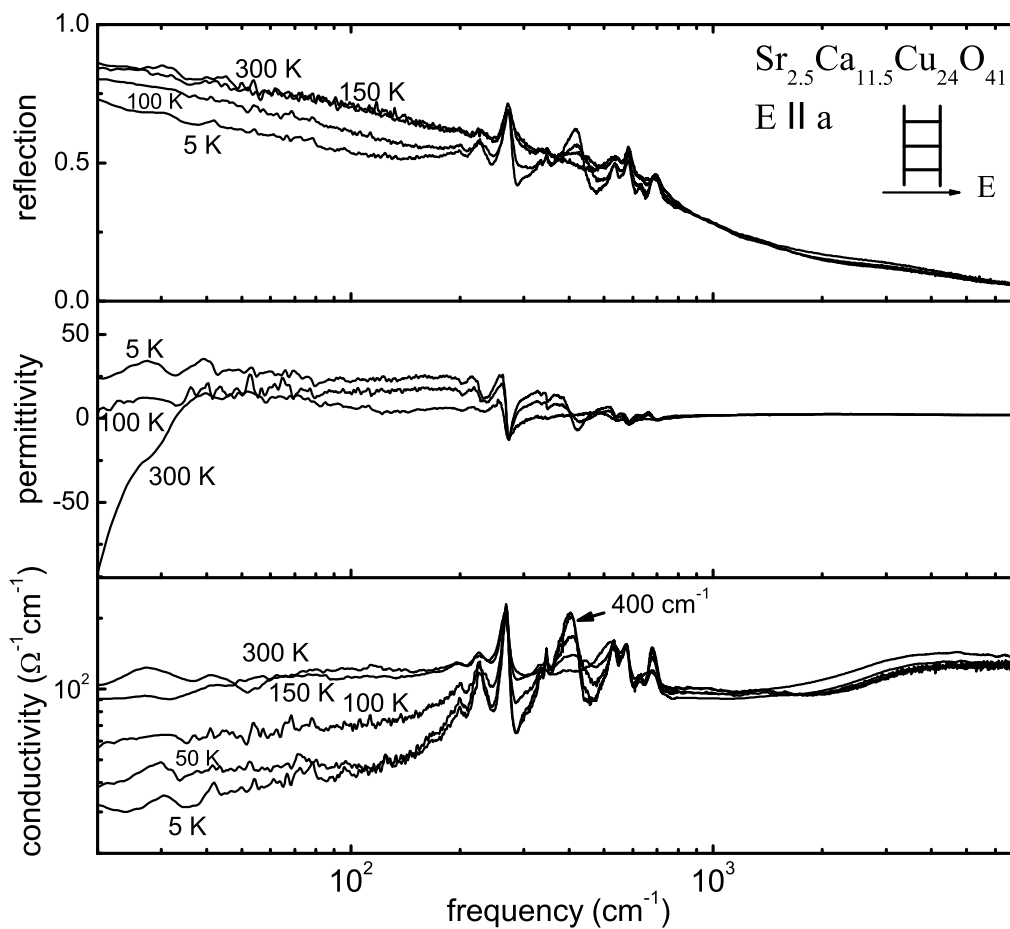


Abbildung 5.7: Reflexion von $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||\mathbf{a}$. Daraus mittels Kramers-Kronig-Transformation berechnet die dielektrische Funktion und die optische Leitfähigkeit.

5.2.4 Ca-Konzentrationsabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit \rightarrow Ladungsdichtewelle entlang der Sprossen

Die Ca-Konzentrations-Abhängigkeit der optischen Leitfähigkeit wird im Bild (5.8) zusammenfassend dargestellt. Dabei sind die Temperaturen gewählt, unterhalb denen sich die Spektren nicht mehr ändern. Diese Temperaturen nehmen mit zunehmender Ca-Konzentration ab. Außerdem erkennt man für die Verbindungen $x = 0$ und $x = 3$, dass mit wachsendem x die Energielücke kleiner wird.

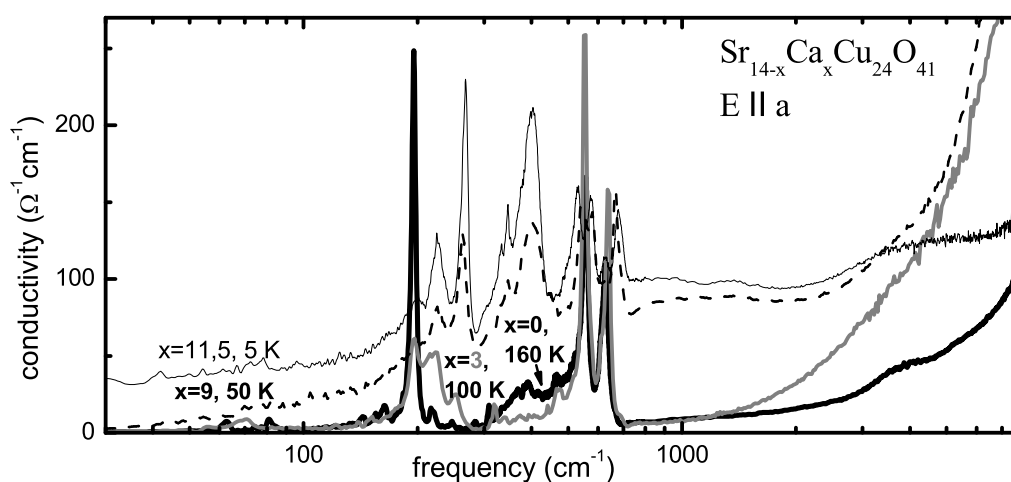


Abbildung 5.8: Optische Leitfähigkeit von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||a$, für verschiedenen Ca-Konzentrationen unterhalb der Übergangstemperaturen.

In Abbildung (5.9) werden die Temperaturabhängigkeiten der optischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Ca-Konzentrationen x verglichen. Für alle Verbindungen ist das Spektrum bei Raumtemperatur metallisch, wobei die Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen mit höherer Ca-Konzentration höher wird. Beim Abkühlen wird das spektrale Gewicht bei den Konzentrationen bis $x = 9$ unterdrückt und die Spektren werden isolatorartig, wobei die Übergangstemperatur mit zunehmender Ca-Konzentration abnimmt (siehe auch Bild (5.10)). Nur die höchstdotierte Verbindung bleibt Drude-förmig, aber auch ihre Leitfähigkeit nimmt mit abnehmender Temperatur ab.

Vergleicht man die Bilder (4.13) und (5.9), erkennt man, dass die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit sowohl in c - als auch in a -Richtung sehr ähnlich sind.

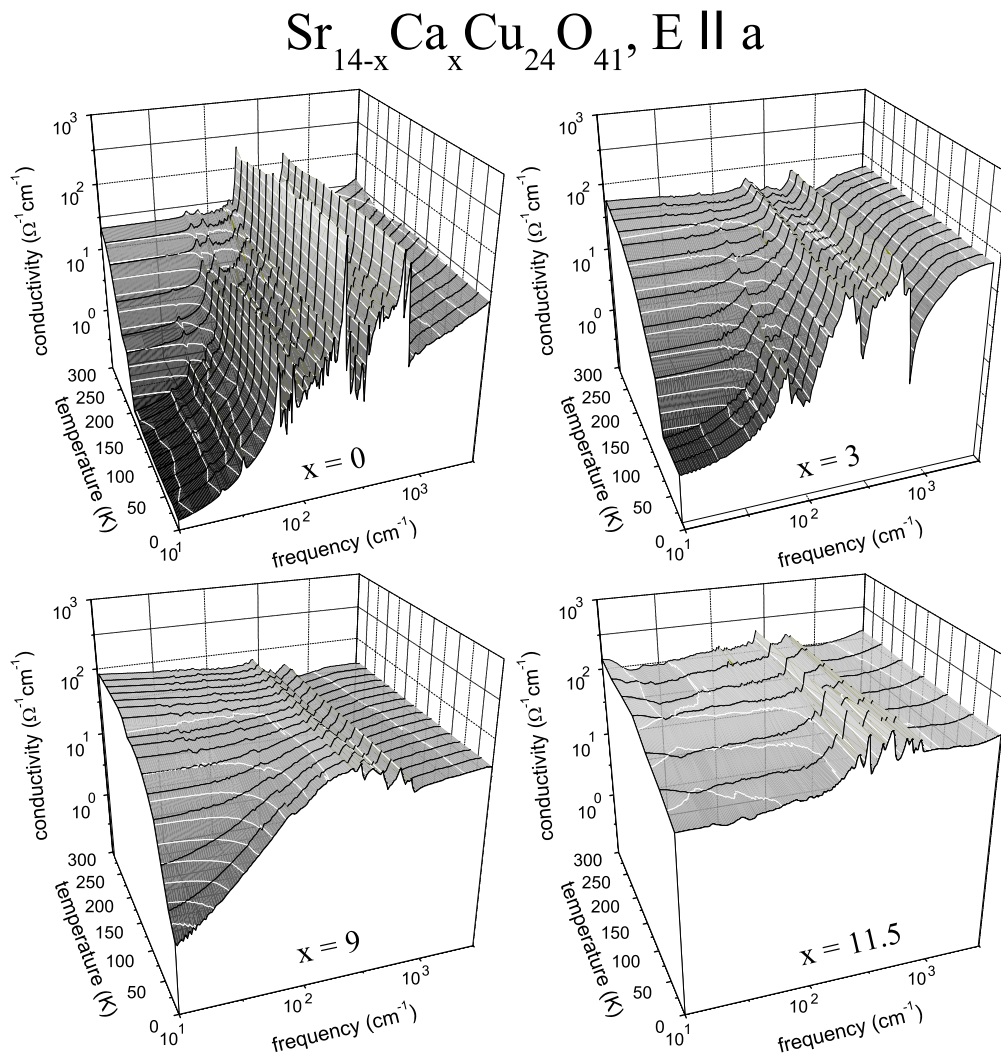


Abbildung 5.9: Ca-Dotierungs- und Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}, \mathbf{E} \parallel a$.

In Bild (5.10) wurde das spektrale Gewicht bei $\bar{\nu}_c = 2500 \text{ cm}^{-1}$ für die verschiedenen Ca-Konzentrationen in a -Richtung nach Gleichung (4.1) berechnet. Man erkennt auch hier, dass die Unterdrückung mit zunehmender Ca-Konzentration bei immer tieferen Temperaturen beendet ist.

