

KfK 4881

Juli 1991

**Anharmonische
Gitterwechselwirkung und
struktureller Phasenübergang
des Hochtemperatursupraleiters
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$**

R. Heid

Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4881

ANHARMONISCHE GITTERWECHSELWIRKUNG UND STRUKTURELLER
PHASENÜBERGANG DES HOCHTEMPERATURSUPRALEITERS



R. Heid

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, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Anharmonische Gitterwechselwirkung und struktureller Phasenübergang des Hochtemperatursupraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit befaßt sich mit dem Zusammenhang zwischen Gitteranharmonizität und strukturellem Phasenübergang des keramischen Hochtemperatursupraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und deren Bedeutung für den Supraleitungsmechanismus.

Im ersten Teil wird der Einfluß der anharmonischen Gitterwechselwirkung auf die Elektron-Phonon-Kopplung untersucht. Am Beispiel des Elements Blei wird gezeigt, daß der auf dem 2-Phonon-Austauschgraphen der Elektron-Selbstenergie beruhende Beitrag zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten gegenüber dem 1-Phonon-Austauschbeitrag vernachlässigt werden kann. Dieses Resultat läßt erwarten, daß eine im Rahmen einer Störungstheorie behandelbare Anharmonizität keine Korrektur der Eliashberg-Theorie erforderlich macht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird ein quantitatives Modell der anharmonischen Wechselwirkung in La_2CuO_4 auf der Grundlage der Theorie des schwach anharmonischen Kristalls entwickelt, welche auf einer Parametrisierung der nichtharmonischen Anteile kurzreichweitiger interatomarer Potentiale beruht. Dieser Zugang erlaubt darüber hinaus die Beschreibung zahlreicher mit dem tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang dieser Verbindung verknüpften Meßgrößen.

Der Zusammenhang zwischen der anharmonischen Wechselwirkung und dem phänomenologischen Landau-Modell des Phasenübergangs wird durch eine Störungsentwicklung der freien Energie abgeleitet. Durch Vergleich zwischen Theorie und Experiment anhand einer Vielzahl physikalischer Meßgrößen wird gezeigt, daß das Modell eine konsistente quantitative Beschreibung der durch die Anharmonizität beeinflussten statischen und dynamischen Eigenschaften von La_2CuO_4 ermöglicht. Gleichzeitig werden alle Landau-Parameter des Phasenübergangs bestimmt.

Die mittels inelastischer Neutronenstreuung beobachteten ausgeprägten Intensitätsasymmetrien longitudinal akustischer Phononen in der Tieftemperaturphase von La_2CuO_4 können quantitativ auf eine Modenkopplung zurückgeführt werden und stehen somit nicht im Widerspruch zur Annahme einer schwachen Anharmonizität in dieser Verbindung.

Schließlich wird die Übertragbarkeit der Resultate auf die supraleitende Verbindung $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ diskutiert.

Anharmonic lattice interaction and structural phase transition of the high-temperature superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

ABSTRACT

This thesis deals with the interrelation of the lattice anharmonicity and the structural phase transition of the high-temperature superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and with their relevance for the mechanism of superconductivity.

In the first part, the influence of the anharmonic lattice interaction on the electron-phonon coupling is studied. The contribution to the electron-phonon coupling constant which is based on the two-phonon exchange diagram of the electron self-energy is shown to be negligible in comparison with the one-phonon exchange contribution. This result implies that anharmonicity which can be handled by perturbation theory does not require a significant modification of the Eliashberg theory.

The second part of this work is devoted to the construction of a quantitative model of the anharmonic interaction in La_2CuO_4 . It is based on the theory of the weakly anharmonic crystal and uses a parameterization for the nonharmonic parts of the short-ranged interatomic potentials. In addition, this approach allows the description of several observables related to the tetragonal-to-orthorhombic phase transition of this compound.

By a perturbation expansion of the free energy a relation between the anharmonic interaction and the phenomenological Landau model of the phase transition is established. A large number of measurable quantities are calculated and compared with experiment. It is found that, in a consistent way, the model is able to give a quantitative description of static and dynamic properties of La_2CuO_4 which are influenced by anharmonicity. Simultaneously, all Landau parameters of the phase transition are obtained.

Pronounced intensity asymmetries of longitudinal acoustic phonons in the low-temperature phase of La_2CuO_4 which were observed in inelastic neutron-scattering experiments are shown to be explainable as a mode-coupling effect. Thus, they are not in contradiction to the assumption of weak anharmonicity in this compound.

