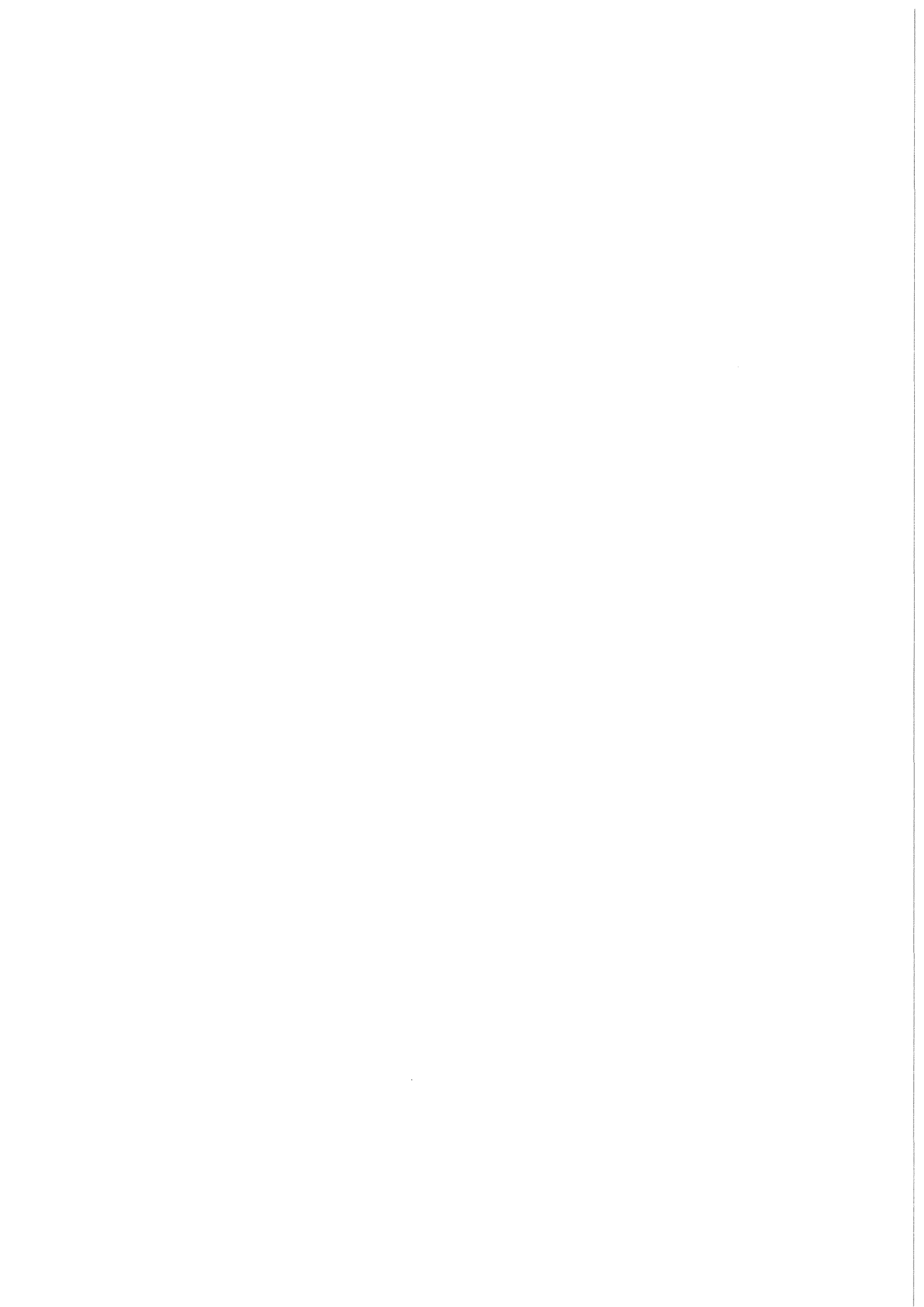


KfK 3970
September 1985

Elektronen-Energieverlust- Spektroskopie an A15-Supraleitern

Th. Müller-Heinzerling
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 3970

Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
an A15-Supraleitern*

Th. Müller-Heinzerling

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Hochtemperatur-A15-Supraleiter wurden mit Hilfe der Methode der Transmissions-Elektronen-Energieverlustspektroskopie untersucht.

Aus Messungen im Valenzbereich (0-40 eV) mit anschließender Kramers-Kronig-Analyse wurden die optischen Konstanten über einen großen Energiebereich ermittelt. Der Vergleich der optischen Übergangswahrscheinlichkeit mit der aus Bandstrukturrechnungen erhaltenen kombinierten Zustandsdichte ergab gute Übereinstimmung bezüglich der Strukturen; Diskrepanzen bezüglich der Intensitäten konnten durch den in den Rechnungen vernachlässigten Einfluß von Matrixelementen erklärt werden.

Aus Messungen bei höheren Energieverlusten wurde Information über die unbesetzte Zustandsdichte in den untersuchten Verbindungen gewonnen. Dazu wurde die Feinstruktur des Wirkungsquerschnitts oberhalb verschiedener Absorptionskanten mit der Dichte der unbesetzten Zustände verglichen. Es ergab sich sehr gute Übereinstimmung. Insbesondere konnte so der unbesetzte Teil des Gebiets sehr hoher Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie, das entscheidend ist für die vielen anomalen Eigenschaften dieser Verbindungen, zum erstenmal direkt spektroskopisch nachgewiesen werden.

ELECTRON ENERGY-LOSS SPECTROSCOPY ON A15-SUPERCONDUCTORS

ABSTRACT

Various high- T_c A15-superconductors have been investigated by transmission electron energy-loss spectroscopy.

From valence spectra (0-40 eV energy loss), the optical constants over a wide energy range have been derived by means of a Kramers-Kronig-analysis. The optical transition probabilities compare well with the joint densities of states obtained from bandstructure calculations; differences in the peak heights could be explained by the influence of matrix elements that had been neglected in the calculations.

From measurements at higher energy losses, direct information about the density of unoccupied states in these substances has been obtained. Comparing the fine structure of the energy-loss cross section above several core level absorption edges with the density of unoccupied states, very good agreement was found. In particular, the existence of a region of very high density of states near the Fermi energy responsible for the many anomalies in these compounds has been demonstrated by direct spectroscopic means for the first time.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG	1
2. DIE METHODE DER TRANSMISSIONS-ELEKTRONEN- ENERGIEVERLUST-SPEKTROSKOPIE	
a. Prinzipielles	3
b. Bestimmung von $\epsilon(q,\omega)$ aus Valenz-Spektren	7
c. Übergangswahrscheinlichkeit und kombi- nierte Zustandsdichte	10
d. Absorptionskanten	13
3. DIE A15-VERBINDUNGEN	
a. Die Bedeutung der A15-Verbindungen	15
b. Struktur und elektronische Eigenschaften	15
c. Stöchiometrieabhängigkeit	18
d. Berechnungen der Bandstruktur und Zustandsdichte	19
4. EXPERIMENTELLES	
a. Probenpräparation	20
b. Charakterisierung der Proben	24
c. Herstellung der ELS-Proben	29
d. ELS-Spektrometer und -Messungen	31
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
a. Bragg-Spektren	35
b. Valenzmessungen	36
c. Absorptionskanten	51
α) Nb-3p-Kanten	51
β) Nb-3d-Kanten	54
γ) Stöchiometrieabhängigkeit der Nb-3d-Kanten ..	56
δ) Sn-4d-Kanten ; Temperaturabhängigkeit	60
6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	63
LITERATURVERZEICHNIS	65

1. EINLEITUNG

Die A15-Verbindungen sind eine interessante Gruppe von Verbindungen, von denen etliche eine Vielzahl anomaler Eigenschaften aufweisen. Besondere Beachtung haben die in dieser Verbindungsklasse beobachteten hohen Übergangstemperaturen T_c für Supraleitung gefunden. Seit 1954 war der "Weltrekordhalter" für T_c stets eine A15-Verbindung: 1954 V_3Si (17 K), 1954 Nb_3Sn (18 K), 1967 $Nb_3Al_{0.8}Ge_{0.2}$ (20 K), 1969 Nb_3Ga (20 K), 1973 Nb_3Ge (23 K).

Aufgrund dieser technisch bedeutsamen Fakten, aber auch aus grundlegendem wissenschaftlichem Interesse an ihren anderen, ungewöhnlichen Eigenschaften, sind diese und ähnliche A15-Verbindungen bis heute Gegenstand intensiver Untersuchungen. Ein Überblick über den Wissensstand bis 1980 sowie eine umfangreiche Bibliographie enthält z.B. der Übersichtsartikel von J. Müller¹.

Der Schlüssel zum Verständnis der A15-Verbindungen liegt in ihrer elektronischen Struktur. Verschiedene Bandstrukturrechnungen²⁻¹⁰ stimmen darin überein, daß ein scharfes Maximum in der elektronischen Zustandsdichte (DOS) existiert, das für die Verbindungen mit anomalen Eigenschaften sehr nahe an der Fermienergie E_F zu liegen kommt. Die mit diesem Maximum verbundene hohe Zustandsdichte bei E_F ist ein wesentlicher Faktor für die hohen T_c 's.

Eine direkte experimentelle Verifikation dieses Maximums ist wegen seiner extremen Schärfe (≈ 50 meV) schwierig. Eine Reihe von Untersuchungen mit Hilfe von Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie¹¹⁻¹⁹ brachten Erkenntnisse über den besetzten Teil der DOS; die erzielten Auflösungen waren jedoch zu niedrig, um den Peak zu verifizieren.

Transmissions-Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (ELS) bietet verschiedene Zugänge zur Untersuchung der

elektronischen Struktur von Festkörpern: aus Messungen niedriger Energieverluste (≤ 40 eV) lassen sich optische Konstanten und Informationen über die kombinierte Zustandsdichte gewinnen; mit Messungen bei höheren Energieverlusten kann man aus der Feinstruktur oberhalb von Absorptionskanten Rückschlüsse auf partielle Zustandsdichten der unbesetzten Zustände oberhalb von E_F ziehen.

Ziel dieser Arbeit sollte sein, detaillierte Information über die elektronischen Eigenschaften einiger A15-Supraleiter zu erhalten. Besonderes Augenmerk wurde dabei dem Maximum bei E_F gewidmet. In Kap. 2 werden die theoretischen Grundlagen der Methode der Transmissions-Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie dargestellt. In Kap. 3 werden die Theorie der Bandstruktur der A15-Verbindungen und die vorhandenen experimentellen Befunde zusammengefaßt sowie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen erläutert. Kap. 4 beschreibt die Details der Probenherstellung und -charakterisierung sowie das ELS-Spektrometer und die Durchführung der Messungen. In Kap. 5 werden die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt und diskutiert. Kap. 6 faßt die Ergebnisse und ihre Bedeutung nochmals zusammen und enthält Vorschläge für weiteres Vorgehen.

2. DIE METHODE DER TRANSMISSIONS-ELEKTRONEN-ENERGIEVERLUST-SPEKTROSKOPIE

a. Prinzipielles

In dieser Arbeit werden Ergebnisse berichtet, die mit Hilfe von Transmissions-Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (ELS) gewonnen wurden. Diese Methode ist zu unterscheiden von der Reflexions-ELS, bei der niederenergetische (typisch einige hundert eV) Elektronen über Mehrfachprozesse von Oberflächen zurückgestreut werden und die daher extrem oberflächenempfindlich ist. Transmissions-ELS dagegen mißt bei geeigneter Wahl der Versuchsparameter Volumen-Eigenschaften, wie im weiteren dargelegt wird. Während Reflexions-ELS an dicken Proben des Materials durchgeführt werden kann, benötigt man für Transmissions-ELS dünne Filme des Probenmaterials. Um die quantitative Auswertung nicht durch Doppelstreuungsbeiträge zu erschweren, sollte die Probendicke in der Gegend der mittleren freien Weglänge der hochenergetischen (typ. 50-300 keV) Elektronen im Probenmaterial liegen, d.h. in der Gegend von 600 bis 1000 Å²⁰.

Bei Transmissions-ELS erleidet ein schnelles Elektron beim Durchtritt durch eine dünne Probe einen Energieverlust E und erfährt einen Impulsübertrag $h \mathbf{q}$, dessen zur Strahlrichtung senkrechte Komponente unabhängig vom Energieverlust variieren kann. Vor dem Energieverlust seien Energie und Impuls des Elektrons E_0 bzw. $h \vec{k}_0$, danach E_1 bzw. $h \vec{k}_1$ (vgl. Abb. 1). Aufgrund von Energie- und Impulserhaltung gelten folgende Beziehungen:

$$E = \hbar^2/2m (k_0^2 - k_1^2) \quad (2.1)$$

und

$$\hbar \vec{q} = \hbar \vec{k}_0 - \hbar \vec{k}_1 \quad (2.2)$$

Durch Einsetzen von (2.2) in (2.1) folgt:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} [2\vec{k}_0 \cdot \vec{q} - q^2] \quad (2.3)$$

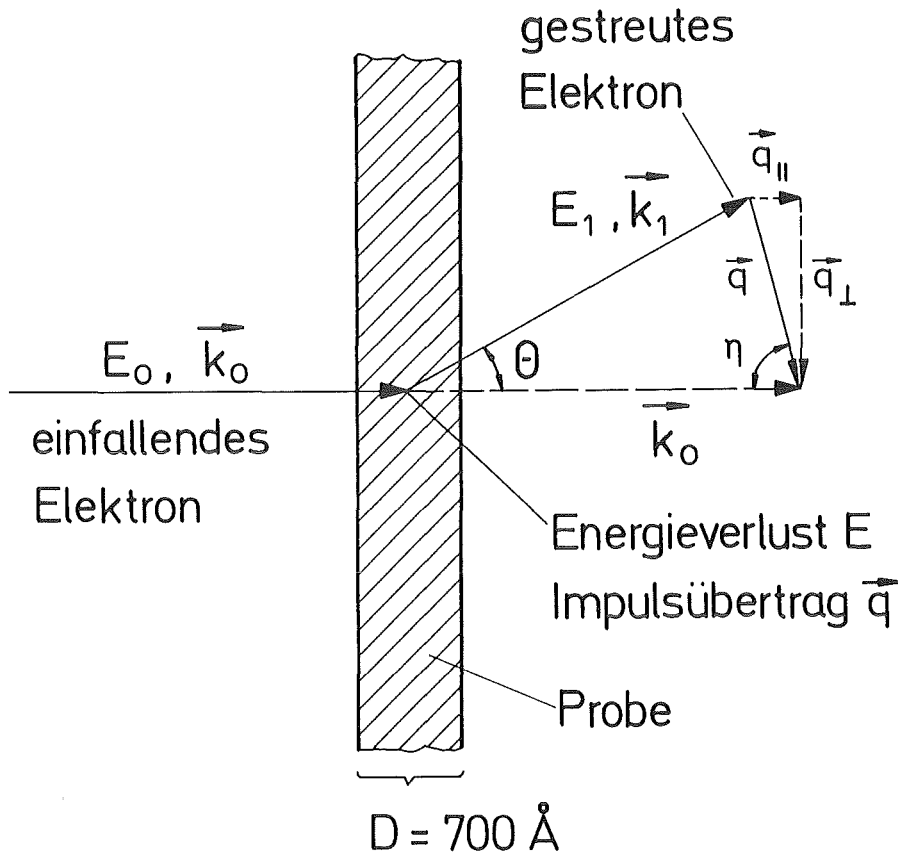


Abb. 1 Elementarer Energieverlustprozeß bei ELS

Für ein Elektron mit der typischen Einfallsenergie $E_0 = 170 \text{ kV}$ beträgt $k_0 = 228 \text{ \AA}^{-1}$, typische Impulsüberträge liegen im Experiment jedoch in der Größenordnung von $\leq 1 \text{ \AA}^{-1}$. Somit ist $q \ll k_0$ und (2.3) vereinfacht sich in guter Näherung zu

$$E = \frac{\hbar^2}{m} \vec{k}_0 \cdot \vec{q} = \frac{\hbar^2}{m} k_0 q \cos \eta \quad , \quad (2.4)$$

wobei η der Winkel zwischen \vec{k}_0 und \vec{q} ist. Teilt man den übertragenen Impuls in einen longitudinalen, d.h. zu Einfallsrichtung der Elektronen parallelen Anteil, $q_{||}$, und einen transversalen, dazu senkrechten, q_{\perp} , auf, so gilt:

$$q_{||} = q \cos \eta \quad (2.5)$$

und wegen (2.4)

$$q_{\parallel} = k_0 \frac{E}{2E_0} \quad (2.6)$$

Weiter ist

$$q_{\perp} = k_1 \sin\theta \quad (2.7)$$

wobei θ der Streuwinkel ist. Wegen $q \ll k_0$ ist $k_1 \cong k_0$ und $\sin\theta \cong \theta$, d.h.

$$q_{\perp} = k_0 \theta \quad (2.8)$$

Mit der Definition

$$\theta_E := \frac{E}{2E_0} \quad (2.9)$$

lassen sich dann (2.6) und (2.8) zusammenfassen gemäß

$$q^2 = q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2 = k_0^2 (\theta_E^2 + \theta^2) \quad (2.10)$$

Man erkennt aus dieser Betrachtung, daß q_{\parallel} allein durch den Energieverlust, q_{\perp} allein durch den Streuwinkel gegeben ist.

Als Beispiel ergibt sich für einen typischen Energieverlust von 20 eV eines 170 keV-Elektrons $k_0 \cong k_1 = 228 \text{ \AA}^{-1}$, $q_{\parallel} = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$, $\theta_E = 0,06 \text{ mrad}$. Da typische Winkelauflösungen im Experiment größer als 0,1 mrad sind, gilt fast immer $\theta > \theta_E$, d.h.

$q \cong q_{\perp}$ und $\eta \cong 90^\circ$. Eine Ausnahme von dieser Regel stellen lediglich Messungen dar, bei denen hohe Energieverluste mit guter Winkelauflösung gemessen werden.

Die Wahrscheinlichkeit $P(q, \omega)$ für das Auftreten eines elementaren Energieverlustprozesses beim Durchqueren einer Probe der Dicke D kann im Rahmen der dielektrischen Theorie behandelt werden ^{21,22}.

Sie ergibt sich zu

$$P(q, \omega) \sim \frac{D}{q^2} \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \right) \quad (2.11)$$

Hierbei ist $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ die komplexe dielektrische Funktion des Probenmaterials: $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$. In Abhängigkeit vom Verhältnis der Probendicke D zur mittleren freien Weglänge λ der Elektronen in der Probe werden auch Mehrfachprozesse mit Wahrscheinlichkeiten gemäß der Poisson-Verteilung auftreten. Diese sind unerwünscht, da sie die Auswertung der Spektren komplizieren. Deswegen und um eine maximale Zählrate der gestreuten Elektronen zu erhalten, wählt man die Probendicke etwa gleich λ , d.h. für 170 keV-Elektronen ca. $700-1000 \text{ \AA}^{20}$.

Ein Energieverlustprozeß kann auch beim Durchtritt durch eine Grenzfläche der Probe zum Vakuum auftreten²³⁻²⁴. Die Wahrscheinlichkeit hierfür, $P_{\text{ober}}(q, \omega)$, ist für $q \gg \frac{\omega_{p1}}{c}$ gegeben durch (zur Definition von ω_{p1} vgl. (2.13))

$$P_{\text{ober}}(\vec{q}, \omega) \sim \frac{q_x}{q^4} \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, \omega) + 1} \right) \quad (2.12)$$

In gemessenen Spektren lassen sich Volumen- und Oberflächen-Beiträge entweder durch Messungen an verschiedenen dicken Proben oder - einfacher - durch ihre verschiedene q -Abhängigkeit unterscheiden. Die Erfahrung zeigt, daß mit einem Impulsübertrag von $\geq 0.1 \text{ \AA}$ gemessene Spektren bei einer Probendicke von typisch etwa 700 \AA bereits nur noch vernachlässigbare Beiträge von Grenzflächenverlusten enthalten.⁺⁾ Daher läßt sich aus solchermaßen gemessenen Spektren die Verlustfunktion $\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \right)$ und schließlich auch die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ bestimmen. Die dazu verwendete Prozedur wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

⁺⁾ Für Messungen bei Energieverlusten von mehr als ca. 50 eV kann auf einen Impulsübertrag zu diesem Zweck sogar ganz verzichtet werden, da hier immer $\epsilon_1 \approx 1$ und $\epsilon_2 \ll 1$ gilt und somit ist $\operatorname{Im}(-1/(\epsilon+1))$ proportional zu $\operatorname{Im}(-1/\epsilon)$.

b. Bestimmung von $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ aus Valenz-Spektren

Alle ELS-Spektren zeigen bei einem Energieverlust von 0 eV einen sehr hohen und scharfen Peak, die sogenannte "elastische Linie", die von ungestreuten bzw. quasielastisch gestreuten Elektronen herrührt. Ihre Breite gibt die Energieauflösung des Spektrometers an. In einem ersten Schritt wird diese elastische Linie aus dem Spektrum entfernt, indem das Spektrum für die niedrigsten ein bis zwei eV linear nach Null bei $E = 0$ eV extrapoliert wird (für ein Metall ist $\text{Im} \frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, 0)} = 0$). Obwohl die Energieauflösung des Spektrometers bei diesen Messungen ca. 0.2 eV beträgt, ist die Korrektur über einen 5- bis 10-mal größeren Bereich erforderlich. Dies liegt zum einen an der sehr hohen Zählrate in der elastischen Linie im Verhältnis zur Zählrate bei ein bis zwei Elektronenvolt Energieverlust, zum anderen zeigt sich, daß auf der Energieverlustseite der elastischen Linie Intensität vorhanden ist, die zu einer Asymmetrie der Linie führt. Diese zusätzliche Intensität beruht auf nicht aufgelösten Beiträgen von Phononen; auch die Existenz akustischer Plasmonen in A15-Verbindungen wurde in der Literatur vermutet²⁵, aber bisher nicht bewiesen. Aufgrund dieser unbekanntenen Beiträge ist ein numerischer Fit und Abzug der elastischen Linie nicht befriedigend durchführbar.

In einem zweiten Schritt wird dann der Einfluß der endlichen Winkelauflösung des Spektrometers korrigiert (vgl. dazu Ref. 21). Zwischen dem gemessenen Spektrum $I(q_{\perp}, \omega)$, der Winkelauflösung $W(q_{\perp})$, der einfallenden Intensität I_0 und der Verlustfunktion

$$P(\vec{q}, \omega) = C \cdot \frac{1}{q^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \right) \quad (\text{vgl. 2.11})$$

besteht folgende Beziehung

$$I(q_{\perp}, \omega) = I_0 \int P[\vec{q}_{\parallel}(\omega) + \hat{e}(q_{\perp} - q'), \omega] W(q') dq' \quad (2.13)$$

wobei \hat{e} ein Einheitsvektor in Richtung von \vec{q}_{\perp} ist. Da sich $\epsilon(q, \omega)$ als Funktion von q in Intervallen, die durch die Breite der Winkelauflösung $W(q_{\perp})$ bestimmt sind, kaum ändert,

läßt sich (2.13) vereinfachen zu:

$$I(q_{\perp}, \omega) = I_0 \cdot C \cdot \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right) \cdot \int \frac{W(q')}{q_{\parallel}^2(\omega) + (q_{\perp} - q')^2} dq' \quad (2.14)$$

Das Integral hängt bei gegebener Winkelauflösung von Impuls- und Energieübertrag ab und wird in Anlehnung an Ref. 21 mit $F(\omega, q_{\perp})$ bezeichnet. Löst man (2.14) nach dem gesuchten $\operatorname{Im} \frac{-1}{\varepsilon}$ auf, so ergibt sich

$$\operatorname{Im} \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} = \frac{1}{C \cdot I_0} I(q_{\perp}, \omega) \frac{1}{F(\omega, q_{\perp})} \quad (2.15)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\frac{1}{C \cdot I_0}$ wird später bestimmt. Die Funktion $F(\omega, q_{\perp})$ läßt sich aus der experimentell ermittelten Winkelauflösung durch numerische Integration leicht ausrechnen, so daß auf diese Weise der Einfluß der endlichen Winkelauflösung auf das gemessene Energieverlustspektrum korrigiert werden kann.

In einem dritten Schritt wird der Einfluß von Doppelstreu- prozessen auf das Spektrum eliminiert (Drei- und Mehrfachverluste werden vernachlässigt). Durch ein ebenfalls in Ref. 21 beschriebenes sukzessives Verfahren können durch Selbstentfaltung des Spektrums Doppelstreuanteile bestimmt und abgezogen werden.

