



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7302

**Berechnung der Gitterdynamik  
und thermischen Ausdehnung  
ausgewählter Verbindungen  
der YBaCuO-Familie in  
normalleitendem Zustand mit  
Hilfe der Dichtefunktional-  
Theorie**

**V. Pankoke**

Institut für Festkörperphysik

März 2007



Forschungszentrum Karlsruhe  
in der Helmholtz-Gemeinschaft  
Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 7302

Berechnung der Gitterdynamik und thermischen  
Ausdehnung ausgewählter Verbindungen der  
YBaCuO-Familie in normalleitendem Zustand  
mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie

Volker Pankoke

Institut für Festkörperphysik

von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073028

Berechnung der Gitterdynamik und thermischen  
Ausdehnung ausgewählter Verbindungen der  
YBaCuO-Familie im normalleitenden Zustand  
mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der  
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.- Phys. Volker Pankoke  
aus Detmold

Tag der mündlichen Prüfung: 16.2.2007

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Korreferent: Prof. Dr. P. Wölfle



## Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit den Eigenschaften der Hochtemperatur- Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  beziehungsweise  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ .

Dabei wurden zunächst die elektronischen Eigenschaften der Festkörper mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie bestimmt. Die Ionenrümpfe wurden durch normerhaltende Pseudopotentiale beschrieben und die Valenzelektronen durch eine gemischte Basis aus ebenen Wellen und lokalisierten Funktionen. Die Austausch-Korrelations-Energien wurden durch die Lokale Dichte Näherung (LDA) approximiert.

Die Struktur der Kristalle wurde über die Minimierung der Grundzustandsenergie optimiert. Dabei wurden innere Kräfte durch Verschiebung der Atompositionen relaxiert und äußere strukturelle Parameter wurden über die Energie optimiert. Die Berechnung der Grundzustandsenergie sowie anderer elektronischer Eigenschaften erfolgte im Fourierraum.

Mit den optimierten Strukturen wurden Phononenrechnungen in harmonischer Näherung unter Verwendung der Dichtefunktional-Störungstheorie durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten an ausgewählten Punkten der Brillouin Zone (BZ). Durch Interpolation wurde dann die gesamte Phononendispersion bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen wurden verwendet, um thermodynamische Eigenschaften, wie die thermische Ausdehnung und spezifische Wärme, zu bestimmen. Die thermische Ausdehnung wurde aus Rechnungen verzerrter Strukturen und der zugehörigen Phononen interpoliert und gefittet. Dabei wurde ein lineares Interpolationsschema für die dynamischen Matrizen verwendet, und die Bestimmung der Minima erfolgte über einen quadratischen *least square fit*. Die supraleitenden Eigenschaften wurden im Rahmen der Eliashberg-Theorie bestimmt.

Die Ergebnisse wurden mit anderen Rechnungen sowie mit Neutronen-, Raman- und Infrarot-Streuexperimenten verglichen und mit Kapazitätsdilatometer Messungen für die thermische Ausdehnung.

## Abstract

### Calculation of Lattice Dynamics and thermal expansion in the normal state of selected compounds of the YBaCuO-family using Density Functional Theory

This thesis deals with the properties of high temperature superconductors of the kind  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ .

At first the electronic properties of the solids are calculated via density functional theory (DFT). The ionic cores of the atoms are represented by pseudo potentials, and the basis of the valence electrons is given in a mixed basis of localized functions and plane waves. The exchange correlation energy is treated in local density approximation (LDA).

Structure optimization is done by minimization of the crystal total energy. Occurring forces on the atoms are relaxed by moving the atomic positions and the structural parameters are given through the minimum of the total energy. Calculations of the total energy and other electronic properties are done in reciprocal space.

The optimized structures are taken to calculate the phonons of the crystal in harmonic approximation by using the density functional perturbation theory. Phonon calculations are done at special points in the Brillouin zone (BZ) which are then interpolated to get the whole dispersion.

These results are used to calculate some thermodynamic observables, like the thermal expansion and to get the superconducting coupling and critical temperature via Eliashberg theory. The thermal expansion is obtained by linear interpolation of the dynamical matrices for only a few expansions. The minimum is obtained by a quadratic least square fit.

Results are compared with several experiments such as Raman, neutron and infrared scattering and capacity measurements in case of thermal expansion. Additionally, they are compared to other calculations.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Der elektronische Grundzustand</b>	<b>5</b>
2.1	Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für Festkörper . . . . .	5
2.2	Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	6
2.3	Dichte-Funktional-Theorie . . . . .	7
2.3.1	Lokale-Dichte-Näherung . . . . .	12
2.3.2	Pseudopotentiale . . . . .	13
2.3.3	Impulsraumformalismus . . . . .	15
2.3.4	Gemischte Basis . . . . .	17
2.4	Bandstruktur- und Zustandsdichteberechnung . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Theorie der Phononen</b>	<b>21</b>
3.1	Die lineare Antwort-Theorie . . . . .	23
3.2	Phononenfrequenzen und Zustandsdichten . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Thermodynamik des Kristallgitters</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>Supraleitung</b>	<b>33</b>

5.1	Eliashberg Theorie . . . . .	33
<b>6</b>	<b>Untersuchte YBaCuO-Strukturen</b>	<b>35</b>
6.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . . . . .	36
6.2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ . . . . .	39
6.3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . . . . .	42
6.4	Vergleich der strukturellen Parameter . . . . .	46
<b>7</b>	<b>Elektronische Eigenschaften</b>	<b>49</b>
7.1	Bandstrukturen und Zustandsdichten . . . . .	50
7.2	Fermiflächen . . . . .	55
<b>8</b>	<b>Gitterdynamik</b>	<b>59</b>
8.1	Phononenspektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . . . . .	60
8.2	Phononenspektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ . . . . .	66
8.3	Phononenspektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . . . . .	73
<b>9</b>	<b>Thermische Ausdehnung von <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math></b>	<b>79</b>
9.1	Die Statische Gitterenergie . . . . .	80
9.2	Die Freie Vibrationsenergie . . . . .	81
9.3	Bestimmung der Thermischen Ausdehnung . . . . .	84
<b>10</b>	<b>Kritische Temperatur</b>	<b>91</b>
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Lokale Basis-Funktionen</b>	<b>99</b>

*INHALTSVERZEICHNIS*

v

**B Atomare Zustandsdichten**

**103**

**C Eigenvektoren**

**109**



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) von Bednorz und Müller im Jahr 1986 [9] hat dem Forschungsgebiet der Supraleitung völlig neue Möglichkeiten eröffnet. Die Erwartungen an die technische Umsetzung waren zunächst groß. Zwanzig Jahre nach der Entdeckung werden die technischen Möglichkeiten, die die HTSL liefern, jedoch etwas realistischer eingeschätzt. Der Traum, Strom verlustfrei beliebig weit leiten zu können, wurde aufgrund der nach wie vor erforderlichen Kühlung auf etwa 90 K schnell wieder begraben. Die Hoffnung über ein tieferes Verständnis der Supraleitung, noch höhere Sprung-Temperaturen zu erreichen, hat sich bis jetzt ebenfalls nicht erfüllt. So werden keramische HTSL hauptsächlich zur Erzeugung großer magnetischer Feldstärken verwendet sowie als Energie-Speicher in Motoren, da ein einmal in eine supraleitende Spule eingespeister Strom sich über Jahre nicht messbar abschwächt. Des Weiteren kommen supraleitende Materialien als Spannungstrenner zum Einsatz, wobei der Effekt ausgenutzt wird, dass supraleitende Materialien bei einer kritischen Stromstärke ihre supraleitenden Eigenschaften verlieren und zu Normalleitern werden. Im normalleitenden Zustand heizt sich das Metall so stark auf, dass es durchbrennt und die Stromzufuhr unterbricht. Im Prinzip lassen sich Elektromotoren, die auf Supraleitung basieren, wesentlich kleiner bauen, als Elektromotoren aus Normalleitern, da diese aufgrund der durch den elektrischen Strom entstehenden Wärme nicht so eng konstruiert werden können. Im supraleitenden Zustand entsteht keinerlei Reibungswärme, eine ausreichende Belüftung der Leitungen ist daher nicht nötig. Allerdings muss ein supraleitendes Bauteil auf Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur abgekühlt werden. Dennoch existieren Anwendungen, in denen der Raumgewinn so groß ist, dass mehr als der Platzbedarf der Kühlung eingespart wird.

Seit der Entdeckung der Supraleitung Anfang des letzten Jahrhunderts war man eigentlich davon ausgegangen, dass das Phänomen nur bei extrem tiefen Temperaturen und in sehr reinen Metallen auftritt. Die HTSL zeichnen sich jedoch nicht nur durch eine hohe Sprungtemperatur aus, sondern auch durch eine stark anisotrope Struktur (Perowskitstruktur). Messungen der Flussquantisierung ergaben, dass es sich bei den Ladungsträgern der Supraleitung um Teilchen mit einer Elementarladung von  $2e$  handelt, was der Ladung zweier gebundener Elektronen, also eines Cooper-Paars entspricht. Des Weiteren lässt sich mit Tunnelspektroskopie und anderen Methoden eine Energielücke  $\Delta$  nachweisen. Damit erfüllen die HTSL eigentlich alle Voraussetzungen, um im Rahmen der Theorie der konventionellen Supraleitung, nämlich der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS-Theorie), erklärt zu werden. Noch nicht geklärt ist allerdings bis jetzt, wie die attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen zustande kommt. In der ursprünglichen Theorie der Supraleitung koppeln Phononen die Elektronen aneinander, was man auch für die HTSL zunächst angenommen hat.

Die klassische Theorie der Supraleitung führte bei dieser neuen Art von Supraleitern jedoch zu quantitativ unbefriedigenden Ergebnissen. Alternative Kopplungsmechanismen gehen von Ladungsfluktuationen als Eichbosonen [82] oder von Spinwellen aus [6]. Experimente mit Ramanstreuung haben gezeigt, dass sich beim Übergang vom Normalleiter zum Supraleiter einige Phonon-Moden verschieben und sich die Linienbreite ändern kann [21]. Dies wiederum weist darauf hin, dass die Wechselwirkung des Gitters mit den Elektronen beim Übergang in den supraleitenden Zustand nicht völlig vernachlässigt werden kann.

Um gesicherte Aussagen über die Elektron-Phonon-Kopplung machen zu können, ist es natürlich zunächst wichtig, die Phononen genau genug zu beschreiben. Zu diesem Zweck müssen auch die elektronischen Eigenschaften des Materials exakt untersucht sein. Aus Sicht der Theorie insbesondere, weil die Gitterdynamik auf der genauen Kenntnis der Elektronenkonfiguration beruht. In dieser Arbeit werden daher drei unterschiedliche Strukturen von YBaCuO auf ihre elektronischen und phononischen Eigenschaften untersucht. Die Berechnungen beschränken sich dabei auf den normalleitenden Zustand der Materialien. Ein wesentlicher Parameter für die Eigenschaften der YBaCuO-Kristalle ist die Sauerstoff-Dotierung, weshalb in dieser Arbeit drei unterschiedliche Strukturen von fast optimal bis deutlich unterdotiert untersucht werden. Als erster Schritt wird die Struktur der Materialien mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie (DFT) bezüglich der Energie optimiert. Die optimierten Strukturen werden dann mit experimentellen Daten verglichen. Im folgenden Kapitel werden die normalleitenden elektronischen Eigenschaf-

ten analysiert. Für diese Berechnungen bietet sich in den meisten Fällen besonders der Vergleich mit Photoemissions-Spektroskopie-Messungen und anderen Berechnungsmethoden an. Die phononischen Eigenschaften werden aus den berechneten Strukturen und Elektronenkonfigurationen bestimmt. Da es sich dabei um die normalleitenden Eigenschaften des Festkörpers handelt, entsprechen auch die resultierenden Phononen denen im normalleitenden Zustand. Hier wird zum ersten Mal eine detaillierte Berechnung der Phononenzustände für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  durchgeführt. Auf der Grundlage der verwendeten Methoden wird zusätzlich am Beispiel von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  die thermische Ausdehnung des Materials bestimmt. Diese Eigenschaft kombiniert die mit Hilfe der DFT berechneten Grundzustandsenergien des Kristalls mit der durch Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT) berechneter Gitterdynamik. Auch für diese Rechnungen wird ein Vergleich mit experimentellen Daten durchgeführt. Im letzten Teil der Arbeit wird untersucht, inwieweit sich die klassischen Methoden zur Berechnung der Supraleitung auf Grundlage der normalleitenden Eigenschaften auf die untersuchten Materialien anwenden lassen.



# Kapitel 2

## Der elektronische Grundzustand

### 2.1 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für Festkörper

Materie setzt sich aus Atom-Kernen und Elektronen zusammen, die quantenmechanisch behandelt werden müssen. Die Anzahl der Teilchen variiert von zwei im Wasserstoff-Atom zu sehr großen Anzahlen in Molekülen oder Festkörpern. Ein aus  $N_K$ -Kernen und  $N_e$ -Elektronen bestehender Festkörper bildet ein Vielteilchensystem, das sich in nicht relativistischer Näherung durch folgenden Hamilton-Operator beschreiben lässt,

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_K + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{KK} + \mathbf{V}_{Ke} + \mathbf{V}_{ee} . \quad (2.1)$$

Die kinetischen Energien der Kerne  $\mathbf{T}_K$  und der Elektronen  $\mathbf{T}_e$  ergeben sich aus deren Massen  $M_j$  beziehungsweise  $m_e$  sowie den Impulsen  $\mathbf{P}_j$  und  $\mathbf{p}_i$ ,

$$\mathbf{T}_K = \sum_{j=1}^{N_K} \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} \quad \mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} . \quad (2.2)$$

Die weiteren Operatoren beschreiben die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen beziehungsweise deren Wechselwirkung untereinander.

$$\mathbf{V}_{Ke} = - \sum_{j=1}^{N_K} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} , \quad (2.3)$$

wobei  $Z_j$  die Kernladungszahl des  $j$  ten Atom-Kerns angibt. Die Coulomb- Wechselwirkung zwischen den Kernen ist

$$V_{\text{KK}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_K} \sum_{k=1}^{N_K} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} \quad (2.4)$$

und die zwischen den Elektronen

$$V_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} . \quad (2.5)$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung dieses Vielteilchenproblems wird durch eine Wellenfunktion der Kern-Positionen  $R_j$ , der Elektronen-Positionen  $r_i$  und deren Spins  $S_j$  und  $s_i$  gelöst

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

mit der Wellenfunktion,

$$\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}, \mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_{N_K}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_{N_e}) . \quad (2.7)$$

Analytische Lösungen für ein solches Problem existieren nur in Ausnahmefällen wie  $\text{H}, \text{He}^+$  und  $\text{H}_2^+$ . In der Regel müssen also numerische Methoden zur Lösung der Probleme verwendet werden, und selbst dies ist bei steigender Teilchenzahl nur noch mit Hilfe von Näherungen möglich. Da in diesem Fall nur die elektronischen und nicht die magnetischen Eigenschaften untersucht werden, sind die Spin-Komponenten der Wellenfunktion von nun an vernachlässigt. Für die Elektronen führt dies dazu, dass jeder Zustand mit zwei anstelle von einem Elektron besetzt werden kann. Die Berechnung angeregter Zustände im Festkörper bereitet ebenfalls große Schwierigkeiten, weshalb sich Berechnungen meist auf den Grundzustand beschränken.

## 2.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Eine Vereinfachung der Wellenfunktion 2.7 stellt die Born-Oppenheimer-Näherung dar. Aufgrund der 1800 mal größeren Masse des Atom-Kerns im Vergleich mit dem Elektron reagieren diese sehr träge auf Änderungen der Elektronen-Positionen, während sich die Elektronen quasi instantan auf Änderungen der Kern-Positionen einstellen. Man spricht auch von einer adiabatischen Näherung. Dies bedeutet, dass sich die Wellenfunktion in zwei unabhängige Teile separieren lässt

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) . \quad (2.8)$$

Da für das Elektronen-System die Kern-Positionen als quasi statisch angenommen werden können, tauchen die  $\{R_j\}$  im Hamilton-Operator nur noch als Parameter der Elektron-Kern-Wechselwirkung auf. Die Systeme von Elektronen und Atom-Kernen sind daher entkoppelt

$$(\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eK})\psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E^{el}\psi(\{\mathbf{r}_i\}) . \quad (2.9)$$

Die Energie des Elektronensystems bildet über diese Schrödinger-Gleichung eine Hyperfläche im Konfigurationsraum der Kern-Positionen. Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich, wenn die Grundzustandsenergie des Elektronensystems für die jeweiligen Kern-Positionen  $\{\mathbf{R}_j\}$  zu der kinetischen Energie und der Coulomb-Wechselwirkung unter den Kernen addiert wird

$$(\mathbf{T}_K + \mathbf{V}_{KK} + \mathbf{E}_0^{el}(\{\mathbf{R}_j\}))\Phi(\{\mathbf{R}_j\}) = E^{tot}\Phi(\{\mathbf{R}_j\}) . \quad (2.10)$$

Für viele Probleme werden die Kerne als in einem starren Gitter ruhend angenommen, was dazu führt, dass der kinetische Anteil der Kerne im Hamilton-Operator entfällt. Die Gesamtenergie setzt sich nun ausschließlich aus dem Elektronensystem und der statischen Gitterenergie zusammen. Der Grundzustand dieses Systems wird durch die Konfiguration der Kernpositionen gebildet, die die Gesamtenergie minimiert. Um die Kern-Positionen im Gitter statisch relaxieren zu können, ist es zweckmäßig, neben der Gesamtenergie auch die Kräfte auf die einzelnen Kerne zu betrachten,

$$\mathbf{F}_j = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} E_0^{tot}(\{\mathbf{R}\}) . \quad (2.11)$$

Die derart berechneten Kräfte könnten zur Aufstellung einer Bewegungsgleichung verwendet werden

$$\mathbf{F}_j = M_j \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{R}_j . \quad (2.12)$$

In diesem Fall wird jedoch die Rückwirkung der Bewegung auf das Elektronen-System vernachlässigt, da sich die Kerne in einem starren Potential befinden.

## 2.3 Dichte-Funktional-Theorie

Die Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht eine Betrachtung der Elektronen im zunächst als starr angenommenen Kristallgitter. Zu lösen bleibt die Schrödinger-Gleichung für die Elektronen (2.9). Ansätze zur Lösung solcher Gleichungen wurden bereits 1928 von Hartree gemacht [27]. Durch Variation der Wellenfunktion wird nach dem Variationsprinzip das Minimum der

Gesamtenergie gesucht, das dem Grundzustand entspricht. Dabei wählte Hartree als Ansatz für die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  ein Produkt aus Einteilchen Wellenfunktionen

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}). \quad (2.13)$$

Für jede dieser Einteilchen Wellenfunktionen lässt sich eine Schrödinger-Gleichung aufstellen, die den Zustand des Teilchens im gemittelten Potential der anderen Elektronen und im Potential der Atom-Kerne beschreibt

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{Ke}(\mathbf{r}) + V_{H,i}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Die Wechselwirkung der Elektronen unter einander ist durch die Hartree Terme

$$V_{H,i}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (2.15)$$

gegeben. Diese lassen sich über die Poisson Gleichung aus der Ladungsdichte herleiten

$$\Delta V_{ee,i}(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho_i(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

mit der Elektronendichte,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.17)$$

Somit hängt das Potential von den Wellenfunktionen selbst ab, was zu einem selbstkonsistenten Lösungsansatz führte. Solche Verfahren werden auch als *self consistent field* (SCF) beziehungsweise *mean field* Methode bezeichnet.

Mit der Hartree-Methode lassen sich Atom-Kern-Potentiale von Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektron für Elektron auffüllen. Das Vielteilchenproblem wird damit auf ein effektives Einteilchen-Problem reduziert. Ein wichtiger Aspekt der Elektronen Wellenfunktion wurde jedoch bisher außer Acht gelassen. Nach dem Pauli-Prinzip sind Wellenfunktionen von Teilchen mit halbzahligen Spin, also Fermionen, antisymmetrisch unter der Vertauschung zweier Teilchen. Die Hartree-Fock-Methode verwendet daher als Ansatz eine Slater Determinante der Einteilchen Wellenfunktionen  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Dieser Ansatz führt zu nicht lokalen Beiträgen zum Potential, die als Austauschsterme bezeichnet werden

$$V^{ex}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

In die Schrödinger-Gleichung geht dieser Term im Gegensatz zum direkten Term  $V_H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$  als Integral  $\int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$  ein. Der einfache Hartree-Ansatz ignoriert das Austausch-Potential der Elektronen. Die Hartree-Fock-Methode wird für Berechnungen an Molekülen und Atomen erfolgreich verwendet. Festkörper lassen sich aufgrund der großen Teilchenzahl nicht sehr gut durch Slater-Determinanten beschreiben. Des weiteren lässt sich der Grundzustand auch durch eine Slater-Determinante nicht exakt beschreiben. Um eine genauere Beschreibung des Grundzustands zu erreichen, müssen kompliziertere Funktionen oder Linear-Kombinationen von Slater-Determinanten verwendet werden. Dies wird zum Beispiel in Monte-Carlo-Simulationen gemacht.

Die Wellenfunktionen können, um ein Problem möglichst genau zu beschreiben, beliebig kompliziert werden, daher haben Thomas und Fermi einen alternativen Weg zur Bestimmung des Grundzustands gewählt. Die Grundzustands-Energie wird in ihrer Methode nur durch die Elektronendichte und nicht mehr durch Wellenfunktionen beschrieben. Die Energie setzt sich auch hier wie in (2.1) aus der kinetischen Energie der Elektronen  $T_e(n(\mathbf{r}))$ , der Wechselwirkungs-Energie zwischen den Elektronen  $E_H(n(\mathbf{r}))$  und dem externen Potential zusammen

$$E^{el}[n] = T_e[n] + E_H[n] + \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})V_{eK}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Die kinetische Energie der Elektronen wird für jede Raum-Koordinate der kinetischen Energie eines wechselwirkungsfreien Elektronengases gleicher Dichte gleich gesetzt. Während die Gitter-Atome weiterhin als starr ( $T_K = 0$ ) betrachtet werden

$$T_e^{TF}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

Die Hartree-Energie ist gegeben durch

$$E_H[n] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.21)$$

Dieses Funktional soll nun unter der Nebenbedingung  $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$  minimiert werden, was zu folgendem Variationsproblem führt

$$\delta_{n(\mathbf{r})} \left( E[n] - \mu \int d^3r n(\mathbf{r}) \right) = 0. \quad (2.22)$$

Mit dem Lagrange-Parameter  $\mu$  folgt dann die Thomas-Fermi-Gleichung

$$\frac{dE[n]}{dn} = -\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{2/3} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{eK}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.23)$$

Mit der Lösung dieser Gleichung lassen sich Grundzustandsenergien und Elektronendichten ohne Kenntnis der Wellenfunktion  $\Psi$  bestimmen. Die Ergebnisse sind jedoch quantitativ nicht sehr genau. Zum einen ist die Näherung der kinetischen Energie durch  $T_e^{TF}$  nicht besonders gut, zum anderen fehlt in der Energie ein Austausch-Potential, das zur Einhaltung des Pauli-Prinzips erforderlich wäre. Die Hartree-Fock-Gleichungen lassen sich für das freie Elektronengas lösen, wodurch sich der Austausch-Term (2.18) exakt bestimmen lässt. Slater schlug vor, diese Lösung in inhomogenen Verteilungen lokal für Elektronen gleicher Dichte anstelle des komplizierteren Austausch-Potentials zu verwenden. Des Weiteren wurde zum Beispiel in der  $X_\alpha$ -Methode ein konstanter Faktor dem Austausch-Potential hinzugefügt, um zusätzlich Korrelationseffekte zu berücksichtigen. Der Grund dafür, dass die Näherung des Austausch-Potentials gut funktioniert, liegt darin begründet, dass es sich nicht um eine Eigenschaft des freien Elektronengases handelt, sondern auch für inhomogene Verteilungen lokal aus der Dimensionalität des Problems abgeleitet werden kann [75]. Es fehlt noch eine Begründung dafür, dass der Grundzustand allein durch die Elektronendichte und nicht durch die Vielteilchenwellenfunktion beschrieben wird. Eine solche Begründung gaben Hohenberg und Kohn durch den Beweis der Theoreme [34]:

- 1 Die Elektronendichte eines Systems ist eindeutig durch das externe Potential (z.B. das der Atom-Kerne) bestimmt. Aus gegebener Elektronendichte kann umgekehrt ein Potential abgeleitet werden, das dem tatsächlichen Potential des Systems bis auf eine additive Konstante entspricht. Die Energie des Systems lässt sich daher durch ein Funktional ausdrücken, das für die Grundzustands-Elektronendichte den Wert der Grundzustands-Energie annimmt

$$E_0(\mathbf{R}) = E[n_0(\mathbf{r})] . \quad (2.24)$$

- 2 Das Funktional  $E[n(\mathbf{r})]$  hat ein Minimum, das genau dann angenommen wird, wenn die Elektronendichte der Grundzustands-Elektronendichte  $n_0(\mathbf{r})$  entspricht

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E_0(\mathbf{R}) . \quad (2.25)$$

Erste Rechnungen am inhomogenen Elektronengas wurden mit-Quanten-Monte-Carlo-Simulationen überprüft [64]. Levy zeigte, dass das Funktional  $E[n]$  als

$$E[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) , \quad (2.26)$$

dargestellt werden kann [48], wobei

$$F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} | \psi \rangle , \quad (2.27)$$

ein vom externen Potential unabhängiges Funktional der Elektronendichte ist. Das Minimum ist hierbei über alle antisymmetrischen Vielteilchenwellenfunktion zu bilden, die die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  erzeugen. Dennoch ist das Funktional  $F[n]$  nach wie vor unbekannt. Wählt man für die kinetische Energie die Thomas-Fermi-Näherung und für das Elektron-Elektron-Potential  $V_{ee}$  das Hartree-Potential, so erhält man erneut die Thomas-Fermi-Methode. Kohn und Sham verbesserten diesen Ansatz, indem sie das Funktional  $F[n]$  aufspalteten, in die kinetische Energie eines wechselwirkungsfreien inhomogenen Elektronengases  $T[n]$ , den Hartree Anteil der Elektron Elektron Wechselwirkung  $E_H[n]$  und einen Austausch-Korrelations-Anteil  $E_{xc}[n]$

$$F[n] = T[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.28)$$

Der Vorteil liegt darin, dass sich die Gesamtenergie größtenteils aus kinetischer Energie und Hartree-Energie zusammen setzt, die exakt berechnet werden können, die Hartree-Energie über Gleichung (2.21) und die kinetische Energie über

$$T[n] = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} | \varphi_i \rangle. \quad (2.29)$$

Eine Näherung muss nur noch für den kleineren Anteil aus der Austausch-Korrelations-Energie gefunden werden. Für das Variationsproblem (2.22) ergibt sich mit dem Kohn-Sham-Ansatz die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \mu. \quad (2.30)$$

Die Grundzustands-Elektronendichte kann nun über die folgenden Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n] + V_{xc}[n] \quad (2.32)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.33)$$

Die Gesamtenergie des Grundzustands ergibt sich durch Einsetzen von (2.28) in Gleichung (2.26), wobei die kinetische Energie nach (2.29) aus der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung bestimmt wird. Die Hartree-Energie folgt aus (2.21), womit für die Gesamtenergie gilt

$$E[n] = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \int d^3 r n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3 r n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

$V_{eff}(\mathbf{r})$  enthält hier über  $V_H[n]$  und  $V_{xc}[n]$  die Elektronendichte aus dem vorherigen Selbstkonsistenzschritt. Die Energie hängt hier also von zwei Elektronendichten ab. Diese Abhängigkeit lässt sich durch entsprechende Korrekturen eliminieren [18]

$$E[n^{m+1}] = E[n^{m+1}, n^m] - \int n(\mathbf{r})(V_H(n^m) - V_H(n^{m+1}) + V_{xc}(n^m) - V_{xc}(n^{m+1}))d^3r . \quad (2.35)$$

Für die Grundzustands-Elektronendichte verschwinden diese Korrekturen, daher führt 2.34 für den Grundzustand  $n_0$  zu

$$E[n_0] = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - E_H[n_0] - \int d^3r n_0(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] . \quad (2.36)$$

Die selbstkonsistente Lösung des Problems wird, um die Konvergenz stabiler zu machen, mit Hilfe eines Mischverfahrens durchgeführt. Dabei wird als effektives Potential der Schrödinger-Gleichung ( $V_{eff}[n]$ ) nicht das aus der zuvor bestimmten Elektronendichte  $n^{m+1}(\mathbf{r})$  resultierende Potential ( $V_{eff}^{out}[n^{m+1}]$ ) genommen, sondern eine Mischung aus diesem Potential und dem zuvor verwendeten ( $V_{eff}^{in}[n^m]$ ). Für den Fall einer linearen Mischung heißt das

$$V_{eff} = (1 - \alpha)V_{eff}^{in} + \alpha V_{eff}^{out} . \quad (2.37)$$

Das in dieser Arbeit verwendete Broyden-Verfahren wird in Ref. [57] beschrieben.

### 2.3.1 Lokale-Dichte-Näherung

Um für das Austausch-Korrelationspotential  $V_{xc}$  eine geeignete Näherung zu finden, kann man ähnlich wie in der Thomas-Fermi-Methode vorgehen. Dort wurde die kinetische Energie lokal mit einem bekannten Wert genähert. Ebenso wird in der lokalen Dichte-Näherung (*local density approximation* LDA) der Wert des Austausch-Korrelationspotentials eines inhomogenen Elektronengases lokal durch den Wert eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte genähert. Die Berechnung des Potentials  $V_{xc}[n]$  für die unterschiedlichen Dichten erfolgt über Quanten-Monte-Carlo-Simulationen, die beliebig genaue Ergebnisse liefern können [13].

Definitionsgemäß enthält  $V_{xc}[n]$  sämtliche Beiträge zur Energie, die nicht in

$$T[n] + E_H[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

enthalten sind. Hierzu zählen

- aus dem Pauli-Prinzip folgende Austauscheffekte,
- Korrelationseffekte der Elektronen untereinander. Da es sich auch bei Elektronen mit entgegengesetztem Spin um zwei negativ geladene Teilchen handelt, werden sich beide Teilchen auch über die Coulomb-Wechselwirkung beeinflussen. Bisher wurde nur angenommen, dass sich Teilchen  $i$  im Potential der anderen Teilchen bewegt, ohne diese zu beeinflussen,
- Der Wechselwirkungsanteil der kinetischen Energie. Da der Ort der Teilchen durch die Austausch- Korrelationseffekte weiter eingeschränkt wird, erhöht sich nach der Heisenbergschen Unschärferelation der Impuls und damit die kinetische Energie.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurden mit Hilfe einer Interpolation von Hedin und Lundqvist [33] durchgeführt. Das Austausch-Korrelationspotential ist dann

$$V_{xc}[n] = \frac{C \cdot n}{V} \left( (1 + x^3) \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right), \quad (2.39)$$

mit  $V$  als dem Volumen der Einheitszelle (EZ) und  $x = r_s/a$  wobei

$$r_s = \left( \frac{3V}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.40)$$

$C$  und  $a$  sind in diesen Gleichungen Konstanten mit den Werten  $a = 21$  und  $C = 0.045$ . Die Gleichung liefert dann das Potential in *Rydberg* atomare Einheiten ( $1 \text{ Ryd.} \simeq 13.6 \text{ eV}$ ).

### 2.3.2 Pseudopotentiale

Chemische Bindungen von Atomen werden durch Elektronen verursacht, wobei die Elektronen in der Nähe des Atomkerns stark an diesen gebunden sind. Sie überlappen zu wenig mit Wellenfunktionen anderer Atome, um eine Bindung zu bilden, im Gegensatz zu den Valenzelektronen die die chemischen Eigenschaften, also auch die Bindung hervorrufen. Die Rumpfelektronen des Atoms reagieren auch kaum auf Änderungen im elektronischen Umfeld, wie zum Beispiel das Einfügen eines weiteren Atoms in den Kristall. Die Elektronen sind praktisch unbeweglich, weshalb man auch von der *frozen-core*-Näherung spricht. Anstatt die Wellenfunktionen aller Elektronen im Potential der Atomkerne zu betrachten, kann in der *frozen-core*-Näherung die kleinere Anzahl an Valenzelektronen im Potential der Ionenrümpfe betrachtet werden. Diese

Vorgehensweise reduziert die numerischen Anforderungen an das Problem drastisch. Der aus dieser Näherung resultierende Fehler in der Gesamtenergie hängt nach [5] nur in 2. Ordnung von dem Fehler in der Elektronendichte ab. Für die Ionenrumpfpotentiale werden so genannte Pseudopotentiale eingeführt [25]. Wird das Ionenrumpfpotential einfach nur durch ein Coulomb-Potential mit einer um die Anzahl der Rumpfelektronen reduzierten Kernladung dargestellt, so weisen die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in der Nähe des Kerns starke Oszillationen auf. Dies gilt ebenfalls für die Wellenfunktionen von *all-electron*-Rechnungen in der Nähe des Kerns. Um stark oszillierende Wellenfunktionen mit Hilfe von Basisfunktionen wie zum Beispiel ebenen Wellen darstellen zu können, benötigt man eine große Anzahl an Basisfunktionen. Das Ziel bei der Einführung von Pseudopotentialen ist es also, Potentiale zu finden, die nur eine geringe Anzahl Basisfunktionen zur Darstellung der Wellenfunktion benötigen und die chemischen Eigenschaften dennoch richtig wiedergeben. Entscheidend für die chemischen Eigenschaften ist das Überlappen der Wellenfunktionen zweier Elektronen. Dieser Überlapp findet im Wesentlichen im Raum zwischen zwei Atomen eines Kristalls statt, sodass das Verhalten der Wellenfunktionen in Kernnähe für die chemischen Eigenschaften weniger relevant ist. Die Pseudopotentiale sollten also so definiert werden, dass die Wellenfunktionen der *all-electron*-Rechnung für größere Abstände vom Kern von den Pseudowellenfunktionen reproduziert werden. Das heißt

$$\varphi_i^{PS}(\mathbf{r}) = \varphi_i(\mathbf{r}) \quad , \forall \mathbf{r} > \mathbf{r}_c . \quad (2.41)$$

Es lässt sich zeigen, dass diese Bedingung genau dann erfüllt ist, wenn das Pseudopotential außerhalb einer Kugel mit Radius  $r_c$  mit dem eigentlichen Potential identisch ist [57]. Des weiteren sollten die Pseudowellenfunktionen glatt sein, was bedeutet, dass sie keine starken Oszillationen oder Knoten enthalten, damit sie durch wenige Basisfunktionen beschreibbar bleiben. Eine weitere Bedingung an die Pseudowellenfunktionen ist die Normerhaltung. Dadurch wird sichergestellt, dass die Anzahl der Valenzelektronen im Rumpfbereich des Pseudopotentials sich nicht von der tatsächlichen Anzahl der Valenzelektronen im Rumpfbereich unterscheidet

$$\int_0^r d^3r' |\varphi^{PS}(\mathbf{r}')|^2 = \int_0^r d^3r' |\varphi(\mathbf{r}')|^2 \quad \forall r > r_c . \quad (2.42)$$

Die Gleichungen (2.41) und (2.42) sichern die Normerhaltung über den gesamten Raum. Bisher wurde hauptsächlich das Potential eines einzelnen Ionenrumpfes betrachtet. Zur Erzeugung eines Pseudopotentials für Kristalle ist es hilfreich, das Potential in einen lokalen und einen nicht-lokalen Anteil zu trennen. Der lokale Anteil  $V^{loc}(\mathbf{r})$  beschreibt den Teil des Potentials, der außerhalb des Ionenrumpfes wie ein Coulombpotential abklingt, während der nicht-lokale Anteil

$V^{nl}(\mathbf{r})$  nur Beiträge innerhalb der Kugel vom Radius  $r_c$  liefert. Die Potentialanteile lassen sich dann schreiben als

$$V^{PS,loc}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^{N_K} V_{ion,\alpha}^{PS,loc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}), \quad (2.43)$$

$$\hat{V}^{PS,nl}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^{N_K} \sum_{l=1}^{l_{max}} V_{\alpha,l}^{PS,nl}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \hat{P}_l. \quad (2.44)$$

Der Index  $l$  bezeichnet das Potential zum Drehimpuls  $l$  und der Operator  $\hat{P}_l$  projiziert die Wellenfunktion auf den Drehimpuls  $l$ . Um das Potential des gesamten Kristalls zu beschreiben, müssen die Beiträge aller Ionen überlagert werden. Durch die Aufspaltung überlappen sich nur noch die lokalen Anteile der Ionen, während die nicht lokalen Anteile auf die Ionenrümpfe beschränkt bleiben. Die lokalen Anteile, die nur mit  $1/r$  abfallen, werden durch die Valenzelektronen so abgeschirmt, dass sich ein ladungsneutraler Kristall ergibt. Die Pseudopotentiale haben ebenso wie die Pseudowellenfunktionen keinerlei physikalische Bedeutung. Sie dienen lediglich zur mathematische Beschreibung des Problems.

