

KfK 5391
August 1994

**Mikroskopische Berechnung
von Normalleitereigenschaften
des Hochtemperatursupraleiters
(La_{2-x}Sr_x)CuO₄**

E. Rojewski
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 5391

**Mikroskopische Berechnung von
Normalleitereigenschaften des
Hochtemperatursupraleiters $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ ***

Erwin Rojewski

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Mikroskopische Berechnung von Normalleitereigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$.

Zusammenfassung

Mit Totalen Energierechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wurde das System La_2CuO_4 untersucht. Dabei ging es um die elektronischen (Bandstruktur), strukturellen (Gitterparameter, Atomanordnungen) und phononischen (Phononen an Hochsymmetriepunkten) Eigenschaften dieses Systems.

In der vorliegenden Arbeit sind insbesondere viele ungerade Phononen des La_2CuO_4 berechnet, die bisher aus technischen Gründen noch nicht theoretisch behandelt werden konnten.

Außerdem ist die tetragonale Struktur des La_2CuO_4 genau untersucht worden, sowohl in der T- als auch in der dazu nahe verwandten T'-Phase.

Die berechneten Werte befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Microscopic calculations of normal state properties of the high temperature superconductor $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$.

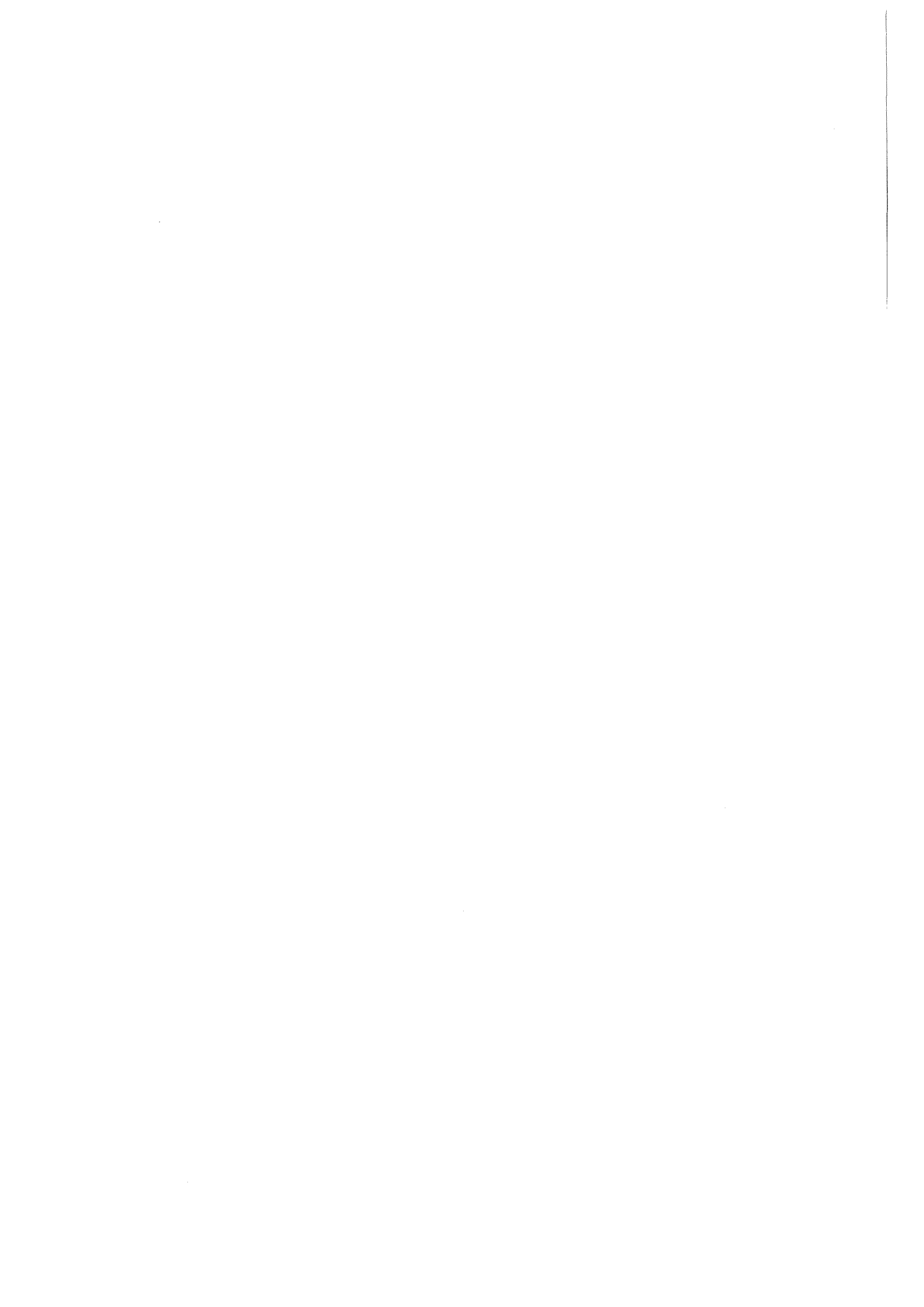
Abstract

The system La_2CuO_4 was treated with total energy calculations based on the density functional theory. Electronical (bandstructure), structural (lattice parameters, atomic positions) and phononical properties of this system (phonons on points of high symmetry) were calculated.

In this thesis, especially many phonons without inversion symmetry were treated. This has not been possible before because of technical reasons (especially computer time).

Except this, the tetragonal structure (T and T' phase) of La_2CuO_4 was examined thoroughly.

The results are in good agreement with experimental values.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	5
2. Methode	
2.1 Dichtefunktionaltheorie	8
2.2 Verwendung von Pseudopotential und Gemischter Basis	14
3. Rechnungen zur tetragonalen Phase des La_2CuO_4	
3.1 Darstellung der Struktur	19
3.2 Variation der Gitterparameter bei ideal gehaltenem Sauerstoffoktaeder	22
3.3 Variation der Gitterparameter mit voller Relaxation aller Atompositionen	25
3.4 Bandstruktur bei voll relaxierten Atompositionen	29
4. Frozen Phonons des tetragonalen La_2CuO_4	
4.1 Erklärung des Verfahrens	31
4.2 Γ - Punkt Phononen	
4.2.1 Gerade Phononen	33
4.2.2 Ungerade Phononen	37
4.3 X- Punkt Phononen	
4.3.1 Phononenfrequenzen und Eigenmoden	41
4.3.2 Variation der Anzahl der K- Punkte beim Breathing- Phonon	46
4.3.3 Quadrupolarmode im Vergleich zum planaren Breathing bei großen Auslenkungen	50
4.3.4 Bandstrukturveränderung bei Breathing- Auslenkung	53
4.3.5 Tilt- Phonon und Phasenübergang zur orthorhom- bischen Struktur	55

4.4	Z- Punkt Phononen	67
4.5	Weitere Phononen	68
5.	T'- Phase des tetragonalen La_2CuO_4	
5.1	Beschreibung der T' Phase	70
5.2	Variation der Gitterparameter zur Bestimmung der optimalen Struktur	72
5.3	Interpretation der Ergebnisse	76
5.4	Warping- Phononen am Γ - Punkt	79
6.	Zusammenfassung	82
	 Anhang	
A1	Dichteplots zur T- und T'- Phase	85
A2	Vergleich der benötigten CPU- Zeiten	91
	 Literaturverzeichnis	95

1. Einleitung

Trotz großer Anstrengungen in den vergangenen Jahren ist man auch heute noch vom mikroskopischen Verständnis der Hochtemperatursupraleiter entfernt. Der Kenntnisstand bei den Hochtemperatursupraleitern wurde von Rietschel /1/ zusammengefaßt. Selbst das vergleichsweise einfache System La_2CuO_4 , das erste, an dem Hoch- T_c -Supraleitung entdeckt wurde, ist bis jetzt keineswegs völlig verstanden. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie /2/ wurden darum die elektronischen, strukturellen und phononischen Eigenschaften dieses Systems untersucht. Die Untersuchungen lieferten gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten, konnten bisherige Widersprüche zwischen den Ergebnissen anderer Gruppen klären und gehen über die bisher gemachten Rechnungen deutlich hinaus.

Die theoretische Behandlung erfordert wegen der Anwesenheit von Kupfer mit delokalisierten und lokalisierten Elektronen Methoden, die sowohl nahezu freie Elektronen in s- und p- Bändern, als auch lokalisierte Elektronen in den schmalen d- Bändern behandeln können /2/. Es existiert am Institut ein Programmpaket, das es gestattet, Totale Energierechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchzuführen. Dieses Programmpaket wurde kürzlich sehr erfolgreich zum Studium von Kupferoberflächen verwendet /3/.

Mit Hilfe dieses Programmpakets wurden zunächst die strukturellen Eigenschaften von La_2CuO_4 untersucht. Es sollte ermittelt werden, wie sich die Gitterkonstanten c und a verhalten und welches die Atompositionen von Sauerstoff und Lanthan in der Einheitszelle sind. Insbesondere wurde die Bedeutung der Oktaederstreckung in der tetragonalen Elementarzelle des La_2CuO_4 untersucht.

Es ist experimentell bekannt, daß viele ähnliche Strukturen ideale Sauerstoff-Oktaeder in der Elementarzelle besitzen /4/,/5/,/6/. Um die Bedeutung der Oktaederverzerrung zu bestimmen, wurde zunächst angenommen, daß beim Sauerstoffoktaeder in der Elementarzelle des La_2CuO_4 keine Stauchung oder Streckung auftritt und unter dieser Nebenbedingung das Minimum der Totalen Energie bestimmt. Der so ermittelte Wert wich stark von den experimentellen Daten ab, was auf die Bedeutung der Oktaederstreckung hinweist.

In einem zweiten Schritt wurde diese Nebenbedingung aufgehoben, was die Rechnungen erheblich aufwendiger machte. Die Positionen der axialen Sauerstoffatome sowie der axialen Lanthanatome wurden relaxiert und in dem nunmehr 4-dimensionalen Raum (La- und O- Position und 2 Gitterkonstanten wurden variiert) erneut das Minimum der Energie gesucht. Dabei wurden als Hilfe die Kräfte auf die Atome berechnet. Es ergaben sich bei der stabilsten Struktur Werte für die Gitterkonstanten und die Lanthan- und Sauerstoffpositionen, die sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen.

Im Anschluß daran wurden Phononen an verschiedenen Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone bestimmt. Zunächst wurden dabei gerade Phononen (mit Inversionssymmetrie) untersucht, um die sich widersprechenden Ergebnisse einer Suszeptibilitätsrechnung für den X-Punkt (Weber) /7/ und einer "frozen phonon" Rechnung (Pickett) /8/ zu klären. Zu diesem Zweck wurden auch die zugehörigen Bandstrukturen zu den entsprechenden Atompositionen geplottet. Weitere Phononenrechnungen wurden für alle E_g und A_g - Moden des Γ - Punktes und des X- Punktes der tetragonalen Elementarzelle durchgeführt. Außerdem wurden einige Phononen an anderen Zonenrandpunkten betrachtet.

Unter anderem wurde das sog. Tilt- Phonon (Zonenrandphonon der tetragonalen Elementarzelle) genauer untersucht. Es ist von besonderem Interesse, da man den Phasenübergang von der tetragonalen Struktur des La_2CuO_4 zur orthorhombischen durch ein Einfrieren dieses Phonons zu erklären versucht. Zu diesem Übergang gibt es bereits Rechnungen /8/, die versuchen, diesen Phasenübergang zu behandeln. Wir kommen allerdings mit unseren Ergebnissen zu einer anderen Interpretation.

Es zeigte sich in der Zwischenzeit, daß die ungeraden Phononen des tetragonalen La_2CuO_4 Systems von besonderem Interesse sind, da es zu diesen Phononen an unserem Institut experimentelle Messungen gibt /9/ und weil theoretische ab initio Rechnungen zu diesen Phononen bisher noch nicht in größerem Umfang gemacht wurden.

Die Schwierigkeit liegt in der Tatsache, daß bei Verlust der Inversionssymmetrie ein komplexes Eigenwertproblem zu lösen ist. Dabei steigt sowohl der Speicherbedarf als auch die CPU- Zeitanforderung drastisch an.

Unsere Ergebnisse zu den Phononenfrequenzen der ungeraden Phononen befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Zuletzt wurde die T' -Phase des tetragonalen La_2CuO_4 untersucht. Bei La_2CuO_4 selbst kommt diese Struktur zwar nicht vor, jedoch bei verwandten Verbindungen wie dem $\text{Nd}_{2-x}\text{Cr}_x\text{CuO}_4$. Darum kann man einige Grundzüge der Gitterstruktur der T' -Phase auch am La_2CuO_4 erforschen. Es wurde wiederum die Totale Energie in Abhängigkeit von den Gitterparametern und den Atompositionen in der Zelle untersucht. Die derart optimierte, relaxierte Struktur spiegelt einige Eigenschaften der T' -Phase deutlich wieder, die aus experimentellen Befunden bereits bekannt sind /10/.

Beim La_2CuO_4 hat man es mit einem stark korrelierten System von Valenzelektronen zu tun. Die Korrelationen werden im Rahmen der Lokalen-Dichte-Näherung beschrieben (s. Kapitel 2.1). Unsere Rechnungen liefern einen metallischen Grundzustand, der nicht den experimentellen Ergebnissen entspricht. Dies kann auf zu grobe Näherungen im Austausch- und Korrelationspotential zurückgeführt werden. Es zeigt sich nämlich, daß self-interaction-Korrekturen, die formal als eine Verbesserung des Austausch- und Korrelationspotentials geschrieben werden können, den richtigen isolierenden Grundzustand liefern /11/, /12/. Einige Größen sind allerdings nahezu unabhängig von der Tatsache, ob das Material ein Isolator oder ein Metall ist, wie z.B. die Gitterstruktur und die meisten Phononenfrequenzen. Dies wird durch experimentelle Fakten klar belegt /13/, /14/, /15/. Es ist daher gerechtfertigt, diese Größen unter Vernachlässigung der starken Korrelationen im Rahmen der Lokalen-Dichte-Näherung zu berechnen. Des weiteren ist zu bemerken, daß die Theorie bei $T=0$ formuliert ist. Daß man trotzdem die Phononenfrequenzen mit Werten vergleichen kann, die bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen gemessen wurden, ist durch die experimentell bestätigte schwache Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen gerechtfertigt.

2. Methode

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Zunächst will ich einen Überblick über die den Rechnungen zugrundeliegende Theorie, die Dichtefunktionaltheorie, geben. Eine ausführliche Beschreibung der Theorie ist z.B. in /16/, /17/, /18/, /19/ und /20/ dargestellt, an dieser Stelle soll nur ein kurzer Einblick gegeben werden. Es wird in diesem Kapitel darum weniger auf die Herleitung der Formeln als vielmehr auf die technischen Zusammenhänge bei der Anwendung in Programmen Wert gelegt.

Die Dichtefunktionaltheorie wird abgeleitet aus den beiden Theoremen:

- 1.) Die Grundzustandsenergie ist ein Funktional der Dichte $\rho(\mathbf{r})$, d.h.

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

- 2.) Das Energiefunktional $E[\rho]$ hat ein Minimum, das gleich der Grundzustandsenergie bei der Grundzustandsdichte ist.

Das Energiefunktional schreibt man meist in der Form

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

Die einzelnen Terme sind dabei:

$T_s[\rho]$ Kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Elektronengases

$\int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ Potentielle Energie des Elektronengases in einem äußeren Potential $V(\mathbf{r})$

$$\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad \text{Energie aufgrund der Coulombabstoßung der Elektronen untereinander}$$

$E_{xc}[\rho]$ Austausch- und Korrelationsenergie

In $E_{xc}[\rho]$ denkt man sich alle Anteile zusammengefaßt, die man nicht in den übrigen Termen erfaßt hat. Sinnvoll wird dieser Ansatz erst, wenn man Näherungen für die Austausch - und Korrelationsenergie angeben kann. Die am weitesten verbreitete Näherung ist die sogenannte Lokale- Dichte- Näherung (abgekürzt LDA, local density approximation), die eine gute Beschreibung liefert für den Fall einer räumlich langsam veränderlichen Dichte. Diese Näherung verwendet die Austausch- und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases der entsprechenden Dichte $\rho(\mathbf{r})$ und wichtet diese mit der Dichte selbst. Das Integral dieses Produkts über den ganzen Raum ergibt dann eine Näherung für die Austausch- und Korrelationsenergie des inhomogenen Elektronengases:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (2.3)$$

Für ϵ_{xc} , die Austausch- und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases, verwendet man wiederum Näherungsformeln, z.B. Parametrisierungen, also geschlossene Formeln /21/.

Man minimiert nun das Energiefunktional $E[\rho]$, siehe Gleichung (2.2), unter der Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl N .

$$\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N \quad (2.4)$$

Als Ergebnis (Bedingung für das Vorhandensein eines Minimums des Energiefunktionals) erhält man die sogenannten selbstkonsistenten Kohn-Sham Gleichungen.

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.6)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

Gleichung (2.5) sieht aus wie eine Art Schrödingergleichung, beschreibt nun aber ein Vielteilchensystem unter Verwendung nur einer Koordinate \mathbf{r} . Es ist also gelungen, mit diesem Verfahren das Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem zu reduzieren.

In Gleichung (2.7) bezeichnen die ψ_n die Einteilchenwellenfunktionen zu den N niedrigsten Eigenwerten ε_n der Gleichung (2.5).

Die drei Gleichungen sind ineinander verschachtelt: Das effektive Potential der Gleichung (2.5) enthält die Elektronendichte $\rho[\mathbf{r}]$, diese setzt sich wieder aus den Wellenfunktionen zusammen, die man nur durch Lösen der Gleichung (2.5) erhalten kann. Somit schließt sich der Kreis.

Die drei Gleichungen selbstkonsistent zu lösen bedeutet, daß man zunächst ein Potential geschickt errät und damit die Gleichung (2.5) löst. Mit Hilfe der Lösung konstruiert man sich nun eine Ladungsdichte gemäß Gleichung (2.7) und daraus anschließend ein neues effektives Potential gemäß (2.6). Mit diesem geht man wieder in Gleichung (2.5), erhält neue Lösungen für die Wellenfunktionen usw. Man hofft dabei, daß das Verfahren konvergiert und daß man nach einer endlichen Anzahl von Iterationsschritten Selbstkonsistenz erreicht hat, daß also das Potential, das man aus der Ladungsdichte berechnet, beim Lösen von Gleichung (2.5) die gleichen Wellenfunktionen liefert, mit denen man die Ladungsdichte für die Konstruktion des Potentials berechnete.

Das Verfahren wird deutlich in Abbildung 2.1. Hier ist der iterative Prozeß des selbstkonsistenten Lösens schematisch dargestellt.

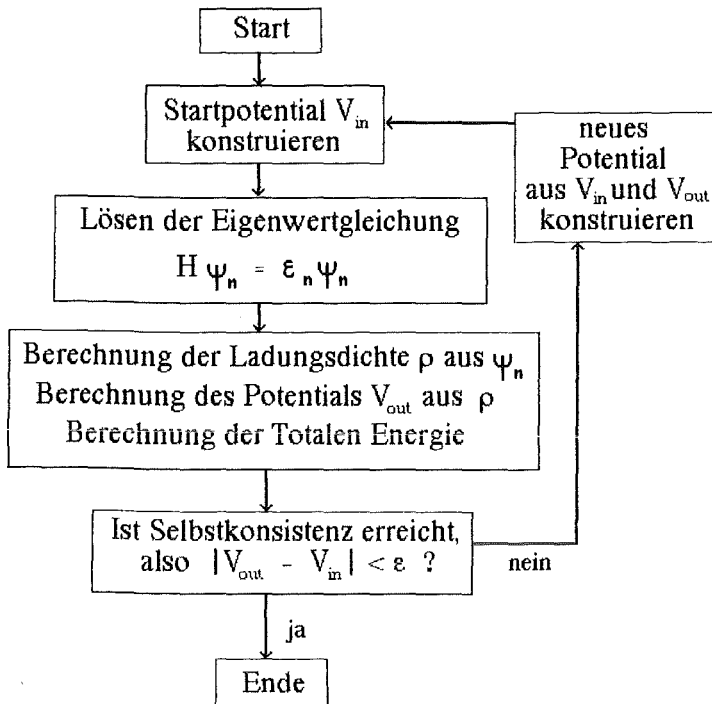


Abbildung 2.1 Schema des selbstkonsistenten Lösens der Kohn- Sham- Gleichungen.

Die Totale Energie berechnet sich gemäß Gleichung (2.10), wenn man den Term der Kinetischen Energie mit Hilfe der Energieeigenwerte ϵ_n eliminiert (genaue Herleitung s. /3/, /19/).

$$E = \sum_{n=1}^N \epsilon_n - \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Um Absolutwerte der Totalen Energie von verschiedenen Atomanordnungen oder Gitterparametern vergleichen zu können, muß man zu diesem Term (2.10) noch die elektrostatische Energie des Ionengitters, die sog. Ewald- Energie, addieren. Diese berechnet sich durch Summation der Coulombenergien über alle Ionen des Gitters, gemäß Gleichung (2.11):

$$E_{\text{Ewald}} = \sum_{\substack{ij \\ i < j}} \frac{Z^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.11)$$

Dabei ist Z die Wertigkeit der Ionen und \mathbf{R}_i sind die Gittervektoren, die die Positionen der Ionen angeben.

Hat man die Totale Energie eines Systems berechnet, so ist man bereits in der Lage, viel über das System auszusagen:

Kennt man z.B. die Totale Energie von Systemen mit verschiedenen Gitterkonstanten, so sollte dasjenige System physikalisch realisiert sein, das die niedrigste Totale Energie besitzt.

Bei mehreren Atomen in der Elementarzelle ist es möglich, die Atompositionen innerhalb eines fest vorgegebenen Satzes von Gitterkonstanten zu verschieben und die Totale Energie für verschiedene Atompositionen zu berechnen. Auch hier ist die Atomanordnung am sinnvollsten, die die niedrigste Totale Energie besitzt.

Direkt aus Differenzen der Totalen Energie ist auch die Berechnung von Frozen Phonons möglich: Man berechnet dabei zunächst die Totale Energie einer möglichst ideal relaxierten Struktur, bei der man sicher ist, daß man keine tiefere Totale Energie mehr finden kann. Nun lenkt man einzelne Atome aus und berechnet die Änderung in der Totalen Energie, die sich aus dieser Auslenkung ergibt. Unter der Annahme einer harmonischen Bewegung des ausgelenkten Atoms um die Ausgangslage herum kann man dann direkt auf die Schwingungsfrequenz der entsprechenden Gitterschwingung schließen. Eine genauere Erklärung findet sich in Kapitel 4, in dem mehrere Phononen auf diese Weise ausgerechnet wurden.

Ein Problem bei Totalen Energierechnungen ist das folgende: Will man alle Parameter mit Hilfe von Totalen Energierechnungen bestimmen, so muß man im Prinzip einen vieldimensionalen Raum abscannen. Da aber jeder Punkt dieses Scans sehr viel Rechenzeit benötigt, ist nur die Berechnung weniger Punkte möglich. Dabei muß man dann aufpassen, daß man wirklich das absolute Minimum der Totalen Energie findet, denn es gibt auf der Totale- Energie- Hyperfläche natürlich viele Nebenminima. Man kann dieses Problem in den Griff bekommen, indem man bereits vorhandene Information über das System nutzt und so bestimmte Randbedingungen für das System festsetzt. Z.B. hält man die Atompositionen innerhalb einer Gitterstruktur fest und variiert die Gitterkonstanten oder umgekehrt. So reduziert man den vielparametrischen Raum, der die Totale Energie bestimmt, auf wenige Parameter.

Außerdem kann in diesem Zusammenhang die Kenntnis der Kräfte sehr nützlich sein, die auf die einzelnen Atome wirken. Je mehr Parameter man variieren will,

desto wichtiger wird die Kenntnis der Kräfte auf die Atome einer bestimmten Atomanordnung. Man weiß dann, in welche Richtung man die Atome bewegen muß und kommt entsprechend schneller zum Optimum.

Die Kräfte auf ein Atom werden bestimmt durch die Ableitung der Totalen Energie nach der entsprechenden Atomposition:

$$F = \nabla_{\mathbf{R}_i} E_{\text{total}} \quad (2.12)$$

Die Berechnung dieses Gradienten wird mit Hilfe des Hellman- Feynman- Theorems durchgeführt. Dieses hat die allgemeine Form /22/, /23/:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d \langle \psi | H | \psi \rangle}{d\lambda} = \left\langle \psi \left| \frac{dH}{d\lambda} \right| \psi \right\rangle \quad (2.13)$$

ψ ist hierbei die Eigenfunktion des Hamiltonoperators zum Eigenwert E und λ ist ein in H auftretender Parameter. Gleichung (2.13) bedeutet dann, daß man beim Ausführen der Ableitung die Ableitung des Erwartungswerts des Hamiltonoperators direkt auf den Operator ziehen darf und somit den Erwartungswert der Ableitung des Hamiltonoperators ausrechnen muß. Dies ist erheblich besser, denn man kann eine analytische Formel für die Ableitung des Hamiltonoperators angeben und diesen nun erhaltenen Operator wie vormals den Hamiltonoperator behandeln.

Eine Näherung, die allen Rechnungen zugrundeliegt muß hier noch erwähnt werden. Es ist die Born- Oppenheimer- Näherung. Sie besagt, daß die Elektronen ionischen Bewegungen instantan folgen. Die Atompositionen werden als fest angenommen, in ihrem Potential werden die Elektronen betrachtet. Die Ionenkoordinaten sind also die Parameter λ im Hamiltonoperator, was die Voraussetzung für die Anwendung des Hellman- Feynman- Theorems zur Kräfteberechnung ist.

2.2 Verwendung von Pseudopotential und Gemischter Basis

Bei dem von uns verwendeten Verfahren werden verschiedene Vereinfachungen gemacht. Die erste Vereinfachung ist die „frozen core approximation“. Hierbei geht man davon aus, daß der Kern mit allen inneren Elektronen als ein eingefrorenes Gebilde behandelt werden kann, von dem man annimmt, daß es unverändert übertragbar ist vom Atom in den Kristall, wobei es dort an der Position des Atoms zentriert wird /24/.

Dieses Gebilde wird in der vorliegenden Arbeit als weitere Vereinfachung durch ein Pseudopotential beschrieben. Dabei werden nicht alle Elektronen eines Atoms explizit behandelt. Man faßt vielmehr die Elektronen von abgeschlossenen Schalen mit dem Ionenrumpf zu einem Pseudopotential zusammen /25/, /26/. Nur die Valenzelektronen werden explizit behandelt, man denkt sie sich in einem Potential, das durch die Anordnung der Pseudopotentiale an den Atomorten gegeben ist. Das Pseudopotential ist im allgemeinen nichtlokal, d.h. nicht nur vom Ortsvektor \mathbf{r} abhängig, denn Valenzelektronen verschiedener Drehimpulsquantenzahlen „sehen“ verschiedene Pseudopotentiale.

Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Es ist klar, daß jedes Pseudopotential für größer werdende Abstände vom Kern gegen das Coulombpotential konvergiert.

Die Verwendung von Pseudopotentialen hat nicht nur den Vorteil, daß man nur noch die Valenzelektronen behandeln muß. Da das Pseudopotential für den Radius $r=0$ die Singularität vermeidet, die ein Coulombpotential hätte, vermeidet man viele Probleme, z.B. starke Oszillationen der konstruierten Wellenfunktionen in Kernnähe, die man unwillkürlich hätte, wenn man alle Elektronen im Potential des Kerns behandeln würde.

Bei der Berechnung von Pseudopotentialen achtet man darauf, daß sie möglichst wenig Oszillationen haben und sich so mit möglichst wenig Fourierkoeffizienten beschreiben lassen.

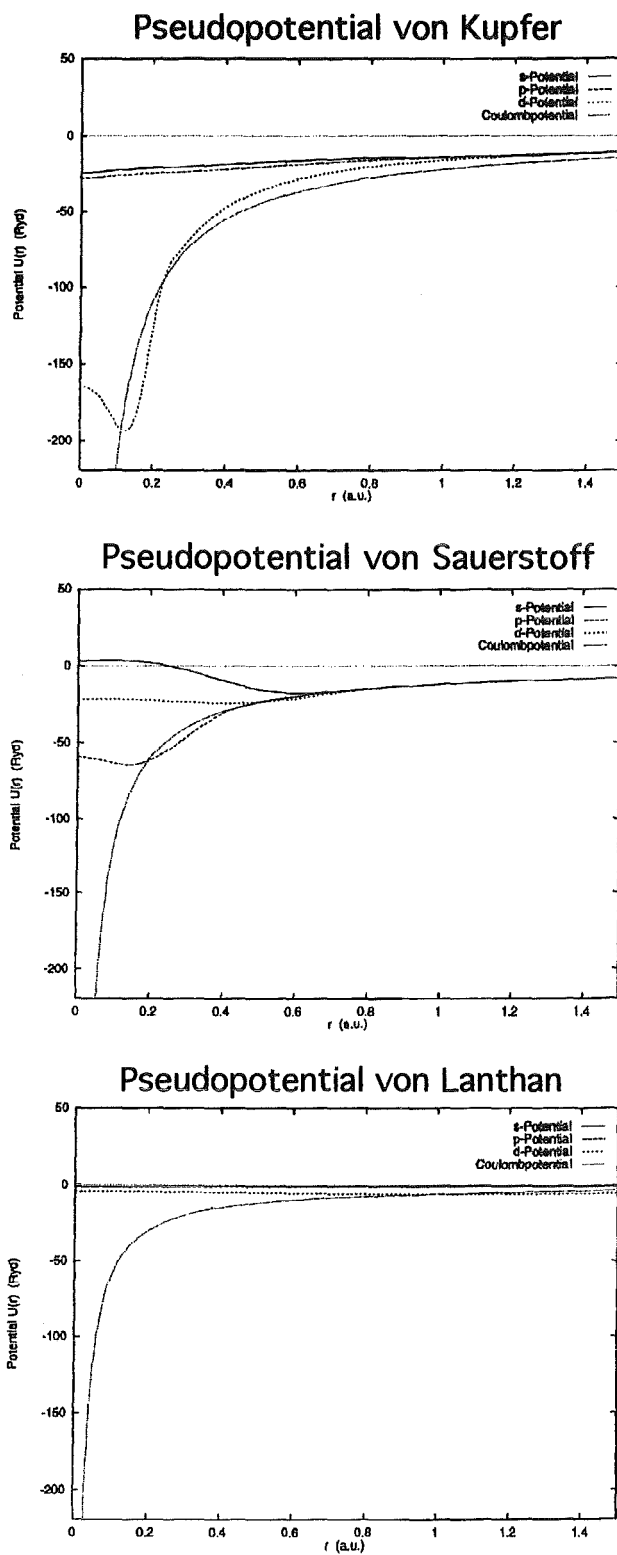


Abbildung 2.2 Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale.