Insgesamt erhält man in diesen drei Schritten ein Spektrum, das proportional zur Verlustfunktion $\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right)$ ist. Ein sehr allgemeiner Satz, bei dem nur Kausalität vorausgesetzt wird, besagt nun, daß bestimmte Integralbeziehungen zwischen Real- und Imaginärteil von $\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)}$ bestehen²⁶. Diese Beziehungen sind als die sogenannten Kramers-Kronig-Relationen bekannt. Es gilt z.B.

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(q, \omega')} \frac{\omega'}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.16)$$

P bedeutet dabei den Cauchy'schen Hauptwert.

Um diesen Satz anwenden zu können, muß die Verlustfunktion für alle ω bekannt sein. Man setzt dazu oberhalb des gemessenen Bereichs (typisch 1-40 eV) die gemessene Verlustfunktion proportional zu ω^{-3} fort. Dies gilt streng für ein freies Elektronengas weit oberhalb der Plasmaenergie und bildet für realistische Probleme eine gute Näherung. Die Extrapolation für $\omega \rightarrow 0$ wurde schon oben besprochen.

Für Metalle gilt für $\omega \rightarrow 0$: $\epsilon_2 \rightarrow \infty$ und daraus folgt

$$\operatorname{Re} - \frac{1}{\epsilon} \rightarrow 0 \quad . \quad (2.17)$$

Hieraus läßt sich nun auch der noch fehlende Proportionalitätsfaktor in (2.15) bestimmen: Man wertet (2.16) für $\omega = 0$ aus und erhält aus der Forderung (2.17):

$$0 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(q, \omega')} \frac{1}{\omega'} d\omega' \quad (2.18)$$

Nun wählt man die Normierung des Spektrums so, daß (2.18) erfüllt ist. Dann liefert aber (2.16) $\operatorname{Re} - \frac{1}{\epsilon(q, \omega)}$ für alle ω , und somit lassen sich auch alle optischen Konstanten des Materials als Funktion der Energie berechnen:

$$\epsilon_1 = \frac{\operatorname{Re} \frac{1}{\epsilon}}{\left(\operatorname{Re} - \frac{1}{\epsilon}\right)^2 + \left(\operatorname{Im} - \frac{1}{\epsilon}\right)^2} \quad \text{Realteil der dielektrischen Funktion} \quad (2.19)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon}\right)}{\left(\operatorname{Re} - \frac{1}{\epsilon}\right)^2 + \left(\operatorname{Im} - \frac{1}{\epsilon}\right)^2} \quad \text{Imaginärteil der dielektrischen Funktion} \quad (2.20)$$

$$N = \sqrt{\epsilon} = n + i \kappa \quad \text{komplexer Brechungsindex} \quad (2.21)$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right)} \quad \text{Realteil des Brechungsindex} \quad (2.22)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1 \right)} \quad \text{Imaginärteil des Brechungsindex} \quad (2.23)$$

$$\mu = \frac{2\omega}{c} \kappa \quad \text{Absorptionskoeffizient} \quad (2.24)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad \text{Reflektivität} \quad (2.25)$$

Ein Quant elektromagnetischer Strahlung hat bei einer Energie von z.B. 15 eV einen Impuls von $0,0012 \text{ \AA}^{-1}$. Bei optischen Absorptionsexperimenten ist daher die Relation zwischen Energie und Impulsübertrag fest vorgegeben, und zwar so, daß immer $q \ll q_{\text{BZ}}$, dem Brillouinzone Durchmesser, ist. Mit der Wahl $q \ll q_{\text{BZ}}$ ("optische Näherung") lassen sich auch aus ELS-Messungen optische Konstanten im Energiebereich von etwa 1 eV bis 40 eV gewinnen, die nicht mit den typischen Problemen optischer Messungen (kritischer Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit, schmale Energie-Bereiche, weitgehende Extrapolationen) behaftet sind. Darüberhinaus läßt sich aber aus ELS-Messungen für beliebige q Information erhalten, die optischen Messungen prinzipiell nicht zugänglich ist. So läßt sich z.B. aus der q -Dispersion von Übergängen die räumliche Ausdehnung der beteiligten Wellenfunktionen abschätzen: lokalisierte Zustände mit flachen Energiebändern zeigen keine Dispersion, delokalisierte zeigen sie. Eine weitere Möglichkeit, Information über die Bandstruktur einer Substanz aus ELS-Valenzspektren zu entnehmen, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

c. Übergangswahrscheinlichkeit und kombinierte Zustandsdichte

Eine quantenmechanische Berechnung von $\varepsilon(q, \omega)$ mit Hilfe von zeitabhängiger Störungsrechnung 1. Ordnung²⁷ liefert

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 + \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{n, n'} \sum_k \frac{f_{n, k, n', k+q}}{\omega_{n, k, n', k+q}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.26)$$

wobei $f_{n, k, n', k+q}$ die generalisierte Oszillatorstärke eines Übergangs aus einem Zustand im Band n mit Wellenzahlvektor k in ein Band n' mit Wellenzahlvektor $k+q$ ist und $\omega_{n, k, n', k+q}$ die zugehörige Energiedifferenz. Die Summation geht dabei über alle besetzten Bänder n , alle unbesetzten Bänder n' und alle k -Werte innerhalb der 1. Brillouin-Zone. e ist die Ladung, m die Masse des Elektrons. Zerlegung von (2.26) in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\varepsilon_1(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{n, n'} \sum_k \frac{f_{n, k, n', k+q}}{\omega_{n, k, n', k+q}^2 - \omega^2} \quad (2.27)$$

und

$$\varepsilon_2(q, \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m \cdot \omega} \sum_{n, n'} \sum_k f_{n, k, n', k+q} \delta(\omega - \omega_{n, k, n', k+q}) \quad (2.28)$$

Wir werden im weiteren stets mit der oben erwähnten optischen oder Dipol-Näherung, d.h. mit $q \approx 0$, arbeiten. Dann lautet die generalisierte Oszillatorenstärke²⁸

$$\begin{aligned} f_{n, k, n', k} &= \frac{2m\omega_{n, k, n', k}}{\hbar} |\langle n', k | r | n, k \rangle|^2 \\ &= \frac{2m}{\hbar\omega_{n, k, n', k}} |\langle n', k | p | n, k \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

Die k-Summe in (2.28) läßt sich umschreiben in eine drei-dimensionale k-Integration und diese wiederum in eine Integration über Flächen konstanter Energiedifferenz²⁹. So ergibt sich schließlich

$$\varepsilon_2(0, \omega) = \frac{e^2 \hbar}{2\pi m \omega} \sum_{n, n'} \int_{E_{n', k} - E_{n, k} = \hbar\omega} f_{n, k, n', k} \frac{dS}{\nabla_k (E_{n', k} - E_{n, k})} \quad (2.30)$$

Die Größe

$$W(\omega) := \frac{\varepsilon_2(\omega) \cdot \omega}{\pi/2 \omega_p^2} \quad (2.31)$$

deren Integral wegen der Summenregel²⁸

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \pi/2 \omega_p^2 \quad (2.32)$$

auf Eins normiert ist, wird als Übergangswahrscheinlichkeit bezeichnet. ω_p ist hier die Plasmafrequenz freier Elektronen:

$$\omega_p = \sqrt{4 \pi N e^2 / m} \quad , \quad (2.33)$$

wobei N die Elektronendichte ist. Gemäß (2.30) und (2.31) ist

$$W(\omega) = \frac{\hbar}{4\pi^3 N} \sum_{n,n'} \int_{E_{n',k} - E_{n,k} = \hbar\omega} f_{n,k,n',k} \frac{dS}{v_k(E_{n',k} - E_{n,k})} \quad (2.34)$$

Andererseits erhält man aus Bandstrukturrechnungen eine Größe $J(\omega)$, die sogenannte kombinierte Zustandsdichte, definiert durch

$$J(\omega) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_{n,n'} \int_{E_{n',k} - E_{n,k} = \hbar\omega} \frac{dS}{v_k(E_{n',k} - E_{n,k})} \quad (2.35)$$

Vergleich von (2.34) und (2.35) zeigt, daß Übergangswahrscheinlichkeit und kombinierte Zustandsdichte bis auf Konstanten identisch wären, falls $f_{n,k,n',k}$ konstant wäre. Dies ist zwar nicht der Fall, doch ist die Energieabhängigkeit von $f_{n,k,n',k}$ i.a. schwach, so daß Strukturen in der kombinierten Zustandsdichte auf einen kurzen Energiemaßstab ($\cong 1$ eV) sich in der experimentell ermittelten Übergangswahrscheinlichkeit wiederfinden. Allerdings können Strukturen je nachdem, zwischen welchen Bändern die zugehörigen Übergänge stattfinden, hohe oder niedrige Oszillatorstärke aufweisen und so stark oder schwach in den gemessenen Spektren zu sehen sein. Bei der Beschränkung auf optische Übergänge gelten z.B. Dipolauswahlregeln, so daß Übergänge mit $\Delta l \neq \pm 1$ stark unterdrückt werden.

Unter Beachtung dieser Einschränkungen werden später kombinierte Zustandsdichten aus Bandstrukturrechnungen und aus dem Experiment ermittelte Übergangswahrscheinlichkeiten verglichen werden.

d. Absorptionskanten

Bei Energieverlusten oberhalb der Plasmaenergie können Elektronen aus Rumpfniveaus angeregt werden. Beim Überschreiten der Schwellenergie für einen solchen Prozeß zeigt das Verlustspektrum im allgemeinen einen scharfen Anstieg, eine Absorptionskante. Zur Auswertung wird der Untergrund vor der Kante, der von Vielfach-Plasmonen-Anregung und vorausgehenden Kanten herrührt, unter die Kante extrapoliert und abgezogen. Man muß also bei Messungen darauf achten, einen ausreichend großen Energiebereich unterhalb der Kante schon mitzumessen. Meist wurde zur Extrapolation eine Fitfunktion der Form ³⁰
 $y = a E^{-b} + c$ mit $b \approx 3$ verwendet, für kleine Energiebereiche auch eine Gerade. Absolutaussagen anhand der Kantenhöhe sind aufgrund des Einflusses verschiedener, in unserem Experiment unbekannter Parameter nicht möglich. Die oberhalb der Kante vorhandene Struktur dagegen liefert Information über die elektronische Zustandsdichte, wie im folgenden gezeigt wird.

Da bei den hier in Frage kommenden Energien $\varepsilon_1 \approx 1$ und $\varepsilon_2 \ll 1$ gilt, ist $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \approx \varepsilon_2$ und $\mu(\omega) \approx \frac{\omega}{c} \varepsilon_2$. ELS und Röntgenabsorption messen also unter diesen Umständen praktisch die gleiche physikalische Größe.

Gemäß (2.28) und (2.29) gilt

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \sum_{n,k} |\langle \psi_B | r | \psi_C \rangle|^2 \delta(\omega_C - \omega_B - \omega) \quad (2.36)$$

Hierbei ist ψ_C der Grundzustand und ψ_B der angeregte Zustand des Rumpfelektrons, der vom Bandindex n und Wellenzahlvektor k abhängt. Die Summation erfolgt über alle k und über alle unbesetzten Bänder. Der Operator r vermittelt Dipolübergänge. Die δ -Funktion stellt die Energieerhaltung sicher.

Wären die Matrixelemente $|\langle \psi_B | r | \psi_C \rangle|^2$ konstant, so würde das ELS-Spektrum ein Abbild der Endzustandsdichte, d.h. der Zu-

standsdichte der unbesetzten Zustände (UDOS), liefern. In Wirklichkeit ist dieses sehr vereinfachte Bild in mehrfacher Hinsicht zu korrigieren:

Erstens weisen die Matrixelemente eine Energieabhängigkeit auf, die allerdings nur schwach ist, so daß Strukturen in der Zustandsdichte auf einer kurzen Energieskala (im eV-Bereich) sich in den Spektren wiederfinden. Zweitens finden aufgrund des Dipoloperators nur Übergänge mit $\Delta l = \pm 1$ statt, d.h. je nach Symmetrie des Rumpfzustands trägt nur die UDOS einer bestimmten Symmetrie zur Übergangswahrscheinlichkeit bei. Drittens spielt wegen der starken Lokalisierung des Rumpfzustandes nur die lokale UDOS eine Rolle. Viertens kann das beim Anregungsprozeß verursachte Rumpfloch zu einer Verzerrung der Spektren gegenüber dem Einteilchenbild führen.

Rechnungen unter Einbeziehung der Matrixelemente sind recht aufwendig und für die A15-Verbindungen nicht verfügbar. Daher werden in der Diskussion die gemessenen Spektren unter Beachtung der erwähnten Einschränkungen mit partiellen Zustandsdichten aus LCAO-Rechnungen verglichen.

3. DIE A15-VERBINDUNGEN

a. Die Bedeutung der A15-Verbindungen

Die A15-Verbindungen sind in den letzten 20 Jahren Gegenstand einer großen Anzahl von Untersuchungen gewesen ¹. Sie verdanken das der Tatsache, daß manche (nicht alle!) ihrer Vertreter sich in vielerlei Hinsicht anomal verhalten. Zum Beispiel findet man temperaturabhängige Suszeptibilitäten und Knight-Shifts, Anomalien in Phononendispersionen und elastischen Konstanten, martensitischen Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen und hohe Übergangstemperaturen T_c für Supraleitung. Daher sind diese Verbindungen sowohl von grundsätzlichem Verständnis als auch von der möglichen technischen Anwendung her interessant.

Die A15-Verbindungen haben in stöchiometrischer Zusammensetzung die Formel A_3B , wobei A ein Übergangsmetall und B bei den "typischen" A15-Verbindungen ein Nichtübergangsmetall oder Metalloid ist (es gibt auch "atypische" A15-Verbindungen, in denen B ebenfalls ein Übergangsmetall ist). Bekannte Vertreter sind V_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Ga , Nb_3Ge , Nb_3Al , die alle zur Klasse der Hochtemperatur-Supraleiter gehören. Insgesamt gibt es über 70 A15-Verbindungen.

b. Struktur und elektronische Eigenschaften

Bei der A15-Struktur befinden sich zwei Formeleinheiten in der kubischen Einheitszelle. Die B-Atome bilden ein bcc-Gitter, die A-Atome sitzen paarweise auf den Flächenmitten, und zwar so, daß drei Familien zueinander orthogonaler, sich nicht schneidender Ketten entstehen (vgl. Abb. 2a+b). In diesen Ketten ist der Abstand benachbarter A-Atome kleiner als im entsprechenden Metall. In früheren Arbeiten wurde daher vermutet ³¹, daß eine quasieindimensionale elektronische Struktur vorliegen könnte und, damit verknüpft, eine Singularität in der elektronischen Zustandsdichte (DOS) nahe an der Fermienergie E_F . Zuvor hatten schon Clogston und Jaccarino ³² zur Erklärung der in ihren Messungen gefundenen Anomalien einen scharfen

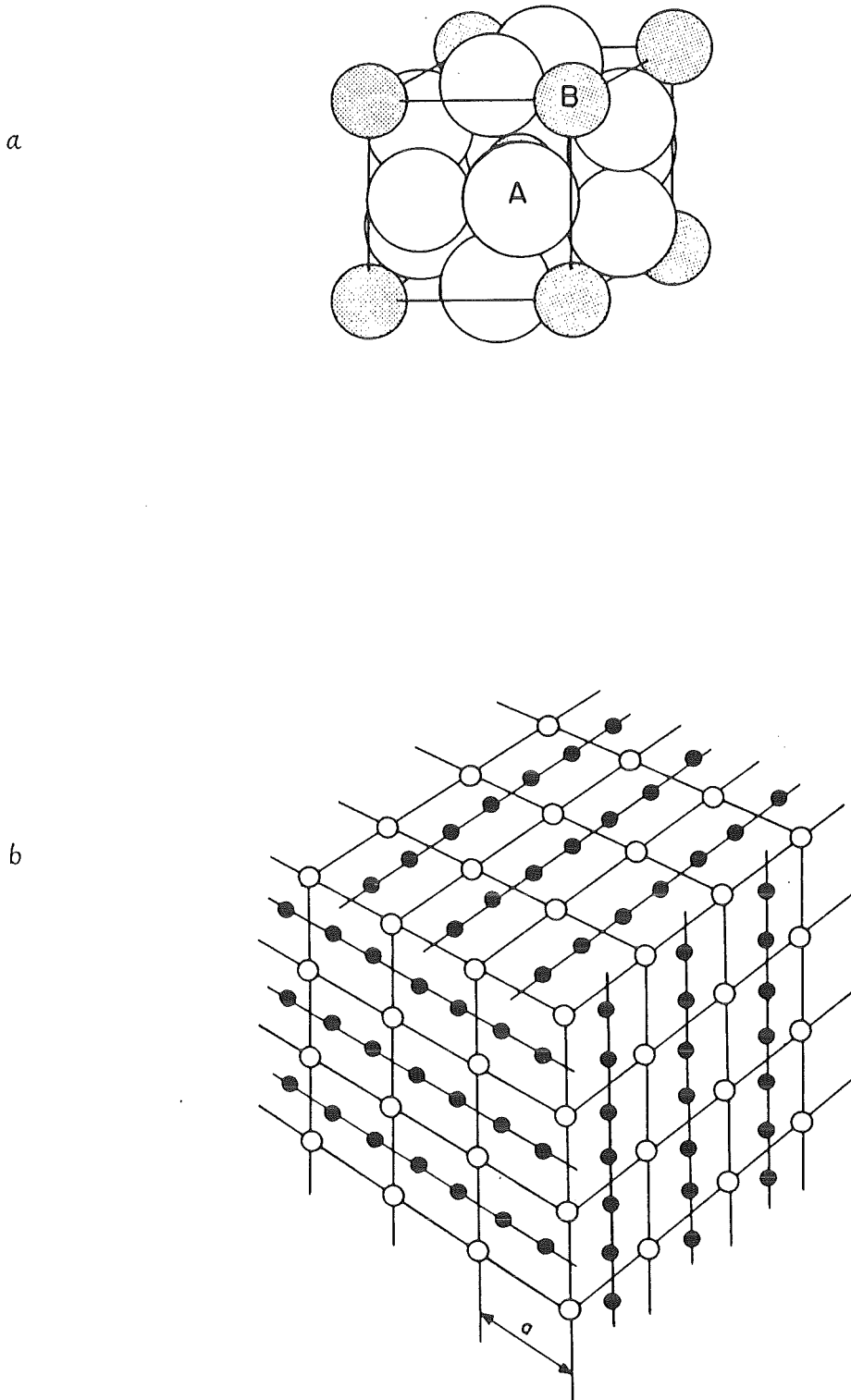


Abb. 2: a. Die Einheitszelle der A15-Struktur
b. Das Zustandekommen der drei Familien zueinander orthogonaler, sich nicht schneidender Ketten von A-Atomen

Peak in der Zustandsdichte bei E_F ad hoc postuliert. Moderne Bandstrukturrechnungen ²⁻¹⁰ zeigen allerdings, daß die Annahme einer eindimensionalen Bandstruktur nicht gerechtfertigt ist: die Inter-Ketten-Wechselwirkung stellt sich als genauso wichtig heraus wie die Intra-Ketten-Wechselwirkung ⁸. Auch diese Rechnungen liefern jedoch einen Peak in der DOS, der von einem zweifach entarteten Γ_{12} -Band herrührt, das aufgrund der Inter-Ketten-Wechselwirkung bis etwa zur Mitte der Brillouin-Zone sehr flach verläuft. Genau für die A15-Verbindungen mit anomalen Eigenschaften fällt E_F nun nach den Rechnungen in das Gebiet hoher Zustandsdichte. Diese hohe Zustandsdichte bei E_F , $N(E_F)$, ist zweifellos ein Faktor, der zu den hohen T_C 's der entsprechenden Verbindungen entscheidend beiträgt. Im Rahmen der BCS-Theorie ist T_C gemäß der McMillan-Formel mit $N(E_F)$ verknüpft gemäß

$$T_C = \frac{1.14 \hbar \omega_D}{k_B} \exp \left(\frac{-1}{N(E_F) \cdot V} \right)$$

Hierbei ist ω_D die Debyefrequenz und V das BCS-Potential. Zwar ist die BCS-Theorie auch in ihrer auf den Fall starker Kopplung erweiterten Form auf die A15-Verbindungen nicht voll anwendbar, z.B. wegen der sehr schnellen Variation der Zustandsdichte nahe E_F , aber dennoch besteht über den qualitativen Zusammenhang zwischen hohem $N(E_F)$ und hohem T_C kein Zweifel. Eine direkte spektroskopische Bestätigung dieses Zustandsdichte-Verlaufs ist aufgrund der extremen Schärfe des Peaks sehr schwierig.

Messungen der spezifischen Wärme an A15-Verbindungen mit hohem T_C haben große Werte für den Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme γ ergeben, und hohe Werte für die Zustandsdichte an E_F wurden daraus abgeleitet ³³. Jedoch lassen sich aus dieser Methode keine Informationen über die Zustandsdichte $N(E)$ für $E \neq E_F$ gewinnen.

Der besetzte Teil der Zustandsdichte kann mit Hilfe von Röntgenemissions- oder Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Eine Reihe solcher Messungen ¹¹⁻¹⁸ wurden zwar

durch Vergleich mit Zustandsdichten interpretiert, jedoch waren die erreichten Auflösungen stets zu niedrig ($\geq 0,5$ eV), um die entscheidenden Strukturen aufzulösen. Eine winkelaufgelöste UPS-Messung an V_3Si mit Synchrotron-Strahlung¹⁹ konnte den Verlauf des Γ_{12} -Bandes verfolgen. Anhand der in der gleichen Arbeit vorgelegten winkelintegrierten Spektren berichten die Autoren "gute Korrespondenz" zu Bandstrukturrechnungen; das Maximum bei E_F ist jedoch auch dort nicht zu sehen.

Ein wesentliches Ergebnis unserer Arbeit ist der Nachweis des unbesetzten Teils der Hochdichteregion mit einer Auflösung von 0,2 eV. Außerdem haben wir den Einfluß von Temperatur und Stöchiometrie auf diese Struktur untersucht.

c. Stöchiometrieabhängigkeit

T_C und γ von Hoch- T_C -A15-Supraleitern nehmen bei Abweichungen von der idealen 3:1 Stöchiometrie oder Einführung von Unordnung und Defekten, z.B. durch Bestrahlung³⁴, rasch ab. Aufgrund sehr allgemeiner Überlegungen erwartet man für gestörtes Material eine durch Lebensdauereffekte bewirkte "Verschmierung" der DOS-Peaks³⁵. Quantitative theoretische Voraussagen für die DOS von unterstöchiometrischen A15-Verbindungen sind jedoch noch kaum verfügbar. Die Superzellen-Vacancy-Rechnungen für $Nb_{11}Sn_4$ von Mattheiss und Weber⁸ bieten leider keinen realistischen Ansatzpunkt für Vergleiche zum Experiment, da 1. die Abweichung von der Stöchiometrie in eine Richtung geht, die sich im Experiment nicht ohne Fremdphase verwirklichen läßt, 2. ein eventueller Charge-Transfer nicht berücksichtigt wird und 3. die Gitterrelaxation nicht berücksichtigt wird. Neue LMTO-Rechnungen von Jarlborg und Weber³⁶ für Nb_7Sn leiden nicht unter den Nachteilen 1 und 2, allerdings ist hier die Abweichung von der Stöchiometrie doch recht groß. Als Trend läßt sich entnehmen, daß Zustandsdichte von E_F weg in Defekt-Zustände oberhalb und unterhalb von E_F umverteilt wird. Dadurch wird der ca. 1 eV breite Bereich relativ niedriger Zustandsdichte oberhalb von E_F aufgefüllt.

d. Berechnungen der Bandstruktur und Zustandsdichte

Die in dieser Arbeit verwendeten Zustandsdichten beruhen auf den APW-Rechnungen von Klein, Bayer und Papaconstantopoulos⁵. Es wurden LCAO-Fits an deren Energieeigenwerte für Nb_3Sn ⁸, Nb_3Ge ⁹ und Nb_3Al ¹⁰ durchgeführt. Unter Verwendung der Tetraeder-methode³⁷ konnten dann sehr genau partielle Zustandsdichten sowie kombinierte Zustandsdichten berechnet werden.

Die berechneten kombinierten Zustandsdichten wurden zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten mit einer Gaussfunktion (mit der Halbwertsbreite der Spektrometerauflösung) und mit einer Lorentzfunktion mit energieabhängiger Halbwertsbreite (zur Berücksichtigung der Lebensdauer verbreiterung angeregter Zustände) gefaltet. Die Spektrometerauflösung betrug jeweils 0,16 eV, die Lebensdauer verbreiterung wurde in Anlehnung an Müller³⁸ gleich $0,12 \cdot E$ gesetzt.