### 2.3.3 Impulsraumformalismus

Schrödinger-Gleichungen der Art (2.31) lassen sich numerisch einfacher im Impulsraum lösen als im Ortsraum. Eine Standard-Methode zur Lösung solcher Gleichungen ist zum Beispiel von Cohen und Heine beschrieben worden [15]. Die Wellenfunktionen aus (2.31) unterliegen dem Bloch-Theorem und besitzen daher bis auf einen Phasenfaktor dieselbe Periodizität wie das Potential, in dem sie sich bewegen. Das effektive Potential hat aus Symmetriegründen die Periodizität der Atomkerne. Das heißt, wenn  $\mathbf{R}$  gegeben ist durch  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , wobei die  $n_i$  ganze Zahlen sind und die  $\mathbf{a}_i$  Basisvektoren des Bravaisgitters, so gilt,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.45)$$

Für die Wellenfunktionen gilt dann

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.46)$$

Die Funktion  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  hat hierbei die Periodizität des Gitters,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.47)$$

Gitterperiodische Größen wie (2.45) und (2.47) können aufgrund ihrer Translationssymmetrie auch als Fourier-Reihe dargestellt werden

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.48)$$

mit  $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$ , wobei die  $\mathbf{b}_i$  die Basisvektoren des reziproken Gitters sind. Die Wellenfunktionen in (2.46) ergeben damit

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \varphi_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (2.49)$$

was äquivalent zu einer Entwicklung von  $\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  nach ebenen Wellen mit Entwicklungskoeffizienten  $\varphi_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}}$  ist. Die Elektronendichte lässt sich ebenfalls über eine Fourier-Reihe in den Impulsraum übertragen

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} |\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.50)$$

mit den Besetzungszahlen der Einteilchenzustände  $f_{n\mathbf{k}}$ . Die Schrödinger-Gleichung (2.31) sieht in der Impulsdarstellung wie folgt aus

$$\sum_{\mathbf{G}'} [(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}] \varphi_{\mathbf{G}'}^{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}}. \quad (2.51)$$

Das Potential  $V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  ist gegeben durch

$$V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + S(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \\ \times \left[ u(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \sum_{l=1}^{l_{max}} u_l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right]. \quad (2.52)$$

Der letzte Term in (2.52) repräsentiert die Elektron-Kern-Wechselwirkung im reziproken Raum, die in einen lokalen Anteil  $u(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  und einen nicht lokalen Anteil  $\sum_{l=1}^{l_{max}} u_l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$  aufgespalten wird. Für den Strukturfaktor  $S(\mathbf{G})$  gilt

$$S(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_c} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}} \quad (2.53)$$

mit den Ortskoordinaten  $\mathbf{r}_{\alpha}$  aller  $N_c$  Atome der Einheitszelle. Das Hartree-Potential ist im Fourier-Raum gegeben durch

$$v_H(\mathbf{G}) = \frac{4\pi e^2 n(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2}. \quad (2.54)$$

Die Gesamtenergie ergibt sich nun aus [18],

$$E_0 = T + \sum_{\mathbf{G}} n(-\mathbf{G})V_{\mathbf{G}} + E_K, \quad (2.55)$$

mit der kinetischen Energie  $T$  der Elektronenenergie  $V_{\mathbf{G}}$  aus (2.52).  $E_K$  steht für die Wechselwirkungsenergie der Kerne.

### 2.3.4 Gemischte Basis

Die Wahl der Basisfunktionen hängt von den Anforderungen des Problems ab. Am häufigsten werden ebene Wellen verwendet, da sie numerisch einfach zu handhaben sind. Ein weiterer Vorteil liegt in der einfachen Möglichkeit, die Konvergenz zu überprüfen, da dafür lediglich die Änderung der Ergebnisse bei einer erhöhten Anzahl ebener Wellen betrachtet werden muss. Die ebenen Wellen sind definiert über

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (2.56)$$

Als Basisfunktionen werden jedoch nur Wellenfunktionen bis zu einer maximalen kinetischen Energie verwendet, da die Elektronenzustände numerisch mit einer endlichen Basis beschrieben werden müssen. Um die Konvergenz zu testen, wird also die maximale Energie  $E_{max}$  der ebenen Wellen erhöht, und zur Basis zählen dann alle Funktionen mit

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{max}. \quad (2.57)$$

Vor allem einfache Metalle wie Na oder Al lassen sich mit Hilfe von ebenen Wellen gut berechnen, da die Elektronen in diesen Materialien nicht besonders stark lokalisiert sind. Anders sieht es bei 3d-Übergangsmetallen oder bei Kohlenstoff aus. Materialien mit stark lokalisierten Elektronwellenfunktionen werden besser durch eine Basis beschrieben, die ihrerseits aus lokalisierten Funktionen besteht,

$$\langle \mathbf{r} | \Phi_{alm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_\alpha) \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_\alpha)} \phi_{alm}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_\alpha) \quad (2.58)$$

mit den lokalisierten Funktionen  $\phi_{alm}$ , wobei  $l$  und  $m$  die Drehimpulsquantenzahlen repräsentieren. Die Konvergenz lässt sich für Rechnungen, die mit einer Basis aus lokalisierten Funktionen durchgeführt wurde, im Wesentlichen nur durch den Vergleich mit ebenen Wellen überprüfen.

Ein Ausweg, der die Anzahl der Basisfunktionen gering hält und dennoch die Vorzüge beider Methoden besitzt, ist die gemischte Basis (*mixed basis*). Die Pseudowellenfunktionen lassen sich darstellen als

$$|\psi^{nk}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} \beta_{\mathbf{G}}^{nk} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle + \sum_{alm} \gamma_{alm}^{nk} |\Phi_{alm}^k\rangle . \quad (2.59)$$

Die lokalisierten Funktionen reduzieren die Anzahl der Basisfunktionen, die für eine angemessene Genauigkeit benötigt werden. Andererseits bleibt die Methode durch die ebenen Wellen auch flexibel, und die Konvergenz kann gut kontrolliert werden.

## 2.4 Bandstruktur- und Zustandsdichteberechnung

Die Untersuchung der elektronischen Bandstruktur spielt eine wesentliche Rolle in der Beschreibung von Festkörpern. Die Bandstruktur gibt die Energiezustände der Elektronen in Abhängigkeit vom Wellenvektor an. Diese Energiezustände werden sukzessive mit den im Kristall vorhandenen Valenzelektronen aufgefüllt. Elektrische Leiter zeichnen sich dadurch aus, dass das energetisch höchst gelegene Band nicht vollständig mit Elektronen aufgefüllt ist, sodass elektrische Leitung durch einen Übergang von Elektronen, die sich an der Fermikante befinden, in Zustände infinitesimal oberhalb der Fermikante Zustände möglich ist.

Aus der Dichte-Funktional-Theorie ergeben sich die Eigenwerte der Kohn-Sham-Orbitale  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  für die unterschiedlichen  $\mathbf{k}$ -Werte in der ersten Brillouin-Zone. Werden die berechneten Werte der gesamten Brillouin-Zone interpoliert, so lässt sich die Bandstruktur der elektronischen Zustände  $\epsilon(\mathbf{k})$  bilden. Anhand der Bandstruktur lässt sich bereits erkennen, ob es sich bei dem untersuchten Material um einen metallischen Leiter handelt oder nicht. Die Anzahl der erlaubten  $\mathbf{k}$ -Punkte nimmt mit dem Volumen des Kristalls zu, was dazu führt, dass Summationen über alle Zustände sehr rechenintensiv werden. Einige Observablen enthalten derartige Summen, die für große Kristallvolumen jedoch durch ein Integral ersetzt werden können

$$\sum_{n,\mathbf{k}} \rightarrow \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} . \quad (2.60)$$

Hängt die zu berechnende Observable  $Q$  nur über die Energien  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  von  $n$  und  $\mathbf{k}$  ab, so lässt sich die Observable auch durch Integration über die Energie  $\epsilon$  darstellen

$$Q = \int \rho(\epsilon) Q(\epsilon_n(\mathbf{k})) d\epsilon . \quad (2.61)$$

Die Zustandsdichte  $\rho(\epsilon)$  ist gegeben durch die Summe der Zustandsdichten der einzelnen Bänder

$$\rho(\epsilon) = \sum_n \rho_n(\epsilon), \quad (2.62)$$

wobei die Zustandsdichte für das  $n$ -te Band gegeben ist durch

$$\rho_n(\epsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})). \quad (2.63)$$

Die Anzahl der Zustände in einem infinitesimalen Intervall  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  im  $n$ -ten Band entspricht  $\rho_n(\epsilon)d\epsilon$ . Ausgedrückt durch die Anzahl der erlaubten Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  innerhalb des Intervalls ergibt sich daraus

$$\rho_n(\epsilon)d\epsilon = \int_{S_n(\epsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \delta k(\mathbf{k}), \quad (2.64)$$

wobei die Integration hier über die Oberfläche mit Energie  $\epsilon$  des  $n$ -ten Bandes läuft.  $\delta k(\mathbf{k})$  gibt den senkrechten Abstand der Oberfläche  $S_n(\epsilon)$  zur Oberfläche  $S_n(\epsilon + d\epsilon)$  an. Wie groß der Abstand im  $k$ -Raum ist, hängt davon ab, wie stark sich die Energie in Abhängigkeit von  $\mathbf{k}$  ändert

$$\delta k(\mathbf{k}) = \frac{d\epsilon}{|\nabla \epsilon_n(\mathbf{k})|}. \quad (2.65)$$

Bei großer Änderungsrate  $\nabla \epsilon_n(\mathbf{k})$  der Energie ist die Oberfläche  $S_n(\epsilon + d\epsilon)$  schnell erreicht. Gleichung (2.63) lässt sich dann darstellen als

$$\rho_n(\epsilon) = \int_{S_n(\epsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \epsilon_n(\mathbf{k})|}. \quad (2.66)$$

Die totale Zustandsdichte ergibt sich dann durch Summation sämtlicher Energiebänder.



# Kapitel 3

## Theorie der Phononen

Die wesentliche Annahme für die theoretische Behandlung der Gitterdynamik ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Durch diesen auch als adiabatische Näherung bezeichneten Ansatz wird die Bewegung der Elektronen von den Kernen beziehungsweise Ionenrümpfen entkoppelt. Die Bewegung der Kerne wird dann durch die Schrödinger-Gleichung

$$\left( - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \epsilon \Phi(\mathbf{R}) \quad (3.1)$$

beschrieben. Mit  $M_I$  als der Masse des  $I$ -ten Kerns. Die Energie  $E(\mathbf{R})$  wird auch als Born-Oppenheimer-Energieoberfläche bezeichnet. Sie beschreibt die Grundzustandsenergie der Elektronen im äußeren Potential der Kerne. In diesem Grundzustand werden die Kerne beziehungsweise Ionenrümpfe daher als ruhend betrachtet, was zum Born-Oppenheimer-Hamilton-Operator führt

$$H_{BO}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + E_N(\mathbf{R}), \quad (3.2)$$

wobei  $Z_I$  die Kernladung des  $I$ -ten Kerns ist.  $E_N(\mathbf{R})$  ist die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Kerne. Im Grundzustand des Festkörpers müssen sich alle Kerne im Gleichgewicht befinden, das heißt die Kräfte auf die Kerne  $\mathbf{F}_I$  müssen verschwinden. Die Kräfte auf eine Struktur  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_J\}$  ergeben sich aus den Ableitungen der Born-Oppenheimer-Energieoberfläche

$$\mathbf{F}_I = \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (3.3)$$

Die Ableitung in (3.3) wird mittels des Hellmann-Feynman-Theorems gebildet. Das Theorem besagt, dass die Ableitung eines Eigenwerts nach einem beliebigen Parameter, dem Erwartungs-

wert der Ableitung des Operators entspricht. Für die atomaren Kräfte sind die Kernkoordinaten  $\{\mathbf{R}_J\}$  solche Parameter

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H_{BO}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi \right\rangle. \quad (3.4)$$

$\Psi$  ist die Eigenfunktion zum Eigenwert  $E(\mathbf{R})$  des Born-Oppenheimer-Hamilton-Operators. Dieser Operator enthält nur zwei Terme, die von den Kernpositionen abhängen. Zum einen die elektrostatische Wechselwirkung der Kerne unter einander

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.5)$$

und zum anderen den Wechselwirkungsterm zwischen Kernen und Elektronen

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (3.6)$$

In (3.4) eingesetzt, ergibt sich für (3.5) nur die Ableitung von  $E_N(\mathbf{R})$  nach  $\mathbf{R}_I$ , da das Integral über die Eigenfunktion zu eins normiert ist. Für die Elektron-Kern-Wechselwirkung (3.6) lassen sich die Eigenfunktionen zur Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  zusammenfassen. Das Hellmann-Feynman-Theorem liefert somit die Hellmann-Feynman-Kräfte

$$\mathbf{F}_I = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3r + \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (3.7)$$

Die Kräfte, die auf die Atomkerne beziehungsweise Ionenrümpfe wirken, bestimmen die interne Struktur des Festkörpers. Die Atomkerne verschieben sich solange, bis ein Gleichgewichtszustand mit  $\mathbf{F}_I = 0 \forall I$ , erreicht ist. Die zweiten Ableitungen der Energie beschreiben Gitterschwingungen im Festkörpers, so genannte Phononen. Die Frequenzen der Phononen werden mit Hilfe der Eigenwerte der Hesse-Matrix der Energieoberfläche bestimmt. Für zwei Kerne mit den Massen  $M_I$  und  $M_J$  gilt dann

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \mathbf{1} \cdot \omega^2 \right| = 0. \quad (3.8)$$

Um Gleichung (3.8) lösen zu können, muss die zweite Ableitung der Born-Oppenheimer-Energieoberfläche gebildet werden beziehungsweise die Ableitung der Hellmann-Feynman-Kräfte (3.7)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} &= -\frac{\partial \mathbf{F}_I(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3 r \\ &+ \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d^3 r + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} . \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die Hesse-Matrix wird auch als Matrix der inneren Kraftkonstanten beziehungsweise Kraftkonstanten-Matrix bezeichnet. Für die Berechnung der Kraftkonstanten-Matrix ist einerseits die Kenntnis der Grundzustands-Elektronendichte erforderlich, zusätzlich aber auch deren Ableitung nach dem Ort  $\mathbf{R}_J$ . Die Ableitung gibt an, wie die Ladungsdichte auf eine Änderung des Kernortes reagiert.

### 3.1 Die lineare Antwort-Theorie

Um die Kraftkonstanten-Matrix eines Kristalls berechnen zu können, muss man die zweite Ableitung der Energie bilden, die die Ladungsdichte  $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  enthält. Die Ableitung  $\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I$  kann als Antwort des Systems auf eine Auslenkung des  $I$ -ten Atoms aus der Ruhelage betrachtet werden. Als lineare Antwort bezeichnet man die Änderung von  $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  bei einer Auslenkung  $\Delta \mathbf{R}_I$

$$\Delta n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_I \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \Delta \mathbf{R}_I . \quad (3.10)$$

Diese Änderungen in der Elektronendichte werden durch die *density functional perturbation theory* (DFPT) bestimmt. Als Funktion der Pseudowellenfunktionen nach (2.33) lässt sich die lineare Änderung der Elektronendichte beschreiben durch

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4Re \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) . \quad (3.11)$$

Für die Änderungen der Wellenfunktionen  $\Delta \varphi_i(\mathbf{r})$  erhält man in niedrigster Ordnung Störungstheorie [60]

$$(H_{SCF} - \epsilon_n) |\Delta \varphi_n \rangle = (\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) - \Delta \epsilon_n) |\varphi_n \rangle , \quad (3.12)$$

wobei für den selbstkonsistenten Hamilton-Operator  $H_{SCF}$  gilt:

$$H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{SCF}(\mathbf{r}) . \quad (3.13)$$

Eine Störung dieses Kohn-Sham-Hamilton-Operators wirkt sich nur auf das selbstkonsistente Potential  $V_{SCF}(\mathbf{r})$  aus. In erster Ordnung folgt dann

$$\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dV_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) . \quad (3.14)$$

Gleichung (3.12) ist aus der Atomphysik als Sternheimer-Gleichung bekannt [78]. Die Korrekturen zu den Kohn-Sham-Eigenwerten  $\Delta\epsilon_n$  in Gleichung (3.12) ergeben sich aus den Erwartungswerten des gestörten Potentials

$$\Delta\epsilon_n = \langle \varphi_n | \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) | \varphi_n \rangle . \quad (3.15)$$

Die Gleichungen (3.11) - (3.15) können wiederum durch einen Selbstkonsistenz-Ansatz gelöst werden. Dabei hängt  $\Delta V_{SCF}(\mathbf{r})$  linear von  $\Delta n(\mathbf{r})$  ab und  $\Delta n(\mathbf{r})$  nach Gleichung (3.11) linear von den ausgelenkten Pseudowellenfunktionen  $\Delta\varphi_i(\mathbf{r})$ . Ein solcher Ansatz wurde zuerst 1980 von Mahan angewandt, um die Polarisierbarkeit von Atomen zu berechnen [52]. Die ausgelenkten Kohn-Sham-Wellenfunktionen lassen sich auch über eine Summation der ungestörten Wellenfunktionen ausdrücken

$$\Delta\varphi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \varphi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_m | \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} . \quad (3.16)$$

Die Summation läuft in Gleichung (3.16) über alle Zustände des Systems, sowohl die besetzten als auch die unbesetzten. Mit (3.16) ergibt sich die lineare Antwortfunktion der Elektronendichte zu,

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_m | \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) | \varphi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} . \quad (3.17)$$

Einer der großen Vorteile der DFPT ist die Möglichkeit, Phononenfrequenzen für beliebige  $\mathbf{q}$ -Vektoren unabhängig von einander zu berechnen. Andere Methoden benötigen die Hilfe von großen Superzellen zur Berechnung, was die praktische Durchführung erschwert. Die Berechnung der Phononenfrequenzen zu einem bestimmten Wellenvektor  $\mathbf{q}$  wird im Impulsraum durchgeführt.

Zu der durch die Auslenkung verursachte Störung tragen nur Kopplungen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen bei. Daher kann die Sternheimer-Gleichung (3.12) noch zusätzlich mit dem Projektions-Operator  $P_c$  ergänzt werden. Es gilt,

$$(H_{SCF} - \epsilon_n^{\mathbf{k}}) | \Delta\varphi_n^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle = -P_c \Delta V_{SCF} | \varphi_n^{\mathbf{k}} \rangle , \quad (3.18)$$

wobei  $P_c$  eine Projektion auf einen unbesetzten Zustand (Leitungsband) bewirkt. In der Praxis wird für Isolatoren und Halbleiter auf der linken Seite noch ein Projektions-Operator  $P_v$  auf das Valenzband eingefügt, bei Metallen befindet sich der Übergang von besetzten zu unbesetzten Zuständen direkt an der Fermikante, was allerdings dazu führt, dass Effekte an der Fermikante mit einer großen Anzahl  $\mathbf{k}$ -Punkten beschrieben werden müssen. Für Metalle werden daher die Kohn-Sham-Energien verschmiert, das heißt die Zustände werden mit einer Verschmierungsfunktion  $\delta_\sigma(\varepsilon)$  verbreitert.  $\delta_\sigma(\varepsilon)$  ist dabei so definiert, dass die Funktion gegen die Dirac- $\delta$ -Funktion stebt, wenn die Verschmierungsbreite  $\sigma$  gegen Null läuft.

## 3.2 Phononenfrequenzen und Zustandsdichten

Zur Bestimmung der Schwingungszustände eines Kristalls werden die interatomaren Kraftkonstanten benötigt. Um diese berechnen zu können, werden Auslenkungen der Atome aus der Gleichgewichtsposition betrachtet. In Gleichung (3.8) wurde hierzu die Energieoberfläche nach den Atompositionen abgeleitet, was jeweils die Kraftkonstanten zu diesen Atomen ergibt.  $\mathbf{R}_I$  und  $\mathbf{R}_J$  können in den Abstand  $\mathbf{R}_l$  bzw.  $\mathbf{R}_m$  zu ihrer Elementarzelle, den Ort des jeweiligen Atoms innerhalb der Zelle  $\tau_i$  und  $\tau_j$  und die Auslenkungen aus dem Gleichgewicht  $\mathbf{u}_i(l)$  beziehungsweise  $\mathbf{u}_j(m)$  zerlegt werden. Die Atomposition  $\mathbf{R}_I$  ist dann gegeben durch

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_l + \tau_i + \mathbf{u}_i(l) \quad (3.19)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz, hängt die Kraftkonstantenmatrix in (3.8) nur über den Abstand  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$  von den Indizes  $l$  und  $m$  ab und nicht von deren Position im Kristall. Für die Kraftkonstantenmatrix gilt daher

$$C_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta}, \quad (3.20)$$

wobei  $u_i^\alpha$  und  $u_j^\beta$  die Auslenkungen aus den Gleichgewichtspositionen der Atome  $I$  und  $J$  bezeichnen, und die griechischen Indizes für die Raumrichtungen der Auslenkungen stehen. Hierbei handelt es sich um eine Kraftkonstantenmatrix zu einem Atomabstand  $\mathbf{R}$ . Um die Kraftkonstantenmatrix zu einem bestimmten Wellenvektor  $\mathbf{q}$  zu erhalten, muss dieser Wert Fouriertransformiert werden,

$$\bar{C}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} C_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_i^\alpha(\mathbf{q}) \partial u_j^\beta(\mathbf{q})}. \quad (3.21)$$

$N_c$  ist die Anzahl der Einheitszellen im Kristall. Die Phononenfrequenzen zum Wellenvektor  $\mathbf{q}$  ergeben sich dann aus der Gleichung

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \bar{C}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0. \quad (3.22)$$

Die Darstellung im reziproken Raum erleichtert zum einen den Vergleich mit experimentellen Daten, da Experimente meist Ergebnisse im Impulsraum liefern, zum anderen ist auch die Berechnung der Kraftkonstanten einfacher als im Ortsraum [4, 22]. Durch Berechnung mehrerer  $\mathbf{q}$ -Punkte kann die Dispersionsrelation  $\omega(\mathbf{q})$  entlang eines beliebigen Pfades in der Brillouin-Zone interpoliert werden. Zur Auswahl der  $\mathbf{q}$ -Punkte sollten der  $\Gamma$ -Punkt und einige hochsymmetrische Zonenrand-Punkte zählen. Die Anzahl der Zweige ergibt sich direkt aus der Anzahl der Atome, so kann jedes Atom in alle drei Raumrichtungen schwingen, was zu  $3N$  Freiheitsgraden und damit  $3N$  normalen Moden führt. Hierbei kann zwischen Schwingungsmoden des Gesamtgitters (akustische Moden) und Schwingungen einzelner Atome relativ zum Gitter unterschieden werden (optische Moden). Akustische Moden existieren genau drei (eine für jede Raumrichtung), deren Frequenz für den Wellenvektor  $\mathbf{q} = 0$  ebenfalls Null ergibt. Welche Atome an den Schwingungen welcher Mode also an welchem Phonon beteiligt sind, kann über den Eigenvektoren bestimmt werden. Aus der Dispersionsrelation lässt sich die Zustandsdichte der Phononen berechnen. Observablen  $\mathcal{O}$  die von allen Frequenzen abhängen

$$\mathcal{O} = \frac{1}{V} \sum_{n, \mathbf{q}} Q(\omega_n(\mathbf{q})), \quad (3.23)$$

wie zum Beispiel die spezifische Wärme, werden häufig über die nur von der Frequenz abhängigen Zustandsdichte der Phononen berechnet

$$\mathcal{O} = \int Q(\omega) g(\omega) d\omega, \quad (3.24)$$

mit der Zustandsdichte

$$g(\omega) = \sum_n \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_n(\mathbf{q})). \quad (3.25)$$

Das Integral der Zustandsdichte über alle Frequenzen  $\omega$  muss wieder die Anzahl der Moden  $3N$  ergeben. Aus der Dispersionsrelation lässt sich die Zustandsdichte durch Integration über Oberflächen konstanter Frequenz in der ersten Brillouin-Zone bestimmen. Gewichtet werden die Frequenzen der so berücksichtigten Phononen über die inverse Ableitung am entsprechenden

Punkt in der Brillouin-Zone. Ganz analog zur Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte aus der Bandstruktur in Kapitel 2.4

$$g(\omega) = \sum_n \int \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla\omega_n(\mathbf{q})|}. \quad (3.26)$$

Die Besetzungszahlen der Zustände ergeben sich für die Phononen jedoch aus der Bose-Statistik und nicht wie für die Elektronen aus der Fermi-Statistik.



# Kapitel 4

## Thermodynamik des Kristallgitters

Bisher wurden die Eigenschaften von Festkörpern nur bei der Temperatur  $T = 0$  betrachtet. Um eine Temperaturabhängigkeit behandeln zu können, wird als thermodynamisches Potential die Freie Energie  $F(X, T)$  verwendet. In der Thermodynamik gilt [36]

$$F = U - ST, \quad (4.1)$$

wobei  $U$  die innere Energie des Festkörpers bezeichnet,  $S$  ist die Entropie und  $T$  die Temperatur. Die Freie Energie in Gleichung (4.1) lässt sich in einen phononischen und einen elektronischen Beitrag unterteilen. Daher lässt sich die Freie Energie schreiben als

$$F(X, T) = E_{stat}(X) + F_{vib}(X, T) \quad (4.2)$$

mit der statischen Gitterenergie  $E_{stat}(X)$  und der Freien Energie der Phononen  $F_{vib}(X, T)$ . Das  $X$  steht hierbei immer für einen Satz von Parametern, der die Struktur des Kristalls bestimmt. Er besteht aus externen (z.B. Gitterkonstanten) und internen Parametern (Atompositionen innerhalb der Elementarzelle), die nicht durch die Gittersymmetrie festgelegt sind.

Die Phononenfrequenzen werden für jeden Satz struktureller Parameter  $X$  in harmonischer Näherung berechnet. Hierbei werden sowohl anharmonische Beiträge zu den Phononenfrequenzen vernachlässigt als auch Anharmonizitäten im Potential der Verzerrungen [35]. Diese Vorgehensweise wird auch als quasiharmonische Näherung bezeichnet.

Für die Freie Energie der Phononen  $F_{vib}(X, T)$  gilt in harmonischer Näherung,

$$F_{vib}(X, T) = k_B T \int_0^{\infty} \ln \left( 2 \cdot \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right) g(X, \omega) d\omega, \quad (4.3)$$

wobei  $g(X, \omega)$  die Zustandsdichte der Phononen aus Gleichung (3.26) ist. Die Zustandsdichte muss zur richtigen Berechnung von  $F_{vib}$  so normiert sein, dass sich bei einer Integration über alle Frequenzen die Anzahl der Phononenzweige  $3N$  ergibt. Geht die Temperatur gegen 0, so konvergiert die rechte Seite von Gleichung 4.3 gegen die Hälfte der Summe aller Phononenenergien im Grundzustand  $\int \frac{1}{2} \hbar \omega g(\omega) d\omega$ .

Die Freie Energie bei festgehaltener Temperatur  $T$  hängt nur von den strukturellen Parametern Volumen, Achsenverhältnisse und Atompositionen in der Elementarzelle ab. Im Falle der in dieser Arbeit betrachteten orthorhombischen Kristalle sind dies die drei Gitterkonstanten  $a, b$  und  $c$  sowie die Atompositionen. Die Strukturparameter im thermischen Gleichgewicht bei dieser Temperatur sind durch das Minimum der Freien Energie gegeben. Im thermischen Gleichgewicht verschwinden demnach alle partiellen Ableitungen  $\frac{\partial F}{\partial x_i}$ . Im Fall  $x_i = a, b$  oder  $c$  bedeutet dies, dass der Druck auf eine konstante Fläche des Kristalls in Richtung  $i$  verschwindet,

$$\frac{\partial F(X, T)}{\partial x_i} \sim -P_i = 0. \quad (4.4)$$

Für den Fall, dass  $x_i$  die Atompositionen repräsentiert, bedeutet dies, dass diese kräftefrei sind.

Aus den durch die Minimierung bestimmten Gitterparametern  $a(T)$ ,  $b(T)$  und  $c(T)$  ergibt sich die lineare Ausdehnung zu

$$\epsilon_a(T) = \frac{a(T) - a_0}{a_0} \quad (4.5)$$

mit der optimierten Gitterkonstanten  $a_0$  der statischen Gitterenergie. Des weiteren lassen sich die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i(T)$  berechnen

$$\alpha_a(T) = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT}. \quad (4.6)$$

Die Ausdehnungskoeffizienten in  $b$ - und  $c$ -Richtung werden analog berechnet.

Eine weitere interessante Größe zur Behandlung der thermischen Ausdehnung sind die Grüneisen-Parameter. Sie beschreiben die Auswirkung einer Volumenänderung auf die unterschiedlichen Phononenmoden und sind definiert als

$$\gamma_{\mathbf{q},n} = \frac{d \ln(\omega_{\mathbf{q},n}(V))}{d \ln V} = - \frac{V}{\omega_{\mathbf{q},n}} \frac{d\omega_{\mathbf{q},n}}{dV} \quad (4.7)$$

für die  $n$ -te Phonon-Mode am Punkt  $q$  im reziproken Raum. Üblicherweise wird ein gemittelter Grüneisen-Parameter gebildet, der das Verhalten des Festkörpers bei Volumenänderungen beschreibt. Hierzu werden die Werte (4.7) mit der Wärmekapazität

$$c_V = -T \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \quad (4.8)$$

gewichtet. Dieser gemittelte Wert lässt sich als

$$\gamma = \frac{V \cdot B_T \cdot \alpha}{c_V} \quad (4.9)$$

mit dem Elastizitäts-Modul  $B_T$

$$B_T = V \frac{\partial^2 F(V, T)}{\partial T^2} \quad (4.10)$$

bei konstanter Temperatur  $T$  darstellen.

Die elastischen Konstanten beschreiben, wie ein Kristall sich bei Verzerrungen verhält. Ausdrücken lassen sich diese Größen über die zweiten Ableitungen der Gitterenergie [77]

$$C_{ij} = \frac{\partial E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \quad (4.11)$$

mit den Verzerrungen  $\epsilon_i$  der Grundzustandskonfiguration des Kristalls.



# Kapitel 5

## Supraleitung

Die bisher behandelten Eigenschaften von Festkörpern wurden alle im normalleitendem Zustand betrachtet. Die Eigenschaften des supraleitenden Zustands können aus den normalleitenden Eigenschaften abgeleitet werden. Dies geschieht in der Regel durch effektive Formeln, in die Größen wie die Debye-Frequenz  $\omega_D$  oder die Zustandsdichte an der Fermikante  $N(\epsilon_F)$  eingehen. Da die supraleitenden Eigenschaften in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielen, ist der Leser für eine ausführlichere Diskussion von Supraleitung auf Lehrbücher [3, 53] verwiesen.

### 5.1 Eliashberg Theorie

Wir verwenden die isotrope Eliashberg-Theorie, um einen Zugang zu den supraleitenden Eigenschaften der Materialien zu erhalten. Sie basiert auf der Annahme von Elektron-Phonon-Wechselwirkung als entscheidendem Kopplungsmechanismus und gestattet es bei Kenntniss der Elektronenstruktur, der Gitterdynamik und der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsmatrixelemente im Normalzustand supraleitende Eigenschaften zu bestimmen. Die zentrale Größe in dieser Theorie ist die Größe

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\epsilon_F)} \sum_{\mathbf{qn}} \frac{\gamma_{\mathbf{qn}}}{\omega_{\mathbf{qn}}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{qn}}), \quad (5.1)$$

mit  $\omega_{\mathbf{q}n}$  als Frequenz des Phonons ( $\mathbf{q}n$ ) und der Zustandsdichte an der Fermikante  $N(\epsilon_F)$ .  $\gamma_{\mathbf{q}n}$  symbolisiert den elektronischen Beitrag zu Linienbreite des Phonons,

$$\gamma_{\mathbf{q}n} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}n} \sum_{\mathbf{k}\nu\nu'} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu',\mathbf{k}\nu}^{\mathbf{q}n}|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}\nu} - \epsilon_F). \quad (5.2)$$

Das Elektron-Phonon-Matrixelement  $g$  ist hier gegeben durch [8],

$$g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu',\mathbf{k}\nu}^{\mathbf{q}n} = \sqrt{\frac{1}{2M\omega_{\mathbf{q}n}}} \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} | \delta V_{SCF}^{\mathbf{q}n} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle. \quad (5.3)$$

$\delta V_{SCF}^{\mathbf{q}n}$  ist die Abweichung des selbstkonsistenten Potentials, die ein Phonon mit  $\mathbf{q}n$  verursacht.  $M$  ist hier die Masse des ausgelenkten Atoms. Mit der Eliashbergfunktion  $\alpha^2 F(\omega)$  lässt sich eine Kopplungskonstante  $\lambda$  als Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung definieren,

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (5.4)$$

Die kritische Temperatur  $T_c$  die aus der Elektron-Phonon-Wechselwirkung für stark gekoppelte Supraleiter resultiert, wurde zuerst von McMillan untersucht [56]. Eine Näherungsformel, die sich in der Vergangenheit gut bewährt hat, ist die Allen-Dynes-Formel [1],

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left(\frac{-1.01(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right). \quad (5.5)$$

$\omega_{ln}$  in (5.5) ist gegeben durch,

$$\omega_{ln} = \exp\left(\frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln(\omega) d\omega\right). \quad (5.6)$$

In der Gleichung (5.5) steckt nur noch ein materialabhängiger Parameter, da sowohl die Phononen, als auch die Elektron-Phonon-Matrixelemente aus der Störungsrechnung bekannt sind. Dieses  $\mu^*$  kann als effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkungskonstante gesehen werden. Für eine möglichst hohe Sprungtemperatur ist sowohl eine starke Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  als auch ein hoher Wert für  $\omega_{ln}$  von Vorteil.

# Kapitel 6

## Untersuchte YBaCuO-Strukturen

In dieser Arbeit wurden Eigenschaften der Kuprat-Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Y123) mit  $x = 6.5$  und 7 und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  untersucht.