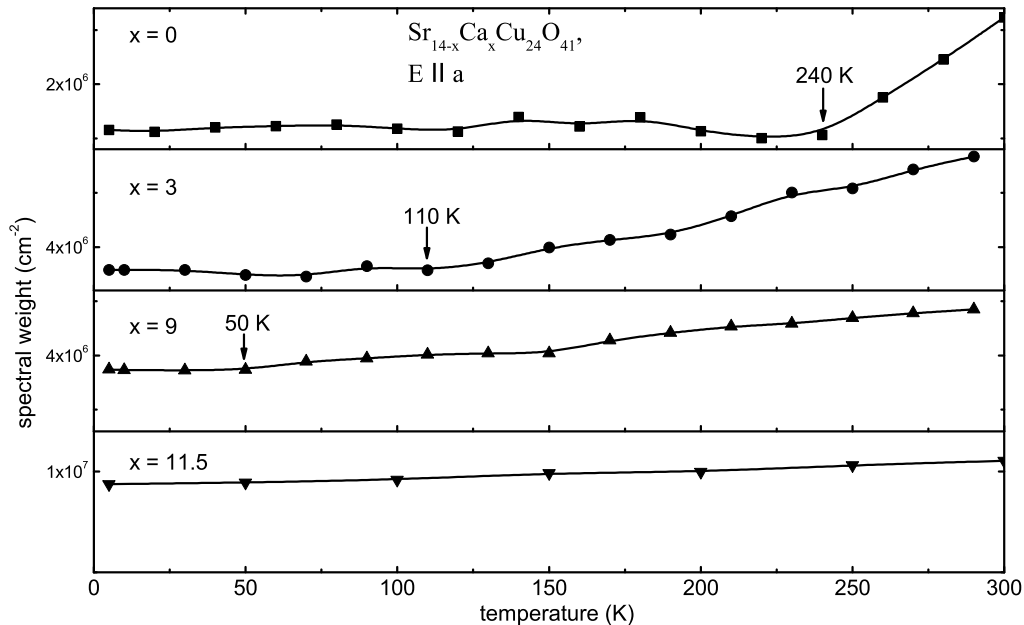


Abbildung 5.10: Ca-Konzentrations-Temperaturabhängigkeit des spektralen Gewichts von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $E||a$. Die Pfeile kennzeichnen die Temperaturen, unterhalb derer das spektrale Gewicht nicht mehr weiter unterdrückt wird.

Zur Untersuchung der Ursache dieses Verhaltens wurden auch in dieser Kristallrichtung temperaturabhängige Messungen der komplexen dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}$ im Radiofrequenzbereich von 0,01 Hz bis 1 MHz durchgeführt. Abbildung (5.11) zeigt Resultate für die undotierte Verbindung $x = 0$ und die gering dotierte Verbindung $x = 3$ bei jeweils 2 Temperaturen.

Man beobachtet auch in dieser Kristallrichtung das qualitativ gleiche Verhalten sowohl in der Temperatur- als auch in der Konzentrationsabhängigkeit wie bei den Messungen $E||c$. Im Realteil zeigt sich eine Stufenform, im Imaginärteil eine Spitze, die beide mit abnehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen wandern. Die Messungen können durch das verallgemeinerte Debye-Modell angefitet werden, es handelt sich also um eine relaxationsartige Dispersion. Der Effekt ist bei der Ca_3 -dotierten Verbindung bei etwas tieferen Temperaturen zu beobachten als bei der undotierten

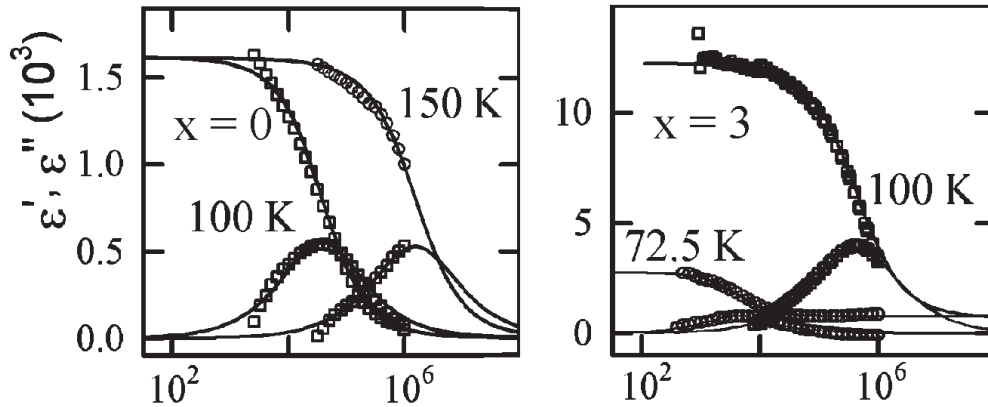


Abbildung 5.11: Komplexe dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$, $\mathbf{E}||a$. Messungen durchgeführt von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, [44].

Verbindung. Bei der höher dotierten Verbindung $x = 9$ wird keine Dispersion beobachtet.

Damit zeigen zumindest für die leicht dotierten Verbindungen auch in der a -Richtung sowohl die infraroten Spektren als auch die Messungen im Radiofrequenzbereich (Littlewood-Modell [27]) das Verhalten einer Ladungsdichtewelle.

5.3 Ladungsdichtewelle $E||a$ und $E||c$

In Abbildung (5.12) wird der Temperaturverlauf des spezifischen Widerstands von für verschiedene Ca-Konzentrationen x für $\mathbf{E}||a$ und c gezeigt. Für Konzentrationen bis $x = 8$ ist der Widerstand in a -Richtung etwa eine Größenordnung größer als in c -Richtung, ihr Temperaturverlauf ist annähernd parallel. Bild (5.12b) zeigt die Ableitungen der Graphen des Widerstands für die a -Richtung, Bild (5.12c) die für die c -Richtung.

Man erkennt anhand der Ableitungen deutlich, dass die Übergangstemperaturen für gleiche Konzentrationen in beiden Kristallrichtungen gleich sind, da die größten Temperaturänderungen der Ableitungen an der jeweils gleichen Stelle liegen.

Auch die Form der Ableitungen ist für die gleichen Konzentrationen in beiden Richtungen gleich. Für Konzentrationen $x = 0, 3$ und 6 sind die Ableitungen peakförmig, während sie für $x = 8$ und 9 stufenförmig sind. Die Stufenform bedeutet, dass die Größe der Energielücke oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur unterschiedlich

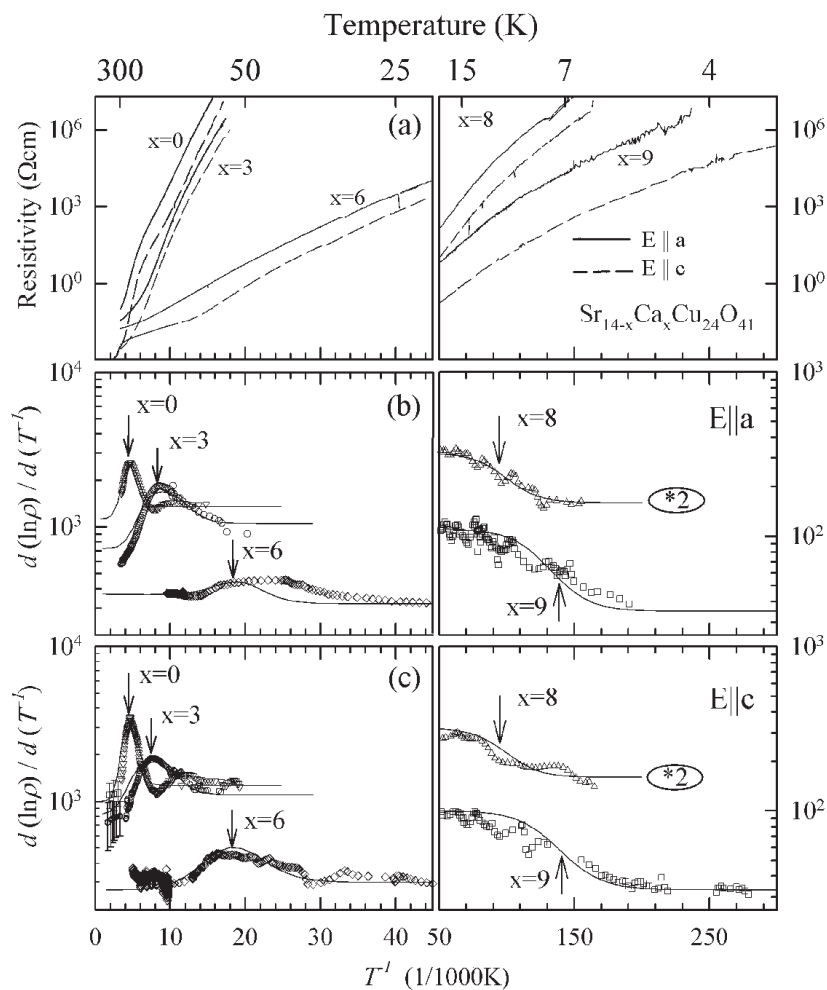


Abbildung 5.12: Gleichstromwiderstand von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ für verschiedene Ca-Konzentrationen x und seine Ableitungen; $\mathbf{E}||c, a$. Messungen durchgeführt von T. Vuletić, B. Korin-Hamzić und S. Tomić, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, [44].

sind. Man erkennt den Trend, dass sich der Temperaturbereich der Phasenübergänge mit steigender Ca-Konzentration verbreitert, da sich die Peaks in den Ableitungen verbreitern und ihre Höhe abnimmt.

Ab $x = 9$ bei tiefen Temperaturen wird der Unterschied des Widerstands zwischen a - und c -Richtung größer, die Anisotropie nimmt zu.