Zum Vergleich des unbesetzten Teils der Zustandsdichte mit Kantenspektren wurde analog vorgegangen. In diesem Fall setzt sich die Breite der Lorentzfunktion aus zwei Anteilen zusammen: aus einem konstanten Anteil, der durch die Lebensdauer des Rumpflochs gegeben ist, und wiederum aus einem energieabhängigen Anteil, der von der Lebensdauer des Endzustandes herrührt und wie oben gleich $0,12 \cdot (E - E_F)$ gesetzt wurde. Im Fall von spin-orbit-aufgespaltenen Kanten wurde schließlich die Kurve verschoben und zu sich selbst addiert, wobei die Gewichtung nach dem statistischen Gewicht des jeweiligen Rumpfniveaus erfolgte.

4. EXPERIMENTELLES

a. Probenpräparation

Wie in Kap. 2a dargelegt, stellte sich die Aufgabe, dünne ($\approx 700 \text{ \AA}$), freitragende (!) Schichten verschiedener A15-Verbindungen herzustellen. Deshalb und aufgrund der Metastabilität einiger A15-Hochtemperatur-Verbindungen waren Dünnschicht-Nichtgleichgewicht-Präparationstechniken wie Sputtern und Aufdampfen erforderlich. Außerdem mußte ein Substrat verwendet werden, auf dem sich einerseits die A15-Schichten herstellen ließen und das sich andererseits entfernen ließ, ohne die Filme zu zerstören. Der erste Punkt erfordert die Beständigkeit gegen hohe Temperaturen, da typische Substrattemperaturen beim Aufbringen der A15-Schichten bei $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ liegen, sowie Beständigkeit gegen Legierungsbildung mit den aufzubringenden Substanzen. Der zweite Punkt erfordert selektive chemische Auflösbarkeit. Für die auf Niob basierenden A15-Verbindungen wurde in Molybdän ein nach diesen Kriterien brauchbares Substrat gefunden: sein Schmelzpunkt ist genügend hoch (2617°C), es legiert nicht, und es läßt sich in FeCl_3 -Lösung auflösen, ohne daß davon die A15-Schichten angegriffen werden. Für die auf Vanadium basierenden A15-Verbindungen konnte in ausgedehnten Versuchen mit verschiedenen Ätzmitteln leider kein brauchbares Substrat gefunden werden, da alle Metalle mit ausreichend hohem Schmelzpunkt sich als chemisch beständiger als V und V-Verbindungen erwiesen. Auf Ergebnisse aus der Literatur konnte hierbei kaum zurückgegriffen werden, da dort angegebene "Beständigkeit" für Bulk-Proben sich für Schichtdicken im 1000 \AA -Bereich doch oft als Unbeständigkeit herausstellte. Es wurden Versuche mit V_3Si auf NaCl -Kristallen als Substrat gemacht. Dabei konnte die Substrattemperatur wegen des NaCl -Dampfdrucks jedoch nicht über 400°C gesteigert werden. Das entstehende V_3Si ließ sich zwar problemlos ablösen, zeigte aber nur verwaschene Bragg-Reflexe im Beugungsspektrum und ließ sich auch durch Tempern im UHV nicht wesentlich verbessern. Daher wurden die weiteren Versuche auf Nb-Verbindungen ausgerichtet.

α) Nb₃Sn

Die Nb₃Sn-Proben wurden mit einer Magnetron-Sputteranlage hergestellt. Anlage und Prozeßparameter sind ausführlich in der Dissertation von U. Schneider³⁹ beschrieben. Deshalb folgt hier nur eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Daten, insbesondere insoweit sie von den von U. Schneider für ihre Proben verwendeten Werten abweichen: Als Substrat diente eine Molybdänfolie von 15 µ Dicke, die am Rand durch Saphir-Plättchen an den geheizten Tantal-Probenhalter angedrückt wurde. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug etwa 1000°C, der Restgasdruck vor Einleiten des Sputtergases einige 10⁻⁸ Torr, als Sputtergas diente Argon (Reinheit 99,9999%) mit einem Partialdruck von 5 x 10⁻² Torr. Die Magnetron-Entladung brannte mit 500 mA bei 200 V, was zu einer Depositionsrate von ca. 500 Å/min führte; die aufgesputterte Nb₃Sn-Schichtdicke betrug etwa 600 Å. Durch verschiedene Wahl der Lage des Sputter-Magnets relativ zu dem zusammengesetzten Target wurden stöchiometrische und niobreiche Proben hergestellt. (Niob-arme Proben lassen sich nicht herstellen, es treten dann Fremdphasen auf).

β) Nb₃Ge

Die Nb₃Ge-Proben wurden durch Aufdampfen in der von B. Krevet⁴⁰ beschriebenen Apparatur hergestellt. Allerdings waren gegenüber der von ihm beschriebenen Konfiguration einige Verbesserungen eingeführt worden: Das Verhältnis der Aufdampfraten wurde nicht von Hand, sondern automatisch geregelt. Für die Hoch-T_c-Proben erfolgte die Substratheizung nicht mehr resistiv, sondern durch Elektronenbeschuß. Hierbei lag der Anfangsdruck bei 2 x 10⁻⁸ Torr, die Aufdampftrate betrug etwa 100 Å/min und die Substrattemperatur ca. 800°C. Für die Nieder-T_c-Proben lag die Substrattemperatur etwas niedriger. Als Substrat diente wieder Mo-Folie, die durch Saphire angepreßt wurde. Um gute Proben zu erhalten, mußten die Schichten ≥ 3000 Å dick aufgedampft werden. Ähnliche Ergebnisse erhielt Krevet⁴⁰ bei seiner Untersuchung der Aufwachskinetik von Nb₃Ge-Schichten auf Cr-vorbeschichteten Substanzen (s. Abb. 3). Daher wird auf diese

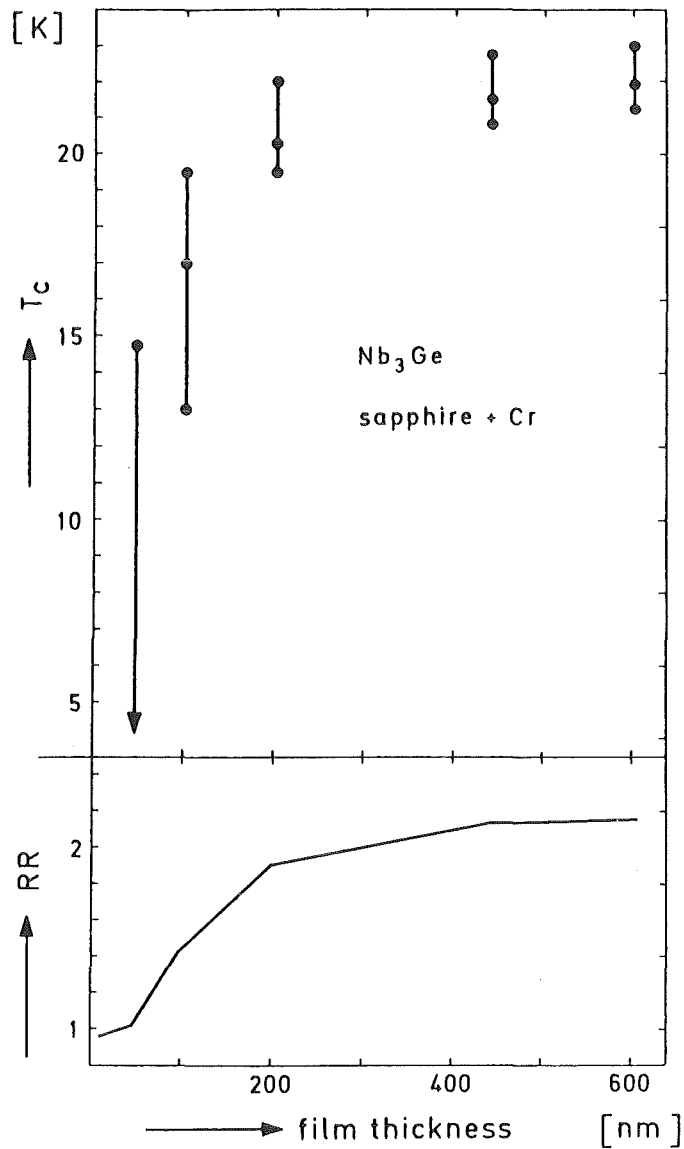


Abb. 3: Übergangstemperatur T_c mit 90%- und 10%-Punkten und Widerstandsverhältnis RR als Funktion der Nb_3Ge -Schichtdicke für Nb_3Ge -Proben auf mit 3 nm Cr vorbeschichteten Saphiren (nach Ref. 40).

Proben später nach Entfernen der Mo-Unterlage ein Abdünn-Verfahren (s. Punkt 3c) angewandt, um die für ELS-Messungen optimale Dicke von 700-1000 Å zu erreichen. Auch hier wurden stöchiometrische und Nb-reiche Proben hergestellt.

γ) Nb_3Al

Die Nb_3Al -Schichten wurden ebenfalls durch Magnetron-Sputtern in einer neu aufgebauten Anlage hergestellt. Das wesentliche Merkmal dieser UHV-fähigen Anlage ist die Konzeption zweier unabhängiger Sputter-Köpfe, die den Vorteil einfachen Targetwechsels (keine zusammengesetzte Targets) mit der Möglichkeit verbindet, fast beliebige Mischungsverhältnisse reproduzierbar zu sputtern. Der sich längs des Substrats einstellende Konzentrationsgradient erleichtert das Auffinden optimaler Prozeßparameter und stellt für die herzustellenden ELS-Proben aufgrund deren kleinen Abmessungen ($\leq 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) dennoch einen unwesentlichen Einfluß dar. Das Pumpsystem besteht aus einer Drehschieber-Vorpumpe und einer luftgekühlten Turbomolekularpumpe. Drücke im UHV-Bereich werden mit einem Ionsiations-Vakuummeter gemessen; im Bereich von 1 bis 10^{-5} Torr, in dem der Sputtergasdruck liegt, erfolgt die Druckmessung mit einem kapazitiven Membran-Absolutdruckaufnehmer. Als Substratheizung dient ein resistiv geheiztes Molybdänblech, auf dem wiederum 15 oder 50 μ dicke Mo-Folie mit Saphiren und Klemmen aus Edelstahl befestigt wurde. Der Restgasdruck vor Einleiten des Sputtergases lag im niedrigen 10^{-8} Torr-Bereich. Das Sputtergas war Argon (99,9999%) bei Drücken um 5×10^{-2} Torr. Sputter-Spannung bzw. Strom betragen ca. 280 V / 700 mA am Nb-Target und 210 V/230 mA am Al-Target. Die Depositionsrate betrug bei einem Abstand der Targets vom Substrat von ca. 6 cm etwa 600 $\text{\AA}/\text{min}$. Während des Vorsputterns (einige min.) wurde das Substrat mit einer Blende abgedeckt, die es praktisch vollständig schützte.

Als optimale Substrattemperatur wurden ca. 950°C ermittelt, die Temperatur wurde unabhängig durch ein am Substrathalter angebrachtes Chromel-Alumel-Thermoelement und durch ein Pyrometer bestimmt. Erste Versuche mit Schichten um 1000 \AA Dicke ergaben in Analogie zum Nb_3Ge Proben mit relativ schlechtem T_c ($\leq 10 \text{ K}$) trotz optimierter Prozeßparameter. Daher wurden auch hier wieder dickere Proben (2500-5000 \AA) hergestellt, die ein besseres T_c aufwiesen und anschließend der schon im Falle des Nb_3Ge erwähnten Abdünnungsprozedur unterworfen wurden (s. Abschnitt 3c). Auch im Fall des Nb_3Al wurden stöchiometrische und Nb-reiche Proben hergestellt.

b. Charakterisierung der Proben

Vergleichsmessungen an den Saphir-Plättchen, die gleichzeitig mit den eigentlichen Proben besputtert bzw. bedampft wurden, zeigten, daß sowohl die Übergangstemperatur T_C als auch die Phasenzusammensetzung auf dem Saphir nicht mit der auf dem Mo-Substrat übereinstimmten. Daher mußten diese beiden Analysemethoden an den auf die Mo-Unterlage aufgebrachten Schichten durchgeführt werden, und zwar entweder vor oder nach dem Entfernen des Mo-Trägers.

α) T_C -Messungen

Resistive Messungen waren an den Proben schlecht durchführbar: Im nicht-abgelösten Zustand bildet die Mo-Unterlage praktisch einen Kurzschluß gegenüber den im Normalzustand schlecht leitenden und 100 bis 1000 mal dünneren Filmen; im abgelösten Zustand (s. Kap. 4c) sind die Filme mechanisch äußerst empfindlich, und es läßt sich kaum eine größere unbeschädigte Schicht auf eine Unterlage aufbringen. Zudem ist die Schicht, wenn sie erst einmal auf einer Unterlage haftet, zur Herstellung von ELS-Proben verloren, da sie sich nicht wieder ablösen läßt: Die Adhäsionskräfte zwischen Schicht und Unterlage sind stärker als die Festigkeit der Schicht. Daher erfolgt die T_C -Messung induktiv an nicht abgelösten Proben in einer für dünne Schichten optimierten T_C -Meßapparatur⁴¹. Die induktive Methode hat zusätzlich den Vorteil, eher das gesamte Probenvolumen zu erfassen als eine resistive Messung, bei der ein einzelner supraleitender "Faden" zur Vortäuschung eines Übergangs ausreicht. Als T_C -Werte werden im folgenden die Mittelpunkt der Sprungkurven angegeben, als Übergangsbreite ΔT_C das Temperaturintervall von 10% bis 90% der Sprunghöhe.

Die ermittelten T_C -Werte für die stöchiometrischen Proben (s. Tabelle 1) liegen durchweg etwas unter den in der Literatur angegebenen Höchstwerten. Dies dürfte vor allem am Einfluß des Mo-Substrates liegen, dessen Verwendung aber unumgänglich war, wie eingangs dieses Kapitels erläutert. Wie Krevet für den Fall

einer Chrom-Unterlage (Cr und Mo stehen im Periodensystem direkt untereinander) gezeigt hat⁴⁰, wächst eine Nb₃Ge-Schicht auf dieser Unterlage anfangs gestört auf und erreicht erst für Schichtdicken $\gtrsim 3000 \text{ \AA}$ 90% des T_C-Werten einer auf Saphir aufgedampften Schicht (s. Abb. 3).

Für Nb₃Sn scheint dieser Einfluß wesentlich kleiner zu sein, da hier bereits bei Dicken von $\approx 700 \text{ \AA}$ ein T_C $\approx 0,95 \cdot T_{C \text{ ideal}}$ erreicht wurde. Für das ohnehin sehr schwierig "ideal" herzustellende Nb₃Ge wurde eine Schichtdicke von ca. 6000 \AA gewählt, womit sich in unserem Fall ein T_C $\approx 0,85 T_{C \text{ ideal}}$ ergab.

Für Nb₃Al war die T_C-Abweichung vom Idealwert am größten. Auch andere Gruppen berichten davon, daß gesputterte Nb₃Al Schichten (auch auf Saphir-Substraten!) ca. 2 K tiefere T_C's haben als Bulk-Proben^{42,43}. Man vermutet, daß die besondere Empfindlichkeit von Nb₃Al gegen Unordnung dafür verantwortlich ist. Wie die Meßergebnisse bestätigen werden, waren alle stöchiometrischen Proben in ihren elektronischen Eigenschaften den theoretischen Erwartungen ähnlich und unterscheiden sich deutlich von den Nb-reichen Proben, so daß die aufgeführten Herstellungsprobleme (zumindest im Rahmen unserer experimentellen Auflösung) keine Rolle spielten. Die Nb-reichen Proben zeigten dagegen drastisch (um 50-70%) erniedrigte T_C's (s. Tabelle 1), jedoch keine Stufe bei den T_C's von Nb, was ein Beleg dafür ist, daß es sich immer noch um reinphasiges A15 ohne Nb-Ausscheidungen handelte. Dies wird durch die Diffraktometer-Messungen weiter bestätigt werden.

β) Röntgendiffraktion

Die Messungen wurden an einem Guinier-Dünnschichtdiffraktometer mit fokussierender Seemann-Bohlin-Geometrie mit CuK_{α1}-Strahlung ausgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet sich in Ref. 44. Aus den schon unter 4b(α) erwähnten Gründen wurden die Messungen zumeist an den noch auf der Mo-Folie befindlichen Schichten durchgeführt. Aufgrund der Biegsamkeit und möglichen Welligkeit der Mo-Folie kann die Diffraktionsgeometrie leicht gestört werden. Zwar sind die Mo-Linien im Spektrum zu sehen und als "Eichlinien" zur Korrektur der Aberration

Tabelle 1 Charakterisierungsergebnisse der Proben, aus denen die ELS-Proben hergestellt wurden

Material	T_c (K)	ΔT_c (K)	a_o (Å)	D (Å)	Bemerkungen
Nb_3Sn	16.6 +0.1	0.4 +0.1	5.290 +0.002	650 + 50	
$Nb_{3.2}Sn_{0.8}$	5.9 +0.1	0.6 +0.1	5.291 +0.002	600 + 50	
Nb_3Ge	19.1 +0.1	1.2 +0.1	5.149 +0.002	6400 +100	
$Nb_{3.2}Ge_{0.8}$	10.0 +0.1	1.0 +0.1	5.160 +0.005	6000 +100	
Nb_3Al	13.6 +0.1	0.5 +0.1	5.189 +0.003	2600 +100	beim Ab- ätzen Fremd- phase ent- standen
$Nb_{3.2}Al_{0.8}$	6.2 +0.1	0.9 +0.1	5.202 +0.010	600 + 50	

verwendbar; dennoch lassen sich Gitterparameter a_o so nur mit mäßiger Genauigkeit (≈ 1 %) ermitteln (s. Tabelle 1).

Die Intensitätsverhältnisse der Linien einer Phase entsprechen in der Regel nicht denen einer Pulverprobe, da Vorzugsrichtungen in der Probe existieren (epitaktisches Wachstum). Daher lassen sich auch bei Vorhandensein einer Fremdphase quantitative Abschätzungen über deren Volumenanteil nur ungefähr durchführen. Als wichtigste Information war den Spektren jedoch klar zu entnehmen, ob merkliche Anteile (d.h. mehr als ca. 3%) einer Fremdphase vorhanden waren. Für die Herstellung von ELS-Proben wurde nur reinphasiges A15-Material verwendet.

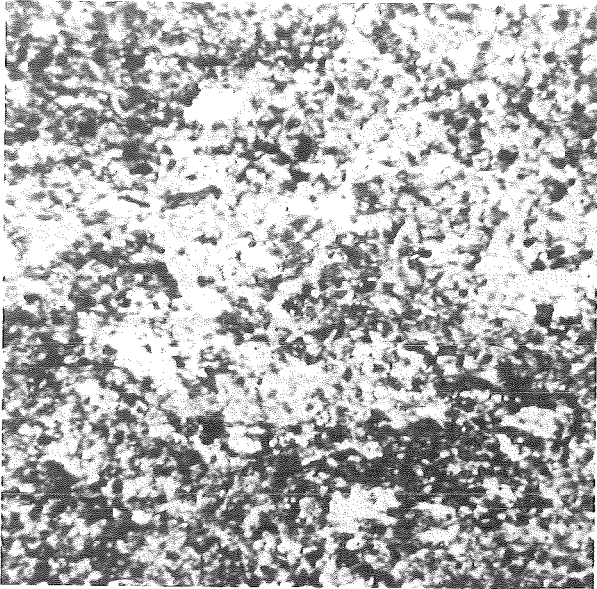
γ) Rutherford Backscattering (RBS)

Bei RBS wird die Probe mit einem monoenergetischen Strahl hochenergetischer Teilchen (meist α -Teilchen) bestrahlt und die unter einem festgelegten Winkel zurückgestreuten Teilchen werden energiedispersiv nachgewiesen. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich in Ref. 45. Man erhält so Informationen über i) die integrale Zusammensetzung der Probe, insbesondere evtl. Verunreinigungen, ii) die Dicke der Probe. Allerdings müssen dabei gewisse Nebenbedingungen bzgl. der Massenverhältnisse der betreffenden Elemente in Probe und Substrat erfüllt sein, um eine Überlagerung von Peaks im Spektrum zu vermeiden. Insbesondere können nur Elemente klar nachgewiesen werden, die schwerer als die Substratbestandteile sind. Ein Molybdänsubstrat ist hier also ziemlich unbrauchbar. Da aufgebrachte Schichtdicke und integrale Zusammensetzung jedoch ziemlich unabhängig von der Unterlage sind, konnte hier auf die gleichzeitig beschichteten Saphire zurückgegriffen werden (Saphir besteht aus den leichten Elementen Al und O). Parallel durchgeführte Dicken-Messungen mit Hilfe eines piezoelektrischen Abtastgerätes ergaben übereinstimmende Ergebnisse. Die so ermittelten Werte für die Proben, die später für ELS-Messungen verwendet wurden, sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßt.

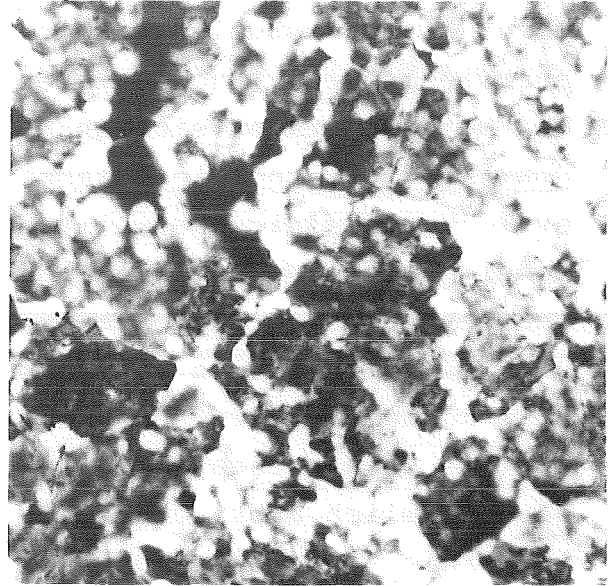
δ) Elektronenmikroskopische Untersuchungen

An einigen fertigen ELS-Proben (vgl. Kap. 4c) wurden mit einem Elektronenmikroskop (Zeiss EM9 S-2 mit 60 kV) Aufnahmen gemacht. Vermittels direkter Abbildung kann man daraus Informationen über die Topologie, Korngröße und Dickenhomogenität der Proben gewinnen, vermittelt Beugungsaufnahmen kann man feststellen, inwieweit das Material ein- oder polykristallin ist.

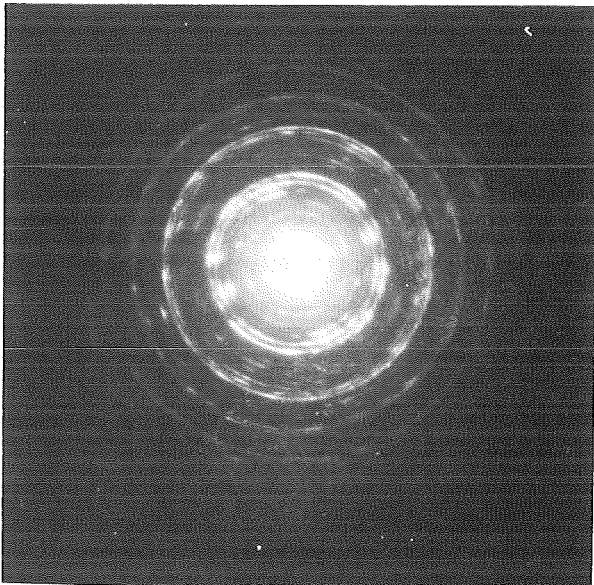
Abb. 4a zeigt eine Aufnahme der Nb_3Sn -Hoch- T_c -Probe. Die Korngröße liegt offenbar bei ca. 3000 \AA , die Probendicke ist recht homogen. Abb. 4b zeigt das abgeätzte Nb_3Ge . Man sieht z.T. noch größere Körner, jedoch auch schon sehr viele Löcher, die Dickenhomogenität ist schlecht. Das Nieder- T_c - Nb_3Al ähnelte dem Nb_3Sn , das Hoch- T_c - Nb_3Al aufgrund des dort ebenfalls nötigen Ätzprozesses dem Nb_3Ge .



