

# Electronic Raman scattering in high-temperature superconductors

Von der Fakultät für Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
zu genehmigende Abhandlung

vorgelegt von

Thomas Strohm

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Cardona  
Mitberichter: Prof. Dr. A. Muramatsu  
Tag der Einreichung: 31. Mai 1999  
Tag der Prüfung:

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR FESTKÖRPERFORSCHUNG  
STUTT GART  
1999



## Zusammenfassung

### Geschichtlicher Überblick

In der Geschichte der Physik hat die Verfügbarkeit neuer Technologien sehr oft die Entdeckung neuer physikalischer Phänomene zur Folge gehabt. Als Kammerlingh Onnes im Jahre 1911 an der Universität zu Leiden den supraleitenden Zustand festen Quecksilbers entdeckte, war dies möglich geworden, weil er 3 Jahre zuvor erfolgreich Helium verflüssigte. Flüssiges Helium war der Schlüssel zum Erreichen von Temperaturen welche im Bereich von wenigen Kelvin liegen. Solche sind notwendig, um die kritische Temperatur  $T_c$ , welche den Phasenübergang zum supraleitenden Zustand markiert, zu unterschreiten.

Für die theoretischen Physiker begann die Suche nach einer Theorie des neuen Zustandes. Der supraleitende Zustand ist durch zwei grundlegende Eigenschaften charakterisierbar: den Meissner-Ochsenfeld-Effekt (d.h. das Verdrängen des magnetischen Flusses aus dem Inneren eines Supraleiters) und dem vollständigen Verschwinden des elektrischen Gleichstromwiderstandes. Ein erster Schritt war gemacht, als 1935 F. und H. London die grundlegenden elektrodynamischen Eigenschaften des supraleitenden Zustandes mittels der zwei London-Gleichungen im Rahmen der klassischen makroskopischen Elektrodynamik erklärten.

Zwei weitere wichtige Eigenschaften des supraleitenden Zustandes führten noch näher an ein theoretisches Verständnis. Daunt und Mendelssohn entdeckten das Verschwinden thermoelektrischer Effekte und Corak *et al.* zeigten, daß für Temperaturen, die wesentlich unterhalb von  $T_c$  liegen, die elektronische spezifische Wärme eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Diese zwei Effekte legten die Existenz einer Energielücke  $\Delta$  zwischen dem Grundzustand des Systemes und seinem Anregungsspektrum nahe. Im Jahre 1950 kam ein weiterer Meilenstein dazu: der Vorschlag von Fröhlich, daß die Elektron-Gitter-Wechselwirkung von ausschlaggebender Bedeutung für die Erklärung der Supraleitung sein sollte. Die Entdeckung des Isotopeneffektes (d.h. der Tatsache, daß die kritische Temperatur  $T_c$  proportional dem Inversen der Quadratwurzel der Isotopenmasse, also zu  $M^{-1/2}$  ist) kurze Zeit später zeigte, daß Fröhlich mit seiner Vermutung richtig lag.

Der endgültige Durchbruch war jedoch die Formulierung der Theorie der Supraleitung (BCS-Theorie) durch Bardeen, Cooper und Schrieffer im Jahre 1956. Sie zeigten, daß der Grundzustand (Fermisee) eines Elektronengases bezüglich einer schwachen attraktiven Wechselwirkung zwischen Elektronen instabil ist. Solch eine anziehende Wechselwirkung zieht die Bildung von Cooperpaaren nach sich, das heißt von Paaren aus Elektronen mit entgegengesetztem Gitterimpuls und Spin. Die räumliche Ausdehnung solcher Paare ist durch die Pippardsche Kohärenzlänge  $\xi_0$  gegeben. Die Theorie sagt in der Tat eine Energielücke  $2\Delta = 3.528 T_c$  im Anregungsspektrum des supraleitenden Zustandes voraus und erklärt die meisten physikalischen Eigenschaften des supraleitenden Zustandes.

Die BCS-Theorie ist eine Theorie der schwachen Kopplung, sie ist nur anwendbar falls die anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen schwach ist. Zwar wird der supraleitende Zustand der Elementsupraleiter Al, In und Zn ziemlich gut von der BCS-Theorie beschrieben, die Eigenschaften von Pb und Hg weichen mit  $2\Delta = 4.3 T_c$  und  $2\Delta = 4.6 T_c$  jedoch beträchtlich von der Vorhersage der BCS-Theorie ab. Diese Abweichung ist hauptsächlich eine Folge einer groben Näherung bei der Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der BCS-Theorie. Die anziehende Wechselwirkung ist eine Konsequenz des Austausch

von virtuellen Phononen und basiert auf Fröhlichs Elektron-Gitter-Wechselwirkung. Dieser Tatsache wird in der Eliashberg-Theorie Rechnung getragen. Dort wird die Wechselwirkung mittels der Funktion  $\alpha^2F(\omega)$ , welche die durch die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke gewichtete phononische Zustandsdichte darstellt, beschrieben. Die Vorhersagen der Eliashberg-Theorie für Pb und Hg bezüglich des Quotienten  $2\Delta/k_B T_c$  decken sich mit den experimentell ermittelten Werten.