Finally, the relevance of the obtained results for the superconducting compound $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ is discussed.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Störungstheoretische Korrekturen zur Elektron-Phonon-Kopplung	5
1. Motivation	5
2. Quadratische Elektron-Phonon-Kopplung am Beispiel von Blei	7
2.1 Theoretische Beschreibung	7
2.2 Modellannahmen	11
2.3 Numerische Ergebnisse	15
3. Konsequenzen für den Supraleitungsmechanismus der Hochtemperatursupraleiter	21
III. Modell der anharmonischen Wechselwirkung in La_2CuO_4	27
1. Motivation	27
2. Struktureller Phasenübergang in La_2CuO_4	30
2.1 Phasendiagramme von $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$	30
2.2 Gitterstruktur von La_2CuO_4	33
2.3 Phänomenologie des strukturellen Phasenübergangs	37
3. Das anharmonische Modell	48
3.1 Grundzüge der anharmonischen Störungstheorie	48
3.2 Softmode-Theorie eines strukturellen Phasenübergangs ...	54
3.3 Anwendung auf La_2CuO_4	56

4.	Quantitative Auswertung des Modells	59
4.1	Gitterdynamisches Modell	59
4.2	Durchführung der Brillouinzonen-Summationen	61
4.3	Auswahl der Bindungen	62
4.4	Bestimmung der anharmonischen Kraftkonstanten	64
5.	Vergleich mit dem Experiment	70
5.1	Landau-Parameter	70
5.2	Gleichgewichtseigenschaften	73
5.3	Dynamische Eigenschaften	77
6.	Intensitätsasymmetrien	82
6.1	Experimentelle Befunde	82
6.2	Theoretische Beschreibung	84
7.	Diskussion	93
IV.	Zusammenfassung	97
 Anhang		
A:	Invarianten der Raumgruppe D_{4h}^{17}	99
B:	Umrechnung der elastischen Konstanten vom tetragonalen zum orthorhombischen Koordinaten- system	101
Referenzen	103

I. EINLEITUNG

Die durch Bednorz und Müller im Jahre 1986 initiierte Entdeckung einer neuen Klasse supraleitender Materialien mit hohen Sprungtemperaturen hat dem Forschungsgebiet der Supraleitung zu einem enormen Aufschwung verholfen [Bednorz 1986]. Die großen T_c -Werte lassen zum einen auf bedeutende technologische Anwendungen dieser keramischen Hochtemperatursupraleiter (HTSL) hoffen. Zum anderen stellen sie gerade für die Grundlagenforschung eine große Herausforderung dar. Bei den intensiven Bemühungen, zu einem tieferen Verständnis der z.T. ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Materialien zu gelangen, steht im Mittelpunkt des Interesses die Klärung der Frage, inwieweit die für die klassischen Supraleiter (KSL) entwickelten und bewährten Konzepte auch auf die HTSL anwendbar sind oder ob ganz neuartige Ansätze benötigt werden.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen unterstützen inzwischen die Vermutung, daß in Analogie zu den KSL auch der supraleitende Zustand der HTSL im Rahmen der BCS-Theorie beschrieben werden kann [Rietschel 1990]. Der Nachweis der Flußquantisierung in Einheiten von $h/2e$ in einem $YBa_2Cu_3O_7$ belegt eindeutig, daß in den HTSL die Supraleitung ein makroskopischer Quanteneffekt ist, der durch kohärente Überlagerung von Paaren der Ladung $2e$ erzeugt wird [Gough 1987]. Dauerstromexperimente an aus $YBa_2Cu_3O_7$ und Pb bzw. Niob zusammengesetzten Ringen lieferten zudem starke Hinweise darauf, daß die Symmetrie der Paarwellenfunktion in den HTSL mit derjenigen in den KSL übereinstimmt ($S=0, \ell=0$) [Yee 1989, Keene 1989].

Die bei vielen spektroskopischen Untersuchungen (Tunnel-, Photoelektronen-, Raman-, Infrarotspektroskopie) gewonnenen Werte für die Energielücke Δ konvergieren für die HTSL im Bereich $2\Delta/(k_B T_c) \approx 5-8$ und lassen deshalb eine starke Kopplung vermuten.

Völlig offen ist dagegen die Frage nach der Art der Wechselwirkung, die den kohärenten Zustand hervorruft. Bei den KSL spielt hierbei das Gittersystem eine entscheidende Rolle. In der Standardtheorie der Supraleitung, der Eliashberg-Theorie, wird die attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch den Austausch virtueller Phononen beschrieben. Die ersten Versuche, die hohen T_c der HTSL im Rahmen dieser Theorie quantitativ zu erklären, waren jedoch wenig erfolgreich [Weber 1987, Weber 1988a]. Deshalb wurden von zahlreichen

Theoretikern alternative Kopplungsmechanismen vorgeschlagen, bei denen sie völlig auf die Berücksichtigung der Gitterfreiheitsgrade verzichteten.