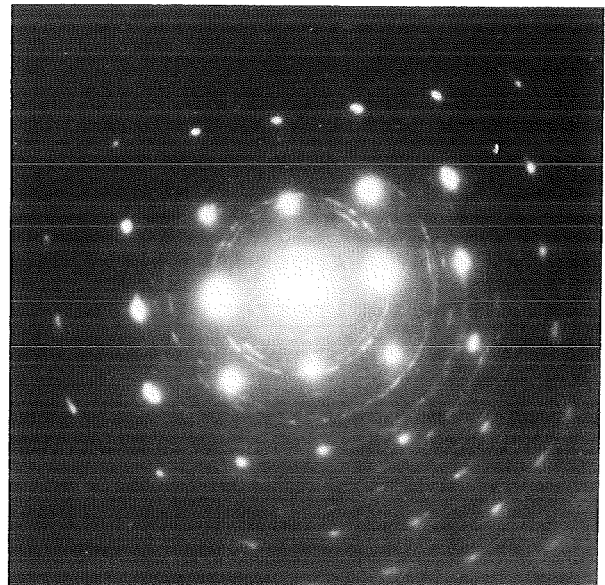
a)



b)



c)



d)

Abb. 4 Elektronenmikroskopische Aufnahmen an verschiedenen ELS-Proben:
a. Nb₃Sn, Vergrößerung 4000fach, b. Nb₃Ge, Vergrößerung 4000 fach
c. und d. Beugung an Nb₃Sn

In Abb. 4c und d werden zwei Beugungsaufnahmen in Nb_3Sn gezeigt. Abb. 4c ist dabei eher repräsentativ für alle Proben: Da das Beugungsgebiet viel größer (500 μ Durchmesser) ist als die Korngröße, erhält man Ringe mit den der Braggbedingung entsprechenden Durchmessern. Allerdings zeigen Verdickungen der Ringe oder auch z.T. auftretende einzelne Kreissegmente, daß auch über diesen großen Bereich Korrelationen in der Ausrichtung der Körner bestehen. An einigen Stellen der Probe sind diese Korrelationen so stark ausgeprägt, daß man einkristalline Beugungsmuster gemäß Bild 4d erhält: nun überwiegt eine Ausrichtung, und nur ein geringer polykristalliner Untergrund verbleibt. Damit ist die auch schon bei der Röntgendiffraktion festgestellte nicht-statistische Verteilung der Körner nochmals bestätigt.

c. Herstellung der ELS-Proben

Aus den Stellen der Proben, die gemäß Kap. 4b, α - γ) charakterisiert worden waren, wurden Stücke der gewünschten späteren Abmessungen (ca. 2 x 2 mm für ELS-Proben, entsprechend mehr für andere Zwecke) ausgeschnitten. Diese wurden mit dem Mo nach unten auf die Oberfläche einer FeCl_3 -Lösung⁺⁾ gesetzt, wo sie durch die Oberflächenspannung getragen werden. Nach einigen Stunden war das Mo aufgelöst, und man konnte die A15-Filme zum Reinigen auf eine Schale mit destilliertem Wasser transferieren. Dieser Spülvorgang wurde noch ein zweitesmal durchgeführt. Proben, die zu Zwecken der Charakterisierung abgelöst worden waren, waren nun schon fertig und konnten auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden. Die in der für ELS richtigen Dicke herstellbaren Proben (Nb_3Sn , Nieder- T_C - Nb_3Al) wurden auf Standard-Elektronenmikroskopie-Netzchen aus Kupfer, 200 mesh, aufgebracht. Nach dem Trocknen haftete der A15-Film am Netzchen, und die ELS-Probe war meßbereit. Die Proben, aus denen ELS-Proben hergestellt werden sollten, die aber nur mit einer zu diesem Zweck zu großen Dicke hatten hergestellt werden können (Nb_3Ge , Nb_3Al mit hohem T_C), kamen anschließend auf ein zweites Ätzbad aus HF , HNO_3 und Wasser, wo nun auch die A15-Schicht von unten her (also die "schlechten", zuerst aufgewach-

⁺⁾ Merck, Art. 5513

senen Lagen zuerst) abgetragen wurde. In Vorversuchen wurde die Konzentration der Ätzlösung so eingestellt, daß zur vollständigen Auflösung der Schicht ca. 15 min. erforderlich waren. Aus dieser Zeit und der bekannten Anfangsdicke ließ sich dann abschätzen, wann eine Probe dem Ätzbad entnommen und wieder in ein Wasserbad transferiert werden mußte, um die gewünschte Dicke von ca. 800 Å übrigzubehalten. Hilfreich war dabei die Tatsache, daß bei dieser Dicke die Proben gerade anfangen, durchsichtig zu werden. Viele Proben gingen in dieser Phase verloren, da offenbar innere Spannungen dazu führten, daß sie sich während des Abätzens zusammenrollten, untergingen, verfielen oder sonstwie unbrauchbar wurden. Dies ließ sich vermeiden, indem ganz zu Anfang (vor dem Zerschneiden) ein dünner Plastikfilm auf die Probe gesprüht wurde⁴⁶, der erstens die Oberfläche vor irgendwelchen Spritzern schützte und zweitens den abgeätzten Filmen mechanische Stabilität verlieh. Am Ende mußte jedoch dieser Plastikfilm natürlich wieder entfernt werden, und in dem dazu erforderlichen Azetonbad war die Verlustrate fast genauso hoch wie im Ätzbad ohne Plastik-Verstärkung, da die inneren Spannungen eben nun zum Zuge kamen. Einige Proben "überlebten" jedoch in beiden Fällen und ergaben nach Aufbringen auf die Cu-Netzchen brauchbare ELS-Proben. Die Cu-Netzchen wurden dann in die zum Spektrometer passenden Probenhalter eingebaut. Leider zeigten spätere Diffraktionsmessungen, daß in ursprünglich reinphasigem Hoch-T_C-Nb₃Al durch diesen Ätzprozeß ein Anteil Nb₂Al-Fremdphase entstand. Versuche mit anderen Ätzmitteln zeigten keinen Erfolg, da die Nb-Verbindung nur von recht starken Säuren überhaupt angegriffen wird.

Die quantitative Abschätzung des Fremdphasenanteils ist nur ziemlich grob möglich, weil, wie schon in Kap. 4b, β) dargelegt, das Vorhandensein von Vorzugsrichtungen in der Probe dazu führt, daß Intensitätsverhältnisse von Bragg-Linien nur bedingt den Rückschluß auf Volumenanteile ermöglichen. Der geschätzte Fremdphasenanteil der Hoch-T_C-Nb₃Al-Probe liegt in der Größenordnung von 20%. Wir werden darauf in der Diskussion in Kap. 5c näher eingehen.

d. ELS-Spektrometer und -Messungen

α) Das Spektrometer

Der prinzipielle Aufbau des Spektrometers ist in Abb.5 dargestellt. Als Elektronenquelle dient eine Glühkathode. Um die Breite der Energieverteilung der austretenden Elektronen gering zu halten, ist ein Material mit geringer Austrittsarbeit erwünscht, das die Verwendung niedriger Kathodentemperaturen ermöglicht. Aus diesem Grunde wird eine Ba-W Dispenser Kathode⁺⁾ verwendet.

Die erzeugten Elektronen durchlaufen anschließend einen elektrostatischen Halbkugelmonochromator. Durch verschiedene elektrostatische Linsen gelangen sie dann in den Beschleuniger, wo sie mit einer Hochspannung von 170 kV beschleunigt werden. In der Probenkammer treffen sie auf die Probe und werden z.T. inelastisch gestreut, d.h., sie erleiden Energieverluste und werden um kleine Winkel θ abgelenkt. Durch zwei Plattenpaare können gestreute Elektronen auf die optische Achse zurückgelenkt werden. Die zweite Hälfte des Spektrometers ist im wesentlichen symmetrisch zur ersten aufgebaut: im zweiten Beschleuniger werden die Elektronen mit der gleichen Hochspannung wieder abgebremst. Auf diese Weise bleibt die Messung unbeeinflusst von Schwankungen der Hochspannung, solange diese nicht auf einer Zeitskala erfolgen, die kürzer als die Laufzeit der Elektronen durch das Spektrometer (etwa 20 nsec) ist. Energieverluste werden durch eine Zusatzspannung U zwischen Monochromator- und Analysatorseite kompensiert. Nur Elektronen, die eine Energie vom Betrage $e \cdot U$ verloren haben, können den Analysator durchlaufen und im Detektor, einem Photomultiplier, nachgewiesen werden.

Ein Spektrum wird aufgenommen, indem die Spannung U über einen vorgewählten Bereich schrittweise durchfahren wird und bei jeder Einstellung für eine bestimmte Zeit die ankommenden Elektronen gezählt werden. Um Elektronik-Drifts und ähnliche Störungen auszugleichen, werden immer ein Hin- und ein Rück-Sweep addiert; außerdem können mehrere Sweeps aufaddiert werden.

⁺⁾ Semicon Associates Inc., Box 832, Lexington, Kentucky 40501, USA

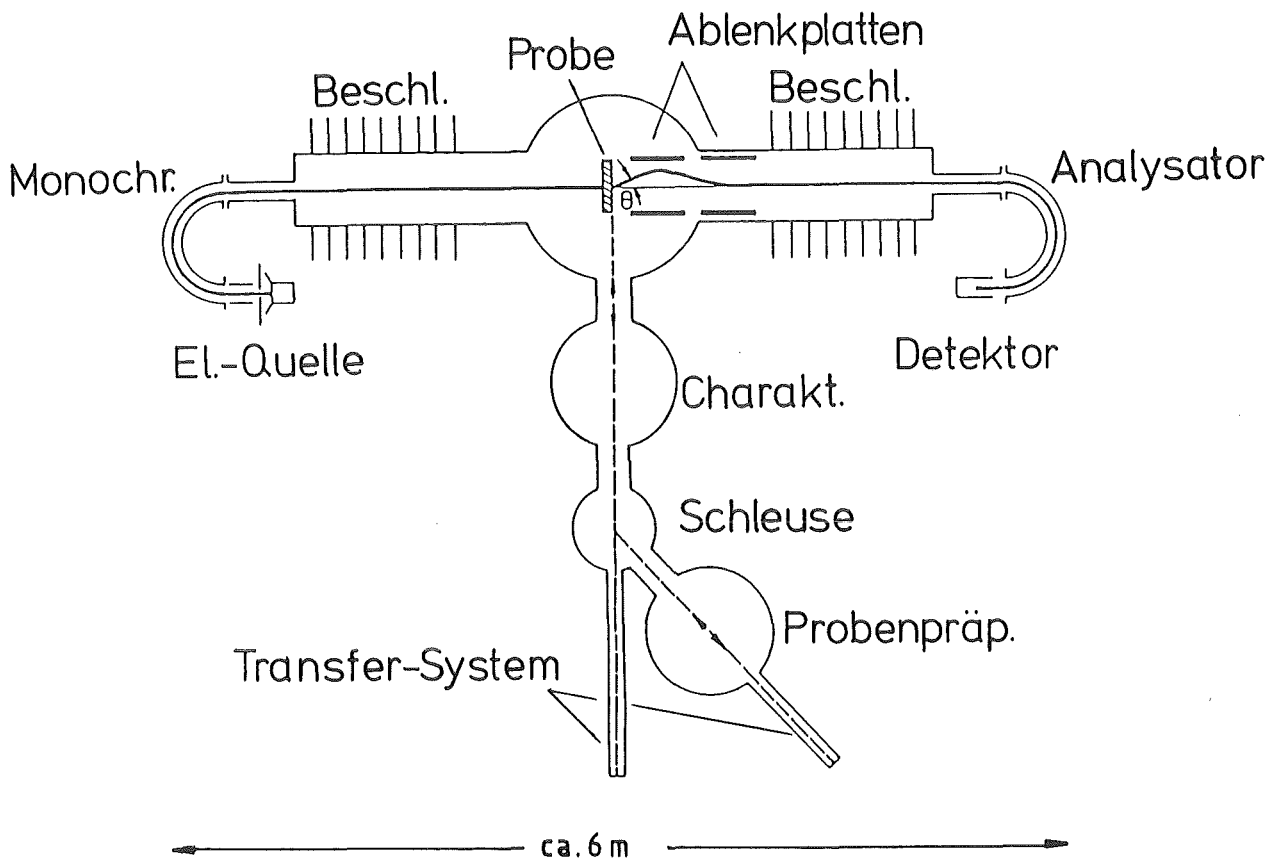


Abb. 5 Prinzipbild des ELS-Spektrometers

Das Spektrometer ist so aufgebaut, daß sich die Probe auf Erdpotential befindet. Dadurch bleibt sie während der Messung zugänglich und kann einfacher bewegt, geheizt, gekühlt und ausgewechselt werden. Man "bezahlt" für diesen Vorteil mit dem höheren Aufwand, der erforderlich ist, um die auf Hochspannung befindliche Elektronenoptik anzusteuern. Dies geschieht über Lichtleiter und unter Verwendung digital adressierbarer, einstellbarer und auslesbarer Netzgeräte. Die Zählimpulse des Detektors werden ebenfalls über Lichtleiter ausgelesen. Die Steuerung der ganzen Anlage inklusive Darstellung und Speicherung der Daten geschieht durch eine PDP11/34.

Für die temperaturabhängigen Messungen wurde ein spezieller Kryostat entwickelt, der Messungen an gekühlten und geheizten Proben ermöglicht. Er besteht im wesentlichen aus einem Block aus OFHC-Kupfer, in den die ELS-Probenhalter eingesteckt werden können, mit Bohrung zum Durchtritt der Elektronen. Der Kupferblock kann gekühlt werden, indem ein Kühlmittel durch eine Bohrung geleitet wird. Erhöhte Temperaturen (bis max. ca. 600°C) werden durch eine Heizwicklung in einem durch mechanische Verbindung thermisch gut angekoppelten Öfchen erreicht. Das Magnetfeld des Heizstroms (ca. 1 A für 400°C) bewirkte eine geringe Ablenkung des Elektronenstrahls, was während und nach dem Einstellen einer erhöhten Temperatur ein Nachjustieren der Spektrometereinstellung erforderlich machte. Daher mußte auf eine gute Konstanz des Heizstroms geachtet werden. Auf eine Temperaturregelung wurde aus diesem Grunde verzichtet. Die Temperaturkonstanz während einer Messung betrug etwa $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

β) Die Messungen

Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Primärenergie betrug in allen Fällen 170 keV.

Die im folgenden angegebenen $\Delta E/\Delta q$ -Werte bedeuten die volle Breite der jeweiligen Verteilung des Primärstrahls bei halbem Maximum (FWHM).

Valenzmessungen, d.h. Messungen bei niedrigen Energieverlusten von 0 bis 50 eV, wurden mit einer Energieauflösung ΔE von 0,16 eV und einer Impulsauflösung Δq von $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt. Der zur Vermeidung von Oberflächenbeiträgen gewählte Impulsübertrag (vgl. Kap. 2a) betrug zwischen 0,1 und $0,2 \text{ \AA}^{-1}$, war also klein genug, um die optische Näherung nicht zu verletzen.

Braggspektren wurden mit der gleichen Energie- und Impulsauflösung wie Valenzspektren aufgenommen. Der Energieverlust wurde gleich Null gesetzt, der Impulsübertrag im allgemeinen von 0,3 bis $3,6 \text{ \AA}^{-1}$ (in einigen Fällen auch bis $\approx 6 \text{ \AA}^{-1}$) variiert.

Messungen von Absorptionskanten wurden im allgemeinen mit $\Delta E = 0,6$ eV und $\Delta q = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ohne Impulsübertrag ausgeführt, um hohe Zählraten zu erreichen. In Fällen, wo besonders scharfe Strukturen aufgelöst werden sollten, wurde eine Spektrometereinstellung mit $\Delta E = 0,2$ eV und $\Delta q = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ vorgezogen, was die Zählraten allerdings drastisch verminderte und nur Messungen über schmale Energiebereiche zuließ.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

a. Bragg-Spektren

Von allen Proben wurden Bragg-Spektren aufgenommen, d.h. bei Energieverlust Null wurde die Zählrate als Funktion des Ablenkwinkels gemessen. Man erhält eine im Prinzip der Röntgen-diffraktometrie analoge Information, allerdings mit etwas schlechterer q -Auflösung. Als in-situ Test der Probe ist diese Methode aber sehr nützlich, und hier wurde beispielsweise die in Kap. 4c erwähnte Fremdphase entdeckt, die im ursprünglich reinphasigem Hoch- T_c - Nb_3Al durch die Abätzprozedur entstanden war.

Als Beispiel wird in Abb. 6 ein an Nb_3Sn aufgenommenes Bragg-Spektrum gezeigt. Die Maxima sind gemäß ihrer Ordnung bezeichnet. Besonders fällt ins Auge, daß einige für die A15-Struktur "verbotene" Peaks doch zu sehen sind. Sie sind in Abb. 6 mit Pfeilen gekennzeichnet. Dies wurde auch bei den anderen A15-Verbindungen gefunden. Daher und wegen der im Röntgen-

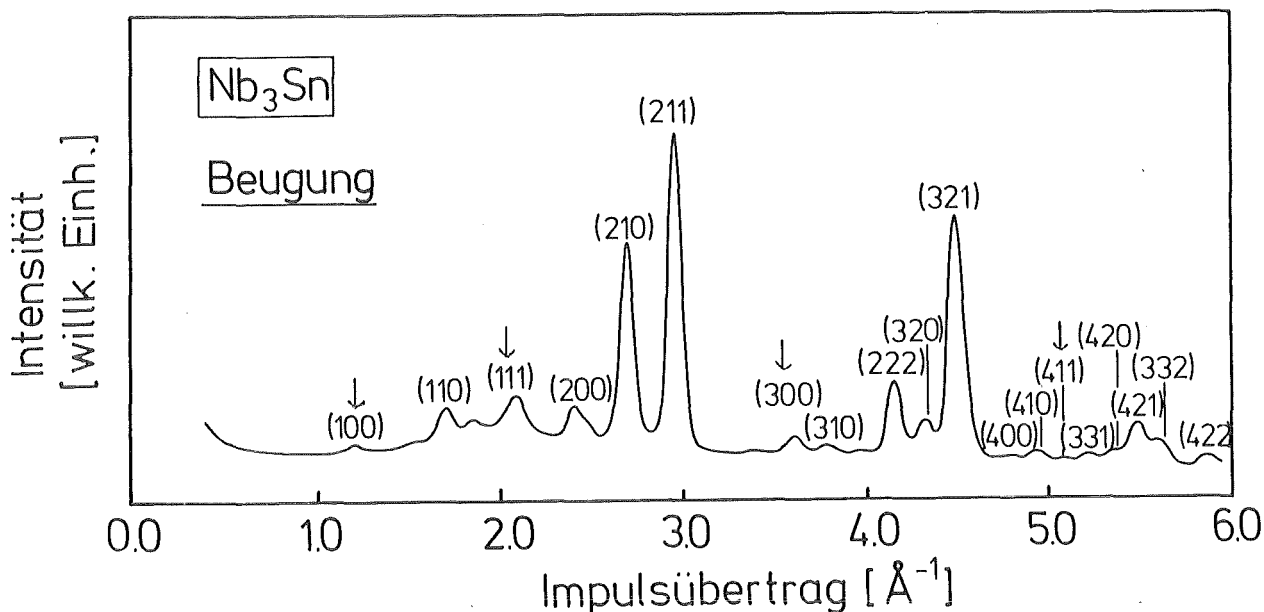


Abb. 6 Bragg-Spektrum von Nb_3Sn , aufgenommen im ELS-Spektrometer bei Energieverlust Null. Die Maxima sind gemäß ihrer Ordnung indiziert.

diffraktionsspektrum gefundenen Einphasigkeit schließen wird eine Erklärung als Fremdphasenreflexe, die zufällig an der richtigen Stelle liegen, aus. Der (100)-Reflex lag außerhalb des zugänglichen Winkelbereichs der Röntgenapparatur. Der relativ deutliche (111)-Reflex hätte jedoch zu sehen sein müssen, während die kleinen (300)- und (411)-Reflexe in der schlechteren Statistik der Röntgenmessung untergehen konnten. Als Erklärung für das Auftauchen des (111)-Reflexes bei der Elektronenbeugung wäre denkbar, daß die Probe an dieser Stelle doch eine etwas gestörte Nahordnung aufwies, so daß die Auslöschungsbedingungen nicht mehr streng galten.

b. Valenzmessungen

Abb. 7 (a-c) zeigt unsere Valenzspektren von a. Nb_3Sn , b. Nb_3Ge , c. Nb_3Al und die, wie in Kap. 2b beschrieben, daraus jeweils ermittelten dielektrischen Funktionen, ϵ_1 und ϵ_2 . Im Fall des Nb_3Sn stammen die verwendeten Daten von der Hoch- T_C -Probe, für Nb_3Ge und Nb_3Al wurden die Nieder- T_C -Daten verwendet. Beim Nb_3Al war dies erforderlich, da der schon erwähnte Fremdphasenanteil der Hoch- T_C -Probe hier zu Verfälschungen führte. Im Nb_3Ge wies die Hoch- T_C -Probe aufgrund des Ätzworgangs zahlreiche Löcher auf (vgl. elektronenmikroskopische Aufnahme, Abb. 4b). Dies hat zwar keinen prinzipiellen Einfluß auf die Meßergebnisse, macht aber den Abzug der elastischen Linie schwieriger und führt zu schlechterer Statistik. Daher wurden auch in diesem Fall die Valenzmessungen an der Nieder- T_C -Probe durchgeführt.

Der am Nb_3Sn durchgeführte Vergleich zwischen den Ergebnissen für Hoch- T_C - und Nieder- T_C -Probe zeigte, daß diese Resultate nur wenig von der Stöchiometrie abhängen. Das Volumenplasmon im $\text{Nb}_{3.2}\text{Sn}_{0.8}$ lag um 0.4 eV höher als in der stöchiometrischen Probe. Eine Berechnung gemäß der Formel für freie Elektronen, $\omega_{pl}^2 = 4\pi N e^2/m$, ergibt eine Verschiebung durch die geänderte

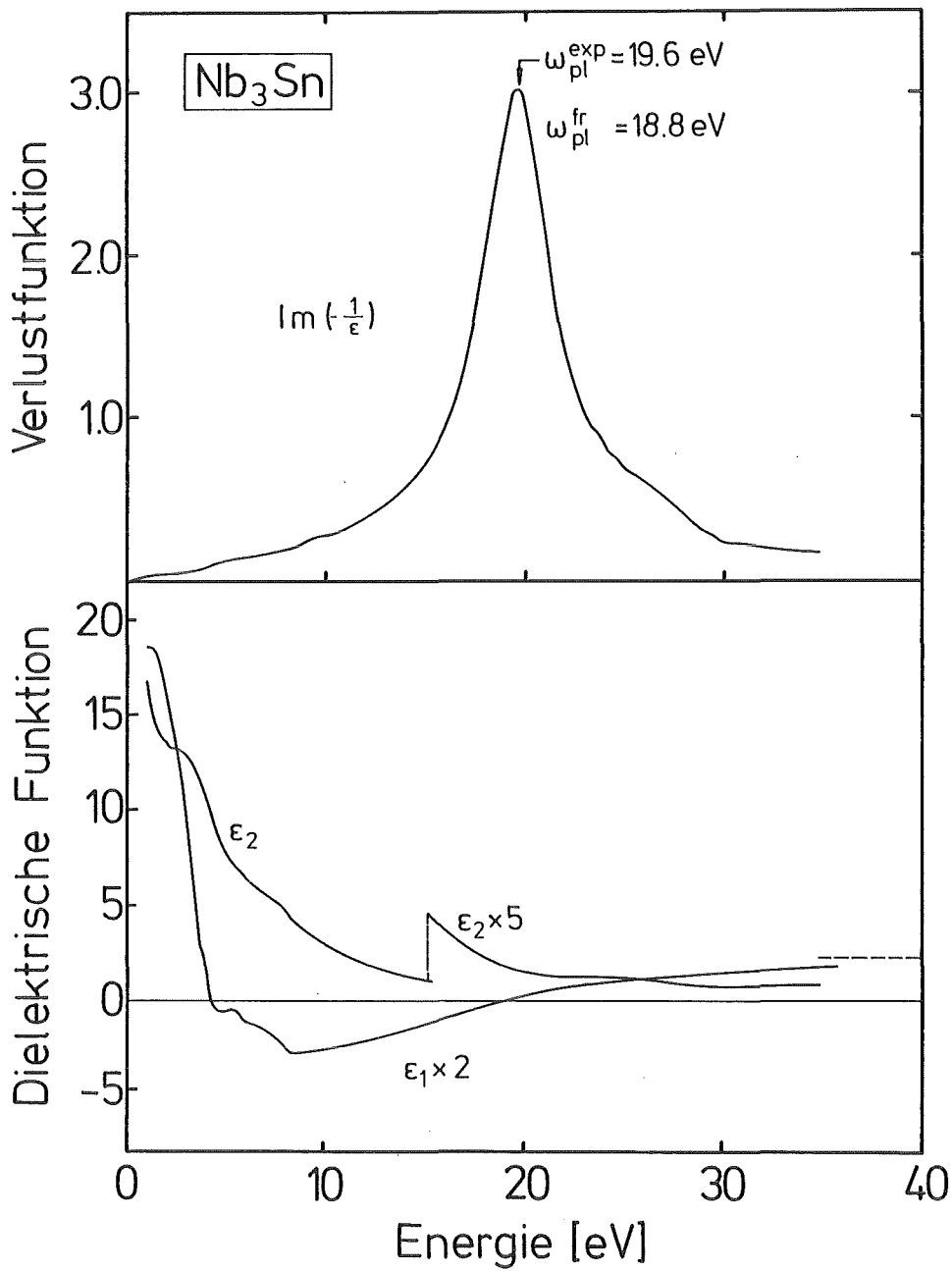


Abb. 7a

Abb. 7 Valenzspektren und dielektrische Funktionen von a. Nb_3Sn , b. Nb_3Ge , c. Nb_3Al . Außerdem sind die aus den Spektren entnommenen Werte für die Plasmaenergien ω_{pl}^{exp} , sowie die aus der Theorie freier Elektronen resultierenden Werte ω_{pl}^{fr} , angegeben.