Nach dem Verfahren von Hamann, Schlüter und Chiang /25/,/26/ konstruiert man die Pseudopotentiale nach den folgenden Kriterien:

- 1.) Die All- Elektronen und Pseudo- Eigenwerte stimmen für die Valenzelektronen in einer gewählten Referenzkonfiguration überein.
- 2.) Die entsprechenden Wellenfunktionen stimmen außerhalb eines Core-radius r_c überein.
- 3.) Die Integrale von 0 bis r ($r > r_c$) stimmen für die All- Elektronen- Ladungsdichte und die Pseudo- Ladungsdichte überein.
- 4.) Die logarithmischen Ableitungen der All- Elektronen- und der Pseudo- Wellenfunktionen sowie ihre erste Ableitung nach der Energie stimmen für $r > r_c$ überein.

Um die Wellenfunktionen in Gleichung (2.5) zu beschreiben, wählt man in der Regel eine Entwicklung nach Ebenen Wellen, also eine Fourierentwicklung. Diese wird der Translationsinvarianz des Problems viel besser gerecht als eine Beschreibung im Ortsraum /27/.

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \psi_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.14)$$

Dabei ist n der Bandindex, bei mathematischer Betrachtung des Eigenwertproblems von Gleichung (2.5) nummeriert n die Eigenwerte des Operators. Die \mathbf{k} geben die zugehörigen Impulse an, also die Punkte im reziproken Raum, zu dem die Wellenfunktionen zuzuordnen sind und werden K-Punkte genannt. \mathbf{G} läuft über alle Gitterpunkte im reziproken Raum. Praktisch läßt sich das natürlich nicht realisieren, man schneidet bei einem vorgegebenen G_{\max} ab und nimmt nur alle reziproken Gittervektoren in diskreten Schritten innerhalb einer Kugel um den Ursprung mit.

Wenn man aber mit einer Entwicklung nach Ebenen Wellen stark lokalisierte Wellenfunktionen beschreiben will, wie sie z.B. bei den 3d Orbitalen des Kupfer vorliegen, so stößt man auf das Problem, daß man sehr viele Fourierkoeffizienten benötigt. Praktisch heißt das, daß die reziproken Gittervektoren \mathbf{G} bis zu einem sehr hohen Betrag vorkommen müssen. Man nimmt daher eine sogenannte „Gemischte Basis“. Diese besteht aus lokalisierten Funktionen, die durch Ebene

Wellen ergänzt werden. Auf diese Weise kann man mit sehr viel weniger Koeffizienten in der Entwicklung die Wellenfunktion $\psi_{n\mathbf{k}}$ beschreiben.

Die Wellenfunktion wird dann so dargestellt /28/,/29/:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} + \sum_{j\ l\ m} \beta_{j\ l\ m}^{n\mathbf{k}} \phi_{j\ l\ m}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Ω ist das Volumen der Elementarzelle im reziproken Raum. Die $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ der Gleichung (2.14) werden nun durch zwei Arten von Koeffizienten ersetzt, die $\alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}}$ und $\beta_{j\ l\ m}^{n\mathbf{k}}$. Die lokalisierten Funktionen $\phi_{j\ l\ m}^{\mathbf{k}}$ sind Blochfunktionen aus lokalisierten Funktionen, wie in (2.16) beschrieben:

$$\phi_{j\ l\ m}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}+\mathbf{r}_j)} \varphi_{j\ l\ m}(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{r}_j) \quad (2.16)$$

Der Index j bezeichnet das j -te Atom in der Einheitszelle. Die lokalisierten Funktionen sind an den Orten der Atomkerne im Kristall zentriert. \mathbf{R} bezeichnet die Gittervektoren im Ortsraum.

Die lokalisierten Funktionen $\varphi_{j\ l\ m}$ sind Orbitale, die im Winkelanteil wie Atomorbitale aussehen. Nur im Radialteil unterscheiden sie sich von Atomorbitalen. Der Radialteil kann z.B. einfach aus Gaußfunktionen bestehen. Eine andere Möglichkeit ist, daß man beim Radialteil ausgeht von dem Radialteil einer Wellenfunktion eines entsprechenden freien Atoms, wobei man eine Atomrechnung unter Verwendung des Pseudopotentials durchführt. Diese Funktion wird dann zusätzlich z.B. mit einer Gaußfunktion im Ortsraum sanft abgeschnitten, bei einem Cutoffradius, der einen Überlapp von Orbitalen benachbarter Atome verhindert.

Wenn man die $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ so formuliert, dann hat man nicht ein einfaches Eigenwertproblem zu lösen wie bei der Verwendung einer Basis aus reinen Ebenen Wellen, sondern ein sogenanntes verallgemeinertes Eigenwertproblem der Form:

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) \psi = 0 \quad (2.17)$$

Hier sind die α und β aus Gleichung (2.15) die Elemente, die die Vektoren ψ aufbauen, und H ist die Hamiltonmatrix. Einen Vektor ψ kann man sich also dargestellt denken durch eine Anordnung von α und danachfolgenden β . Die Matrix H berechnet sich aus den Matrixelementen zwischen den Funktionen, die an der Entwicklung der Wellenfunktion beteiligt sind, also aus Ebenen Wellen und lokalisierten Funktionen.

Diese Elemente der Matrix H sehen natürlich anders aus als bei einer Entwicklung nach reinen Ebenen Wellen, denn man bekommt beim Bilden der Matrixelemente nicht nur Anteile, die zwischen Ebene- Wellen- Zuständen gebildet werden. Zusätzlich erhält man nun solche, die zwischen lokalisierten Funktionen oder aber zwischen lokalisierten Funktionen und Ebenen Wellen gebildet werden. Die drei Typen von Matrixelementen sind in den Gleichungen (2.18) bis (2.20) dargestellt:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \quad (2.18)$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | j l m, \mathbf{k} \rangle \quad (2.19)$$

$$\langle j l m, \mathbf{k} | H | j l m, \mathbf{k} \rangle \quad (2.20)$$

Die Matrix S in Gleichung (2.17) ist die sogenannte Überlappmatrix, die sich wie in Gleichung (2.21) angegeben berechnet. Sie weicht nur dann von der Einheitsmatrix ab, wenn der Überlapp zwischen lokalisierten Funktionen und Ebenen Wellen bestimmt wird, denn die Ebenen Wellen sind untereinander orthogonal, ebenso wie die lokalisierten Funktionen unter sich orthogonal sind, wenn man den Cutoffradius in ihrem Radialteil so wählt, daß sie sich nicht überlappen /3/.

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | j l m, \mathbf{k} \rangle \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \delta_{j l m, j' l' m'} \quad (2.21)$$

Eine genaue Beschreibung der auftretenden Matrixelemente findet sich in /29/. Aus der Lösung der Gleichung (2.17) erhält man ein Spektrum von Eigenwerten für jeden \mathbf{K} -Punkt. Zusammen mit der Kenntnis der Wellenfunktionen und der Dichte (2.7) läßt sich dann die Gesamtenergie nach Gl. (2.10) bestimmen.

3. Rechnungen zur tetragonalen Phase des La_2CuO_4

3.1 Darstellung der Struktur

Stöchiometrisches La_2CuO_4 kristallisiert bei hohen Temperaturen in einer tetragonalen Kristallstruktur. Beim Übergang zu tieferen Temperaturen wandelt es sich in eine orthorhombische Phase um, die in Kapitel 4 genauer beschrieben wird. Die Umwandlungstemperatur liegt bei ca. 530 K, aber die Literaturangaben schwanken. An dieser Stelle wird zunächst die tetragonale Struktur beschrieben /30/.

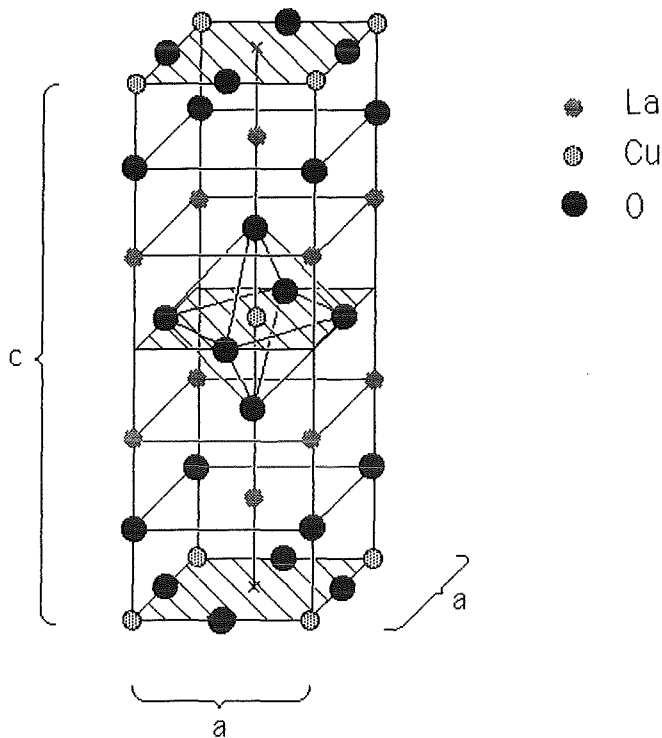


Abbildung 3.1 Darstellung der tetragonalen Struktur.

Das Bravaisgitter der Hochtemperaturphase des La_2CuO_4 ist tetragonal raumzentriert. In der primitiven Einheitszelle gibt es 7 Atome. Das Gitter ist schichtartig aufgebaut, man kann es sich aus gegeneinander verschobenen CuO Ebenen zusammengesetzt denken. Die La -Atome bilden ebenfalls mit den O -Atomen Schichten, die zwischen den CuO Ebenen liegen. Die LaO Schichten sind aller-

dings nicht eben, sondern gewellt. Beim Dotieren mit Sr- Atomen wird das Sr an den Positionen des La eingebaut. In dieser Arbeit wurden alle Rechnungen ausschließlich zur undotierten Struktur gemacht.

Abbildung 3.1 zeigt die Gitterstruktur und schematisch die Atompositionen. Wie man sieht, kann man sich den schichtartigen Aufbau auch veranschaulichen durch um die Cu- Atome herum angebrachte Sauerstoffoktaeder. Diese sind längs der c- Achse gestreckt.

Zur Definition des Basissystems muß man drei Vektoren definieren, die das Bravaisgitter aufspannen. An jedem Gitterpunkt des Bravaisgitters denkt man sich dann eine Formeleinheit von Atomen sitzen, gemäß den Anordnungen in der primitiven Elementarzelle. So baut man modellmäßig das gesamte Gitter auf. Die Anordnung der Atome in dieser primitiven Elementarzelle ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

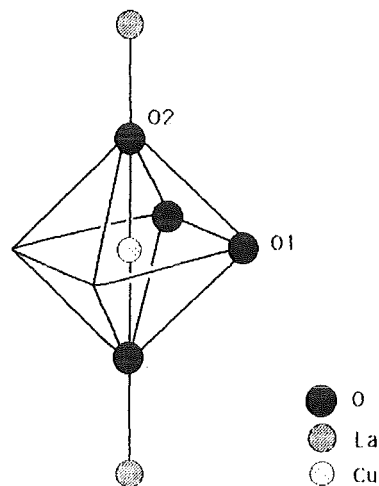


Abbildung 3.2 Anordnung der Atome in der primitiven Elementarzelle
 Bezeichnungsweise: O1 -> Ebenen- Sauerstoffatome
 O2 -> Apex- Sauerstoffatome

Abbildung 3.3 zeigt eine Veranschaulichung der Wahl der Vektoren des Bravaisgitters und der zugrundeliegenden kartesischen Basis. Die Vektoren, die das Bravaisgitter aufspannen, sind in unserem Falle

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= (a, 0, 0) \\
 \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0) \\
 \mathbf{a}_3 &= (-a/2, -a/2, c/2).
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Natürlich ist diese Wahl nicht die einzig mögliche. Bei der obigen Wahl der Gittervektoren sind die Gittervektoren des reziproken Gitters:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{b}_1 &= (2\pi/a, 0, 2\pi/c) \\
 \mathbf{b}_2 &= (0, 2\pi/a, 2\pi/c) \\
 \mathbf{b}_3 &= (0, 0, 4\pi/c).
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

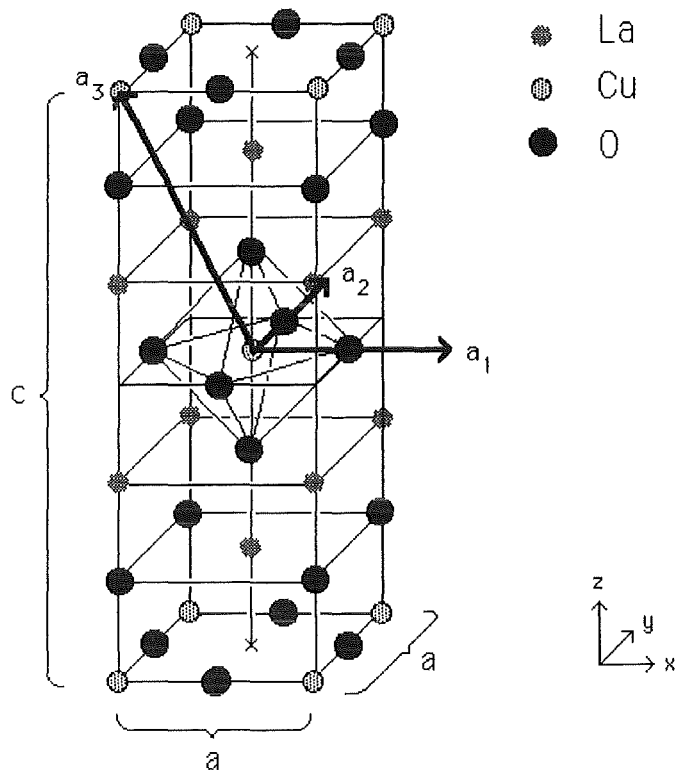


Abbildung 3.3 Anordnung der Gittervektoren des Bravaisgitters.

3.2 Variation der Gitterparameter bei ideal gehaltenem Sauerstoffoktaeder

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst untersucht, wie sich die Totale Energie in Abhängigkeit von den Gitterparametern c und a verhält. Dabei wurde der Sauerstoffoktaeder anfangs als idealer Oktaeder betrachtet, d.h. der Abstand aller Sauerstoffatome eines Oktaeders zum zentralen Kupferatom wurde als konstant angenommen. Später wurde diese Nebenbedingung fallen gelassen (s. Kapitel 3.3).

Experimentell beobachtet man eine deutliche Oktaederstreckung. Um die Bedeutung dieser Oktaederstreckung für die Gitterkonstanten zu untersuchen, wurde angenommen, daß es keine solche Oktaederstreckung gäbe. Unter dieser Voraussetzung wurde die Totale Energie des Systems in Abhängigkeit von den Gitterparametern c und a minimiert. Als energetisch günstigste Struktur erhält man dann ein Gitter mit den Parametern der Struktur 17, siehe Tabelle 3.2 und Abbildungen 3.4.

Bei den an dieser Stelle gemachten Rechnungen wurde die Totale Energie in Abhängigkeit von den drei Parametern c , a und axialer Lanthanposition bestimmt, in Tabelle 3.1 mit l bezeichnet. Es wurde zunächst eine Wahl für die Gitterparameter c und a getroffen und eine Lanthanposition angenommen. Danach wurde iteriert, bis Selbstkonsistenz erreicht war und anschließend die Kraft auf die Lanthanatome bestimmt. Dann wurden die Lanthanatome verschoben und erneut iteriert, bis schließlich keine Kräfte mehr aufs Lanthan wirkten. Bei einer solchen Konfiguration sind allerdings die axialen Sauerstoffe (O_2) nicht kräftefrei, siehe Abbildung 3.5.

Cu	0	0	0
O2 oben	$a / (2c)$	$a / (2c)$	a / c
O1	0.5	0	0
O1	0	0.5	0
O2 unten	$-a / (2c)$	$-a / (2c)$	$-a / c$
La oben	$1 / 2$	$1 / 2$	1
La unten	$-1 / 2$	$-1 / 2$	-1

Tabelle 3.1 Positionen der Atome der primitiven Elementarzelle bei Wahl der Basis nach Gleichung (3.1) bei idealem Oktaeder.

Struktur	c / a.u.	a / a.u.	l / (c/2)	E _{total} / Ry
1	21,20789	7,67726	0,73894	-234,702136
2	22	7,67726	0,73144	-234,756877
3	20,2	7,67726	0,75474	-234,521358
4	23	7,67726	0,72830	-234,760142
5	23	7,83081	0,72869	-234,738986
6	23	7,52371	0,72786	-234,769273
7	22	7,52371	0,72945	-234,765893
8	22	7,83081	0,73371	-234,734879
9	21,20789	7,83081	0,74246	-234,676237
10	21,20789	7,52371	0,73543	-234,716247
11	20,2	7,52371	0,74956	-234,541293
12	20,2	7,83081	0,76008	-234,484985
13	25	7,52371	0,74150	-234,694000
14	24	7,52371	0,73278	-234,736508
15	22,55	7,3	0,72514	-234,760402
16	22,55	7,4	0,72614	-234,770548
17	22,55	7,5	0,72748	-234,773228

Tabelle 3.2 Ergebnisse der Totalen Energierechnungen bei idealem Oktaeder, Variation von c, a, l.

Eine Rechnung für eine bestimmte Kombination von c und a erforderte mehrere Läufe mit verschiedenen axialen Lanthanpositionen, um die Lanthanatome vollständig zu relaxieren.

Tabelle 3.2 zeigt die Ergebnisse aller Rechnungen mit ideal gehaltenem Oktaeder. Das Minimum der Totalen Energie liegt bei Struktur 17 mit $c=22,55$ Atomaren Einheiten (a.u.) und $a=7,5$ Atomaren Einheiten. In Angström umgerechnet erhält man $c=11,933 \text{ \AA}$ und $a=3,969 \text{ \AA}$ mit einem Verhältnis c/a von 3,007 was ebenfalls stark von experimentellen Werten abweicht (siehe Tabelle 3.5, Zeilen 1-3). Insbesondere wird die Gitterkonstante c zu klein vorhergesagt und somit das Verhältnis c/a , das experimentell bei ca. 3,46 liegt.

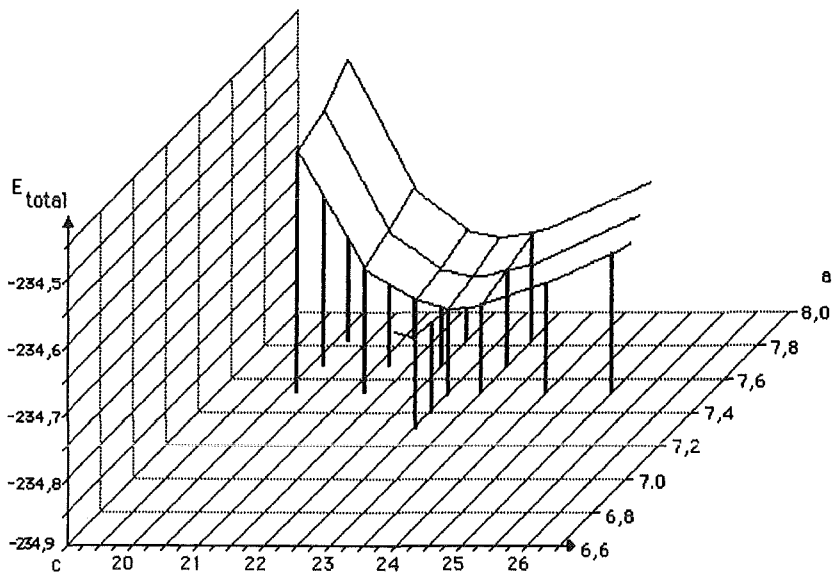


Abbildung 3.4 a) Darstellung der Totalen Energie, idealer Oktaeder, 3D Plot.
Angabe der Energie in Ry, a und c in a.u.

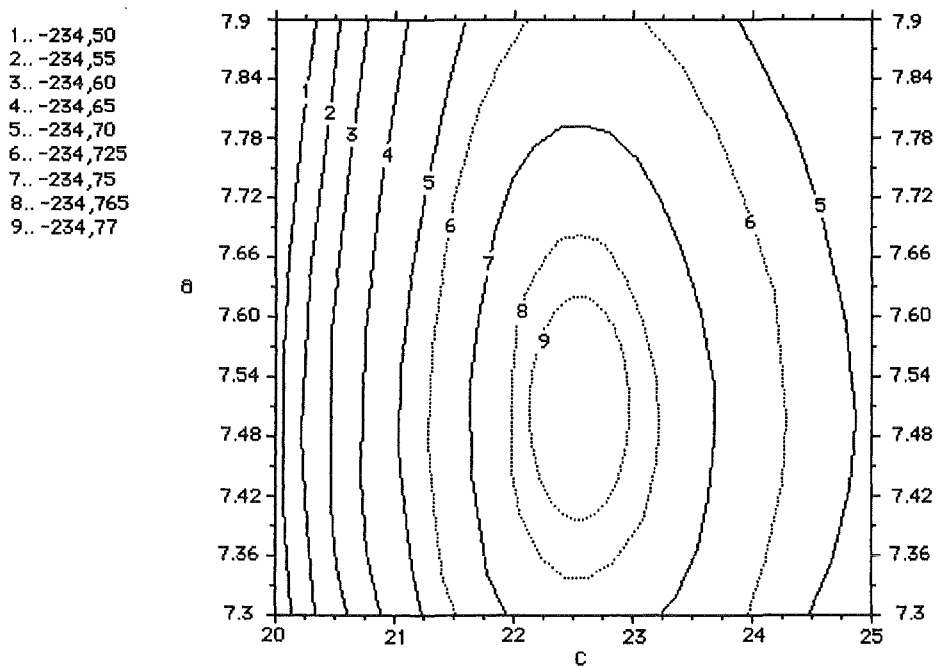


Abbildung 3.4 b) Darstellung der Totalen Energie, idealer Oktaeder,
interpoliert zu einem Konturplot.
Angabe der Energie in Ry, a und c in a.u.

Daß das System ein starkes Bestreben zur Oktaederstreckung hat, wird auch deutlich beim Aufzeichnen der Kräfte auf die Sauerstoffatome, die bei gegebenem c und a und relaxiertem l auftreten (Abbildung 3.5). Man beachte insbesondere, daß sich der Punkt in der c - a Ebene, bei dem die Kraft aufs O_2 Atom verschwindet, von demjenigen unterscheidet, bei dem die Totale Energie minimal wird (Abbildung 3.4). Dies beweist die Bedeutung der Oktaederstreckung für die Gitterstabilität.

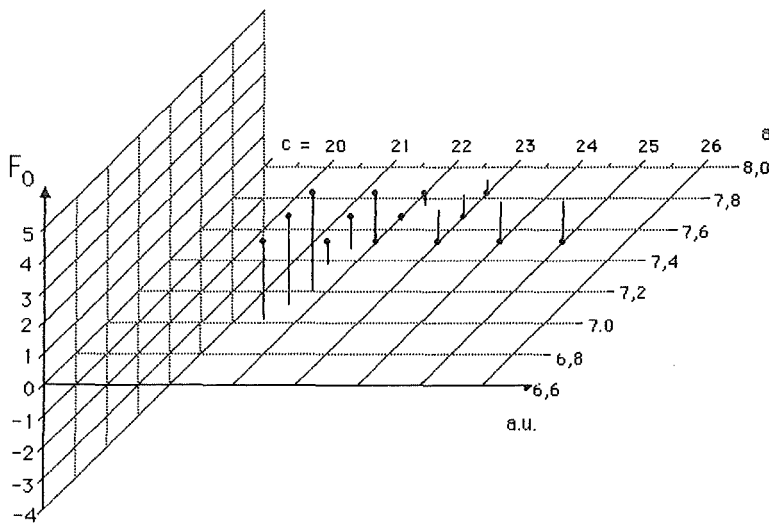


Abbildung 3.5 Kräfte auf die Sauerstoffatome bei idealem Oktaeder in Einheiten $Ry / a.u.$

3.3 Variation der Gitterparameter mit voller Relaxation aller Atompositionen

Die Nebenbedingung des idealen Oktaeders wurde anschließend fallen gelassen und die Totale Energie wurde nun wieder in Abhängigkeit von den Gitterparametern bestimmt. Nun mußte aber für jeden Punkt auf der Energiefläche $E(c,a)$ die Lanthanposition und die Position des axialen Sauerstoffs relaxiert werden, es mußte also das Minimum von $E(c,a,l,o)$ berechnet werden (o bezeichnet die axiale Sauerstoffposition).

Cu	0	0	0
O2 oben	$o/2$	$o/2$	o
O1	0,5	0	0
O1	0	0,5	0
O2 unten	$-o/2$	$-o/2$	$-o$
La oben	$l/2$	$l/2$	1
La unten	$-l/2$	$-l/2$	-1

Tabelle 3.3 Positionen der Atome der primitiven Elementarzelle bei Wahl der Basis nach Gleichungen (3.1) bei relaxierten O2.

Struktur	c / a.u.	a / a.u.	l / (c/2)	o / (c/2)	E _{total} / Ry
20	22,55	7,5	0,730000	0,351678	-234,790670
21	22,55	7,4	0,728340	0,350144	-234,797062
22	24	7,524	0,727504	0,357868	-234,805924
23	21,208	7,524	0,732920	0,344542	-234,721986
24	22	7,677	0,731108	0,347026	-234,756572
25	24,596	7,129	0,725000	0,362000	-234,846819
26	23,75	7,4	0,727050	0,356880	-234,821918
27	25	7	0,724250	0,363200	-234,844821
28	25,25	7,2	0,724650	0,362930	-234,840109
29	24	7	0,725000	0,359160	-234,832170

Tabelle 3.4 Ergebnisse der Totalen Energierechnungen bei relaxiertem Oktaeder, Variation von c, a, l, o.

Das oben genannte Verfahren erforderte pro Rechnung 5 bis 7 Kombinationen von Lanthan- und Sauerstoffpositionen, denn bei der Bewegung von Lanthan ändern sich die Kräfte auf das axiale Sauerstoffatom und umgekehrt ändern sich die Kräfte aufs Lanthan bei Bewegung des Sauerstoffs. Rechnet man in diesem Fall mit durchschnittlich 20 Iterationen pro vorgegebener Konstellation, so kommt man auf eine CPU Anforderung von ca. 300 bis 420 Minuten.

Dementsprechend wurden diese Rechnungen nicht über einen weiten Bereich der c-a Ebene verstreut, sondern nur um das Minimum der Struktur mit idealem

Oktaeder herum gelegt (um zu zeigen, daß von dort aus noch eine Energieabsenkung möglich ist) und um die Position des vermuteten absoluten Minimums herum.

Das Schema der Berechnungen war eine Optimierung der Lanthan- und Sauerstoffpositionen bei gegebenem c und a und anschließendes Variieren der Gitterkonstanten c und a . Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 und Abbildung 3.6 dargestellt.

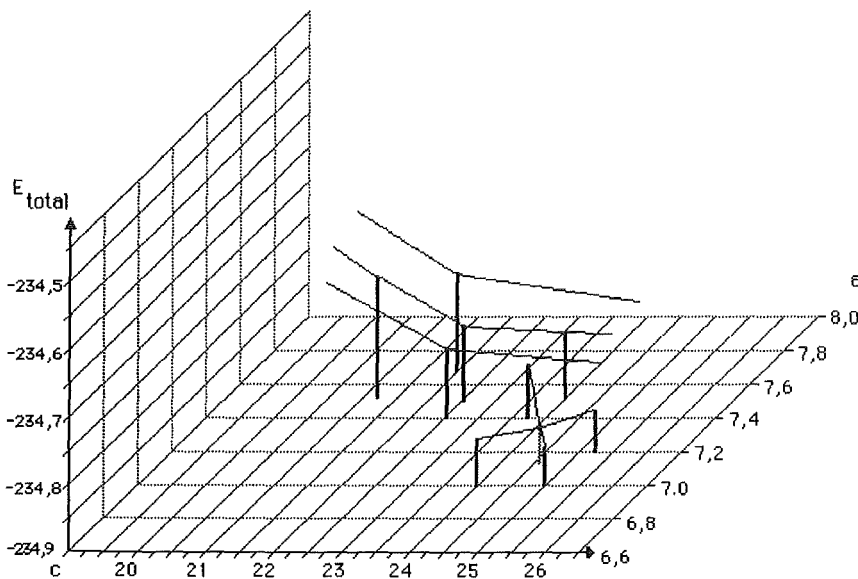


Abbildung 3.6. Punkte in der c - a Ebene, zu denen die Lanthan und O₂ Positionen voll relaxiert wurden. Das Minimum der Energiefläche ist gepunktet eingezeichnet (Energie in Ry, c und a in a.u.).