In Tabelle (5.1) werden die aus den Ableitungen des Gleichstromwiderstands (Bild (5.12)) und die aus den optischen Messungen (Bilder (4.14, 5.10)) gewonnen Übergangstemperaturen der Ladungsdichtewellen in beiden Kristallrichtungen für verschiedene Konzentrationen verglichen. Die Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit

x	$\mathbf{E} c$		$\mathbf{E} a$	
	T_c^{optic}	T_c^{dc}	T_c^{optic}	T_c^{dc}
0	200 K	210 K	240 K	210 K
3	100 K	140 K	110 K	120 K
9	50 K	7 K	50 K	7 K
11,5	-	-	-	-

Tabelle 5.1: Ca-Dotierungsabhängigkeit (x) der Übergangstemperaturen T_c der Ladungsdichtewellen für die beiden Kristallrichtungen c und a bestimmt aus den optischen Messungen (Bilder (4.14, 5.10)) und aus den Gleichstrommessungen (Bild (5.12)).

gut überein, wenn man bedenkt, dass die Temperaturauflösung bei den optischen Messungen teilweise 50 K beträgt.

Die Messungen geben also Anzeichen für die Existenz von Ladungsdichtewellen entlang zweier zueinander senkrechter Kristallrichtungen in einem quasi eindimensionalen System. Das Problem bei dieser Interpretation ist, dass das Littlewood-Modell streng eindimensional ist. Die Abschirmung der kollektiven Mode findet bei dem Modell nach Voraussetzung nur in der am besten leitenden Richtung durch die Wechselwirkung zwischen den freien Ladungsträgern und der Ladungsdichtewelle statt [27]. Ignoriert man diese Voraussetzung, kann man die Messergebnisse wie folgt interpretieren:

Die Messungen und Auswertungen der komplexen Dielektrizitätskonstanten liefern in a -Richtung genau die aktivierte Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit τ_0 , die vom Littlewood-Modell vorhergesagt wird. Die τ_0 in a -Richtung haben auch in etwa die gleichen Werte wie in c -Richtung. Die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ ist in a -Richtung etwa einen Faktor 10 kleiner als in c -Richtung, was genau dem Verhältnis der Leitfähigkeiten in diesen Richtungen entspricht. In der hoch dotierten Verbindung $x = 9$ ist, wie oben gesagt, die Anisotropie des Widerstands bei tiefen Temperaturen größer, die Dimensionalität ist hier näher an 1 und die Radiofrequenz-Relaxation der Ladungsdichtewelle wird nur in c -Richtung beobachtet [44].

Eine mögliche Erklärung der in diesem und in den Kapiteln (4.1.3) und (4.2.4) beobachteten Phänomene ist die Koexistenz zweier Ladungsdichtewellen, einer entlang den Leiterbeinen c - und einer entlang den Leiterspinnen a -Achse, die sich bei der gleichen Übergangstemperatur T_c ausbilden.

Unter der Annahme, dass beide Ladungsdichtewellen die gleichen effektiven Massen m^* haben, kann man mit Hilfe des Littlewood-Modells die Resonanzfrequenz $\Omega_0(a)$ der gepinnten Ladungsdichtewelle in a -Richtung aus der Resonanzfrequenz der gepinnten Ladungsdichtewelle in c -Richtung $\Omega_0(c) = 1,8 \text{ cm}^{-1}$ [58] berechnen:

$$\Omega_0^2(a) = \Omega_0^2(c) \frac{\sigma_{\text{DC}}(c)}{\sigma_{\text{DC}}(a)} \approx \Omega_0^2(c) \times 10 \rightarrow \Omega_0(a) \approx 5 \text{ cm}^{-1}$$

Diese Vorhersage könnte durch weitere optische Messungen überprüft werden.

Ein Hinweis auf die für die Ausbildung von Ladungsdichtewellen nötige Kristallstrukturänderung konnte durch Auftreten zusätzlicher Absorptionslinien in der a - und b -Richtung gefunden werden (Kapitel 5 und 6, Bilder (5.1, 5.2, 6.1, 6.2)).

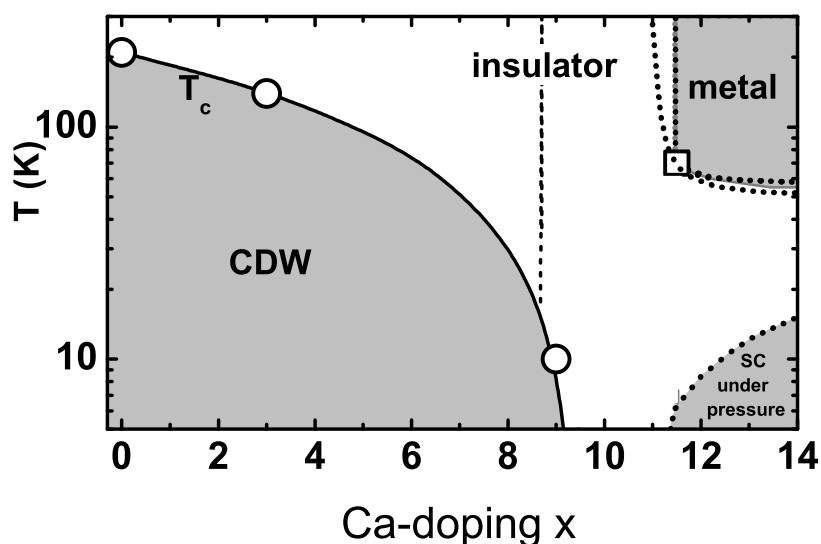


Abbildung 5.13: Phasendiagramm von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [44].

In Bild (5.13) ist nun das Phasendiagramm dargestellt, das aus den in dieser Arbeit dargestellten Resultaten erstellt werden kann. In x -Richtung ist die Ca-Konzentration x , in y -Richtung die Temperatur aufgetragen.

Für Konzentrationen x von 0 bis 9 findet beim Abkühlen ein Phasenübergang von einem isolierenden in einen Ladungsdichtewellen-Zustand statt, wobei die Übergangstemperatur mit zunehmender Dotierung abnimmt, die Ladungsdichtewelle wird also unterdrückt. Oberhalb einer Ca-Konzentration x von 10 wird dann die Supraleitung

unter Druck beobachtet. Die Supraleitung und die Ladungsdichtewelle stehen demnach in Konkurrenz zueinander.

5.4 $\mathbf{E}||a$: Lanthan-Dotierung

Auch die Abhängigkeit der optischen Spektren von der Lanthan-Dotierung, also von der Löcherkonzentration im gesamten System, wurde in a -Richtung untersucht.

5.4.1 $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

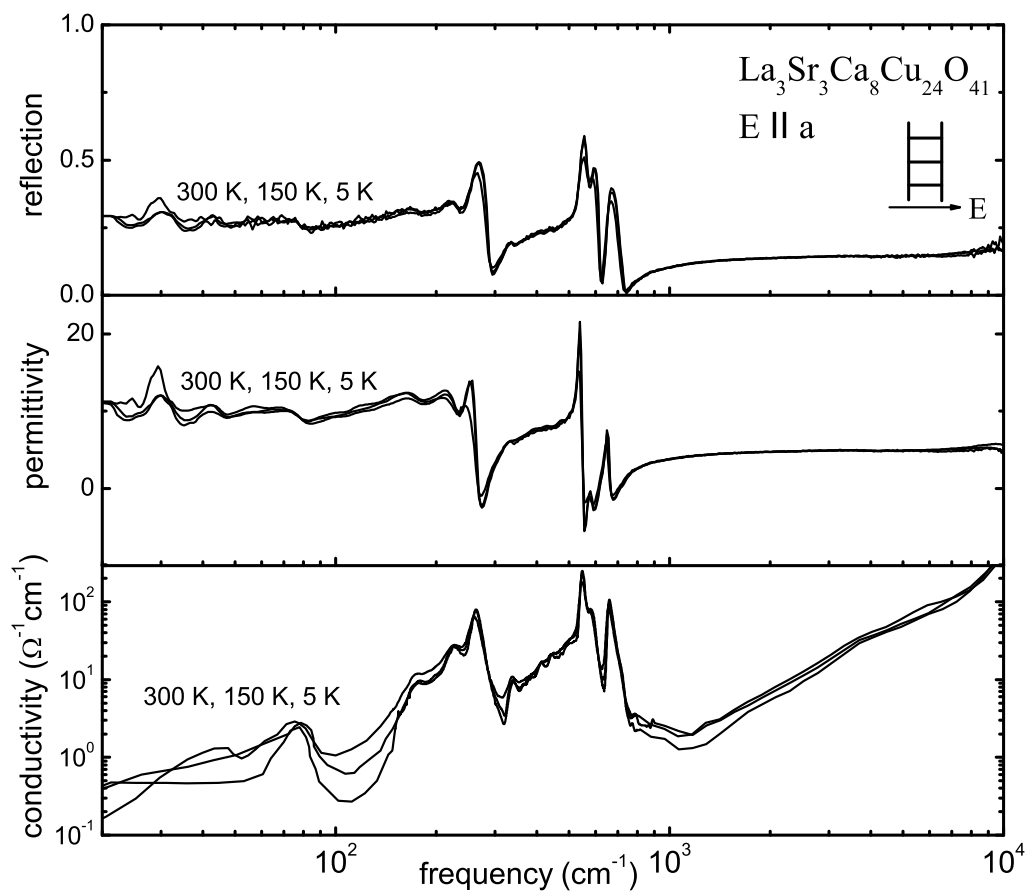


Abbildung 5.14: Reflexion, dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E}||a$.

Bild 5.14 zeigt die optischen Spektren von $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit ist gering, die Spektren sind isolatorartig.

5.4.2 $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Auch die am höchsten Lanthan-dotierte Verbindung $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mit nur noch 0,8 Löchern pro Formeleinheit wurde in a -Richtung optisch untersucht. Auch diese Spektren (Bild (5.15)) sind isolatorartig und kaum temperaturabhängig.