In  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  hängen die elektronischen Eigenschaften des Materials maßgeblich von der Anzahl  $x$  der Sauerstoffatome ab. Durch die Zugabe von Sauerstoff über  $x = 6$  hinaus werden Löcher in die CuO-Ebenen dotiert. Das Phasendiagramm in Abbildung 6.1 zeigt die Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von der Sauerstoffdotierung. Durch ab-initio-Rechnungen

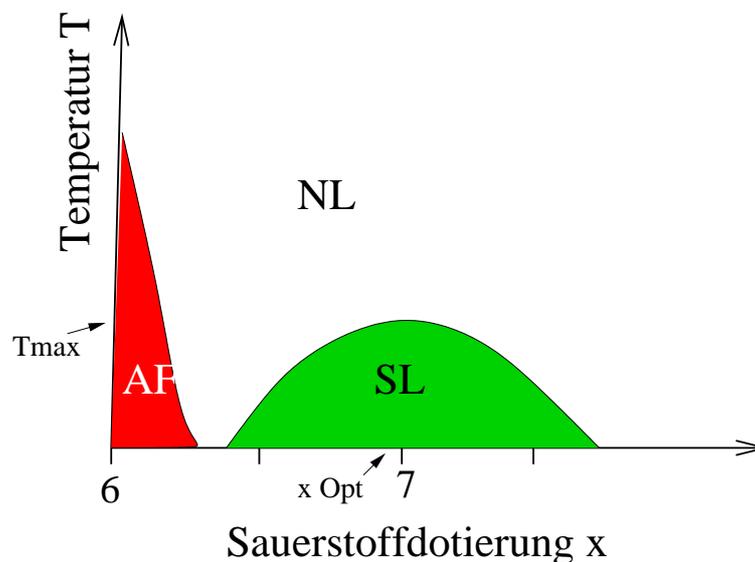


Abbildung 6.1: Schematisches Phasendiagramm von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

können geordnete Überstrukturen unterschiedlicher Dotierung berechnet werden. Mit vertretbarem numerischem Aufwand lassen sich nur wenige Strukturen dieser Stoffklasse berechnen.

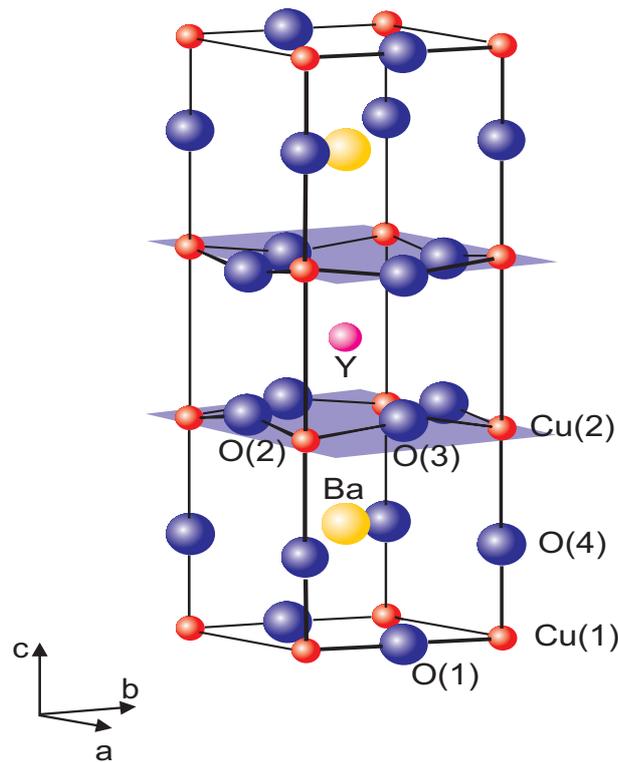
Der Vorteil von ab-initio Rechnungen liegt darin, dass außer den mikroskopischen Parametern wie Kernmasse, Ladungszahl oder Anzahl der Valenzelektronen, keine Parameter in die Berechnungen eingehen. Die Struktur des Festkörpers muss allerdings bekannt sein beziehungsweise über ein Optimierungsverfahren ermittelt werden. Zu unterscheiden sind hierbei die äußeren Parameter, die die Form der Einheitszelle bestimmen und die inneren Parameter, die die Atompositionen angeben.

Um den Grundzustand eines Kristalls zu ermitteln, wird die Energie in Abhängigkeit von den strukturellen Parametern minimiert. Die Kristalle  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  werden aufgrund experimenteller Daten als orthorhombisch angenommen, sodass die freien äußere Parameter die Achsenlängen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind. Es ist allerdings günstiger, als freie Parameter das Volumen der Elementarzelle  $V$  und die Achsenverhältnisse  $c/a$  und  $b/a$  zu wählen. Der Vorteil liegt darin, dass die Energie empfindlicher auf Änderungen des Volumens reagiert als auf Änderungen der Achsenverhältnisse. Mit Hilfe der beiden Achsenverhältnisse  $c/a$  und  $b/a$  lassen sich die ursprünglichen Parameter rekonstruieren ( $a^3 = V/(c/a \cdot b/a)$ ,  $c = a \cdot c/a$  und  $b = a \cdot b/a$ ). Die Auswahl der für die Strukturoptimierung berechneten Punkte orientiert sich ebenfalls an experimentellen Daten. In den Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie wird für das Austausch-Korrelationspotential die lokale-Dichte-Näherung nach der Version von Hedin-Lundqvist verwendet.

Die Ionenrümpfe der Atome werden in dieser Arbeit durch normerhaltende Pseudopotentiale repräsentiert, und die Valenzelektronen werden durch eine gemischte Basis dargestellt, wobei für alle Strukturen ebene Wellen bis zu einer Energie von 20 Ryd. verwendet werden. Die verwendeten lokalen Funktionen befinden sich in Anhang A.

## 6.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die einfachste Struktur der in dieser Arbeit betrachteten Hochtemperatur-Supraleiter ist das  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , welches in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Im Zentrum der Einheitszelle befindet sich ein Yttriumatom, das von zwei Kupfer-Sauerstoff-Ebenen Cu(2)-O(2)-O(3) umgeben ist. Die folgenden Bariumatome liegen etwa auf der Höhe der Apex-Sauerstoffatome O(4). Zum Schluss folgt noch eine Kupfer-Sauerstoff-Kette Cu(1)-O(1), die oberhalb des Bariumatoms in

Abbildung 6.2: Einheitszelle von  $YBa_2Cu_3O_7$ 

$b$ -Richtung verläuft. Diese Struktur ist insbesondere deshalb interessant, weil sie dicht an der optimalen Sauerstoffdotierung mit maximalem  $T_c$  liegt.

Die Strukturoptimierung wurde mit Hilfe der oben erwähnten *ab-initio*-Methoden durchgeführt werden. Die  $k$ -Punkte für die Integration über die Brillouin-Zone wurden nach dem Verfahren von H.J. Monkhorst und J.D. Pack bestimmt [58], wobei für  $YBa_2Cu_3O_7$  576 ( $12 \times 12 \times 4$ )  $k$ -Punkte verwendet wurden. Der experimentelle Wert des Volumens der  $YBa_2Cu_3O_7$ -Einheitszelle liegt nach Ref.[74] bei 1170.02 a.u.. Zur Berechnung des Volumens wurde die Energie zwischen 1100 und 1125 a.u. minimiert. Für jedes berechnete Volumen wurden hierbei die Atompositionen vollständig relaxiert. Als Achsenverhältnisse wurden die Werte 3.01 für  $c/a$  und 1.02 für  $b/a$  aus einer früheren Strukturoptimierung angenommen [11]. Die berechneten Energien für die unterschiedlichen Volumina sowie die an die Daten gefittete quadratische Funktion sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Das Minimum der gefitteten Funktion und damit das Volumen der berechneten Einheitszelle ist bei 1115 a.u. zu finden.

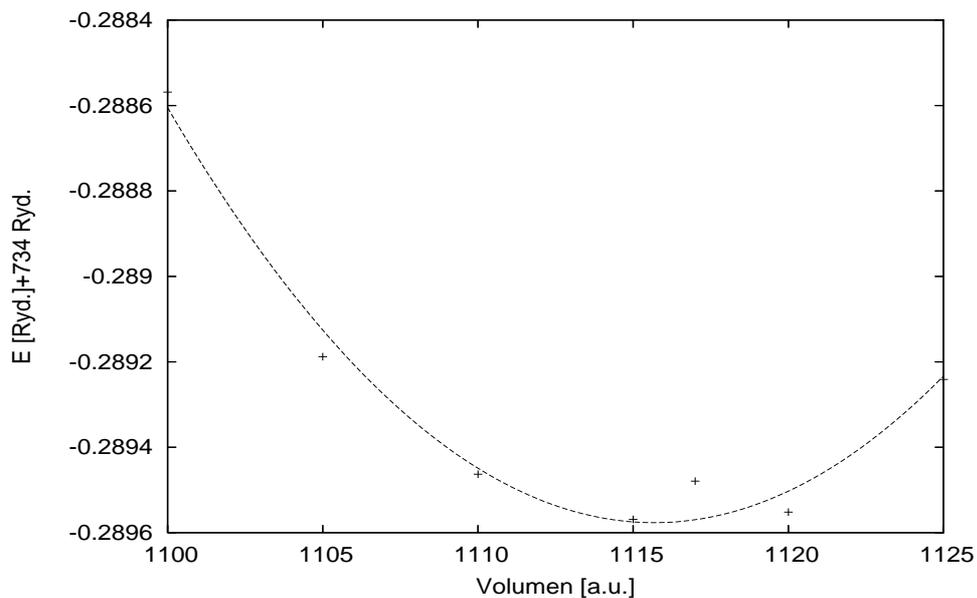


Abbildung 6.3: Energien der Dichtefunktional-LDA-Rechnungen in Abhängigkeit vom Volumen für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . ( $c/a=3.01$  und  $b/a=1.02$ )

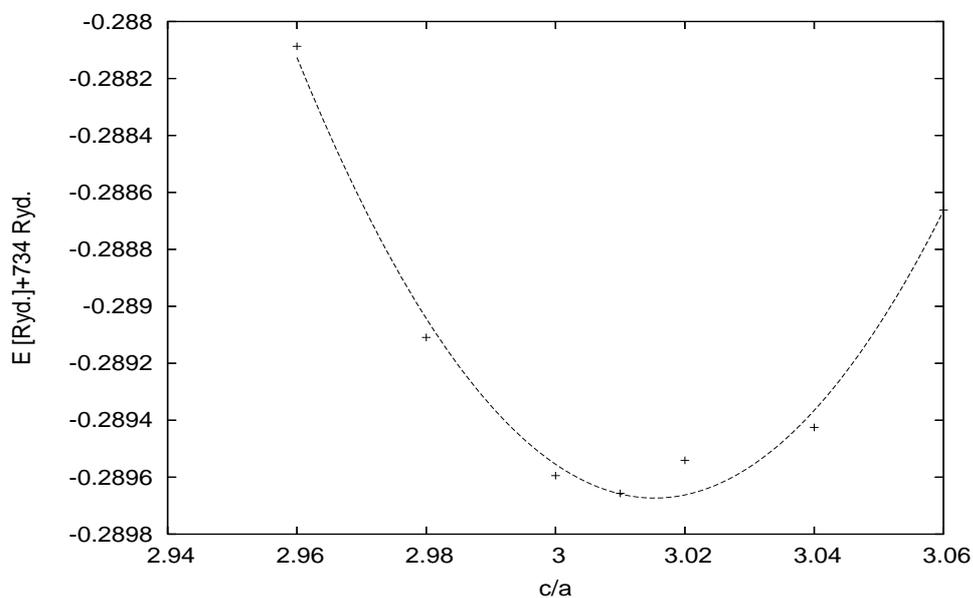


Abbildung 6.4: Energie in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis  $c/a$  für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . ( $V = 1115$  a.u.<sup>3</sup>,  $b/a=1.02$ )

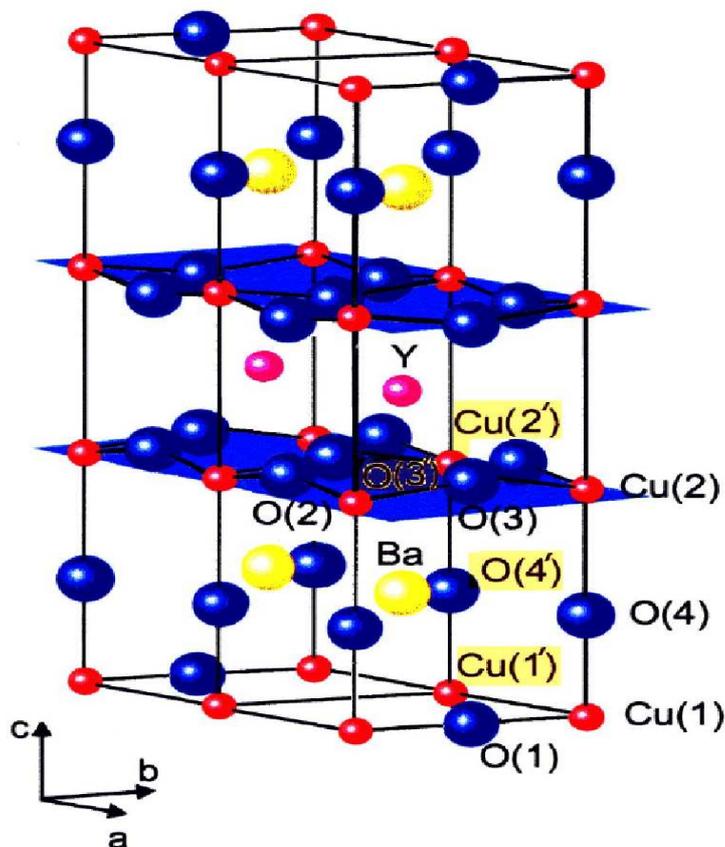
Atom	$a$	$b$	$c$	$c$ exp.[74, 41]
Y	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
Ba(1)	0.5000	0.5000	0.1817	0.1837
Cu(1)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cu(2)	0.0000	0.0000	0.3496	0.3546
O(1)	0.0000	0.5000	0.0000	0.0000
O(2)	0.5000	0.0000	0.3771	0.3783
O(3)	0.0000	0.5000	0.3763	0.3779
O(4)	0.0000	0.0000	0.1629	0.1592

Tabelle 6.1: Atompositionen in Gitterkoordinaten von  $YBa_2Cu_3O_7$ 

Im nächsten Schritt wurde das Achsenverhältnis  $c/a$  bei festgehaltenem Volumen optimiert, wozu die Gesamtenergie des Kristalls für sieben unterschiedliche Achsenverhältnisse berechnet wurde. Abbildung 6.4 zeigt die berechneten Energien und die daran gefittete quadratische Funktion. Das Minimum liegt bei 3.0147. Der experimentelle Wert wurde in Ref. [74] zu 3.056 bestimmt. Wie Kontrollrechnungen mit  $\pm 1\%$  zeigten, liegt der Wert 1.02 für  $b/a$  ziemlich gut im Minimum, sodass die Atompositionen aus der bereits relaxierten Rechnung mit  $V = 1115.0$ ,  $c/a = 3.01$  und  $b/a = 1.02$  entnommen werden können. Tabelle 6.1 zeigt die dazu gehörigen Atompositionen von  $YBa_2Cu_3O_7$ . Die freien internen Parameter sind aus Symmetriegründen auf die  $c$ -Komponenten der Atome zwischen dem Yttrium und der Kupfer-Sauerstoff-Kette beschränkt.

## 6.2 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$

Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass bei einer Verringerung des Sauerstoffgehalts zunächst die Ketten-Sauerstoffatome entfernt werden. Um eine Sauerstoffdotierung von  $x = 6.5$  zu erreichen, muss aus jeder zweiten  $YBa_2Cu_3O_7$ -Einheitszelle ein Ketten-Sauerstoffatom entfernt werden. Bei einer stochastischen Verteilung der Sauerstofflücken führt dies dazu, dass keine durchgehenden Ketten mehr existieren, da in jeder Kette früher oder später ein Sauerstoff

Abbildung 6.5: Einheitszelle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 

atom fehlt. Wird in  $a$ -Richtung aus jeder zweiten Zelle der Kettensauerstoff entfernt, so ergibt sich eine vollständige Cu-O-Cu-Kette in  $b$ -Richtung neben einer reinen Cu-Cu-Kette, wobei es sich wieder um eine geordnete Kristallstruktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  in der Ortho-II-Phase handelt. Andere Strukturen mit derselben Sauerstoffdotierung sind, wie bereits erwähnt, ebenfalls möglich, im Folgenden ist mit dieser Dotierung jedoch immer die Ortho-II-Phase gemeint. Die Struktur ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die mit  $n'$  bezeichneten Atome beschreiben das  $n$ -te Atom der jeweiligen Sorte in der Einheitszelle ohne Kettensauerstoff.

Die Basis zur Beschreibung der Valenzelektronen entspricht der aus den Rechnungen für  $\text{YBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Das verwendete  $k$ -Punkte-Netz wurde für diese mehr als doppelt so große Elementarzelle jedoch auf  $4 \times 6 \times 2$  reduziert. Erzeugt wurden die  $k$ -Punkte wie zuvor mit dem Verfahren von Monk-

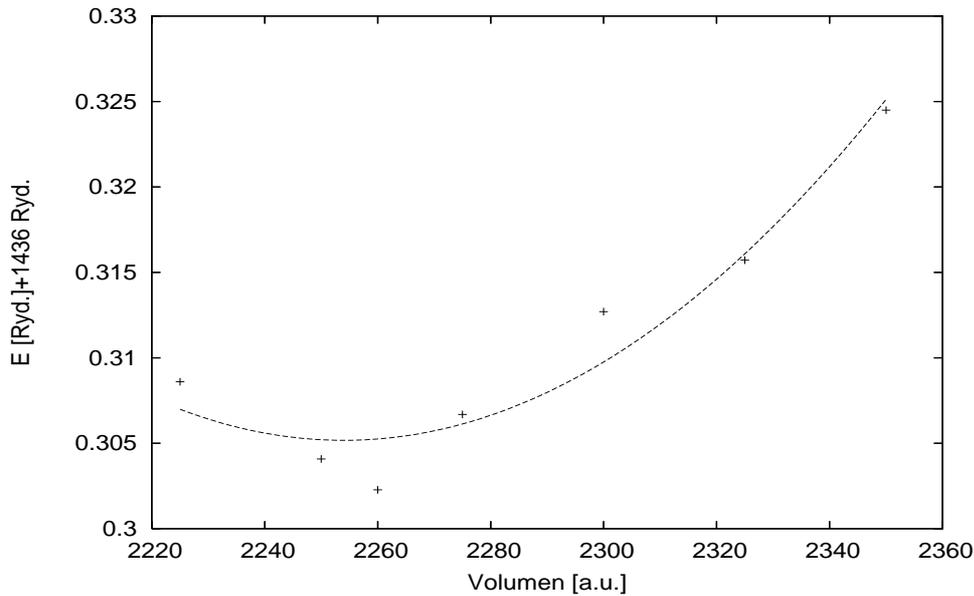


Abbildung 6.6: Energie der Dichtefunktional LDA-Rechnung in Abhängigkeit vom Volumen für  $YBa_2Cu_4O_{6.5}$  mit  $b/a=1.01$  und  $c/a=3.05$

horst und Pack [58]. Für diese Sauerstoffdotierung wurden die Volumina zwischen  $2200 \text{ a.u.}^3$  und  $2320 \text{ a.u.}^3$  variiert. Als Achsenverhältnisse wurden zunächst  $1.01$  für  $b/a$  und  $3.05$  für  $c/a$  angenommen.

An diese Daten wurde ebenfalls wieder ein quadratischer Fit gelegt. Das Minimum der Energie ergab sich daraus bei einem Volumen von  $2260 \text{ a.u.}^3$ . Röntgen-Streuexperimente haben für diesen Kristall ein Volumen der Einheitszelle von  $2346.48 \text{ a.u.}^3$  ergeben [24]. Das berechnete Volumen liegt damit wiederum um circa  $4\%$  unter dem experimentellen Wert. Die Fitfunktion und die Resultate aus den Berechnungen sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

Danach wurde das Achsenverhältnis  $b/a$  optimiert, wobei die Länge der  $a$ -Achse für  $x = 6.5$  der Hälfte der in Abbildung 6.5 gezeigten Einheitszelle entspricht. Die Ergebnisse des Fits werden in Abbildung 6.7 gezeigt. Für das Minimum ergibt sich ein Wert von  $1.018$ , der leicht über dem experimentellen Wert von  $1.011$  liegt [24]. Für das  $c/a$ -Verhältniss wurde der Wert durch Kontrollrechnungen auf  $3.05$  eingeschränkt.

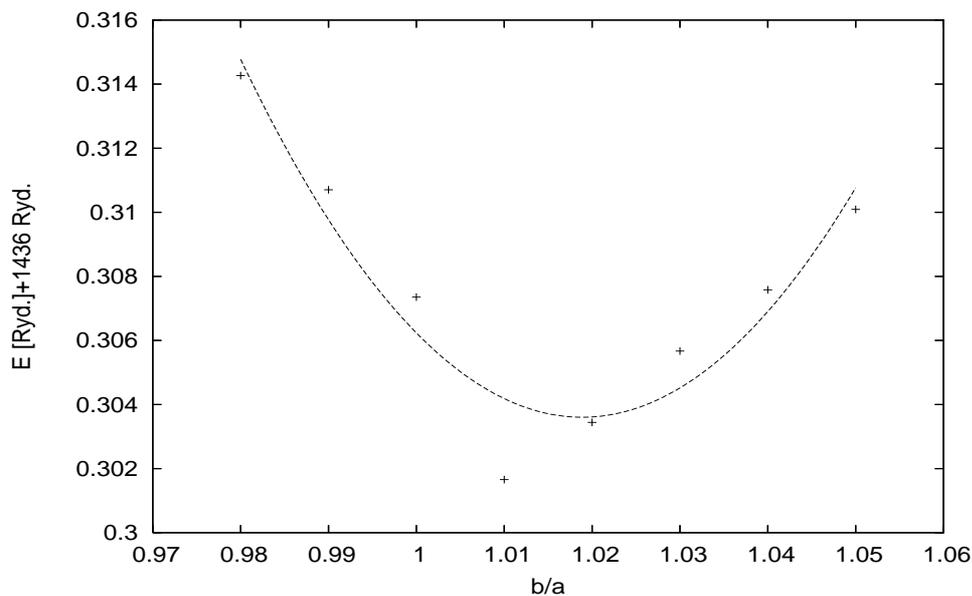


Abbildung 6.7: Energie in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis  $b/a$  für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  mit  $V=2260$  a.u. und  $c/a=3.05$

Die  $a$ -Koordinaten der Atome zwischen Kette und entferntem Sauerstoff bilden nun ebenfalls freie innere Parameter. Dazu zählen der Ebenen-Sauerstoff O(2) sowie das Yttrium und die Bariumatome. Außerdem ändern sich die  $c$ -Koordinaten der Kupfer- und Sauerstoffatome oberhalb des fehlenden Kettensauerstoffs. Der Kristall hat deshalb 11 freie inneren Parameter.

Die Atompositionen in Tabelle 6.2 wurden der relaxierten Rechnung mit dem Volumen 2260 a.u. und  $b/a = 1.01$  beziehungsweise  $c/a = 3.05$  entnommen.

Die nicht explizit aufgeführten Atompositionen lassen sich über Symmetrieargumente aus den abgebildeten Werten ableiten.

### 6.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

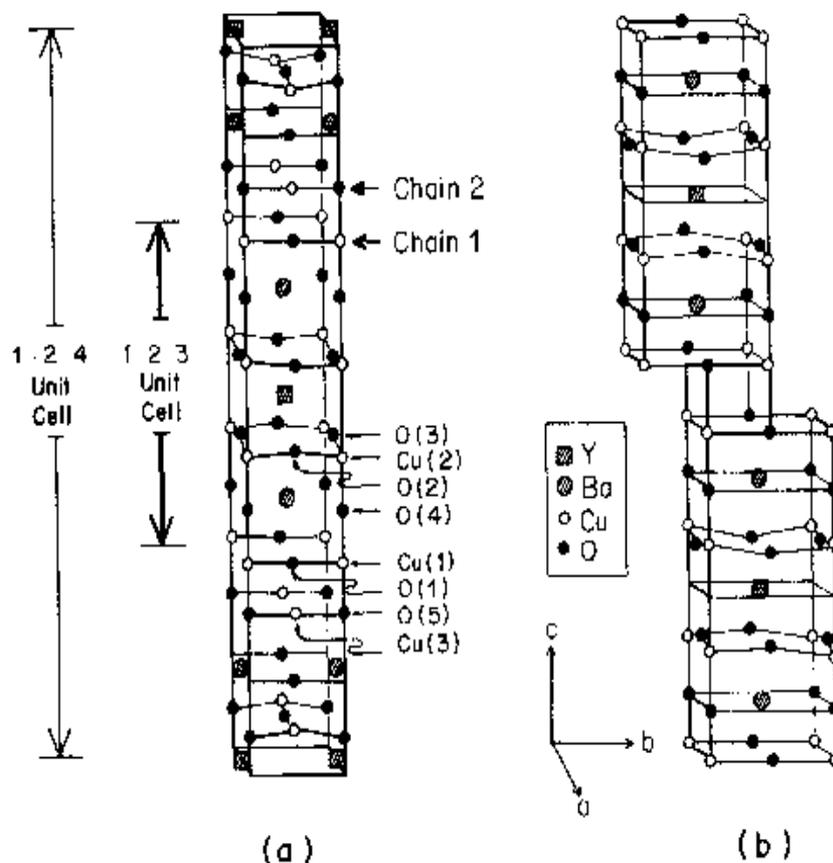
Die in Abbildung 6.8 dargestellte Struktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ist der letzte in dieser Arbeit untersuchte Supraleiter. Die Einheitszelle der Struktur kann man sich als aus zwei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einheitszellen mit zusätzlicher Cu-O-Kette aufgebaut vorstellen. Die zweite Kette verläuft dabei spiegelsymmetrisch zur ersten Kette ebenfalls in  $b$ -Richtung. In  $c$ -Richtung sind die einzelnen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Schichten je um eine halbe  $b$ -Achse verschoben, was dazu führt, dass zur vollständi-

Atom	$a$	$a$ exp.[24]	$b$	$c$	$c$ exp.[24]
Y(1)	0.2512	0.2514	0.5000	0.5000	0.5000
Ba(1)	0.2438	0.2445	0.5000	0.1876	0.1880
Cu(1)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cu(2)	0.0000	0.0000	0.0000	0.3544	0.3593
Cu(1')	0.5000	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000
Cu(2')	0.5000	0.5000	0.0000	0.3539	0.3565
O(1)	0.0000	0.0000	0.5000	0.0000	0.0000
O(2)	0.2502	0.2497	0.0000	0.3777	0.3787
O(3)	0.0000	0.0000	0.5000	0.3763	0.3763
O(4)	0.0000	0.0000	0.0000	0.1627	0.1581
O(3')	0.5000	0.5000	0.5000	0.3765	0.3786
O(4')	0.5000	0.5000	0.0000	0.1530	0.1537

Tabelle 6.2: Atompositionen von  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 

gen Beschreibung der Struktur eine zweite Zelle (wie in Abbildung 6.8) oder eine schiefwinklige Einheitszelle nötig ist. Dies macht auch deutlich, dass es sich hier nicht nur um eine Änderung der Dotierung handelt, sondern um eine völlig neue Struktur, auch wenn Grundelemente wie Kupfer-Sauerstoff-Ebenen und Ketten identisch sind. Die Struktur des  $YBa_2Cu_4O_8$  ist ähnlich wie zuvor  $x = 6.5$  als unterdotiert zu betrachten [87].

Für die Strukturoptimierung wurden die gleichen Basisfunktionen wie in den vorherigen Rechnungen verwendet. Für die Brillouinonen-Integration wurde ein der Struktur besser angepasstes  $k$ -Punkte-Raster, das nach der Methode von J.Moreno und M.Soler [59] erzeugt wurde, verwendet. Unterteilt wurde die Brillouinzone hierbei in  $12 \times 12 \times 4$  Schritte. Für die Volumenoptimierung von  $YBa_2Cu_4O_8$  wurden Volumina zwischen 1290 und 1350 a.u.<sup>3</sup> verwendet. Die Achsenverhältnisse wurden bei diesen Rechnungen mit  $b/a = 1.0$  und  $c/a = 3.5$  an die experimentellen Werte angelehnt. Das experimentell bestimmte Volumen der Einheitszelle liegt bei 1369 a.u.<sup>3</sup> [54]. Die Ergebnisse der Rechnungen und die daran gefittete Funktion sind in Abbildung 6.9 zu sehen. Das Minimum des Fits befindet sich bei einem Volumen von 1310 a.u.<sup>3</sup>.

Abbildung 6.8: Einheitszelle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  [50]

Zur Bestimmung des Achsenverhältnisses  $c/a$  wurden acht Werte zwischen 3.42 und 3.56 berechnet. Abbildung 6.10 zeigt die Daten zusammen mit der quadratischen Fitfunktion, deren Minimum sich bei 3.463 befindet. Der experimentelle Wert liegt mit 3.528 etwa 2% über dem berechneten [54]. Für das  $b/a$ -Verhältnis ergaben Berechnungen mit je 1% Abweichung genau wie die Messungen von P. Marsch *et al.* [54] keine Abweichungen vom Achsenverhältnis  $a/b = 1.0$ . Eine solche Struktur, die aufgrund des Kettensauerstoffs nicht tetragonal ist, deren Elementarzelle jedoch ein  $b/a$ -Verhältnis von 1 hat, wird auch als pseudo-tetragonal bezeichnet. Andere Messungen [40] ergeben jedoch eine orthorhombische Struktur mit  $b/a=1.008$ .

Die schiefwinklige Basis von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  führt dazu, dass in den in Tabelle 6.3 aufgeführten

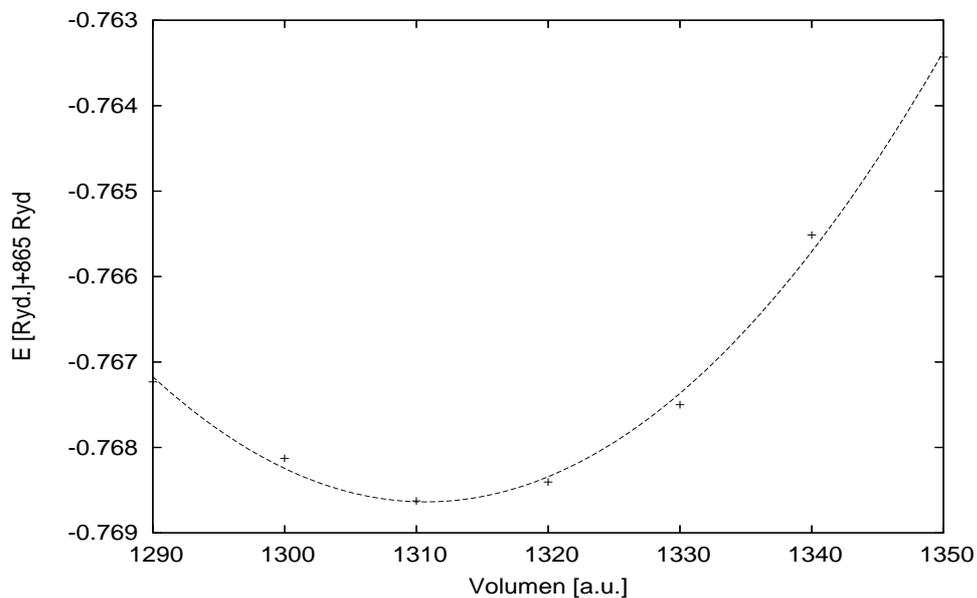


Abbildung 6.9: Energie der Dichtefunktional-LDA-Rechnung in Abhängigkeit vom Volumen für  $YBa_2Cu_4O_8$  mit  $b/a=1.00$  und  $c/a=3.50$

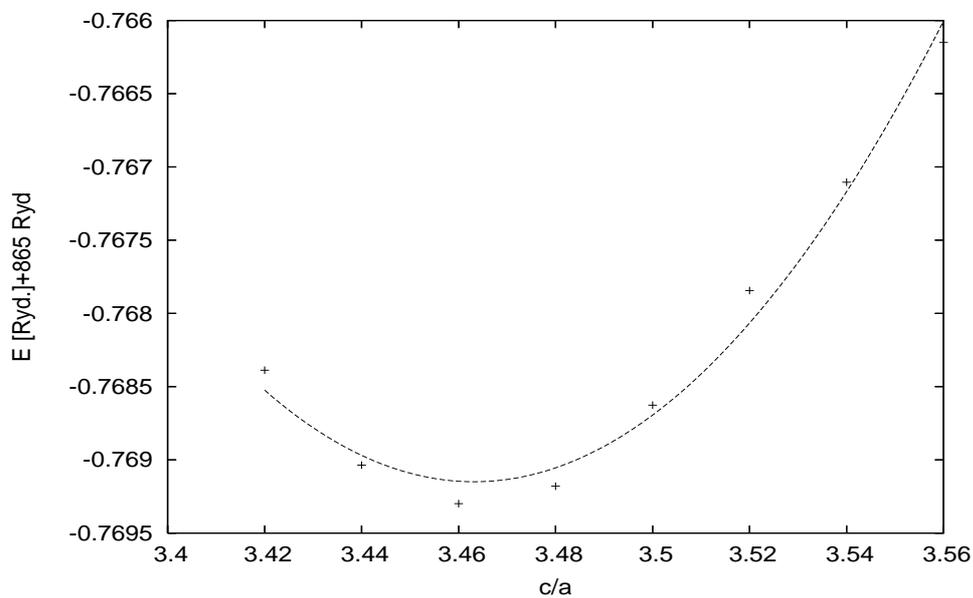


Abbildung 6.10: Energie in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis  $c/a$  für  $YBa_2Cu_4O_8$  mit  $V=1310$  a.u.<sup>3</sup> und  $b/a=1.00$

Atom	$a$	$b$	$c$	$c$ exp.[40]
Y	0.5000	0.5000	0.0000	0.0000
Ba(1)	0.5000	0.3644	0.2710	0.2694
Cu(1)	0.0000	-0.2121	0.4243	0.4248
Cu(2)	0.0000	-0.0630	0.1260	0.1228
O(1)	0.0000	-0.1435	0.2870	0.2902
O(2)	0.5000	-0.0532	0.1065	0.1056
O(3)	0.0000	0.4470	0.1058	0.1044
O(4)	0.0000	0.2827	0.4344	0.4370

Tabelle 6.3: Atompositionen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  in Gitterkoordinaten (in kartesischen Koordinaten ist  $\tilde{b}$  0.0 oder 0.5)

Daten die  $b$ -Komponente jeweils um einen halben  $c$ -Wert verschoben sind. In kartesischen Koordinaten ergibt sich dann  $\tilde{b} = b + \frac{1}{2}c$ . Die Anzahl der freien Parameter wird dadurch jedoch nicht erhöht. Die zusätzliche Kette bringt zwei zusätzlich freie interne Parameter im Vergleich zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , wodurch die Gesamtzahl freier Parameter in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  auf den Wert 10 steigt. Die experimentellen Daten stimmen gut mit den relaxierten Atompositionen überein. Bei den in Gitterkoordinaten angegebenen Werten handelt es sich jedoch nicht um absolute Größen, sodass die Abweichungen im Volumen auch auch in den absoluten Atomabständen zum Tragen kommen. Die experimentellen Werte aus Ref.[40] wurden mit einem Faktor zwei multipliziert, da die im Experiment verwendete Einheitszelle mit kartesischen Koordinaten doppelt so groß ist wie die schiefwinklige.

## 6.4 Vergleich der strukturellen Parameter

In Tabelle 6.4 werden sämtliche externe Struktur-Parameter noch einmal zusammengefasst und mit experimentellen Daten verglichen.

Das Volumen in der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ -Rechnung gehört wie oben beschrieben zu einer verdoppelten Struktur. Um die Werte besser vergleichbar zu machen, wurde das berechnete Volumen daher halbiert. In ähnlicher Weise beziehen sich die experimentellen Werte in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  [54] auf

	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>		YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.5</sub>		YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	
	DFT	Exp.[74]	DFT	Exp.[24]	DFT	Exp.[54]
Volumen [a.u.]	1115	1170.02	1130	1173.24	1310	1370.83
$c/a$	3.01	3.056	3.05	3.062	3.46	3.528
$b/a$	1.02	1.018	1.01	1.011	1.00	1.00
a[a.u.]	7.13	7.25	7.16	7.22	7.23	7.29
b[a.u.]	7.28	7.32	7.23	7.35	7.23	7.29
c[a.u.]	21.50	22.20	21.82	22.16	25.03	25.75

Tabelle 6.4: Externe Strukturparameter der untersuchten Materialien im Vergleich

eine Einheitszelle wie in Abbildung 6.8 (a). Der Wert der  $c$ -Achse ist daher ebenfalls halbiert worden.