Die friedliche Zeit der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment fand mit der Entdeckung der Schweren-Fermion-Supraleiter, welche nicht im Rahmen der Eliashberg-Theorie beschrieben werden können, ein jähes Ende. Beispiele für solche Systeme sind  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ( $T_c = 0.7 \text{ K}$ ) und  $\text{UPt}_3$  ( $T_c = 1.5 \text{ K}$ ); Schwere-Fermion-Systeme enthalten stets Ionen mit  $f$ -Elektronen. Die spezifische Wärme dieser Materialien liegt Größenordnungen über jener von typischen Metallen, was auf die Existenz von Ladungsträgern mit einer Masse, die viel größer als die freie Elektronenmasse ist, hinweist. Die spezifische Wärme dieser Systeme scheint bei tiefen Temperaturen einem Potenzgesetz zu folgen. Solch eine Eigenschaft könnte von einer Lückenfunktion (d.h. einer  $\mathbf{k}$ -abhängige Lücke  $\Delta_{\mathbf{k}}$ ) herrühren, die auf einigen Punkten (oder Linien) auf der Fermifläche verschwindet. Die sehr niedrigen kritischen Temperaturen der Schweren-Fermion-Supraleiter sind jedoch für das Experiment sehr problematisch. Möglicherweise sind diese Materialien aus diesem Grunde fast in Vergessenheit geraten.

Dies war die Situation, als 1986 Bednorz und Müller am IBM Forschungslabor in Zürich die epochemachende Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung in keramischem  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  unterhalb einer kritischen Temperatur von etwa 35 K gelang. Schon sehr bald nach diesem außergewöhnlichen Ereignis wurde die Hochtemperatursupraleitung auch in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  unterhalb von  $T_c \approx 92 \text{ K}$  und in vielen anderen in ähnlicher Art und Weise auf Schichten aus CuO-Ebenen basierenden Materialien nachgewiesen.

Die Tatsache, daß die kritische Temperatur von vielen Hochtemperatursupraleitern höher als die Siedetemperatur von Stickstoff ist, öffnet den Weg zur technischen Anwendung der Supraleitung, denn flüssiger Stickstoff ist preiswert und leicht handhabbar. Klare Nachteile für eine technische Anwendung sind jedoch die im Vergleich zu Metallen sehr kleine Ladungsträgerdichte, die ausgeprägte Anisotropie der elektronischen Eigenschaften (aufgrund der Schichtstruktur) und die kleine Kohärenzlänge, welche ein kleines kritisches Feld  $H_{c,1}$  mit sich bringt.

Es gibt keine Zweifel, daß die Supraleitfähigkeit der Hochtemperatursupraleiter auf Cooperpaaren mit einem verschwindenden Gesamtkristallimpuls (das gemessene Flußquant ist  $hc/2e$ ) und die sich im Spinsingulettzustand befinden (dies kann aus den Messungen der Knight-Verschiebung gefolgert werden), basiert. Soweit sind die Hochtemperatursupraleiter mit der BCS-Beschreibung konsistent.

Zwei andere Typen von Beobachtungen können jedoch nicht mittels einer isotropen Theorie wie der BCS-Theorie erklärt werden. Dies sind Experimente, die sich direkte Folgerungen aus der räumlichen Symmetrie der Lückenfunktion zunutze machen. Ein gutes Beispiel sind die Messungen des in SQUID-Ringen (welche aus zwei Stücken gegeneinander verdrehter Supraleiter bestehen) eingefangenen magnetischen Flusses. Desweiteren Experimente, in welchen die Zustandsdichte der Quasiteilchenanregungen (oder einer darauf basierenden Größe) gemessen wird. Photoelektronenemission, Infrarotabsorption und Ramanstreuung decken die Existenz von Quasiteilchenanregungen für beliebig kleine Anregungsenergien auf.

Daraus folgt das Verschwinden der Lückenfunktion in gewissen Gebieten auf der Fermifläche. Ergebnisse aus Messungen der spezifischen Wärme deuten ebenfalls in diese Richtung. Sie zeigen eine lineare Abhängigkeit der (elektronischen) spezifischen Wärme von der Temperatur bei niedrigen Temperaturen. Messungen der Eindringtiefe sprechen ebenso für die Behauptung, daß die Lückenfunktion Knoten besitzt.

Dieses Bild der Phänomene der Hochtemperatursupraleitung ist jedoch weit davon entfernt, umfassend zu sein. Hochtemperatursupraleiter besitzen ein ausgesprochen kompliziertes Phasendiagramm. Sie glänzen mit weiteren Schwierigkeiten, zum Beispiel ihrem Normalzustand, der nicht innerhalb eines einfachen Fermiflüssigkeitsmodells beschrieben werden kann.