Die niedrigste Totale Energie liegt bei Struktur 25 mit 24,596 a.u. für c und 7,129 a.u. für a , was in Angström umgerechnet 13,015 Å bzw. 3,773 Å ergibt, mit einem Verhältnis c/a von 3,45 und einer Oktaederstreckung von 25 %. Die berechneten Werte für die Gitterkonstanten, das Verhältnis c/a , die Oktaederstreckung sowie die Positionen der relaxierten Atome stimmen gut mit den experimentellen Daten überein, wie man in der Zusammenstellung in Tabelle 3.5 sieht. Dort sind verschiedene experimentelle Daten und theoretische Rechnungen meinen Ergebnissen gegenübergestellt.

Zur Angabe der Gitterparameter ist zu sagen, daß bei allen Systemen, bei denen eine Messung unterhalb der Phasenübergangstemperatur von tetragonal zu orthorhombisch vorgenommen wurde, die Gitterkonstante a durch Mittelung über die beiden entsprechenden Gitterkonstanten des orthorhombischen Gitters berechnet wurde. Eine derart bestimmte pseudotetragonale Gitterkonstante erhält man gemäß Gleichung 3.3 (siehe hierzu auch Kapitel 4.3.5, das die orthorhombische Struktur ausführlich behandelt).

$$a_{\text{tetragonal}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} (a_{\text{orthorhombisch}} + b_{\text{orthorhombisch}}) \quad (3.3)$$

Da die orthorhombische Verzerrung in La_2CuO_4 auch bei Zimmertemperatur gering ist, kann man ohne Probleme mit diesen pseudotetragonalen Werten vergleichen. Die Mittelung wurde angewandt bei den Messungen, die in Tabelle 3.5 mit (*) gekennzeichnet sind.

Autor	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	c / a	Vol.EZ. in Å^3	o / c	l / c	Oktaeder- streckung in %
Müller- Buschb. /5/	3,8254	13,15	3,44	192,44	0,187	-	29 *
Heger /6/	3,807	13,204	3,47	191,37	0,18328	0,36138	27 **
Longo, Racciah /4/	3,81 3,808	13,24 13,17	3,47 3,46	192,19 190,98	- 0,182	- 0,362	*** 26 *
Pickett /8/	3,723	13,104	3,52	181,6	-	-	-
eigenes Ergeb- nis	3,773	13,015	3,45	185,23	0,181	0,3625	25

Tabelle 3.5 Vergleich experimenteller Ergebnisse mit berechneten Werten.

* Messung bei 295 K, pseudotetragonale Daten

** Messung bei 530 K, echt tetragonal

*** Messung bei 693 K, echt tetragonal

Zur Diskussion von Tabelle 3.5 ist zu sagen, daß das Verhältnis c/a bei unserer voll relaxierten Struktur sehr gut mit den anderen Ergebnissen übereinstimmt. Dasselbe gilt für die Atompositionen und die Oktaederstreckung. All diese Werte sind nicht unmittelbar abhängig von der Temperatur.

Bei den Gitterkonstanten c und a sowie dem daraus direkt berechneten Volumen der Elementarzelle ergibt sich eine Diskrepanz, wenn man die experimentellen Werte, die bei Temperaturen bis 420 °C gemessen wurden, mit den theoretischen Daten vergleicht. Im Prinzip müßte man für die theoretischen Werte einen Temperaturverlauf annehmen, für den wir aber aus unserer Theorie keine ab initio Werte ableiten können. Daher liegen die berechneten Werte tendentiell etwas zu niedrig, da sie ohne Temperaturabhängigkeit berechnet und nicht an die Temperatur der Messung angepaßt wurden.

3.4 Bandstruktur bei voll relaxierten Atompositionen

Die Bandstruktur des La_2CuO_4 mit voll relaxierten Gitterpositionen und den Gitterparametern der optimierten Struktur (Struktur 25 in Tabelle 3.4) ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

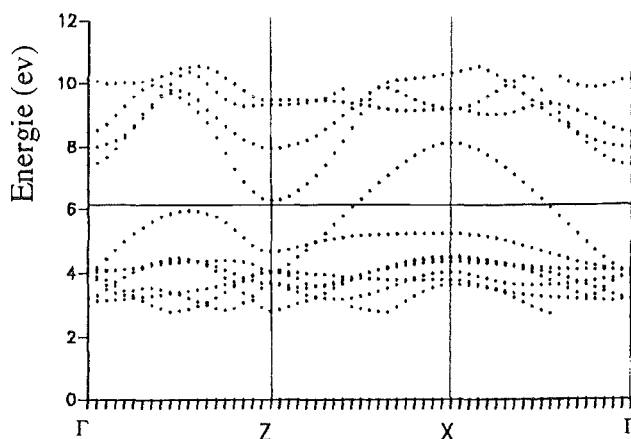


Abbildung 3.7 Bandstruktur nach unserer Berechnung für die voll relaxierte tetragonale Struktur des La_2CuO_4 .

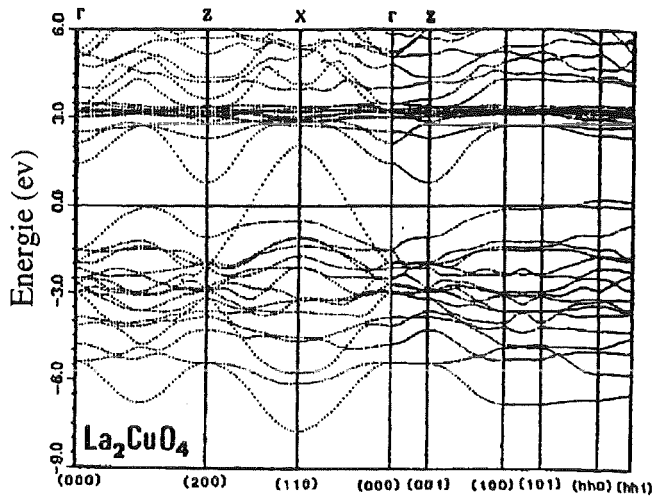


Abbildung 3.8 Bandstruktur des La_2CuO_4 nach /31/.

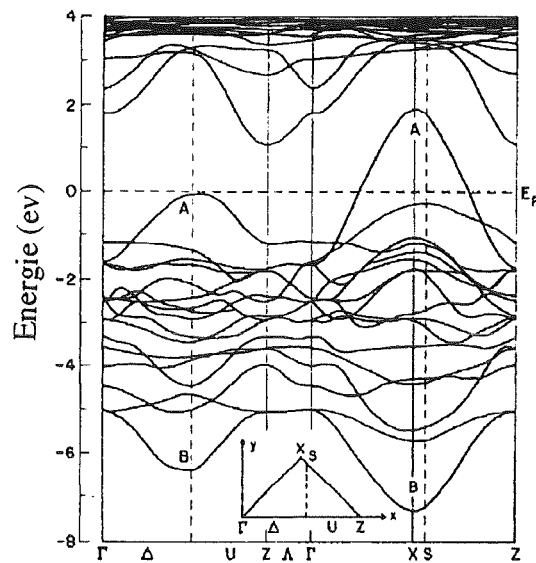


Abbildung 3.9 Bandstruktur des La_2CuO_4 nach /32/.

Man erkennt eine gute Übereinstimmung mit den Bandstrukturen der Gruppen Pickett /31/ (Abbildung 3.8) und Mattheis /32/ (Abbildung 3.9), wenn man die Zweige über dem jeweils gleichen Weg in der Brillouinzone vergleicht.

4. Frozen Phonons des tetragonalen La_2CuO_4

4.1 Erklärung des Verfahrens

Frozen Phonons berechnet man durch Differenzbildung der Totalen Energie zweier unterschiedlicher Atomanordnungen. Als Grundlage dient eine voll relaxierte Struktur. Ausgehend von den Atomanordnungen, die man nach der Relaxation erhalten hat (Abbildung 4.1 links), werden die Atompositionen ausgelenkt, entsprechend dem Eigenvektor, den das Phonon hätte, dessen Frequenz man berechnen will (Abbildung 4.1 rechts).

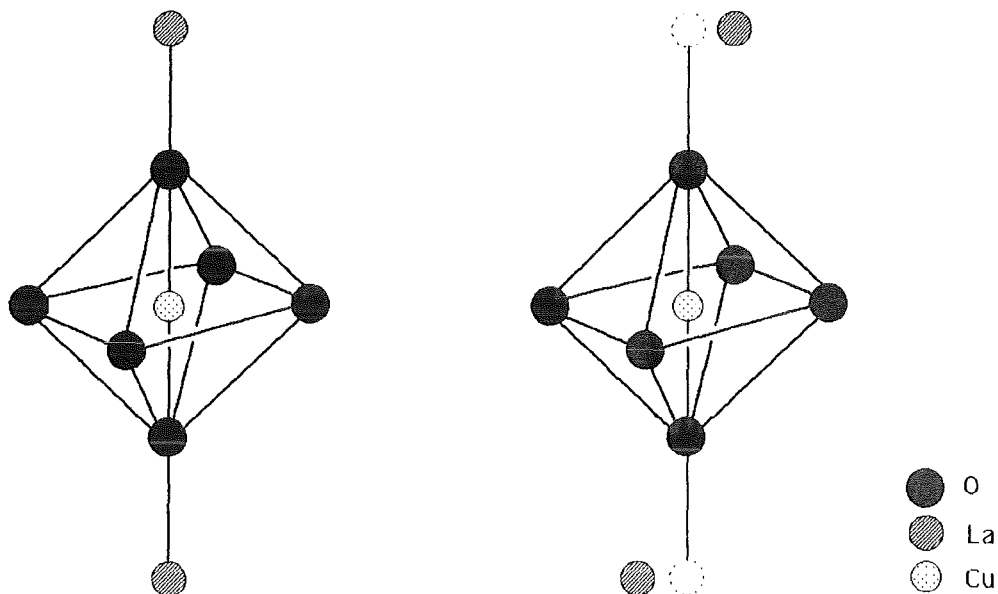


Abbildung 4.1 Darstellung der primitiven Elementarzelle des La_2CuO_4
links: keine Auslenkung der Atome
rechts: Auslenkungsmuster eines Lanthan- Phonons.

Die Energiedifferenz dieser Atomanordnung zur voll relaxierten liefert dann die Schwingungsfrequenz des Phonons gemäß Gleichung (4.1).

$$\omega_{\text{Phonon}} = \sqrt{\frac{2 \Delta E}{\Delta x^2 m}} \quad (4.1)$$

Die Schwingungsfrequenz kann man ebenso aus der Kraft auf ein Atom bestimmen, sofern man diese berechnet hat. Bei Kenntnis der Kräfte, die auf ein Atom wirken bei Auslenkung um die Ruhelage, berechnet sich die Schwingungsfrequenz des zugehörigen Phonons nach Gleichung (4.2).

$$\omega_{\text{Phonon}} = \sqrt{\frac{F}{\Delta x m}} \quad (4.2)$$

Grundlage ist die einfache Vorstellung eines linearen Kraftgesetzes bzw. eines quadratischen, also harmonischen Potentials. Diese Methode liefert also nur dann zuverlässige Werte, wenn man kleine Auslenkungen hat, sodaß man sich noch in einem Bereich befindet, für den das Potential, in dem die Auslenkung erfolgt, als harmonisch angesehen werden kann.

Am Γ - Punkt schwingen die Atome benachbarter Elementarzellen gleichphasig, daher kann man ein solches Phonon durch nur eine primitive Elementarzelle beschreiben. Bei Zonenrandphononen, bei denen die Atome benachbarter Zellen gegenphasig schwingen, benötigt man dementsprechend 2 primitive Elementarzellen.

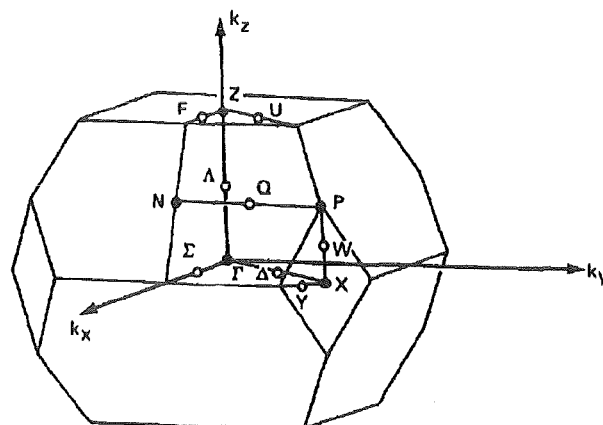


Abbildung 4.2 Brillouinzone des tetragonalen La_2CuO_4 nach /31/.

Abbildung 4.2 zeigt die Brillouinzone des tetragonalen La_2CuO_4 . Einige Hochsymmetriepunkte sind dabei eingezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wurden Phononen im Zentrum und an mehreren Zonenrandpunkten der Brillouinzone berechnet. Bei anderen Phononen bräuchte man zur Beschreibung im Ortsraum mehr als zwei primitive Elementarzellen, wobei der Rechenzeitaufwand stark ansteigt.

4.2 Γ - Punkt- Phononen

4.2.1 Gerade Phononen

Am Γ - Punkt wurden die Frequenzen der in Abbildung 4.3 und 4.4 aufgezeichneten Phononenmuster mit Inversionssymmetrie (gerade Phononen) berechnet:

Die beiden E_{1g} Phononen koppeln aneinander, ebenso die beiden A_{1g} Phononen, da sie jeweils gleiche Symmetrie haben. Die Kopplung zweier Phononen kann man sich folgendermaßen vorstellen: Lenkt man z.B. Atome nach dem Muster des $E_{1g}(1)$ Phonons aus, so werden auch Bindungen gestreckt oder gestaucht, die das $E_{1g}(2)$ Phonon auslenken möchten. Die Energiedifferenz zur unausgelenkten Struktur ist dann nicht nur gegeben durch die Energie, die in den „Federn“ gespeichert ist, die das $E_{1g}(1)$ Phononenmuster zurückstellen möchten, sondern auch in der Spannung oder Stauchung der Bindungen, die durch die Kopplung an das $E_{1g}(2)$ Phonon bedingt sind. Würde man in einem solchen Fall einfach die Phononenfrequenz nach Gleichung (4.1) bestimmen, so würde man einen falschen Wert erhalten.

Um den Effekt der Modenkopplung in den verfügbaren Daten zu berücksichtigen, muß man eine sogenannte Eigenmodenanalyse durchführen. Dabei wird mit Hilfe der Kraftkonstanten, die bei einer Auslenkung auftreten, auf die Frequenz zurückgerechnet, die man mit Kopplung erhalten würde.

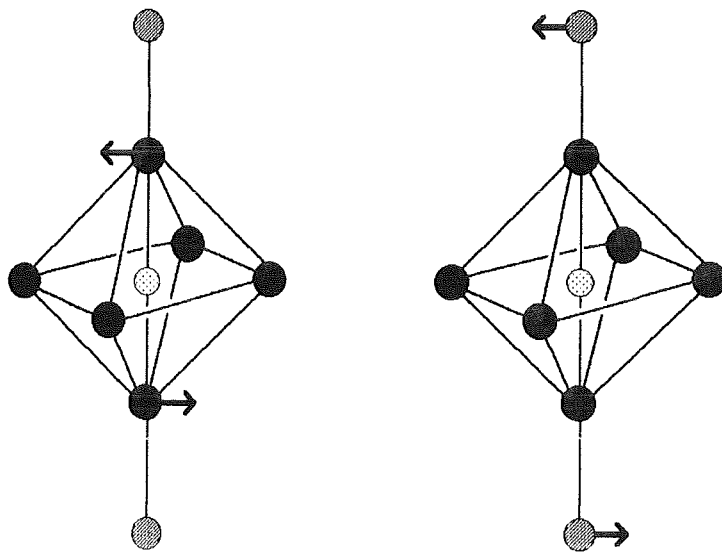


Abbildung 4.3 Auslenkungsmuster des $E_{1g}(1)$ Phonons (links) und des $E_{1g}(2)$ Phonons (rechts).

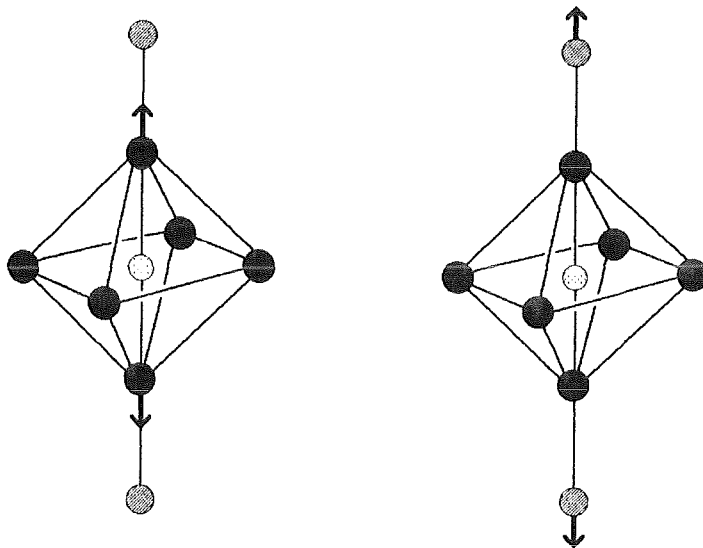


Abbildung 4.4 Auslenkungsmuster des $A_{1g}(1)$ Phonons (links) und des $A_{1g}(2)$ Phonons (rechts).

Das Schema der Eigenmodenanalyse kann man sich anhand der folgenden Gleichungen leicht klarmachen:

Sei E die Totale Energie eines Systems und $u_{\alpha}(\kappa)$ die Auslenkungen des Atoms

κ von einer Referenzposition aus in Richtung α , wobei α den Vektor (x,y,z) repräsentiert. E_0 ist die Totale Energie der unausgelenkten Referenzanordnung. $F_\alpha^{(0)}(\kappa, \kappa')$ sei die Restkraft auf das Atom κ in der Referenzanordnung, bezüglich derer die Auslenkung erfolgt. In unserem Fall, bei vollständiger Relaxation, ist diese Größe 0, da die Atompositionen völlig relaxiert sind in der Referenzanordnung. $\Phi_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa')$ sind die Elemente der Kraftkonstantenmatrix, also die Kraft auf das Atom κ bei Auslenkung des Atoms κ' , dividiert durch die entsprechende Auslenkung. Die Koeffizienten $\Phi_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa')$ geben dann an, welche Kräfte pro Auslenkung es in den drei möglichen Raumrichtungen β auf das Atom κ' geben kann bei Bewegung des Atoms κ in Richtung α .

Die Totale Energie berechnet sich aus den Kräften der Referenzanordnung und der Kraftkonstantenmatrix wie in Gleichung (4.3) angegeben.

$$E = E_0 - \sum_{\alpha \kappa} F_\alpha^{(0)}(\kappa) u_\alpha(\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta \kappa\kappa'} u_\alpha(\kappa) \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') u_\beta(\kappa') \quad (4.3)$$

Die sogenannte Dynamische Matrix erhält man aus der Kraftkonstantenmatrix gemäß Gleichung (4.4), $m(\kappa)$ ist die Masse des Atoms κ :

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = \frac{1}{\sqrt{m(\kappa) m(\kappa')}} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') \quad (4.4)$$

Die Diagonalisierung der Dynamischen Matrix führt dann direkt auf die Eigenmoden und auf die tatsächlich beobachtbaren Phononenfrequenzen, die die Kopplung mit berücksichtigen. Die Eigenwerte der Dynamischen Matrix liefern die Phononenfrequenzen und die Eigenvektoren die Auslenkungsmuster, die tatsächlich auftreten aufgrund der Modenkopplung.

In Tabelle 4.1 sind die berechneten Phononen und die nach der Eigenmodenanalyse modifizierten Werte experimentellen Daten /13/ und anderen Rechnungen /8/ gegenübergestellt. In der Grundstruktur findet sich in allen Rechnungen eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Lediglich die Frequenz des A_{1g} Sauerstoffphonons wird relativ stark überschätzt.

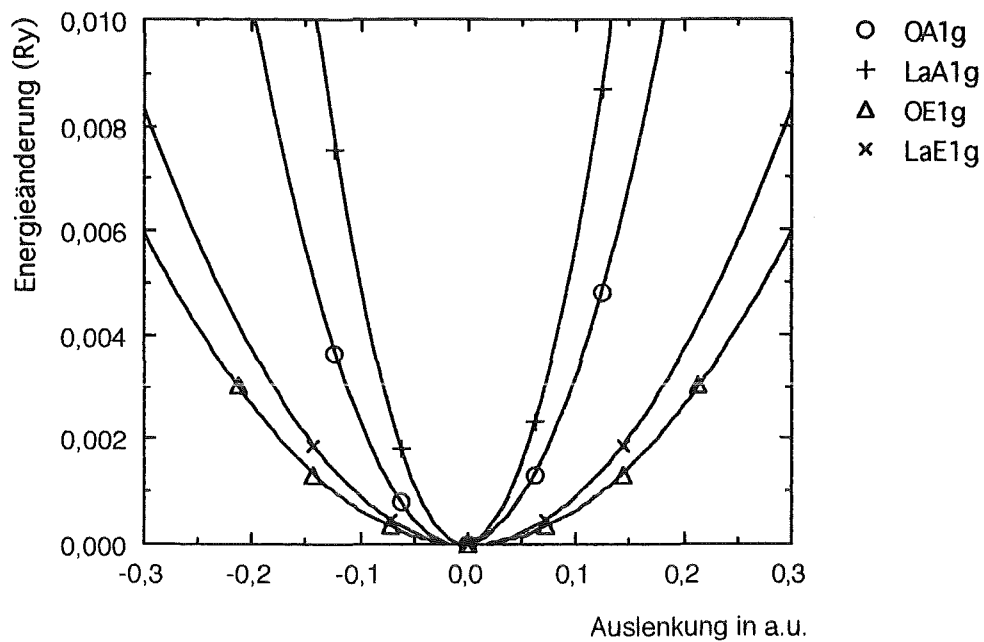


Abbildung 4.5 Veranschaulichung der Frozen Phonon Rechnungen am Γ - Punkt.

Phonon	Experiment /13/	eigene Werte		Pickett	
		frozen Phonon	Eigenmode	frozen Phonon	Eigenmode / 8 /
A _{1g} (La)	223	223	223	224	220
A _{1g} (O)	417	466	466	415	417
E _{1g} (La)	87	94	88	-	-
E _{1g} (O)	243	226	228	233	-

Tabelle 4.1 Phononenfrequenzen der A_{1g} und E_{1g} Γ - Punkt Phononen.
Alle Phononenfrequenzen in cm⁻¹.

Frequenz in cm^{-1}	A_{1g} (La)		A_{1g} (O)	
	eigene Werte	nach /8/	eigene Werte	nach /8/
223	0,999	0,99	-0,044	-0,12
466	0,044	0,12	0,999	0,99
Frequenz in cm^{-1}	E_{1g} (La)		E_{1g} (O)	
	eigene Werte		eigene Werte	
88	0,98		0,18	
228	-0,18		0,98	

Tabelle 4.2 Eigenvektoren der A_{1g} und E_{1g} Γ - Punkt Phononen.

Zur Veranschaulichung sind die Totalen Energien gegen die Auslenkungen, die als Frozen Phonons gerechnet wurden, aufgetragen. Man sieht, daß die Werte sehr gut auf Parabeln liegen, daß also das Potential, das die Atome bei Auslenkung spüren, sehr gut harmonisch ist (Abbildung 4.5).

Die Eigenvektoren in Tabelle 4.2 zeigen, daß die E_{1g} Moden nach unserer Rechnung schwach koppeln. Die A_{1g} - Phononen dagegen sind praktisch ungekoppelt, sodaß sich diese Phononenfrequenzen durch die Eigenmodenanalyse nicht ändern.

4.2.2 Ungerade Phononen

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit war die Berechnung der im folgenden beschriebenen ungeraden Γ - Punkt Phononen. Dazu mußte ein Programmpaket, das für die ungerade Symmetrie teilweise vorbereitet war, auf die VP400 portiert und dort vervollständigt werden.

Phononen ohne Inversionssymmetrie stellen eine besondere Herausforderung für die verwendeten Computersysteme dar, da nicht nur die Anzahl der K-Punkte aufgrund der verlorengegangenen Symmetrie stark ansteigt, sondern da auch alle Größen, die im Fourierraum dargestellt werden sollen, nun komplex werden. Daher ist auch die Hamiltonmatrix komplex, da in sie ja auch die Symmetrie des Systems eingeht. Die Diagonalisierung benötigt dann ebenso wie die Fouriertransformationen deutlich mehr Zeit als bei Bearbeitung einer reellen Matrix.

Die Basis von ungeraden Auslenkungsmustern, die berechnet wurden, ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Da man nicht von vornherein weiß, wie die Verhältnisse der Auslenkungen unterschiedlicher Atome bei einem bestimmten Phonon sind, wurde wieder eine Eigenmodenanalyse durchgeführt. Die E_u Phononen wurden dazu in 5 Auslenkungen zerlegt, die A_{2u} Phononen in 4 Auslenkungen und das B_{2u} Phonon konnte direkt berechnet werden.

Um alle notwendigen Kraftkonstanten bei Auslenkungen mit ungerader Symmetrie zu erhalten, wurden die Ergebnisse der o.g. Muster zusammen mit den in Kapitel 4.2.1 gefundenen Kraftkonstanten für die geraden Phononen verwendet. Die Kraftkonstanten bei Auslenkung jedes einzelnen Atoms konnten so isoliert werden. Die anschließende Eigenmodenanalyse ergab die Frequenzen, die in Tabelle 4.3 dargestellt sind.

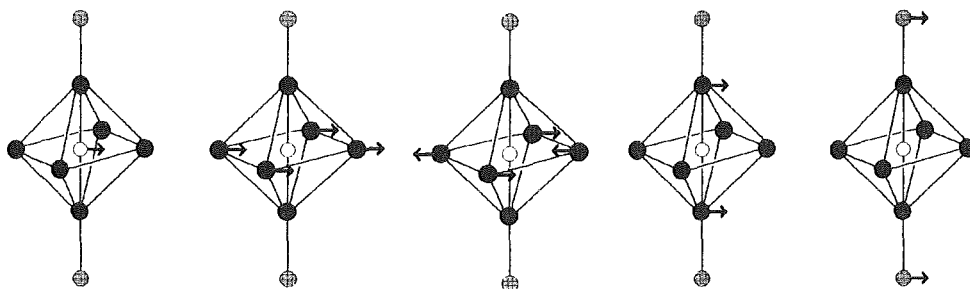


Abbildung 4.6 a) Schema der Zerlegung der E_u Phononen.

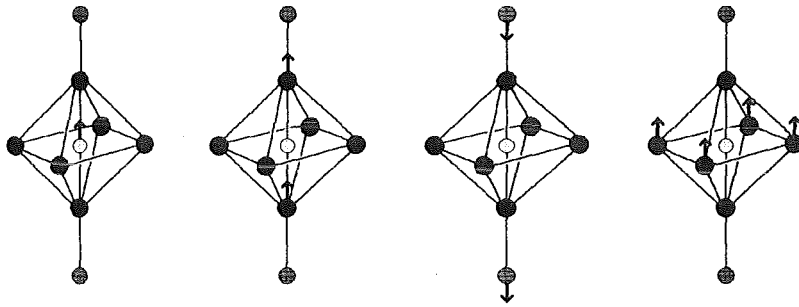


Abbildung 4.6 b) Schema der Zerlegung der A_{2u} Phononen.

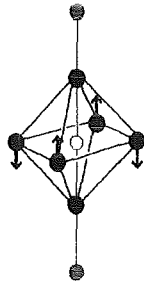


Abbildung 4.6 c) Auslenkungsmuster des B_{2u} Phonons.

Man erkennt in Tabelle 4.3 eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit experimentellen Daten aus inelastischer Neutronenstreuung /13/. Lediglich das $A_{2u}(2)$ Phonon wird deutlich zu hoch berechnet.

Phonon	eigene Ergebnisse	Experiment /13/	Rechnung /8/
$E_u(1)$	117	123	
$E_u(2)$	159	170	-
$E_u(3)$	370	350	
$E_u(4)$	700	674	
$A_{2u}(1)$	140	150	
$A_{2u}(2)$	283	227	-
$A_{2u}(3)$	491	497	
B_{2u}	253	247	293

Tabelle 4.3 Phononenfrequenzen der ungeraden Γ - Punkt Moden. Alle Frequenzen in cm^{-1} .

Theoretische Arbeiten anderer Gruppen zu den ungeraden Phononen gibt es bisher kaum. Nur die Sauerstoff B_{2u} Mode wurde bereits berechnet /8/.