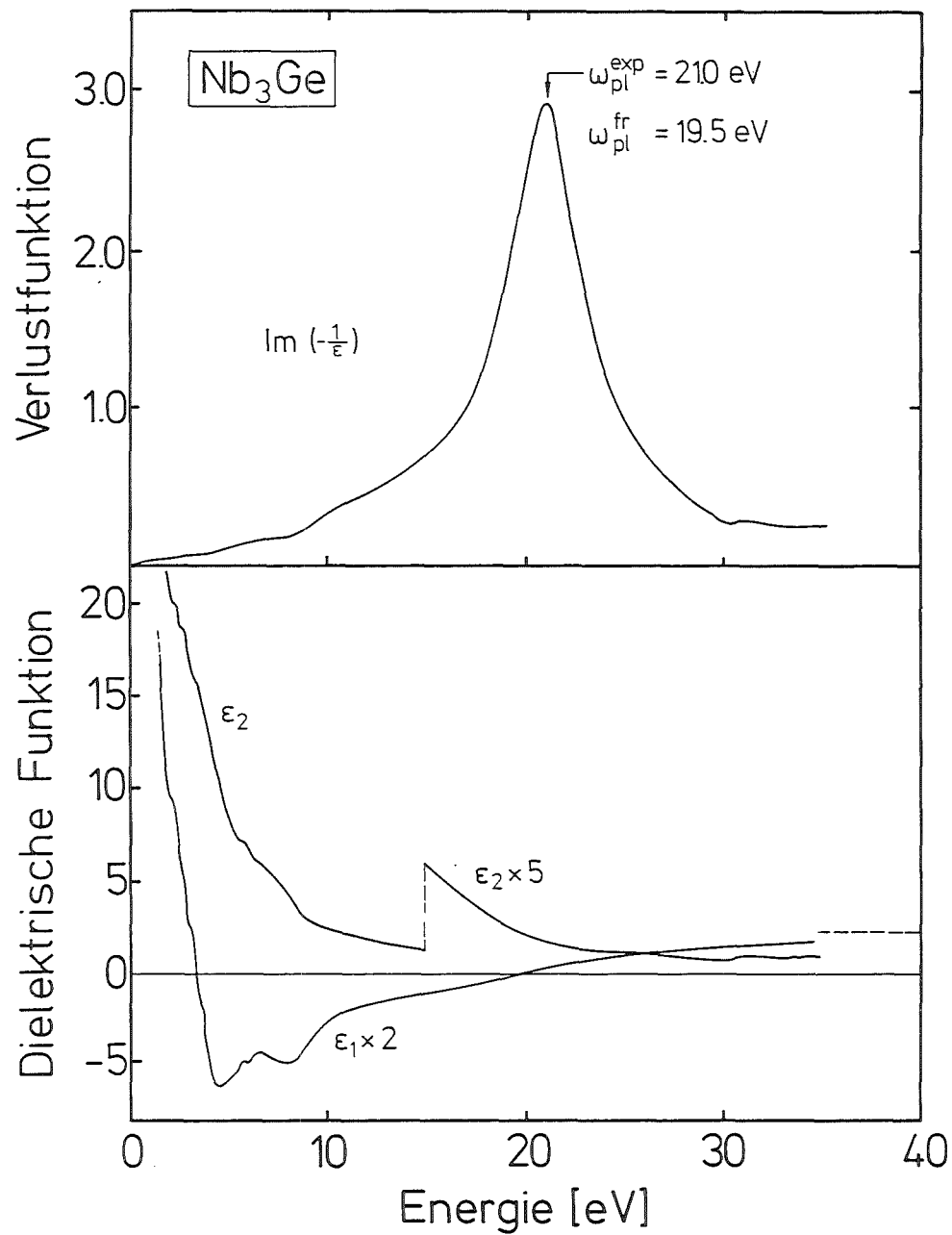


Abb. 7b

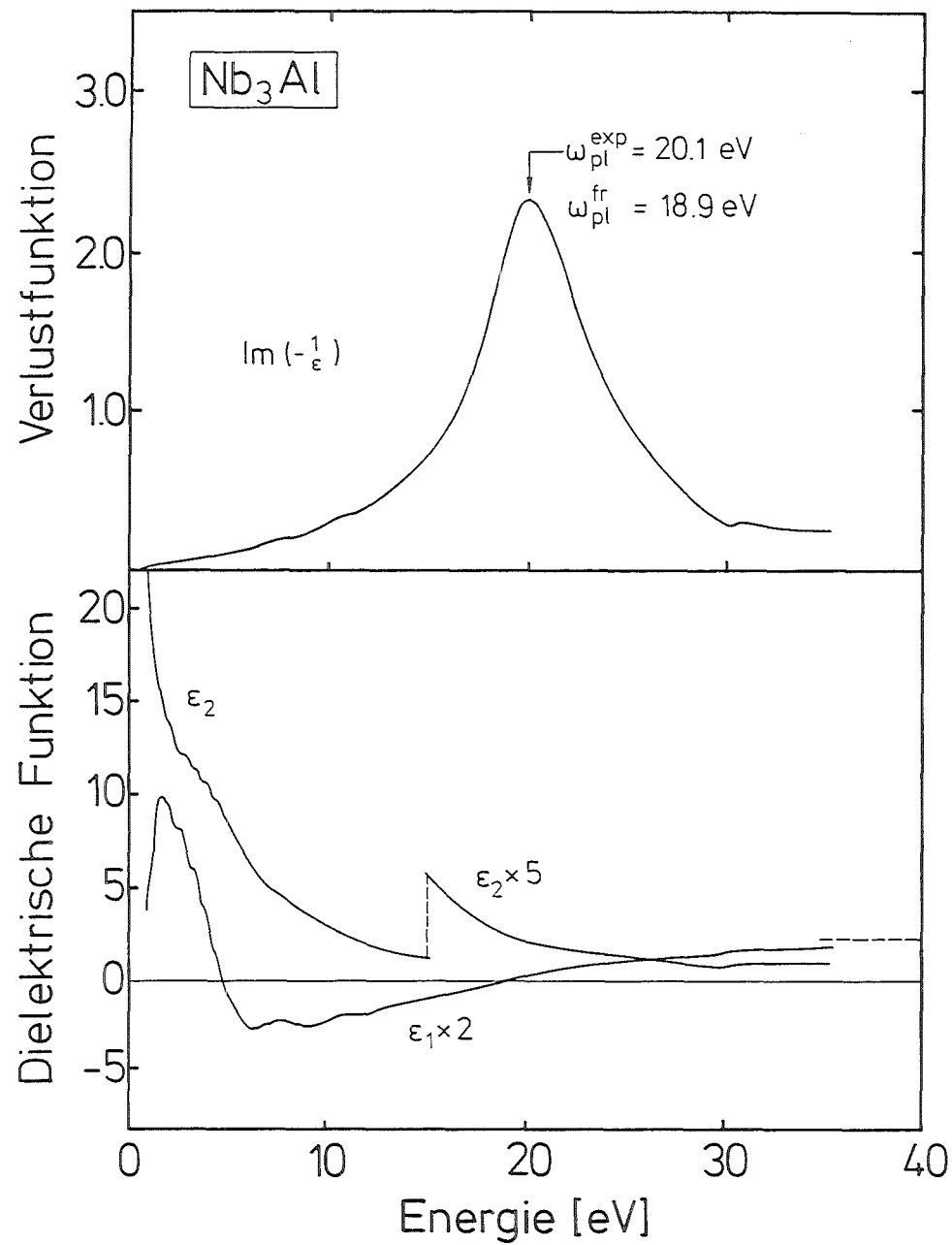


Abb. 7c

Valenzelektronenkonzentration N um 0,41 eV in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Die Lage von Strukturen in den Kramers-Kronig-transformierten Daten war jedoch für Hoch- und Nieder- T_C -Proben im wesentlichen gleich, allerdings waren die Strukturen in der Nieder- T_C -Probe ausgewaschener. Insgesamt konnte daraus geschlossen werden, daß die verwendeten Nieder- T_C -Daten im wesentlichen (im Rahmen der durch die intrinsische Lebensdauererbreiterung dominierten Auflösung) die Elektronenstruktur von "idealem" Material wiedergeben. Die zu erwartenden geringen Abweichungen, die z.B. zu den verschiedenen hohen T_C -Werten führen, lassen sich nur sehr nahe bei E_F nachweisen, wie später bei der Untersuchung der unbesetzten Zustände gezeigt werden wird.

Die gezeigten Verlustspektren aller drei Verbindungen werden von dem Volumen-Plasmon dominiert, das bei den in Abb. 7 angegebenen Energien liegt. Zum Vergleich sind auch die Plasmonen-Energien ω_{pl}^{fr} angegeben, die sich aus einer Theorie freier Elektronen ergäben. In Anbetracht der Tatsache, daß die Elektronen in den A15-Verbindungen keineswegs als frei betrachtet werden können, ist die Übereinstimmung zwischen den jeweiligen Werten überraschend gut. Dies ist schon an anderen Materialien beobachtet worden^{49,50}. Eine Erklärung dafür läßt sich daraus ableiten, daß für die relativ hohen Plasmonenergien von ≈ 20 eV Einzelheiten der Bandstruktur im eV-Bereich, in dem sich die Abweichungen vom Freien-Elektronen-Modell bewegen, kaum auswirken.

Die von Interband-Übergängen verursachte Struktur ist im Verlustspektrum nur sehr schwach zu erkennen, aber im Rahmen der Genauigkeit der Messung eindeutig nachweisbar. Nach der Kramers-Kronig-Transformation werden ihre Einflüsse deutlich erkennbar. In diesem Zusammenhang sei nochmals angemerkt, daß der Vergleich mit Bandstrukturrechnungen anhand der optischen Übergangswahrscheinlichkeit durchgeführt werden muß. Hierfür und für den Vergleich mit optischen Messungen sind also, wie schon eingangs in Kap. 2 dargelegt, Messungen in Transmission mit der Möglichkeit

zur Kramers-Kronig-Transformation unerlässlich. Strukturen im Verlustspektrum stimmen keineswegs mit Strukturen in ϵ_2 überein, und diese verschieben sich nochmals durch die Multiplikation mit ω . Um dies zu demonstrieren, sind in Tabelle 2 die energetischen Lagen von Strukturen in $\text{Im} \frac{1}{\epsilon}$, ϵ_2 und $\omega\epsilon_2$ (aus dem Experiment) und in der kombinierten Zustandsdichte (aus der entsprechend verbreiterten theoretischen JDOS) für alle 3 untersuchten Verbindungen eingetragen. Aufgeführt sind nur die mit bloßem Auge erkennbaren Strukturen. Die Multiplikation mit ω unterdrückt einige niederenergetische Strukturen und macht andere bei höheren Energieverlusten erst sichtbar. So erklärt sich, daß keine 1:1-Zuordnung zwischen den Werten der Spalten ϵ_2 und $\omega \cdot \epsilon_2$ vorliegt. Man erkennt aus Tabelle 2, daß nur zwischen $\omega \cdot \epsilon_2$ und JDOS ein Vergleich sinnvoll ist, wie er auch weiter unten (vgl. Diskussion ab S. und Abb. 10) durchgeführt werden wird.

Nicht nur in den Strukturen in ϵ_2 , sondern vor allem auch im Verlauf von ϵ_1 zeigt sich deutlich die Abweichung vom Freien-Elektronen-Verhalten: Zwar ähnelt der Verlauf für $\omega > \omega_{pl}$ dem eines freien Elektronengases mit $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon_1 = 1$, für kleinere Energien zeigt sich aber der Einfluß vieler überlagerter Oszillatoren (Interbandübergänge). Aus dem gleichen Grund war eine Extraktion effektiver Drude-Parameter aus unseren Meßergebnissen nicht möglich. In Ref. 56 wird für V_3Si gezeigt, daß näherungsweise Drudeverhalten nur für $E < 0,4$ eV vorliegt - ein für uns wegen des Einflusses der elastischen Linie unzugänglicher Bereich.

In Abb. 8 (a-c) werden die weiteren gemäß Gl. 2.21 bis 2.25 aus der Kramers-Kronig-Transformation erhaltenen optischen "Konstanten" gezeigt (Reflexionsvermögen R , Absorptionskoeffizient μ , komplexer Brechungsindex $n + ik$).

In der Literatur sind nur sehr spärliche Ergebnisse von optischen Messungen an A15-Verbindungen zu finden: Mit Hilfe der Polarisationsmethode⁵¹ erhielten Golovashkin et al. Ergebnisse für den komplexen Brechungsindex $n-ik$ im

Tabelle 2 Energetische Lage von Strukturen in verschiedenen physikalischen Größen für die drei Verbindungen

Verbindung	Größe	energetische Lage von Strukturen (eV)									
Nb ₃ Sn	Experiment	$\text{Im} - \frac{1}{\epsilon}$	4.8			8.8					
		ϵ_2	3.2	5.2	5.8	7.8					
		$\omega\epsilon_2$	4.0	5.5	7.7	10.5	13.7				
	Theorie	JDOS	5.2	6.2	7.7	11.3	14.3				
Nb ₃ Ge	Experiment	$\text{Im} - \frac{1}{\epsilon}$					5.8	10.0			
		ϵ_2	2.3	2.7	3.5	5.8	8.2				
		$\omega\epsilon_2$	3.7			5.8	6.8	9.3	12.5		
	Theorie	JDOS	5.3	6.3	8.3	9.8	13.0				
Nb ₃ Al	Experiment	$\text{Im} - \frac{1}{\epsilon}$	3.5			7.3	10.5				
		ϵ_2	2.9	3.4	4.1	7.9					
		$\omega\epsilon_2$	4.3		5.5	8.1	10.7	14.0			
	Theorie	JDOS	5.3	6.5	9.3	11.0	14.0				

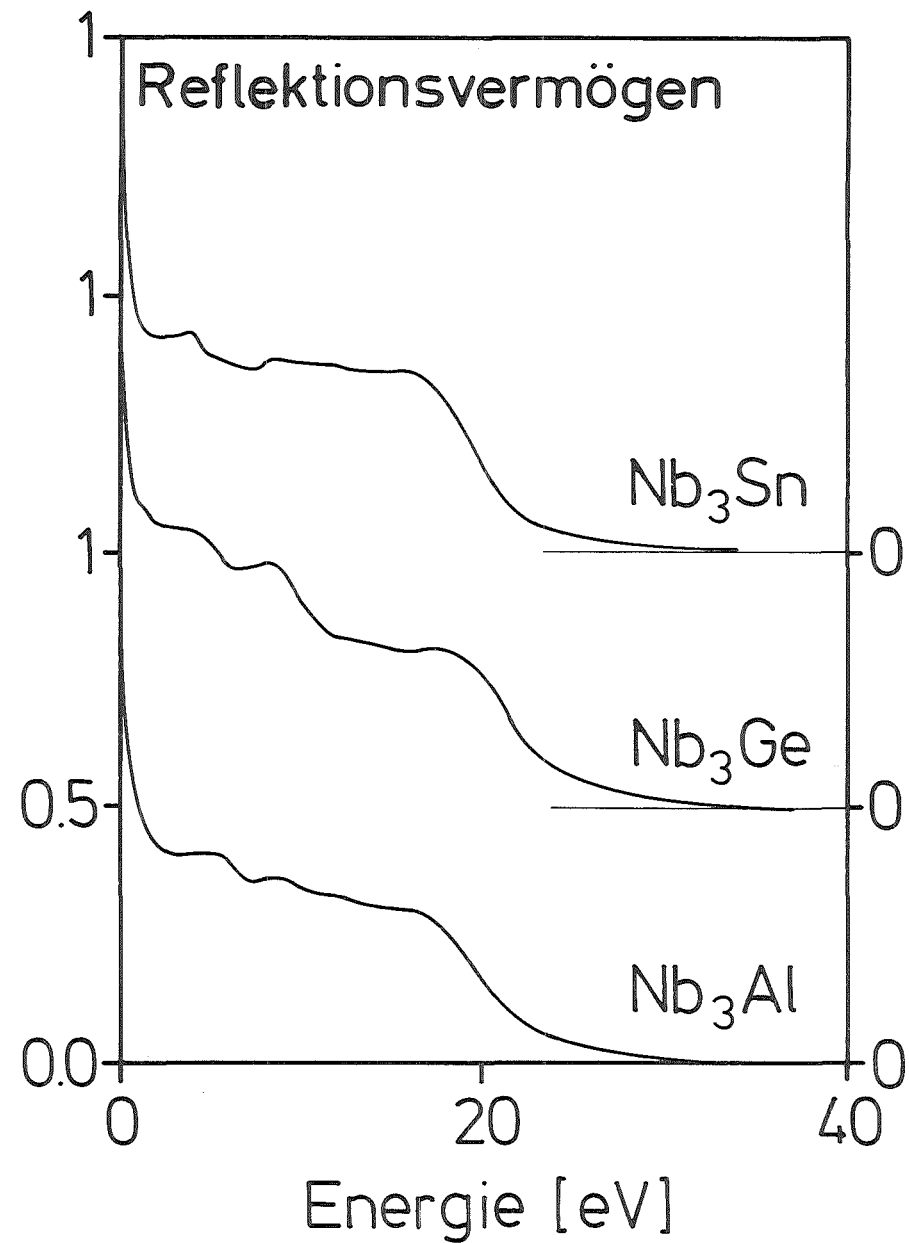
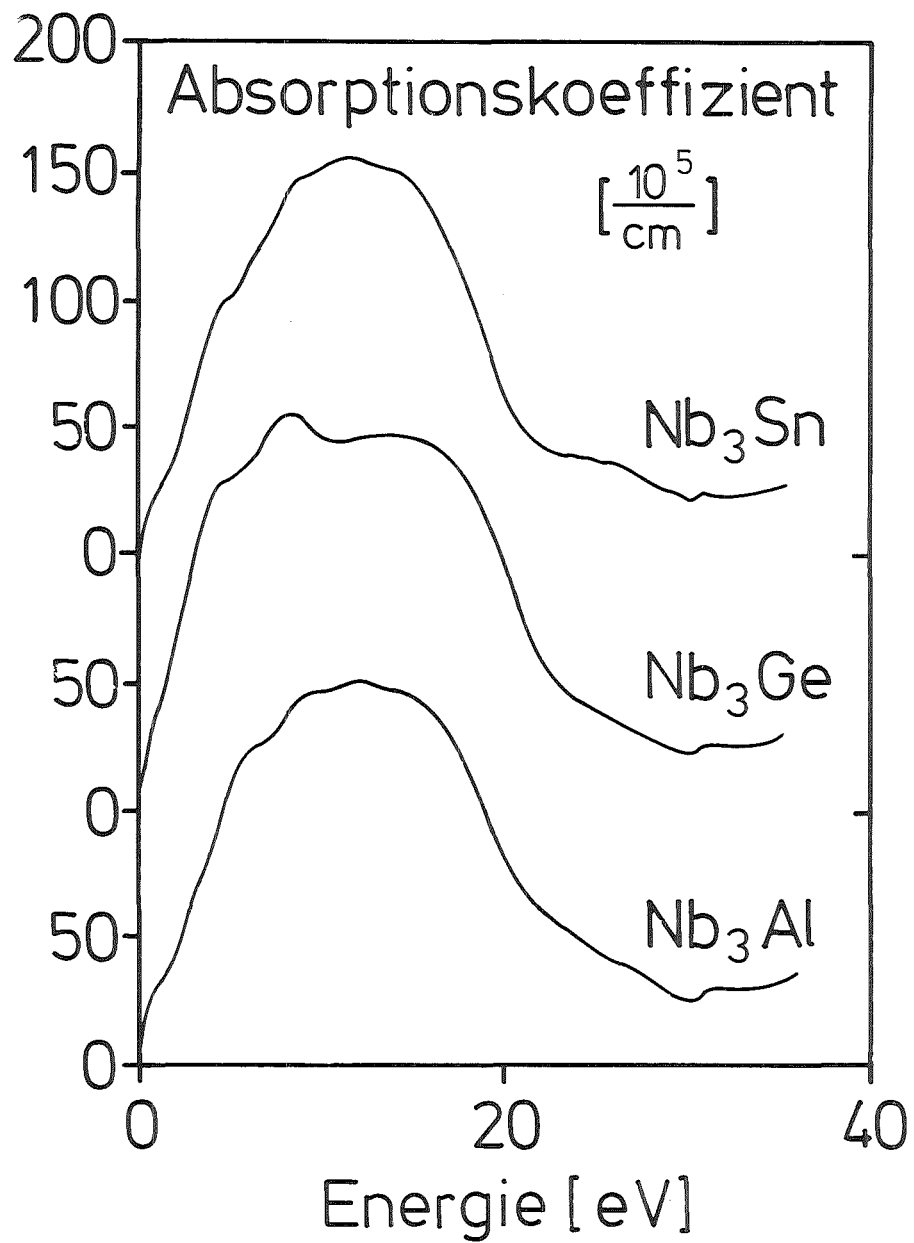
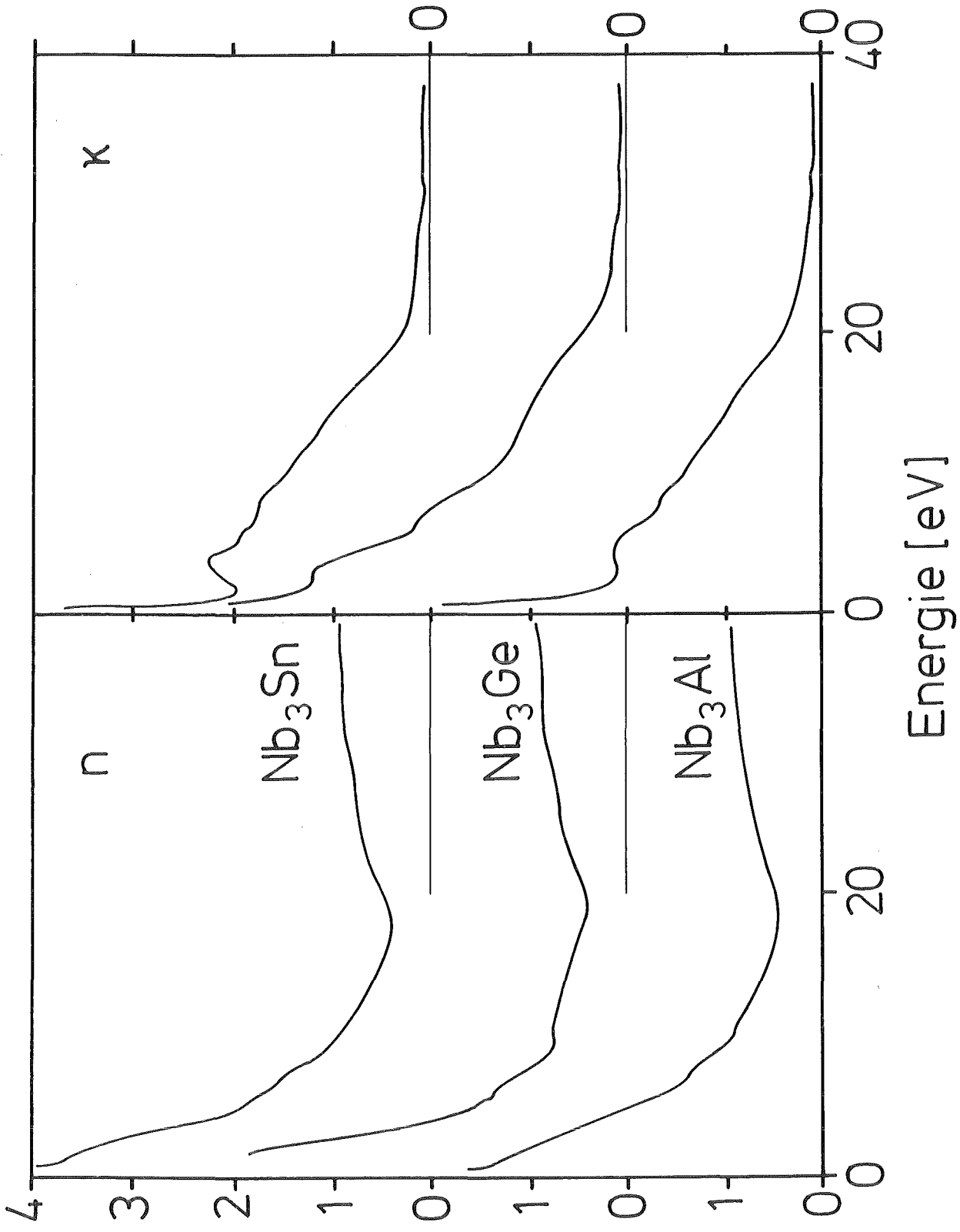


Abb. 8 Weitere optische Konstanten der drei Verbindungen



Fortsetzung Abb. 8

V-Ga-⁵² und im Nb-Sn-System ⁵³ im Energiebereich von 0,5 bis 3,7 eV bzw. 0,12 bis 1,2 eV. Die Proben waren jedoch nicht auf ihren A15-Phasenanteil untersucht. Aus den Ergebnissen berechneten die Autoren verschiedene elektronische Kenngrößen (Konzentration der Leitungselektronen, Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen, Gesamtfläche der Fermioberfläche, Frequenz der Stöße der Elektronen miteinander und mit Phononen oder Defekten und Fourierkomponenten des Pseudopotentials). Aus diesen und anderen Messungen leiteten Maksimov und Motulevich ⁵⁴ die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante für verschiedene Metalle und die beiden erwähnten A15-Verbindungen ab. Aus den gleichen Daten sowie unveröffentlichten Resultaten von Yao und Schnatterly ⁵⁵ für Nb₃Ge und V₃Si berechneten Tütto, Kahn und Ruvalds ⁵⁶ effektive Drude-Parameter und verschiedene elektronische Kennzahlen. Aufgrund einer gegenüber Ref. 54 geänderten Analysenmethode erhielten sie andere Werte für das λ der A15-Verbindungen, die nicht mit den hohen Übergangstemperatur zu vereinbaren waren. Daraus schlossen sie auf die evtl. Existenz anderer Elektronen-Paarungs-Mechanismen als Elektron-Phonon-Kopplung, z.B. akustische Plasmonen ^{57,25}.