## Experimentelle Ergebnisse der Ramanstreuung an Hochtemperatursupraleitern

Das typische Experiment zur Ramanstreuung besteht darin, einen monochromen Laserstrahl auf eine in einem Kryostaten bei der Temperatur kondensierenden Heliums gehaltene Probe zu fokussieren. Man beobachtet dann natürlich elastisch gestreutes Licht, das jedoch bei der Ramanstreuung nicht interessiert. Vielmehr wird das *inelastisch* gestreute Licht ausgewertet. Das gestreute Licht wird mit optischen Mitteln gesammelt und in ein Spektrometer geleitet. Das so entstehende Spektrum wird dann mittels einer CCD-Kamera detektiert. Bei den Spektren trägt man die Intensität des inelastisch gestreuten Laserlichtes (die *Ramanintensität*) über der *Ramanverschiebung*, das ist (beim Stokes-Prozeß) die Energie, die bei der inelastischen Streuung auf die Probe übertragen wurde, auf. Die Energieskala von Ramanpektren reicht typischerweise bis knapp in den eV-Bereich, mit einer Auflösung von einigen wenigen Zehntel meV. Das typische Spektrum von Hochtemperatursupraleitern im supraleitenden Zustand zeigt ein breites Kontinuum, auf dem einige Peaks sitzen. Die meisten dieser Peaks sind relativ scharf und werden deshalb diskreten Anregungen, welche im vorliegenden Fall  $\Gamma$ -Punkt-Phononen sind, zugeordnet. Diese Phononen lassen sich vom Ramanspektrum mittels eines wohldefinierten Verfahrens subtrahieren, und der Rest, das *elektronische Kontinuum*, wird üblicherweise als von elektronischen Anregungen verursacht angesehen. Das elektronische Kontinuum ist eine Konsequenz *elektronischer Ramanstreuung*.

Beim Experiment benutzt man Laserlicht, das sich in einem definierten Polarisationszustand befindet. Außerdem wird das inelastisch gestreute Licht durch einen Polarisationsfilter geschickt, bevor es dem Spektrometer zugeleitet wird. Durch die Änderung der Wahl der Polarisationsrichtungen kann man dann mehrere unabhängige Spektren messen. Gewisse Eigenschaften des elektronischen Kontinuums sieht man nur in ganz bestimmten Polarisationskonfigurationen. Dies ist ebenso der Fall für die Phononen. Die Polarisationsabhängigkeit der Spektren definiert dann auch den Raman-Tensor. Der *Raman-Tensor* ist ein Tensor zweiter Stufe, welcher nach Kontraktion mit den Polarisationsvektoren des einfallenden und des gestreuten Lichtes und darauffolgendem Quadrieren proportional zur Ramanintensität wird.

Die Kristallstruktur der untersuchten Hochtemperatursupraleiter besitzt zum großen Teil eine „schwach“ orthorhombisch (Punktgruppe  $D_{2h}$ ) gestörte tetragonale (Punktgruppe  $D_{4h}$ ) Symmetrie. Dies erlaubt, den Raman-Tensor in eine Summe von Tensoren zu zerlegen, von denen jeder nach einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Punktgruppe transformiert. Im Falle tetragonaler Symmetrie sind einige solche die total symmetrische  $A_{1g}$ -Darstellung

sowie die  $B_{1g}$ - und die  $B_{2g}$ -Darstellung.

## Die Theorie der Ramanstreuung

Die Formulierung der Theorie zur elektronischen Ramanstreuung geht von einem System von nichtwechselwirkenden Elektronen (genaugenommen handelt es sich um Bloch-Elektronen) aus, welche an das elektromagnetische Feld gekoppelt werden. Dies liefert zwei Kopplungsterme von denen einer,  $H_{Ap}$ , proportional zum Produkt aus dem Impulsoperator der Elektronen und dem Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes ist. Der Zweite,  $H_{A^2}$ , ist proportional zum Quadrat des Vektorpotentials.

Um die Übergangsrate zur Beschreibung der Ramanstreuung zu ermitteln, müssen Randbedingungen formuliert werden. Ramanstreuung ist inelastische Lichtstreuung. Im Experiment wird zeitlich und räumlich kohärentes Laserlicht benutzt. Dieses fällt auf die zu untersuchende Probe ein und bewirkt dort Anregungen. Sind das elektronische Anregungen, so handelt es sich um Elektron-Loch-Paare mit verschwindendem Kristallimpuls. Die Anregungen erzeugen wieder Licht, welches als elastisch oder inelastisch gestreutes dann im Detektor nachgewiesen wird. Zwischen dem einfallenden und dem gestreuten Licht besteht eine Korrelation, bei Ramanstreuung handelt es sich daher nicht um Lichtabsorption gefolgt von Lichtemission.

In der Praxis werden wir die Ramanstreuung daher als Wahrscheinlichkeit für *einen* Übergang auffassen. Der Anfangszustand  $|i\rangle$  ist gegeben durch das elektromagnetische Feld, in dem eine einzige Mode durch  $n$  Photonen besetzt ist, und dem elektronischen System der Probe, welches sich im Grundzustand befindet. Die elektromagnetische Mode nennen wir L-Mode; sie entspricht dem einfallenden Laserlicht. Alle anderen Moden des elektromagnetischen Feldes sind unbesetzt. Der Streuprozess führt dann zu einem Endzustand  $|f\rangle$ , in welchem die L-Mode nur noch mit  $n - 1$  Photonen besetzt ist und eine weitere Mode, die S-Mode, ein Photon enthält. Diese Mode entspricht der ebenen Welle, die auf den Detektor trifft. Das elektronische System ist im Endzustand angeregt. Wir werden annehmen, daß es sich um eine Elektron-Loch-Anregung handelt.