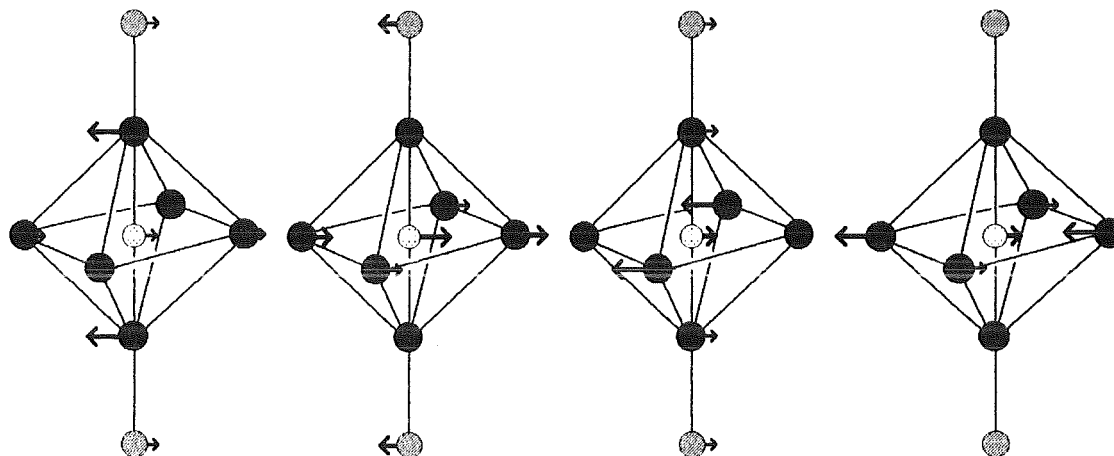


Abbildung 4.7 a) Die ungeraden Γ - Punkt Phononen $E_u(1)$ bis $E_u(4)$.

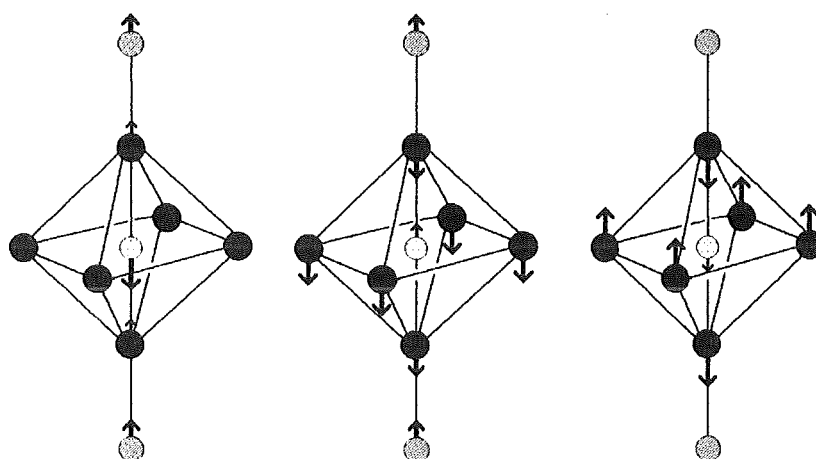


Abbildung 4.7 b) Die ungeraden Γ - Punkt Phononen $A_{2u}(1)$ bis $A_{2u}(3)$.

Die aus der Eigenmodenanalyse resultierenden Auslenkungsmuster zeigt Abbildung 4.7. Die Länge der Pfeile veranschaulicht den Anteil der Auslenkung des jeweiligen Atoms am gesamten Schwingungsmuster.

Die $E_u(1)$ Mode zeigt eine Schwingung der Apexatome gegen die Lanthane und das Cu- Atom. Das Cu hat die deutlich größte Auslenkung beim $E_u(2)$ Phonon, wo es zusammen mit den Ebenen- Sauerstoffen gegen die Lanthane schwingt. Das nächsthöhere E_u Phonon hat das Muster einer Bewegung des Cu gegen das

Ebenensauerstoffatom, das in Richtung des 2. Basisvektors liegt. Alle anderen Atome tragen nur wenig bei. Deutlich ist zu erkennen, daß das höchstgelegene Phonon hauptsächlich einer Schwingung der Cu- Atome gegen das in der Auslenkungsrichtung des Kupfers gelegene Ebenensauerstoffatom entspricht.

Beim $A_{2u}(1)$ Phonon schwingt das Cu- Atom gegen die La- Atome, die Ebenensauerstoffe ruhen und die Apexatome sind nur sehr schwach beteiligt. Beim $A_{2u}(2)$ Phonon dagegen ruht das Cu fast völlig, dominierend ist die Schwingung der Ebene und der Apex gegen die Lanthanatome. Das $A_{2u}(3)$ Phonon schließlich ist charakterisiert durch die Schwingung der Apexatome gegen die Ebene.

4.3 X- Punkt- Phononen

4.3.1 Phononenfrequenzen und Eigenmoden

Die Motivation zur Betrachtung des X- Punktes lag in der Tatsache, daß einige X- Punkt Phononen besondere Beachtung verdienen, z.B. in Zusammenhang mit dem Phasenübergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Struktur. Daher wurden zu diesen Phononen von verschiedenen Gruppen Rechnungen und Vorhersagen gemacht.

Am X- Punkt erfolgt die Auslenkung aller Atome benachbarter Zellen in der Cu-O Ebene gegenphasig. Der zugehörige Impulsraumvektor ist $\mathbf{q} = \pi/a (1,1,0)$. Die in Kapitel 3.1 beschriebene Basis (Gleichungen 3.1), im folgenden Γ - Punkt Basis genannt, kann nicht mehr verwendet werden, wenn eine verdoppelte Elementarzelle beschrieben werden soll, wie es bei den X- Punkt Phononen notwendig ist. Man kann dann eine Basis wie in Gleichung 4.5 verwenden, deren Vektoren a_1 und a_2 um 45° gegen die der Γ - Punkt Basis gedreht sind und um den Faktor $\sqrt{2}$ verlängert.

$$\begin{aligned} a_1' &= (a , a , 0) \\ a_2' &= (a , -a , 0) \\ a_3' &= (-a/2 , -a/2 , c/2) . \end{aligned} \tag{4.5}$$

Dies bewirkt, in den in Abbildung 3.3 mit x und y bezeichneten Richtungen, eine Verdopplung der beschriebenen Elementarzelle. Man hat dann zwei primitive Elementarzellen mit je 7 Atomen in dieser Zelle. Die beiden primitiven Elementarzellen sind in der x-y Ebene benachbart, versetzt um den Vektor $0,5 \cdot a_1'$.

Am X- Punkt wurden die Frequenzen der in Abbildung 4.8 und 4.9 aufgezeichneten Phononenmuster berechnet. Die jeweils in einer Abbildung zusammengefaßten Phononen koppeln aneinander, sie haben die gleiche Symmetrie.

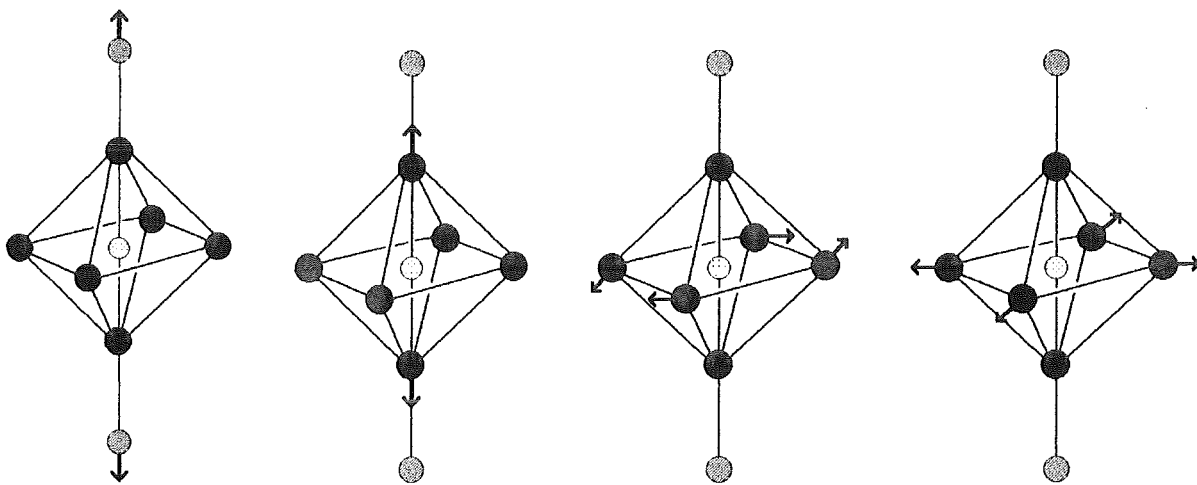


Abbildung 4.8 Axiales Lanthanphonon, axiales Sauerstoffphonon, Scissor-Phonon und Breathing-Phonon.

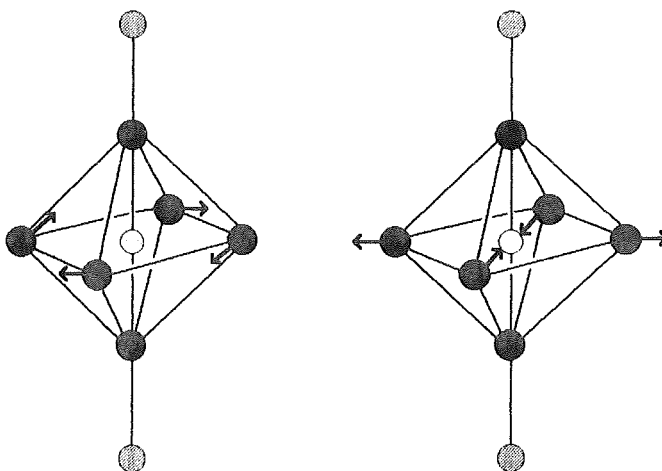


Abbildung 4.9 Rotation- und Quadrupol-Phonon.

Phonon	Experiment /13/	eigene Werte		Pickett	
		frozen Phonon	Eigenmode	frozen Phonon	Eigenmode / 8 /, /33/
La -axial	153	170	152	155	137
O - axial	377	446	393	339	263
Scissor	490	443	457	404	417
Breathing	713	586	618	609	642
Rotation	120	155	155	-	-
Quadrupolar	504	511	511	-	-

Tabelle 4.4 Phononenfrequenzen der X- Punkt Phononen.
Alle Phononenfrequenzen in cm^{-1} .

Frequenz in cm^{-1}	La -axial		O - axial		Scissor		Breathing	
	eigene Werte	nach /8/	eigene Werte	nach /8/	eigene Werte	nach /8/	eigene Werte	nach /8/
152	0,98	0,95	0,20	0,29	-0,06	0,05	-0,02	0,07
393	-0,19	-0,30	0,76	0,85	-0,58	-0,32	-0,22	-0,31
457	-0,07	-0,05	0,54	0,28	0,81	0,94	-0,21	-0,16
618	-0,03	-0,03	0,30	0,35	0,04	0,05	0,95	0,94
Frequenz in cm^{-1}	Rotation (eigene Werte)				Quadrupolar (eigene Werte)			
155	1,00				0,02			
511	-0,02				1,00			

Tabelle 4.5 Eigenvektoren für die X- Punkt Phononen.

Die Eigenvektoren in Tabelle 4.5 zeigen die Kopplung der einzelnen Auslenkungsmuster. Das Lanthan- Phonon ist dabei weitgehend ungekoppelt. Das Breathing- Phonon koppelt mit dem O- axial- Phonon zu einem dreidimensionalen Breathing. Am stärksten ist die Kopplung zwischen dem Scissor- und dem O- axial- Phonon.

Die von uns berechneten Werte zeigen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als die von Pickett und Mitarbeitern berechneten Werte, mit Ausnahme des Breathing- Phonons. In einer früheren Veröffentlichung dieser Gruppe /8/ lagen die Phononenfrequenzen insgesamt höher, so daß das Breathing- Phonon besser mit dem experimentellen Wert übereinstimmte. Diese Übereinstimmung war aber nur die Folge eines Rechenfehlers /34/. In Tabelle 4.4 sind bereits die im Erratum herausgegebenen korrigierten Werte aufgelistet.

Beim Vergleich der Rechnungen muß man beachten, welches Auslenkungsmuster mit welchem Namen bedacht wird. Das „Quadrupol“ Phonon der Referenz /8/ ist bei uns mit „Scissor“ bezeichnet. Ansonsten stimmen die Bezeichnungen überein.

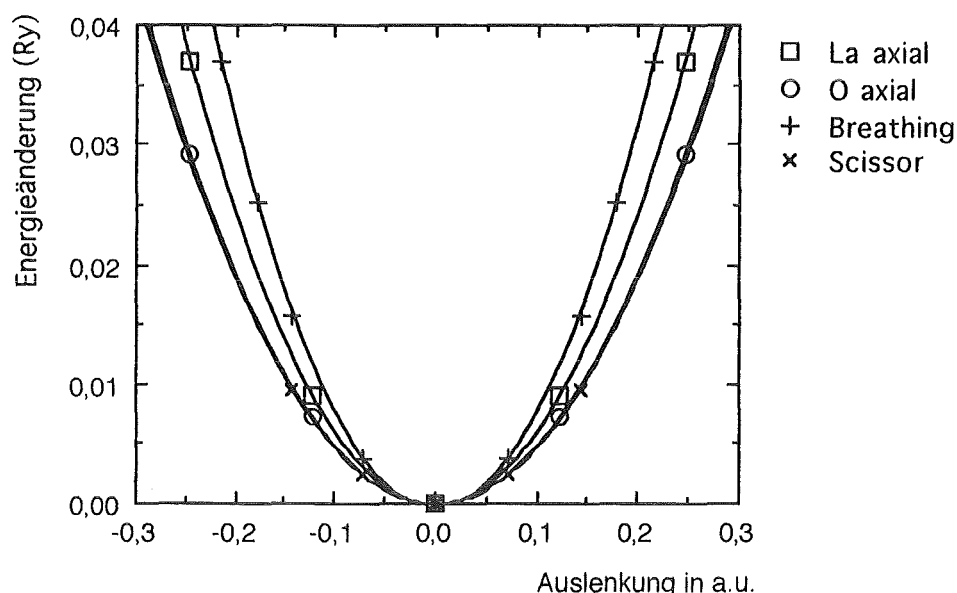


Abbildung 4.10 a) Veranschaulichung der X- Punkt Phononen.

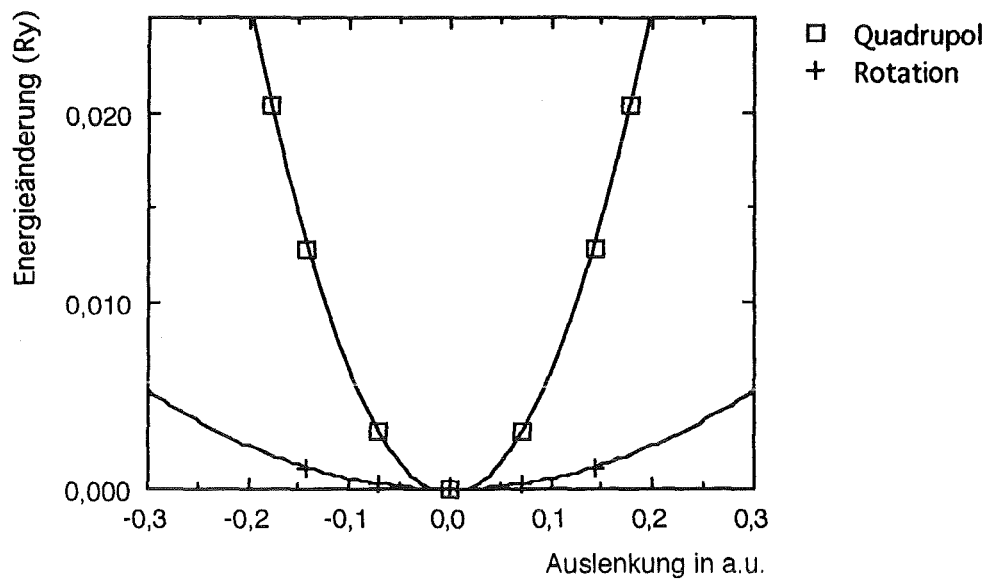


Abbildung 4.10 b) Veranschaulichung der X- Punkt Phononen.

Abbildungen 4.10 zeigen zusammenfassend die Totale Energie in Abhängigkeit von der Auslenkung für alle X- Punkt Phononen. Man erkennt mit bloßem Auge kaum Anharmonizitäten, auch eine genaue Analyse zeigt, daß die Potentiale, die die Atome bei Auslenkung spüren, weitgehend harmonisch sind.

4.3.2 Variation der Anzahl der K- Punkte beim Breathing- Phonon

Die Brillouinzone des La_2CuO_4 (Abbildung 4.2) ist bei einem Schnitt in der k_x - k_y - Ebene nahezu quadratisch, siehe auch Abbildung 4.11. Die Fermifläche paßt sich in dieses Quadrat ein und hat fast parallel verlaufende Ränder. Das legt die Vermutung nahe, daß es in diesem System zu Nestingverhalten kommen könnte, so daß mit einem einzigen Impulsübertragsvektor \mathbf{q} eine große Anzahl von Elektronen von einer Kante der Fermifläche in Zustände auf der gegenüberliegenden Kante überführt werden könnten. Eine solche Konstellation könnte ähnlich wie bei der Peierls Instabilität zu einer Beeinflussung des Gittersystems führen. Es wird in diesem Zusammenhang eine starke Absenkung der Frequenz eines Phonons vorhergesagt (sog. „Weichwerden des Phonons“), das dem Vektor im reziproken Raum entspricht, der mit der für das Nesting passenden Impulsübertragsrichtung \mathbf{q} übereinstimmt. Ein hierzu passendes Phonon wäre insbesondere das planare Breathing Phonon am X- Punkt, wie in Abbildung 4.8 dargestellt /32/, da die Breathing Verzerrung in einem gewissen Bereich ein Gap an der Fermikante öffnet (s. Kapitel 4.3.4).

Als Kritik ist anzumerken, daß das Nesting nur bei perfekt parallelen Kanten der Fermifläche funktionieren kann und daß außerdem absolut gesehen nur eine geringe Anzahl der Elektronen auf diese Weise ans Gittersystem ankoppeln kann. Sobald man sich aus der betrachteten Ebene entfernt, kann das Nesting nicht mehr funktionieren, da die Wände der Brillouinzone in z - Richtung nicht parallel verlaufen. Insofern ist es nicht klar, ob das Nesting einen Einfluß haben kann oder nicht, das Thema ist immer noch umstritten.

Insbesondere die Gruppen um Weber /35/ und Mattheis /32/ propagierten die Theorie, daß das Nesting im La_2CuO_4 eine wichtige Rolle spielt und die Phononenfrequenz des Breathing Phonons stark absenkt. Um definitiv klären zu können, ob es zu Nesting kommen könne oder nicht, machten wir eine Reihe von Rechnungen.

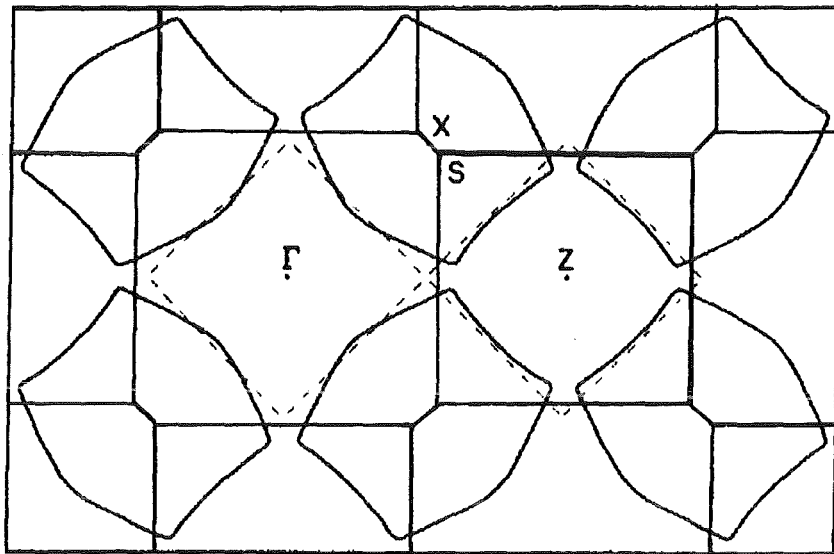


Abbildung 4.11 Schnitt durch die Brillouinzone des La_2CuO_4 nach /32/.

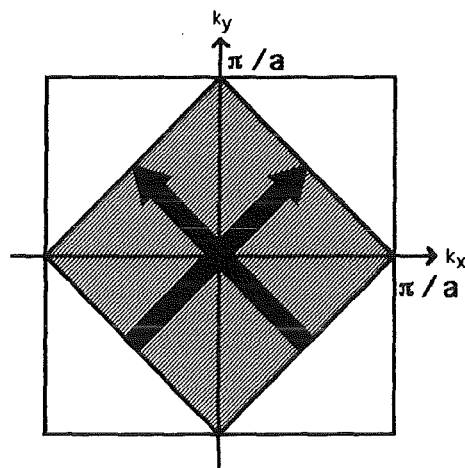


Abbildung 4.12 Schnitt durch die Brillouinzone des La_2CuO_4 mit Angabe der möglichen Nesting- Vektoren in einem einfachen 2-dimensionalen Modell nach /36/. Die Fermifläche ist schraffiert eingezeichnet.

Als ein Grund für das Fehlen des Weichwerdens des Breathing- Phonons in den Totalen Energierechnungen wurde die unzulängliche Behandlung der Fermifläche diskutiert. Um dieses Argument auszuschließen, wurde eine Reihe von Rechnungen durchgeführt, bei denen verschiedene Bereiche der Brillouinzone

unterschiedlich genau behandelt wurden. Dies wurde durch Variation der Lage und der Anzahl der K- Punkte erreicht.

Bisher war die Anordnung der K- Punkte wie in Abbildung 4.13 a). Dargestellt ist die Brillouinzone des tetragonalen La_2CuO_4 mit im Ortsraum verdoppelter Elementarzelle gemäß der X- Punkt Symmetrie. In z- Richtung hat man wegen der geringen Dispersion nur 2 Schichten gewählt, in der x-y Richtung, die im Ortsraum der Cu-O Ebene entspricht, füllen die K-Punkte den irreduziblen Anteil der Brillouinzone gleichmäßig aus. (Der irreduzible Anteil der Brillouinzone ist derjenige Teil, aus dem man durch Anwendung aller erlaubten Symmetrioperationen die gesamte Brillouinzone reproduzieren kann.)

Um den möglichen Mangel einer unzulänglichen Abtastung der Brillouinzone zu beheben, wurde das K-Punkte Mesh erheblich dichter gemacht. Bisher betrug es 33 K-Punkte in der irreduziblen Brillouinzone, nun wurde es bis auf 280 K-Punkte erweitert (Abbildung 4.13 b). Außerdem wurde ein Fall gerechnet, bei dem 201 K- Punkte dicht in der Nähe der Fermifläche lagen, sodaß man die Gewähr hatte, die dort eventuell auftretenden Effekte sicher zu erfassen (Abbildung 4.14).

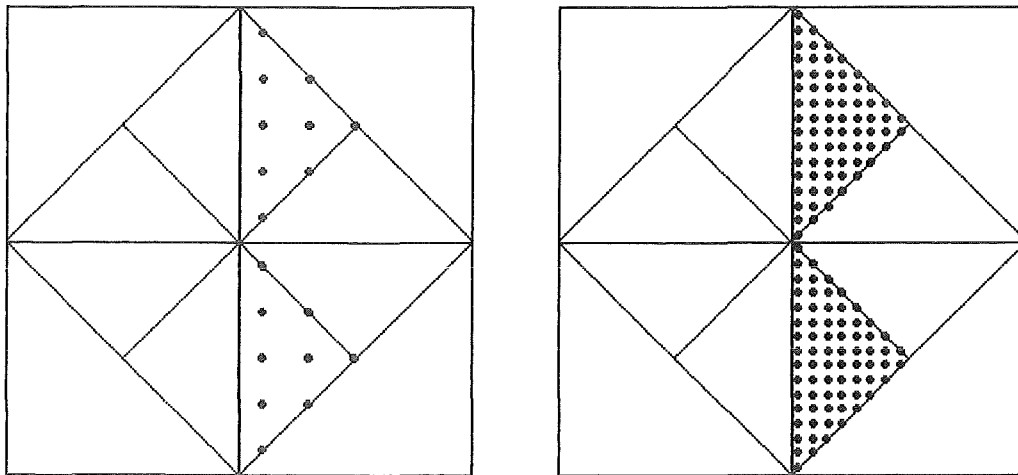


Abbildung 4.13 a) Lage der K- Punkte in der Brillouinzone, 33 K- Punkte.
 b) Lage der K- Punkte in der Brillouinzone, 280 K- Punkte.
 Symmetrielinien sind eingezeichnet, sowie die Grenze der Brillouinzone bei Verdoppelung der Elementarzelle.

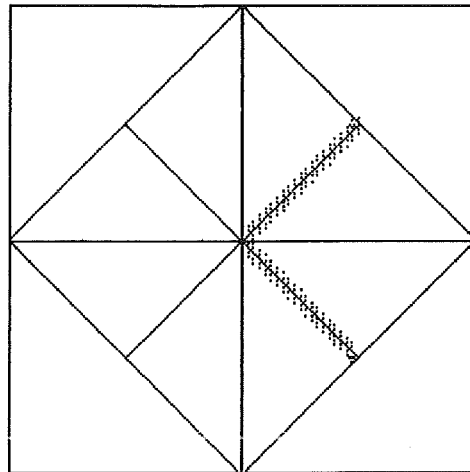


Abbildung 4.14 Lage der K- Punkte in der Brillouinzone, 201 K- Punkte, in der Nähe der Fermikante.

Die Ergebnisse der Totalen Energien sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Es zeigte sich, daß keine signifikante Absenkung der Phononenenergien gegenüber den zuvor gemachten Rechnungen mit weniger K-Punkten zu finden war. Auch die Rechnungen, die die K- Punkte gezielt in die Nähe der Fermikante legten, zeigten keine relevanten Abweichungen.

Anzahl der K- Punkte	Änderung der Totalen Energie in mRy bei Auslenkung 1% $a_{\text{tetragonal}}$	Änderung der Totalen Energie in mRy bei Auslenkung 2% $a_{\text{tetragonal}}$
33	3,849	15,796
280	3,884	15,894
201	3,773	15,053

Tabelle 4.6 Ergebnisse der Analyse mit verschiedenen K- Punkten, Breathing-Verzerrung.

4.3.3 Quadrupolarmode im Vergleich zum planaren Breathing bei großen Auslenkungen

Wie bereits erwähnt, ist besonders von der Gruppe um Weber /35/ geäußert worden, daß das Breathing Phonon eine deutliche Energieabsenkung erfahren sollte, bedingt durch ein mögliches Nesting. Es wird in diesem Zusammenhang ebenfalls eine starke Anharmonizität im Verlauf der Auslenkung des Phononenmusters vorhergesagt. Um dies zu untersuchen, rechneten wir mehrere Auslenkungen dieses Phonons und im Vergleich dazu dieselben Auslenkungen beim Quadrupol-Phonon, bei dem die vorhergesagte Anharmonizität nicht auftreten sollte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 und 4.16 dargestellt. Man sieht am gefitteten Polynom in beiden Abbildungen, daß die Koeffizienten der Terme mit x^4 sich nicht wesentlich unterscheiden.

Eine genaue Analyse der Ergebnisse, wie in Tabellen 4.7 und 4.8 gegenübergestellt zeigen, daß die Differenz der gefitteten zu den genauen, berechneten Werten sich in beiden Fällen kaum unterscheidet. In beiden Fällen ist die maximale auftretende Differenz zwischen gefitteten Werten und den ursprünglichen Ergebnissen gleich groß (ca. $3 \cdot 10^{-5}$).

Man kann von daher in keiner Weise die These stützen, daß das Breathing Phonon eine deutliche Anharmonizität zeigt, die beim Quadrupol Phonon fehlt. Die Anharmonizitäten in den Auslenkungen unterscheiden sich vielmehr kaum voneinander und auch nicht qualitativ von den Anharmonizitäten, die bei anderen Phononenmustern auftreten.

Wenn Anharmonizitäten auftreten, dann sollten sie bei den größten Auslenkungen am stärksten sein. Darum wurde eine weitere Analyse vorgenommen, bei der nur die größten Auslenkungen einbezogen wurden. Die Ergebnisse und Schlußfolgerungen blieben aber gleich, auch hier erhält man dieselben Anharmonizitäten wie bei Einbeziehung aller vorhandenen Rechenwerte.

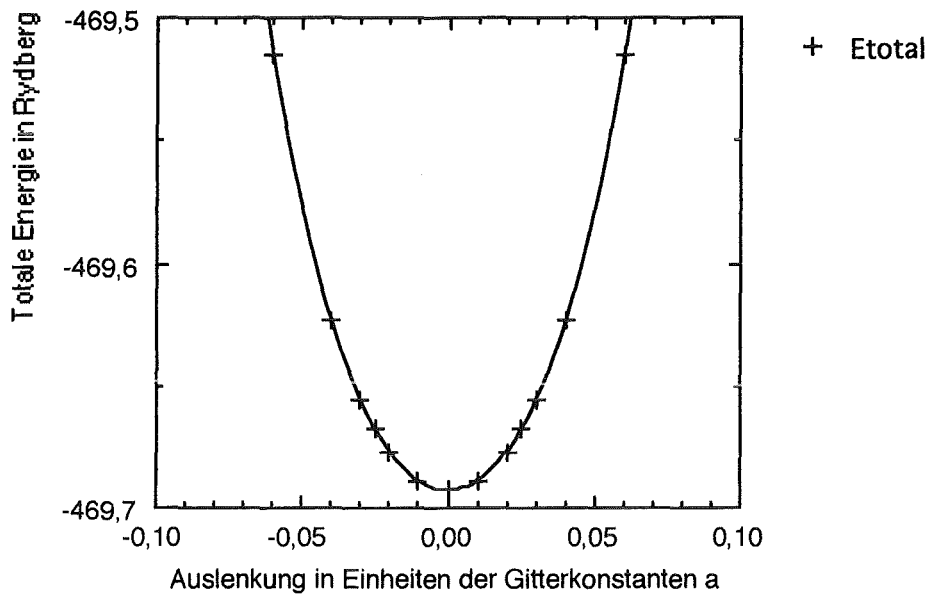


Abbildung 4.15 Breathing Phonon, Auslenkungen bis 6% der Gitterkonstanten a.