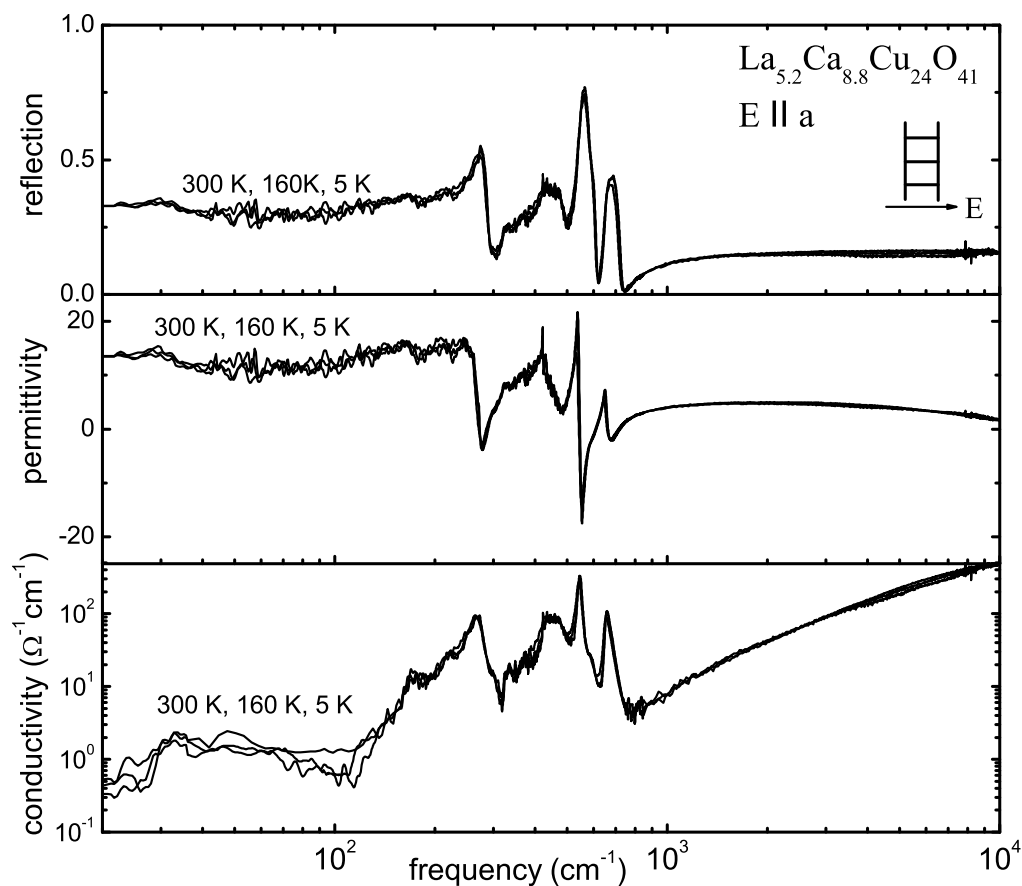


Abbildung 5.15: Reflexion von $\text{La}_{5,2}\text{Ca}_{8,8}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ $E||a$ und die daraus durch Kramers-Kronig-Transformation berechnete dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit.

Kapitel 6

Optische Messungen senkrecht zu den Ebenen: $\mathbf{E} \parallel b$

Auch die Ca-Dotierungsabhängigkeit der optischen Eigenschaften von senkrecht zu den Ketten-Leiter-Schichten, $\mathbf{E} \parallel b$ wurde untersucht.

6.1 $E \parallel b$: Die undotierte Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

In der b -Richtung ist die Gleichstromleitfähigkeit etwa 100 mal kleiner als in der a - und etwa 1000 mal kleiner als in der c -Richtung (vgl. Bild (2.9) in Kapitel 2.5). Deshalb ist eine hohe Transmission in dieser Richtung zu erwarten.

6.1.1 Transmissionsmessungen

Im oberen Teil von Bild (6.1) ist die Transmission der undotierten Verbindung $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel b$ gezeigt. Anders als in der a -Richtung (vgl. Bild (5.1)) bleibt der Kristall der Dicke 1,22 mm bis Raumtemperatur transparent. Im Submillimeter- bis ferninfraroten Bereich wurden 6 Absorptionslinien gefunden. Diese wurden mit einem Lorentz-Modell angefitet. Die daraus gewonnene optische Leitfähigkeit ist im unteren Teil von Bild (6.1) zu sehen. Man erkennt, dass die drei niederfrequenten Linien bei $33,5 \text{ cm}^{-1}$, $35,5 \text{ cm}^{-1}$ und 38 cm^{-1} oberhalb etwa 150 K nicht mehr zu sehen sind. Dagegen bleiben die Linien bei 56 cm^{-1} , $70,5 \text{ cm}^{-1}$ und 80 cm^{-1} bis zur Raumtemperatur sichtbar.

Die Temperaturabhängigkeit der Fitparameter für die 6 Absorptionslinien ist in Bild (6.2) zu sehen. Da die Probe bis Raumtemperatur transparent bleibt, ist das Erscheinen der drei niederfrequenten Linien erst unterhalb von 150 K klar nachgewiesen.

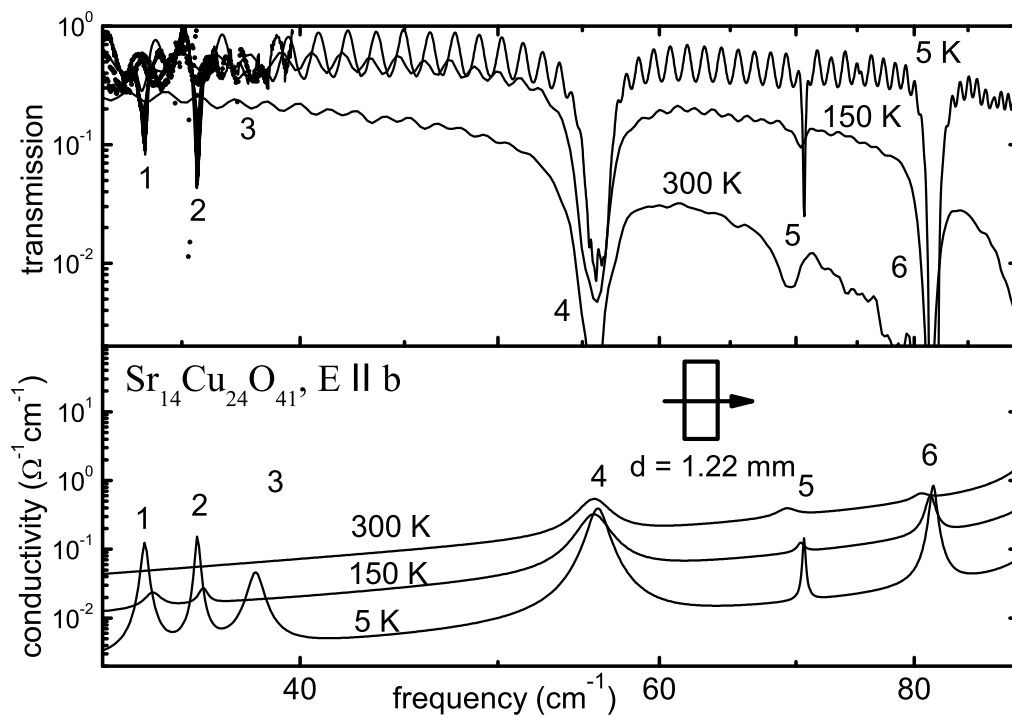


Abbildung 6.1: Submillimeter- und FIR-Transmissionsmessungen an $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ und optische Leitfähigkeit aus dem Lorentz-Fit.

Dies könnte bedeuten, dass sich die Kristallstruktur bei dieser Temperatur ändert und wäre ein weiterer Beleg für die in den Kapiteln 4.1.3, 4.2.4 und 5.2.4 erläuterte Ausbildung einer Ladungsdichtewelle, mit der ja nach Kapitel 1.5.1 eine Strukturänderung verbunden ist.

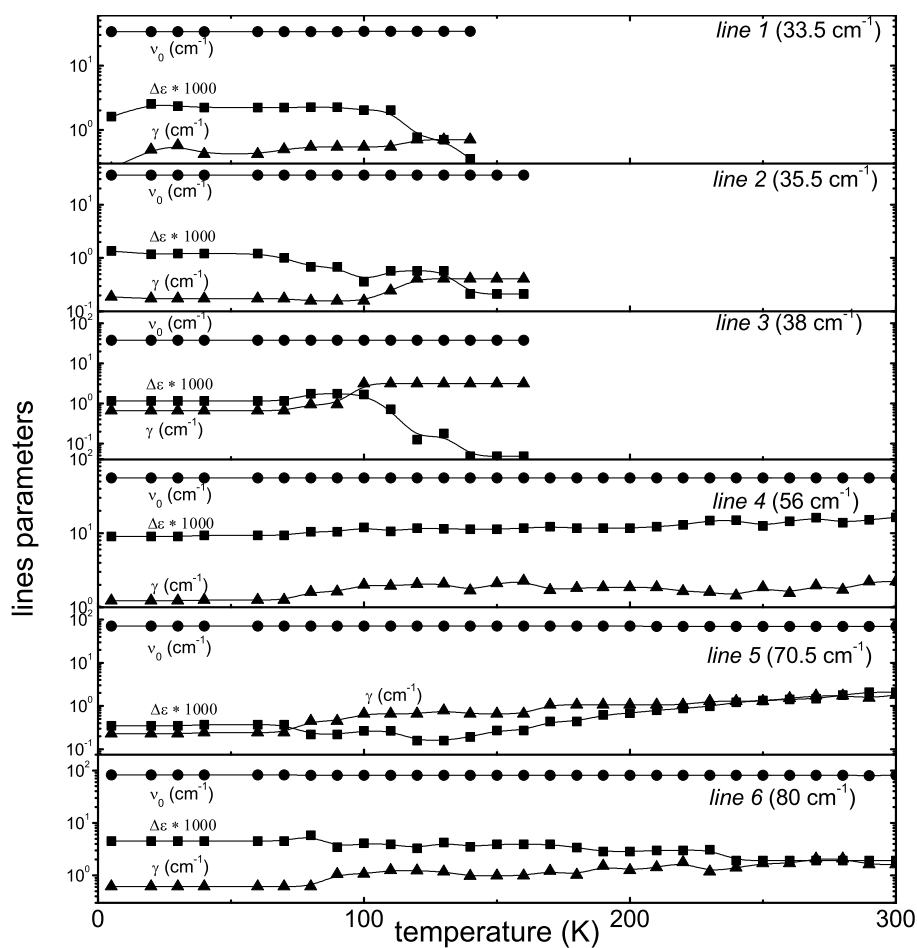


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der Lorentz-Parameter der 6 Transmissionslinien ($33,5 \text{ cm}^{-1}$, $35,5 \text{ cm}^{-1}$, 38 cm^{-1} , 56 cm^{-1} , $70,5 \text{ cm}^{-1}$ und 80 cm^{-1}) von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel b$.