Der Hamilton-Operator  $H_0$  des ungekoppelten Systems von Elektronen und Photonen alleine induziert natürlich noch keinen Übergang von  $|i\rangle$  nach  $|f\rangle$ , da es sich um Eigenzustände von  $H_0$  handelt. Die Kopplungsterme  $H_{Ap}$  und  $H_{A^2}$  jedoch bewirken Ramanstreuung. Die Tatsache, daß sich Anfangs- und Endzustand nur um jeweils ein Photon in der L-Mode und der S-Mode unterscheiden, bedeutet, daß der Operator  $H_{Ap}$  nur in gerader Ordnung der Störungstheorie zum Raman-Prozess beiträgt. Wir werden Renormierungseffekte der Elektronen aufgrund von Photonen nicht berücksichtigen, und gelangen so zu dem Schluß, daß  $H_{Ap}$  lediglich in zweiter Ordnung der Störungstheorie interessant ist. Eine ähnliche Überlegung führt dann zu der Feststellung, daß der relevante Beitrag des Operators  $H_{Ap}$  zur gesuchten Übergangswahrscheinlichkeit aus der Störungstheorie erster Ordnung herrührt.

Es ist natürlich umständlich, eine Übergangswahrscheinlichkeit durch zwei verschiedene Operatoren, die überdies in unterschiedlicher Ordnung der Störungstheorie ihren Beitrag liefern, zu beschreiben. Aus diesem Grunde faßt man die Operatoren zu einem einzigen Störoperator, dem Raman-Operator  $H_{\text{Raman}}$  zusammen. Dieser wird so gewählt, daß er die relevanten Übergänge in Störungstheorie erster Ordnung beschreibt.

Schreibt man die den L- und S-Moden entsprechenden ebenen Wellen als ein Produkt

aus einem Polarisationsvektor und einer skalaren Welle, so wird klar, daß sich die Freiheit der Wahl der Polarisation der einfallenden sowie der gestreuten Welle in der Theorie darin widerspiegelt, daß der Raman-Operator ein Tensor zweiter Stufe ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit, welche vermöge der goldenen Regel quadratisch im Raman-Operator ist, wird dadurch ein zu einem Tensoren vierter Stufe.

Der Raman-Operator beschreibt die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares zusammen mit der Streuung eines Photons. Er ist deswegen proportional zum Produkt eines Erzeugungs- und eines Vernichtungsoperators für Elektronen zum einen, und für Photonen zum anderen. Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit separieren die elektronischen von den photonischen Anteilen, so daß die interessante Größe letztendlich eine Eigenschaft des elektronischen Systemes ist. Berechnet man die Wahrscheinlichkeit eines in Störungstheorie erster Ordnung durch einen Dichteoperator verursachten Übergangs zwischen zwei Zuständen, so sieht man, daß diese durch die Dichte-Dichte-Fluktuationen gegeben ist. Mittels des Fluktuations-Dissipations-Theoremes kann man diese Größe auf eine Suszeptibilität zurückführen, welche in diesem Falle mit der longitudinalen dielektrischen Funktion in Zusammenhang steht. Ganz ähnlich verhält es sich bei der Ramanstreuung. Die Fluktuationen des Raman-Operators beschreiben die Ramanstreuung. Und das Fluktuations-Dissipations-Theorem schafft eine Beziehung zwischen diesen und dem Imaginärteil einer Suszeptibilität, der *Raman-Suszeptibilität*. Wir werden im folgenden sehen, daß der Raman-Operator unter bestimmten Einschränkungen der inversen effektiven Masse der Ladungsträger – einem Tensor – entspricht. Aus diesem Grunde spricht man im Falle der Fluktuationen des Raman-Operators auch oft von den *Massenfluktuationen* (genauer den Fluktuationen der inversen effektiven Masse).

Die Tatsache, daß ein Teil des Raman-Operators ein Resultat aus der zweiten Ordnung der Störungstheorie ist, verleiht dem Raman-Operator einen Resonanznenner. Ist die Energie des einfallenden Lichtes sehr ähnlich derjenigen der Anregung im elektronischen System, wird die Übergangswahrscheinlichkeit verstärkt. Unter bestimmten Umständen aber kann man die im Resonanznenner auftretende Laserfrequenz gegen die restlichen Terme vernachlässigen. Dadurch nimmt der Ausdruck für den *Ramanvertex* eine Form an, wie sie auch der Tensor der inversen effektiven Masse (als Funktion von  $\mathbf{k}$ ) nach Anwendung des Theorems der effektiven Masse hat. Wir identifizieren also innerhalb obengenannter Annahmen den Ramanvertex mit dem Tensor der inversen effektiven Masse. Die Prüfung der Anwendbarkeit dieser *Näherung der effektiven Masse* ist nicht trivial und muß von Fall zu Fall untersucht werden.