Auslenkung / a	Totale Energie gefittet	Totale Energie berechnete Werte	Differenz Fit-Rechnung
0	-469,692690	-469,692720	-0,00003
0,01	-469,688850	-469,688871	-0,000021
0,02	-469,676954	-469,676924	0,00003
0,025	-469,667663	-469,667626	0,000037
0,03	-469,655878	-469,655900	-0,000022
0,04	-469,623751	-469,623768	-0,000017
0,06	-469,515099	-469,515096	0,000003
-0,01	-469,688850	-469,688871	-0,000021
-0,02	-469,676954	-469,676924	0,00003
-0,025	-469,667663	-469,667626	0,000037
-0,03	-469,655878	-469,655900	-0,000022
-0,04	-469,623751	-469,623768	-0,000017
-0,06	-469,515099	-469,515096	0,000003

Tabelle 4.7 Analyse der Totalen Energien bei Breathing- Auslenkung.

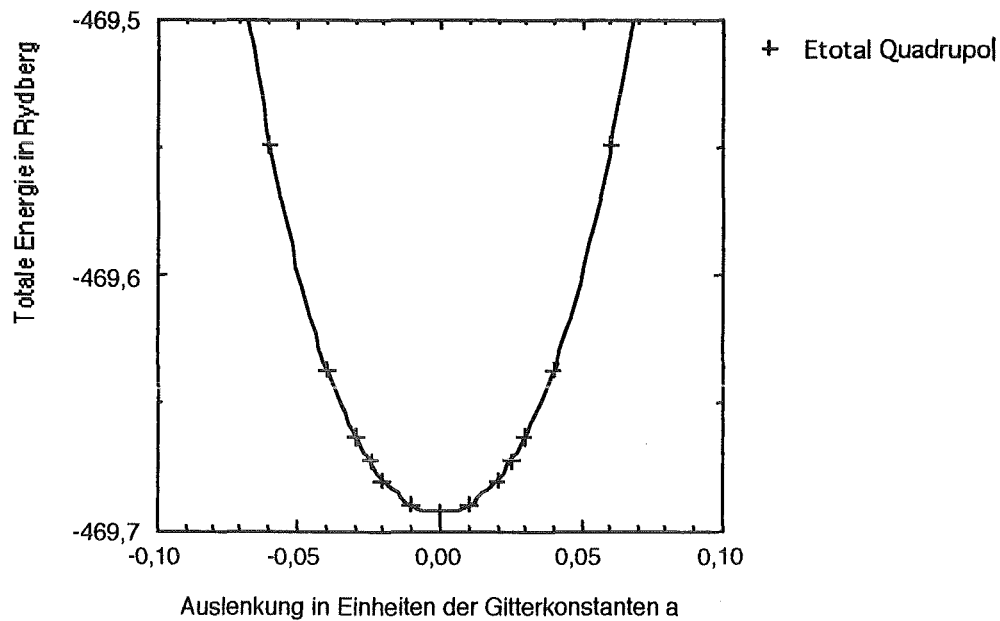


Abbildung 4.16 Quadrupolar Phonon, Auslenkungen bis 6% der Gitterkonstanten a.

Auslenkung / a	Totale Energie gefittet	Totale Energie berechnete Werte	Differenz Fit-Rechnung
0	-469,692730	-469,692720	0,00001
0,01	-469,689597	-469,689613	-0,000016
0,02	-469,679902	-469,679874	0,000028
0,025	-469,672339	-469,672354	-0,000015
0,03	-469,662755	-469,662787	-0,000032
0,04	-469,636676	-469,636662	0,000014
0,06	-469,548830	-469,548836	-0,000006
-0,01	-469,689597	-469,689613	-0,000016
-0,02	-469,679902	-469,679874	0,000028
-0,025	-469,672339	-469,672354	-0,000015
-0,03	-469,662755	-469,662787	-0,000032
-0,04	-469,636676	-469,636662	0,000014
-0,06	-469,548830	-469,548836	-0,000006

Tabelle 4.8 Analyse der Totalen Energien bei Quadrupolar- Auslenkung.

4.3.4 Bandstrukturveränderung bei Breathing- Auslenkung

Lenkt man die Atome gemäß einem bestimmten Phononenmuster aus, so ergibt sich im Prinzip auch eine Veränderung der Bandstruktur. Meist ist diese aber nur gering, nur bei einigen Phononen und auch nur in bestimmten Richtungen in der Brillouinzone kann man auch wirklich eine Veränderung erkennen (Abbildungen 4.17 und 4.18, Bereich zwischen b und b').

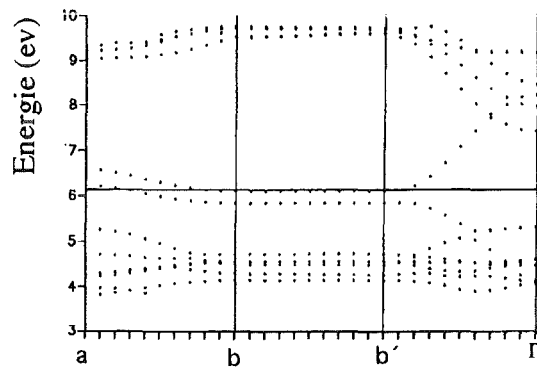


Abbildung 4.17a) Bandstruktur nach unseren Berechnungen bei Breathing-Auslenkung.

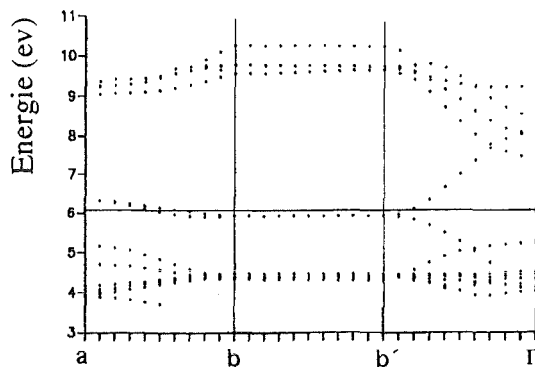


Abbildung 4.17b) Dieselben Bänder wie in Abbildung 4.17 a) bei unausgelenkten Atompositionen.

Eine deutliche Veränderung der Bandstruktur bei Auslenkung eines Phonons gibt einen Hinweis darauf, daß das Gittersystem das Elektronensystem stark beeinflusst. Man kann dann eine starke Elektron- Phonon- Kopplung vermuten, die beim Entstehen von Supraleitung von Bedeutung ist. Außerdem kann ein starkes

Ankoppeln des Elektronensystems an das Gittersystem die Phononenfrequenzen beeinflussen und so z.B. für das Weichwerden einiger Phononen verantwortlich sein. Ein solcher Verdacht lag beim Breathing Phonon des La_2CuO_4 vor, wo aber ein Weichwerden des Phonons nicht gefunden werden konnte. Dennoch sieht man an diesem Beispiel sehr schön, wie sich die Bandstruktur in einem gewissen Bereich ändert bei Auslenkung dieses Phonons und wie sich so ein Gap an der Fermikante auftut, wenn auch nur in bestimmten Richtungen in der Brillouinzone.

In Abbildung 4.18 ist die Bandstruktur im gleichen Bereich gezeigt, als Ergebnis der Rechnungen einer anderen Gruppe /31/. Auch hier wird die Bandstrukturänderung bei Breathing- Auslenkung deutlich.

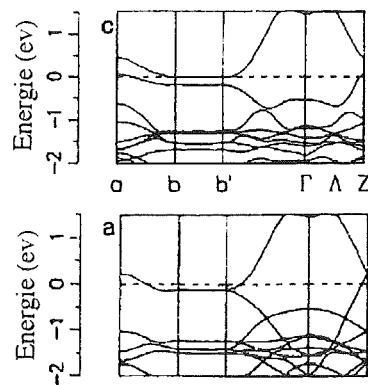


Abbildung 4.18 Bandstruktur nach /31/ bei Breathing- Auslenkung (oben) und bei unausgelenkten Atompositionen (unten).

4.3.5 Tilt Phonon und Phasenübergang zur orthorhombischen Struktur

Bei tiefen Temperaturen besitzt La_2CuO_4 eine orthorhombische Gitterstruktur. Die Übergangstemperatur von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase wird meist mit 530 K angegeben (s. Kapitel 3.1). Das Bravaisgitter der orthorhombischen Struktur ist raumzentriert. Den Übergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur macht man sich am besten klar anhand von Abbildung 4.19. Dort ist nochmals links die tetragonale Struktur dargestellt, die CuO_6 Oktaeder sind an jedem Gitterplatz des Bravaisgitters zentriert.

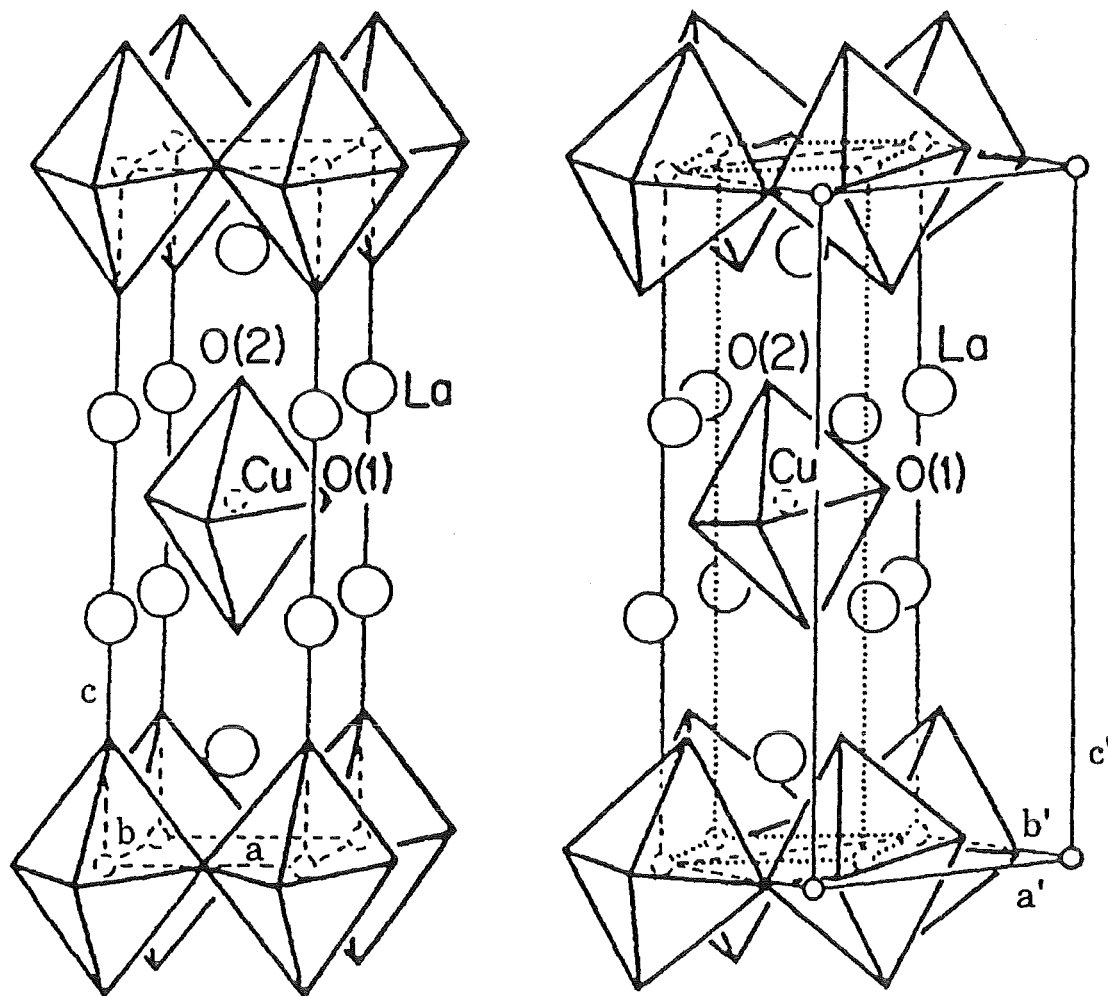


Abbildung 4.19 Darstellung der tetragonalen (links) und orthorhombischen (rechts) Elementarzelle nach /37/.

Beim Übergang zur orthorhombischen Symmetrie verkippen nun die Oktaeder um die $[110]$ Achse oder die $[1\bar{1}0]$ Achse des tetragonalen Systems. Dadurch werden benachbarte Oktaeder in entgegengesetzte Richtungen gekippt, denn jeder Oktaeder hat ein Sauerstoffatom mit den benachbarten Oktaedern gemeinsam (s. Abbildung 4.19).

Gleichzeitig kommt es zu einer orthorhombischen Verzerrung, d.h. die Gitterkonstanten a' und b' unterscheiden sich. Das Gitter ist in Richtung der Kippachse komprimiert, in Abbildung 4.19 rechts würde das bedeuten, daß $b' < a'$ wird. Die orthorhombische Verzerrung, meist angegeben als $(a' - b') / (a' + b')$, beträgt 1,4 % bei tiefen Temperaturen /38/.

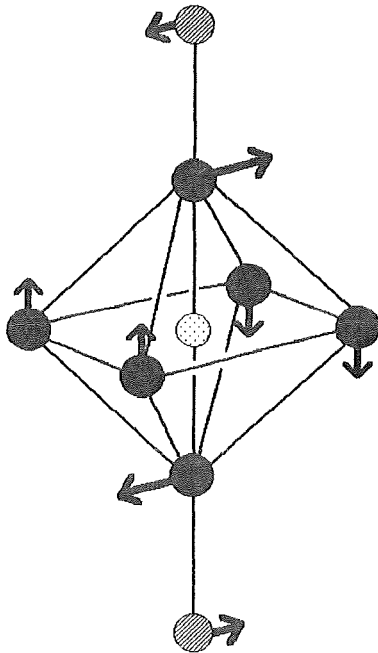


Abbildung 4.20
Veranschaulichung der Oktaederverkippung.

Abbildung 4.20 zeigt schematisch, wie die Verkippung eines einzelnen Oktaeders zu verstehen ist. Die Verkippung der Lanthanatome ist sehr gering. Die Verkippung der Sauerstoffe O1 und O2 erfolgt um nahezu den gleichen Winkel, so daß man sieht, daß es gerechtfertigt ist, von einer nahezu statischen Verkippung der Sauerstoffoktaeder zu sprechen. Aus experimentellen Daten bei Raumtemperatur ergibt sich eine Verkippung der Apex- Sauerstoffe um 4.3° vom Kupferatom aus gesehen und eine Verkippung der Ebenen- Sauerstoffe um 2.9° , ebenfalls vom Kupfer aus gesehen. Rechnet man diese Auslenkung um in

eine Verkippung um die eigentliche Kippachse (s. Abbildung 4.21), so erhält man einen Winkel von 4.1° für die Ebenen- Sauerstoffe /39/. Da die Winkel des Apex- und Ebenen- Sauerstoffatoms also nur wenig voneinander abweichen, ist im folgenden meist die Verkippung mit nur einem Parameter, nämlich dem Kippwinkel des gesamten Oktaeders, angegeben /36/.

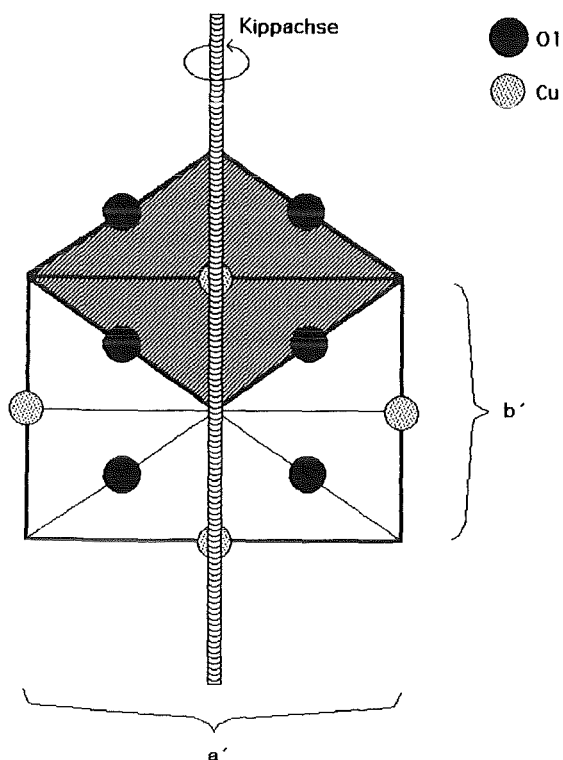


Abbildung 4.21

Schnitt durch die Cu-O Ebene zur Veranschaulichung der Oktaeder-Verkippung und des Zusammenhangs mit der orthorhombischen Verzerrung (übertrieben gezeichnet). Die Basisfläche der bisherigen tetragonalen Elementarzelle ist schraffiert eingezeichnet.

Die Darstellung der Basisvektoren der orthorhombischen Geometrie erfolgt zur Verbesserung der Übersichtlichkeit in einem 2-dimensionalen Schnitt durch die Elementarzelle (Abbildung 4.22). Zur Beschreibung des orthorhombischen Systems benötigt man nun eine gegenüber dem tetragonalen System verdoppelte Elementarzelle, also 14 Atome in jeder primitiven Elementarzelle.

Die Basisvektoren der orthorhombischen Zelle sind nun gegen die der tetragonalen Zelle um die c-Achse um 45° gedreht, sie verlaufen genau längs der Diagonalen der tetragonalen Elementarzelle. Die Länge der Basisvektoren in der x-y Ebene ist gegenüber den Basisvektoren des tetragonalen Falls um den Faktor $\sqrt{2}$ verlängert. Der dritte Basisvektor kann genau wie im tetragonalen Fall gewählt werden oder aber um den Vektor $0,5 a_1 + 0,5 a_2$ verlängert, was der Tatsache

entspricht, daß die Oktaeder wahlweise um die $[110]$ Achse oder die $[\bar{1}\bar{1}0]$ Achse des tetragonalen Systems verkippeln können. Tatsächlich beobachtet man experimentell im orthorhombischen System eine starke Zwillingsbildung, die von der gleichberechtigten Stellung der beiden Kipprichtungen herrührt.

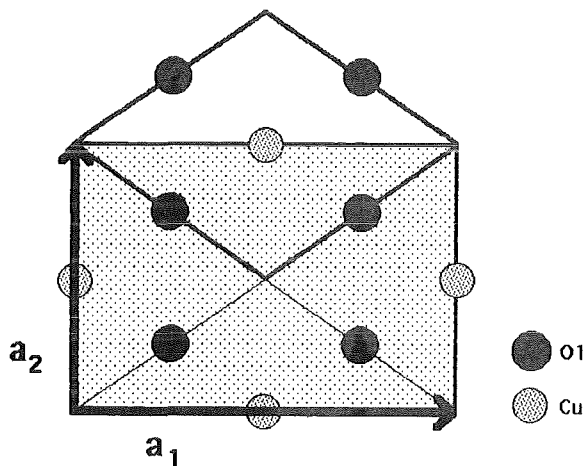


Abbildung 4.22

Veranschaulichung der Basisvektoren der orthorhombischen Geometrie in der Cu-O Ebene. Der markierte Bereich stellt die Grundfläche der orthorhombischen Elementarzelle dar.

Das Schema der Verkippung benachbarter Oktaeder ist nochmals deutlich in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Zeichnung stellt einen Schnitt durch eine beliebige Cu-O Ebene dar. Die eingezeichneten Punkte stellen Kupferatome dar, die im Zentrum der Oktaeder sitzen. Die Art der Schraffierung gibt an, in welche Richtung der entsprechende Oktaeder ums Cu Atom herum kippt. Um mehrere Ebenen darstellen zu können, sind die Oktaeder der darüberliegenden Schicht bzw. die in deren Zentrum sitzenden Kupferatome durch hohle Kreise gekennzeichnet.

Diesem Kippschema muß man Rechnung tragen, wenn man die orthorhombische Phase durch einen Satz von 14 Atompositionen beschreiben will, die dann periodisch an den Gitterplätzen des orthorhombischen raumzentrierten Bravaisgitters wiederholt werden. Die Basis und die Atompositionen inklusive des Kippschemas sind in den Gleichungen (4.6), (4.7) und in Tabelle 4.9 dargestellt. Die zugrundeliegende kartesische Basis für die Darstellung der Vektoren in Gleichung 4.6 ist gegenüber der kartesischen Basis, in der die Vektoren des tetragonalen Systems (Gleichung 3.1) ausgedrückt sind, um 45° gedreht.

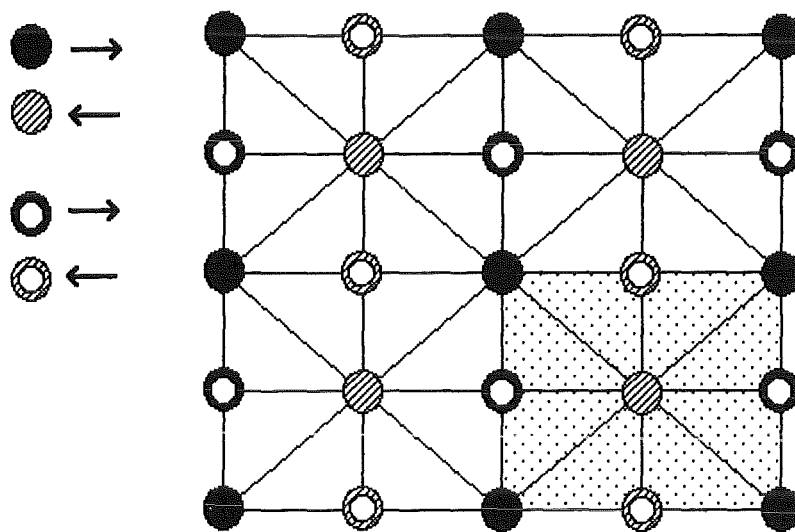


Abbildung 4.23 Veranschaulichung der orthorhombischen Verkipfung. Die Grundfläche der orthorhombischen Elementarzelle ist markiert. Die vollen Kreise symbolisieren die Cu-O Oktaeder einer betrachteten Schicht. Die hohlen Kreise sind dann die Oktaeder der darüberliegenden (oder darunterliegenden) Schicht. Die Pfeile geben die Kipprichtung an.

0	0	0
0.5	-0.5	0
$-\delta$	$-0.181 + \chi$	$0.362 - 2\chi$
$0.5 + \delta$	$-0.681 + \chi$	$0.362 - 2\chi$
0.25	$-0.25 - \epsilon$	2ϵ
0.25	$0.25 - \epsilon$	2ϵ
-0.25	$-0.25 + \epsilon$	-2ϵ
-0.25	$0.25 + \epsilon$	-2ϵ
$-0.5 - \delta$	$-0.319 - \chi$	$-0.362 + 2\chi$
δ	$0.181 - \chi$	$-0.362 + 2\chi$
ξ	$-0.3625 + \nu$	$0.725 - 2\nu$
$0.5 - \xi$	$-0.8625 + \nu$	$0.725 - 2\nu$
$-0.5 + \xi$	$-0.1375 - \nu$	$-0.725 + 2\nu$
$-\xi$	$0.3625 - \nu$	$-0.725 + 2\nu$

Tabelle 4.9 Kippschema der orthorhombischen Struktur in der Basis von Gleichung (4.6).

$$\begin{aligned}
a_1 &= (a', 0, 0) \\
a_2 &= (0, b', 0) \\
a_3 &= (0, b'/2, c/2)
\end{aligned}
\tag{4.6}$$

$$\begin{aligned}
b_1 &= (2\pi/a', 0, 0) \\
b_2 &= (0, 2\pi/b', -2\pi/c) \\
b_3 &= (0, 0, 4\pi/c)
\end{aligned}
\tag{4.7}$$

Die Parameter δ , ε , χ , ξ und ν sind in den Gleichungen (4.8) bis (4.12) erklärt. Sie geben die Verkippung der Oktaeder an sowie ggf. eine Verkippung der Lanthanatome (Parameter ξ und ν). Die Verkippung der Oktaeder wird durch Kippwinkel α und β beschreiben, die Verkippung der Lanthanatome durch einen Winkel γ . Der Winkel α gibt die Verkippung der Ebenen- Sauerstoffe an, der Winkel β die Verkippung der Apex- Sauerstoffe. Für eine starre Oktaederverkippung wird $\alpha = \beta$ gewählt.

$$\delta = \frac{0.181 c}{a'} \sin \alpha \tag{4.8}$$

$$\chi = 0.181 (1 - \cos \alpha) \tag{4.9}$$

$$\varepsilon = \frac{a'}{4c} \tan \beta \tag{4.10}$$

$$\xi = \frac{0.3625 c}{a'} \sin \gamma \tag{4.11}$$

$$\nu = 0.3625 (1 - \cos \gamma) \tag{4.12}$$

Die Winkel α und β haben wie bereits erwähnt Werte um 4.3° bzw. 4.1° , γ liegt bei ca. 0.5° .

Zunächst wurden Rechnungen gemacht zur Optimierung der orthorhombischen Struktur. Es wurden die Gitterkonstanten a' und b' variiert, im Rahmen der experimentell gefundenen orthorhombischen Verzerrung. Das Produkt $a' \cdot b'$ wurde dabei konstant gehalten. Bei diesen Rechnungen zeigte es sich, daß die hier auf-

tretenen kleinen Energiedifferenzen nicht aufzulösen sind bei Rechnungen mit immer neuer Elementarzelle.

Innerhalb eines fest vorgegebenen Satzes von Gitterparametern lassen sich Energiedifferenzen bis zu 10^{-4} Rydberg problemlos auflösen, wie z.B. bei Frozen Phonons. Ändert man allerdings die Gitterkonstanten, so ändert sich auch das reziproke Gitter. Da die Energiecutoffs aber gleich bleiben sollen, ergeben sich aufgrund der dann folgenden Abtastung für die Fouriertransformation Effekte, die darauf zurückzuführen sind, daß das Fouriergrid nun nicht mehr in der gleichen Weise paßt.

Derselbe Effekt war im Prinzip auch beim Durchscannen der tetragonalen Struktur vorhanden, doch dort waren die Energieunterschiede, die bei verschiedenen Gitterkonstanten auftraten, sehr groß (in der Größenordnung von 0,1 Rydberg, siehe Abbildung 3.6). Bei der nun versuchten Variation der Gitterparameter waren die auftretenden Energiedifferenzen um zwei Größenordnungen kleiner. Die berechnete Kurve war von den o.g. Abtasteffekten überlagert und erlaubte keine Analyse der optimalen orthorhombischen Verzerrung. Es läßt sich lediglich die qualitative Aussage machen, daß ab einer Verzerrung von ca. 2 % ein starker Anstieg in der Totalen Energie zu verzeichnen ist. Die optimale orthorhombische Verzerrung muß also innerhalb dieses Bereichs liegen.

Die Verkippen der Oktaeder, die am Übergang zur orthorhombischen Phase beteiligt sind, lassen sich allerdings sehr gut berechnen. Als zugrundeliegendes Auslenkungsmuster wurde eine starre Oktaederverkippen ohne Lanthanverkippen verwendet. Es handelt sich dabei um ein X- Punkt Phonon des tetragonalen Falls. Solange keine orthorhombische Verzerrung auftritt, kann man das Oktaederverkippen in einer verdoppelten tetragonalen Elementarzelle darstellen. Erst bei Auftreten einer Verzerrung ist ein Übergang auf eine orthorhombische Basis (Gleichung 4.6) unumgänglich. In unserem Fall wurde diese Basis zur Beschreibung des Phonons gewählt, wobei aber $a' = b'$ gesetzt wurde. Die verwendeten Atompositionen ergeben sich dann aus Tabelle 4.9 mit $\alpha = \beta$, $\gamma = 0$. Es ist anzumerken, daß ein Einbeziehen der Lanthanverkippen keine Veränderung der Ergebnisse bewirkt. Ebenso wurde die Kurve für ein Verkippen schema gerechnet, bei dem die Winkel α , β und γ kontinuierlich vergrößert wurden in dem Verhältnis, das den experimentellen Daten für die Kippwinkel in der orthorhombischen Phase entspricht. Auch hier waren die Ergebnisse identisch mit den Resultaten der Rechnungen, bei denen der Oktaeder starr verkippt wurde.

Abbildung 4.24 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen mit starr verkipptem Oktaeder. Man sieht ein stark anharmonisches Potential, was der Tatsache entspricht, daß man experimentell ein Weichwerden der entsprechenden Phononenmode beim Phasenübergang beobachtet. Allerdings erhält man keine Doppelmulde, wie man erwarten würde, falls die verkippte Position der Oktaeder energetisch günstiger läge.