Benda und Geballe ⁵⁸ untersuchten die Reflexivität von V₃Si, V₃Ge, V₃Pt und Ti₃Pb von 0,1 bis 3 eV. Von diesen Substanzen ist nur V₃Si ein Hochtemperatursupraleiter. Ihre Spektren zeigen einen Absorptionspeak für V₃Si und V₃Ge bei 0,7 eV, jedoch keinen für die anderen beiden Substanzen. Als Erklärung schlagen die Autoren einen kritischen Punkt in der JDOS vor.

Burkova, Motulevich und Shubin ⁵⁹ führten zu Ref. 52 und 53 analoge Messungen von n und κ an V₃Si im Energiebereich von 0,12 bis 2,8 eV. aus.

Alle diese Daten sind mit den unseren nicht vergleichbar, da sie an anderen A15-Verbindungen (Ref. 52, 58, 59) oder in einem anderen Energiebereich (Ref. 53, 55) gewonnen werden.

McKee et al.⁶⁰ veröffentlichten Absorptionsmessungen mit Synchrotronstrahlung an Nb₃Ge-, Nb₃Al-, Nb₃Ir-, V₃Ga-Filmen und Cr₃Si-, V₃Ge- und V₃Si-Bulk-Proben von 0,2 bis 4 eV. Auch sie machen keine Angaben über den A15-Gehalt der Proben, berichten allerdings, daß sie sehr rauhe Oberfläche der Proben "Ärger verursacht" (causes trouble). Dies sind die einzigen Messungen, mit denen ein direkter Vergleich unserer Daten möglich ist. In Abb. 9 (a+b) werden ihre Ergebnisse für Nb₃Ge und Nb₃Al mit unseren verglichen. Man erkennt einen qualitativ ähnlichen Kurvenverlauf, beim Nb₃Ge wird in beiden Fällen eine Struktur zwischen 1 und 2 eV gefunden.

In den Absolutwerten bestehen jedoch Diskrepanzen von durchschnittlich 10-20%. Bei unseren Daten können Ungenauigkeiten im Abzug der elastischen Linie zu Einflüssen führen, die oberhalb von ca. 1 eV jedoch nur noch im Prozentbereich liegen. Daher sind wohl die oben erwähnten Probleme mit der Oberflächenbeschaffenheit bei den optischen Messungen für die Diskrepanzen verantwortlich.

In der Literatur finden sich nur zwei Veröffentlichungen über ELS-Messungen an A15-Verbindungen. In beiden Fällen handelt es sich um Reflexions-ELS mit den damit verbundenen, schon oben beschriebenen Problemen der Oberflächenempfindlichkeit und des undefinierten Impulsübertrages. Shen⁴⁷ berichtet über Messungen an V₃Si, Nb₃Al, Nb₃Sn und Nb₃Ge. Die Methode der Oberflächenreinigung durch Argon-Ionen-Beschuß ergab jedoch schlechte, z.T. amorphe Oberflächen. Nur für V₃Si wird ein Spektrum in der Form Zählrate als Funktion der Energie gezeigt. Ein qualitativer Vergleich dieses Spektrums mit den unseren ist trotz des anderen Probenmaterials zulässig, da sich alle A15-Spektren ähnlich sehen. Er zeigt, daß entgegen Shens Vermutung starke Beiträge der Oberflächen vorhanden sind und daher seine ohnehin von ihm selbst als spekulativ bezeichnete Zuordnung von Strukturen vollends fragwürdig wird. Zudem veränderten sich die Oberflächen während seiner Messung durch den Elektronenbeschuß hoher Intensität.

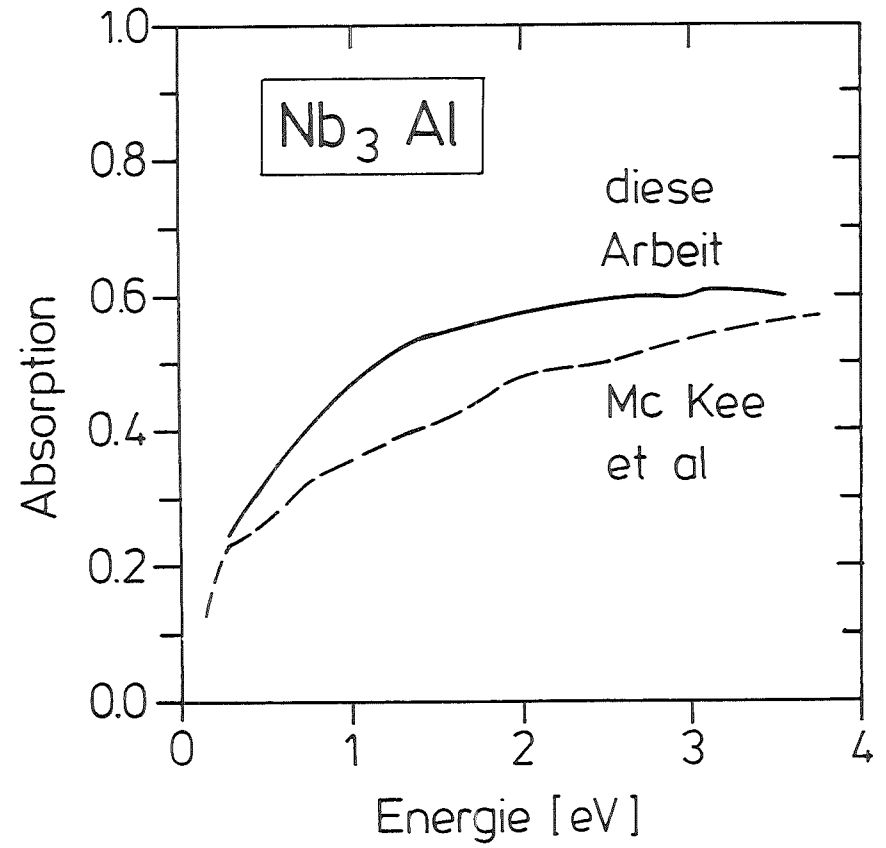
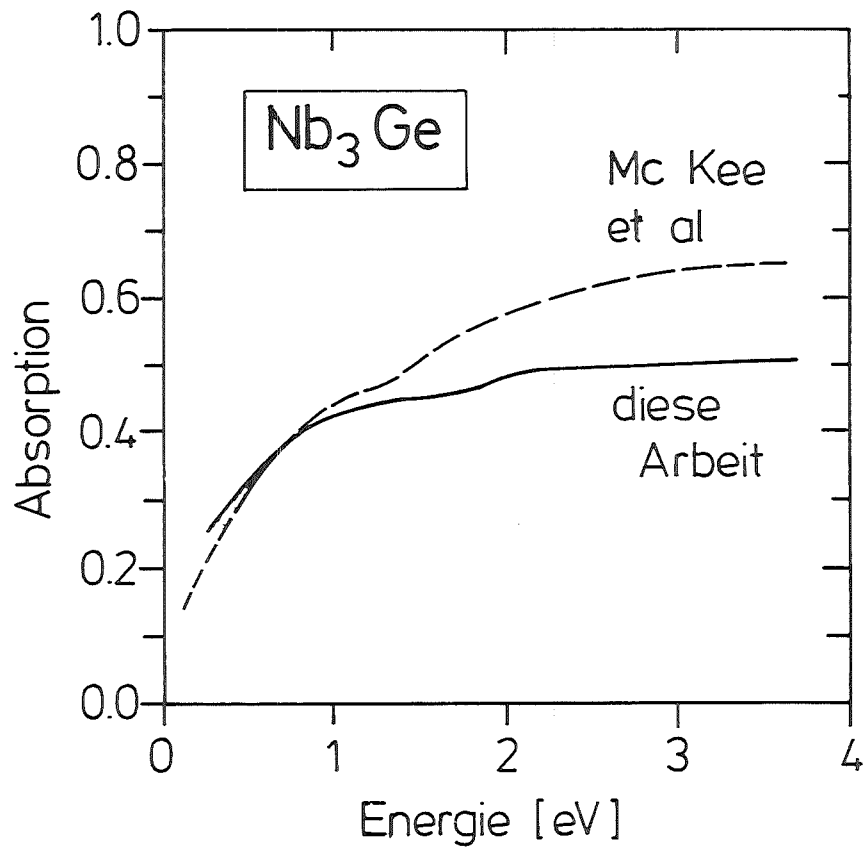


Abb. 9 Vergleich optischer Meßergebnisse aus Ref. 60 mit den aus unseren Spektren durch eine Kramers-Kronig-Transformation gewonnenen Werten. Aufgetragen ist die Absorption=1-Reflexion.

Cadieus⁴⁸ Messungen an $\text{Nb}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,17$ bis $0,26$) leiden unter denselben Problemen. Die ELS-Messungen wurden während Argon-Beschuß mit 1-3 kV durchgeführt, die Ergebnisse hingen von der Sputter-Spannung ab. Die Energieauflösung war mit 2,4 eV ca. dreimal schlechter als bei Shen. Sogar das Volumenplasmon bei ≈ 20 eV wurde im Gegensatz zu Shen falsch zugeordnet, als Plasmaenergie wurden 4,9 eV (vermutlich von einem Interbandübergang) angegeben.

Wir kommen nun zu dem oben angekündigten Vergleich zwischen experimentell ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten und aus den Bandstrukturrechnungen erhaltenen kombinierten Zustandsdichten (JDOS) (vgl. Kap. 2c). In Abb. 10 (a-c) werden diese Größen für alle drei Verbindungen miteinander verglichen. Die Übergangswahrscheinlichkeit wurde, wie in Kap. 2c beschrieben, aus den Kramers-Kronig-transformierten experimentellen Daten gewonnen, die JDOS stammt aus LCAO-Rechnungen ohne Berücksichtigung von Matrixelementen. Der Vergleich ergibt, daß Theorie und Experiment in den auftretenden Strukturen übereinstimmen, allerdings sind die energetischen Lagen in der Theorie meist etwas höher. Eine deutliche Diskrepanz besteht bezüglich der Intensitäten: die Rechnungen weisen durchweg einen zweiten Bereich hoher JDOS zwischen 10 und 15 eV auf, der im Experiment viel niedriger ausfällt. Als Erklärung für diese Diskrepanzen kommt vor allem die Vernachlässigung der Matrixelemente in Frage. Zum einen weisen diese i.a. eben doch eine schwache Energieabhängigkeit auf, die auch zu einer leichten Verschiebung von Strukturen führen kann, zum anderen sind sie nur für Dipolübergänge, und hier wiederum vor allem für $(\ell \rightarrow \ell + 1)$ -Übergänge, groß.

Um den Einfluß der Beschränkung auf symmetrieerlaubte Übergänge in den Rechnungen zu untersuchen, wurden für Nb_3Sn zusätzlich Bandstrukturrechnungen in einem anderen Formalismus, dem LMTO-Formalismus in ASA (atomic sphere approximation), durch-

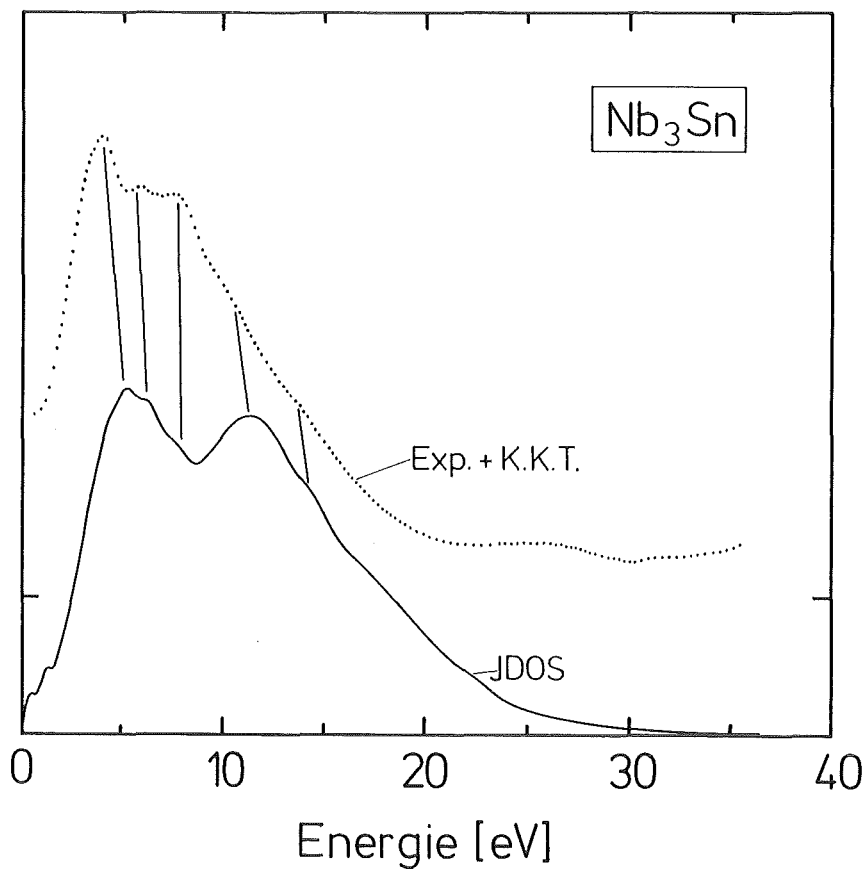


Abb. 10a

Abb. 10 Vergleich der experimentell ermittelten Übergangswahrscheinlichkeit mit der totalen JDOS aus Bandstrukturrechnungen.

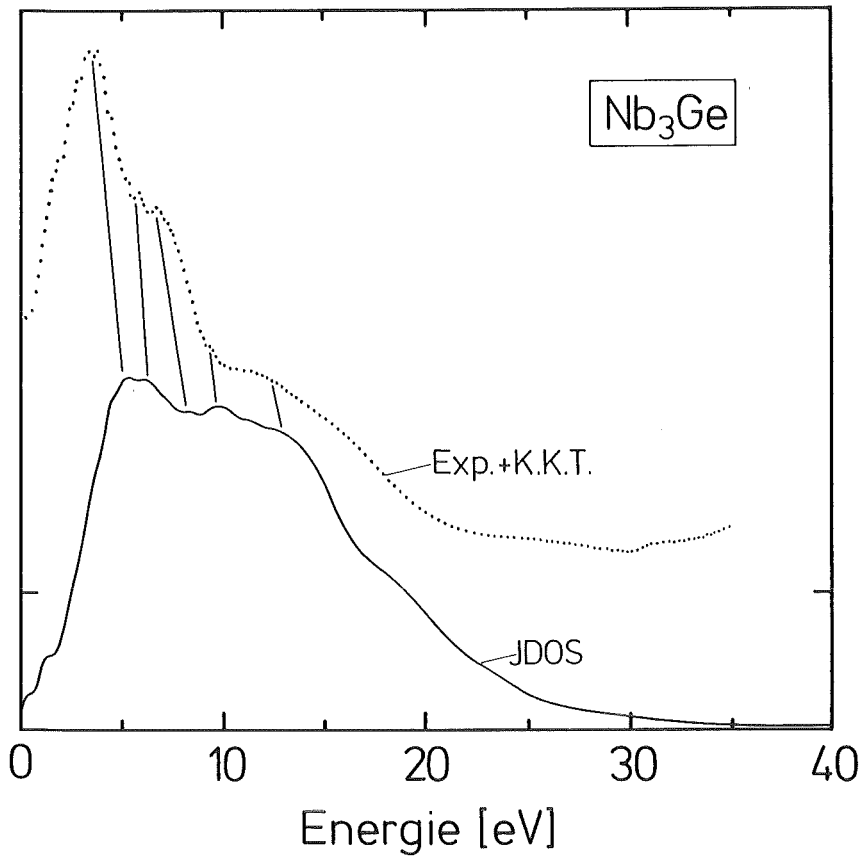


Abb. 10b

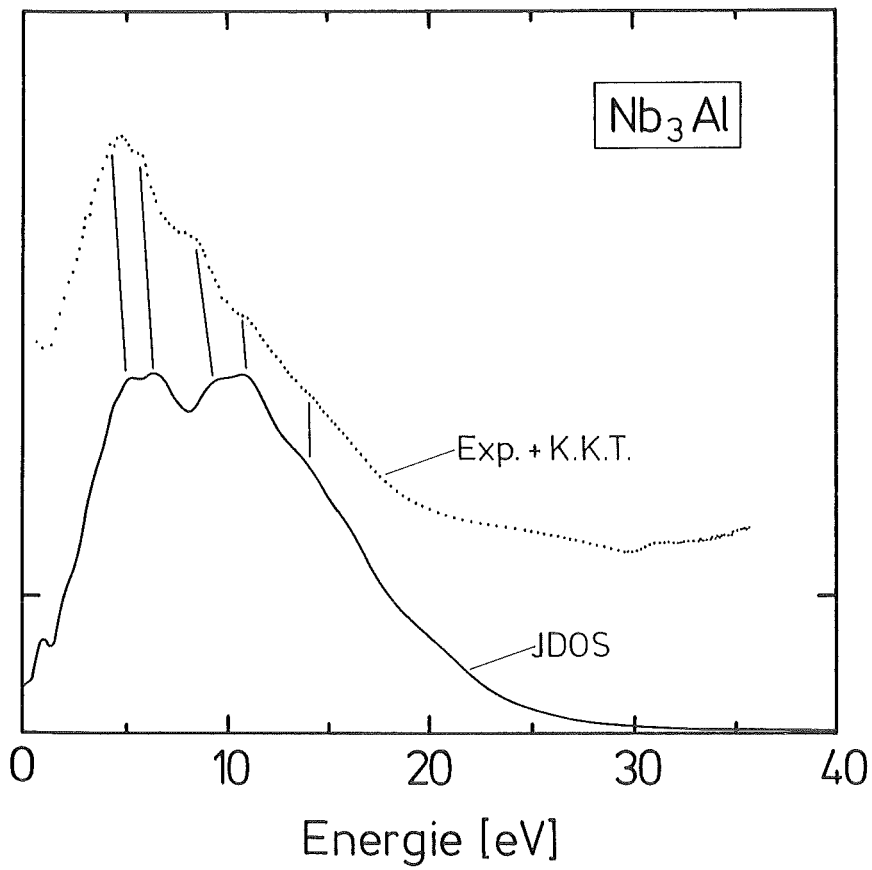


Abb. 10c

geführt^{36,10}, da in diesem Formalismus der Symmetriecharakter der Wellenfunktionen eindeutiger als im LCAO-Schema zu entnehmen ist. In Abb. 11 sind zunächst die Ergebnisse für totale JDOS aus LCAO- und LMTO-Rechnung verglichen. Im Bereich bis etwa 8 eV stimmen die Kurven sehr gut überein, dann beginnen sie sich stark zu unterscheiden. Dies erklärt sich daraus, daß beide Rechnungen auf höchste Genauigkeit in der Nähe der Fermienergie angelegt waren: im LCAO-Fall war der Fit an die APW-Werte nur im besetzten DOS-Bereich durchgeführt worden; im LMTO-Fall war die Linearisierung der Wellenfunktion um E_F durchgeführt worden. Dies führt dazu, daß die höheren Bänder (oberhalb von ca. 8 eV über E_F) nur noch ungenau wiedergegeben werden. Welche der beiden Rechnungen in diesem Gebiet besser stimmt, ist schwer zu entscheiden. Die Übereinstimmung der Strukturen mit dem Experiment spricht für die LCAO-Rechnung; die LMTO-Kurve zeigt jedoch,

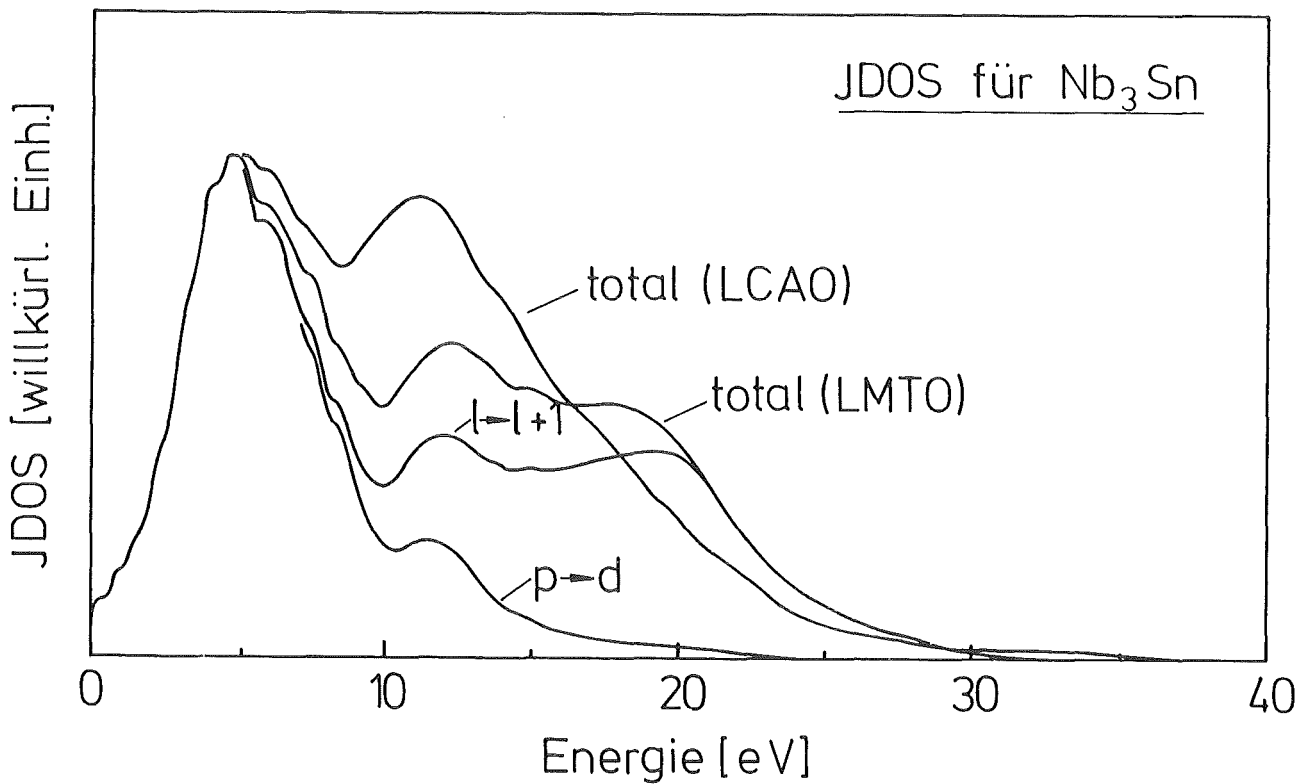


Abb. 11 Demonstration der Unterschiede zwischen verschiedenen Bandstruktur-rechenverfahren und des Einflusses von Auswahlregeln im LMTO-Formalismus (alle Kurven bei 5 eV auf gleiche Höhe normiert).

daß die Höhe des JDOS-Peaks zwischen 10 und 15 eV evtl. ein zufälliges Artefakt der LCAO-Rechnung ist. Unabhängig hiervon läßt sich nun jedoch aus Rechnungen unter Berücksichtigung von Auswahlregeln (die eben erst durch die LMTO-Rechnung einfach möglich waren) folgendes entnehmen: Bei Beschränkung auf die starken, dipolerlaubten ($\ell \rightarrow \ell + 1$)-Übergänge (s. Abb. 11 unten) wird das JDOS-Gebiet zwischen 8 und 20 eV abgesenkt (ohne daß die Strukturen wesentlich verändert werden); beschränkt man sich gar auf den dominanten ($p \rightarrow d$)-Übergang (mit anderen Worten: unterstellt man diesem ein besonders großes Matrixelement), so ist dieser Peak fast vollständig verschwunden. Diese Ergebnisse machen also plausibel, wie die Intensitätsdiskrepanz zwischen Experiment und Theorie in diesem Bereich erklärbar ist.

c. Absorptions-Kanten

Abb. 12 zeigt ein Nb_3Al -Übersichtsspektrum von 100 bis 500 eV. Hervorgehoben sind die in diesem Fall relativ kleinen Absorptionskanten, die durch Anregungen aus dem Nb-3p- bzw. Nb-3d-Rump fzustand verursacht werden. Dieses Bild soll den typischen Verlauf eines Verlustspektrums sowie das in diesem Fall leider recht ungünstige Signal-Untergrund-Verhältnis demonstrieren. Im folgenden werden die Spektren stets in der nach dem Untergrundabzug erhaltenen Form gezeigt (vgl. Kap. 2d zur Vorgehensweise beim Untergrundabzug).