Wir gelangen also zu dem vorläufigen Schluß, daß die Intensität der elektronischen Ramanstreuung proportional zum Imaginärteil der Raman-Suszeptibilität ist. Die Raman-Suszeptibilität ist im einfachen Modell nichtwechselwirkender Elektronen durch die Behandlung des Raman-Operators in Störungstheorie erster Ordnung gegeben.

Natürlich ist das oben benutzte theoretische Modell der nichtwechselwirkenden Elektronen der Komplexität des vorliegenden Problemes nicht angemessen. Insbesondere zwei Effekte, die von der Wechselwirkung zweier Elektronen herrühren, haben wir in Betracht zu ziehen. Dies ist zum ersten die *elektronische Abschirmung*. Entsteht durch eine Anregung ein Loch, so entspricht dies einer positiven Ladung, welche durch die Verschiebung negativer Ladungen abgeschirmt wird. Und zum zweiten den Effekt, der zur Existenz von Cooper-Paaren im supraleitenden Zustand führt (oder, alternativ, die ungewöhnlichen Eigenschaften des Normalzustandes nach sich zieht). Beide Effekte sind Vielteilcheneffekte und

entsprechend kompliziert in der mathematischen Handhabung. Wir werden zur weiteren Entwicklung der Theorie deshalb den Formalismus der Greenschen Funktionen und zur Veranschaulichung Feynman-Diagramme heranziehen. Die Raman-Suszeptibilität wird in diesem Rahmen durch eine Elektron-Loch-Schleife gegeben, deren beide Vertices dem Ramanvertex entsprechen. Die Renormierung von Suszeptibilitäten durch elektronische Abschirmung geschieht wie üblich im Rahmen der Random Phase Approximation (RPA). In diesem Zusammenhang wirkt es sich positiv aus, daß im relevanten Grenzfall  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  die Inverse der Coulomb-Wechselwirkung verschwindet. Man kann dann eine sehr kompakte Formel für die durch elektronische Abschirmung renormierte Raman-Suszeptibilität angeben.

Die Änderungen, die es uns dann erlauben, die Suszeptibilität auch für den Fall der supraleitenden Phase zu berechnen, beschränken sich auf die Elektron-Loch-Schleife selbst. In der BCS-Theorie wird gezeigt, daß eine Elektronenflüssigkeit, die sich in der supraleitenden Phase befindet, durch eine Flüssigkeit aus Quasiteilchen (den sogenannten Bogolonen) beschrieben werden kann. Das Energiespektrum der Bogolonen besitzt eine Lücke direkt über dem Grundzustand. Zur Modifikation der Schleife haben wir die Greensche Funktion der Elektronen durch die der Quasiteilchen zu ersetzen. Aufgrund der Tatsache, daß der Ramanvertex nur vom Kristallimpuls, nicht jedoch von der Frequenz abhängt, kann die Frequenzintegration, die bei der Auswertung einer Quasiteilchen-Schleife auftritt, ohne detaillierte Kenntnis des Vertex durchgeführt werden. Die Integration führt dann auf die *Tsuneto-Funktion*. Diese Funktion hängt von der Frequenz und der Quasiteilchendisersion ab, letztere ist wiederum eine Funktion der Dispersion der Elektronen und der Lückenfunktion.

## Problemstellung

An dieser Stelle angekommen, ist die Theorie nun auszuwerten. Die Arbeiten, die schon vor der unseren vorhanden waren, fallen in zwei Gruppen. Die erste beinhaltet einige Arbeiten von Devereaux *et al.* Deren Rechnungen bauen auf einer einfachen zweidimensionalen Modellbandstruktur mit einem elektronischen Band auf. Die  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit des Ramanvertex wird durch die ersten Terme einer Entwicklung in Fermiflächenharmonische dargestellt. Die zur Berechnung der Suszeptibilitäten notwendige Integration über die Brillouinzone (BZ) wird durch eine Integration über die Fermifläche (FF) angenähert. Es ist klar, daß bei dieser Vorgehensweise spezifische Eigenschaften der Bandstruktur der Hochtemperatursupraleiter (die ja in den Ramanvertex eingehen) unberücksichtigt bleiben müssen. Ein Problem dieser Methode ist nicht nur der fehlende Bezug zu einer realistischen Bandstruktur. Ebenso ist der Fehler, der bei der Näherung der BZ-Integration durch eine FF-Integration entsteht, nur sehr schlecht abschätzbar.

Ein Ergebnis der Arbeiten von Devereaux *et al.* betrifft die Lage der Peaks im Ramanpektrum, welche der supraleitenden Lücke zugeordnet werden (den sog. Paarbrechungspeaks). Messungen zeigten, daß der Peak im  $A_{1g}$ -Spektrum bei einer beträchtlich niedrigeren Ramanverschiebung angesiedelt ist als der Peak im  $B_{1g}$ -Spektrum. Das Verhältnis der Positionen beläuft sich fast auf einen Faktor Zwei. Für tetragonale Systeme sagt die Theorie der elektronischen Ramanstreuung voraus, daß Effekte der elektronischen Abschirmung nur in der total symmetrischen  $A_{1g}$ -Komponente des Spektrums vorhanden sind. Unter bestimmten Umständen wird durch den Effekt der *Überabschirmung* der Peak im  $A_{1g}$ -Spektrum hin

zu niedrigeren Werten der Ramanverschiebung verschoben. Mittels einer einfachen Modellrechnung konnten Devereaux *et al.* ein experimentell ermitteltes Spektrum fitten. Später stellte sich jedoch heraus, daß die dem Fit zugrunde liegende Rechnung mit einem Fehler behaftet war. Dennoch erscheint die elektronische Abschirmung als eine Möglichkeit, die unterschiedliche Lage des Peaks im  $A_{1g}$ - und im  $B_{1g}$ -Spektrum zu erklären.