Tabelle 6.4 zeigt vor allem für die berechneten Volumina Abweichungen von den experimentellen Werten, während die Achsenverhältnisse gut mit den Messungen übereinstimmen. Für die lokale-Dichte-Näherung ist bekannt, dass Volumina der Einheitszelle in der Regel unterschätzt werden beziehungsweise die Bindungsstärke zwischen den Atomen überschätzt wird. Dieser Effekt wird auch als *over-binding* bezeichnet [11].

Für die nachfolgenden Rechnungen werden die hier angegebenen äußeren Parameter zusammen mit den Atompositionen aus 6.1, 6.2 und 6.3 verwendet.



# Kapitel 7

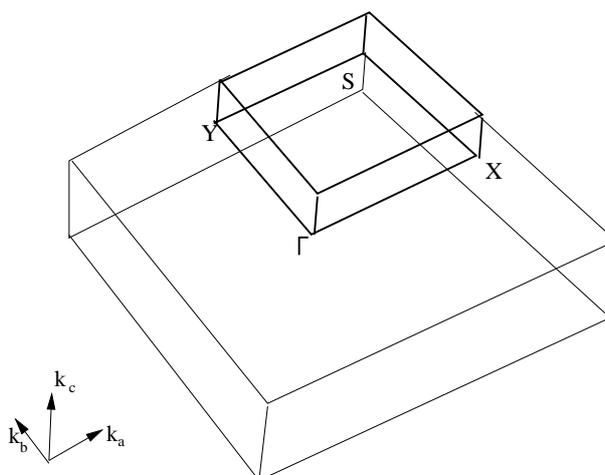
## Elektronische Eigenschaften

Im Folgenden werden die elektronischen Eigenschaften für die drei untersuchten Strukturen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  genauer analysiert.

Neben den optimierten strukturellen Parametern für die unterschiedlichen YBCO-Kristalle werden zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften nur noch die Pseudopotentiale und Pseudowellenfunktionen als Parameter verwendet. Die in den ersten Kapiteln beschriebene *ab-initio*-Methode dient dazu, Festkörper aus Ionenrümpfen, die durch Pseudopotentiale beschrieben werden, mit einer vorgegebenen Struktur, die durch die in Kapitel 6 beschriebene Optimierung bestimmt wird, zu berechnen. In Kapitel 2.4 wurde bereits erwähnt, wie sich aus diesen Berechnungen Bandstrukturen und Zustandsdichten bestimmen lassen. Für die Berechnungen wird die erste Brillouin-Zone durch ein  $k$ -Punkte-Gitter interpoliert.

Strukturuntersuchungen zeigen, dass die Kupfer-Sauerstoff-Ebenen in der  $a$ - $b$ -Ebene liegen und die Kupfer-Sauerstoffketten entlang der  $b$ -Achse verlaufen. Die Bandstruktur der betrachteten Festkörper wird nun in dieser Ebene untersucht.

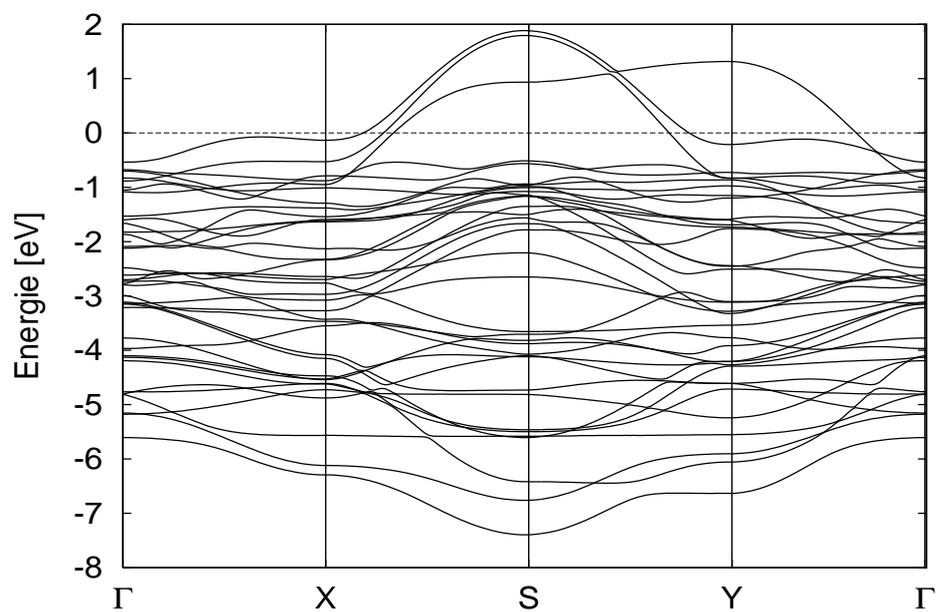
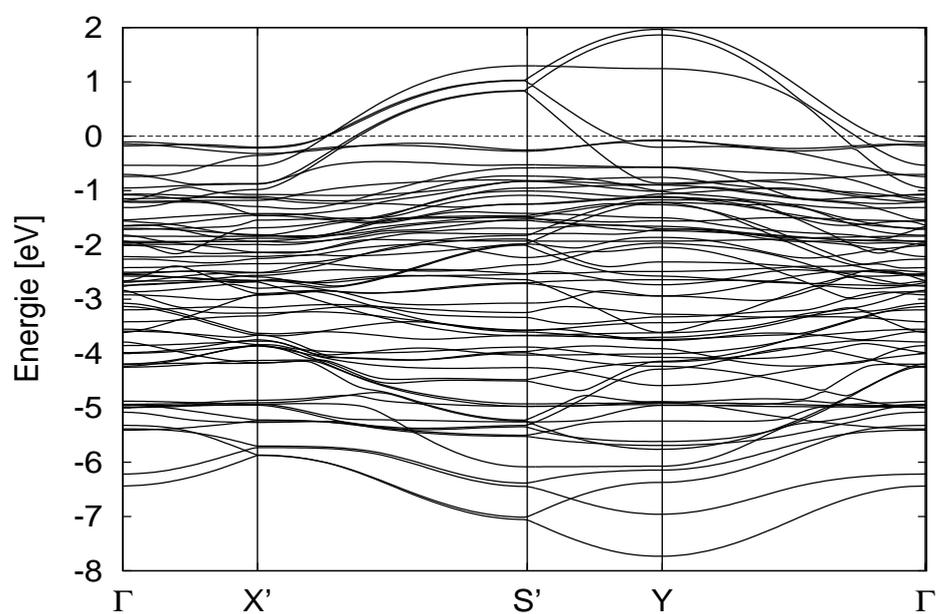
Die Abbildung 7.1 zeigt die erste Brillouin-Zone (BZ) für eine Sauerstoffdotierung von  $x = 7$ . Da man sich die Einheitszelle für  $x = 6.5$  näherungsweise aus zwei ähnlich großen Zellen, nämlich der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - und der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ - Zelle aufgebaut denken kann, ergibt sich für die  $a$ -Richtung in der Brillouin-Zone eine etwa halb so lange Achse wie für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  unterscheidet sich die Struktur des Kristalls in  $c$ -Richtung von den anderen beiden Kristallen, was auch zu einem schiefwinkligen Basisvektor  $\mathbf{k}_c$  der Brillouin-Zone führt. Die  $a$ - $b$ -Ebene ist jedoch der von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  sehr ähnlich, wobei der Unterschied zwischen  $a$ - und  $b$ -Richtung jedoch durch die zusätzliche CuO-Kette deutlich verstärkt wird.

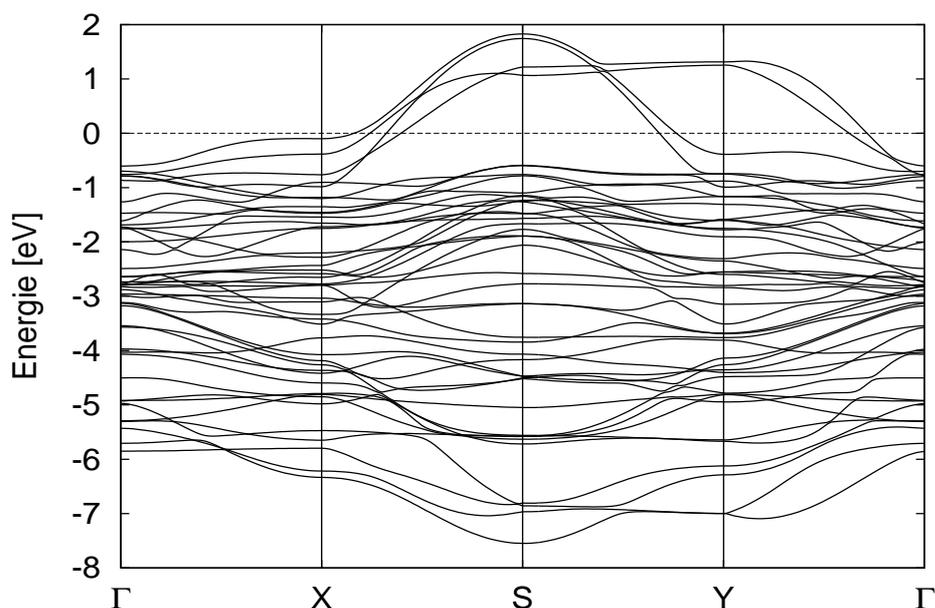
Abbildung 7.1: Brillouin-Zone von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 

## 7.1 Bandstrukturen und Zustandsdichten

Für die Strukturen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  wurde das Gitter in  $24 \times 24 \times 8$  Punkte unterteilt, wobei die Unterteilung für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  nach dem bereits in Kapitel 6 erläuterten Schema von Moreno und Soler [59] erfolgt. Die anderen Gitter wurden wie zuvor nach dem Monkhorst-Pack-Schema erstellt [58]. Das Gitter für die Sauerstoffdotierung von  $x = 6.5$  ist für die  $c$ -Achse in zwei Teile unterteilt und für die  $b$ -Achsen in 12 beziehungsweise für die  $a$ -Achse in 6 Teile. Die Abbildungen 7.2 bis 7.4 zeigen die Bandstrukturen entlang des in Abbildung 7.1 gezeichneten Wegs in der Brillouin-Zone.

Für  $x = 6.5$  ist wegen der etwa doppelt so großen Elementarzelle im reziproken Raum die  $k_a$ -Achse nur halb so groß wie für  $x = 7$ . Die betroffenen Punkte in der Brillouin-Zone werden mit  $X'$  und  $S'$  bezeichnet. Der Nullpunkt der Energien wird jeweils an der Fermikante gewählt, sodass positive Energiewerte stets zu Zuständen oberhalb der Fermienergie gehören und Zustände mit negativer Energie sich unter der Fermikante befinden.

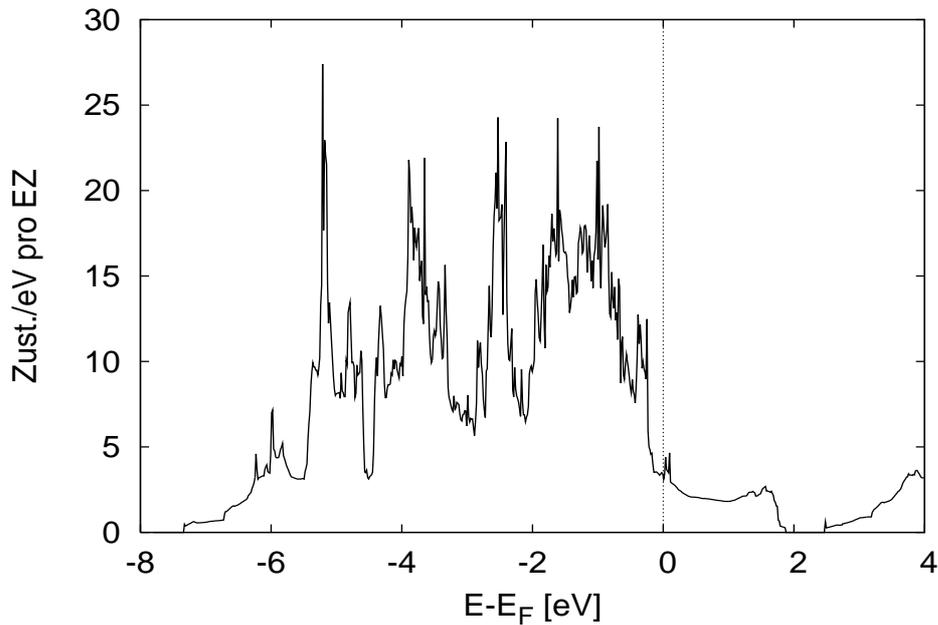
Abbildung 7.2: Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Abbildung 7.3: Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Abbildung 7.4: Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 

Der direkte Vergleich der Bandstrukturen von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Abbildung 7.2) und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (Abbildung 7.4) lässt unmittelbar den Effekt der zusätzlichen Kupfer-Sauerstoff-Kette auf die Bandstruktur erkennen. So schneiden für den Fall des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  genau drei Bänder die Fermienergie  $E_F = 0$ , von denen zwei sowohl in  $a$ - als auch in  $b$ -Richtung eine Dispersion aufweisen, während das dritte Band entlang der  $k_a$ -Achse fast konstant bleibt. Dieses Verhalten entspricht einem eindimensionalen System, wie es durch die Kupfer-Sauerstoff-Kette zusammen mit den beiden Apex-Sauerstoffatomen gebildet wird [65].

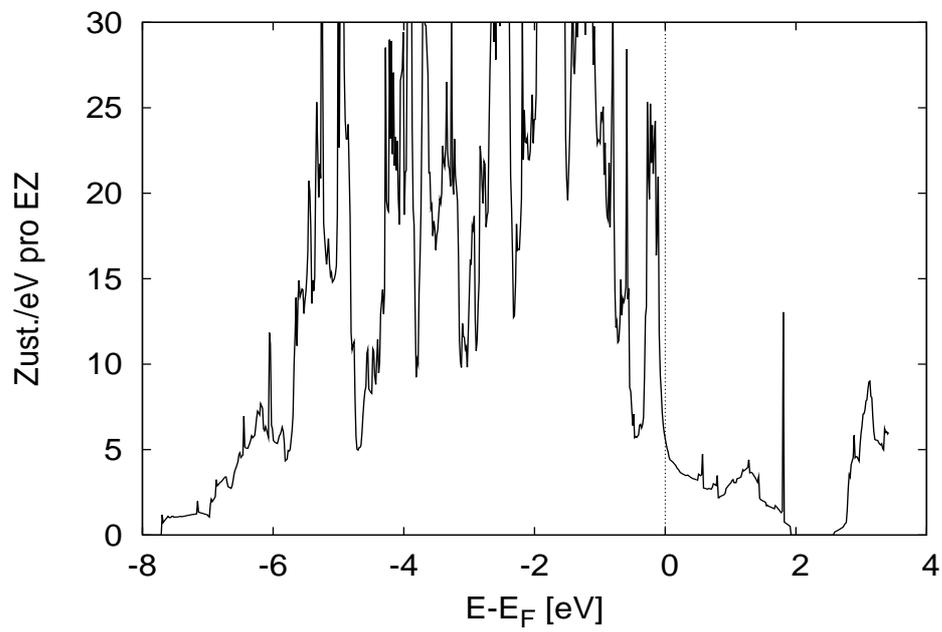
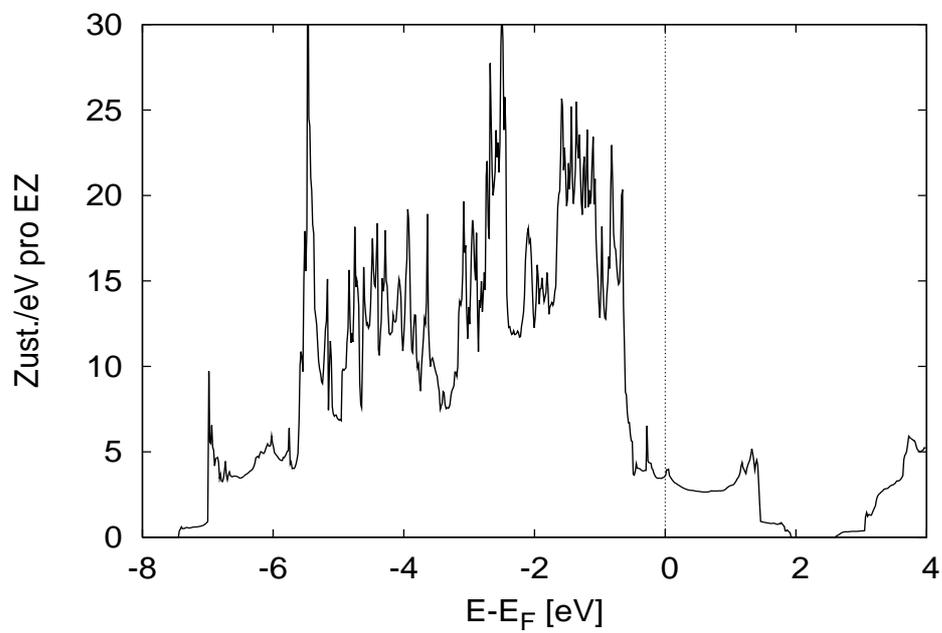
Betrachtet man die Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , so ist ein zusätzliches Band dieser Art zu erkennen, das auf die zusätzliche Kette zurückzuführen ist. Die Bänder für die zwei Kupfer-Sauerstoffebenen finden sich hier analog zu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Die Bandstruktur des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  (Abbildung 7.3) schneidet die Fermienergie nach der Rechnung mit fünf Bändern. Da für den unterdotierten Fall eigentlich eine Abnahme der Fermifläche zu erwarten wäre, ist dieses Ergebnis mit Vorsicht sehen. Die Fermiflächen werden im folgenden Kapitel genauer diskutiert. Eines der Bänder zeigt wieder keine Dispersion entlang der  $b$ -Achse und kann daher der CuO-Kette zugeordnet werden. Die Bänder der Ebenen sind zunächst (zwischen  $X'$  und  $S'$ ) fast entartet. Am  $S'$ -Punkt spalten die Bänder der Ebenen sich je in ein Band pro Ebene, das zwischen  $S'$  und  $Y$  und zwischen  $Y$  und  $\Gamma$  unter die Fermienergie absinkt.

Abbildung 7.5: Zustandsdichte von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 

Nun werden die totalen elektronischen Zustandsdichten der unterschiedlichen Strukturen betrachtet. Die Zustandsdichten ergeben sich durch die Aufsummierung der Zustandsdichten der einzelnen Bänder, die durch Gleichung 2.66 gegeben sind. Für die totale Zustandsdichte werden sämtliche Bänder über die gesamte Brillouin-Zone integriert. Die Abbildungen 7.5, 7.6 und 7.7 zeigen die Zustandsdichten der unterschiedlichen Strukturen.

Alle drei Strukturen haben, da es sich um metallische Leiter handelt, eine endliche Zustandsdichte an der Fermikante. Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ergibt sich ein Wert von 3.46 Zuständen pro eV und Elementarzelle, der für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  mit 3.50 fast gleich bleibt.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  kann als je zur Hälfte aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  aufgebaut betrachtet werden, wobei sich die Atompositionen von denen der  $x = 6$  bzw.  $x = 7$  dotierten Kristallgitter leicht unterscheiden. Die

Abbildung 7.6: Zustandsdichte von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub>Abbildung 7.7: Zustandsdichte von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

Zustandsdichte ist mit 3.35 Zust. / eV EZ am geringsten. Die hier verwendete gemischte Basis lässt eine Projektion auf die Atomzustände zu, für die Zustandsdichten ist eine solche Projektion auch implementiert, sodass sich feststellen lässt, welche Atome zur Zustandsdichte an der Fermikante beitragen. Zu erkennen ist, dass sowohl die Kupfer- als auch alle Sauerstoff-Atome an der Fermikante eine von Null verschiedene Zustandsdichte haben. Die Yttrium- und Barium-Atome sind an der elektrischen Leitung nicht beteiligt. Die Projektionen auf die Atomwellenfunktionen befinden sich im Anhang B.

Die elektronische Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  wurde bereits mehrfach bestimmt, zum Beispiel mit der *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) Methode [86] oder der *linear augmented plane waves* (LAPW) Methode [65].

Auch für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  wurden LDA-Rechnungen durchgeführt, wobei die Elektronenzustände ebenfalls durch die LAPW-Methode [2] oder durch linearisierte Muffin-Tin-Orbitale (LMTO) beschrieben werden [76]. Die hier berechneten Bandstrukturen beider Kristalle stimmen gut mit diesen Arbeiten überein.

In den Arbeiten von Stachiotti et al. [76] und Ambrosch-Draxl et al. [2] werden die Bänder direkt mit den Valenzelektronen bestimmter Atome verknüpft. Die Zuordnung von Ketten- und Ebenenbändern stimmt, in diesen Fällen für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , mit der obigen Beschreibung überein, wobei die Kettenatome auch geringe Beiträge zu den Bändern der Ebenen liefern und umgekehrt.

## 7.2 Fermiflächen

Die Fermiflächen der drei untersuchten HTSL wurden anhand der Bandstrukturrechnungen bestimmt. Es wurde für ein  $50 \times 50$  Gitter in der  $\mathbf{k}_a$ - $\mathbf{k}_b$ -Ebene (bei  $k_c=0$ ) die Bandenergien berechnet, woraus sich eine zweidimensionale Fermifläche ergibt. Die Abbildungen 7.8, 7.9 und 7.10 zeigen die Punkte, an denen Bänder die Fermienergie schneiden. Dabei werden alle  $\mathbf{k}$ -Punkte zur Fermifläche gezählt, deren Energie in einem Intervall  $\Delta$  um die Fermienergie liegt. Bänder, die die Fermienergie sehr flach schneiden, liegen daher mit mehreren Punkten in diesem Intervall, was zu einer Verbreiterung der Fermiflächen in den Abbildungen führt. Die Intervallbreite wurde auf 0.04 eV festgelegt.

Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sind zwei Linien zu sehen, die in der Form von abgerundeten Quadraten um den  $S$ -Punkt verlaufen. Auf dem Pfad, für den die Bandstruktur in 7.2 berechnet wurde, schneiden die Bänder der Ebenen die Fermifläche zwischen  $X$ - $S$  und zwischen  $S$ - $Y$ . Die Fermifläche der Kette verläuft relativ eindimensional senkrecht zur  $k_b$ -Richtung. In anderen Berechnungen der Fermioberflächen [65, 86] verlaufen die beiden zu den Ebenen gehörenden Flächen wie in dieser Arbeit. Das Herauslaufen der äußeren Fermifläche zum Zonenrand, das durch die verbreiterte Linie deutlich wird, ist auch in der Arbeit von W. E. Pickett [65] zu sehen, wo das zugehörige Band sogar die Fermienergie schneidet. Der genaue Verlauf der Fermifläche hängt hier aufgrund der flachen Bänder sehr stark von der Fermienergie ab. Die Fermioberfläche der Kette verläuft ebenso gerade entlang  $\Gamma$ - $X$ . In den Rechnungen [65, 86] taucht allerdings noch eine weitere kleine Fermifläche der Kette um den  $S$ -Punkt auf. Dieser Beitrag tritt in dieser Rechnung nicht auf. Photoemissions-Messungen an optimal dotiertem Y123 ( $x = 6.95$ ) [73] zeigen Fermiflächen, die gut mit Abbildung 7.8 überein stimmen. Die kleine Fermifläche um den  $S$ -Punkt konnte in dieser Arbeit ebenfalls nicht gemessen werden.

In der Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  kreuzen fünf Bänder die Fermienergie zwischen den

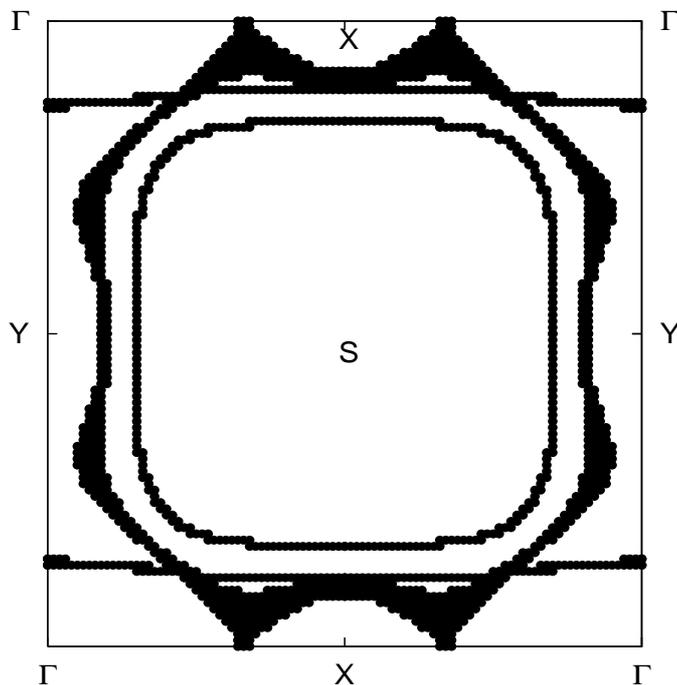
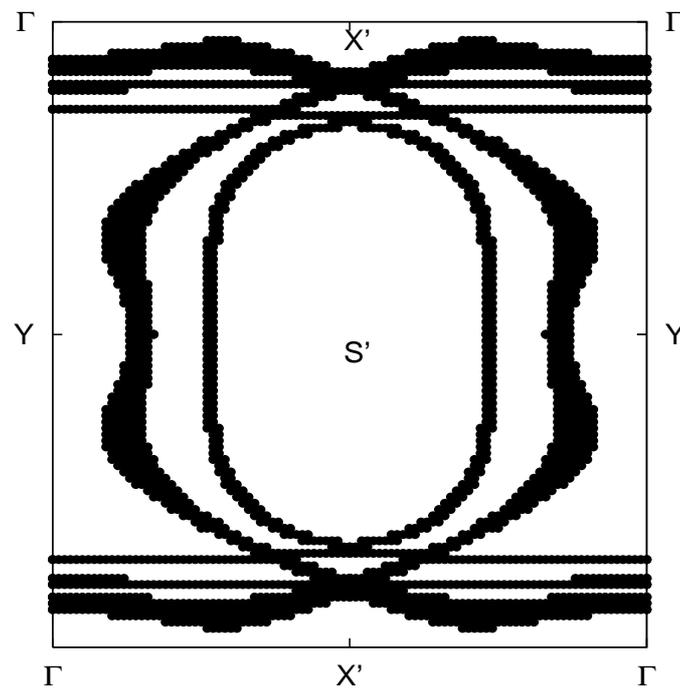
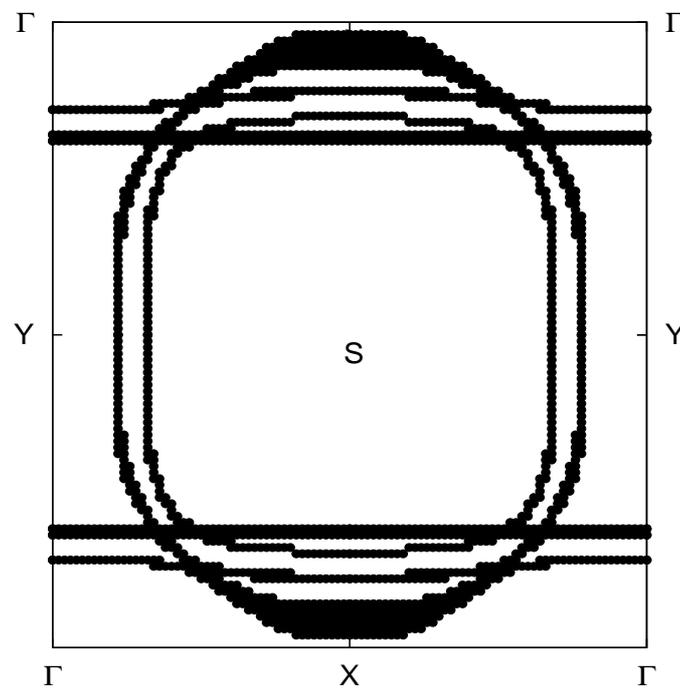


Abbildung 7.8: 2D-Fermioberfläche von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Abbildung 7.9: 2D-Fermioberfläche von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Abbildung 7.10: 2D-Fermioberfläche von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Punkten  $X'$  und  $S$ . Von diesen Bändern sinken zwei zwischen  $Y$  und  $S'$  wieder unter die Fermienergie ab. In der  $k_a, k_b$ -Ebene bilden die dazu gehörigen Fermiflächen, wie in Abbildung 7.9 zu sehen, ein abgerundetes Rechteck. Dass die Fermifläche für diese Struktur gegenüber den anderen gestaucht beziehungsweise ineinander geschoben erscheint, liegt daran, dass die  $a$ -Achse der Ortho-II-Überstruktur etwa doppelt so groß ist wie die von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  oder  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Folgt man der Bandstruktur in Abbildung 7.3, so gehört die mittlere der drei parallel zu  $\Gamma$ - $X'$  verlaufenden Fermiflächen zum CuO-Kettenband. Die anderen beiden Fermiflächen gehören zu den  $\text{CuO}_2$ -Bändern, die die Fermienergie zwischen  $\Gamma$  und  $Y$  schneiden. Genaue Messungen der Fermifläche für unterdotiertes Y123 existieren leider nicht, da Oberflächenzustände beispielsweise ARPES-Messungen (*angular resolved photoemission spectroscopy*) stark beeinflussen. Eine weitere Komplikation stellt die CuO-Kette dar. Experimentell hat man daher das System  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212), das diese Komplikationen nicht aufweist mit ARPES sehr genau untersucht. In Abhängigkeit von der Dotierung zeigt sich ein Zerfall der Fermifläche in kleine Bögen zwischen  $Y$  und  $X$  [17]. Davon unterscheidet sich das Verhalten der in LDA-Näherung berechneten Fermifläche von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  sehr deutlich. In wie weit Korrelationen für das bei Bi2212 beobachtete Verhalten verantwortlich sind ist noch ungeklärt. Die Fermifläche von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  in der  $\Gamma XSY$ -Ebene ist in Abbildung 7.10 zu sehen. Wie auch für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sind wieder zwei abgerundete Quadrate zu erkennen, die zu den Kupfer-Sauerstoffebenen gehören. Die Fermiflächen der beiden CuO-Ketten verlaufen parallel zur  $\Gamma X$  Linien und schneiden die Fermiflächen der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen etwas oberhalb ihrer minimalen  $k_b$ -Werte. Die berechnete Fermifläche stimmt sehr gut mit den LDA-Rechnungen von Yu *et al.* [85] überein.

# Kapitel 8

## Gitterdynamik

Die Gitterdynamik der drei untersuchten Strukturen wird im folgenden Kapitel untersucht. Zunächst werden für jede Struktur die Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt mit der in Kapitel 3 beschriebenen *ab-initio*-Methode berechnet. Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt ( $\mathbf{q} = 0$ ) haben den Vorteil, dass sie experimentell leicht mit Raman-Spektroskopie untersucht werden können, wobei Laserlicht auf die Probe gestrahlt und das inelastisch gestreute Licht untersucht wird. Die Phononen führen in der Intensitätsmessung der reflektierten Strahlung zu zusätzlichen Maxima mit leichter Verschiebung der Wellenlänge, die auch als Raman-Verschiebungen bezeichnet werden. Leider reagiert nicht das gesamte Phononenspektrum auf diese Messmethode. So können mit der Raman-Spektroskopie nur einige Phononen gemessen werden. Andere reagieren nur auf infrarotes Licht oder lassen sich auch nur durch Neutronenstreuung nachweisen. Auf welche dieser Spektroskopiearten ein bestimmtes Phonon reagiert, lässt sich aus der Symmetriegruppe über die Reduktionskoeffizienten ableiten [10].

Im nächsten Schritt werden die Frequenzen für Phononenimpulse  $\mathbf{q} \neq 0$  untersucht. Um die gesamte Dispersion der Phononen zu erhalten, werden die Dynamischen Matrizen an einigen ausgewählten Punkten der Brillouin-Zone berechnet und interpoliert. Experimentell kann die gesamte Dispersion über Neutronenstreuung erfasst werden, was jedoch die Existenz geeigneter Proben voraussetzt.

Zuletzt werden für jede Struktur die partiellen Phononen-Zustandsdichten der einzelnen Atome berechnet.

## 8.1 Phononenspektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

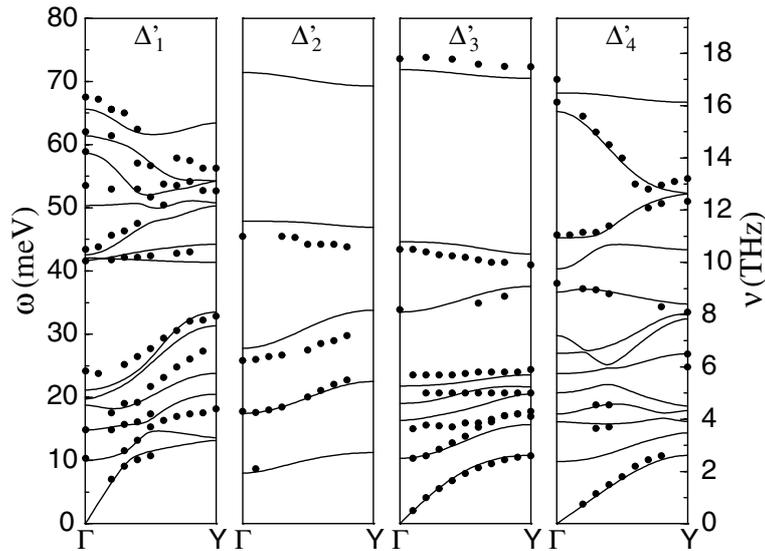
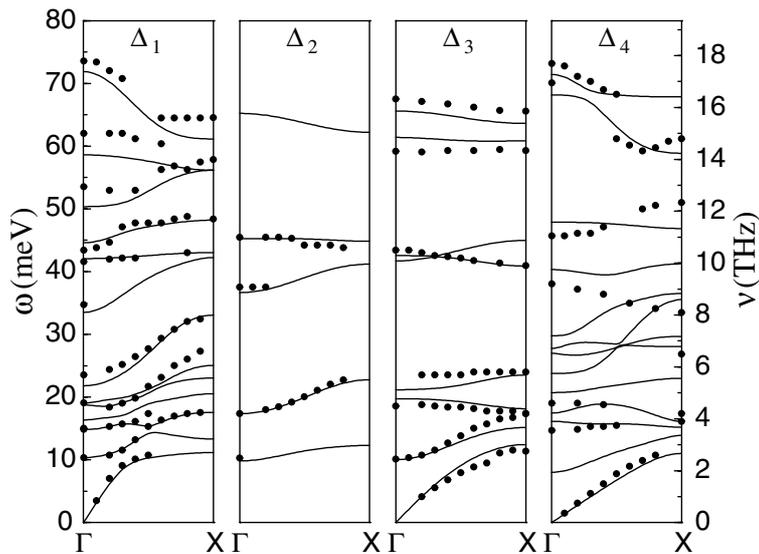
Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
Atom	Exp.[80]	DFPT
Ba	117	120
Cu(2)	147	153
O(2-3)	334	338
O(2+3)	436	406
O(4)	494	473

Tabelle 8.1: Raman-aktive  $A_{1g}$  Moden in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die Tabelle 8.1 zeigt Messungen der Raman-Moden und die zugehörigen Ergebnisse der Berechnung. Die Zuordnung zu den Atomen der Elementarzelle erfolgt in der Berechnung über den Eigenvektor der dynamischen Matrix <sup>1</sup>. Die Bezeichnung O(2-3) steht hier für eine gegeneinander gerichtete Schwingung der Sauerstoffatome innerhalb einer Kupfer-Sauerstoff-Ebene und O(2+3) für eine Schwingung der Atome in Phase. Da es sich hier um Raman-aktive Phononen handelt, führen die Atome in der zweiten Ebene jeweils die inverse Bewegung aus. Die Zuordnung im Experiment erweist sich für Hochtemperatur-Supraleiter wie Y123 als nicht ganz einfach, zumal häufig mehrere Atome Beiträge zum Eigenvektor liefern. In der Vergangenheit gab es daher laut Referenz [49] auch mehrere Veröffentlichungen über Y123 mit unterschiedlichen Zuordnungen. Die Bestimmung des Eigenvektors ist eine der wesentlichen Stärken der verwendeten ab-initio-Methode.