Die durch eine Ladungsdichtewelle verursachte Strukturänderung würde sich wie folgt äußern: Eine Verringerung der Brillouin-Zone um einen rationalen Faktor durch Vervielfachung der Gitterkonstanten würde akustische Phononenzweige vom äußeren Rand der Zone in den $\mathbf{k}=0$ -Bereich falten. Diese Phononenzweige können dann mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirken und neue Absorptionslinien in den Spektren zeigen (Bild (6.3), vergleiche auch Bild (1.7), Seite 36 in Kapitel 1.1.2).

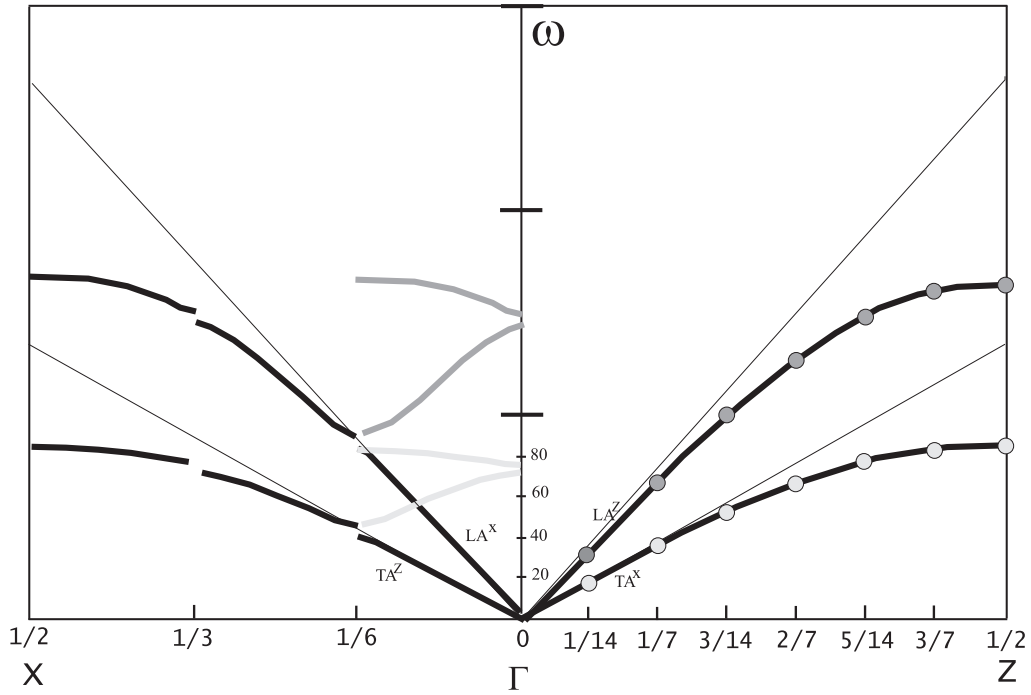


Abbildung 6.3: Faltung akustischer Phononenzweige durch Veränderung der Gitterkonstanten vom äußeren Rand der Brillouin-Zone in den Bereich $\mathbf{k} = 0$ (graue Dispersionskurven). Dort können sie mit optischer Strahlung wechselwirken.

6.1.2 Magnetfeld

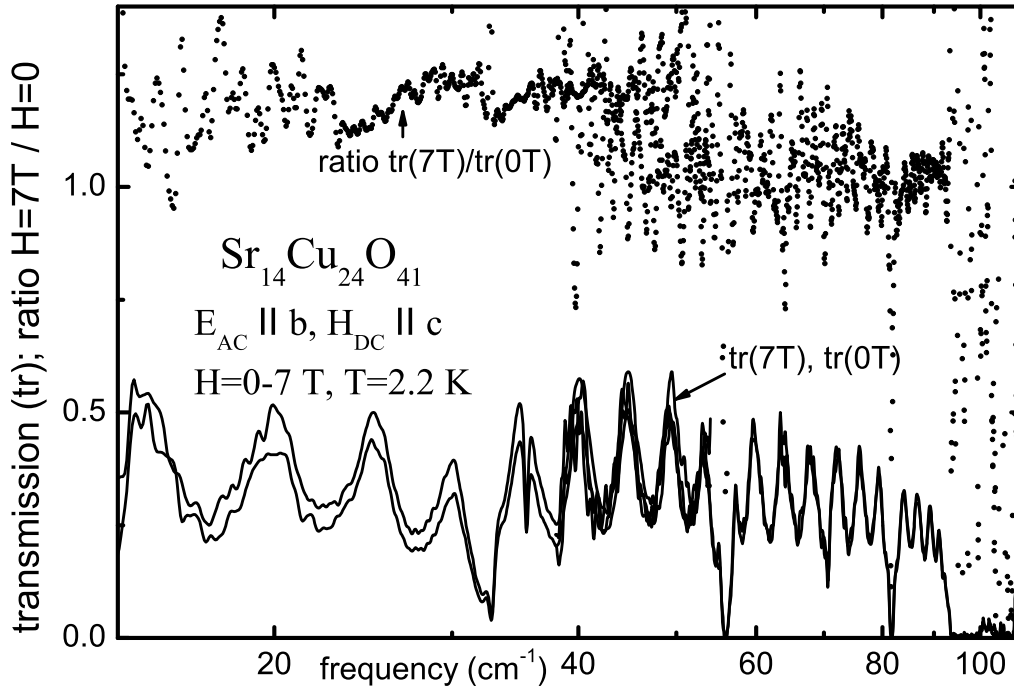


Abbildung 6.4: Magnetfeldabhängigkeit ($\mathbf{H}_{dc} \parallel c$) der Transmission ($\mathbf{E}_{ac} \parallel b$) von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

Andererseits könnten die Linien auch magnetischen Ursprungs sein. In Bild (6.4) ist die Abhängigkeit der Transmission vom Magnetfeld $\mathbf{H}_{dc} \parallel c$ und $\mathbf{E}_{ac} \parallel b$ von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ bei 2,2 K gezeigt. Wie schon in der a -Richtung (5.3) kann aber keine Magnetfeldabhängigkeit nachgewiesen werden.

6.1.3 Reflexionsmessungen

Oberhalb von 100 cm^{-1} ist die Probe auch in der b -Richtung nicht mehr transparent, deshalb wurden Reflexionsmessungen durchgeführt.

Man erkennt in Bild (6.5) die Spektren eines Isolators, diese sind kaum temperaturabhängig. Die Reflexion bleibt für $\nu \rightarrow 0$ kleiner eins, die optische Leitfähigkeit geht für $\nu \rightarrow 0$ gegen null. Die Punkte im niederfrequenten Teil der Spektren wurden durch Lorentz-Fits aus Submillimeter-Transmissionsspektren bestimmt. Bei kleinen Frequenzen ist das System ja sehr transparent, man kann daher in der Kramers-Kronig-Transformation nicht mehr die Annahme einer dicken Probe machen. Im Fall

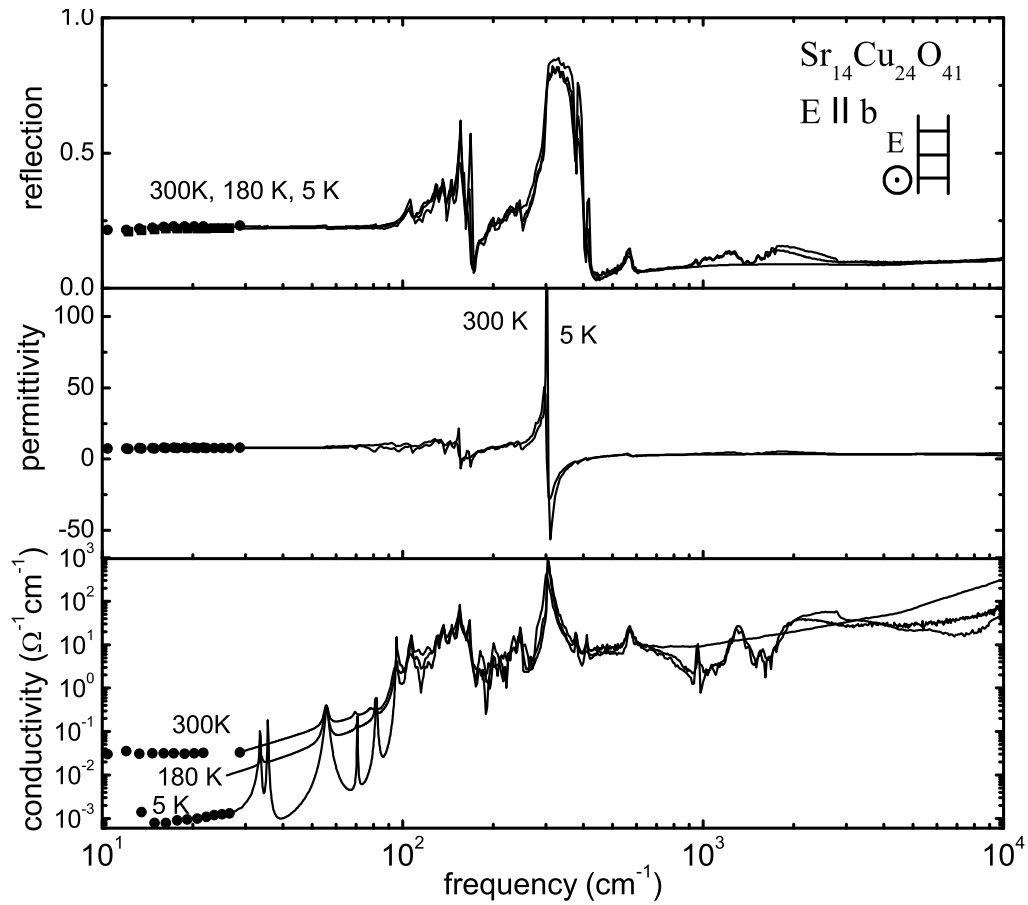


Abbildung 6.5: Reflexion von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ und die durch Kramers-Kronig-Transformation gewonnene dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit. Die Punkte im niederfrequenten Bereich wurden durch Lorentz-Fits aus den Transmissionsmessungen bestimmt.

der dicken Probe wird Strahlung, die nicht reflektiert wird, absorbiert, hier aber wird ein Teil transmittiert.

6.2 $E||b$: Calcium-Dotierung

Es wurde auch die Ca-Dotierungsabhängigkeit der Reflexionsspektren von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} || b$ untersucht.