Ein weiterer Versuch zur Erklärung der Position der Ramanpeaks wurde von Krantz *et al.* unternommen. In deren Arbeit wurde der Ramanvertex aus der elektronischen Bandstruktur (über die Näherung der effektiven Masse) und einem Ansatz für die Lückenfunktion ermittelt. Die elektronische Bandstruktur wurde mittels der Linear-Muffin-Tin-Orbital-Methode (LMTO-Methode) in der Näherung der atomaren Kugeln (ASA) basierend auf der Dichtefunktionaltheorie und der Näherung der lokalen Dichte (LDA) berechnet. Die Rechnungen waren zweidimensional und die Integrationen auf die Fermifläche beschränkt. Es wurden zum Teil auch bandabhängige Lückenfunktionen benutzt, und für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y-123) gezeigt, daß man durch bestimmte unterschiedliche Lückenfunktionen für das Band mit gerader und für jenes mit ungerader Symmetrie erreichen kann, daß die Peaks im  $A_{1g}$ - sowie im  $B_{1g}$ -Spektrum an verschiedene Positionen fallen. In der Arbeit von Krantz *et al.* wurde die elektronische Abschirmung jedoch nicht ganz korrekt berücksichtigt.

## Ergebnisse

Ein Teil der vorliegenden Arbeit war also daraufhin ausgerichtet, einige Probleme, die nach den oben beschriebenen Arbeiten noch geblieben sind, auszuräumen. Dazu wurde das theoretische Modell so angesetzt, daß die offensichtlichen Einschränkungen der beiden Arbeiten umgangen wurden. Wir benutzten also ebenfalls eine mittels der LMTO-Methode gewonnene elektronische Bandstruktur (die untersuchten Systeme waren Y-123 und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (Y-124)), beschränkten uns dabei aber nicht auf zwei Dimensionen, sondern führten die Rechnung in drei Dimensionen durch. Weiterhin wurde die elektronische Abschirmung nach der Theorie korrekt berücksichtigt. Als Lückenfunktion wurde die  $d_{x^2-y^2}$ -Welle  $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cos \varphi_{\mathbf{k}}$  gewählt. Die Integrationen wurden außerdem über die gesamte Brillouinzone ausgedehnt. Weiterhin haben wir auch Fermiflächenintegrationen durchgeführt, um die Anwendbarkeit dieser Näherung durch Vergleich der Ergebnisse mit denjenigen aus der BZ-Integration zu überprüfen. Dabei ist eine Bemerkung angebracht: Die mittels der LMTO-Methode berechnete elektronische Bandstruktur von Y-123 weist eine van Hove-Singularität etwa 25 meV unterhalb der Fermienergie auf. Diese befindet sich am Rande der Brillouinzone, fern von der Fermifläche. Dadurch ist zu erwarten, daß die Singularität keinen Einfluß auf die aus der FF-Integration erlangte Ramanintensität hat. Die mit der van Hove-Singularität verbundene hohe Zustandsdichte etwa 25 meV unterhalb der Fermienergie sollte sich jedoch in der durch eine BZ-Integration berechneten Ramanintensität widerspiegeln. Das tut sie in der Tat.

In der Arbeit wurde Wert darauf gelegt, nicht nur die Form der elektronischen Ramanpektren, sondern auch die *absoluten Werte der Ramanintensität* zu reproduzieren. Solch ein Unterfangen wurde für Hochtemperatursupraleiter nie zuvor durchgeführt. Man muß dazu zum einen große Sorgfalt bei der Messung walten lassen, außerdem ist eine geeignete Eichung der Meßapparatur unumgänglich. Desweiteren ist auch allen Vorfaktoren bei der Berechnung der Ramanintensität korrekt Rechnung zu tragen. Als Ergebnis erhielten wir bis auf einen Faktor Zwei eine zufriedenstellende Übereinstimmung der theoretisch bestimmten

mit den experimentell ermittelten Ramanintensitäten. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, daß die elektronische Ramanstreuung an Hochtemperatursupraleitern tatsächlich von Massenfluktuationen verursacht wird (das bedeutet auch, daß für eine konstante Masse keine Streuung stattfindet).