Bisher sind die Berechnungen auf den  $\Gamma$ -Punkt, also auf den Wellenvektor  $\mathbf{q} = 0$  beschränkt. Um das komplette Phononenspektrum und Eigenschaften wie die thermische Ausdehnung oder die Elektron-Phonon-Kopplung bestimmen zu können, wird die Dispersion durch die gesamte Brillouin-Zone benötigt. Die Phononen, genauer gesagt die dynamischen Matrizen, werden daher an einigen Stützstellen berechnet, und für die gesamte Brillouin-Zone interpoliert. Die Phonondispersion lässt sich in unterschiedliche Darstellungen einteilen. Dabei wird unterschieden, welche Symmetrie durch die Atomauslenkungen erfüllt wird. Die Symmetrieklassen der Dispersion in  $a$ -Richtung werden hier mit  $\Delta$  bezeichnet und die in  $b$ -Richtung mit  $\Delta'$ . In den

<sup>1</sup>Die Eigenvektoren sind in Anhang C dargestellt.

Abbildung 8.1: Dispersion in [010]-Richtung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Abbildung 8.2: Dispersion von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  in [100]-Richtung

Abbildungen 8.1 und 8.2 werden die Dispersionen in  $a$ - und  $b$ -Richtung gezeigt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den berechneten Phononenzweigen, und die Punkte sind Daten aus Neutronen-Streuexperimenten [70, 66]. Zu erkennen sind drei akustische und 36 optische Zweige, die in vier Symmetrieklassen unterteilt werden können. Die Phononenrechnungen für dieses

Material zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Neutronenstreu-Experimenten.

Phonon-Anomalien, die in Kuprat-Supraleitern auftreten, könnten einen Hinweis auf starke Korrelationen geben, die für die Supraleitung verantwortlich sein könnten. In YBaCuO-Kristallen treten solche Anomalien an den Sauerstoff-Bond-stretching-Moden auf [67]. Bei diesen Moden handelt es sich um Schwingungen des Ebenen-Sauerstoffs innerhalb der Ebene hin zum benachbarten Kupfer. In den Abbildungen 8.2 und 8.1 handelt es sich dabei um die Moden der ersten und vierten Symmetrieklasse, die von etwa 70 meV auf 60 meV abfallen. Diese starke Abwärtsdispersion dieser Moden wird mit Hilfe von ab-initio-Methoden gut beschrieben, was beispielsweise durch empirische Schalen-Modelle [14] nicht möglich war.

Neutronenstreu-Messungen [71] an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  zeigen bei tiefen Temperaturen für die Bond-stretching-Moden ungewöhnliches Verhalten. Auf halbem Weg zwischen  $\Gamma$  und Y zeigt sich ein starker Einbruch in der Dispersion zu niedrigen Frequenzen. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens wird als Kohn-Anomalie bezeichnet [44, 81]. Zur Untersuchung, ob als Ursache eine Kohn-Anomalie in Frage kommt, wurde für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ein feines k-Punkte-Netz der Größe  $48 \times 48 \times 4$  mit einer Verschmierungsbreite von 0.003 eV verwendet, wobei die geringe Verschmierungsbreite die niedrigen Temperaturen simuliert. Diese genauen Rechnungen gaben jedoch keine Hinweise auf eine Kohn-Anomalie. Die Ursache der auftretenden Anomalie ist daher vermutlich in starken Korrelationen zu suchen, die in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurden.

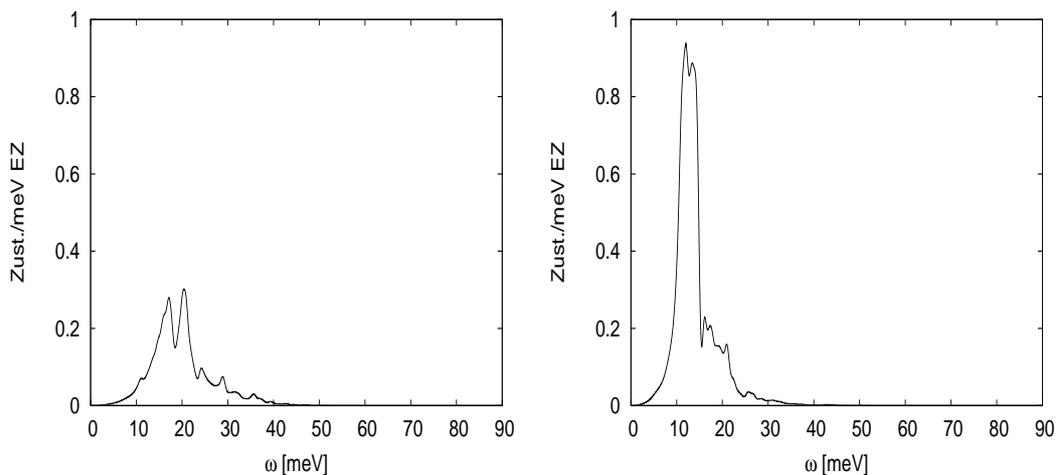
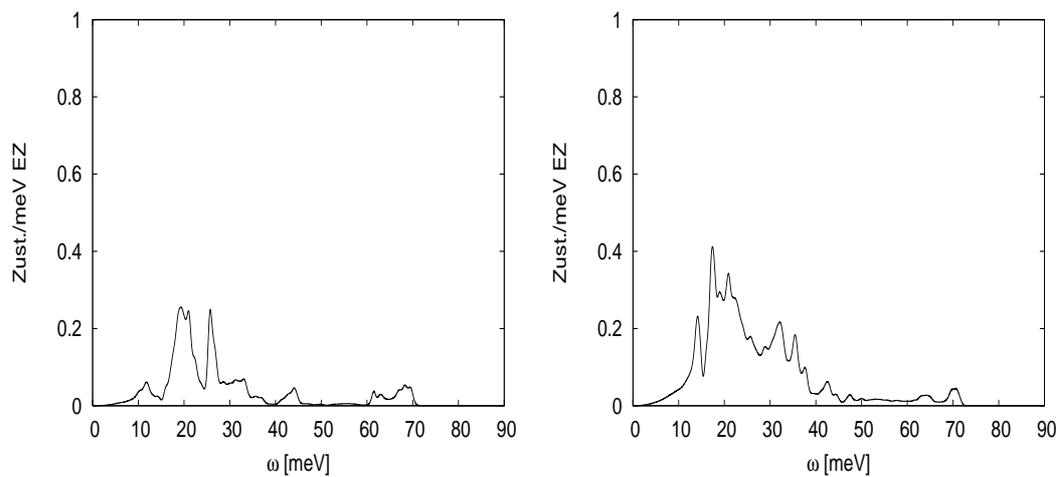
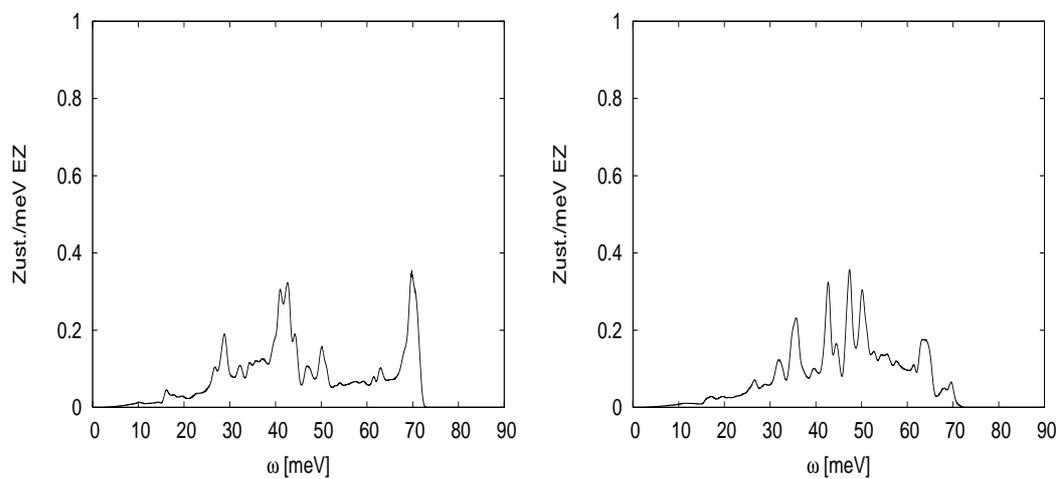


Abbildung 8.3: Y123 ( $x = 7$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte von Y und Ba

Abbildung 8.4: Y123 ( $x = 7$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte von Cu(1) und Cu(2)Abbildung 8.5: Y123 ( $x = 7$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte von O(2) und O(3)

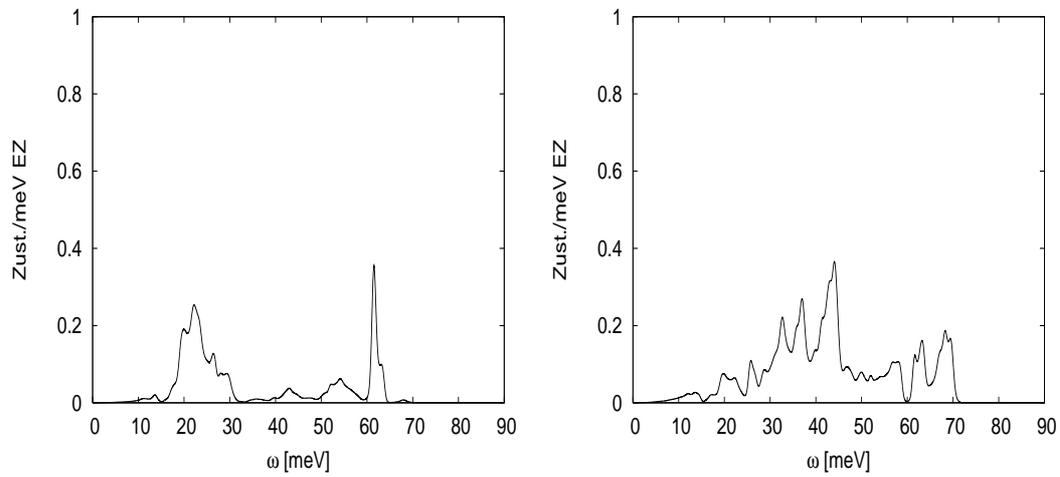


Abbildung 8.6: Y123 ( $x = 7$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte von O(1) und O(4)

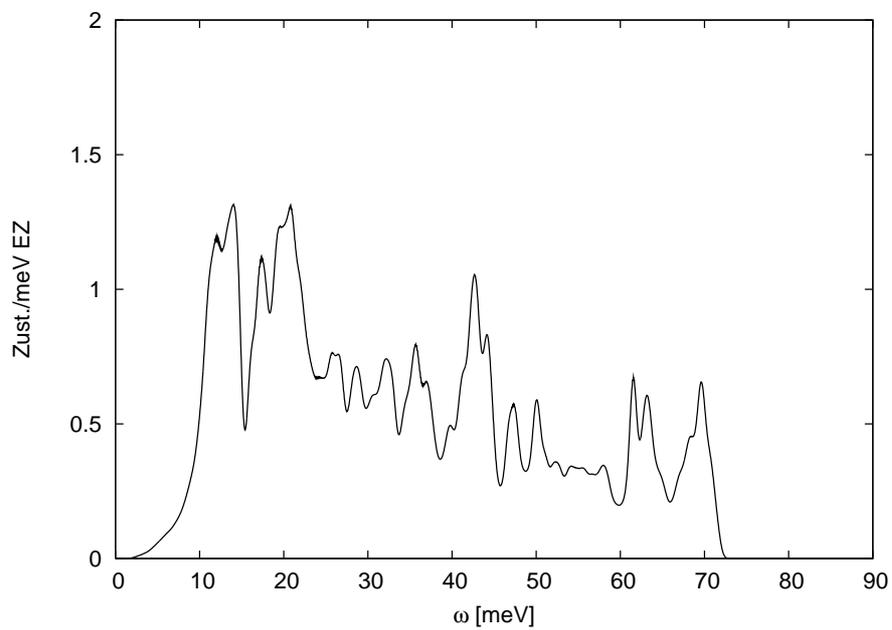


Abbildung 8.7: Totale Phononen-Zustandsdichte von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die partiellen Zustandsdichten der Phononen sind in den Abbildungen 8.3 - 8.6 dargestellt. Die Normierung ist hier so gewählt, dass das Integral über die Summe aller partiellen Zustandsdichten genau die Anzahl der Phononen in der Brillouin-Zone  $3N$  ergibt. Die partiellen Zustandsdichten zeigen, dass es sich bei den Phononen mit Energien über 60 meV hauptsächlich um Moden der Sauerstoffatome handelt mit einem sehr geringen Anteil Kupfer. Die schweren Atome hingegen liefern ausschließlich Beiträge im Bereich niedriger Frequenzen. Die totale Phononen-Zustandsdichte, die in Abbildung 8.7 dargestellt ist, weist kein dominantes Maxima auf.

## 8.2 Phononenspektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
Atom	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ DFPT	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [12]
Ba	112	125
Ba	162	
Cu(2)	134	140
Cu(2')	94	
Y	204	
O(3)	337	
O(2-3)	342	342
O(2+3)	433	456
O(2'+3')	400	
O(2)	496	
O(4')	588	600

Tabelle 8.2:  $A_{1g}$ -Moden im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Die Ergebnisse der Rechnungen für die  $\Gamma$ -Punkt-Moden des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  sind in Tabelle 8.2 zusammen mit Messungen für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  dargestellt, wobei durch die Verdopplung der meisten Atome in der Elementarzelle noch weitere Moden Raman-aktiv werden. Die gestrichenen Moden bezeichnen die Schwingungen, die stärker auf die in Tabelle 6.2 mit Strich gekennzeichneten Atome konzentriert sind, was dem Bereich der unvollständigen Kette entspricht. Die O(2+3)-Moden enthalten beide große Anteile der Apex-Atome, im Vergleich mit anderen Sauerstoffdotierungen stimmen die Frequenzen jedoch gut mit den Ebenen-Moden überein. Die Phononen bestehen in der Regel aus allen Atomen der jeweiligen Art (mit und ohne '). Die Atome Y, Ba und O(2) sind aus Symmetriegründen sogar immer genau so stark an der Schwingung beteiligt wie der Partner Y', Ba' oder O(2'). Eine Ausnahme bildet hier das Apex-Sauerstoff-Phonon, das sich fast nur aus der Schwingung des O(4')-Atoms ergibt. Die Frequenz dieses Phonons liegt mit  $588 \text{ cm}^{-1}$  deutlich näher am O(4')-Wert für  $x = 6$  mit  $600 \text{ cm}^{-1}$  als am O(4)-Wert für  $x = 7$  mit  $473 \text{ cm}^{-1}$ . Andererseits findet man im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  in der O(2+3)- und O(2'+3')-Mode mit  $433 \text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $400 \text{ cm}^{-1}$  starke Anteile des Apex-Sauerstoffs, die sich nur auf den Bereich mit CuO-Kette beschränken.

Die Phononendispersion wurde für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  über die Eckpunkte der Brillouin-Zone interpoliert, wobei die  $a$ -Richtung aufgrund der Verdopplung im Ortsraum im reziproken Raum nur etwa halb so lang ist. Beim direkten Vergleich der Dispersion von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und Ortho-II- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  in  $b$ -Richtung (Abbildung 8.8 und Abbildung 8.1) fällt insbesondere die oben genannten Apex-Mode mit der Frequenz  $588 \text{ cm}^{-1}$  (ca.  $73 \text{ meV}$ ) auf, wobei die Dotierung  $x = 6.5$  hier wegen der doppelt so großen Elementarzelle mit 75 deutlich mehr Zweige hat als die Dotierung  $x = 7$  mit 39.

Abbildung 8.9 zeigt die Dispersion der Phononen entlang der  $a$ -Achse. Für die Brillouin-Zone des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  läuft die Dispersion in dieser Richtung bis zum Punkt  $X'$ , was der halben Zone entspricht. Auch hier wurden die Phononen wie schon für  $x = 7$  in vier Symmetrien aufgeteilt.

In  $[010]$ -Richtung ist wie für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  eine starke Abwärtsdispersion der Bond-stretching-

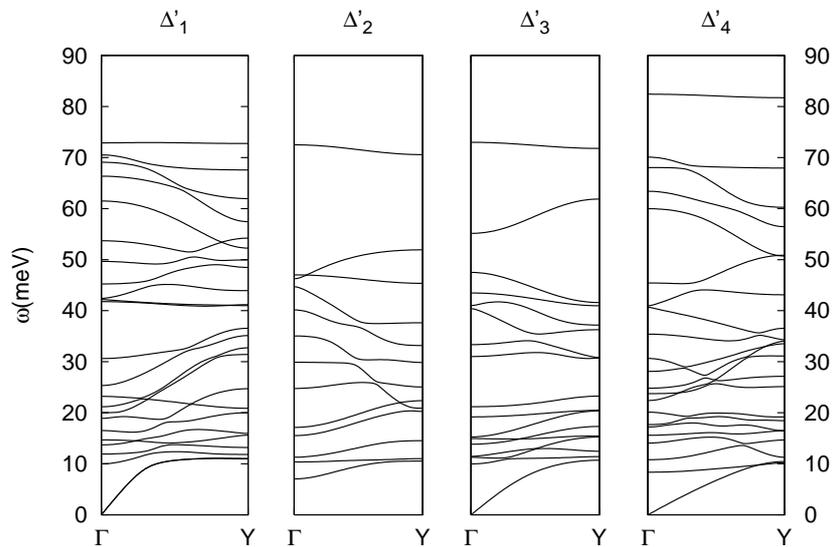
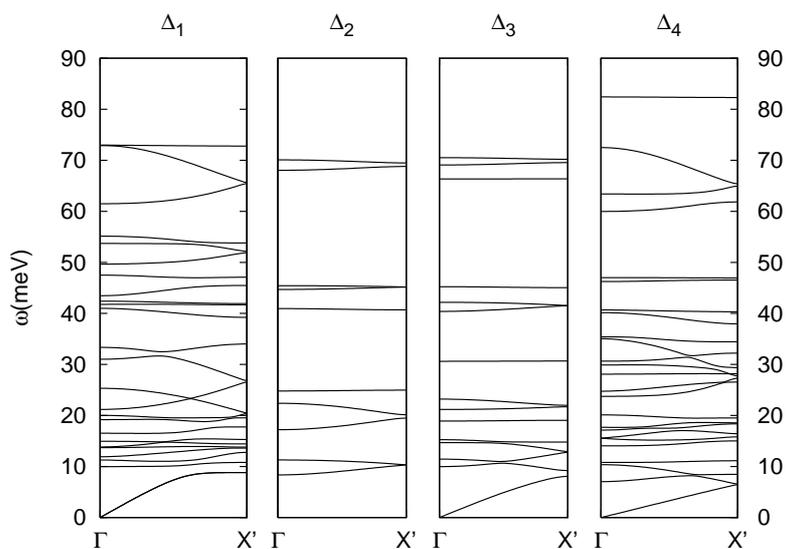
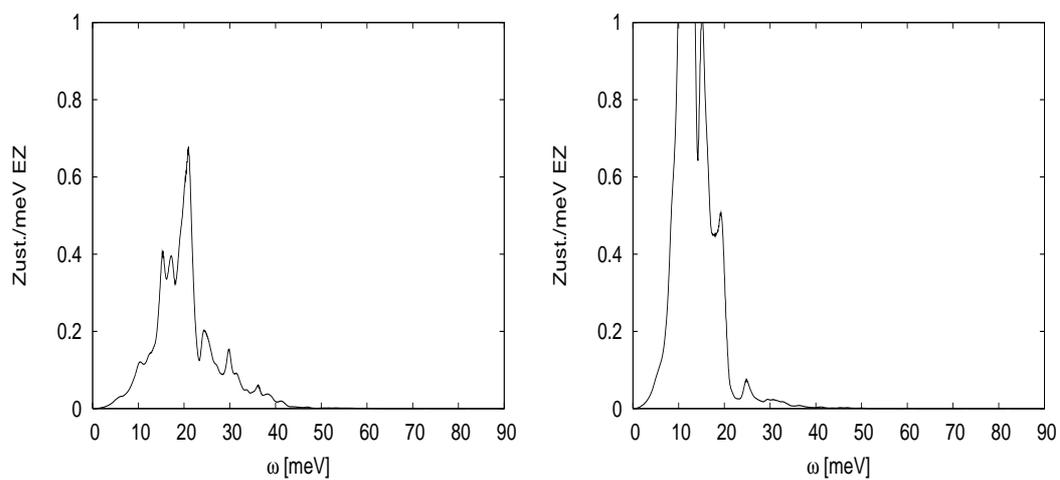


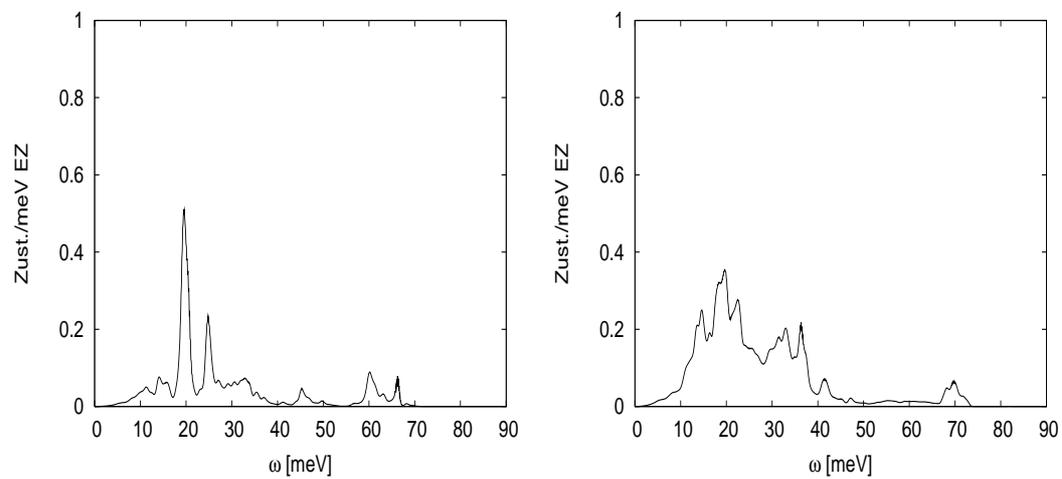
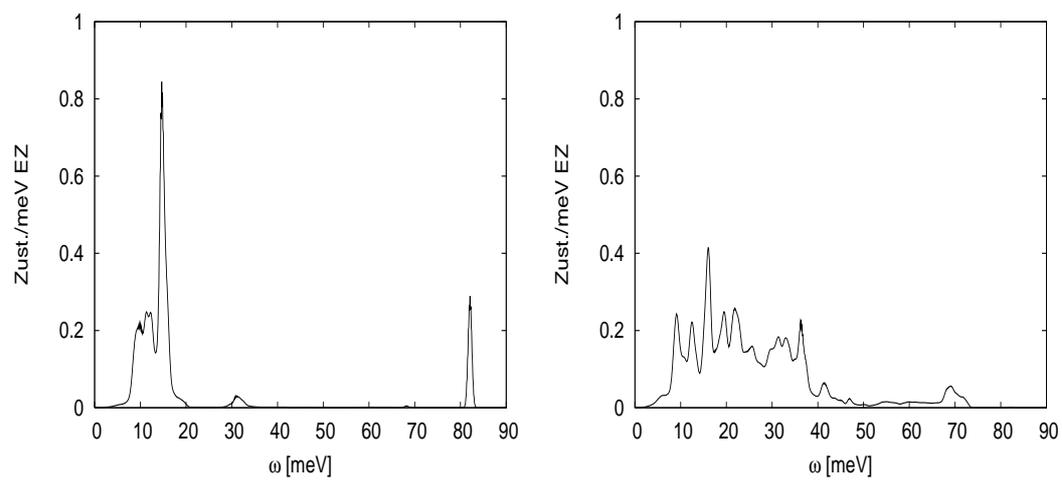
Abbildung 8.8: Dispersion in  $[010]$ -Richtung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Moden zu erkennen, die mit experimentellen Daten gut übereinstimmt [67]. Die Dispersion in  $a$ -Richtung ergibt sich aus einer Rückfaltung der ursprünglichen Y123-Dispersion  $\Gamma$ - $X$ . Die Bond-stretching-Moden setzen sich daher jeweils aus den beiden Zweigen zwischen 70 und 60 meV zusammen, die sich bei  $X'$  treffen. Für diese Dotierung wird nach dem Experiment [67] ein fast flacher Verlauf des Zweigs in  $a$ -Richtung gefunden. Die Rechnungen ergeben jedoch kaum einen Unterschied zur  $b$ -Richtung. An dieser Stelle versagt die ansonsten so gute Beschreibung der Dispersion mit Hilfe von ab-initio Methoden. Als Ursache lassen sich auch hier wieder nicht

Abbildung 8.9: Dispersion von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  in  $[100]$ -Richtung

berücksichtigte Korrelationen vermuten.

Abbildung 8.10: Y123 ( $x = 6.5$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte Y und Ba

Abbildung 8.11: Y123 ( $x = 6.5$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte Cu(1) und Cu(2)Abbildung 8.12: Y123 ( $x = 6.5$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte Cu(1') und Cu(2')

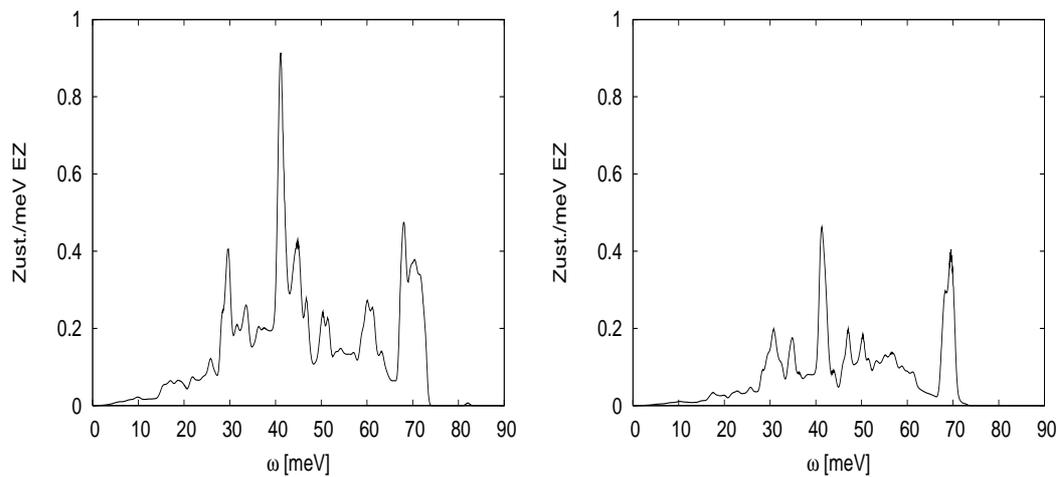


Abbildung 8.13: Y123 ( $x = 6.5$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte O(2) und O(3)

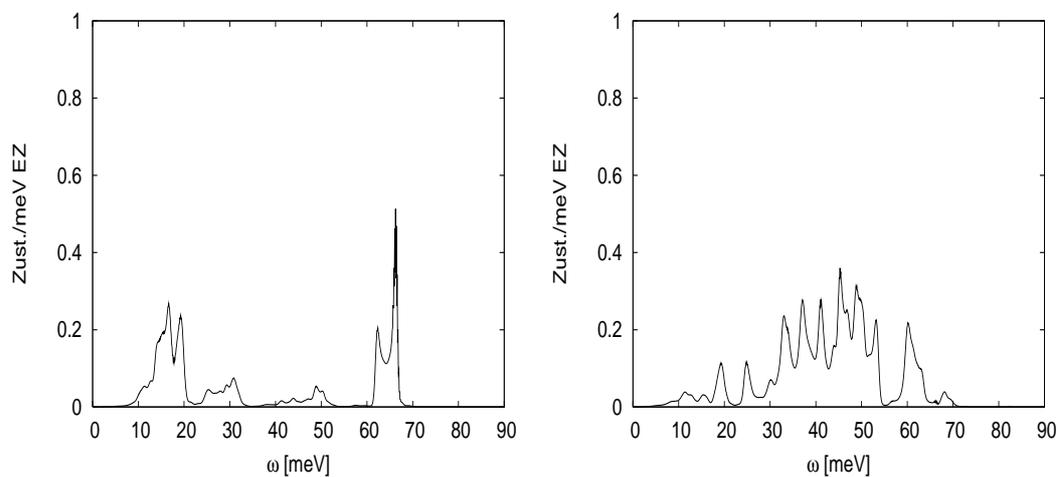


Abbildung 8.14: Y123 ( $x = 6.5$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte O(1) und O(4)

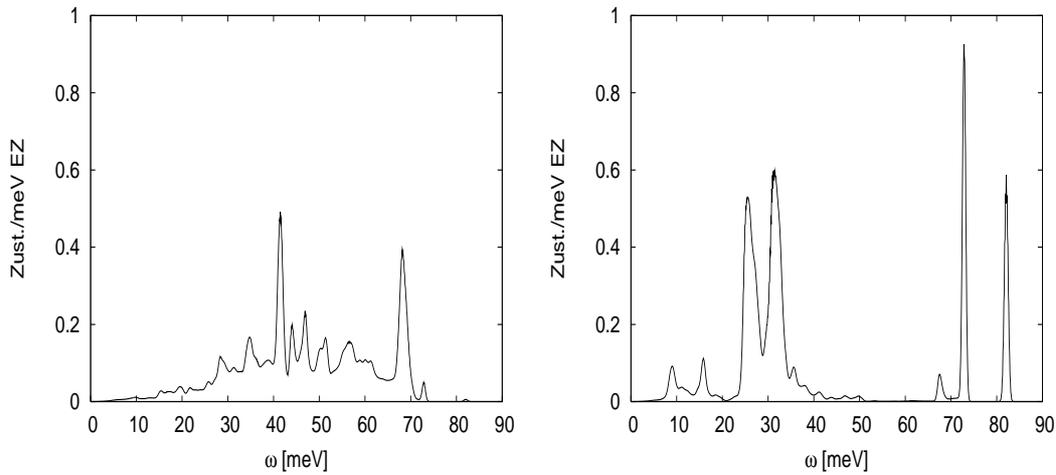


Abbildung 8.15: Y123 ( $x = 6.5$ ) partielle Phononen-Zustandsdichte O(3') und O(4')

Die partiellen Phononen-Zustandsdichten für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  sind in Abbildung 8.10 - 8.15 dargestellt. Das Maximum bei 40 meV wird, wie die partiellen Zustandsdichten für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  zeigen, wesentlich durch den Ebenen-Sauerstoff O(2) und O(3) verursacht. Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  verlagert sich der O(3) und O(3') Anteil jedoch zu Frequenzen um 70 meV. Zusätzlich liefert hier der Apex-Sauerstoff O(4') Beiträge, der auch ein kleines Maximum bei 80 meV erzeugt. Inelastische Neutronenstreu-Daten [69] werden in Abbildung 8.16 mit der verallgemeinerten Zustandsdichte der Phononen verglichen. Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme des Maximums zwischen 40 und 60 meV mit sinkender Sauerstoffdotierung. Andererseits steigt bei geringerer Dotierung die Zustandsdichte oberhalb 70 meV an. Experimentelle Untersuchungen der Phononen-Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Sauerstoffdotierung für Y123 sind in guter Übereinstimmung mit den *ab-initio*-Rechnungen, was diese Tendenzen betrifft.

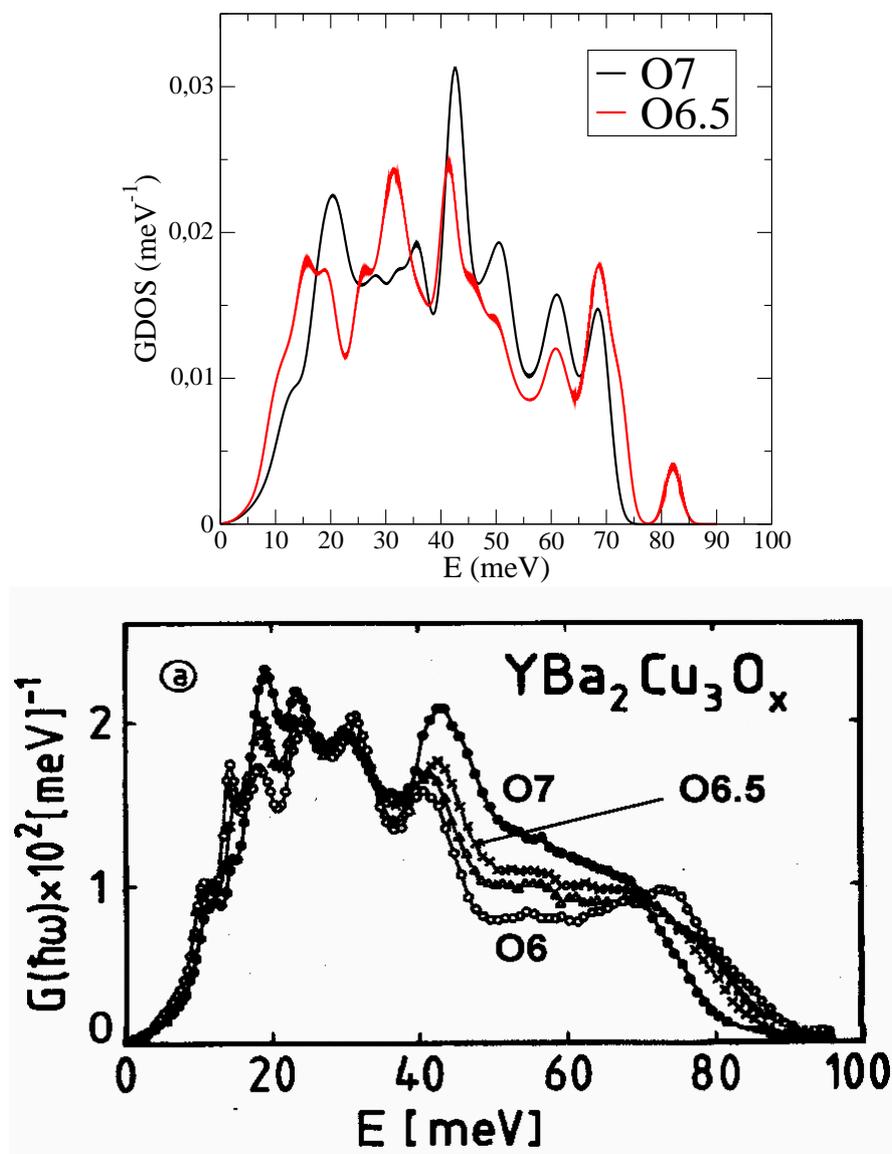


Abbildung 8.16: Die theoretische GDOS (oben) im Vergleich mit Neutronenstreu-Daten [69]

### 8.3 Phononenspektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Die berechneten  $A_{1g}$ -Raman-Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt sowie die dazu gehörigen Messungen sind in Tabelle 8.3 abgebildet. An der Tabelle stellt man zunächst fest, dass die zur Cu-O-Kette

Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]			
Atom	Exp.[31]	Exp.[39]	DFPT
Ba	104	101	106
Cu(2)	153	149	145
Cu(1)	250	248	238
O(2-3)	341	339	348
O(2+3)	438	433	407
O(4)	500	496	594
O(1)	605	600	481

Tabelle 8.3: Ramanaktive Moden in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

gehörenden Moden (Cu(1) und O(1)) für die Sauerstoffdotierung  $x = 8$  Raman-aktiv sind, im Gegensatz zu  $x = 7$  in Tabelle 8.1. Diese Beobachtung deckt sich allerdings mit der oben beschriebenen Voraussetzung für Raman-Aktivität, da im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  zwei Cu-O-Ketten vorhanden sind. Für eine Raman-aktive Schwingung muss ein Atom in jeder Elementarzelle einen symmetrischen Partner haben, der eine entgegengesetzte Schwingung durchführt. Im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  kann nur eine Auslenkung in asymmetrischer Form erfolgen, da kein symmetrischer Partner vorhanden ist. Des weiteren unterscheidet sich die Zuordnung der Phononen für das  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  von den Zuordnungen in den Experimenten. Der Wert der O(1)-Mode des Y124 stimmt relativ gut mit der Frequenz der O(4) Mode im Y123 überein, weshalb diese Mode in den Experimenten fälschlicherweise dem O(4) zugeordnet wurde. Für das Phonon mit einer Frequenz von circa  $600 \text{ cm}^{-1}$  blieb dann der Ketten-Sauerstoff. Tatsächlich handelt es sich hierbei um die Apex-Mode. Aus der Berechnung wird wieder jeweils der größte Wert im Eigenvektor als Kriterium für die Zuordnung verwendet werden, so dass diese immer eindeutig ist. Die berechneten Frequenzen stimmen recht gut mit den gemessenen Raman-Daten überein. Neutronen-Messungen der gesamten Dispersion existieren für diese Struktur nicht.