6.2.1 $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

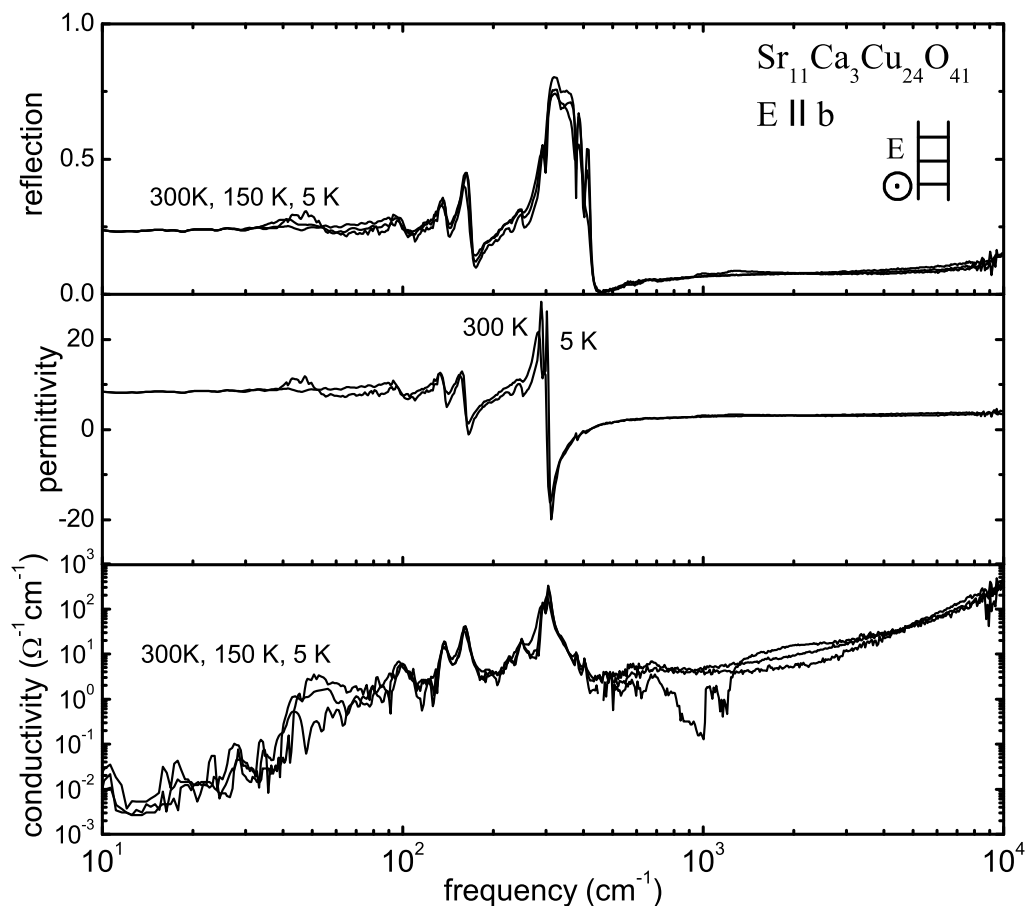


Abbildung 6.6: Reflexion von $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} || b$ darunter die dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit (bestimmt durch Kramers-Kronig-Transformation).

Die Spektren der b -Richtung der leicht dotierten Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Ca}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Bild (6.6)) sehen denen der undotierten Verbindung (Bild (6.5)) ähnlich. Auch diese Spektren sind die eines Isolators und ändern sich kaum mit der Temperatur.

6.2.2 $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Auch die Spektren der stärker Ca-Dotierten Verbindung $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ sind die eines Isolators, sind kaum temperaturabhängig und denen der leicht und der undotierten Verbindung ähnlich. Die Ca-Dotierung beeinflusst die optischen Eigenschaften von $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ in b -Richtung kaum.

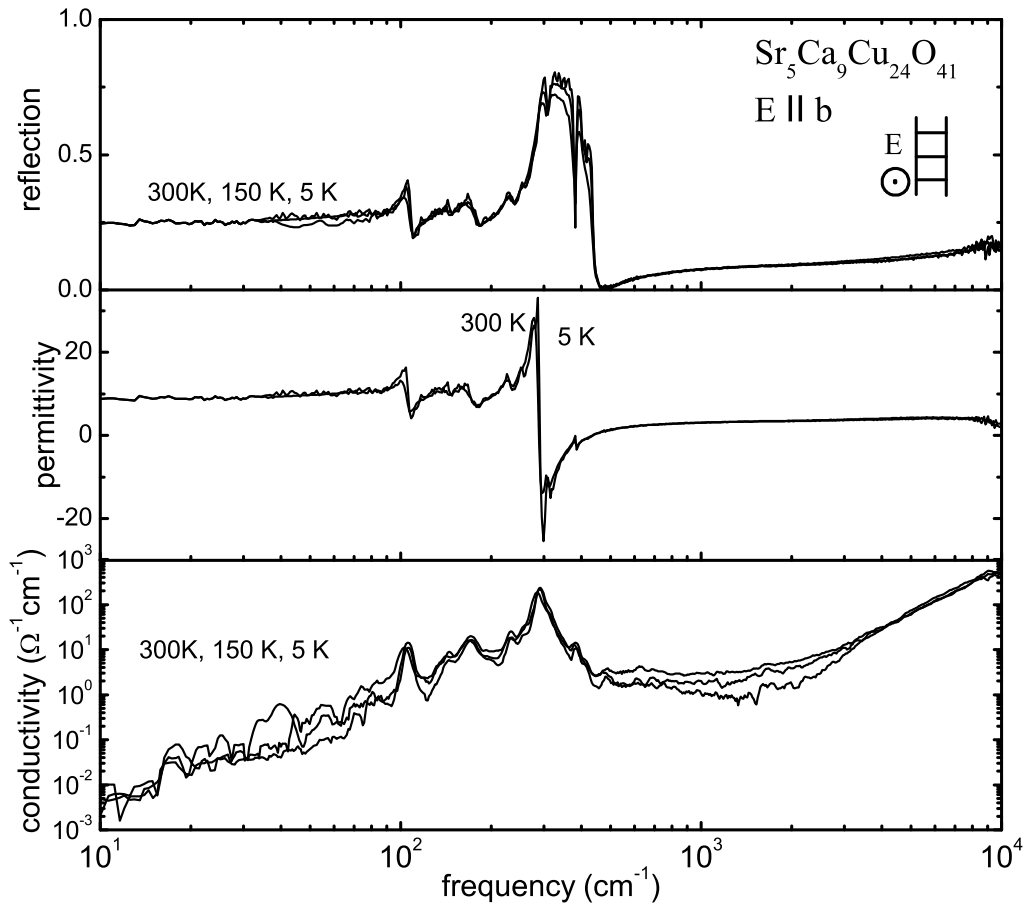


Abbildung 6.7: Reflexion, dielektrische Funktion und optische Leitfähigkeit von $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$.

6.3 Anisotropie der optischen Leitfähigkeit

Zusammenfassend für die Kapitel 4.2, 5.2 und 6.2 werden in Bild (6.8) die optischen Leitfähigkeiten von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel c, a, b$ bei 300 K und 5 K miteinander verglichen. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 5 K ist für die undotierte

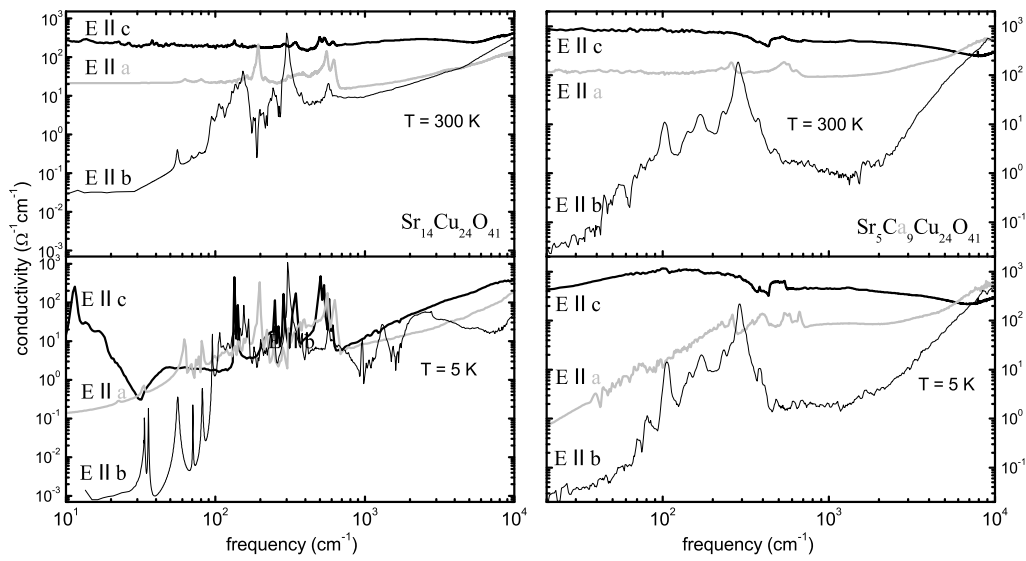


Abbildung 6.8: Optische Leitfähigkeit von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ und $\text{Sr}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\mathbf{E} \parallel c, a, b$ bei 300 K und 5 K.

und die hoch Ca-dotierte Verbindung eine deutliche Anisotropie in den drei Kristallrichtungen zu erkennen. Nach Kapitel 2.5 verhalten sich die Gleichstromleitfähigkeiten $\sigma_c : \sigma_a : \sigma_b$ der undotierten Verbindung wie 1000 : 100 : 1. Die optischen Leitfähigkeiten besitzen bei kleinen Frequenzen ein Verhältnis in der gleichen Größenordnung. Auch bei höheren Frequenzen ist eine, wenn auch geringere Anisotropie zu erkennen.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften der Spinketten-Spinleiter-Verbindung $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ im Submillimeter- und Infrarotbereich (8 cm^{-1} bis $10\,000\text{ cm}^{-1}$) untersucht. Es wurden systematisch die Ca- und La-Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit (5 K - 300 K) der optischen Spektren in den drei Kristallrichtungen in Reflexion und in den transparenten Richtungen auch in Transmission, teilweise im Magnetfeld, bestimmt.