Ein weiteres überraschendes Ergebnis der Rechnungen betrifft die Position des von der Paarbrechnung herrührenden Peaks im  $A_{1g}$ - sowie im  $B_{1g}$ -Spektrum. Er befindet sich fast genau an *derselben Position*. Dies steht im krassen Widerspruch zu den experimentell ermittelten Daten und ebenso zu Ergebnissen aus den Arbeiten von Devereaux *et al.* Der Befund hat zur Aufdeckung des Fehlers in einer Modellrechnung letzterer Autoren geführt. In unserer Arbeit haben wir die Möglichkeit erwähnt, daß nur der Peak im elektronischen  $A_{1g}$ -Spektrum von der Paarbrechnung herrührt, und der Peak im  $B_{1g}$ -Spektrum eventuell einen magnetischen Ursprung hat.

## Das Niederenergiespektrum

Ein Thema, das auch schon von Devereaux *et al.* aufgegriffen wurde, ist das Verhalten der Ramanintensität bei niedrigen Energien (oder Ramanverschiebungen). Als niedrige Energien sehen wir dabei solche an, die kleiner als etwa die Amplitude  $\Delta_0$  der supraleitenden Energielücke sind. Wir betrachten zunächst streng tetragonale Systeme, welche eine Energielücke von der Form einer  $d_{x^2-y^2}$ -Welle haben. Man kann nun zeigen, daß im Falle des  $A_{1g}$ -Spektrums (und allen anderen Spektren außer dem  $B_{1g}$ -Spektrum) die Ramanintensität für  $T = 0$  linear in der Ramanverschiebung ist. Das  $B_{1g}$ -Spektrum hat eine andere Eigenschaft. Die Energielücke besitzt  $B_{1g}$ -Symmetrie. Sie hat Knoten entlang der Diagonalen  $\Gamma$ -M der Brillouinzone. Dies ist ebenso der Fall bei der  $B_{1g}$ -Komponente des Ramanvertex. Dadurch entstehen zwei weitere Potenzen der Ramanverschiebung, so daß die Ramanintensität dann proportional zur dritten Potenz der Energie ist. Dies kann man experimentell in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi-2212) beobachten, nicht jedoch in Y-123. Für dieses Verhalten konnten wir eine Erklärung, die auf der Orthorhombizität der Hochtemperatursupraleiter basiert, geben. Beide Materialien, Bi-2212 und Y-123 besitzen eine leicht orthorhombisch verzerrte tetragonale Kristallstruktur. Solch eine orthorhombische Verzerrung kann nun auf zwei Arten geschehen. Die erste ist in Bi-2212 realisiert und erhält die Spiegelebenen welche die Lage der Knoten sowohl in der Lückenfunktion als auch in der  $B_{1g}$ -Komponente des Ramanvertex definiert. Dadurch hat man in Bi-2212, ebenso wie in perfekt tetragonalen Systemen, ein kubisches Verhalten des  $B_{1g}$ -Spektrums bei niedrigen Energien. Die zweite Art wird durch Y-123 repräsentiert. Hier zerstört die orthorhombische Verzerrung besagte Spiegelebenen, und die Knoten der Lückenfunktion und diejenigen der  $B_{1g}$ -Komponente des Ramanvertex fallen nicht mehr zusammen. Dadurch erhält das Niederenergiespektrum einen starken linearen Anteil zusätzlich zum kubischen Anteil. In einer separaten Arbeit haben wir ein Verfahren angegeben, wie man die relative Verschiebung der Knoten in der Lückenfunktion und in der  $B_{1g}$ -Komponente des Ramanvertex bestimmen kann. Setzt man voraus, daß in einem orthorhombisch gestörten System die Lückenfunktion die Form  $d + \alpha s$  einer Überlagerung einer  $d$ -Welle mit einer  $s$ -Welle annimmt, kommt die Bestimmung der relativen Verschiebung der Knoten einer Ermittlung des Parameters  $\alpha$  gleich. Zur Durchführung des Verfahrens benötigt man das experimentell ermittelte Verhältnis der Stärke des linearen Anteils zum kubischen Anteil im Niederenergiespektrum. Weiterhin muß die elektronische Bandstruk-

tur (etwa aus einer LMTO-Rechnung) bekannt sein. Wir merken in diesem Zusammenhang an, daß die Physik des Niederenergiespektrums sehr delikate ist. Dies liegt auf der Seite des Experiments daran, daß man energetisch schon sehr nahe am elastisch gestreuten Laserlicht ist und somit eine Trennung des um typischerweise sechs bis acht Größenordnungen intensiveren Laserlichts vom inelastisch gestreuten Licht schwierig ist. Auf der theoretischen Seite wird die klare Aussage der Linearität beziehungsweise Kubizität des Niederenergiespektrums durch die fehlende Betrachtung des Effektes von Verunreinigungen relativiert. Diese können – ebenso wie die orthorhombische Verzerrung – einen linearen Anteil zum kubischen Anteil des  $B_{1g}$ -Spektrums liefern.