Für die Interpolation zur Berechnung der Dispersion von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  wurden insgesamt 6 Punkte der Brillouin-Zone verwendet. Hierzu sind die Eckpunkte der  $a$ - $c$ -Ebene (vier Punkte) und

zwei zusätzliche Punkte in  $b$ -Richtung verwendet worden. In Richtung der  $a$ -Achse lassen sich die Phononen in 4 Symmetrieklassen unterteilen, wie in Abbildung 8.17 dargestellt.

Die Dispersionskurven von Y124 enthalten aufgrund der zwei zusätzlichen Atome sechs Phono-

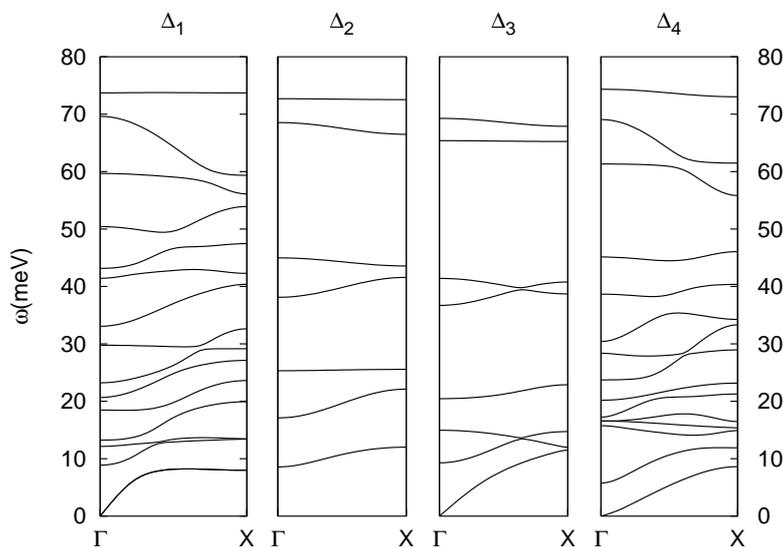


Abbildung 8.17: Dispersion von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  in  $[100]$ -Richtung

nen mehr als Y123, die in  $a$ -Richtung in den Symmetrieklassen  $\Delta_1, \Delta_2$  und  $\Delta_4$  zu finden sind. In allen drei Symmetrieklassen sind zusätzliche Phononen bei Energien um die 75 und 30 meV zu finden, wobei die Rechnungen zeigen, dass 30 meV der Energie des Ketten-Kupfers entspricht. Der Ketten-Sauerstoff fügt sich, wie die Zuordnung der Zweige über den Eigenvektor und die partiellen Zustandsdichten deutlich macht, nicht so additiv wie das Kupferatom in das Phononenspektrum ein. Vielmehr führt die zweite Cu-O-Kette zu einer Verschiebung der Apex-Mode zu höheren Frequenzen. Dieses Phonon hatte zuvor etwa die Energie der Kettenmode im Y123. Nur für die  $\Delta_2$ -Symmetrie handelt es sich bei dem zusätzlichen Phonon um eine Schwingung des Ketten-Sauerstoffs in Richtung der Kette.

In  $b$ -Richtung sind nur zwei Symmetrieklassen vorhanden, die in Abbildung 8.18 dargestellt sind. Um die Dispersion mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  vergleichen zu können, wurden die Darstellungen  $\Delta_1$  und  $\Delta_3$  aus Abbildung 8.1 in der Darstellung  $\Delta'_1$  und  $\Delta_2$  beziehungsweise  $\Delta_4$  in der Darstellung  $\Delta'_2$  zusammengefasst. Die Dispersionen in  $b$ -Richtung werden dadurch etwas unübersichtlicher. So befinden sich zwei der 6 zusätzlichen Phononenzweige in der Symmetrieklasse  $\Delta'_2$  im Bereich von ca. 20 meV und die restlichen in der  $\Delta'_1$ -Klasse. Deutlich zu erkennen ist wiederum eine

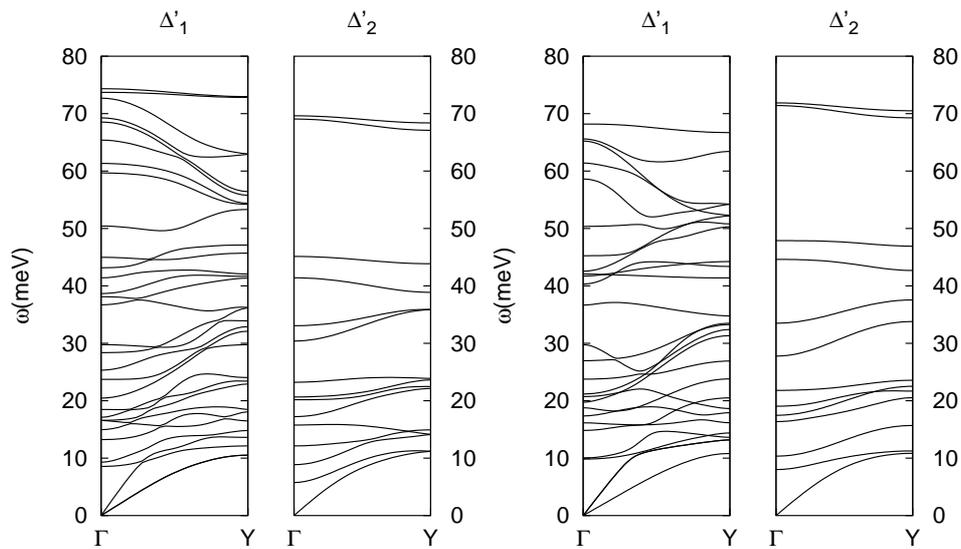


Abbildung 8.18: Dispersion in [010]-Richtung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  auf zwei Darstellungen projiziert

Mode um 75 meV. Der Vergleich der beiden Sauerstoffdotierungen  $x = 7$  und  $x = 8$  zeigt bei den meisten Moden eine große Ähnlichkeit, die auftretenden Unterschiede lassen sich jedoch nicht durch einfaches Hinzufügen von Phononen deuten.

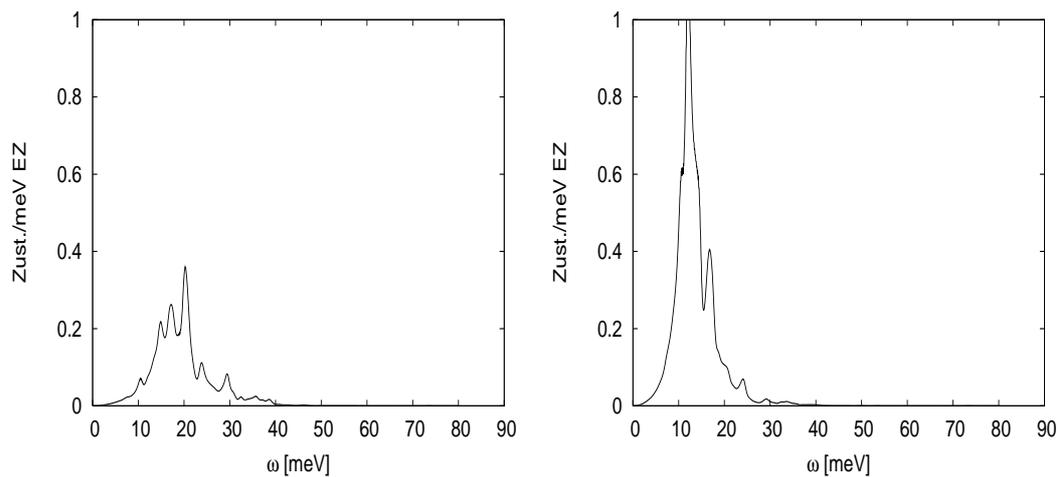


Abbildung 8.19: Y124 Phononen-Zustandsdichten von Y und Ba

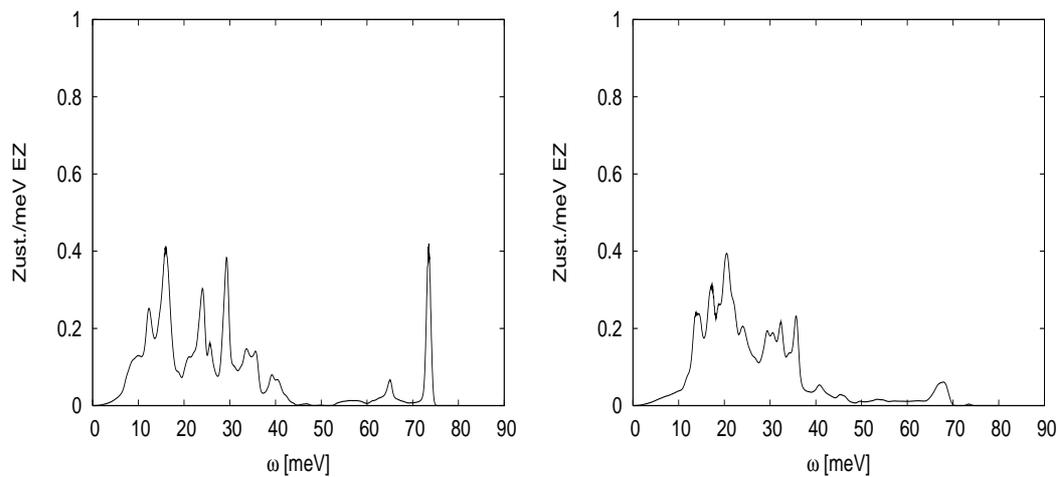


Abbildung 8.20: Y124 Phononen-Zustandsdichten von Cu(1) und Cu(2)

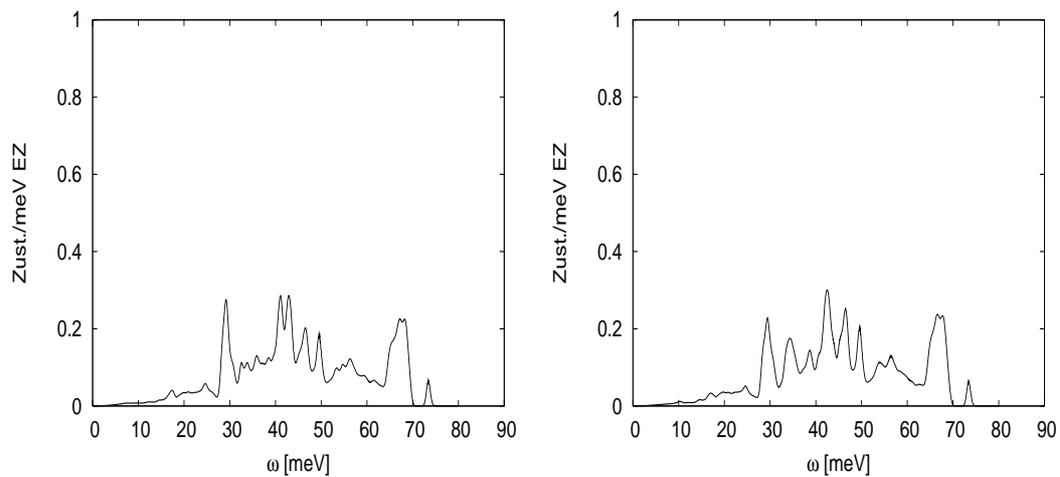


Abbildung 8.21: Y124 Phononen-Zustandsdichten von O(2) und O(3)

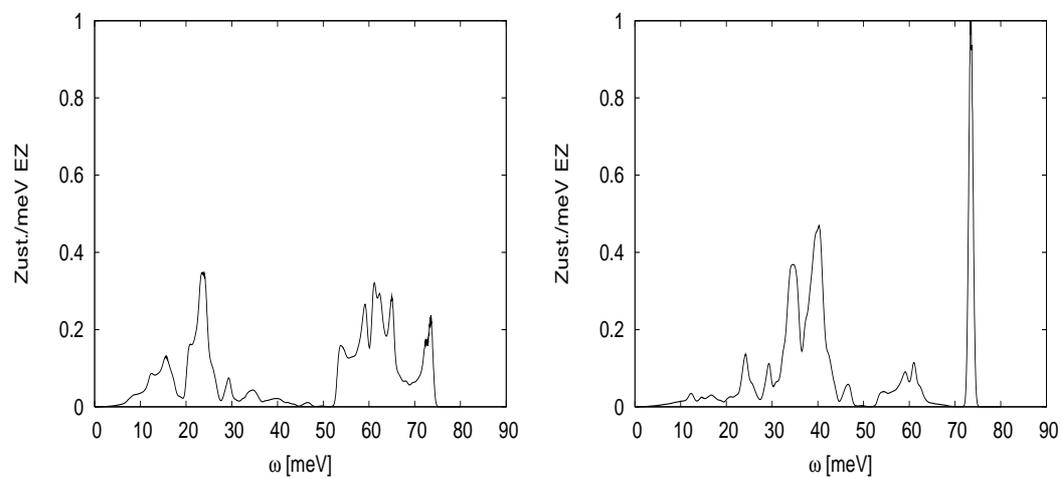


Abbildung 8.22: Y124 Phononen-Zustandsdichten von O(1) und O(4)

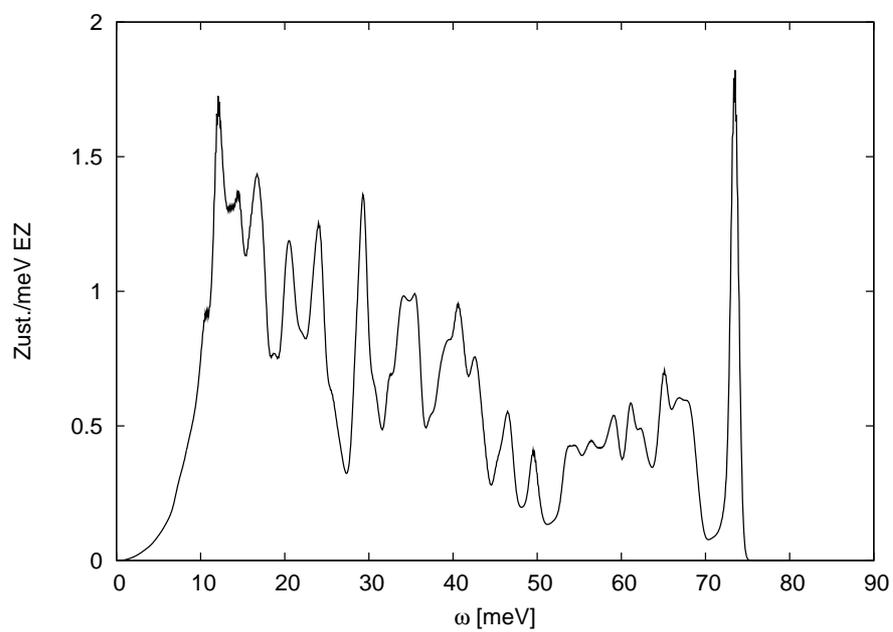


Abbildung 8.23: Totale Phononen-Zustandsdichten von Y124

Die Abbildungen 8.19 - 8.22 zeigen die partiellen Phononen-Zustandsdichten für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Die totale Phononen-Zustandsdichte ist in Abbildung 8.23 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die zwei Maxima bei 30 und 75 meV, die im Spektrum von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  nicht auftauchen. Diese werden zum einen durch das zusätzliche Kupferatom und zum anderen durch die Verschiebung der Apex-Mode durch den zweiten Ketten-Sauerstoff verursacht. Im restlichen Spektrum treten auch Verschiebungen auf, die jedoch nicht ganz so signifikant sind.

# Kapitel 9

## Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die bisherigen Rechnungen wurden durchweg bei der Temperatur  $T = 0$  durchgeführt. Viele physikalische Größen werden jedoch als Funktion der Temperatur untersucht, daher ist es wichtig, einen Zugang zur Thermodynamik von Kristallen zu erhalten. Dies gelingt mit den hier verwendeten Methoden über die Freie Energie  $F(T)$ , die von der Energie des Ionengitters und der Phononenenergie abhängt.

Die statische Gitterenergie lässt sich mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie (DFT) für beliebige Strukturen beziehungsweise Ausdehnungen berechnen. Die Vibrationsenergie folgt aus den Zustandsdichten der Phononen bei gegebener Ausdehnung, die sich aus der Störungstheorie (DFPT) ergeben. Die genaue Bestimmung der Phononen ist die Hauptschwierigkeit bei der Berechnung der Freien Energie. Mit Hilfe von ab-initio-Methoden kann das Phononenspektrum mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die thermische Ausdehnung eines Festkörpers lässt sich wie in Kapitel 4 beschrieben über die Änderungen des statisches Kristallgitter und der Phononenzustandsdichte, berechnen.

Für einfache Metalle und Halbleiter wurde dies bereits mit Hilfe von ab-initio-Methoden [63, 19] und mittels Modell-Rechnungen [88] durchgeführt. Besonders für nicht zu große Temperaturen konnte gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden. Der große Rechenaufwand für die Phononen schränkt die Anzahl der berechenbaren Systeme stark ein.

Bei komplexeren Kristallen erhöht sich mit der Anzahl der Atome in der Elementarzelle die Menge der Phononen. Außerdem müssen die Atompositionen bei der Expansion als weitere interne Parameter behandelt werden. Auch die Orthorhombizität des Kristalls muss berücksichtigt werden. So expandiert ein orthorhombischer Kristall wie die drei untersuchten Hochtemperatur-

Supraleiter nicht in alle Raumrichtungen gleichmäßig.

Für  $YBa_2Cu_3O_7$  existieren Messungen der thermischen Ausdehnung, die mit einem Kapazitäts-Dilatometer durchgeführt wurden. Diese Methode ermöglicht eine sehr große Genauigkeit. Berechnet man aus den so gemessenen Ausdehnungen  $\varepsilon(T)$  die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Gleichung 4.6), so lassen sich besonders im Bereich tiefer Temperaturen starke Änderungen der Koeffizienten feststellen [61]. Für höhere Temperaturen konvergieren die Ausdehnungskoeffizienten meist gegen einen konstanten Wert.

Zur Berechnung der thermischen Ausdehnung wird das Minimum der Freien Energie in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Freie Energie wird hierfür in die statische Gitterenergie  $E(\vec{\varepsilon})$  und die Freie Energie der Phononen  $F_{vib}(\vec{\varepsilon}, T)$  aufgespalten. Im Folgenden wird erläutert, wie die Teilenergien für beliebige Ausdehnungen interpoliert beziehungsweise extrapoliert werden, und wie daraus die thermische Ausdehnung bestimmt wird.

## 9.1 Die Statische Gitterenergie

Die Grundzustandsenergie eines Kristalls entspricht der selbstkonsistent bestimmten Energie bei optimierten äußeren Parametern. Für Temperaturen  $\neq 0$  treten im thermischen Gleichgewicht Abweichungen von der (für  $T = 0$ ) optimierten Struktur auf, die zu Verzerrungen führen, wie zum Beispiel zu Ausdehnungen  $\varepsilon_i$  der drei Gitterkonstanten. Die statische Energie des Kristallgitters ist eine Funktion der drei Ausdehnungen  $\varepsilon_a, \varepsilon_b$  und  $\varepsilon_c$  und der inneren Parameter. Zur Bestimmung der Funktion wurde die Energie für insgesamt 36 verschiedene Ausdehnungen berechnet. Dabei wurde ein Gitter der Verzerrungen -1%, 0% und +1% im gesamten Raum bestimmt ( $3^3$  Punkte) und zusätzlich noch die Verzerrungen 0.5%, 0.7% und 1.5% entlang der drei Raumachsen. Die Daten lassen sich mittels der Methode der kleinsten Quadrate (*Least Square Fit*) an eine Funktion 2. Ordnung fiten [68]. Die statische Gitterenergie für beliebige Ausdehnungen  $\varepsilon$  ist dann gegeben durch

$$E_{stat}(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 C_{ii} \varepsilon_i^2 + \sum_{i<j}^3 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + \sum_{i=1}^3 C_i \varepsilon_i + C_0, \quad (9.1)$$

wobei sich die Koeffizienten  $C_{ij}$  und  $C_i$  aus dem Fit ergeben. Die Gitterkonstanten für eine gegebene Ausdehnung  $\vec{\varepsilon}$  sind  $a = a_0(1 + \varepsilon_a)$ ,  $b = b_0(1 + \varepsilon_b)$  und  $c = c_0(1 + \varepsilon_c)$ . Die orthorhombische Struktur enthält neun unterschiedliche elastische Konstanten, wobei sich  $C_{11}, C_{22}, C_{33}$

[GPa]	Exp.[47]	DFT
$C_{11}$	231	261
$C_{22}$	268	331
$C_{33}$	186	284
$C_{12}$	132	167
$C_{13}$	71	83
$C_{23}$	95	107

Tabelle 9.1: Elastische Konstanten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  in GPa

sowie  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$  direkt aus den zweiten Ableitungen der Energie nach  $\varepsilon_i$  beziehungsweise aus den gefitteten Koeffizienten ergeben. Die elastischen Konstanten sind in Tabelle 9.1 dargestellt. Vergleiche von Messungen und Modellen [62] zeigen, dass die Bestimmung der elastischen Konstanten nicht ganz einfach ist und Abweichungen von über 10% keine Ausnahme bilden.

## 9.2 Die Freie Vibrationsenergie

Zur Berechnung der Freien Energie wird noch die Vibrationsenergie in Abhängigkeit von der Verzerrung bestimmt. Dazu wird die Phononen-Zustandsdichte für beliebige Verzerrungen benötigt, was mit enormem Rechenaufwand verbunden ist. Um die Zustandsdichten dennoch für ein dch-

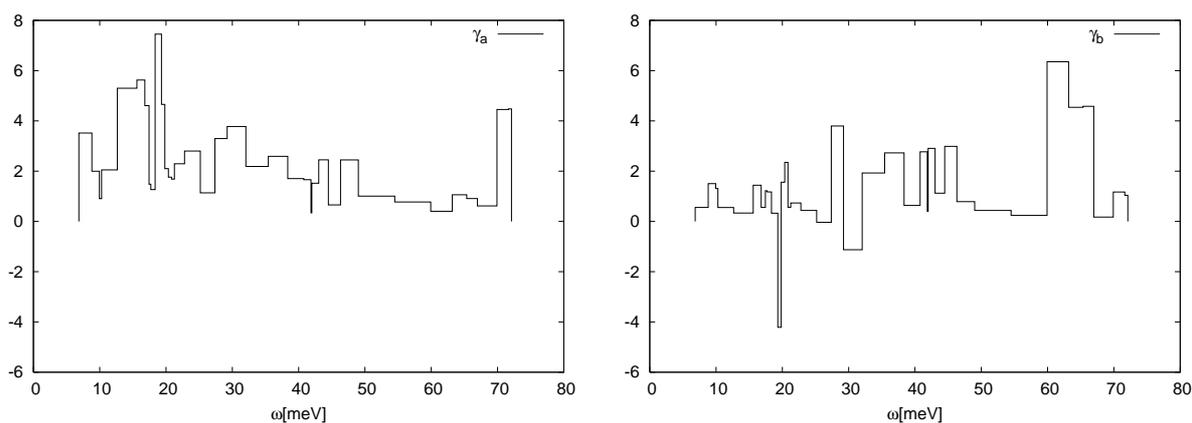


Abbildung 9.1: Uniaxiale Grüneisen-Parameter der  $\Gamma$ -Punkt Moden für Ausdehnungen in  $a$ - und  $b$ -Richtung

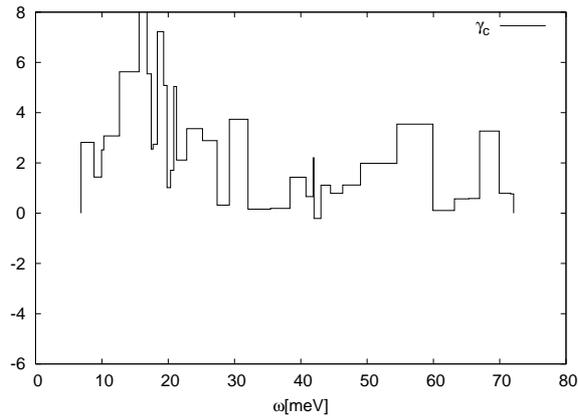


Abbildung 9.2: Uniaxiale Grüneisen-Parameter in  $c$ -Richtung für  $\Gamma$ -Punkt Moden

tes Netz bestimmen zu können, werden die Phononen-Rechnungen zunächst für vier Geometrien durchgeführt. Als Geometrien sind die Grundzustands-Struktur und die 1%-igen Verzerrungen in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Richtung gewählt worden. Für jede dieser Geometrien wurden die acht dynamischen Matrizen an den Eckpunkten des irreduziblen Teils der Brillouin-Zone berechnet.

In einem nächsten Schritt werden die Phononenzustandsdichten für beliebige Geometrien wie folgt bestimmt. Ein Festkörper mit  $N$  Atomen in der Elementarzelle enthält  $3N \times 3N$ -Einträge in der dynamischen Matrix. Um die korrekten Matrizen für die Berechnung der Zustandsdichten zu erhalten, wird jedes einzelne komplexe Matrixelement linear aus den Matrixelementen der 1%-igen Verzerrungen interpoliert. Für jede verzerrte Struktur werden so (wie in Kapitel 8.1 beschrieben) die dynamischen Matrizen der acht Eckpunkte des irreduziblen Teils der Brillouinzone berechnet. Aus diesen Gruppen von jeweils acht dynamischen Matrizen lässt sich die Zustandsdichte für jeden Punkt in einem Verzerrungs-Netz berechnen. Die Atompositionen innerhalb der Elementarzelle, die sich durch die Verzerrungen ebenfalls verschieben, werden in gleicher Weise linear interpoliert. Der Vibrationsanteil der Freien Energie lässt sich nun nach Gleichung 4.3 aus den Zustandsdichten berechnen.

Als Verzerrungs-Netz wurde ein  $7 \times 7 \times 7$  Gitter aus Verzerrungen zwischen  $-0.4\%$  und  $2.0\%$  gewählt, für das die Zustandsdichten der Phononen und die Freien Vibrationsenergien berechnet wurden.

Eine Größe, die sich direkt aus den Phononen-Rechnungen für die vier Geometrien bestimmen lässt, ist der uniaxiale Grüneisen-Parameter  $\gamma_i$ , der für die Verzerrungen in  $i = a, b, c$ -Richtung nach Gleichung 4.7 berechnet wird. Speziell für die Phononen am  $\Gamma$ -Punkt kann  $\gamma_i$  über die Dif-

ferenz der Phononenfrequenzen im ausgelenkten zu denen im Grundzustand berechnet werden. Besonders für niedrige Frequenzen sind die berechneten Grüneisen-Parameter zum Teil größer als in gitterdynamischen Modellrechnungen vorhergesagt. Die Abbildungen 9.1 und 9.2 zeigen die  $\gamma_i$  für Ausdehnungen in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Richtung. Der auffälligste Grüneisen-Parameter ist jedoch in dieser Arbeit wie auch in [62] der  $\gamma_b$  Parameter der 19 meV Ketten-Mode. Dieser Wert wird als einzige Mode entgegen dem Trend deutlich negativ. Der Eigenvektor dieser Mode zeigt, dass es sich um eine gegenläufige Schwingung der Atome Cu(1) und O(1) in  $a$ -Richtung handelt.

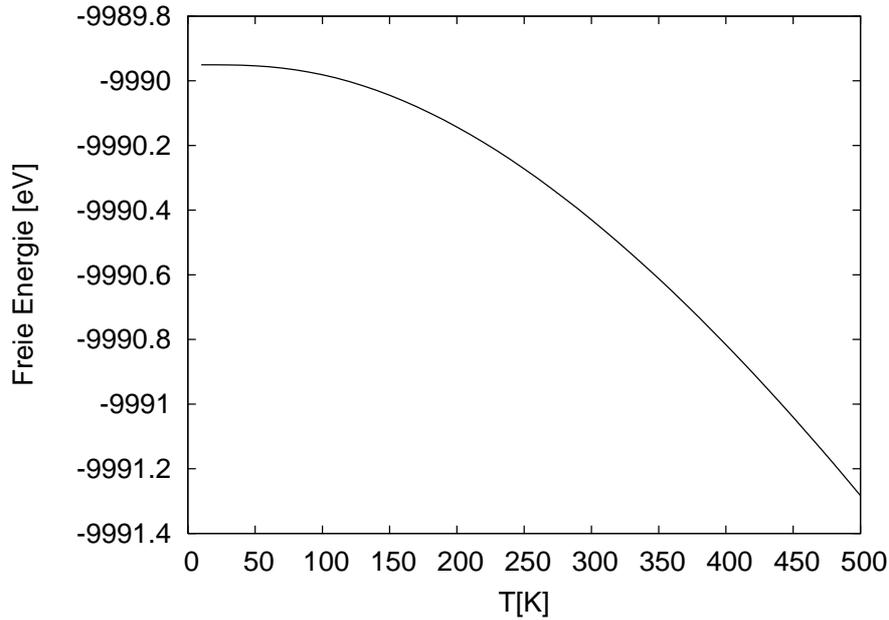


Abbildung 9.3: Die Freie Energie  $F(T)$  im thermischen Gleichgewicht (nach  $\vec{\varepsilon}$  minimiert)

### 9.3 Bestimmung der Thermischen Ausdehnung

Die Freie Vibrationsenergie  $F_{vib}(\vec{\varepsilon}, T)$  lässt sich nun durch Interpolation der dynamischen Matrizen und der Atompositionen an jedem der  $7^3$  Gitterpunkte berechnen. Die statische Gitterenergie  $E_{stat}(\vec{\varepsilon})$  für die jeweilige Verzerrung ergibt sich mit Hilfe der für Gleichung 9.1 gefitteten Parameter, womit sich die Freie Energie  $F(\vec{\varepsilon}, T)$  für jede Verzerrung  $\vec{\varepsilon}$  bestimmen lässt. Die thermische Ausdehnung ergibt sich, wenn für jede Temperatur das Minimum der Freien Energie berechnet wird. Die strukturelle Konfiguration, die zu diesem Minimalwert gehört, entspricht dann der Kristallstruktur im thermischen Gleichgewicht. Zur Bestimmung des Minimums wird die Freie Energie, analog zur statischen in Gleichung 9.1, an ein Polynom 2-ter Ordnung gefittet,

$$F(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 C_{ii}(T) \varepsilon_i^2 + \sum_{i<j}^3 C_{ij}(T) \varepsilon_i \varepsilon_j + \sum_{i=1}^3 C_i(T) \varepsilon_i + C_0(T).$$

Die gefitteten Koeffizienten hängen hierbei über die Freie Energie der Phononen  $F_{vib}$  nach Glei-

chung 4.3 von der Temperatur ab. Über die Hessesche Matrix,

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_a \partial \varepsilon_a} & \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_a \partial \varepsilon_b} & \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_a \partial \varepsilon_c} \\ \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_b \partial \varepsilon_a} & \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_b \partial \varepsilon_b} & \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_b \partial \varepsilon_c} \\ \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_c \partial \varepsilon_a} & \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_c \partial \varepsilon_b} & \frac{\partial^2 F(\vec{\varepsilon}, T)}{\partial \varepsilon_c \partial \varepsilon_c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{aa} & C_{ab} & C_{ac} \\ C_{ab} & C_{bb} & C_{bc} \\ C_{ac} & C_{bc} & C_{cc} \end{pmatrix},$$

lässt sich dann die Position des Minimums durch Lösen des Gleichungssystems

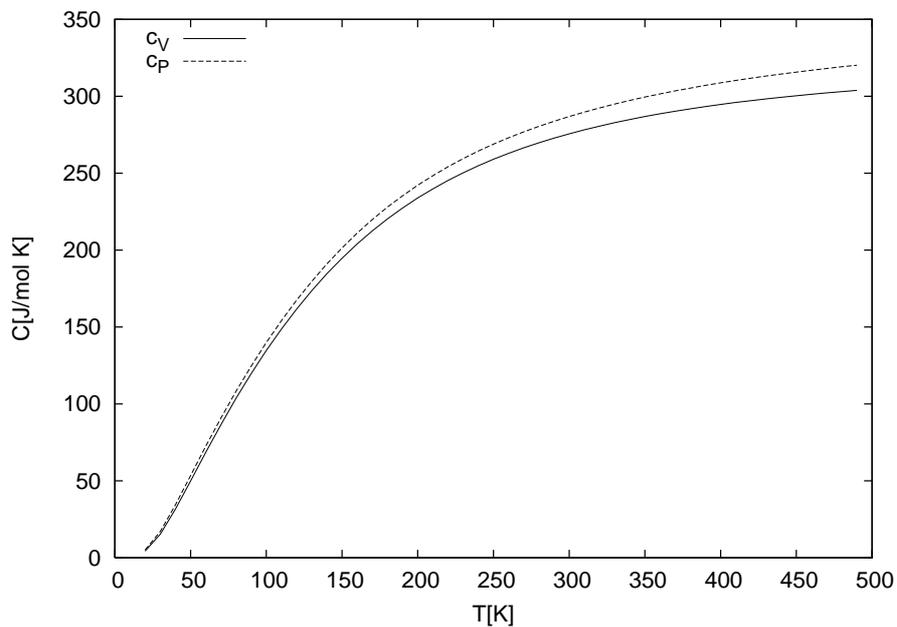
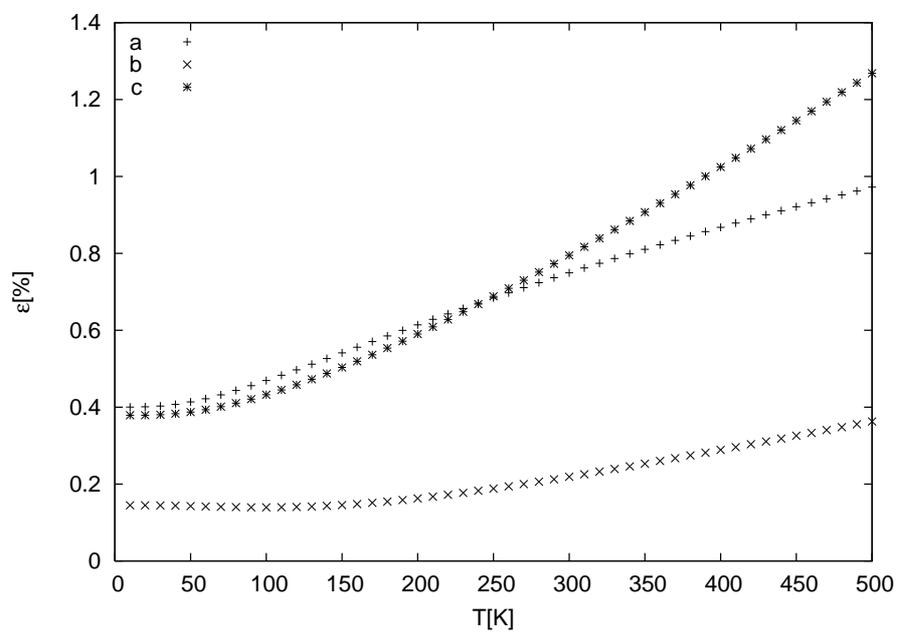
$$H \cdot \vec{\varepsilon}_0 + \vec{C} = \nabla F(\vec{\varepsilon}_0) = 0$$

bestimmen, wobei  $\vec{C}$  durch die linearen Koeffizienten von  $F(\vec{\varepsilon}, T)$  gegeben ist. Die Komponenten des Vektors  $\vec{\varepsilon}_0$  entsprechen den relativen Ausdehnungen in die Richtungen  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Abbildung 9.3 zeigt die minimierte Freie Energie in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus diesen Freien Energien lässt sich nach Gleichung (4.8) die spezifische Wärme von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen. Die berechneten Werte sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Die Freien Energien der optimierten Strukturen liefern die spezifische Wärme  $C_P$  bei konstanten Druck  $P = 0$ , während Gleichung 4.8 auf die Freien Energien der Struktur des Grundzustands angewendet  $C_V$  liefert. Die ermittelten spezifischen Wärmen stimmen gut mit den Werten von Wen *et al.* [84] überein.