In der c -Richtung (\mathbf{E} -Vektor parallel zu den Leiterbeinen) konnte in den Verbindungen $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ für die undotierte Verbindung $x=0$ mit abnehmender Temperatur die Unterdrückung des spektralen Gewichts und eine Mode bei $12 - 14\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Eine Abnahme des spektralen Gewichts wurde auch bei den höheren Ca-Dotierungen (Transfer von Ladungsträgern aus den Ketten in die Leitern) $x=3$ und $x=9$ beobachtet, jedoch verschiebt sich diese mit zunehmender Dotierung systematisch zu tieferen Frequenzen und Temperaturen. Bei der leicht dotierten Verbindung $x=3$ ist eine Mode bei 23 cm^{-1} zu sehen, bei der höher dotierten keine mehr. Bei der am höchsten Ca-dotierten Verbindung $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, der unter Druck supraleitenden Verbindung, ist die Abnahme des spektralen Gewichts nicht zu beobachten. Zusammen mit den Messungen der Dielektrizitätskonstanten im Radiofrequenzbereich¹, die dort eine Relaxationsdispersion mit der nach dem Littlewood-Modell zu erwartenden Temperaturabhängigkeit aufweisen, konnten diese Resultate als Ausbildung einer Ladungsdichtewelle (CDW) im Kettensystem interpretiert werden, die mit zunehmender Ca-Dotierung unterdrückt wird und in Konkurrenz zur Supraleitung bei hoher Ca-Dotierung steht.

In der a -Richtung (\mathbf{E} -Vektor parallel zu den Leitersprossen) konnte in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ein sehr ähnliches Ca-Konzentrations- und Temperaturverhalten der Submillimeter- und Infrarotspektren wie in der c -Richtung beobachtet werden. Das spektra-

¹Durchgeführt von der Arbeitsgruppe von S. Tomić in Zagreb, Kroatien.

le Gewicht nimmt beim Abkühlen ab, sowohl Temperatur, als auch maximale Frequenz der Unterdrückung nehmen mit zunehmender Ca-Konzentration ab. Die optische Leitfähigkeit ist, ebenso wie die Gleichstromleitfähigkeit, in der a -Richtung etwa um einen Faktor 10 kleiner als in der c -Richtung. Auch in dieser Richtung wurden in Zagreb Messungen der dielektrischen Funktion im Radiofrequenzbereich durchgeführt. Zumindest bei der undotierten und für die leicht dotierte Verbindung konnte dort eine Relaxations-Dispersion mit der von Littlewood vorhergesagten Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden. Dies ist der Hinweis auf die **Ausbildung einer Ladungsdichtewelle sowohl entlang den Leiterspinnen als auch den Leiterbeinen, die jeweils durch Ca-Dotierung unterdrückt werden**. Der Vergleich der Ca-konzentrations- und temperaturabhängigen Gleichstromleitfähigkeit (gemessen von der Gruppe in Zagreb) in c - und a -Richtung zeigt, dass der Phasenübergang in den CDW-Zustand in beiden Richtungen bei gleicher Ca-Konzentration bei jeweils der gleichen Temperatur stattfindet. Diese Temperatur nimmt mit abnehmender Ca-Konzentration ab.

In den Transmissionsspektren in a - und b -Richtung der undotierten Verbindung konnten Absorptionslinien gefunden werden, die erst unterhalb von etwa 160 K auftreten. Dies kann ein Hinweis auf eine Änderung der Kristallstruktur aufgrund der Ladungsdichtewelle in diesem Temperaturbereich sein. Eine Magnetfeldabhängigkeit und damit ein magnetischer Ursprung von Absorptionslinien konnte nicht nachgewiesen werden.

In der La-dotierten Verbindung $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Ladungsträger in den Ketten) wurde im Submillimeter-FIR-Bereich entlang der Ketten (c -Richtung) ein Anstieg der optischen Leitfähigkeit $\sigma_{ac}(\nu) \propto \nu^1$ nachgewiesen. Eine rein phononische Dispersion würde einen Anstieg $\sigma_{ac}(\nu) \propto \nu^2$ erwarten lassen. Gleichstrommessungen (Zagreb) zeigen oberhalb von 300 K eine Hopping-Transport-Leitfähigkeit, unterhalb von 300 K eine **Variable-Range-Hopping-Transport-Leitfähigkeit**. In den optischen Spektren erwartet man bei Hoppingtransport den beobachteten Anstieg $\sigma_{ac}(\nu) \propto \nu^s$, $s \approx 0,8 - 1$. Damit kann Variable Range Hopping im Kettensystem nachgewiesen werden.

Das Auftreten eines Peaks bei 25 - 30 cm^{-1} in den Spektren der La-dotierten Verbindungen $\mathbf{E} \parallel c$, bei der sich kaum Ladungsträger in den Leitern befinden, schließt aus, dass der Peak in den Ca-dotierten Verbindungen bei 12 - 24 cm^{-1} ein gepinntes Phason ist.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse motivieren zu weiteren Untersuchungen.

Mit magnetfeldabhängigen Messungen im mittleren Infrarotbereich könnten die Absorptionslinien der magnetischen Anregungen (Kapitel 2.7.3) genauer untersucht werden. Außerdem sind auch optische Messungen unter Druck geplant, die weiteren Einblick in die Supraleitung der “Telefonnummer”-Verbindungen geben können.

Abschließend lässt sich sagen, dass bei dieser Arbeit die optische Spektroskopie bei tiefen Temperaturen als ein sehr nützliches Hilfsmittel zur Untersuchung des Spinleitersystems $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ erwiesen hat, da einige neue Erkenntnisse gewonnen werden konnten.

Teile dieser Dissertation wurden bereits in den folgenden Publikationen veröffentlicht:

B. Gorshunov, P. Haas, T. Rõõm, M. Dressel, T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, J. Akimitsu, and T. Nagata, *Phys. Rev. B* **66**, 060508(R) (2002)

T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, T. Rõõm, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, and T. Nagata *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257002-1 - 257002-4 (2003)

T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, and T. Nagata, *Phys. Rev. B* **67**, 2184521 (2003)

T. Vuletić, T. Ivek, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki and T. Nagata, *LANL Preprint Server: cond-mat/0403611* (2004)

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. Bednorz und K. A. Müller, *Z. Physik B* **64**, 189 (1986)
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993)
- [3] A. V. Boris, N. N. Kovaleva, O. V. Dolgov, T. Holden, C. T. Lin, B. Keimer, and C. Bernhard, *Science* **304**, 708-710 (30 April 2004)
- [4] H. Bethe *Z. Physik* **71**, 205-226 (1931)
- [5] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, *Phys. Rev. B* **45**, 5744-5747 (1992)
- [6] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 2764-2767 (1996)
- [7] A. Miller, and E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 745-755 (1960)
- [8] Z. G. Yu, and Xueyu Song, *Phys. Rev. Let.* **86**, 6018-6021 (2001)
- [9] Shklovskii A.I., Efros A.L. *Springer Series in Solid-State Sciences* **45** Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1984)
- [10] M. Dressel, and G. Grüner, *Electrodynamics of Solids*, (Cambridge University Press, 2002)
- [11] S. Havriliak and S. Negami, *J. Polym. Sci. C* **14**, 99-117 (1966)
- [12] N. F. Mott, and E. A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Solids* (Oxford University, London, 1971)
- [13] P. Anderson, *Phys. Rev.* **86**, 694-701 (1952)
- [14] J. des Cloizeaux and J. J. Pearson, *Phys. Rev.* **128**, 2131-2135 (1962)

- [15] G. Müller, H. Thomas, H. Beck, and J. C. *Phys. Rev. B* **24**, 1429-1467 (1981)
- [16] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1378-1381 (1996)
- [17] G. S. Uhrig and H. J. Schulz *Phys. Rev. B* **54**, R9624-R9627 (1996)
- [18] G. S. Uhrig, and M. Grüninger *Physik Journal* **1**, 41 (2003)
- [19] T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, and E. Swanson, *Phys. Rev. B* **47**, 3196-3203 (1993)
- [20] E. Dagotto, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1525-1571 (1999)
- [21] C. Knetter, K. P. Schmidt, M. Grüninger, and G. S. Uhrig, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167204-1 - 4 (2001)
- [22] M. Grüninger, M. Windt, E. Benckiser, T.S. Nunner, K.P. Schmidt, G.S. Uhrig, and T. Kopp, *Advances in Solid State Physics*, ed. by B. Kramer, Springer, Vol. **43**, 95-112, 2003.
- [23] B. Frischmuth, B. Ammon, and M. Troyer, *Phys. Rev. B* **54**, R3714-R3717 (1996)
- [24] G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129-1181 (1988)
- [25] G. Grüner, *Density Waves in Solids* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994)
- [26] H. Fröhlich, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **223**, 296 (1954)
- [27] P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B* **36**, 3108-3116 (1987)
- [28] P. A. Lee, T. M. Rice, and P. W. Anderson, *Sol. State Com.* Vol. **14**, 703-709 (1974)
- [29] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, and J. V. Waszczak *Mat. Res. Bull.* **23** 1429-1438 (1988)
- [30] E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, and R. L. Harlow *Mat. Res. Bull.* **23**, 1355-1365 (1988)

- [31] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **62**, 14384-14392 (2000)
- [32] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **57**, 5326-5335 (1998)
- [33] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759-3761 (1988)
- [34] L. P. Regnault, J. P. Boucher, H. Moudden, J. E. Lorenzo, A. Hiess, U. Ammerahl, G. Dhahlenne, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **59**, 1055-1059 (1999)
- [35] M. Matsuda, T. Yosihama, K. Kakurai, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **159**, 1060-1067 (1999)
- [36] V. Kataev, K.-Y. Choi, M. Grüninger, U. Ammerahl, B. Büchner, A. Freimuth, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **64**, 104422-1-10 (2001)
- [37] M. Arai and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B* **56**, R4305-R4308 (1997)
- [38] T. F. A. Müller, V. Anisimov, T. M. Rice, I. Dasgupta, and T. Saha-Dasgupta *Phys. Rev. B* **57**, R12655-R12658 (1998)
- [39] R. S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1702-1705 (1998)
- [40] S. Katano, T. Nagata, J. Akimitsu, M. Nishi, and K. Kakurai, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 636-639 (1999)
- [41] M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J. Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto, and H. Hayakawa, *Phys. Rev. B* **57**, 613-621 (1998)
- [42] M. Kato, K. Shiota, Y. Koike, *Physica C* **258**, 284-292 (1996)
- [43] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980-1983 (1997)