## Vertexnormierung

Ein weiterer Versuch, die Lage der Paarbrechungspeaks in den elektronischen Ramanspektren zu erklären, wurde von Manske *et al.* unternommen. In ihrer Arbeit zeigten sie, daß eine in der Standardtheorie der elektronischen Ramanstreuung (scheinbar) vernachlässigte Korrektur des Ramanvertex (durch eine Anziehung zwischen den Quasiteilchen) relevant für die Vorhersage der Lage des Paarbrechungspeaks im  $B_{1g}$ -Spektrum ist. Die Autoren präsentierten außer einer „erweiterten“ Theorie auch noch eine Modellrechnung, welche ein experimentell ermitteltes Ramanspektrum sehr gut fitte. In der Modellrechnung wurde jedoch die  $A_{1g}$ -Komponente des Ramanvertex mit der „ $A_{1g} + B_{2g}$ “-Komponente verwechselt. Dies führt zu einem  $A_{1g}$ -Spektrum, das um mehr als eine Größenordnung von dem durch ihre „erweiterte“ Theorie vorausgesagten abweicht. Dadurch ist die Modellrechnung natürlich wertlos. Die Vertexnormierung in der Theorie wurde jedoch auch schon von Devereaux *et al.* viel früher behandelt. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß besagte Vertexnormierung zu einigen zusätzlichen Exciton-ähnlichen Polen etwas unterhalb von  $2\Delta_0$  in der Tsuneto-Funktion führen. Diese Pole haben jedoch sehr geringes Spektralgewicht und sind dadurch für die Belange der Ramanstreuung irrelevant. Diese Punkte haben wir in einem Kommentar in der Physical Review B aufgezeigt.

## Ramanstreuung an Phononen

Der zweite Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit betrifft die Ramanstreuung an Phononen. Phononen koppeln indirekt über eine Elektron-Loch-Anregung an das Laserlicht. Einfallendes Licht erzeugt ein Elektron-Loch-Paar. Dann streut das Elektron (oder das Loch) und erzeugt dabei ein Phonon. Das gestreute Elektron rekombiniert dann mit dem Loch und das gestreute Photon wird erzeugt. Es ist klar, daß an diesem Prozeß nur  $\Gamma$ -Punkt-Phononen beteiligt sein können. Insofern können die beteiligten Phononen also als diskrete Anregungen aufgefaßt werden. Die Elektron-Phonon-Kopplung zieht die Möglichkeit der Wechselwirkung von elektronischen Anregungen mit dem Phonon nach sich. Dies ist unabdingbar dafür, daß Ramanstreuung an Phononen überhaupt möglich ist. Es bewirkt aber auch die Interferenz der diskreten phononischen Anregung mit dem kontinuierlichen Elektron-Loch-Anregungsspektrum. Solch eine Interferenz wurde schon von Fano und von Anderson (in jeweils unterschiedlichem Kontext) untersucht; wir werden die durch Übertragung derer Methoden auf die Ramanstreuung an Phononen gewonnene Formel für die Ramanintensität *Fano-Formel* nennen. Eine wichtige Folgerung der Elektron-Phonon-Interferenz ist die Re-

normierung der Frequenz sowie der Lebensdauer der Phononen durch die Kopplung an das Elektron-Loch-Kontinuum. Beim Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand eines Hochtemperatursupraleiters ändert sich das Elektron-Loch-Anregungsspektrum im Energiebereich unterhalb von etwa  $3\Delta_0$  drastisch. Diese Änderung zieht dann eine solche der Renormierung der Phononen nach sich. In den Ramanspektren wirkt sich das dadurch aus, daß sich die Phononpeaks zum einen verschieben, und daß sie zum anderen ihre Breite ändern.

Das experimentell untersuchte Material war  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$  (Hg-1234). Wir entdeckten an zwei Phononen sehr starke Änderungen der Renormierung (stärker als alle zuvor an Hochtemperatursupraleitern gemessenen). Dieser überraschende Befund rief natürlich nach einer theoretischen Modellierung. Ein theoretisches Modell muß auf den berechneten Suszeptibilitäten der Elektron-Loch-Anregungen zum einem für den normalleitenden und zum anderen für den supraleitenden Zustand basieren. Dies wird dadurch verkompliziert, daß man sehr wenig über den normalleitenden Zustand weiß. Um dieses Problem zu umgehen, haben wir angenommen, daß der Einfluß der Elektron-Loch-Anregungen im Normalzustand des Supraleiters auf die betrachteten Phononen klein ist. Die auf dieser Annahme aufbauende Analyse der experimentell ermittelten Ramanspektren führt dann zu einer Abschätzung der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Diese Kopplung kann durch die Spektralfunktion  $\alpha^2 F(\omega)$  aus Eliashbergs Theorie charakterisiert werden. Aus diesem Grunde haben wir den Wert von McMillans daraus abgeleitetem Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter  $\lambda$ , welcher nicht nur die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sondern im Rahmen von Eliashbergs Theorie auch die kritische Temperatur  $T_c$  bestimmt, ermittelt. Zusammen mit Parametern, die aus den experimentell ermittelten Spektren entnommen wurden, führte unsere Theorie auf eine Abschätzung von  $\lambda \approx 0.08$  für den jeweiligen Beitrag der beiden betrachteten Phononen. Wenn alle Phononen die gleiche Kopplungsstärke aufwiesen (was nicht der Fall ist), würde das bedeuten, daß der gesamte  $\lambda$ -Parameter den Wert 2 erreicht.