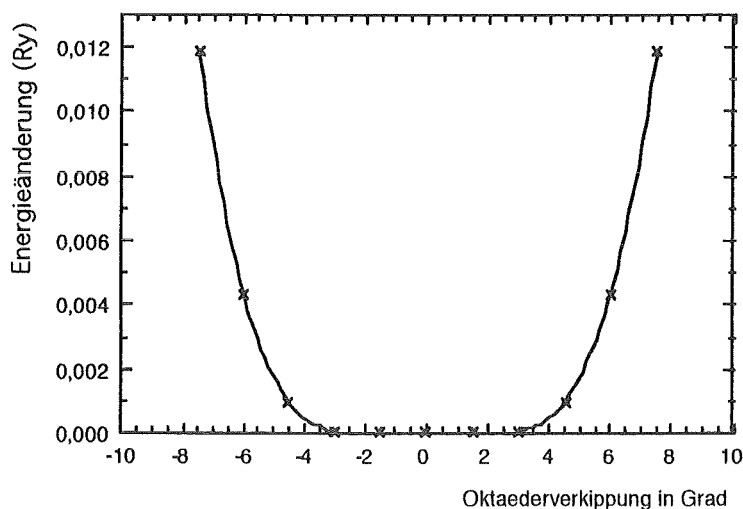


Abbildung 4.24 Tilt Phonon bei starrer Oktaederverkippung.

Zum strukturellen Phasenübergang bei La_2CuO_4 gibt es genauere Untersuchungen von Heid, bei denen ein Landaumodell mit dem Kippwinkel des Oktaeders als Ordnungsparameter zugrundegelegt wurde /39/, /40/. Dabei wurde nachgewiesen, daß eine störungstheoretisch behandelbare Anharmonizität genügt, um den Phasenübergang von tetragonal zu orthorhombisch zu beschreiben. In das Modell geht die Oktaederverkippung und auch die orthorhombische Verzerrung ein. Viele Gittereigenschaften werden mit diesem Modell korrekt beschrieben.

Aufgrund der Tatsache, daß dieses Modell mit einer störungstheoretisch behandelbaren Anharmonizität auskommt, um den Phasenübergang zu beschreiben, kann man annehmen, daß die Oktaederverkippung nur in Zusammenarbeit mit der orthorhombischen Verzerrung den Phasenübergang bewirkt. Die Oktaederverkippung kann alleine noch keine statische Auslenkung gemäß dem Mu-

ster des Tilt-Phonons bewirken, denn aus der Verkippung erhält man keine neue Gleichgewichtslage. Die Beschreibung des Phasenübergangs erfordert also eine Berücksichtigung der orthorhombischen Verzerrung. Unsere Rechnungen zeigen klar, daß eine isoliert angenommene Oktaederverkippung keine sinnvolle Erklärung des Phasenübergangs liefert. Man kann daraus direkt schließen, daß der flache Verlauf der Kurve in Abbildung 4.24 eine Folge der Vernachlässigung der orthorhombischen Verzerrung ist.

Das Ergebnis eines flachen Verlaufs der Totalen Energie innerhalb eines Bereichs von 0° bis 3° und eines starken Anstiegens ab ca. 4° (Abbildung 4.24) läßt sich zwar vereinbaren mit dem Weichwerden des Tiltphonons bei Annäherung an den Phasenübergang. Es steht jedoch in Widerspruch zu numerischen Rechnungen von Pickett /8/, der einen Verlauf der Totalen Energie wie in Abbildung 4.25 findet, mit einem Minimum bei knapp 0,2 Angström Auslenkung der Oktaederspitze, was einem Kippwinkel von ca. $4,8^\circ$ entspricht. Zum Vergleich mit den folgenden Darstellungen unserer Ergebnisse ist es nützlich zu beachten, daß eine Verschiebung der Oktaederspitze um 0,1 Angström in Abbildung 4.25 einer Oktaederverkippung von ca. $2,4^\circ$ entspricht.

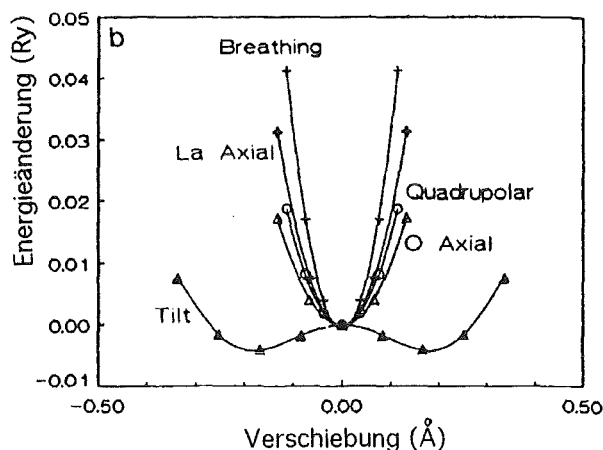


Abbildung 4.25 Darstellung verschiedener Phononen nach /8/.

Eine genaue Analyse legte die Vermutung nahe, daß in der zitierten Arbeit /8/ ein systematischer Fehler gemacht wurde. Es wurde nämlich zur Berechnung der in der Veröffentlichung vorgestellten Phononendaten nicht die voll relaxierte Struktur zugrundegelegt, die bezüglich der Gitterkonstanten die optimale, also geringste Totale Energie liefert. Vielmehr wird in der o.g. Arbeit ein Sprung

gemacht von der Relaxation der Zelle bezüglich der Gitterparameter c und a zu den Phononenrechnungen, bei denen diese voll relaxierte Zelle nicht verwendet wird. Die Gitterparameter werden vielmehr von einer experimentellen Arbeit /4/ übernommen. Motiviert wird diese Vorgehensweise durch die Tatsache, daß die Gitterkonstanten der voll relaxierten Struktur bei $T=0$ bestimmt wurden und daß keine Möglichkeit besteht, sie auf die Temperatur, bei der der Phasenübergang stattfindet, exakt umzurechnen.

Die Argumentation ist natürlich fragwürdig, da auch die Phononen im Prinzip bei $T=0$ gerechnet werden, wobei die Gültigkeit für höhere Temperaturen ja an der weitgehenden Temperaturunabhängigkeit der Kraftkonstanten liegt, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben. Es sei erwähnt, daß ein solches Vorgehen inkonsistent ist. Bei allen unseren Rechnungen wurden darum stets die voll relaxierten Gitterkonstanten verwendet. Es ist nicht sinnvoll, Gitterkonstanten einzusetzen, die bei höheren Temperaturen vorkommen.

Wir konnten nachweisen, daß ein solches Vorgehen einen Doppelmuldenverlauf der Totalen Energie in Abhängigkeit von der Phononenauslenkung liefert, und zwar als Artefakt der o.g. Vorgehensweise. Es ist auch leicht vorzustellen, daß bei Wahl einer nicht optimalen Konfiguration von Gitterkonstanten eine weitere Absenkung der Totalen Energie bei Auslenkung der Atome möglich ist.

Um dies exakt zu beweisen, imitierten wir diese Vorgehensweise, indem wir dieselben experimentellen Werte für die Gitterkonstanten einsetzten, die auch in der obigen Arbeit verwendet wurden (s. Spalte 2 Tabelle 4.10). Diese Gitterkonstanten waren natürlich auch bei uns nicht diejenigen, bei denen die niedrigste Totale Energie zu finden war. Dann wurde die Auslenkung des Tilt- Phonons wiederholt. Es zeigte sich ebenfalls eine Doppelmulde, womit bewiesen war, daß eine Absenkung der Totalen Energie möglich ist, alleine durch Verwendung einer nicht optimalen Kombination von Gitterkonstanten.

Die Abhängigkeit der Totalen Energie vom Kippwinkel ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Tabelle 4.10 zeigt die in der zitierten Arbeit /8/ verwendeten experimentellen Gitterkonstanten, die Gitterkonstanten der Struktur mit der niedrigsten Totalen Energie derselben Arbeit und unsere optimalen Gitterkonstanten.

(1)		(2)		(3)	
c	a	c	a	c	a
13,104	3,723	13,24	3,81	13,015	3,773
c/a = 3,520		c/a = 3,475		c/a = 3,450	

Tabelle 4.10 Gegenüberstellung der Gitterparameter (1) der optimalen Struktur nach /8/, (2) der Struktur, die für die Phononenrechnungen in /8/ verwendet wurde und (3) unserer optimalen Struktur. Alle Werte in Angström.

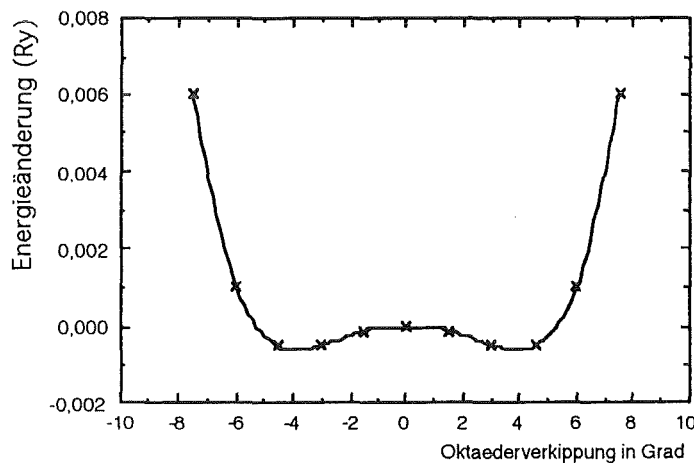


Abbildung 4.26 Darstellung der Tilt- Auslenkung bei Verwendung von Gitterparametern c und a, die nicht der optimalen Struktur entsprechen.

Man sieht, daß die theoretisch durch Minimierung der Totalen Energie berechneten Gitterkonstanten bei uns ein c/a- Verhältnis haben, das näher am experimentellen Wert liegt als es bei den theoretisch berechneten Daten der o.g. Arbeit der Fall ist /8/. Daher scheint es verständlich, daß die Energieabsenkung, die wir durch Anwenden der nicht voll relaxierten Konfiguration von Gitterparametern erhielten, geringer ist als die Absenkung bei Pickett /8/, da dort die Differenz des c/a - Verhältnisses der relaxierten zu den später verwendeten experimentellen Daten größer ist (wir erhalten ca. 0,5 mRy Energieabsenkung, wogegen Pickett /8/ ca. 4 mRy erhält).

Tabelle 4.11 zeigt nochmals die Absolutwerte der berechneten Totalen Energien in Abhängigkeit von der Oktaederverkippung bei Wahl unserer voll relaxierten Elementarzelle und bei Wahl einer Elementarzelle, die nicht die niedrigste Totale Energie lieferte /4/.

Oktaederverkippung in Grad	Totale Energie in Rydberg, Gitterparameter optimiert	Totale Energie in Rydberg, experimentelle Gitterparameter
0	-469,693649	-469,683997
1,5	-469,693699	-469,684117
3	-469,693699	-469,684505
4,5	-469,692706	-469,684541
6	-469,689343	-469,682982
7,5	-469,681775	-469,677994

Tabelle 4.11 Absolutwerte der Totalen Energien bei Oktaederverkippung.

Es bleibt zu erwähnen, daß alle genannten Rechnungen ohne orthorhombische Verzerrung durchgeführt wurden, also in einer verdoppelten tetragonalen Elementarzelle. Führt man eine echte orthorhombische Verzerrung ein, so könnte man trotzdem ein Minimum erhalten. Wir haben auch einige Hinweise dafür gefunden, daß bei orthorhombischer Verzerrung von ca. 1% eine Absenkung der Totalen Energie unter den Wert der rein tetragonalen Zelle vorhanden ist. Genaue Rechnungen waren aber wie bereits erwähnt wegen der Genauigkeitsprobleme in der Energieauflösung bei Rechnungen mit verschiedenen Elementarzellen nicht möglich.

4.4 Z- Punkt Phononen

Am Z- Punkt wurde ein weiteres Phonon berechnet, das interessant ist wegen eines möglichen Zusammenhangs mit der Elektron- Phonon Kopplung. Wie in Referenz /41/ ausgeführt ist, wird vermutet, daß das hier betrachtete Apex-Sauerstoff- Phonon in dotiertem La_2CuO_4 zu der Tatsache führt, daß nichtlokale Elektron- Phonon- Wechselwirkung durch Änderungen im Kristallpotential einen Ladungstransfer zwischen verschiedenen Cu-O Ebenen bewirkt. Dieser Ladungstransfer sollte dann besonders günstige Bedingungen für Paarbildung schaffen.

Wie in Abbildung 4.2 zu ersehen ist, handelt es sich beim Z- Punkt um einen Zonenrandpunkt, der vom Γ - Punkt aus exakt in z- Richtung liegt. Zur Berechnung von Z- Punkt Phononen ist daher eine Verdoppelung der tetragonalen Elementarzelle in z- Richtung nötig.

Das Auslenkungsmuster der berechneten Z- Punkt Phononen ist genau wie bei den $A_{1g}(1)$ und $A_{1g}(2)$ Phononen in Abb. 4.4, nur daß hier diejenigen Atome, die zu einer in Richtung des dritten Basisvektors benachbarten Elementarzelle gehören, jeweils gegenphasig schwingen.

Für die entsprechenden Frequenzen ergaben sich die Werte von Tabelle 4.12. Es ist zu beachten, daß bei unseren Rechnungen die Bandstruktur des La_2CuO_4 ja ein metallisches Verhalten liefert, wohingegen die Substanz eigentlich ein Isolator ist und erst bei Dotierung metallisch wird. Deshalb wäre es sinnvoll, die berechneten Werte nicht mit denen fürs La_2CuO_4 zu vergleichen, sondern mit solchen für dotiertes $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x=0,1$. Bei diesem Vergleich bekommt man eine erheblich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese experimentellen Werte sind in Klammern angegeben. Die Ergebnisse der Referenz /33/ beziehen sich auf eine Dotierung von $x=0,15$.

Phonon	Experiment /9/	Rechnung /33/	eigene Rechnung
Sauerstoff- Phonon	567(500)	414	473
Lanthan- Phonon	137 (137)	121	192

Tabelle 4.12 Ergebnisse der Rechnungen zu den Z- Punkt Phononen, alle Angaben in cm^{-1} .

4.5 Weitere Phononen

Zwei weitere Phononen sollen an dieser Stelle angegeben werden, da sie von besonderem Interesse sind. Es handelt sich dabei um Phononen am Punkt $(0,5,0,0)$ in der Brillouinzone. Zur Beschreibung der Phononen ist demnach eine Verdopplung der Elementarzelle in $(1,0,0)$ Richtung notwendig.

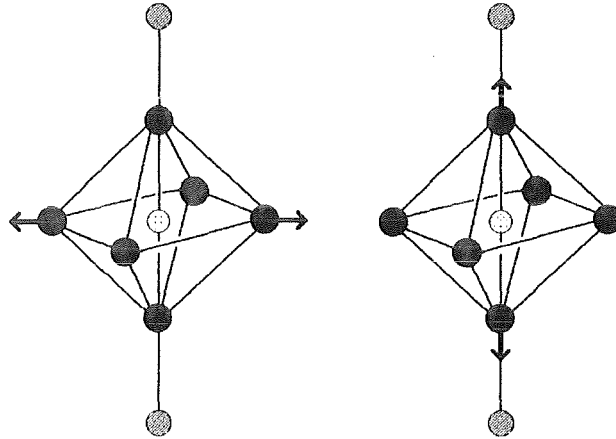


Abbildung 4.27 Phononen am Punkt $(0,5,0,0)$.

Das Ebenensauerstoff-Phonon (s. Abbildung 4.27 links) ist von Interesse, da es ein Phonon ist, das eine besonders starke Energieabsenkung erfährt bei Dotierung. Eine Dotierung beeinflusst das Phononenspektrum des La_2CuO_4 in der Regel nicht stark, mit Ausnahme weniger Phononen. Darum ist es interessant, dieses Phonon zu berechnen. Das Apexsauerstoff-Phonon wird sinnvollerweise mitberechnet, da es relativ stark an das Ebenensauerstoff-Phonon koppelt.

Phonon	Experiment /9/	eigene Rechnung
Sauerstoff-Phonon Ebene	650 (580)	560
Sauerstoff-Phonon Apex	374 (367)	377

Tabelle 4.13 Frequenzen der Sauerstoff-Phononen, alle Angaben in cm^{-1} . Werte mit Dotierung in Klammern.

Wie zu erwarten war, ergab die Rechnung eine Phononenfrequenz in der Nähe des experimentellen Wertes für das dotierte $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x=0,1$ (Tabelle 4.13). Dies ist plausibel, denn die den Rechnungen zugrundeliegende Bandstruktur hat, wie in Kapitel 2 erklärt, metallischen Charakter. Bei den meisten anderen Phononen stimmen die Frequenzen für den dotierten und den undotierten Fall weitgehend überein /13/.

5. T' Phase des tetragonalen La_2CuO_4

5.1 Beschreibung der T' Phase

Verschiedene mit dem La_2CuO_4 verwandte Substanzen kommen in einer Gitterstruktur vor, die als T'-Phase bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um eine Variante der in Kapitel 3 beschriebenen Struktur. Abbildung 5.1 zeigt schematisch eine tetragonale Elementarzelle, die in der sogenannten T'-Phase vorliegt, im Gegensatz zur T-Phase, die in Kapitel 3 beschrieben wurde.

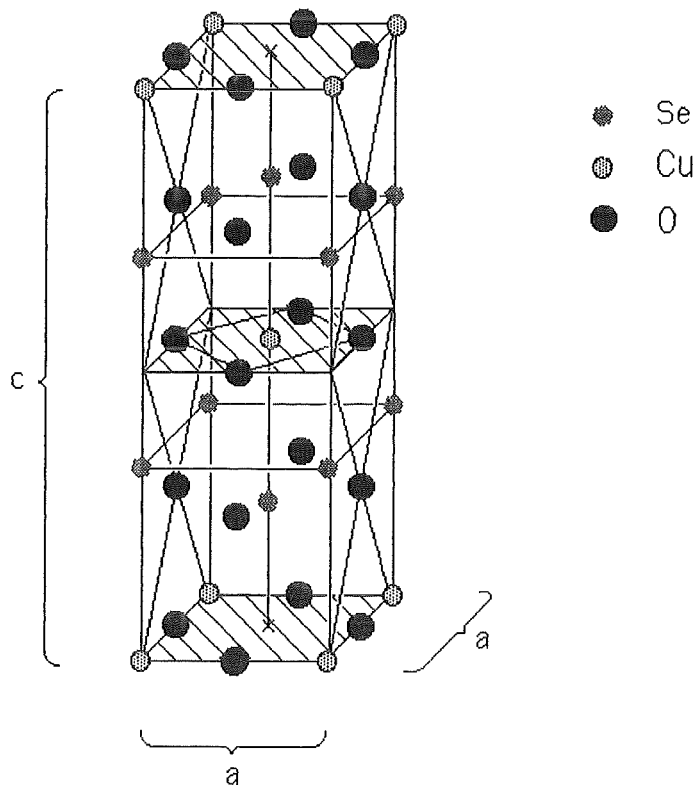


Abbildung 5.1 Darstellung der tetragonalen Elementarzelle in der T' Phase.

Experimentell kommt diese Struktur vor bei verschiedenen Verbindungen von seltenen Erden der Form Se_2CuO_4 , wobei Se Praseodym, Neodym, Samarium, Europium und Gadolinium sein kann. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu untersuchen, warum die T'-Phase bei La_2CuO_4 nicht vorkommt. Aus

diesem Grunde wurden verschiedene Totale Energierechnungen für La_2CuO_4 durchgeführt und mit den Resultaten der T- Phase verglichen.

Die T'- Phase unterscheidet sich prinzipiell von der T- Phase nur in der Lage der Apex- Sauerstoffe. Man kann sich die T'- Phase aus der T- Phase ableiten, indem man die Apexsauerstoffe von der Oktaederspitze in die Mitte der Seitenflächen verschiebt. Somit besitzt die T'- Phase einen Freiheitsgrad weniger als die T- Phase, da die Sauerstoffatome, die in der T- Phase die Oktaederspitzen bilden, nun fixiert sind. Es gibt immer noch Cu-O Ebenen, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, aber keine Sauerstoffoktaeder mehr.

Die Position des Lanthanidenatoms auf der Achse ist der einzige Freiheitsgrad, der innerhalb der T'- Phase bleibt. Diese Position ist in Tabelle 5.1 angegeben, ebenso wie die Gitterkonstanten c und a für verschiedene Lanthanidenverbindungen bei Raumtemperatur.

Substanz	c in a.u.	a in a.u.	Lanthan- Position
Gd_2CuO_4	22,461	7,362	0,3494
Eu_2CuO_4	22,486	7,3671	0,3505
Sm_2CuO_4	22,6215	7,3968	0,3523
Nd_2CuO_4	22,9985	7,4516	0,3511
Pr_2CuO_4	23,1144	7,4786	0,3526

Tabelle 5.1 Gitterparameter für verschiedene Lanthanidenverbindungen nach /10/. Die Position der Lanthanidenatome ist angegeben in Einheiten von c, als Abstand vom zentralen Cu- Atom der entsprechenden primitiven Elementarzelle (siehe auch Abbildung 5.1).

Abbildung 5.2 zeigt die Gitterparameter c und a von verschiedenen Substanzen der Zusammensetzung Se_2CuO_4 , (Se = seltene Erde der Lanthanidenreihe). Man erkennt, daß die Werte relativ gut auf einer Gerade liegen und daß man immer kleinere Werte für c und a mißt, je weiter man in der Reihe der Lanthaniden fortschreitet.

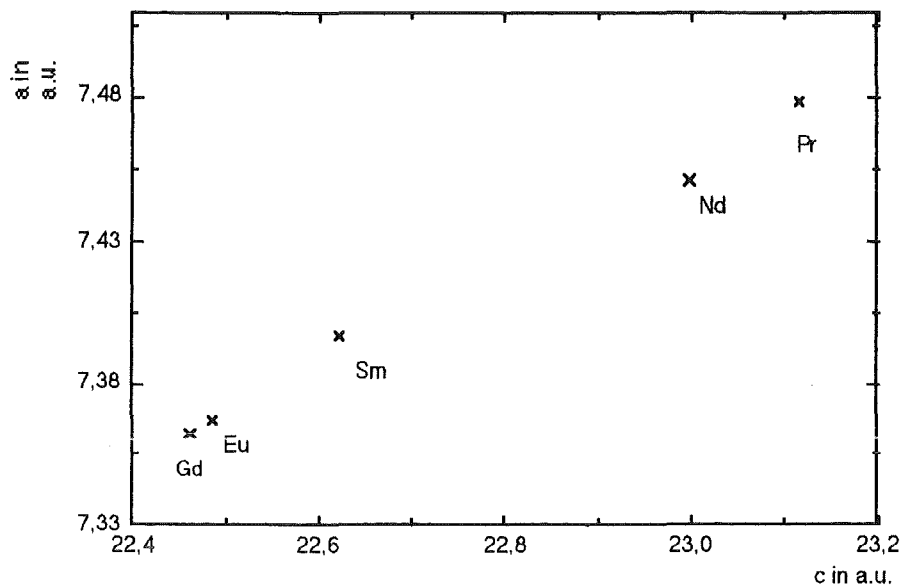


Abbildung 5.2 Darstellung der Gitterparameter einiger Lanthanidenverbindungen nach /10/.

5.2 Variation der Gitterparameter zur Bestimmung der optimalen Struktur

Um Totale- Energie- Rechnungen zum La_2CuO_4 durchzuführen, ist wiederum eine möglichst günstige Wahl einer Basis und einer primitiven Elementarzelle notwendig. Als Basis können die Vektoren der T- Phase verwendet werden (Gleichungen 3.1 und 3.2).

Legt man die Basis der Gleichung 3.1 zugrunde, so ergeben sich die Koordinaten der primitiven Elementarzelle der T'- Phase wie in Tabelle 5.2 und Abbildung 5.3 dargestellt.

Das komplette Gitter ergibt sich dann wiederum durch periodisches Anordnen der primitiven Elementarzelle an den Gitterplätzen des tetragonal raumzentrierten Bravaisgitters.

Cu	0	0	0
O2	0,75	0,25	0,5
O1	0,5	0	0
O1	0	0,5	0
O2	-0,75	-0,25	-0,5
La	1/2	1/2	1
La	-1/2	-1/2	-1

Tabelle 5.2 Koordinaten der T' -Phase, ausgedrückt in der Basis der Gleichungen (3.1). Einziger Freiheitsgrad ist die axiale Lanthanposition l .

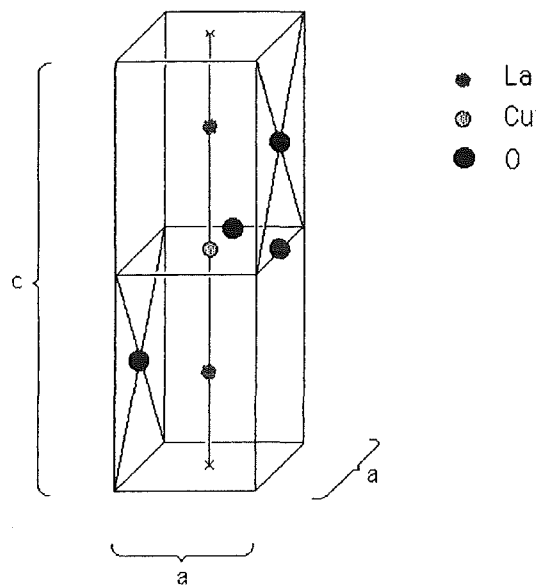


Abbildung 5.3 Darstellung der primitiven Elementarzelle der T' -Phase.

Wie in Kapitel 3 bei der T -Phase, so wurde auch hier die Totale Energie für verschiedene Gitterparameter c und a bestimmt, wobei die Lanthanposition jeweils relaxiert wurde, bis die Kräfte auf die Lanthanatome vernachlässigbar klein wurden. Gestartet wurde dabei mit dem Wertepaar $c=23,091$ a.u. und $a=7,483$ a.u. Es zeigte sich bereits bei einem ersten Test, bei dem 4 Punkte um diesen Wert herum gewählt wurden, daß in zwei Richtungen, nämlich bei Vergrößerung von c und a , eine Absenkung der Totalen Energie zu erreichen war.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse zu den verschiedenen Strukturen findet man in Tabelle 5.3. Die optimale Struktur ist Struktur K , wo man eine Totale Energie von -234,8344 Ry findet bei Gitterparametern $c= 23,59$ a.u. (= 12,48 Angström) und $a= 7,6$ a.u. (= 4,02 Angström). Die zugehörige axiale Lanthanposition ist $0,35095 \cdot c$.

Die Totale Energie der Struktur K liegt also um 12,4 mRy höher als die Totale Energie der optimalen Struktur der T- Phase, die bei -234,84682 Ry liegt (Tabelle 3.4).

Struktur	c / a.u.	a / a.u.	$E_{\text{total}} / \text{Ry}$
A	23,09146	7,4830	-234,827080
B	23,09146	7,6	-234,831979
C	23,09146	7,36	-234,813569
D	23,59	7,4830	-234,833869
E	22,6	7,4830	-234,818046
F	23,09146	7,5415	-234,830793
G	23,34073	7,4830	-234,831534
H	23,09146	7,717	-234,827207
I	24,09	7,4830	-234,832635
J	24,59	7,4830	-234,827701
K	23,59	7,6	-234,834394
L	23,59	7,36	-234,820314
M	23,59	7,717	-234,826911
N	24,09	7,6	-234,831482
O	24,09	7,717	-234,822983
P	24,09	7,36	-234,822042
KD	23,59	7,5415	-234,834258
KM	23,59	7,6585	-234,832699
KN	23,84	7,6	-234,833219
KB	23,34	7,6	-234,833647

Tabelle 5.3 Ergebnisse der Berechnung der Totalen Energie für die T'- Phase.

Eine graphische Veranschaulichung der Werte ist in Abbildung 5.4 gegeben. Die Energieskala ist gegenüber Abbildung 3.6 verfeinert, um die auftretenden Energiedifferenzen besser darstellen zu können.

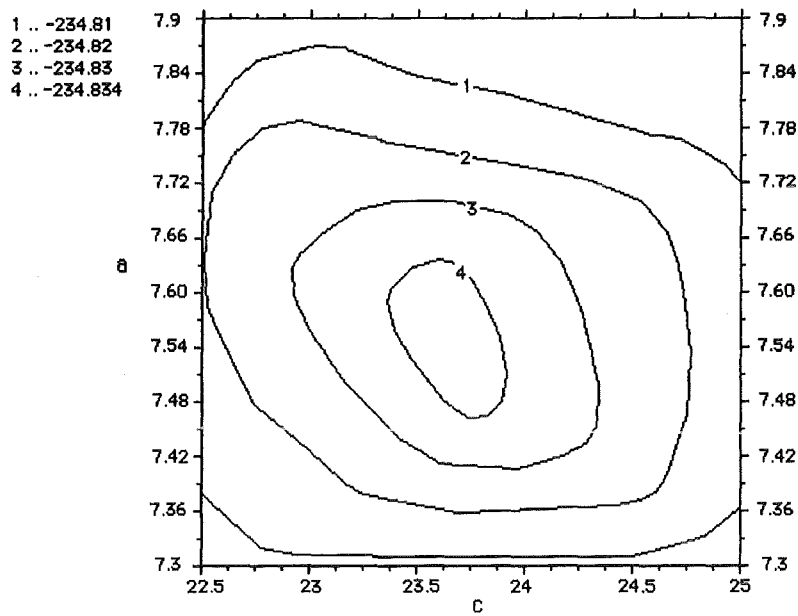


Abbildung 5.4 a) Darstellung der Ergebnisse der T'-Phase. Angabe von c und a in a.u., Totale Energie in Ry.