- [44] T. Vuletić, T. Ivek, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki and T. Nagata, *LANL Preprint Server: cond-mat/0403611* (2004)
- [45] N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, N. Takeshita, N. Môri, T. Nakanishi and H. Takahashi, *Europhys. Lett.* **58**, 758-763 (2002)
- [46] N. Motoyama, T. Osafune, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **55**, R3386-R3389 (1997)
- [47] T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, N. Komiya, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisake, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, and N. Môri, *Physica C* **282-287**, 153-156 (1997)
- [48] S. Tsuji, K. Kumagai, M. Kato. and Y. Koike, *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 3474-3477 (1996)
- [49] K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **57**, 11533-11544 (1998)
- [50] N. Fujiwara, N. Mori, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, N. Motoyama, and S. Uchida *Phys. Rev. Lett.* **90**, 137001 (2003)
- [51] J. Lorenzana and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1867-1870 (1995)
- [52] T.S. Nunner, P. Brune, T. Kopp, M. Windt, and M. Grüninger, *Phys. Rev. B* **66**, 180404(R) (2002)
- [53] M. Windt, M. Grüninger, T. Nunner, C. Knetter, K. Schmidt, G.S. Uhrig, T. Kopp, A. Freimuth, U. Ammerahl, B. Büchner and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127002-1 - 4 (2001)
- [54] M. Grüninger, M. Windt, T. Nunner, C. Knetter, K.P. Schmidt, G.S. Uhrig, T. Kopp, A. Freimuth, U. Ammerahl, B. Büchner, and A. Revcolevschi, *Physica B* **312-313**, 617-618 (2002)
- [55] C. Jurecka and W. Brenig *Phys. Rev. B* **61**, 1430714310 (2000)
- [56] G. Kozlov and A. Volkov, *Topics in Applied Physics* Vol. **74**, Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids, edited by G. Grüner (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1998)

- [57] M. Pinterić, T. Vuletić, S. Tomić, and J. U. von Schütz, *Eur. Phys. J. B* **22**, 335-341 (2001)
- [58] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, T. Rõõm, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, and T. Nagata *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257002-1 - 257002-4 (2003)
- [59] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, and T. Nagata *Phys. Rev. B* **67**, 2184521 (2003)
- [60] H. Kitano, R. Inoue, T. Hanaguri, A. Maeda, N. Motoyama, T. Takaba, K. Kijima, H. Eisaki, and S. Uchida, *Europhys. Lett.* **56**, 434-440 (2001)
- [61] B. Ruzicka, L. Degiorgi, U. Ammerahl, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi *Eur. Phys. J. B* **6**, 301-305 (1998)
- [62] K. Kornelsen, J. E. Eldridge, C.C. Homes, H. H. Wang, J. M. Williams *Sol. State Com.* Vol. **72**, 475-480 (1989)
- [63] B. Gorshunov, P. Haas, T. Rõõm, M. Dressel, T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, J. Akimitsu, and T. Nagata, *Phys. Rev. B* **66**, 060508(R) (2002)
- [64] G. Blumberg, P. Littlewood, A. Gozar, B. S. Dennis, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Science* **297**, 584-587 (2002).
- [65] P. Lemmens, M. Fischer, M. Grove, P.H.M. v. Loosdrecht, G. Els, E. Sherman, C. Pinettes, and G. Güntherodt, *Adv. Sol. State Phys.* Vol. **39**, 281-290 (1999)
- [66] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, and S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1313-1316 (1999)
- [67] H. Eisaki, N. Motoyama, K. M. Kojima, N. Takeshita, and N. Mori, *Physica C* **341-348**, 363-366 (1999)
- [68] E. Dagotto and T. M. Rice, *Science* **271**, 618-624 (1996)
- [69] Z. V. Popović, M. J. Konstantinović, V. A. Ivanov, O. P. Khuong, R. Gajić, A. Vietkin, and V.V. Mochchalkov, *Phys. Rev. B* **62**, 4963-4972 (2000)
- [70] B. Ruzicka, L. Degiorgi, U. Ammerahl, G. Dhahlenne, and A. Revcolevschi, *Physica B* **259-261**, 1036-1037 (1999)

Danksagung

Ich möchte mich zum Abschluss dieser Dissertation bei allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, herzlich bedanken. Mein Dank gilt insbesondere:

- Herrn *Prof. Dr. M. Dressel* für die freundliche Aufnahme in sein Institut und die interessante Themenstellung.
- Herrn *PD. Dr. C. Bernhard* für die Übernahme des Mitberichts.
- Herrn *Dr. M. Dumm* für die freundliche Betreuung.
- Herrn *Dr. B. Gorshunov* für die freundliche Betreuung, viele wertvolle Anregungen sowie Messungen im Submillimeterbereich.
- Herrn *Dr. T. Vuletić*, Frau *Dr. B. Korin-Hamzić* und Frau *Dr. S. Tomić* vom Institute of Physics, Zagreb, Kroatien für die gute Kooperation.
- Herrn *Prof. J. Akimitsu*, Herrn *T. Sasaki* and Herrn *T. Nagata* von der Aoyama-Gakuin University, Tokyo, Japan für Herstellung der Proben.
- Frau *G. Untereiner* für die Präparation der Proben.
- Herrn *Dr. T. Rõõm* und Herrn *Dr. S. Haffner* für die Zusammenarbeit bei einigen Messungen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich mich für das gute Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft jeglicher Art bedanken. Auch die gute Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt und der Tieftemperaturabteilung soll hier dankend erwähnt werden.

Ganz besonders möchte ich jedoch allen Mitgliedern meiner Familie danken, deren Zuspruch und nicht zuletzt finanzielle Unterstützung diese Dissertation erst ermöglichten.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Philipp Moritz Haas
 Geburtsdatum/-ort 7. Juli 1971 in Bad Reichenhall

Schulbildung

09/78 - 07/82 Grundschule St. Zeno, Bad Reichenhall
 09/82 - 07/91 Karls-Gymnasium Bad Reichenhall
 07/91 Abitur

Zivildienst

07/91 - 09/92 Zivildienst bei Roten Kreuz Bad Reichenhall

Studium

10/92 - 05/00 Studium der Physik an der Universität Stuttgart
 05/99 - 05/00 Diplomarbeit "Optische Untersuchungen
 organischer Supraleiter"
 05/00 Diplom Physik

Promotion

05/00 - 09/04 Promotion "Optische Eigenschaften
 des Spinketten-Spinleiter-Systems
 $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ "

Veröffentlichungen

P. Haas, E. Griesshaber, B. Gorshunov, D. Schweitzer, M. Dressel, T. Klaus, W. Strunz und F. Assaad: **Correlation Gap in the Optical Spectra of the Two-Dimensional Organic Metal (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]** *Phys. Rev. B* **62**, 14673 - 14676 (2000)

E. Griesshaber, **P. Haas**, J. Thoms, A. Darjushkin, B. Gorshunov, M. Dressel, D. Schweitzer, B. Kremer, A. Golnik, C. Bernhard, M. Cardona, T. Klaus und W. Strunz: **Optical Properties of the Two-Dimensional Organic Metal (BEDT-TTF)₄[Ni(dto)₂]**, *Synthetic Metals* **120**, 731 - 732 (2001)

B. Gorshunov, C. A. Kuntscher, **P. Haas**, M. Dressel, F. P. Mena, A. B. Kuzmenko, D. van der Marel, T. Muranaka und J. Akimitsu: **Optical measurements of the superconducting gap in MgB₂**, *Eur. Phys. J. B* **21**, 159 - 161 (2001)

B. Gorshunov, **P. Haas**, M. Dressel, V. I. Torgashev, V. B. Shirokov, A. V. Prokofiev und W. Assmus: **Infrared spectra and lattice vibrations of the spin-chain compound LiCuVO₄**, *Eur. Phys. J. B* **23**, 427 - 435 (2001),

C. A. Kuntscher, S. Schuppler, **P. Haas**, B. Gorshunov, M. Dressel, M. Grioni, F. Lichtenberg, A. Herrnberger, F. Mayr und J. Mannhart: **Extremely Small Energy Gap in the Quasi-One-Dimensional Conducting Chain Compound SrNbO_{3.41}**, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 236403-1 - 236403-4 (2002)

B. Gorshunov, **P. Haas**, T. Rõõm, M. Dressel, T. Vuletić, B. Hamzić, S. Tomić, J. Akimitsu und T. Nagata: **Charge density wave formation in Sr₁₄Cu₂₄O₄₁**, *Phys. Rev. B - Rapid Comm.* **66**, 060508-1 - 060508-4 (2002)

N. Drichko, **P. Haas**, B. Gorshunov, D. Schweitzer und M. Dressel: **Evidence of the superconducting energy gap in the optical spectra of at-(BEDT-TTF)₂I₃**, *Europhys. Lett.* **59**, 774 - 778 (2002)

N. Drichko, **P. Haas**, B. Gorshunov, D. Schweitzer und M. Dressel: **First optical observation of superconducting gap in alphas-(BEDT-TTF)₂I₃**, *Synthetic Metals*

137, 1321 - 1322 (2003)

V. I. Torgashev, V. B. Shirokov, A.S. Prokhorov, B. Gorshunov, **P. Haas**, M. Dressel, B.J. Gibson, R. K. Kremer, A. V. Prokofiev und W. Assmus: **Polar phonons in the antiferromagnetic $S=1/2$ spin-chain system CuSb_2O_6** , *Phys. Rev. B* **67**, 134433 (2003)

T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, **P. Haas**, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki und T. Nagata: **Variable-range hopping conductivity in the copper-oxygen chains of $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$** , *Phys. Rev. B* **67**, 184521 (2003)

T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, **P. Haas**, T. Rößm, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki und T. Nagata: **Suppression of the Charge-Density-Wave State in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ by Calcium Doping**, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257002-1 - 257002-4 (2003)

T. Vuletić, T. Ivek, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, **P. Haas**, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki and T. Nagata: **Anisotropic Charge Modulation in Ladder Planes of $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$** , *LANL Preprint Server: cond-mat/0403611* (2004)

C. A. Kuntscher, S. Schuppler, **P. Haas**, B. Gorshunov, M. Dressel, M. Grioni und F. Lichtenberg: **Electronic and vibronic properties of low-dimensional perovskites $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{NbO}_{3.5-x}$** , *LANL Preprint Server: cond-mat/0405588*, (2004)