α) Die Nb-3p-Kanten

Die oberste Kurve von Abb. 13 zeigt die Nb-3p-Kanten in Nb_3Sn . Aus XPS-Messungen⁶¹ ist die Bindungsenergie relativ zur Fermi-Energie für die $3p_{3/2}$ -Kante im Nb zu 360.6 eV bekannt. Die Spin-Orbit Aufspaltung des $3p_{3/2}$ - und $3p_{1/2}$ -Zustands im Nb-Atom beträgt 15,5 eV⁶², die statistische Besetzung ist 2:1 und die Lebensdauer verbreiterung ca. 2 eV⁶³.

Der untere Teil von Abb. 13 zeigt die verschiedenen mit diesen Werten aus den partiellen Nb-Zustandsdichten des Nb_3Sn berechneten Kurven, normiert auf das Maximum der experimentellen Kurve. Man

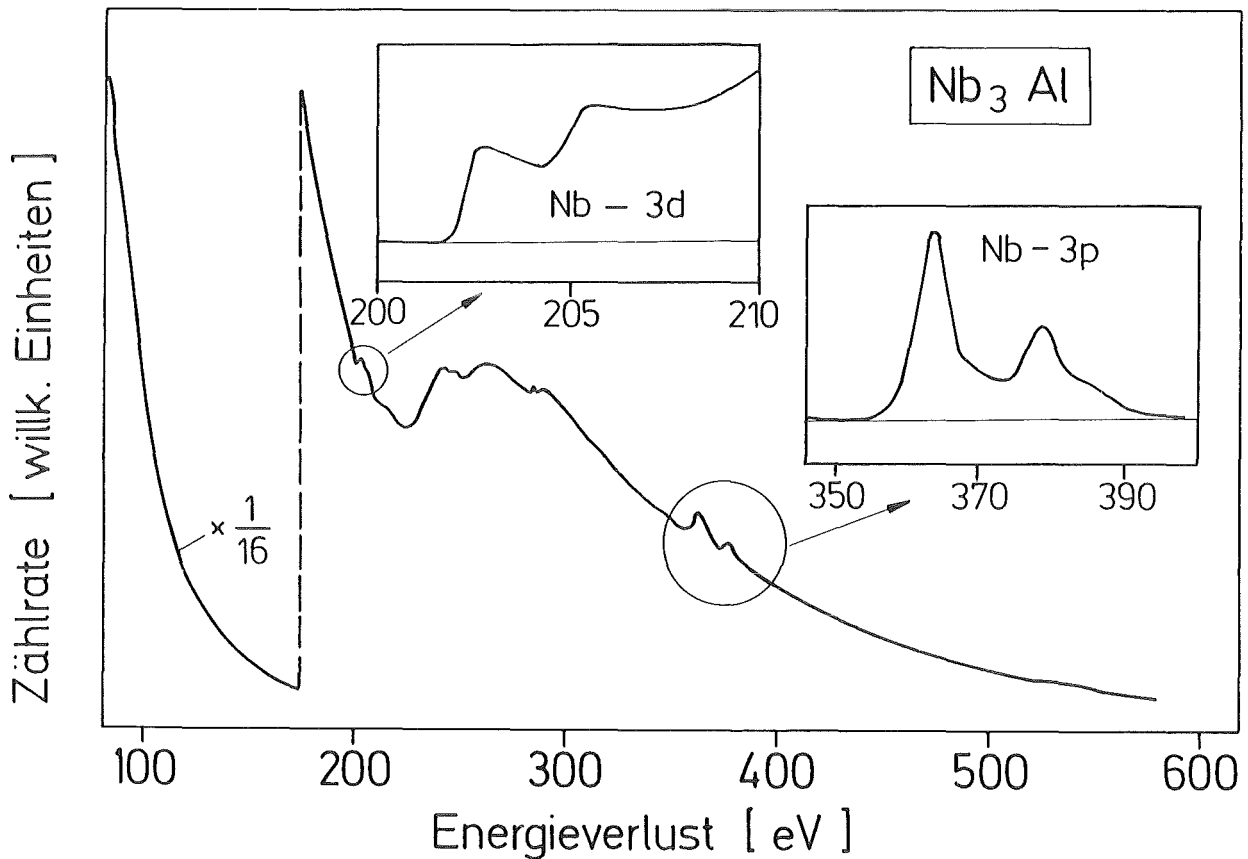


Abb. 12 ELS-Spektrum an Nb_3Al von 100 bis 600 eV mit hervorgehobenen Nb-3p- und Nb-3d-Absorptionskanten

erkennt klar, daß das experimentelle Spektrum gut mit der d-artigen Zustandsdichte (und nur mit dieser) übereinstimmt. Dies ist genau, was nach den Überlegungen von Abschnitt 2d aufgrund der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ zu erwarten ist, da erstens die s-DOS wesentlich kleiner als die d-DOS ist (s. y-Achsenbeschriftung in Abb. 11) und zweitens der ($l=+1$)-Übergang ein größeres Matrixelement als der ($l=-1$)-Übergang hat. Allerdings ist die Lebensdauer-
 verbreiterung dieser Kante mit 2 eV so groß, daß die Details nicht sichtbar sind; ein evtl. Einfluß des Rumpflochs, der zur Verzerrung der Spektren gegenüber dem Einteilchenbild führen kann, könnte davon überdeckt sein. Wegen der großen Verbreiterung sind auch Unterschiede zwischen den verschiedenen Verbindungen und für unterschiedliche Stöchiometrie nicht zu erkennen. Dafür

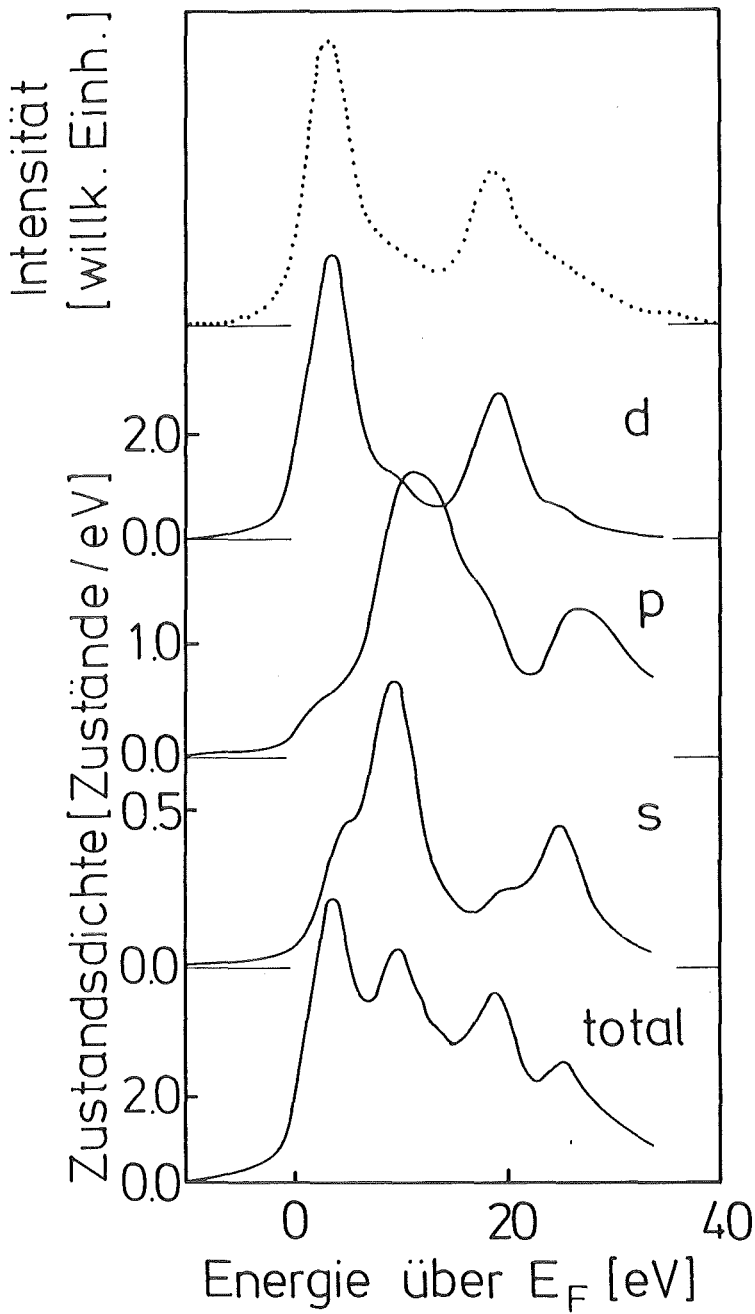


Abb. 13

Die Nb-3p-Kanten in Nb₃Sn nach Untergrundabzug (.....) verglichen mit den entsprechend verbreiterten und zu sich selbst addierten unbesetzten Zustandsdichten verschiedener Symmetrien. Die Bindungsenergie beträgt, auf E_F bezogen, 360 eV.

braucht man eine Kante, deren Rumpfzustand eine möglichst geringe Energieunschärfe aufweist. Hierfür kommt die Nb-3d-Kante in Frage.

β) Die Nb-3d-Kanten

Diese Kante weist nur eine Lebensdauererweiterung von ca. $0,1 \text{ eV}^{63}$ auf. Leider ist sie andererseits sehr klein, wie schon in Abb. 12 zu sehen war: das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis beträgt nur etwa 1:100. Um Spektren mit guter Statistik über einen ausgedehnten Energiebereich zu erhalten, wurde daher auch an dieser Kante zunächst mit einer Spektrometerauflösung von $0,6 \text{ eV}$ gemessen. Ein solches Spektrum für Nb_3Sn ist in Abb. 14 oben gezeigt. Die auf die Fermienergie bezogene Bindungsenergie für die $3d_{5/2}$ -Kante liegt im Nb bei $202,2 \text{ eV}^{61}$, die Spin-Bahn-Aufspaltung bei $3,06 \text{ eV}^{62}$, das Entartungsverhältnis beträgt 3:2. Die entsprechend aufbereiteten partiellen Nb-Zustandsdichten sind im unteren Teil von Abb. 14 aufgetragen. Da in diesem Energiebereich keine f-Zustandsdichte (im Sinne des LCAO-Formalismus, siehe unten) vorhanden ist, erwarten wir vor allem Übergänge in die p-artige DOS. Ein Blick auf Abb. 14 zeigt, daß sich diese Erwartung wiederum erfüllt: für alle vorhandenen Peaks besteht eine sehr gute Korrelation. Daß die Intensitäten nicht absolut übereinstimmen, ist aufgrund der Vernachlässigung der Energieabhängigkeit der Matrixelemente leicht zu verstehen. Auch bei dieser gegenüber α) viel geringeren Verbreiterung bildet das ELS-Spektrum also die entsprechende partielle Zustandsdichte ab. Auch hier gelten also die in Abschnitt α) getroffenen Feststellungen über die Vernachlässigbarkeit des Einflusses des Rumpflochs.

Bezüglich des eben erwähnten Fehlens von f-Zustandsdichte im LCAO-Bild ist noch eine Bemerkung zu machen: für ein gegebenes Atom gibt es Ausläufer der Wellenfunktionen an benachbarten Atomen, die in seine Wigner-Seitz-Zelle hineinreichen. Diese Ausläufer haben aus der Sicht des betrachteten Atoms Anteile aller Symmetrien, also auch f-Symmetrie. Daher können in diesem Formalismus sogenannte Inter-site-Matrixelemente existieren, die die Dipolauswahlregeln "verletzen". Sie sind jedoch klein gegenüber den normalen on-site-Matrixelementen für dipol-erlaubte Übergänge. Wegen seiner Kleinheit hatte dieser Effekt in unseren bisherigen Überlegungen vernachlässigt werden können. Da nun aber die durch erlaubte Übergänge zu erreichende p-Zustandsdichte

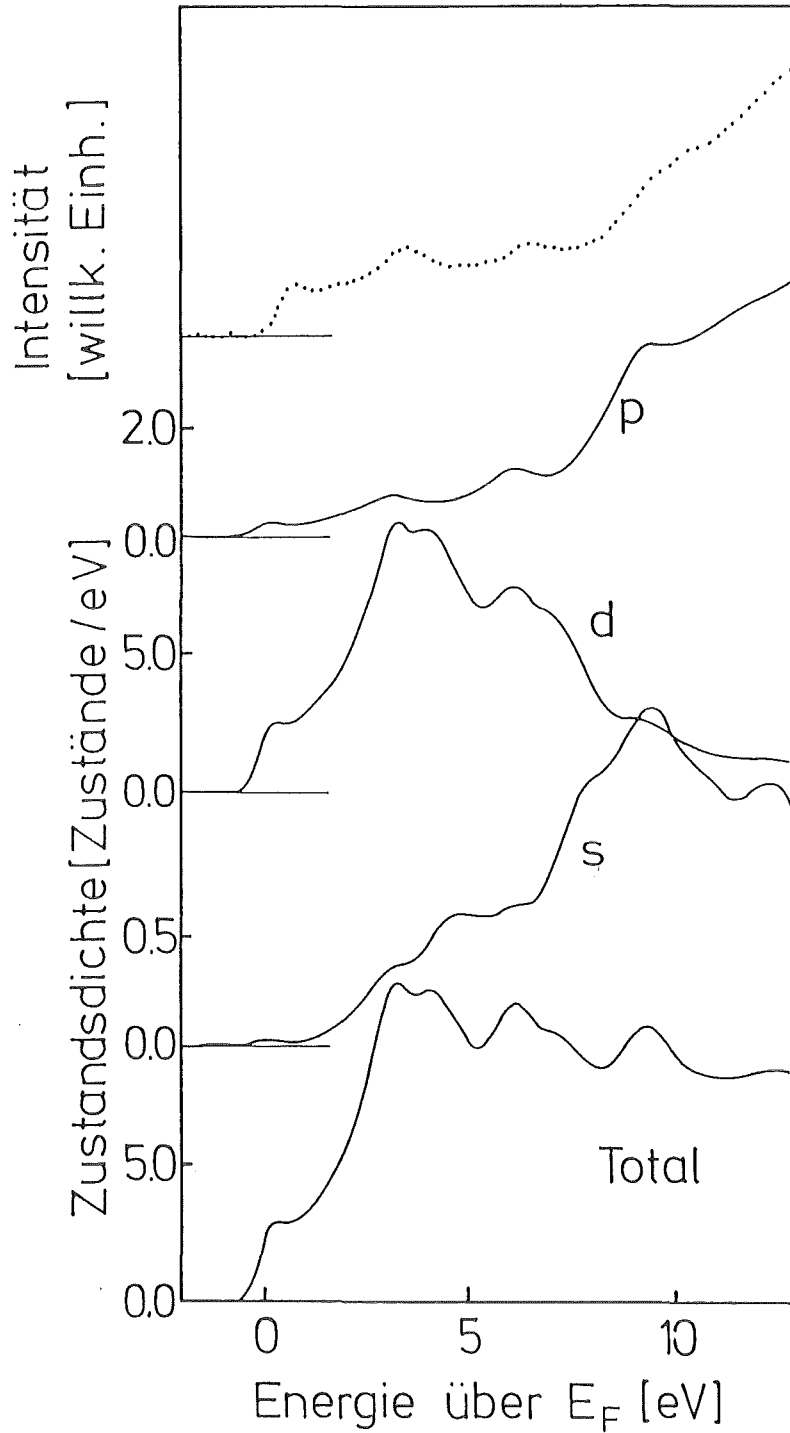


Abb. 14 Die Nb-3d-Kanten in Nb_3Sn nach Untergrundabzug (....) verglichen mit den entsprechend verbreiterten und zu sich selbst addierten unbesetzten Nb-Zustandsdichten verschiedener Symmetrien. Die Bindungsenergie beträgt, auf E_F bezogen, 202.2 eV.

wesentlich kleiner ist als die nur durch inter-site Matrixelemente zu erreichende Nachbaratom-Zustandsdichte, können von letzterem doch merkliche Beiträge herrühren. Aus geometrischen Gründen erwartet man am ehesten Beiträge dieser Art von Orbitalen, die längs der Nb-Ketten auf die Nachbaratome hinzeigen. Eine Betrachtung der entsprechenden Zustandsdichte (im LCAO-Formalismus als t_{2g} -DOS bezeichnet) zeigt⁸, daß solche Beiträge sich vor allem in einer Verstärkung des Maximums an E_F auswirken würden, aber keine neue Strukturen brächten. Tatsächlich ist im experimentellen Spektrum dieses Maximums gegenüber der theoretischen p-DOS-Kurve etwas stärker ausgeprägt. Solange die Matrixelemente nicht berechnet sind, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob inter-site-Matrixelemente oder die Energieabhängigkeit des on-site-Matrixelementes hierfür verantwortlich ist.

Wir werden uns im weiteren mit eben diesem Maximum unmittelbar über E_F beschäftigen. Da es uns jedoch nur um seine Form und um relative Änderungen gehen wird, spielt die eben diskutierte Unklarheit keine Rolle für unsere weiteren Überlegungen und Schlußfolgerungen. Wir vermuteten, daß hier ein direktes Abbild des unbesetzten Teils des "berühmten" Maximums bei E_F , von dem schon in Kap. 3 die Rede war, gefunden zu haben. Im Spektrum von Abb. 14 ist die Breite - und demzufolge auch die Höhe - des Maximums durch die Spektrometerauflösung von 0,6 eV begrenzt. Da wir uns für dieses Maximum vordringlich interessieren, haben wir es im weiteren mit der bestmöglichen Spektrometerauflösung von 0,2 eV aufgenommen.

γ) Stöchiometrieabhängigkeit der Nb-3d-Kanten

Die obere Hälfte der Abb. 15 zeigt die Nb-3d_{5/2}-Kante in unterstöchiometrischem und stöchiometrischem Nb₃Sn, Nb₃Ge und Nb₃Al, allerdings jetzt mit einer Spektrometerauflösung von 0,2 eV gemessen. Leider führt die höhere Auflösung zu einer wesentlich geringeren Zählrate, so daß in akzeptablen Meßzeiten (1-2 Tage) nur die in diesen Spektren sichtbare mäßige Statistik erreicht werden kann. Dennoch zeigen sich bei dieser Auflösung nun deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Verbindungen und in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Da sich aus unseren Messungen keine absoluten UDOS-Werte entnehmen lassen,

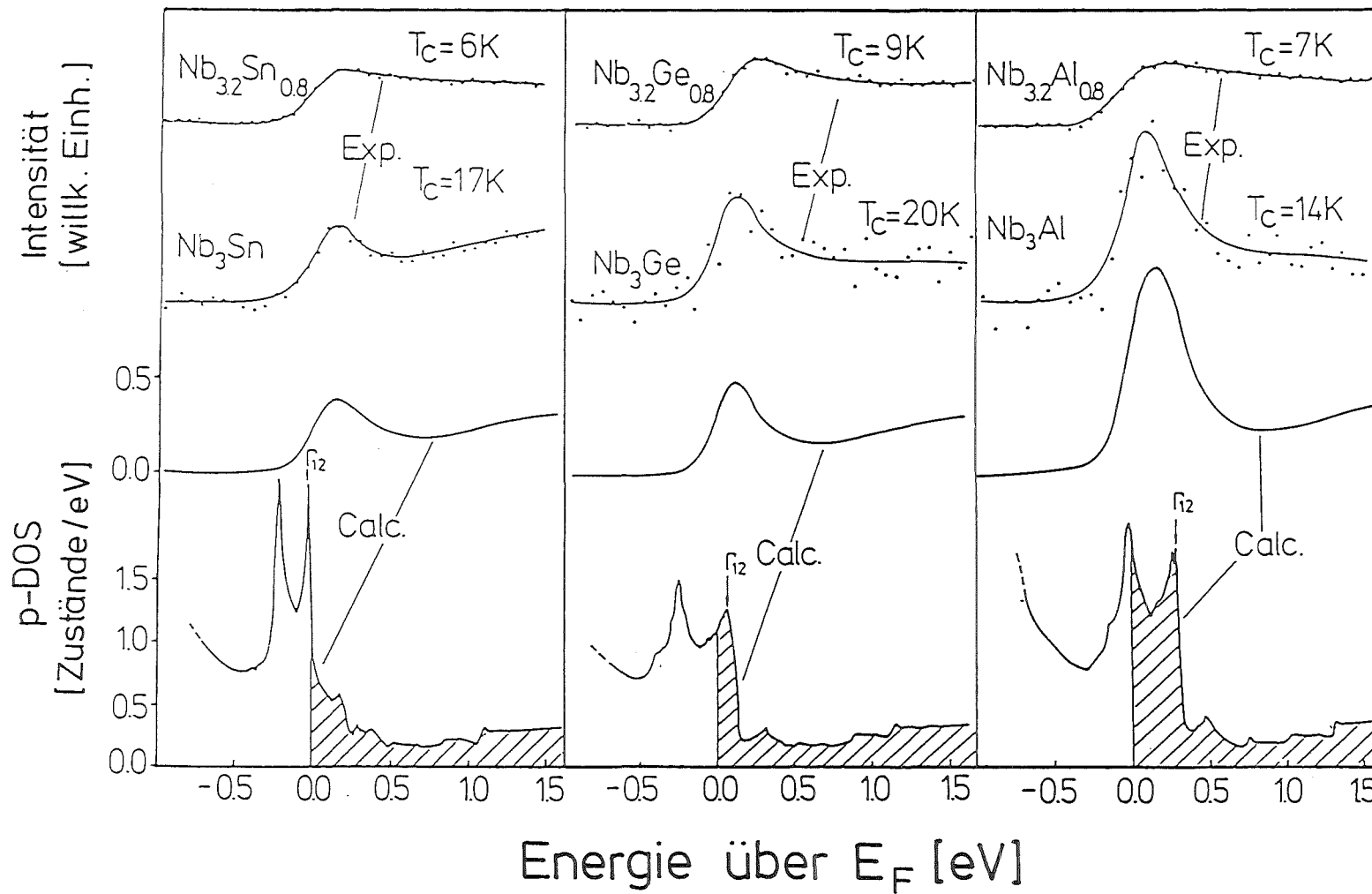


Abb. 15 obere Hälfte: Nb- $3d_{5/2}$ -Kanten in unterstöchiometrischem und stöchiometrischem Nb_3Sn , Nb_3Ge und Nb_3Al
 untere Hälfte: verbreiterte p-UDOS und unverbreiterte p-DOS am Niob zur Demonstration der Verschiebung der Fermienergie E_F und ihrer Auswirkung auf die Höhe des Maximums in der UDOS.

wurden alle experimentellen Hoch- T_C -Kurven auf gleiche Intensität bei 1 eV über E_F normiert, wo die Rechnungen⁵ vergleichbare Intensität für alle drei Verbindungen ergeben.