Die Minima der Freien Energie und somit die thermischen Ausdehnungen zwischen 10 und 500 K sind in Abbildung 9.5 als prozentuale Abweichungen vom Grundzustand dargestellt. Die Nullpunkt-Energien der Phononen liefern hier Beiträge, die dafür sorgen, dass die Ausdehnung für  $T=0$  K in  $a$ - und  $c$ -Richtung etwa 0.4% über dem optimierten Grundzustand liegt. Die Steigung der Ausdehnungen ist für  $a$ - und  $b$ -Achse sehr ähnlich. Die Ausdehnung entlang der  $c$ -Achse wächst hingegen deutlich stärker an.

Bei niedrigen Temperaturen dehnt sich das Material nur schwach aus, in  $b$ -Richtung zieht sich der Kristall sogar leicht zusammen. Die Kontraktion in  $b$ -Richtung ist noch deutlicher am negativen Ausdehnungskoeffizienten der  $b$ -Achse zu erkennen. Die Ausdehnungskoeffizienten sind in Abbildung 9.6 dargestellt. Mit Hilfe der kapazitiven Dilatometrie können kleinste Ausdehnungen von Kristallen, die den Abstand zweier Kondensatorplatten bestimmen, anhand der Kapazität bestimmt werden. Für die supraleitende Phase wird aus den Messungen mittels eines Modells [62] auf die thermische Ausdehnung und  $\alpha(T)$  für den normalleitenden Zustand geschlossen. Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt eine erstaunlich hohe Übereinstimmung für die  $b$ - und  $c$ -Achse. Insbesondere die leicht negative Expansion der  $b$ -Achse stimmt sehr gut mit der für den normalleitenden Zustand bestimmten Ausdehnung für  $T < T_c$  überein.

Abbildung 9.4: Spezifische Wärme  $C_V$  und  $C_P$  [ $\text{J/mol K}$ ] aus den Freien EnergienAbbildung 9.5: Thermische Ausdehnung in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Richtung

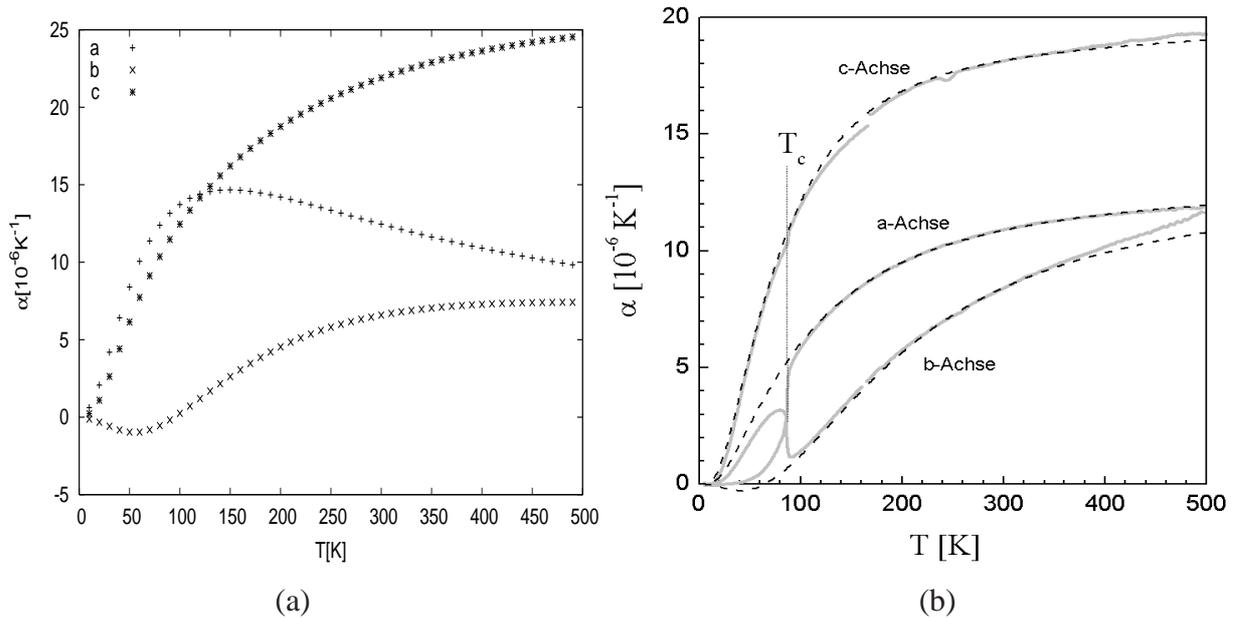


Abbildung 9.6:  $\alpha(T)$  (a) berechnet aus  $\varepsilon$  [%] (b) aus Messdaten (graue Linien) und Modell (gestrichelt) [62]

Der Ausdehnungskoeffizient der *b*-Achse erreicht für 500 K ziemlich genau den Wert der Messung von  $10^{-5} \text{K}^{-1}$ . Der Koeffizient der *c*-Achse ist für höhere Temperaturen mit  $25 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  leicht überhöht im Vergleich zum Messwert von  $20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Der qualitative Verlauf entspricht allerdings recht genau dem der Messung, was für die Ausdehnungskoeffizienten der *a*-Achse nur bedingt der Fall ist. Der für hohe Temperaturen erreichte Wert entspricht mit  $10^{-5} \text{K}^{-1}$  zwar ebenfalls den Messdaten, für tiefere Temperaturen liegt der berechnete Wert jedoch deutlich über dem experimentellen. Mit wachsender Temperatur sinkt der Koeffizient wieder ab und erreicht für  $T = 500 \text{ K}$  den Wert der Messung. Die Abweichungen sind, da sie bei tiefen Temperaturen auftreten, weniger auf Ungenauigkeiten der  $\mathcal{O}(2)$  Näherung zurückzuführen, als auf Abweichungen vom linearen Verlauf in den Interpolationen der dynamischen Matrizen und der Atompositionen. Die Atompositionen wurden zur Bestimmung der statischen Energie  $E_{stat}$  bereits an mehreren Punkten vollständig relaxiert. Der Vergleich dieser Atompositionen mit den interpolierten Atompositionen aus der Freie-Energie-Rechnung ergibt nur geringe Abweichungen. Die Übereinstimmung der dynamischen Matrizen lässt sich am besten anhand von Phononenrechnungen überprüfen. Tabelle 9.2 zeigt den Vergleich einiger Phononenfrequenzen aus interpolierten und selbstkonsistent berechneten dynamischen Matrizen am  $\Gamma$ -Punkt. Die Abweichungen der aus der

Verzerrung[%]: $\varepsilon_a = 1, \varepsilon_b = 1, \varepsilon_c = 0$		
Phonon	$\omega$ [meV] intpol.	$\omega$ [meV] DFPT
Ba ( $A_{1g}$ )	14.02	14.12
Cu(2) ( $A_{1g}$ )	17.42	17.59
Ba ( $B_{1u}$ )	15.35	15.21
Verzerrung[%]: $\varepsilon_a = 1, \varepsilon_b = 0, \varepsilon_c = 1$		
Phonon	$\omega$ [meV] intpol.	$\omega$ [meV] DFPT
Ba ( $A_{1g}$ )	12.81	13.65
Cu(2) ( $A_{1g}$ )	16.33	17.14
Ba ( $B_{1u}$ )	13.95	14.67
Verzerrung[%]: $\varepsilon_a = 0, \varepsilon_b = 1, \varepsilon_c = 1$		
Phonon	$\omega$ [meV] intpol.	$\omega$ [meV] DFPT
Ba ( $A_{1g}$ )	13.96	13.94
Cu(2) ( $A_{1g}$ )	17.46	17.42
Ba ( $B_{1u}$ )	14.74	14.71

Tabelle 9.2: Phononenfrequenzen aus Interpolation mit DFPT-Vergleichsrechnung am  $\Gamma$ -Punkt

Interpolation gewonnenen Phononenfrequenzen von den berechneten Frequenzen sind für alle Phononen geringer als 1%, mit Ausnahme von drei Phononen in der in  $a$ - und  $c$ -Richtung verzerrten Struktur, wo die Abweichungen zum Teil über 6% betragen. Berechnungen am  $X$ -Punkt der Brillouin-Zone haben für die Barium  $A_{1g}$ -Mode sogar eine Abweichung von über 10% zur Interpolation ergeben, während die Abweichungen der anderen Moden für diesen Punkt geringer werden. Die Abweichungen der thermischen Ausdehnung vom Experiment sind daher auf den in der linearen Interpolation gemachten Fehler zurückzuführen.

Negative thermische Ausdehnungen wurden auch an  $\text{RuSr}_2\text{Nd}_{0.9}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , einem weiteren Hochtemperatur-Supraleiter, gemessen [55]. Diese Struktur weist allerdings anstelle einer Kupfer-Sauerstoff-Kette eine Ruthenium-Sauerstoff-Ebene auf.

In Abbildung 9.6 ist bei der kritischen Temperatur des supraleitenden Phasenübergangs eine Unstetigkeit der Ausdehnungskoeffizienten für die  $a$ - und  $b$ -Achse zu erkennen. Diese Unstetigkeit tritt allerdings nur in der Messung auf, da die Freie Energie so wie sie in der Rechnung verwendet wurde, vom normalleitenden Zustand ausgeht.

Aus den Werten für die thermische Expansion lässt sich die Orthorhombizität des Kristalls in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. Die Orthorhombizität ist definiert durch,

$$O = \frac{b - a}{b + a}. \quad (9.2)$$

Verglichen mit Messungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [20] ist die Orthorhombizität in der Rechnung etwa 20% größer. Dies liegt zum einen daran, dass die Expansion der  $a$ -Achse in der Rechnung für tiefe Temperaturen relativ groß ist, zum anderen ist das Achsenverhältnis  $b/a$  bei  $T=0$  in dieser Messung kleiner als in der Rechnung, was ebenfalls zu einer geringeren Orthorhombizität führt. Sowohl für die Messung als auch für die ab-initio-Rechnung nimmt  $O$  mit steigender Temperatur ab. Dies zeigt eine Tendenz, die auch auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  zutrifft [40]. Die berechnete Orthorhombizität ist in Abbildung 9.7 dargestellt.

Berücksichtigt man die Komplexität des betrachteten Systems, so ist die ab-initio berechnete Thermodynamik in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  im normalleitendem Zustand sehr gut durch DFT in lokaler Dichtenäherung beschrieben werden kann.

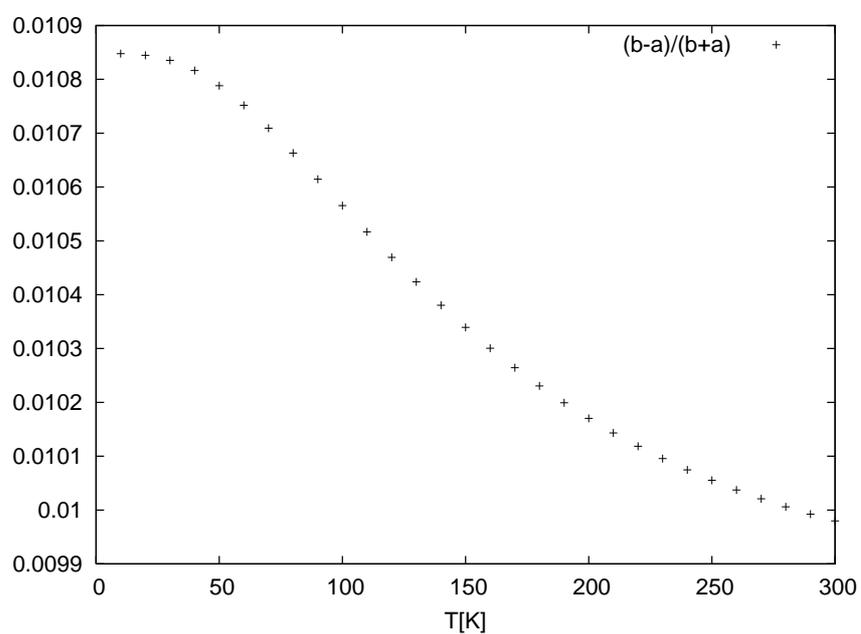


Abbildung 9.7: Orthorhombizität von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (berechnet aus den ab-initio Ausdehnungen)

# Kapitel 10

## Kritische Temperatur

Die in Kapitel 5.1 beschriebene Eliashberg-Theorie leitet die gemittelte Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  aus dem normalleitenden Zustand des Materials ab. Die Übereinstimmungen der elektronischen und phononischen Eigenschaften mit experimentellen Daten und anderen Rechnungen, die in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden, zeigen, dass die berechneten Daten mit guter Genauigkeit den normalleitenden Zustand beschreiben. Der in der Eliashberg-Theorie behandelte Mechanismus der Supraleitung basiert auf dem Austausch eines Phonons zwischen zwei Elektronen an der Fermikante. Berechnet wird der Austausch über das Matrixelement  $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  (Gleichung 5.3). Wird die Kopplung zwischen den Elektronen durch Phononenaustausch vermittelt, so ist für die Berechnung der Kopplungsstärke eine genaue Kenntnis der Phononenzustände nötig. Genauer gesagt, liefert die Eliashberg-Funktion wie in Kapitel 5.1 beschrieben ein Maß für die Stärke der Kopplung, und damit auch für die Sprungtemperatur. Die Eliashberg-Funktionen der Y123-Sauerstoffdotierungen  $x = 7$  und 6.5 sowie von Y124 sind, zusammen mit den jeweiligen Phononen Zustandsdichten, in den Abbildungen 10.1, 10.2 und 10.3 dargestellt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren in den Graphiken jeweils  $\alpha^2F(\omega)$  und die gestrichelten Linien die Phononen-Zustandsdichte.  $\alpha^2F(\omega)$  weist für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  an den Phononenfrequenzen 30 meV und oberhalb von 70 meV hohe Maxima auf. Bei diesen Frequenzen, die schon beim Vergleich der Zustandsdichten aufgefallen waren, handelt es sich um die Moden der zusätzlichen Kette und des Apex-Sauerstoffatoms. Dennoch liefern diese zusätzlichen Maxima keine wesentlichen Beiträge zur Elektron-Phonon-Kopplung, da die nach Gleichung 5.4 gemittelte Kopplungskonstante für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  einen höheren Wert annimmt als für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Dies ist hauptsächlich darauf zurück zu führen, dass niedrigere Frequenzen, die stärker zur Kopplungskonstanten beitragen,

	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> [11]	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.5</sub>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
$\lambda$	0.27	0.20	0.21
$\omega_{ln}$	27.7 meV	25.7 meV	27.6 meV
$N(\epsilon_F)$	3.46	3.35	3.60
$T_c$ (Theo.)	2.01 K	0.5 K	0.67 K
$T_c$ (Exp.)	93 K	52 K	80 K

Tabelle 10.1: Kritische Temperatur aus der Eliashberg-Theorie

für YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> kleinere Werte für  $\alpha^2 F(\omega)$  annehmen.

Die unterschiedlichen Dotierungen des Y123 zeigen deutliche Unterschiede für  $\alpha^2 F(\omega)$ . So sind im höher frequenten Bereich (oberhalb von 30 meV) einige Maxima für YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> deutlich stärker ausgeprägt als für die Dotierung  $x = 7$ . Für niedrigere Frequenzen ist  $\alpha^2 F(\omega)$  der Dotierung  $x = 6.5$  kleiner.

Um die kritische Temperatur mit der Allen-Dynes-Formel (Gleichung 5.5) bestimmen zu können, werden noch die Parameter  $\omega_{ln}$  als effektive gemittelte Frequenz und  $\mu^*$ , die effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkungskonstante, benötigt. Die Konstante  $\mu^*$  wird hier auf Null gesetzt, um die obere Grenze von  $T_c$  zu erhalten. Die  $\omega_{ln}$ -Werte ergeben sich aus der Eliashberg-Funktion nach Gleichung 5.6. Die berechneten Parameter und die kritischen Temperaturen nach der Allen-Dynes-Formel sind in Tabelle 10.1 zusammen gestellt. Die in der Eliashberg-Theorie berechneten kritischen Temperaturen weichen stark von den experimentellen Werten ab. Zu diesem Ergebnis kamen bereits frühere Arbeiten, die sich mit der Sprungtemperatur in Hochtemperatur-Supraleitern beschäftigt haben [45]. Ein realistischerer Wert für  $\mu^*$  würde die Supraleitung fast komplett unterdrücken [11]. Magnetische Effekte, die häufig auch für die hohen übergangstemperaturen verantwortlich gemacht werden, wurden hier komplett vernachlässigt.

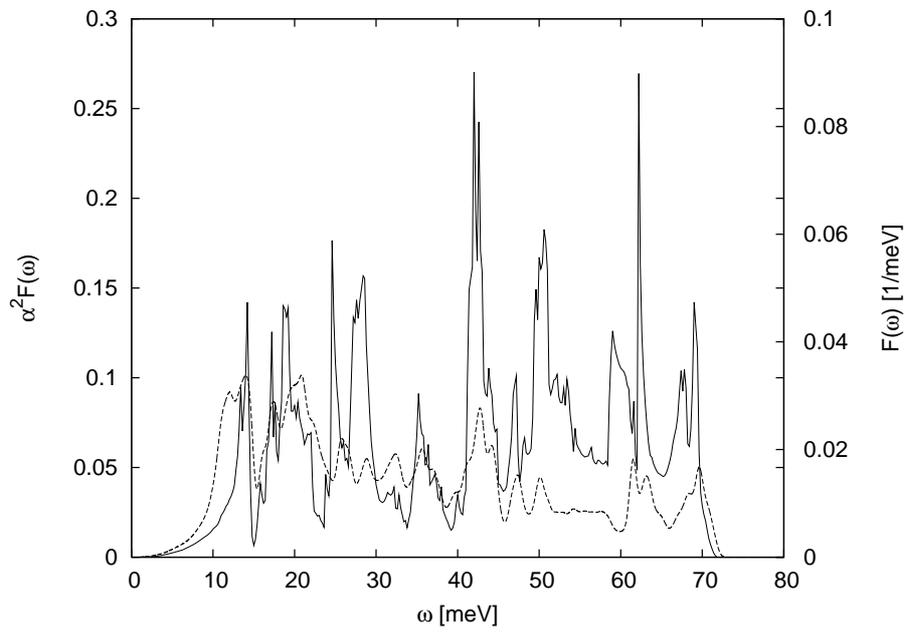


Abbildung 10.1:  $\alpha^2 F(\omega)$  (—) und  $F(\omega)$  (----) von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

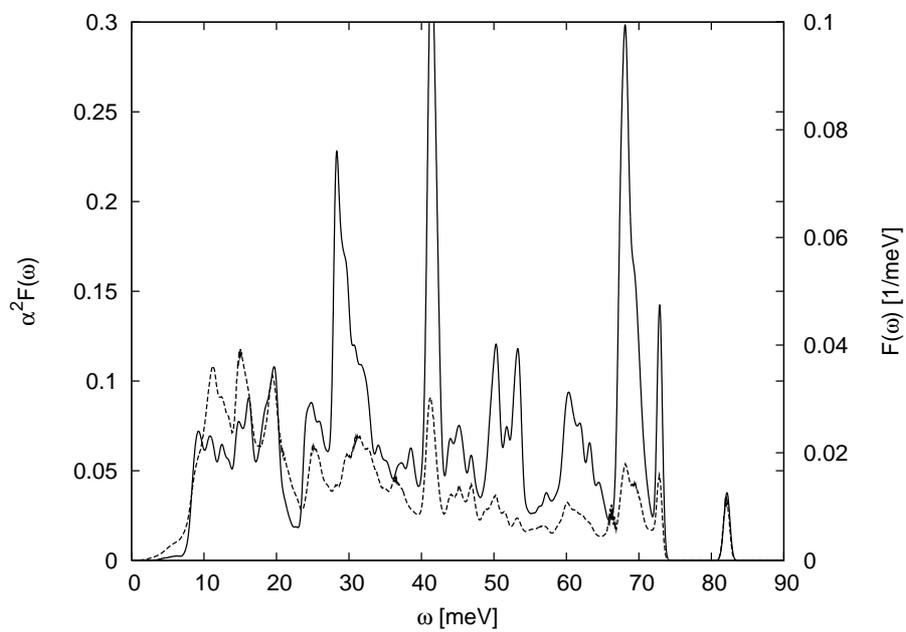


Abbildung 10.2:  $\alpha^2 F(\omega)$  (—) und  $F(\omega)$  (----) von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

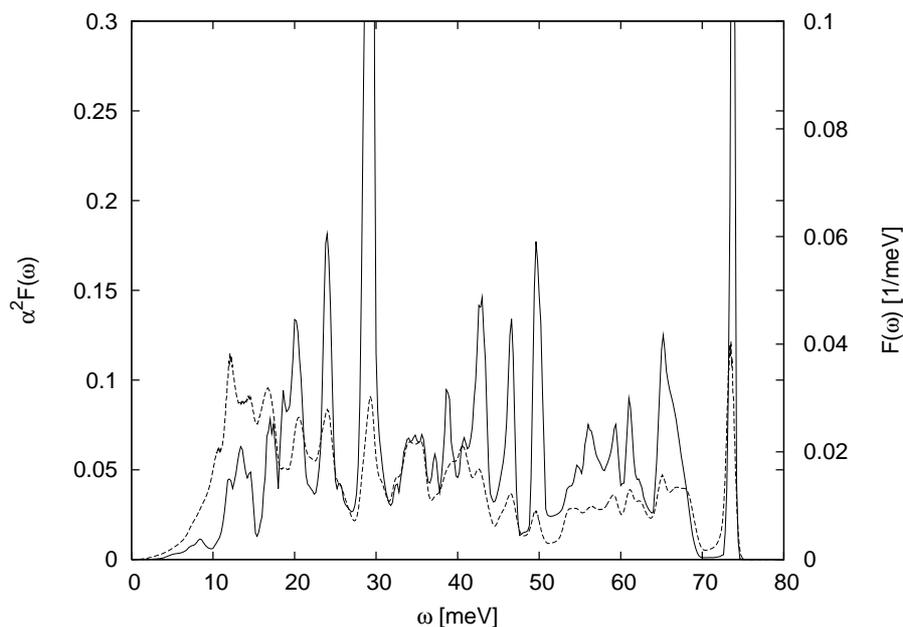


Abbildung 10.3:  $\alpha^2 F(\omega)$  (—) und  $F(\omega)$  (- - -) von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Die Beiträge der Phononen zur Supraleitung sind derart gering, dass man die konventionelle auf s-Wellen basierende Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Ursache der Supraleitung ausschließen kann. Bei den Kupraten geht man aufgrund der Symmetrie in der Regel von d-Wellen Supraleitung aus, die für einfachere Kuprate wie zum Beispiel  $\text{CaCuO}_2$  ebenfalls untersucht wurde. Die dabei berechneten Kopplungskonstanten sind allerdings von sehr ähnlicher Größenordnung wie für die s-Wellen [72]. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [30].

In der Vergangenheit gab es Versuche, bei der Beschreibung der Elektron-Gitter- Wechselwirkung in den Kupraten über die Eliashberg-Theorie hinaus zugehen. Dies geschah einerseits durch Berücksichtigung höherer Ordnungen in der Störungstheorie, andererseits aber auch durch nicht störungstheoretische Ansätze [38, 7, 26]. Keiner dieser Ansätze hat jedoch zu einer befriedigenden Beschreibung des Kopplungsmechanismus in den Kupraten geführt.

Auch wenn die Elektron-Phonon-Kopplung sicherlich nicht vernachlässigt werden kann, so ist heute doch die vorherrschende Meinung, dass die Supraleitung in den Kupraten nicht durch den Austausch von Phononen, sondern durch andere bosonische Wechselwirkungen [46, 6] (z.B. Spinfuktuationen) verursacht wird.

# Kapitel 11

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Eigenschaften der Hochtemperatur-Supraleiter YBCO untersucht. Dabei wurden Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie und der Dichtefunktional-Störungstheorie durchgeführt, und sowohl mit anderen Berechnungsmethoden als auch mit experimentellen Daten verglichen. Untersucht wurden hierbei insgesamt drei Strukturen, von denen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sich lediglich durch eine unterschiedliche Sauerstoffdotierung unterscheiden, während  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  eine komplett andere Struktur darstellt.

Die Dichtefunktional Theorie ermöglicht über die Relaxation der Atompositionen, in Verbindung mit der Energieminimierung gegenüber den äußeren Strukturparametern, eine gute Bestimmung der Kristallstruktur der untersuchten HTSL. Hierbei werden Pseudopotentiale, eine gemischte Basis aus ebenen Wellen und lokalisierten Funktionen und, als Näherung für die Austausch Korrelationsenergie, die lokale Dichtenäherung verwendet. Die optimierten Strukturen wurden als Ausgangspunkt für die Störungsrechnungen, durch welche die Phononen bestimmt werden, genommen. Zudem konnte durch die Rechnungen für alle Sauerstoffdotierungen bestätigt werden, dass die elektrische Leitung in Kristallen mit Perowskitstruktur über die Kupfer-Sauerstoff-Ebenen beziehungsweise -Ketten erfolgt. Für die Zuordnung zu den Ebenen beziehungsweise Ketten, wurden die Zustandsdichten, die sich aus den Bandstrukturen berechnen lassen, auf die einzelnen Kristallatome projiziert. Mit Hilfe von detaillierten Bandstrukturechnungen bei  $\mathbf{k}_c = 0$  konnten zweidimensionale Fermiflächen bestimmt werden, die ebenfalls zu diesem Bild passen und in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten sind.

Die Phononen lassen sich mit der Dichtefunktional-Störungstheorie berechnen, und mit einer

geringen Anzahl an Stützstellen über die gesamte Brillouin-Zone interpolieren. Die gesamte Phononendispersion wurde für die Dotierungen  $x = 7$ ,  $x = 6.5$  und  $x = 8$  berechnet. Der Vergleich mit den Experimenten lieferte für Raman-Messungen am  $\Gamma$ -Punkt bei allen Dotierungen gute Übereinstimmungen. Ein komplettes Neutronenstreu-Spektrum existiert leider nur für  $x = 7$ , das ebenfalls gut von den Rechnungen reproduziert wird. Aus den Phononendispersionen lassen sich äquivalent zur elektronischen Zustandsdichte auch die phononischen Zustandsdichten berechnen, die für thermodynamische Berechnungen mit erstaunlicher Genauigkeit verwendet wurden. Der besondere Vorteil des störungstheoretischen Ansatzes im Vergleich zu einigen effektiven Modellen liegt darin, dass man nicht nur die Frequenzen der Schwingungszustände erhält, sondern zusätzlich auch den Eigenvektor über den sich die Phononen den Schwingungen bestimmter Atomen zuordnen lassen. In dieser Arbeit wurde diese Zuordnung durchgeführt, was für den Hochtemperatur-Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  zu dem Ergebnis führte, dass anstelle einer leichten Verschiebung der Moden, sich die Apex- und Ketten-Sauerstoff-Moden beim Übergang von  $x = 7$  zu  $x = 8$  vertauschen. Die Bond-stretching-Moden zeigen für die verwendeten Methoden auf ganz natürliche Weise die experimentell beobachtete Abwärts-Dispersion. Allerdings sinkt diese Mode des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  in  $a$ -Richtung stärker ab, als das Experiment vorher sagt. Ein zweiter Aspekt der nicht mit *ab-initio*-Methoden reproduziert werden konnte ist die Anomalie bei  $q \simeq 0.25$  im  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Eine Kohn-Anomalie ist jedoch aufgrund der genauen Rechnung ausgeschlossen. Vermutlich ist die Anomalie daher auf starke Korrelationen zurück zu führen, die von den Rechnungen nicht erfasst wurden.

Eine *ab-initio* Rechnung der thermodynamischen Eigenschaften eines Kristalls ist nur über Interpolations- und Fit-Verfahren möglich, da der gesamte Phasenraum des Systems bestimmt werden muss. Aus den Verzerrungen des statischen Kristallgitters lassen sich direkt die elastischen Konstanten ableiten, die qualitativ mit Messungen und Modellen übereinstimmen. Aus den für infinitesimale Auslenkungen bestimmten Phononen wurden die Grüneisen-Parameter ermittelt, die in guter Übereinstimmung mit anderen Modellen sind. Mit einem quadratischem Fit der Verzerrungen an die statische Energie und einer linearen Interpolation der dynamischen Matrizen, konnte die Freie Energie im gesamten Phasenraum und über ein Minimierungsverfahren die thermische Ausdehnung des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Kristalls erstmals theoretisch über *ab-initio*-Methoden bestimmt werden. Die daraus berechneten Ausdehnungskoeffizienten stimmen größtenteils gut mit experimentellen Daten überein. Abweichungen in der Ausdehnung in  $a$ -Richtung könnten darauf hindeuten, dass die lineare Interpolation nicht genau genug ist. Der gesamte Phasenraum hängt stark von der Genauigkeit ab mit der die statische Gitterenergie bestimmt wird. Zuletzt

wurde noch die Orthorhombizität dieses Hochtemperatur Supraleiters untersucht, die insbesondere für tiefere Temperaturen aufgrund der überschätzten Ausdehnung der  $a$ -Achse etwas größer ist als experimentell bestimmte Orthorhombizitäten. Tendenziell stimmt der Verlauf mit dem Experiment überein.

Die supraleitenden Eigenschaften wurden für die Sauerstoff Dotierungen  $x = 7$  und  $x = 8$  verglichen. In einer rein auf der Eliashberg-Theorie für klassische Supraleiter basierenden Berechnung der Sprungtemperatur, erhält man für beide Dotierungen sehr kleine Werte.



# Anhang A

## Lokale Basis-Funktionen

Die Abbildungen A.1-A.4 zeigen die radialen lokalen Basisfunktionen der vier Atomsorten. Für die Beschreibung der Valenzzustände des Yttrium und des Bariums werden jeweils drei Funktionen mit den Drehimpulsen s,p und d verwendet, während für den Sauerstoff nur s- und p-Wellenfunktionen und für Kupfer nur d-Wellenfunktionen verwendet werden. Alle Funktionen sind zu Eins normiert.

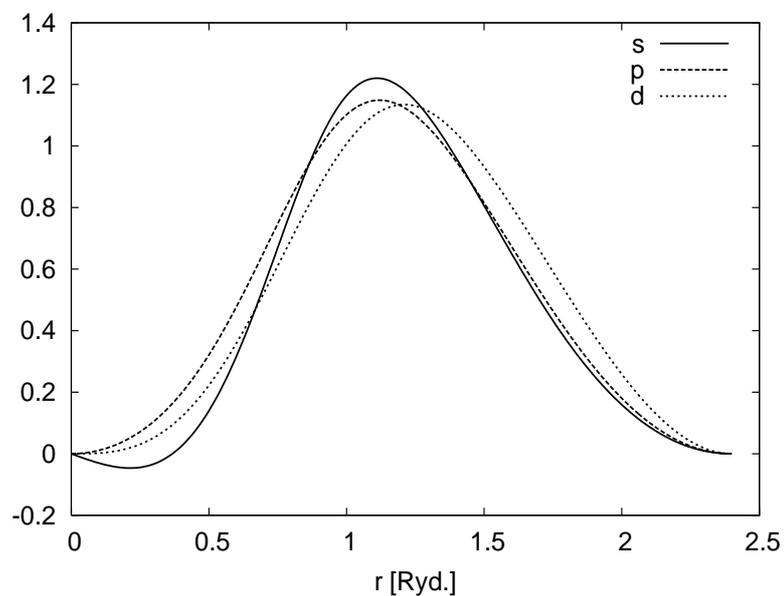


Abbildung A.1: Lokale Basisfunktionen des Yttrium Atoms

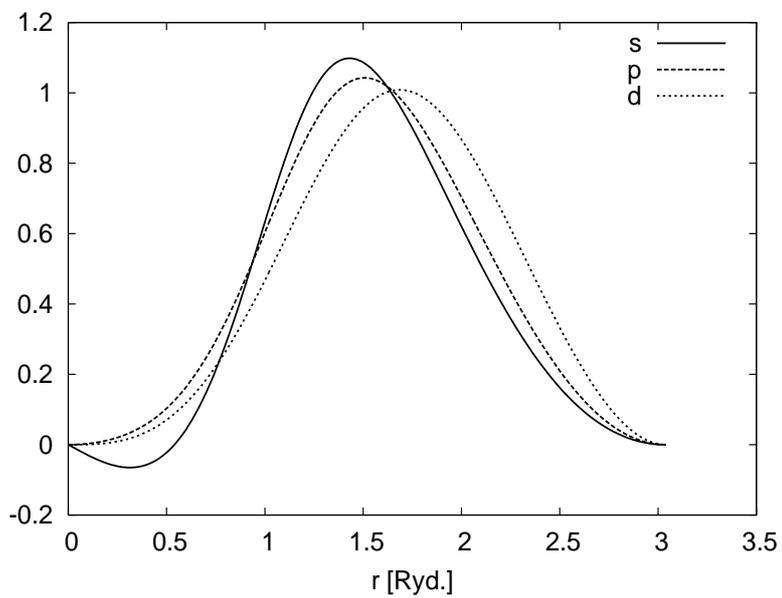


Abbildung A.2: Lokale Basisfunktionen des Barium Atoms

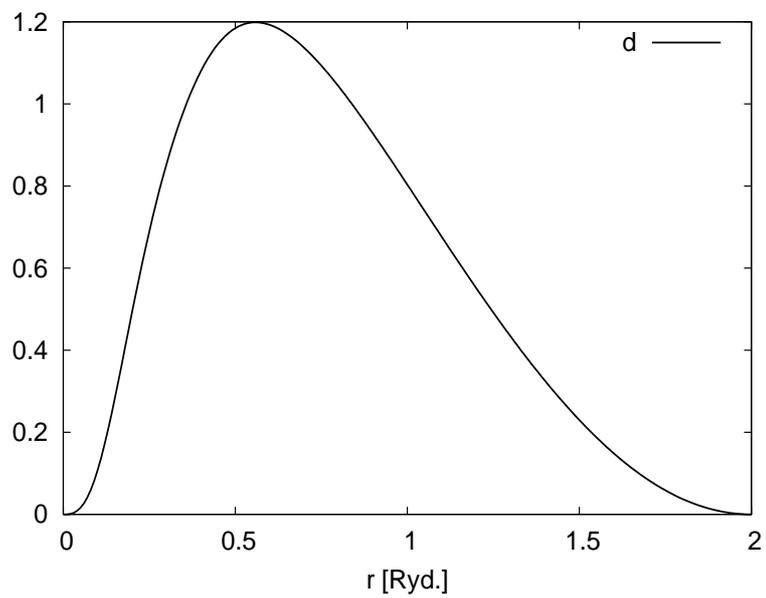


Abbildung A.3: Lokale Basisfunktion des Kupfer Atoms

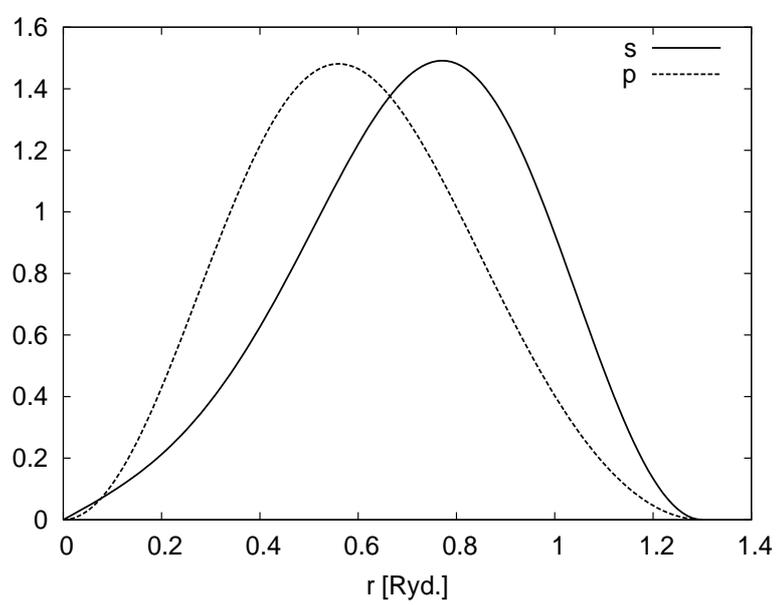


Abbildung A.4: Lokale Basisfunktionen des Sauerstoff Atoms



# Anhang B

## Atomare Zustandsdichten

Die Abbildungen zeigen die elektronischen Zustandsdichten der einzelnen Atome in den drei betrachteten Sauerstoff Dotierungen. Hierbei werden alle symmetrischen Atome nur einmal dargestellt, woraus 15 Zustandsdichten für  $x = 6.5$  und je 8 Zustandsdichten für  $x = 8$  und  $x = 7$  resultieren.