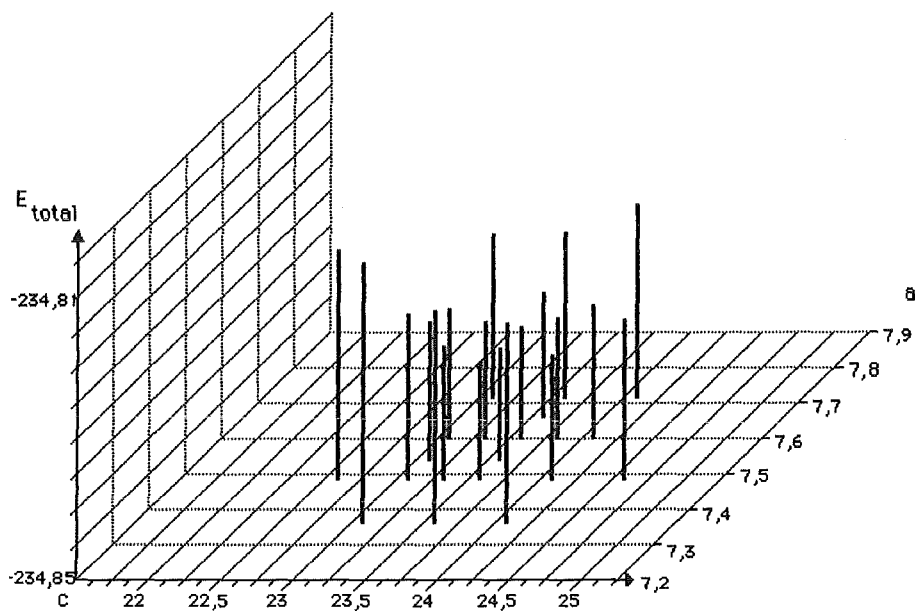


Abbildung 5.4 b) Darstellung der Ergebnisse der T'-Phase als 3-D Plot. Angabe von c und a in a.u., Totale Energie in Ry.

5.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Rechnungen zur T'-Phase entsprechen den Erwartungen insofern, daß die Totale Energie der optimalen Struktur der T'-Phase um 12,4 mRy höher liegt als die der T-Phase. Tatsächlich kommt die T'-Phase ja nicht vor bei La_2CuO_4 , was man über die energetische Lage gegenüber der T-Phase erklären kann.

Andererseits ist die Energiedifferenz sehr klein. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die T'-Phase bei anderen Lanthaniden-Cupraten vorkommt, die dem La_2CuO_4 sehr ähnlich sind. Man könnte also sagen, daß das La_2CuO_4 nicht weit von einem Phasenübergang zur T'-Phase entfernt ist.

Bei Betrachtung des Ergebnisses in der Grafik 5.5, in der La_2CuO_4 zusammen mit den verfügbaren Daten anderer Lanthanidencuprate /10/ eingezeichnet ist, erkennt man, daß das berechnete Ergebnis für La_2CuO_4 gut auf einer Gerade durch die experimentellen Werte liegt.

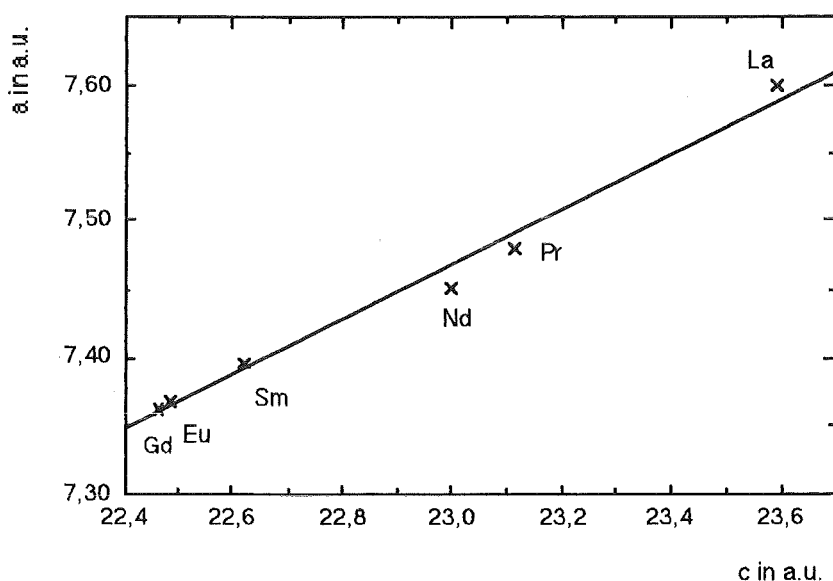


Abbildung 5.5 Veranschaulichung des Ergebnisses der T'-Phase zusammen mit experimentellen Daten einiger anderer Lanthaniden-Cuprate.

Sieht man sich die Lanthanidenreihe La - Ce - Pr - Nd - Pm - Sm - Eu - Gd - etc. an, so erkennt man, daß die obige Kurve genau dort größere Abstände zeigt, wo

ein Element, z.B. das Pm oder das Ce, übersprungen wurde. Qualitativ kann man das Ergebnis für La_2CuO_4 auf diese Weise gut verstehen.

Es gibt ein weiteres interessantes Experiment /42/, das ebenfalls bestätigt, daß die an dieser Stelle berechneten Gitterparameter für die T'-Phase sinnvoll sind. Es handelt sich dabei um Messungen an Substanzen, bei denen in La_2CuO_4 das La zunehmend durch Pr oder Nd ersetzt wurde. Ab einer bestimmten Konzentration von Nd oder Pr trat die T'-Phase auf. Die Tabellen 5.4 und 5.5 zeigen die Ergebnisse für diese Verbindungen.

$\text{La}_{(2-x)}\text{Pr}_x\text{CuO}_4$				
x	Struktur	a in a.u.	b in a.u.	c in a.u.
0,00	orthorhombisch	10,135	10,222	24,888
0,25	orthorhombisch	10,123	10,212	24,814
0,5	orthorhombisch	10,123	10,208	24,748
0,75	tetrag. T'-Phase	7,514	-	23,729
1,25	tetrag. T'-Phase	7,495	-	23,487
1,75	tetrag. T'-Phase	7,487	-	23,395
2,00	tetrag. T'-Phase	7,480	-	23,213

Tabelle 5.4 Experimentelle Ergebnisse zu $\text{La}_{(2-x)}\text{Pr}_x\text{CuO}_4$ nach /42/.

$\text{La}_{(2-x)}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$				
x	Struktur	a in a.u.	b in a.u.	c in a.u.
0,00	orthorhombisch	10,135	10,222	24,888
0,17	orthorhombisch	10,121	10,208	24,842
0,25	tetrag. T'-Phase	7,512	-	23,276
0,50	tetrag. T'-Phase	7,512	-	23,098
1,50	tetrag. T'-Phase	7,485	-	23,189
1,75	tetrag. T'-Phase	7,478	-	23,098
2,00	tetrag. T'-Phase	7,455	-	23,000

Tabelle 5.5 Experimentelle Ergebnisse zu $\text{La}_{(2-x)}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ nach /42/.

Man zeichnet nun alle obigen Werte auf, die zur T'-Phase gehören und extrapoliert zu x=0. Der zu x=0 extrapolierte Wert entspricht dann einer Gitterstruktur, die man bei reinem La₂CuO₄ erwarten könnte, wenn es in T'-Phase vorliegen würde.

Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen die Gitterkonstanten von La_(2-x)Pr_xCuO₄ und La_(2-x)Nd_xCuO₄, die in den Verbindungen mit T'-Phase vorkommen. Man erkennt, daß eine Extrapolation der La_(2-x)Pr_xCuO₄ Daten zu x=0 Werte von c= 24 a.u. und a= 7,531 a.u. ergibt; eine Extrapolation der La_(2-x)Nd_xCuO₄ Daten zu x=0 liefert Werte von c= 23,24 a.u. und a= 7,524 a.u.

Zum Schaubild der Abhängigkeit der Gitterkonstante c(x) bei La_(2-x)Nd_xCuO₄ ist zu sagen, daß der Sprung zwischen den Werten mit hoher und niedriger Neodymkonzentration dadurch verstanden werden kann, daß ab einer gewissen Konzentration ein Phasengemisch aus T und T'-Phase entsteht oder evtl. die T*-Phase, eine Phase, die in der einen Hälfte der Elementarzelle wie die T-Phase und in der anderen wie die T'-Phase aussieht /43/, /44/.

Vergleicht man den Mittelwert der so erhaltenen Gitterkonstanten c= 23,62 a.u. und a= 7,53 a.u. mit unseren berechneten Ergebnissen (c= 23,59 a.u. und a= 7,6 a.u., s. Tabelle 5.3), so erkennt man eine weitgehende Übereinstimmung der Werte.

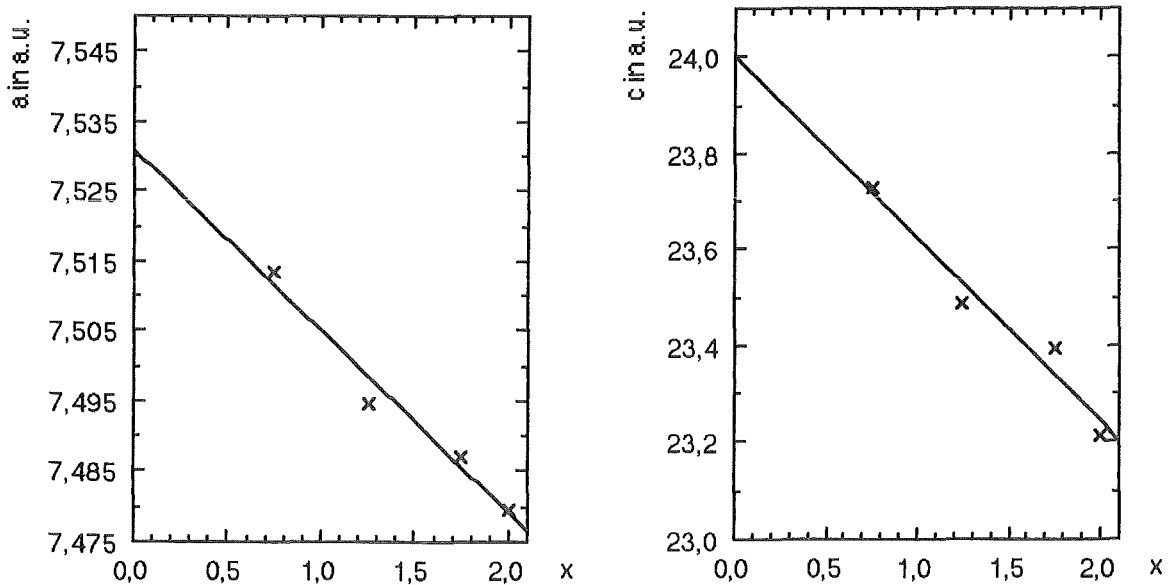


Abbildung 5.6 Gitterkonstanten der Verbindung La_(2-x)Pr_xCuO₄ nach /42/.

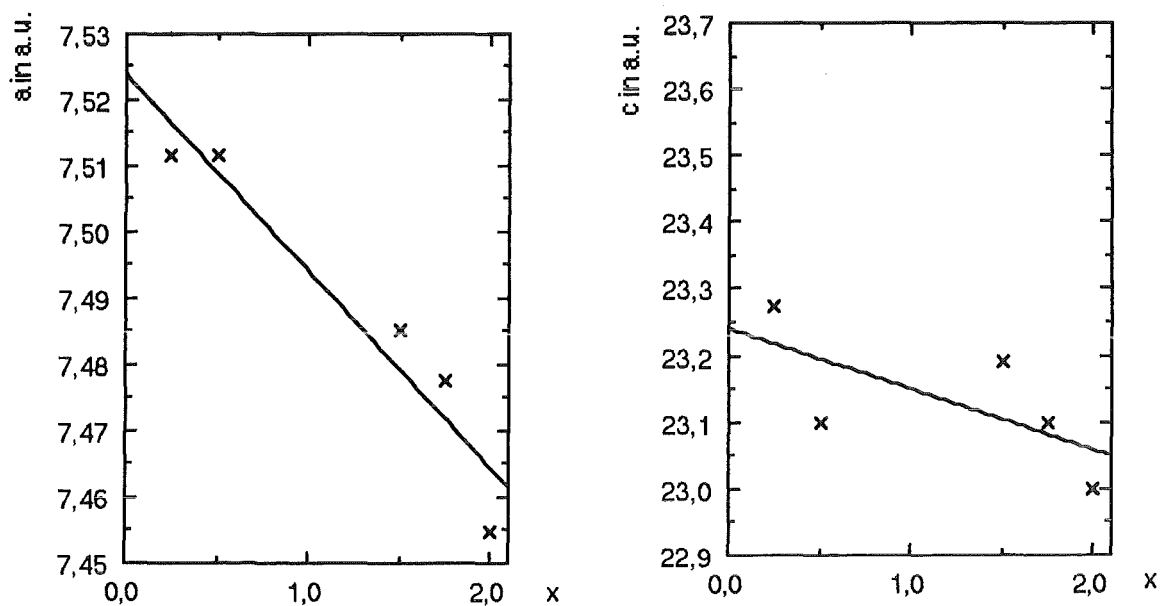


Abbildung 5.7 Gitterkonstanten der Verbindung $\text{La}_{(2-x)}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ nach /42/.

Es zeigt sich also, daß sowohl bei Verfolgung der Gitterkonstanten der Lanthanidencuprate, die in T' -Phase vorliegen, als auch bei Substituierung des jeweiligen Lanthanidenatoms durch Lanthan und folgende Extrapolation der Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den von mir berechneten Gitterkonstanten erzielt wird.

5.4 Warming- Phononen am Γ - Punkt

Von besonderem Interesse sind zwei Phononenauslenkungen des Pr_2CuO_4 und des Nd_2CuO_4 , bei denen einmal die Sauerstoffatome der Cu-O Ebene ausgelenkt werden, das andere mal die Sauerstoffe der gewellten Seltenerd- Sauerstoff- Ebene, siehe Abbildung 5.8. Bei Pr_2CuO_4 erhält man 260 cm^{-1} für das B_u Warming- Phonon und 300 cm^{-1} für das B_g Warming- Phonon. Bei Nd_2CuO_4 liegen die Werte höher, nämlich bei 277 cm^{-1} und 334 cm^{-1} /13/.

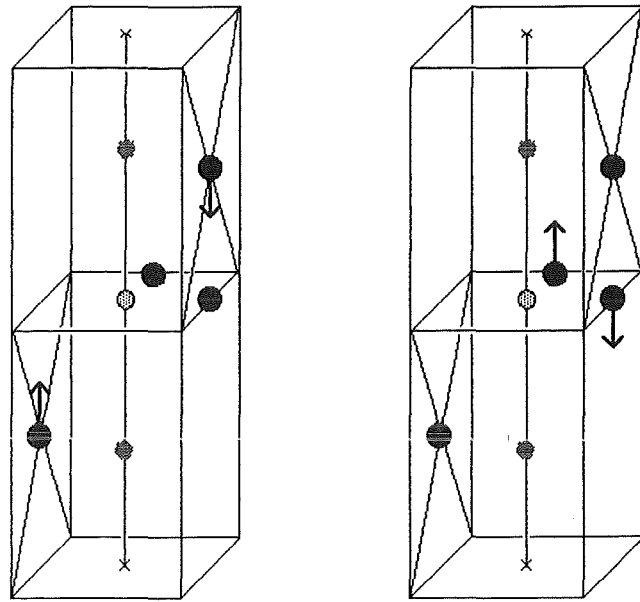


Abbildung 5.8 Auslenkungsmuster des B_g und B_u Warping Phonons in der primitiven Elementarzelle.

Es ist bisher nicht verstanden, warum die Werte des Pr_2CuO_4 generell niedriger liegen als beim Nd_2CuO_4 . Es gibt verschiedene Vermutungen, z.B. soll der unterschiedliche Ionenradius von Nd und Pr für die Unterschiede verantwortlich sein. Der Ionenradius wird ja kleiner, wenn man in der Lanthanidenreihe voranschreitet: $r_{La} > r_{Pr} > r_{Nd} > r_{Sm} > r_{Gd}$. Dementsprechend würde man erwarten, daß beim La_2CuO_4 , falls es in T' -Phase vorläge, die entsprechenden Frequenzen noch niedriger liegen müßten.

Frequenzen der Warping Phononen in cm^{-1}	Experimentelle Werte nach /13/		eigene Rechnung
	Nd_2CuO_4	Pr_2CuO_4	
B_g	334	300	350
B_u	277	260	277

Tabelle 5.6 Frequenzen der Warping Phononen.

Unsere Rechnungen lieferten aber 277 cm^{-1} beim B_u und 350 cm^{-1} beim B_g Phonon. Dies ist beim B_g Phonon entgegengesetzt zu dem Effekt, dem man nach obiger Hypothese erwarten würde. Beim B_u Phonon erhält man denselben

Wert beim La_2CuO_4 wie beim Nd_2CuO_4 . Damit konnten wir ausschließen, daß es sich um einen Effekt der Ionenradien handelt.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Bulk-Eigenschaften von undotiertem La_2CuO_4 untersucht. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe von Totalenergierechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie. Da das Kupferatom schmale d-Bänder hat, war die Formulierung der Dichtefunktionaltheorie mit einer gemischten Basis aus lokalisierten Funktionen und Ebenenwellen notwendig. Näherungen, die den Rechnungen zugrundeliegen, sind die lokale-Dichte-Näherung (LDA), die Frozen-Core Approximation mit Verwendung von Pseudopotentialen sowie die Born-Oppenheimer-Näherung. Bei den Kräfteberechnungen wurde das Hellman-Feynman-Theorem verwendet.

In der T-Phase des La_2CuO_4 (tetragonale Elementarzelle) wurden zunächst die Gitterkonstanten variiert und die Atompositionen relaxiert, um zu ermitteln, welche Gitterparameter von den Rechnungen vorhergesagt werden. Es zeigte sich, daß die so bestimmten Werte sehr gut mit Rechnungen anderer Gruppen sowie mit diversen experimentellen Daten übereinstimmen.

Als nächstes wurden Phononen nach der Frozen-Phonon-Methode berechnet, sowohl am Γ -Punkt als auch an verschiedenen Zonenrandpunkten. Die Phononenfrequenzen entsprechen sehr gut den experimentell gefundenen Ergebnissen aus Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung. Ebenso wurde eine große Anzahl ungerader Γ -Punkt-Phononen behandelt.

Intensiv diskutiert wurden die beiden X-Punkt-Phononen mit Breathing- und Tilt-Auslenkung. Bei der Breathing-Auslenkung konnten keinerlei Hinweise auf ein Nestingverhalten gefunden werden, was die Phononenfrequenz stark abgesenkt hätte. Auch konnte keine überdurchschnittlich hohe Anharmonizität bei großen Auslenkungen gefunden werden.

Die Betrachtung des Tilt-Phonons ist in Hinblick auf eine mögliche Gitterinstabilität beim Phasenübergang zur orthorhombischen Tieftemperaturphase von Interesse. Hier wurde herausgefunden, daß der Potentialverlauf, der sich bei Oktaederverkippung ergibt, kein Minimum bei einem endlichen Kippwinkel zeigt, wie von einer anderen Gruppe vorgeschlagen. Es stellte sich vielmehr heraus, daß der Potentialverlauf in einem relativ großen Kippbereich extrem flach ist und dann steil ansteigt. Dadurch konnte gezeigt werden, daß der Phasenüber-

gang von tetragonal zu orthorhombisch nur durch ein Zusammenwirken von Oktaederverkippung und orthorhombischer Verzerrung verstanden werden kann und nicht alleine durch das Einfrieren des Tilt- Phonons.

Als letztes wurde die tetragonale Elementarzelle des La_2CuO_4 in der T' - Phase betrachtet. Hierbei war wieder die Variation der Gitterparameter der erste Schritt, um herauszufinden, welche Struktur am stabilsten ist. Die berechneten Gitterparameter wurden mit den Lanthanidencupraten verglichen, die in der T' - Phase vorliegen. Es zeigte sich, daß die erhaltenen Werte sich gut in die Reihe der Lanthanidencuprate einordnen. Die Tatsache, daß die Totale Energie der T - Phase nur wenig unter der der T' - Phase liegt läßt den Schluß zu, daß La_2CuO_4 sich nahe an einem Phasenübergang zur T' - Phase befindet.

A1. Dichteplots zur T- und T'-Phase

Im folgenden Abschnitt ist die Elektronendichte aufgezeichnet als Konturplot über je drei verschiedenen Schnittebenen durch den Kristall.

Abbildung A.1 stellt nochmals die Elementarzelle der T- und der T' - Phase dar. In Abbildung A.2 sind die drei Schnittebenen eingezeichnet. Ebene 1 ist dabei die Cu- O Ebene, Ebene 2 die Vorderansicht der Elementarzelle und Ebene 3 ein Diagonalschnitt.

Die Konturplots zeigen deutlich die hohe Elektronendichte um die Cu- und O-Atome herum und die niedrige Dichte um die La- Atome. Es ist insbesondere die zusammenhängende Dichtestruktur in der Cu- O Ebene klar zu sehen (Abbildung A.4 und A.7, oberer und unterer Bildrand und Abbildung A.3, A.6).

Außerdem zeigt Abbildung A.4 an den Ecken und Abbildung A.5 in der Mitte die hohe Dichteverteilung innerhalb der Cu- O Oktaeder bei der T- Phase, wogegen bei der T'- Phase zwischen den entsprechenden Sauerstoffatomen und der Cu- O Ebene eine sehr geringe Dichte herrscht (Abbildung A.7).

Der isolierende Charakter der La- O Ebenen ist in Abbildung A.4 für die T-Phase und in Abbildung A.7 für die T'- Phase gut zu erkennen.

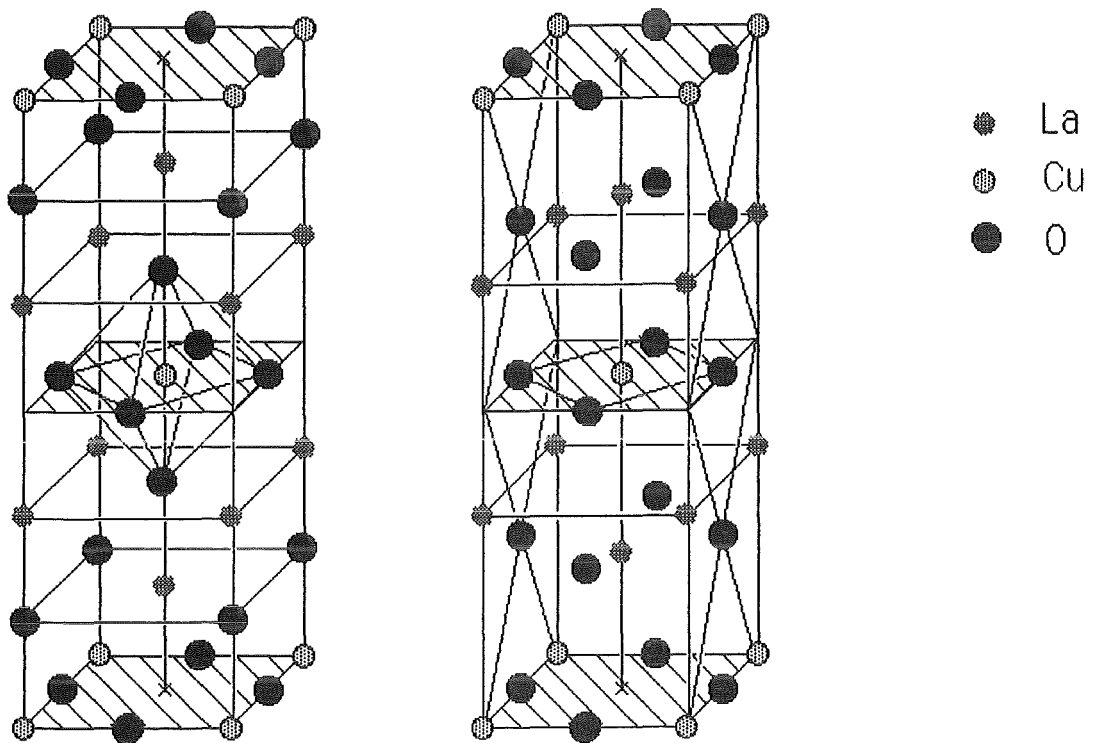


Abbildung A.1 Elementarzelle der T- Phase (links) und der T'- Phase (rechts).

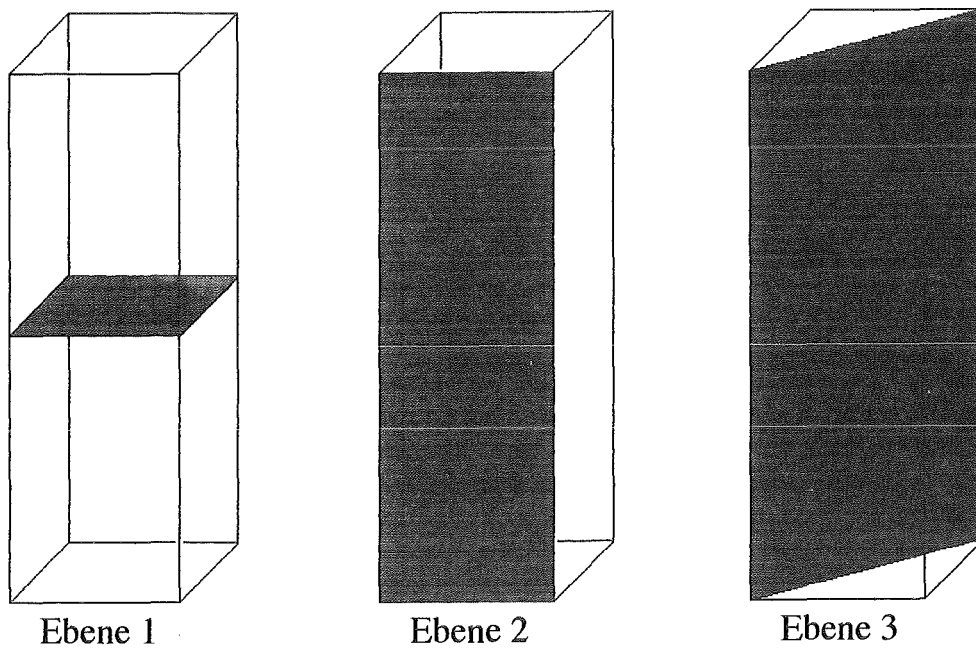


Abbildung A.2 Schematische Darstellung der Schnittebenen durch den Kristall.

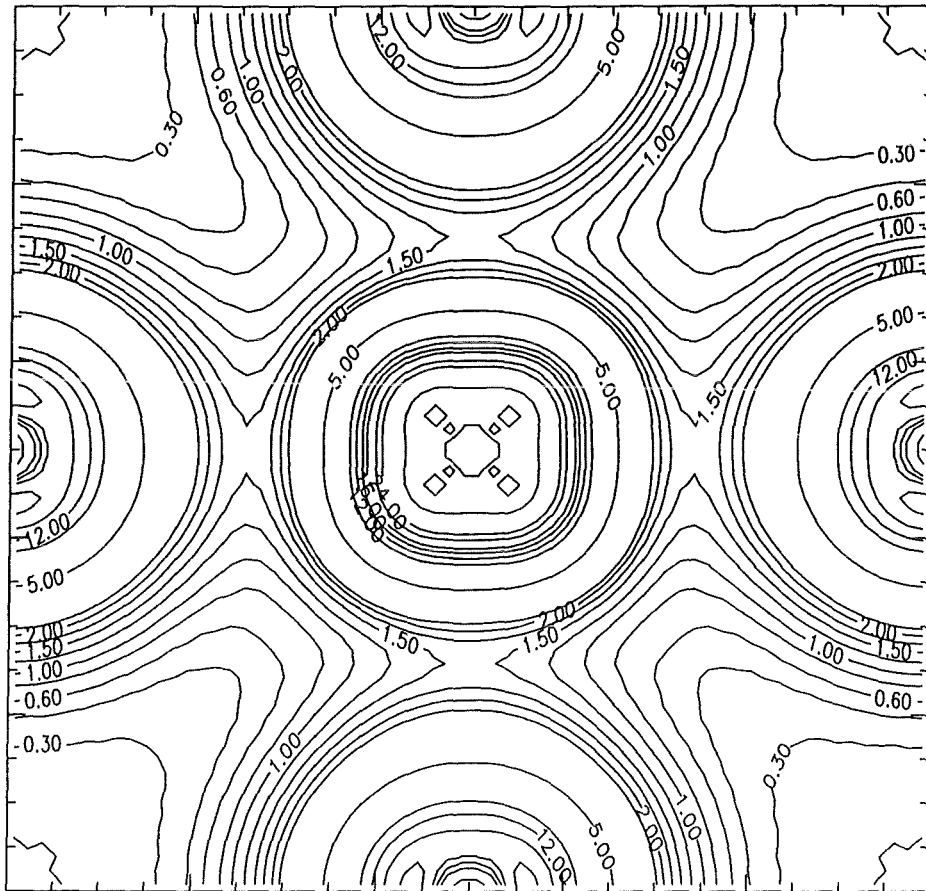


Abbildung A.3 Schnitt Ebene 1, T- Phase.