Man erkennt, daß das für stöchiometrisches Material jeweils vorhandene Maximum im unterstöchiometrischen nahezu völlig verschwunden ist. Beim Vergleich mit den in der unteren Bildhälfte gezeigten Zustandsdichten zeigt sich, daß die Ausprägung der Maxima und überhaupt die ganzen Kurvenverläufe der stöchiometrischen Proben sehr gut mit den jeweiligen Zustandsdichten übereinstimmen.

Beim Vergleich der drei Materialien untereinander fällt der Trend wachsender Höhe des Maximums auf. Die Theorie sagt voraus, daß aufgrund der unterschiedlichen Lage des Fermi-Niveaus das Hoch-Zustandsdichte-Gebiet mehr oder weniger weit besetzt ist und daher das UDOS-Maximum mehr oder weniger ausgeprägt ist. Genau dieser Trend findet sich in den experimentellen Spektren. Im Rahmen der Statistik kann von einer völligen Bestätigung der Theorie gesprochen werden. Als Maß hierfür sind in Tabelle 3 die Verhältnisse der Höhe des Maximums zum nachfolgenden Minimum für Theorie und Experiment gegenübergestellt. Nur für Nb_3Al stimmen diese im Rahmen der Fehler nicht überein. Dies ist verständlich in Anbetracht des nicht-optimalen T_C 's und des Fremdphasenanteils der Nb_3Al -Hoch- T_C -Probe.

Eine Bemerkung zu dieser Nb_2Al -Fremdphase: Zwar sind keine detaillierten Daten über die elektronische Struktur von Nb_2Al bekannt, es handelt sich jedoch um einen schlechten Supraleiter ($T_C = 0,74$ K) mit temperaturunabhängiger magnetischer Suszeptibilität⁶⁵, was auf eine niedere und unstrukturierte Zustandsdichte bei E_F hindeutet.

Daher dürfte der Beitrag der Fremdphase in Abb. 13 im wesentlichen aus einer kleinen konstanten "Untergrund"-Zustandsdichte oberhalb von E_F bestehen. Die Interpretation des Maximums als Manifestation des unbesetzten Teils der Hochdichteregion in der

Tabelle 3 Intensitätsverhältnisse Maximum/Minimum für theoretische und experimentelle Kurven der drei A15-Verbindungen

Material	Nb ₃ Sn	Nb ₃ Ge	Nb ₃ Al
Intensitätsverhältnis Theorie	1.9	2.5	4.6
Intensitätsverhältnis Hoch-T _C -Proben Experiment	1.7 ± 0.2	2.3 ± 0.4	3.4 ± 0.8
Intensitätsverhältnis Nieder-T _C -Proben Experiment	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1

A15-Verbindung wird also dadurch nicht in Frage gestellt: die entsprechende Zahl aus Tabelle 3 würde durch Abzug des Untergrundes etwas nach oben korrigiert, was also zu noch besserer Übereinstimmung mit den von der Theorie vorausgesagten Werten führen würde.

Man könnte nun noch einwenden, ob das Maximum an E_F nicht ein Vielteilcheneffekt im Sinne der Theorie von Mahan, Noziers und DeDominice^{66,67} sei. Tatsächlich ist die Gültigkeit dieser lange umstrittenen Theorie heute wohl nicht mehr anzuzweifeln⁶⁸; allerdings gilt sie für Freie-Elektronen-Metalle und ist nur für s- und p-Kanten einfacher Metalle angewendet worden. In unserem Fall zeigt das Verschwinden des Maximums bei den unterstöchiometrischen Proben und das völlige Fehlen eines Maximums in NbC und NbN⁶⁹ (die eine vergleichsweise "glatte" Zustandsdichte bei E_F haben), daß diese Struktur in den Hochtemperatur-A15-Supraleitern wirklich von der Zustandsdichte herrührt.

Zusammenfassend läßt sich also hieraus der Schluß ziehen, daß (nach unserem Wissen zum erstenmal) der unbesetzte Teil des Maximums in der Zustandsdichte in verschiedenen A15-Verbindungen direkt spektroskopisch nachgewiesen wurde. Die theoretischen Voraussagen von Klein et al.⁵ wurden mit einer Auflösung von 0,2 eV bestätigt, sowohl was Vorhandensein und Form des Maximums angeht als auch bezüglich der Verschiebung der Fermienergie für die Reihe $\text{Nb}_3\text{Sn} \rightarrow \text{Nb}_3\text{Ge} \rightarrow \text{Nb}_3\text{Al}$ vom oberen zum unteren Ende der Hochdichteregion.

Die quantitative Interpretation der Ergebnisse an den unterstöchiometrischen Proben ist schwieriger. Das Verschwinden des Maximums ist zwar eindeutig, ob jedoch wirklich eine Umverteilung von Zustandsdichte in Defekt-Zustände³⁶ erfolgt, ist anhand der Spektren nicht zu entscheiden. Auf jeden Fall ist mit der schon erwähnten Lebensdauererweiterung³⁵ im gestörten Material zu rechnen, die die Spektren aus Ref. 36 weiter verbreiten wird. Insofern ist auch die Normierung der Spektren in Abb. 15 etwas unsicher: Die Nieder- T_c -Spektren wurden ebenso wie die Hoch- T_c -Spektren auf gleiche Höhe bei 1 eV über E_F normiert, da unsere Meßmethode keine absoluten UDOS-Werte liefern kann. Gemäß der Rechnungen nach Ref. 36 müßten wir diese Spektren eher etwas anheben, da die berechnete UDOS an dieser Stelle im Nieder- T_c -Material höher ist als im Hoch- T_c -Material. Für die gezogenen Schlußfolgerungen ergeben sich daraus allerdings keine Änderungen.

8) Die Sn-4d-Kanten; Temperaturabhängigkeit

In Nb_3Sn existiert eine weitere für uns zugängliche Kante, die Sn-4d-Kante bei 23.8 eV⁶¹. Auch sie weist eine sehr kleine Lebensdauererweiterung von etwa 0,1 eV auf⁶³. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 1,0 eV⁶². Aufgrund des niedrigen Energieverlusts ist die Zählrate hier sehr hoch, so daß diese Kante mit guter Statistik in akzeptablen Meßzeiten (einige Stunden pro Spektrum) untersucht werden kann. Einen Nachteil bedeutet andererseits die Tatsache, daß der Untergrundverlauf für diese Kante schwer zu bestimmen ist, da sie auf der abfallenden Flanke des Plasmons liegt; daher kann nur im kantennahen Bereich der Untergrund verläßlich extrapoliert und abgezogen werden.

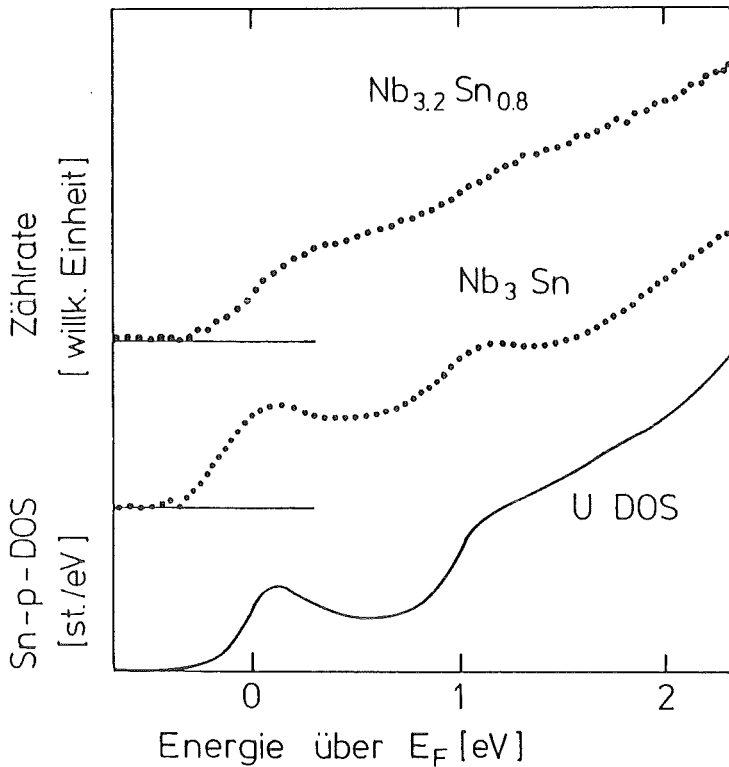


Abb. 16

Die Sn-4d-Kanten in unterstöchiometrischem und stöchiometrischem Nb_3Sn (...) verglichen mit der entsprechend verbreiterten und zu sich selbst addierten unbesetzten Sn-p-Zustandsdichte. Die Bindungsenergie beträgt, auf E_F bezogen, 23,8 eV.

Die oberen beiden Kurven in Abb. 16 zeigen den Vergleich zwischen stöchiometrischer und unterstöchiometrischer Probe. Man erkennt wieder sehr klar den Einfluß der Stöchiometrie. Die untere Kurve zeigt die Sn-p-DOS. Offensichtlich bildet das Spektrum wiederum im wesentlichen die lokale Zustandsdichte ab.

Zusätzlich bot diese Kante nun die Möglichkeit, nach einem evtl. Einfluß der Temperatur auf das DOS-Maximum zu suchen. Aufgrund der hohen Elektron-Phonon-Kopplung in den A15's war zu erwarten, daß Einflüsse auf einer wesentlich größeren Energieskala als $k \cdot T$ existieren würden. Abb. 17 zeigt bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Spektren im Vergleich. Man erkennt bei 100 K und 300 K noch klar eine Überhöhung der Kante, die wie in früheren Spektren vom DOS-Maximum herrührt. Bei den hohen Temperaturen verschwindet diese Überhöhung und folglich das DOS-Maximum.

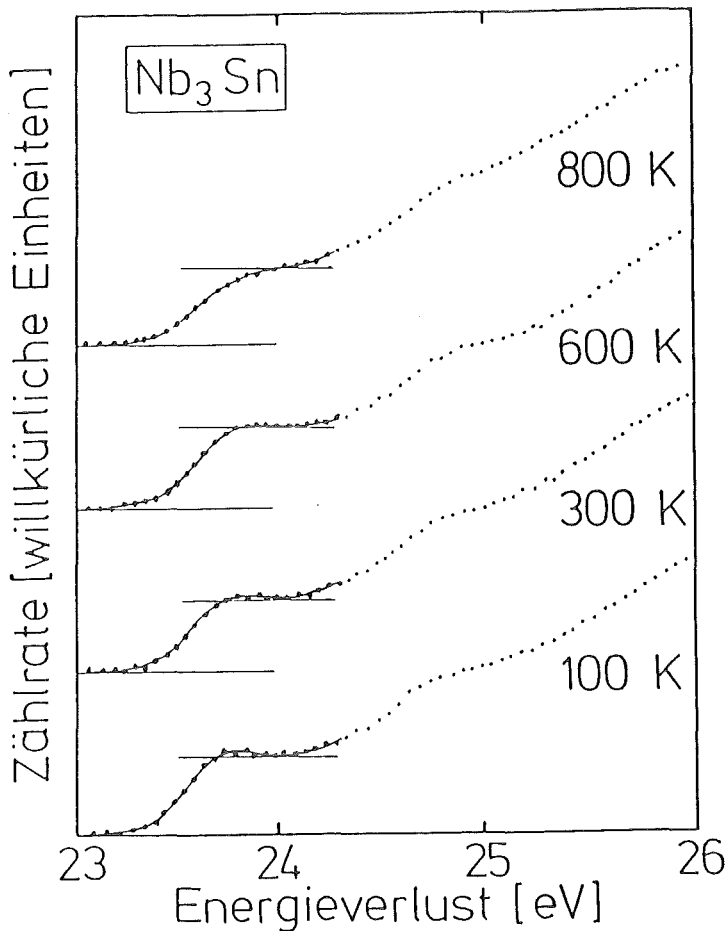


Abb. 17

Die Sn-4d-Kanten in stöchiometrischem Nb₃Sn bei verschiedenen Temperaturen. Die eingezeichneten Hilfslinien dienen zur Verdeutlichung der Abnahme der Kantenüberhöhung mit zunehmender Temperatur.

In einer zweiten Meßreihe waren zwischen den verschiedenen Messungen bei erhöhter Temperatur jeweils Messungen bei Raumtemperatur eingeschoben worden, um zu kontrollieren, ob die ja doch recht dünne Probe durch die erhöhte Temperatur verändert worden war (Abdampfen von Sn, Wachstum evtl. vorhandener geringer Fremdphasenanteile, ...). Tatsächlich wurden nach den höchsten Temperaturen auch leichte irreversible Änderungen beobachtet, reversible temperaturabhängige Änderungen waren jedoch auch nach Abzug dieses Effekts noch klar vorhanden.

Diese Ergebnisse zeigen den großen Einfluß der Temperatur auf die Zustandsdichte - ein in dieser direkten Form bislang ebenfalls noch nicht beobachtetes Resultat.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit konnten umfangreiche neue Daten über die elektronischen Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter Nb_3Sn , Nb_3Ge und Nb_3Al gewonnen werden.

Die Volumen-Verlustfunktion wurde unter kontrollierten abbildungsgeometrischen und vakuumtechnischen Bedingungen bestimmt. Vermittels einer Kramers-Kronig-Transformation wurden daraus die optischen Konstanten in einem sehr großen Energiebereich bestimmt. Der Vergleich der daraus ermittelten optischen Übergangswahrscheinlichkeiten mit der kombinierten Zustandsdichte aus Bandstrukturrechnungen ergab befriedigende Übereinstimmung; Diskrepanzen konnten durch Abschätzungen des Einflusses der nicht zur Verfügung stehenden Matrixelemente in den Rechnungen erklärt werden.

Durch Messungen der Feinstruktur des Wirkungsquerschnitts oberhalb von Absorptionskanten konnte Information über die Dichte der unbesetzten Zustände gewonnen werden. Die theoretischen Voraussagen von Klein et al. wurden im Rahmen unserer experimentellen Auflösung von 0,2 eV bestätigt. Die Verwendung partieller Zustandsdichten zur Interpretation der Spektren erwies sich als nötig. Insbesondere wurde das "berühmte" Maximum in der Zustandsdichte bei E_F , das für die zahlreichen Anomalien der Hoch- T_C -A15-Verbindungen verantwortlich ist, erstmals spektroskopisch direkt nachgewiesen. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Maximums konnte ebenfalls direkt beobachtet werden.

Als interessante Ausweitung dieser Untersuchungen böten sich Messungen an stöchiometrischen, aber durch Ionendurchschuß in verschiedener Weise gestörten Proben an, um die Abhängigkeit des Maximums vom Störgrad zu untersuchen. Außerdem wäre als Nieder- T_C -Referenzmaterial A15- Nb_3Sb ($T_C = 0,2$ K) ein interessanter Vergleich. Hier sollte auch im stöchiometrischen Material kein Peak bei E_F zu finden sein, da die Fermi-Energie aufgrund des zusätzlichen Elektrons gegenüber Nb_3Sn zu höheren Energien verschoben ist. Eine genauere Auswertung der bereits gewonnenen Daten bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Sn-4d-Kante könnte zu Aussagen über die Elektron-Phonon-Kopplung führen.

Ein direkter Nachweis des besetzten Teils des Maximums bei E_F an eigens dafür hergestellten massiven A15-Proben wurde mit Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie versucht. Die verwendete Apparatur kann eine Auflösung von 40 meV erreichen. Bisläng scheiterten die Versuche jedoch an apparativen Problemen und an der Schwierigkeit, saubere und ungestörte A15-Oberflächen im Ultrahochvakuum herzustellen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Übersichtsartikel zum Thema A15-Verbindungen: L.R. Testardi in "Physical Acoustics" Bd. X (Hrsg. W.P. Mason und R.N. Thurston), Academic, New York (1973), S. 193; L.R. Testardi, Rev. Mod. Phys. 47, 637 (1975); J. Muller, Rep. Progr. Phys. 43, 641 (1980).
2. L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 138, A112 (1965).
3. T. Jarlborg, G. Arbmann, J. Phys. F 7, 1635 (1977).
4. A.T. van Kessel, H.W. Myron, F.M. Mueller, Phys. Rev. Lett. 41, 181 (1978).
5. B.M. Klein, L.L. Boyer, D.A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B 18, 6411 (1978).
6. W.E. Pickett, K.M. Ho, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 19, 1734 (1979).
7. K.M. Ho, W.E. Pickett, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 19, 1751 (1979).
8. L.F. Mattheiss, W. Weber, Phys. Rev. B 25, 2248 (1982).
9. W. Weber, unveröffentlicht.
10. Th. Müller-Heinzerling, W. Weber, unveröffentlicht.
11. E. Kurmaev, V. Belash, S. Nemnonov, and A. Shulakov, Phys. Stat. Sol. 61, 365 (1974).
12. H. Höchst, S. Hüfner, and A. Goldmann, Solid State Comm. 19, 899 (1976).
13. J. Riley, J. Azoulay, and L. Ley, Solid State Comm. 19, 993 (1976).
14. P.O. Nilsson, I. Curelaru, and T. Jarlborg, Phys. Stat. Sol. B 79, 277 (1977).
15. W. Werfel, G. Dräger, O. Brümmer, M. Jurisch, Phys. Stat. Sol. B 80, K95 (1977).
16. B.N. Kodess, I. Ya. Nikiforov, and S.V. Stolbov, Solid State Comm. 31, 1011 (1979).
17. A. Amamou, P. Turek, R. Kuentzler, Solid State Comm. 43, 431 (1982).
18. B.N. Kodess, I.V. Korokin, S.V. Stolbov, I.Ya. Nikiforov, Sov. Phys. JETP 55, 1107 (1982).
19. M. Aono, F.J. Himpsel, D.E. Eastman, Solid State Comm. 39, 225 (1981).
20. S.E. Schnatterly, Solid State Phys. 34, 275 (1979).

21. J. Geiger, "Elektronen und Festkörper", Vieweg und Sohn, Braunschweig (1968).
22. J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, in "Springer Tracts in Modern Physics" 54, 77 (1970).
23. H. Raether, in "Springer Tracts in Modern Physics", 38, 84 (1965).
24. H. Raether, "Springer Tracts in Modern Physics", Vol. 88 (1980).
25. J. Ruvalds, Advances in Physics 30, 677 (1981).
26. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. 8, "Elektrodynamik der Kontinua", Kap. 58-64, Akademie-Verlag, Berlin.
27. J. Geiger, "Elektronen und Festkörper", Vieweg und Sohn, Braunschweig (1968), Kap. 3.
28. F. Wooten, "Optical Properties of Solids", Academic Press, New York, London (1972), Kap. 3.
29. F. Wooten: "Optical Properties of Solids", Academic Press, New York, London (1972), Kap. 5.
30. T.M. Hayes, J.B. Boyce, Solid State Phys. 37, 173 (1982).
31. M. Weger, Rev. Mod. Phys. 36, 175 (1964).
32. A.M. Clogston, V. Jaccarino, Phys. Rev. 121, 1357 (1961).
33. Übersichtsartikel finden sich z.B. bei G.R. Stewart, in "Superconductivity in d- and f-Band Metals" (Hrsg. W. Buckel, W. Weber), Kernforschungszentrum Karlsruhe (1982), S. 81, und A. Junod, gleicher Band, S. 89.
34. Übersichtsartikel z.B. von A.R. Sweedler, D.E. Cox, S. Moehlecke, Journal of Nucl. Mat. 72, 50 (1978).
35. L.R. Testardi, L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 41, 1612 (1978).
36. T. Jarlborg, W. Weber, unveröffentlicht.
37. G. Lehmann, M. Taut, Phys. Stat. Sol. 54, 469 (1972).
38. J.E. Müller, O. Jepsen, J.W. Wilkins, Sol. State Comm. 42, 365 (1982).
39. U. Schneider, Dissertation, Karlsruhe (1984), KfK-Bericht Nr. 3722.
40. B. Krevet, Dissertation, Karlsruhe (1980), KfK-Bericht Nr. 2914.
41. U. Schneider, J. Geerk, in: "Progress Report des Teilinstituts für Nukleare Festkörperphysik des Instituts für Angewandte Kernphysik 1979/80", KfK-Bericht Nr.3051, S. 142.

42. L. Kammerdiner, H.L. Luo, J. Appl. Phys. 43, 4728 (1972).
43. W. Bangert, private Mitteilung.
44. U. Schneider, Diplomarbeit, Karlsruhe (1980).
45. W.-K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, "Backscattering Spectroscopy", Academic Press, New York (1978).
46. M. Stenzel, W. Schauer, private Mitteilung.
47. L.Y.L. Shen, Surface Science 60, 239 (1976).
48. F.J. Cadieu, L.M. Baumel, W.C. Yeh, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-17, 1025 (1981).
49. J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K.-P. Bohnen, Phys. Rev. B 30, 1155 (1984).
50. J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K.-P. Bohnen, Phys. Rev. B 31, 1244 (1985).
51. R.M.A. Azzam, N.M. Bashera, "Ellipsometry and Polarized Light", North Holland, Amsterdam (1977).
52. A.I. Golovashkin, I.S. Levchenko, G.P. Motulevich, Sov. Phys. JETP 30, 44 (1970).
53. A.I. Golovashkin, E.D. Donner, I.S. Levchenko, G.P. Motulevich, Sov. Phys. JETP 32, 1064 (1971).
54. G. Maksimov, G.P. Motulevich, Sov. Phys. JETP 34, 219 (1972).
55. B.Y. Yao und S.E. Schnatterly, unveröffentlicht.
B.Y. Yao, Dissertation, Princeton (1978).
56. I. Tüttö, L.M. Kahn, J. Ruvalds, Phys. Rev. B 20, 952 (1979).
57. z.B. J. Ruvalds, L.M. Kahn, Phys. Lett. A 70, 447(1979).
58. J.A. Benda, T.H. Geballe, J.H. Wernick, Phys. Lett. 46 A, 389 (1974).
59. L.T. Burkova, G.P. Motulevich, A.A. Shubin, Phys. Met. Metall. 49, 167 (1980).
60. R.C. McKee, D.W. Lynch, C.G. Olson, J.W. Osmun, in: "Basic Optical Properties of Materials", ed. A. Feldman, Nat. Meas. Lab. (Washington), 1980, S. 114.
61. J.C. Fuggle, N. Martensson, Journ. El. Spec. and Related Phen. 21, 275 (1980).
62. C.C. Lu, T.A. Carlson, F.B. Malik, T.C. Tucker, C.W. Nestor, Jr., Atomic Data 3, 1 (1971).

63. E.J. McGuire, Phys. Rev. A 5, 1043 (1972);
Phys. Rev. A 5, 1072 (1972).
64. J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier,
F.U. Hillebrecht, J.C. Fuggle, J. Zaanen, G.A. Sawatzky,
eingereicht bei Phys.Rev. B.
65. E. Leyarovski, L. Leyarovska, E. Krasnopyorov, L. Kokot,
R. Horyn, T. Mydlarz, Z. Phys. B 27, 57 (1977).
66. G.D. Mahan, Phys. Rev. 163, 612 (1967).
67. P. Nozieres and C.T. DeDominicis, Phys.Rev. 178, 1097 (1969).
68. P.H. Citrin, K. Wertheim, M. Schlüter, Phys. Rev. B 20,
3067 (1979).
69. Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, unveröffentlicht.