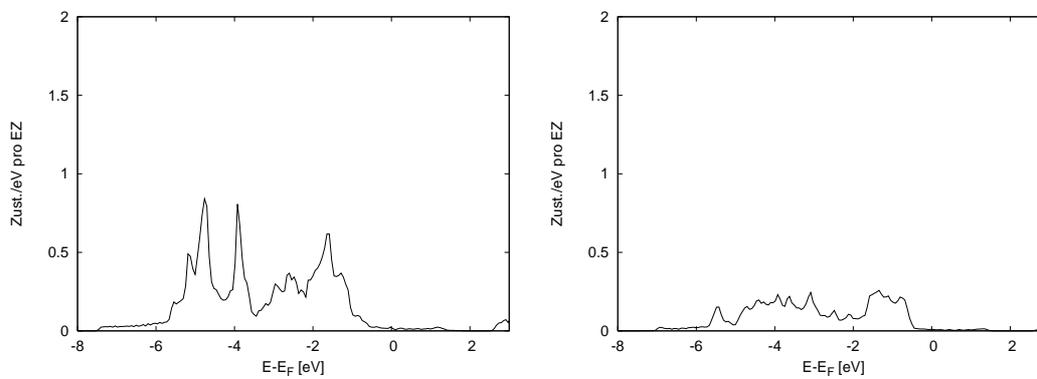
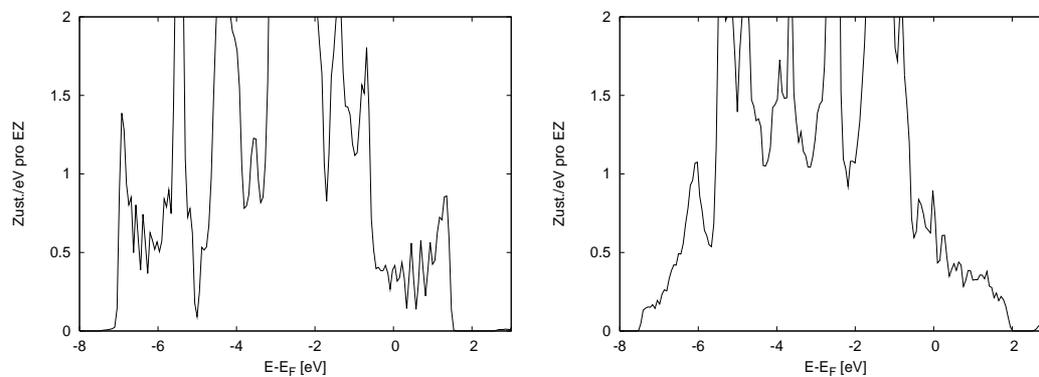
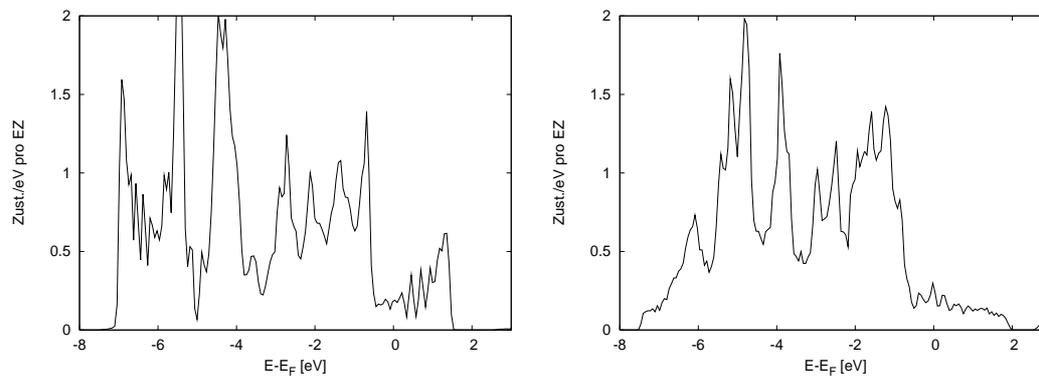
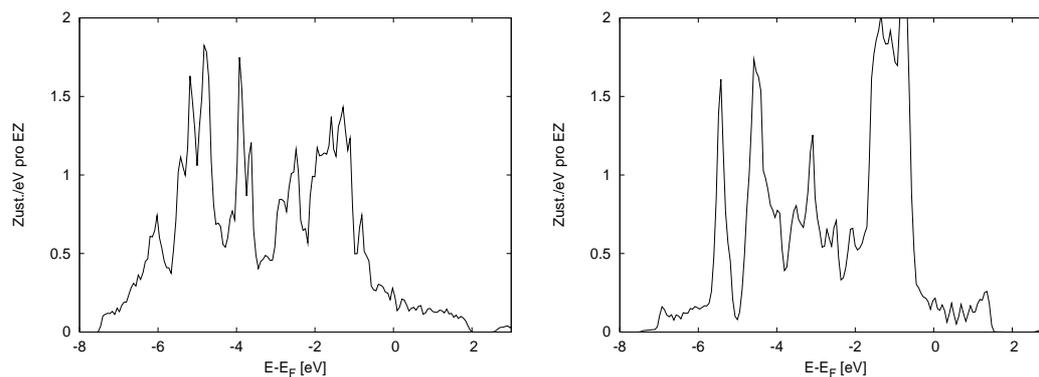


Abbildung B.1: Zustandsdichten von Y und Ba in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Abbildung B.2: Zustandsdichten von Cu(1) und Cu(2) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Abbildung B.3: Zustandsdichten von O(1) und O(2) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Abbildung B.4: Zustandsdichten von O(3) und O(4) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

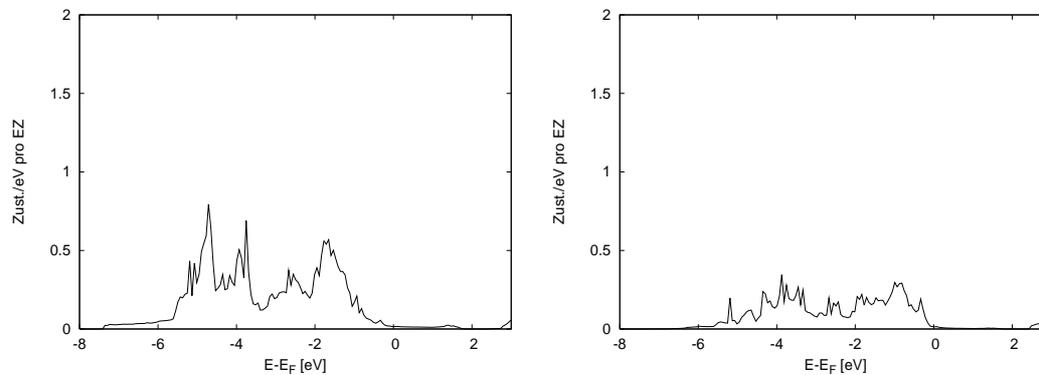


Abbildung B.5: Zustandsdichten von Y und Ba in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

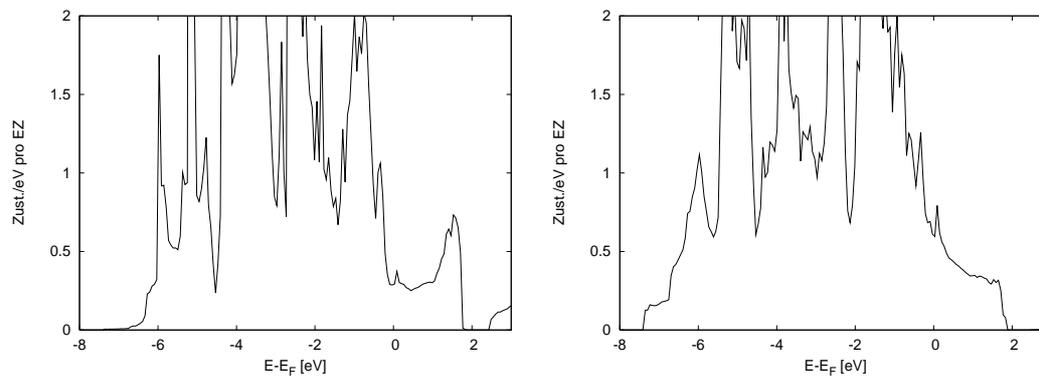


Abbildung B.6: Zustandsdichten von Cu(1) und Cu(2) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

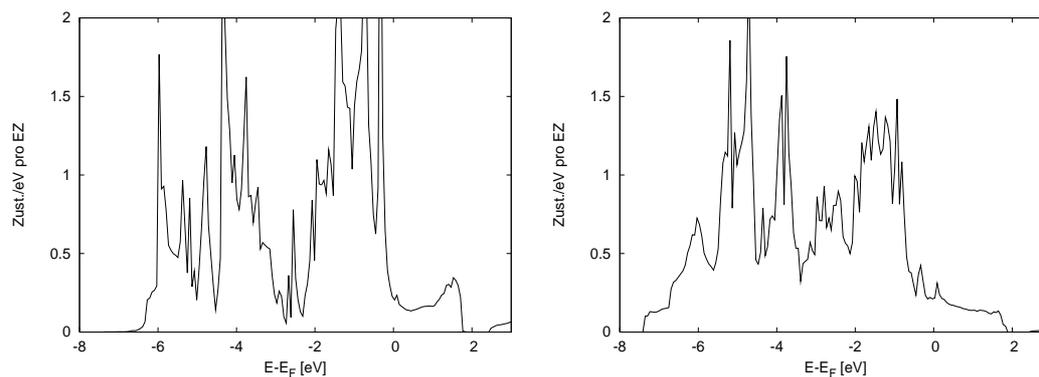
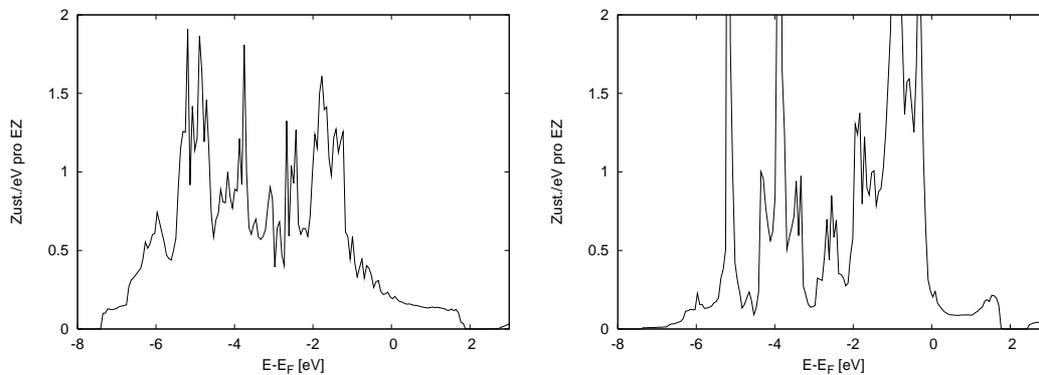
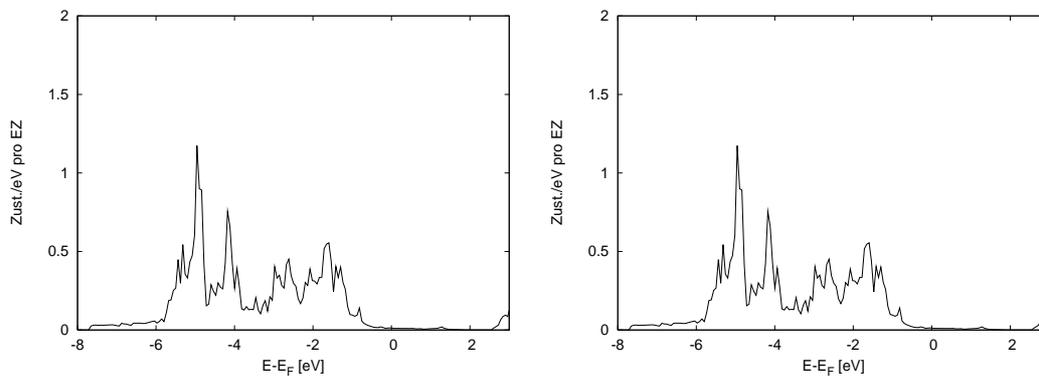
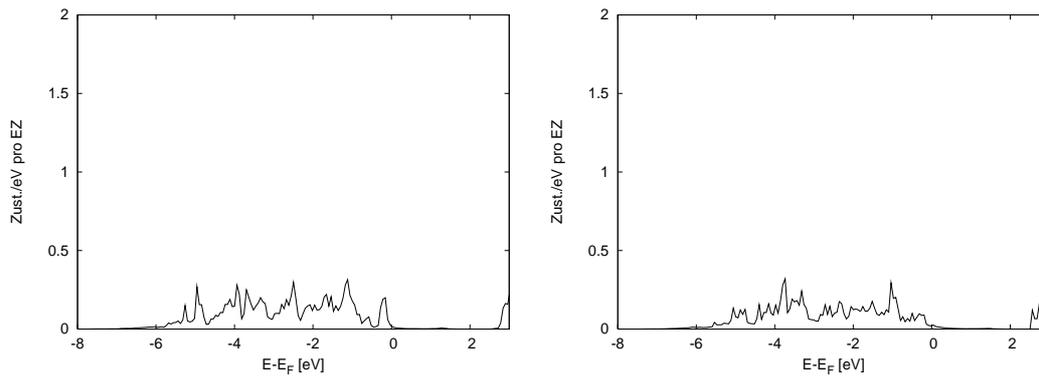


Abbildung B.7: Zustandsdichten von O(1) und O(2) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Abbildung B.8: Zustandsdichten von O(3) und O(4) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Abbildung B.9: Zustandsdichten von Y(1) und Y(1') in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Abbildung B.10: Zustandsdichten von Ba(1) und Ba(1') in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

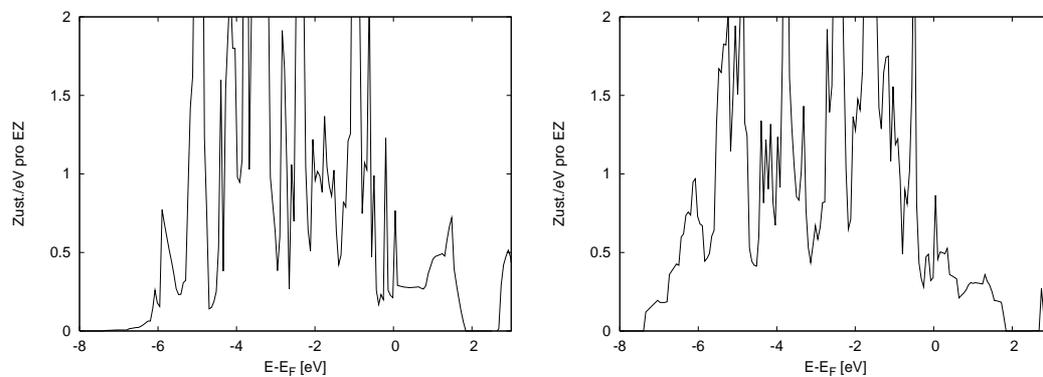


Abbildung B.11: Zustandsdichten von Cu(1) und Cu(2) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

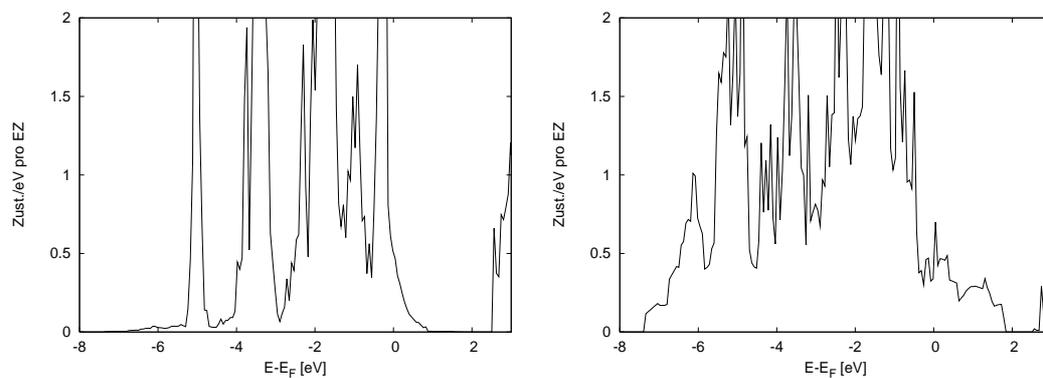


Abbildung B.12: Zustandsdichten von Cu(1') und Cu(2') in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

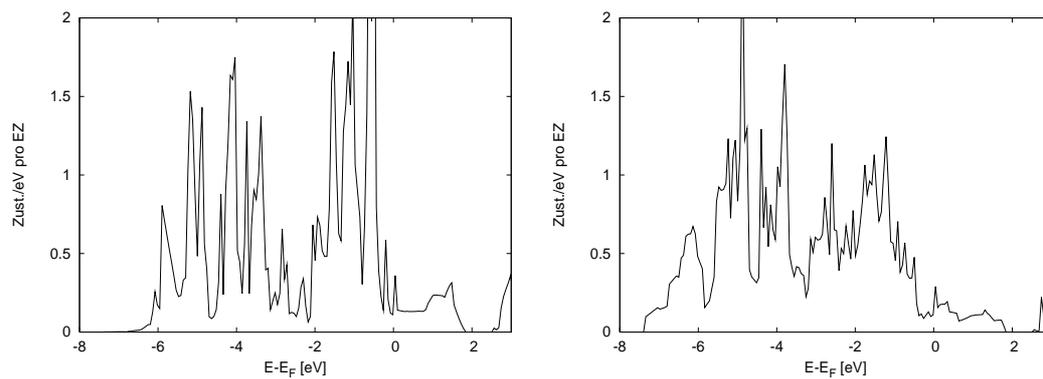
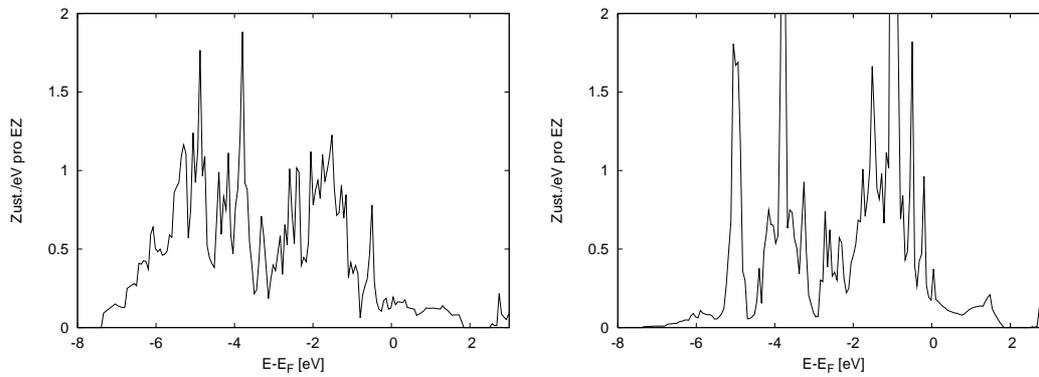
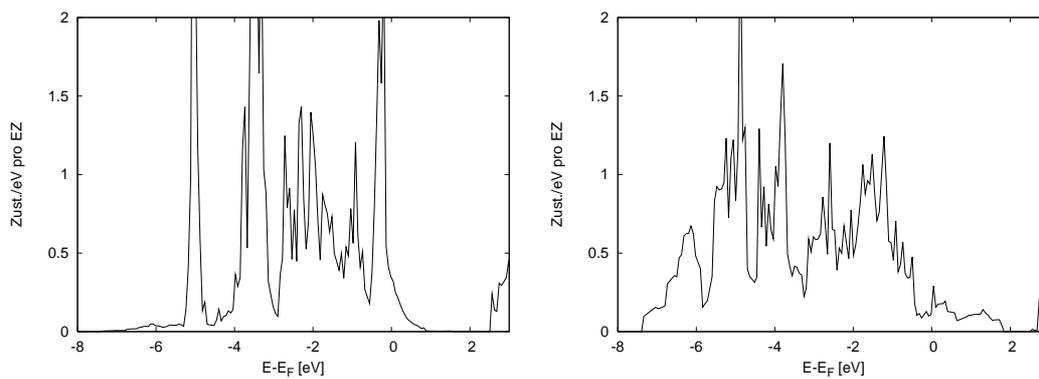
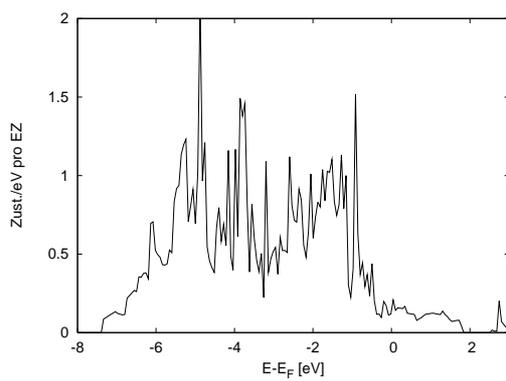


Abbildung B.13: Zustandsdichten von O(1) und O(2) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Abbildung B.14: Zustandsdichten von O(3) und O(4) in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Abbildung B.15: Zustandsdichten von O(4') und O(2') in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Abbildung B.16: Zustandsdichten von O(3') in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

# Anhang C

## Eigenvektoren

Die Tabellen C,C und C zeigen die Eigenvektoren der  $A_g$ -Moden für die drei untersuchten YBCO Strukturen. Die Komponenten der Eigenvektoren sind in jede Richtung auf 100 normiert. Für die hier gezeigten Ramanaktiven Phononen gilt, dass die in  $c$ -Richtung gespiegelten Atome den gleichen Vektor mit umgekehrtem Vorzeichen besitzen. Die Atome in der kettenfreien Hälfte der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  Einheitszelle die mit ' gekennzeichnet sind, unterscheiden sich für die nicht explizit aufgeführten Atome durch das Vorzeichen der  $x$ -Komponente. Betroffen sind die Atome  $\text{Y}'$ ,  $\text{Ba}'$  und  $\text{O}(2')$  die zwischen den  $\text{Cu}(1)$  Atomen entlang der  $a$ -Achse liegen.

$\omega$	meV	14.8330	18.9137	41.9701	50.3105	58.6804
	$\text{cm}^{-1}$	119.6307	152.5427	338.4970	405.7640	473.2691
	THz	3.5866	4.5733	10.1482	12.1649	14.1887
Y	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	63.53	-30.89	0.11	-2.80	-1.11
Cu(2)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	30.45	63.30	-1.53	-7.91	0.69
Cu(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O(4)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	2.67	0.98	2.04	23.53	66.59
O(2)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	3.98	3.87	-42.94	53.04	-17.65
O(3)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	3.66	4.71	56.12	39.53	-15.90
O(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabelle C.1: Eigenvektoren der  $A_g$ -Moden in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

$\omega$	meV	13.1009	17.9885	29.4613	43.1462	50.4142	59.6709	73.6668
	$\text{cm}^{-1}$	105.6612	145.0811	237.6111	347.9831	406.6006	481.2580	594.1372
	THz	3.1678	4.3496	7.1236	10.4326	12.1900	14.4283	17.8124
Y	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	63.87	-29.83	-4.80	-0.40	-2.70	-0.37	-0.37
Cu(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	6.96	6.01	60.40	-0.55	-4.77	3.48	-35.09
Cu(2)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	28.54	63.43	-10.36	-0.61	-7.26	1.39	-0.17
O(4)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	4.81	3.43	29.66	-0.20	11.47	31.90	54.19
O(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-1.72	-2.23	-18.43	-0.66	12.46	60.89	-28.10
O(3)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	4.20	4.19	1.08	52.81	45.26	-10.22	-4.60
O(2)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	3.72	4.09	0.81	-47.00	50.81	-12.52	-4.50

Tabelle C.2: Eigenvektoren der  $A_g$ -Moden in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

$\omega$	$\text{cm}^{-1}$	94.3432	111.8025	134.0661	162.2068	204.3572	336.9689
Y	x	-17.63	5.73	2.86	7.84	67.31	7.01
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	x	21.95	-9.45	-13.58	41.68	2.11	1.51
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	6.18	40.35	-28.52	-3.42	-0.24	0.86
Cu(2)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-23.06	35.41	41.62	34.37	-15.38	5.52
Cu(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu(2')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	55.33	15.12	35.25	-14.72	14.05	-4.79
Cu(1')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O(4)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	1.14	1.16	-2.09	0.03	-0.10	-11.56
O(3)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-3.59	5.34	2.07	4.94	1.99	-39.77
O(2)	x	-0.44	0.09	-0.14	0.75	1.31	-2.06
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	1.19	2.98	1.84	0.58	0.30	-9.83
O(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O(4')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-0.94	0.39	-1.53	0.41	0.27	3.58
O(3')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	6.15	1.46	2.00	-4.14	-4.37	54.42

$\omega$	$\text{cm}^{-1}$	341.9947	400.4995	433.1435	495.8732	587.7412
Y	x	-0.36	1.43	0.45	-1.85	-1.16
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	x	-0.17	-0.01	-0.53	-0.31	-0.36
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-0.26	-2.73	0.19	0.27	-0.56
Cu(2)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-1.66	-3.14	4.59	-0.63	0.45
Cu(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu(2')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	1.49	-4.45	2.04	-0.07	2.20
Cu(1')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O(4)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	2.00	40.07	55.27	-13.95	0.49
O(3)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	44.59	24.48	-27.49	0.53	-1.09
O(2)	x	0.70	4.12	8.77	48.58	6.21
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-35.91	26.55	-19.54	1.77	-3.19
O(1)	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O(4')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	-1.12	4.82	-5.44	-8.19	69.73
O(3')	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	20.53	35.81	-14.71	2.59	-5.62

Tabelle C.3: Eigenvektoren der  $A_g$ -Moden in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$



# Literaturverzeichnis

- [1] P.B. Allen, R.C. Dynes, Phys. Rev. **12** (1975) 905.
- [2] C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. **B 44** (1991) 5141-5147.
- [3] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid States Physics, Thomson Learning (1976).
- [4] S. Baroni, S. de Gironcoli, Rev. of Mod. Phys. **73** (2001) 515.
- [5] U. von Barth, C.D. Gelatt, Phys. Rev. **B 21** (1980) 2223.
- [6] G. Baskaran, P. Anderson, Phys. Rev. **B 37** (1988) 580.
- [7] I. Batistic, Z. Tesanovic, Phys. Rev. **B 40** (1989) 6896.
- [8] R. Bauer, A. Schmid, Phys. Rev. **B 57** (1998) 11 276.
- [9] J. Bednorz, K. Müller, Z.Phys. Condensed Matter **64** (1986) 189.
- [10] J.L. Birman, Phys. Rev. **B 31** (1963) 1489.
- [11] K.-P. Bohnen, R. Heid, Europhysics Letters **64** (2003) 104.
- [12] G. Burns *et al.* Physica **C 181** (1991) 37.
- [13] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [14] S.L. Chaplot, W. Reichardt *et al.* Phys. Rev. **B 52** (1995) 7230.
- [15] M.L. Cohen, V. Heine, Solid State Physics Vol. **24** (1970) 37.
- [16] L.N. Cooper, Phys. Rev. **104**, (1956) 1189.

- [17] A. Damascelli, Z. Hussain, Rev. of Mod. Phys. **75** (2003) 473.
- [18] C. Elsässer, Untersuchung der Kohäsions-, Diffusions- und Schwingungseigenschaften von Übergangsmetallen mit ab-initio Pseudopotentialmethoden, (Doktorarbeit Uni Stuttgart) (1990).
- [19] S. Estreicher, F. Ruymgaart, Phys. Rev. **B 70** (2004) 125209.
- [20] M. Francois, A.W. Hewat *et al.* Solid State Comm. **66** (1988) 1117.
- [21] B. Fridl, C. Thomsen, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 915.
- [22] X. Gonze, Phys. Rev. **A 52** (1995) 1096.
- [23] C. Gough, M. Coleclough, Nature **326** (1987) 855.
- [24] J. Grybos, D. Hohlwein, Physica **C 220** (1994) 138.
- [25] D.R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494.
- [26] J. Hardy, J. Flocken, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2191.
- [27] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24** (1928) 89.
- [28] R. Heid, Anharmonische Gitterwechselwirkung und struktureller Phasenübergang des HTS  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (1991) Doktorarbeit Uni Karlsruhe, KfK 4881
- [29] R. Heid, K.-P. Bohnen, B. Renker, Adv. in Solid State Physics **42** (2002) 293.
- [30] R. Heid private Mitteilung.
- [31] E.T. Heyen, J. Karpinski, Phys. Rev. **B 41** (1990) 11058
- [32] E.T. Heyen, J. Karpinski, Phys. Rev. **B 43** (1991) 12958
- [33] L. Hedin, B.I. Lundqvist, J.Phys.C:Solid St. Phys. **4** (1971) 2064.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review **136** (1964) 864.
- [35] G. Horton, A. Maradudin, Dynamical Properties of Solids, North-Holland Publishing Company Amsterdam (1974).

- [36] K. Huang, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons (1987).
- [37] M. Iavarone, G. Karapetrov, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 187002
- [38] O. Jepsen, O.K. Andersen, cond-mat/9710266v1 (1997)
- [39] M. Käll, P. Litvinchuk, Phys. Rev. **B 53** (1996) 3566
- [40] E. Kaldis, P. Fischer, Physica **C 159**,(1989) 668-680.
- [41] E. Kaldis, Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths **Vol 31**, (Elsevier) (2001).
- [42] H. Young Kee, Y. Back Kim, Phys. Rev. **B 70** (2004) 052505.
- [43] N. Kini, A. Umarji, Solid State Science **5** (2003) 1451.
- [44] W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **2** (1959) 393.
- [45] H. Krakauer, W. Pickett, Journal of Superconductivity 1 (1988) 111.
- [46] V. Kresin, Phys. Rev. **B 35** (1987) 8716.
- [47] M. Lei, U. Welp, Phys. Rev. **B 47** (1993) 6154.
- [48] M. Levy, Phys. Rev. **A 26** (1982) 1200.
- [49] R. Liu, C. Thomsen, Phys. Rev. **B 37** (1988) 7971.
- [50] Y. Liu, J. Lee, Phys. Rev. **42** (1990) 10 090.
- [51] Y. Ma, J. Tse, Physicyl Review **B 72** (2005) 014306.
- [52] G.D. Mahan, Phys. Rev. **A 22**,(1980) 1780.
- [53] G.D. Mahan, Many Particle Physics, Kluwer Academics/Plenum Publishers (2000).
- [54] P. Marsh, R.M. Fleming, Nature Vol. **334** (1988) 141.
- [55] A. McLaughlin, F. Sher, Nature Vol. **436** (2005) 829.
- [56] W.L. McMillan, Physical Review **167** (1968) 331.

- [57] B. Meyer, Entwicklung eines neuen ab-initio mixed-basis Pseudopotentialprogramms und Untersuchung atomarer Fehlstellen in Molybden und intermetallischen Verbindungen, (Doktorarbeit Uni Stuttgart) (1998).
- [58] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. **B 13**, (1976) 5188.
- [59] J. Moreno, M. Soler, Phys. Rev. **B 45** (1992) 13 891 13891.
- [60] A. Messiah, Quantum Mechanics (Amsterdam) (1962) p. 686.
- [61] P. Nagel, A. Rykov, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 2376.
- [62] P. Nagel, Thermodynamik und Kinetik der Sauerstoffordnung in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , Dissertation Universität Karlsruhe (2001), Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6661
- [63] S. Narasimhan, S.de Gironcoli, Phys. Rev. **B 65** (2002) 064302.
- [64] M. Necovee, W.M. Foulkes, Phys. Rev. **B 68** (2003) 235108.
- [65] W.E. Pickett, Rev. of Mod. Phys. Vol **61** (1989) 433.
- [66] L. Pintschovius, W. Reichardt, *Neutron Scattering in Layered Cooper-Oxide Superconductors*, Kluwer Academic Publisher (1998) 165.
- [67] L. Pintschovius, W. Reichardt *et al.* Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 037001.
- [68] W.H. Press, S. Teukolsky, Numerical Recipes in Fortran, Cambridge Universal Press (1992).
- [69] B. Renker *et al.*, Z.Phys **B 73** (1988) 309.
- [70] D. Reznik, L. Pintschovius, Journ. of Low Temp. Phys. **131** (2003) 417.
- [71] D. Reznik, L. Pintschovius, Nature **440** (2006) 1170.
- [72] S.Y. Savarsov, O.K. Andersen, Phys. Rev. Lett **77** (1996) 4430.
- [73] M.C. Schabel, C.-H. Park *et al.* Phys. Rev. **B 57** (1998) 6107.
- [74] P. Schweiss, W. Reichardt, Phys. Rev. **B 49** (1994) 1387.
- [75] J.C. Slater, Phys. Rev. **81** (1951) 385.

- [76] M.G. Stachiotti, *Physica C* **269** (1996) 273-278.
- [77] G. Steinle-Naumann, R. Cohen, *Rhys. Rev.* **B 60** (1999) 791.
- [78] R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.***96**,(1954) 951.
- [79] C. Stockinger, W. Markowitsch, *Phys. Rev.* **B 57** (1998) 8702.
- [80] T. Strach, T. Ruf, *Phys. Rev.* **B 51** (1995) 16460.
- [81] P.L. Taylor, *Phys. Rev.* **131** (1963) 1995.
- [82] C. Varma, S. Schmitt-Rink, *Solid State Commun.* **62** (1987) 681.
- [83] W. Weber, L. Mattheiss, *Phys. Rev.* **B 37** (1988) 599.
- [84] T. Wen, G.C. Ma *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003) 225.
- [85] J. Yu, K.T. Park und A.J. Freeman, *Physica C* **172** (1991) 467-476.
- [86] G.I. Zhao, *Phys. Rev.***B 49** (1994) 6424-6427.
- [87] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B 54** (1996) 11997.
- [88] M. Zoli, *Phys. Rev.* **B 70** (2004) 184301.