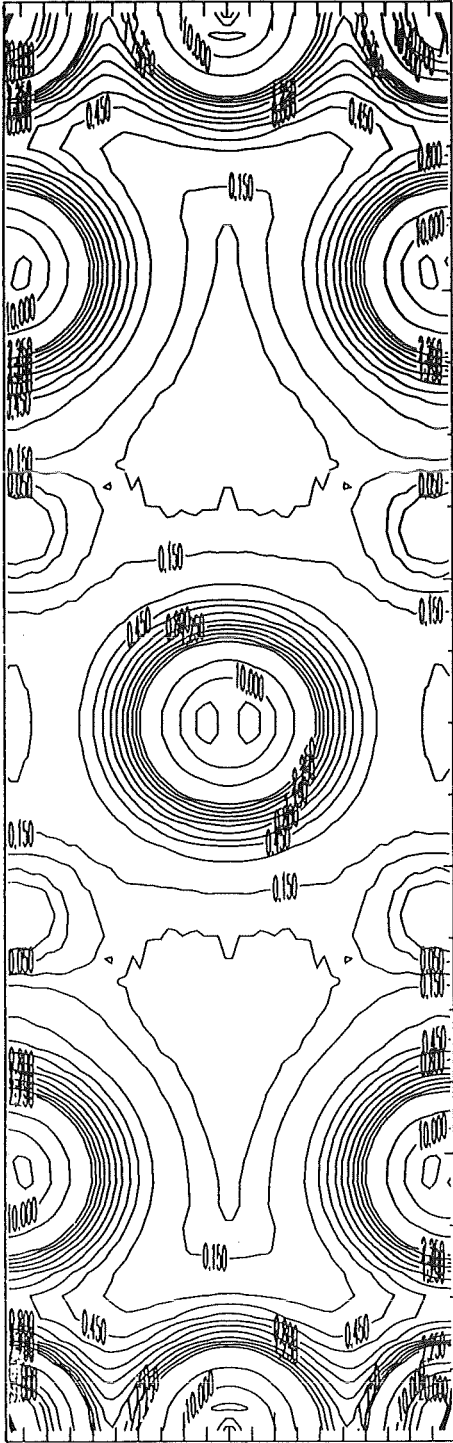


Abbildung A.4
Schnittebene 2, T- Phase.

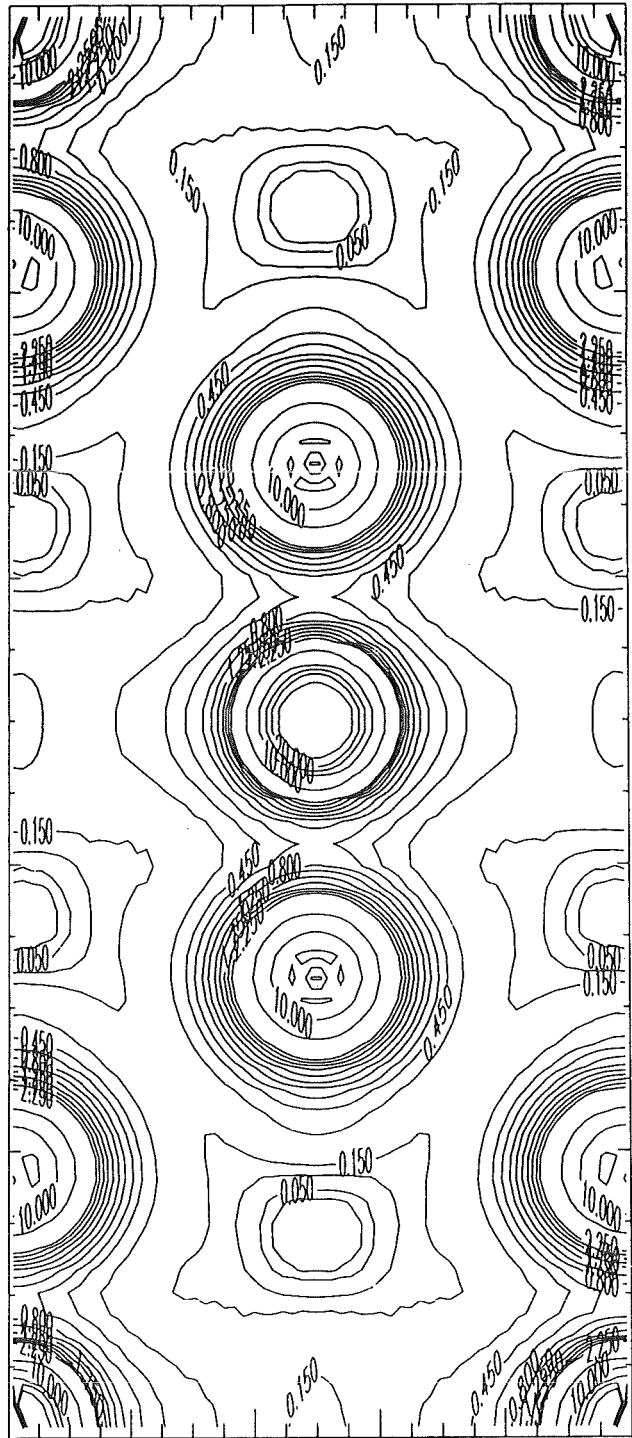


Abbildung A.5
Schnittebene 3, T- Phase.

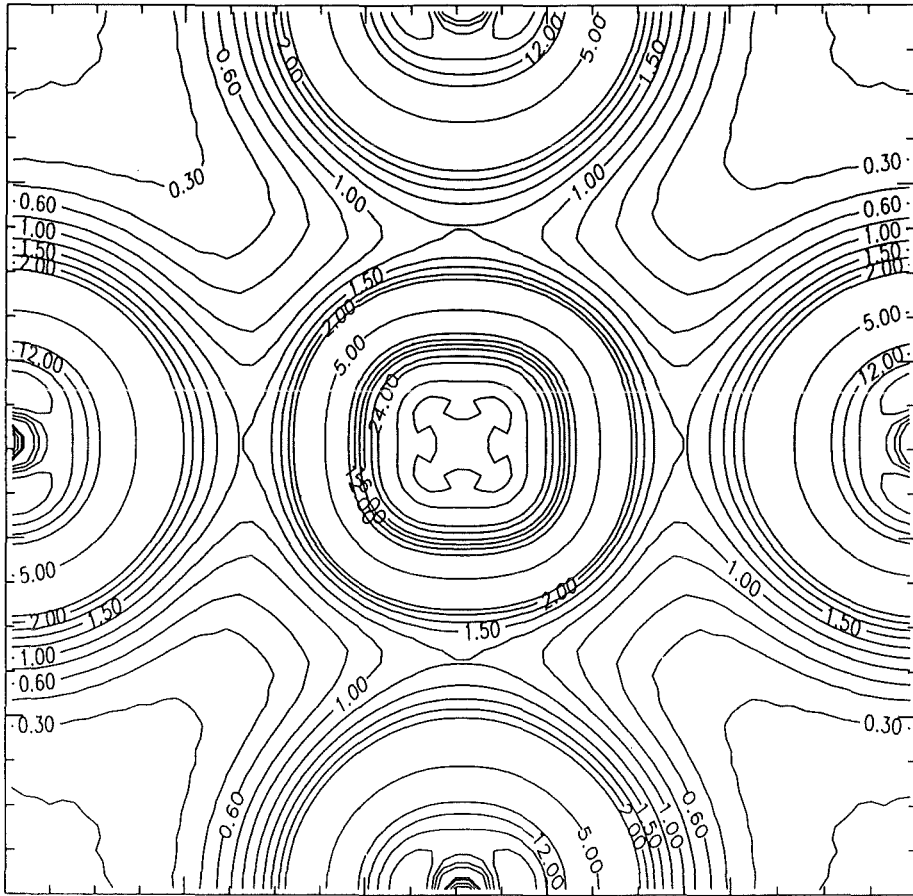


Abbildung A.6 Schnittebene 1, T'- Phase.

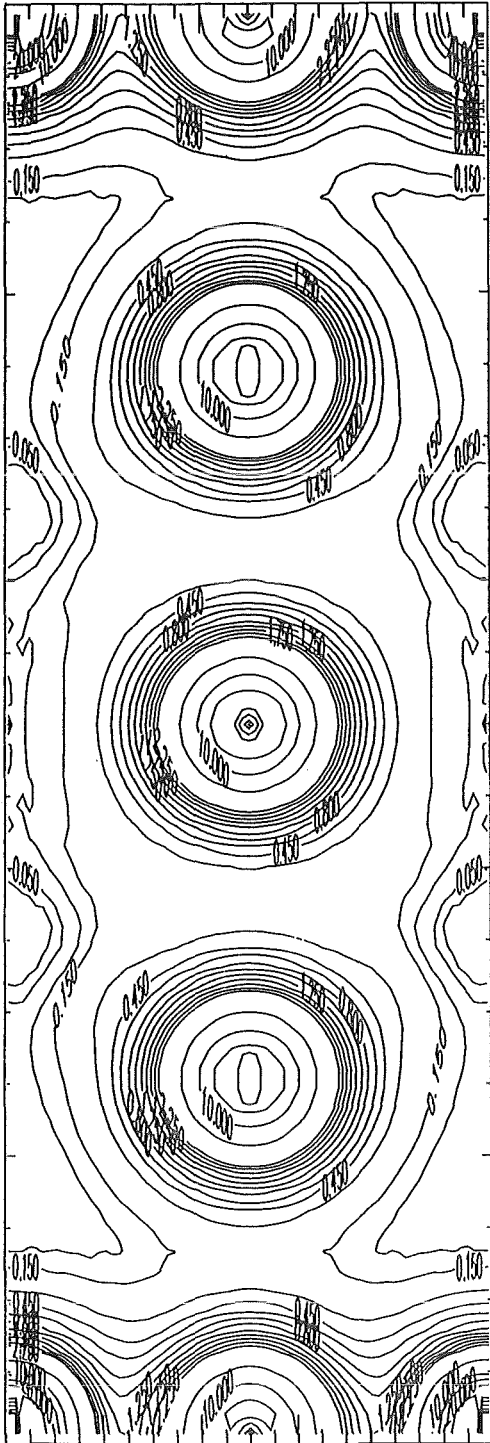


Abbildung A.7
Schnittebene 2, T'-Phase.

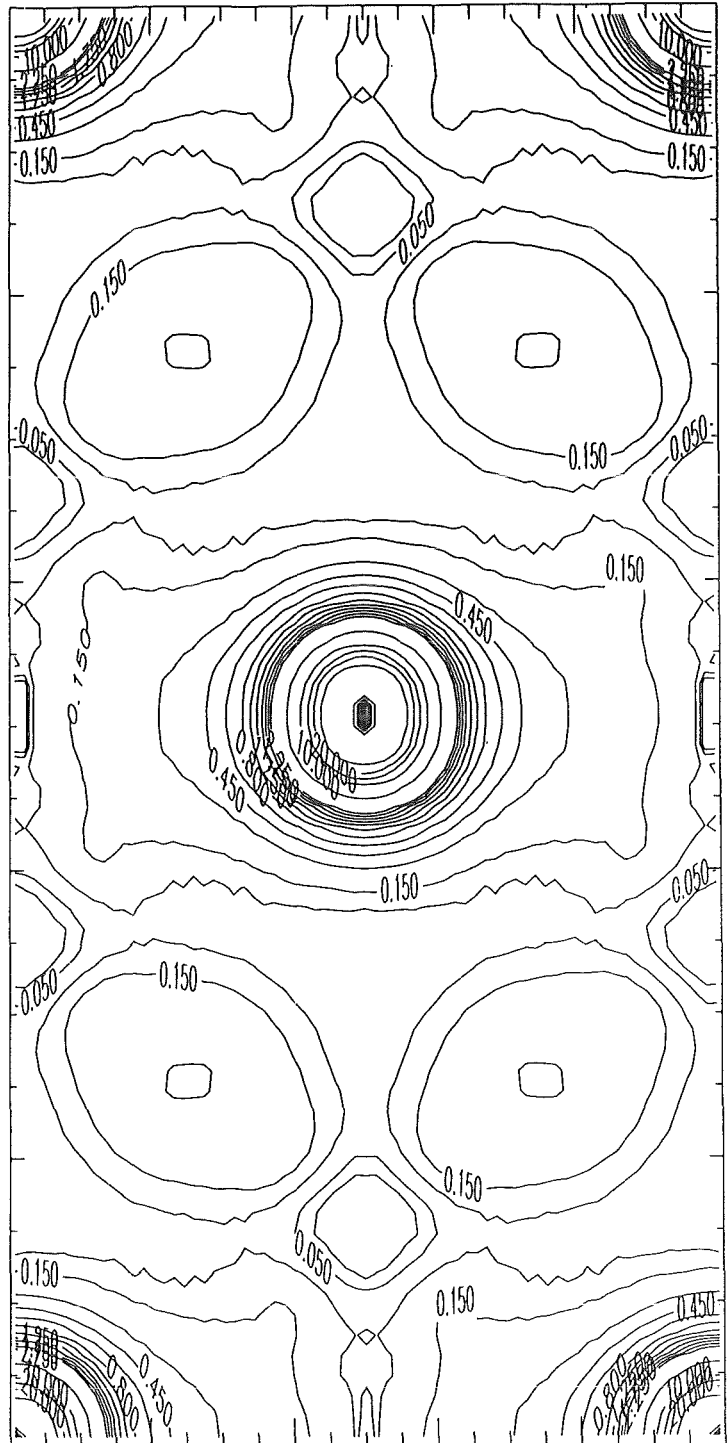


Abbildung A.8
Schnittebene 3, T'-Phase.

A2. Vergleich der benötigten CPU- Zeiten

Die meisten der in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wurden durchgeführt an der VP400 EX (Siemens/ Fujitsu) des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Im Rahmen der langfristigen Umstellung des lokalen Rechenzentrums auf Workstations sowie der Tendenz zu UNIX- basierten Betriebssystemen bei Supercomputern lag es nahe, einen Teil der Rechnungen auf leistungsfähige Workstations zu portieren.

Es wurden mehrere Strukturen der T'- Phase auf zwei Workstations gerechnet (IBM RS6000/550 und IBM RS6000/560). Dabei ergab sich ein drastischer Performancerückgang unserer Programme. Das war wegen des hohen Vektorisierungsgrades der Programme (80-95%) nicht verwunderlich. Eine genaue Gegenüberstellung der CPU- Zeiten bei Läufen mit tetragonaler Elementarzelle zeigt Tabelle A.1.

Programmteil	VP400	IBM RS6000/550	IBM RS6000/560
Bandstruktur	135	6147	5187
Ladungsdichte	12	928	792
Totale Energie	12	154	128
gesamt	159	7229	6107
Faktor gegenüber VP400	1	45	38

Tabelle A.1 Vergleich der CPU- Zeiten, Angaben in Sekunden.

Trotz des Speedup- Faktors von 38 bzw. 45 bei Verwendung der VP400 war es sinnvoll, einige Rechnungen auf Workstations durchzuführen. Der Grund liegt in den teilweise hohen Verweilzeiten im Vektorrechner, die bei starker Auslastung den effektiven Speedup, bezogen auf die Verweilzeiten, reduziert.

Da im Moment bei den vorhandenen Workstations weitgehend Single-User Betrieb möglich ist, sind die Verweilzeiten auf den Workstations nur unwesentlich höher als die CPU- Zeiten. Bei der VP400 dagegen liegen die Verweilzeiten, je nach Auslastung der Maschine, um Faktoren von 2-15 über den CPU- Zeiten. Tabelle A.2 zeigt eine Gegenüberstellung von gemessenen Verweilzeiten der Programme auf der VP400 und den IBM Workstations.

Bei Rechnungen, die auf der VP400 liefen, sind die angegebenen Werte für eine mittlere Auslastung gültig und starken Schwankungen unterworfen. Dort ist ebenfalls zu berücksichtigen, daß bestimmte Klassen, die nach Speicherbedarf und CPU- Anforderung bestimmt werden, nicht 24 Stunden laufen, sondern auf Tag- oder Nachtbetrieb beschränkt sind. Man erkennt in Tabelle A.2, daß die Anzahl der möglichen Iterationen zwischen Vektorrechner und Workstations sich nur noch um den Faktor 6 bis 7 unterscheidet.

Programmteil	VP400	IBM RS6000/550	IBM RS6000/560
Bandstruktur	435	6270	5290
Ladungsdichte	38	947	808
Totale Energie	42	158	134
gesamt	515	7375	6232
mögliche Iterationen pro Tag	83,9	11,7	13,9
Faktor gegenüber VP400	1	7,2	6

Tabelle A.2 Vergleich der Verweilzeiten, Angaben in Sekunden.

Die obigen Daten beziehen sich alle auf tetragonale Geometrie mit voller Symmetrie. Rechnet man Phononen nach der Frozen- Phonon Methode, so wird durch die Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage, die meist hohe Symmetrie hat, die Symmetrie der Atomanordnung reduziert. Man erhält dadurch entsprechend längere Laufzeiten der Programme, da dann mehr K- Punkte verwendet werden müssen, um die Brillouinzone mit dem gleichem Mesh abzutasten wie bei der unausgelenkten Struktur. Die Anzahl der K- Punkte im irreduziblen Anteil der Brillouinzone wird bei Reduktion der Symmetrie größer. Dadurch steigt der Verbrauch an CPU- Zeit in der Bandstruktur linear mit der Anzahl der K- Punkte an.

Bei Berechnung der Frequenzen von Zonenrandphononen kommt hinzu, daß der Speicherbedarf ansteigt, da es notwendig ist, zwei Elementarzellen zu modellieren und so die Basisvektoren der Γ - Punkt Geometrie in der entsprechenden Richtung um den Faktor 2 zu verlängern. Behält man die verwendeten Impuls-

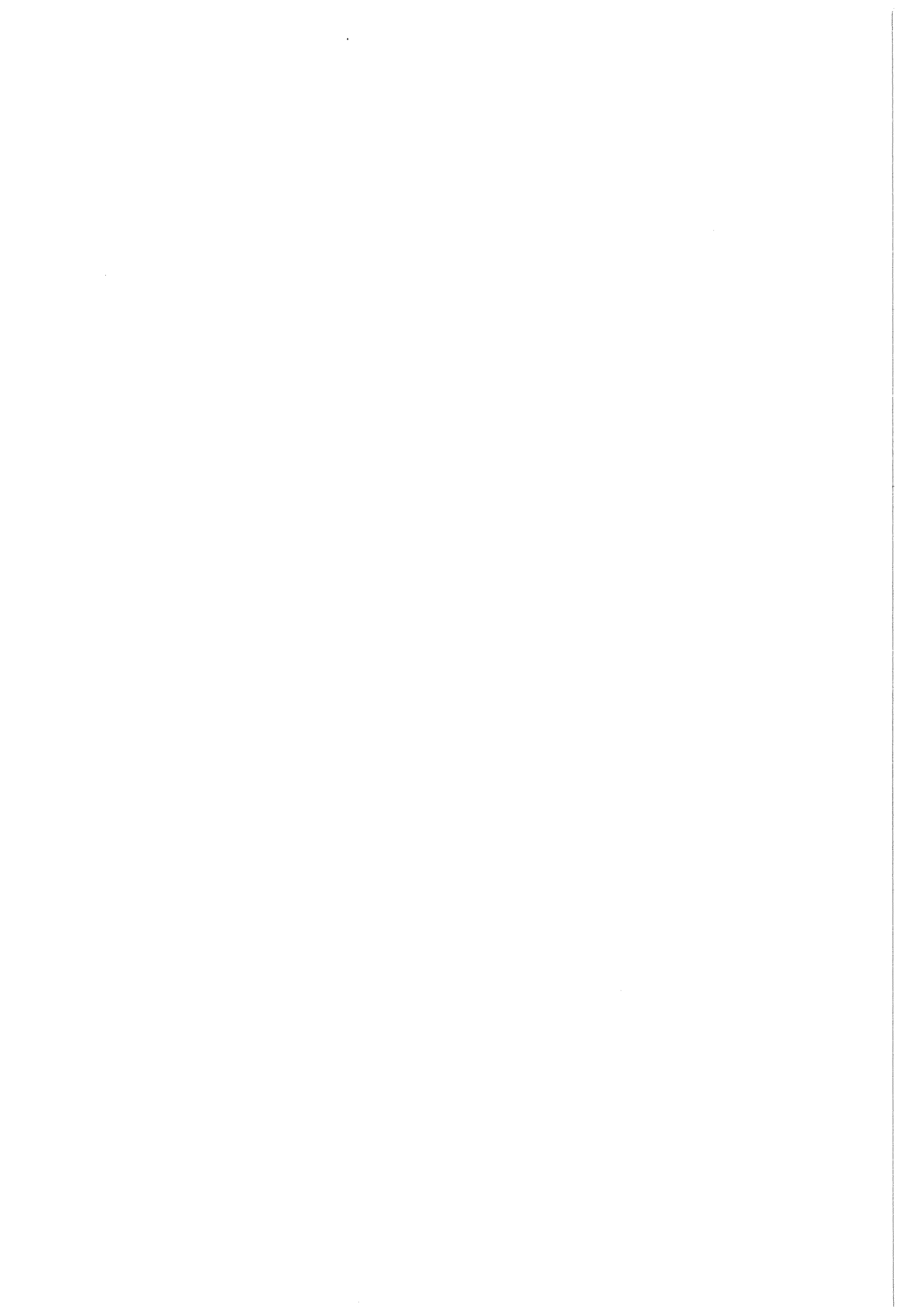
raumcutoffs bei, so ist es einsichtig, daß man zu höheren Grids kommt und somit zu einem Mehraufwand bei der Diagonalisierung in der Bandstruktur und bei den zur Ladungsdichteberechnung erforderlichen Fouriertransformationen. Der Zeitverbrauch der verwendeten Diagonalisierung (Eispack) geht kubisch mit der Matrixgröße n , der Zeitverbrauch der Fast Fourier Transformation mit $n \cdot \ln(n)$ /45/, /46/. Bei den Zonenrandphononen liegt die CPU- Zeit- Anforderung um einen Faktor von ca. 4 - 5 über der der unausgelenkten Struktur in Tabelle A.1.

Bei Verwendung der komplexen Programmversion zur Berechnung von ungeraden Phononen am Γ - Punkt erhält man einen Faktor von ca. 7 gegenüber den entsprechenden Rechnungen mit der reellen Programmversion in der tetragonalen Geometrie. Die Diagonalisierung einer komplexen Matrix sowie die Fouriertransformation benötigen in diesem Falle deutlich mehr Zeit.

Die Speicherplatzanforderungen der Programme sind in Tabelle A.3 dargestellt. Die Speichergrößen sind Richtwerte, die nicht bezüglich der jeweiligen Geometrie optimiert wurden, da ja die Gitterparameter jeweils in gewissen Grenzen geändert werden mußten und so ein Spielraum in den Dimensionen der Programme vorhanden sein mußte.

	tetragonal, Γ - Punkt, reell	tetragonal, X- Punkt, reell	tetragonal, Γ - Punkt, komplex
maximaler Speicherbedarf	62 MByte	86 MByte	88 MByte

Tabelle A.3 Speicheranforderung der Programme.



Literaturverzeichnis

1. H. Rietschel, Phys. Bl. 43, 357 (1987); 46, 419 (1990)
2. S.G. Louie, K.M. Ho und M.L. Cohen, Self-consistent mixed-basis approach to the electronic structure of solids, Phys. Rev. B 19, 1774 (1979)
3. T. Rodach, Selbstkonsistente Pseudopotentialrechnungen für Metalle mit schmalen d-Bändern, KfK-Bericht 4858, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1991)
4. Raccah-Longo: Journal of Solid State Chemistry 6, 526-531 (1973)
5. H. Müller-Buschbaum, U. Lehmann, Zum Problem der Oktaederstreckung an La_2CuO_4 , La_2NiO_4 mit einem Beitrag über CaSmAlO_4 , Z. anorg. allg. Chem. 447, 47-52 (1978)
6. G. Heger, private Mitteilung
7. W. Weber, Electron-Phonon Interaction in the New Superconductors $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$, Phys. Rev. Lett., Vol. 58, Nr. 13, 1371 (1987),
8. R.E. Cohen, W.E. Pickett, H. Krakauer: First-Principles Phonon Calculations for La_2CuO_4 , Phys. Rev. Lett. (1989), Vol. 62, Nr. 7, S. 831-834
9. L. Pintschovius et al., Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity / High Temperature Superconductors III, Part 1, Kanazawa, Japan, July 1991, Editors: Masashi Tachiki, Yoshio Muto, Yasuhiko Syono, Physica C, 185-189, S. 156-61 (1991) und private Mitteilung.
10. G. Czjzek, G. Roth, P. Adelman, Local structure and electronic-charge distribution at the rare-earth site of compounds $(\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x)\text{CuO}_4$, R= Pr, Nd, Sm, and Eu, Phys. Rev. B. Vol. 48, Nr. 1, S. 407 (1993) und private Mitteilungen.

11. W.M. Temmermann, Z. Szotek, H. Winter, Self-interaction-corrected electronic structure of La_2CuO_4 , Phys. Rev. B, Vol. 47, Nr. 17, 11533 (1993)
12. A. Svane, Phys. Rev. Let. 68, 1900 (1992)
13. L. Pintschovius, W. Reichardt, Inelastic neutron scattering studies of the lattice vibrations of high T_c compounds, in: Physical properties of high temperature superconductors I und II. Editor D. M. Ginsberg, World Scientific.
14. Phonon Density-of-States for the High- T_c Superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ and its Non- Superconducting Reference La_2CuO_4 , B. Renker, F. Gompf, E. Gering, N. Nücker, D. Ewert, W. Reichardt, H. Rietschel, Z. Phys. B. - Condensed Matter 67, 15-18 (1987).
15. Phonon density-of-states for high- T_c (Y,RE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors and non superconducting reference systems, B. Renker, F. Gompf. E. Gering, G. Roth, W. Reichardt, D. Ewert, H. Rietschel, H. Mutka, Z. Phys. B. - Condensed Matter 71, 437-442 (1988).
16. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964)
17. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965)
18. L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. B 561 145 (1966)
19. W. Kohn und P. Vashishta, General Density Functional Theory in: Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, Hrsg. S. Lundqvist und N.H. March, Plenum, New York (1983)
20. R.O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61 689 (1989)
21. L. Hedin, B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971)
22. H. Hellman, Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, Leipzig 1937)

23. R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939)
24. U. von Barth, C.D. Gelatt, Phys. Rev. B 21, 2222 (1980)
25. D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979)
26. G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
27. J. Ihm, A. Zunger, M.L. Cohen, J. Phys. C, 12, 4409 (1979) und 13, 3095 (1980)
28. S.G. Louie, K.M. Ho, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 19, 1774 (1979).
29. Untersuchung der Kohäsions-, Diffusions- und Schwingungseigenschaften von Wasserstoff in Übergangsmetallen mit einer ab-initio-Pseudopotentialmethode, Dissertationsarbeit von Christian Elsässer, Max Planck Institut für Physik, Stuttgart, Dezember 1990
30. K. Yvon, M. François, Cristal structures of high T_c oxides, Z. Phys. B - Condensed Matter 76, 413-444 (1989)
31. Pickett, W.E. Electronic structure of high- temperature oxide superconductors, Rev. of Mod. Phys. , Vol. 61, No. 2, S. 433 (1989).
32. L.F. Mattheis, Electronic Band Properties and Superconductivity in $\text{La}_{2-y}\text{X}_y\text{CuO}_4$, Phys. Rev. Lett, Vol 58, Nr. 10, S. 1028 (1987)
33. H. Krakauer, W.E. Pickett, R.E. Cohen: Large calculated electron-phonon interactions in $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, Phys. Rev. B, Vol 47, Nr. 2 1002 (1993).
34. R.E. Cohen, W.E. Pickett, H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. Vol. 69, Nr. 5, 863, Erratum (1992)
35. W. Weber, Electron- Phonon Interaction in the New Superconductors $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$, Phys. Rev. Lett., Vol 58, Nr. 13, S. 1371 (1987) und private Mitteilungen.

36. J.D. Jorgensen, H.-B. Schüttler, D.G. Hinks, D.W. Capone, K. Zhang, M.B. Brodsky, D.J. Scalapino: Lattice Instability and High T_c Superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, Phys. Rev. Lett., Vol. 58, Nr. 10, S. 1024 (1987).
37. M. François, K. Yvon, P. Fischer, M. Decroux, Solid State Communications, 63, 35 (1987).
38. D. Vaknin, S.K. Sinha, D.E. Moncton, D.C. Johnston, J.M. Newsam, C.R. Satinya, H.E. King, Jr., Phys. Rev. Lett. 58, 2802 (1987)
39. R. Heid, Anharmonische Gitterwechselwirkung und struktureller Phasenübergang des Hochtemperatursupraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Dissertationsarbeit am Institut für Nukleare Festkörperphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK- Bericht 4881 Juli 1991
40. R. Heid, H. Rietschel, Theoretical study of anharmonicity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Phys. Rev. B, Vol. 44, Nr. 2, S. 734, (1991)
41. C. Falter, M. Klenner, W. Ludwig, Nonlocal electron-phonon interaction effects in La_2CuO_4 , Physics Letters A 165, S. 260 (1992)
42. K.K. Singh, P. Ganguly, D.N.R. Rao, Indian Institute of Science: Structural transitions in $(\text{La},\text{Ln})_2\text{CuO}_4$ and $\text{La}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_4$ systems Mat. Res. Bull. Vol. 17 pp. 493-500, (1982).
43. A. Manthiram, J.B. Goodenough, Crystal Chemistry of the $\text{La}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CuO}_4$ (Ln=Pr, Nd) Systems, Journal of Solid State Chemistry 87, 402-407 (1990)
44. A. Manthiram, J.B. Goodenough, Thermal-Expansion Mismatch and Intergrowth Types in the System $\text{La}_{2-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_4$, Journal of Solid State Chemistry 92, 231-236 (1991)
45. Stoer, Numerische Mathematik, Springer Verlag, 3. Auflage, Band 1 und 2 (1990)

46. W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, W.H. Press, B.P. Flannery, Numerical Recipes- Example Book, Cambridge University Press (1985)