In diese Klasse fallen die exzitonischen Modelle, in denen - anstelle der Phononen - die Rolle der intermediären Bosonen von Anregungen des Elektronensystems selbst übernommen wird, wie z.B. Plasmonen [Kresin 1987, Ruvalds 1987], Ladungstransferanregungen [Varma 1987] oder d-d-Anregungen [Weber 1988b]. Die beteiligten charakteristischen Energien ($\geq 0.5 \text{ eV} \approx 6000 \text{ K}$) können zwar die großen T_c -Werte mühelos erklären, implizieren jedoch gleichzeitig den Grenzfall schwacher Kopplung, der mit der gemessenen Energielücke nur schwer in Einklang zu bringen ist.

Eine vieldiskutierte Klasse von Theorien behandelt die Möglichkeit einer "magnetischen Kopplung" als Ursache der Supraleitung in den HTSL. Diese Modelle beruhen auf der Vorstellung, daß in diesen Materialien die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen von großer Bedeutung ist. Sowohl der in den undotierten Referenzsubstanzen (z.B. La_2CuO_4 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) auftretende Antiferromagnetismus als auch der durch Dotieren induzierte Isolator-Metall-Übergang werden als Indizien für diese starken Korrelationen gewertet. Sie sollen in Verbindung mit der ausgeprägten Zweidimensionalität der HTSL einen neuartigen Grundzustand hervorrufen, der sich deutlich von dem einer Fermiflüssigkeit unterscheidet. In diese Klasse von Modellen fallen z.B. die RVB-Theorien (Resonance Valence Band), die eine Separation der Spin- und Ladungsfreiheitsgrade in geladene Bosonen (Holonen) und ungeladene Fermionen (Spinonen) postulieren [Anderson 1987], ebenso wie das aus dem Gebiet des gebrochen-zahligen Quanten-Hall-Effekts entlehnte Konzept der "Anyon-Supraleitung", bei dem die elementaren Anregungen (Quasiteilchen) einer gebrochen-zahligen Statistik gehorchen [Laughlin 1988]. Aus experimenteller Sicht gibt es jedoch bisher keinen Beweis für die Realisierung eines dieser exotischen Grundzustände in den keramischen HTSL.

Daneben wurde in zahlreichen Ansätzen versucht, die Eigenschaften der HTSL auf Abweichungen vom gewöhnlichen Fermiflüssigkeitsverhalten zurückzuführen, wie z.B. beim Konzept der "marginalen Fermiflüssigkeit" [Varma 1989] oder der "Nested-Fermi-Liquid" [Virosztek 1990].

Inzwischen häufen sich jedoch die experimentellen Belege für eine bedeutende Elektron-Gitter-Wechselwirkung in den HTSL, die bei der Diskussion des Supraleitungsmechanismus nicht vernachlässigt werden darf. Es soll nun kurz auf die wichtigsten Befunde eingegangen werden.

Die thermische Leitfähigkeit $\kappa(T)$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zeigt einen ausgeprägten Knick bei T_c , der durch das Entstehen einer Energielücke unterhalb T_c und dem dadurch verursachten Ausfrieren der Phonon-Elektron-Streuung erklärt werden kann [Tewordt 1989].

Mit Raman-Streuung an Verbindungen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}$, Seltene Erden) wurden beim Übergang von der Normal- in die supraleitende Phase Frequenzverschiebungen und Änderungen der Linienbreiten von Phononen beobachtet. Sie können auf eine Modenabstoßung beim Öffnen einer Energielücke zurückgeführt werden und lassen sich sogar quantitativ im Rahmen der klassischen Konzepte der Supraleitung beschreiben [Friedl 1990].

Beide Experimente stellen eindeutige Beweise für die Kopplung der Phononen an die **supraleitenden** Ladungsträger dar.

In Experimenten mittels inelastischer Neutronenstreuung wurden beim Übergang von den Isolatoren La_2CuO_4 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ zu den p-dotierten Supraleitern in einigen hochenergetischen Phononenzweigen ausgeprägte Frequenzrenormierungen beobachtet [Reichardt 1990].

Der durchaus beachtliche Isotopeneffekt im System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ist ein weiterer Beleg für die Beteiligung des Gitters am Supraleitungsmechanismus. Dagegen wurde der nur marginale Isotopeneffekt in den HTSL mit hohem T_c (≥ 80 K) häufig als Indiz für die Bedeutungslosigkeit der Gitterfreiheitsgrade angeführt. Diese Schlußfolgerung ist jedoch nicht zwingend [Müller 1990]. Als alternative Erklärung kann auch eine ungewöhnliche Elektron-Gitter-Wechselwirkung in Betracht kommen (bekanntlich verursachen Anharmonizitäten im System PdH(D) sogar einen inversen Isotopeneffekt). Zudem weisen die keramischen HTSL eine große Tendenz zu Gitterinstabilitäten auf, die sich in strukturellen Phasenübergängen, Überstrukturen oder der Ausbildung von Defekten äußert. Diese Beobachtungen könnten darauf hindeuten, daß die harmonische Näherung für die Beschreibung der Gitterdynamik nicht mehr adäquat ist.

Schon im Zusammenhang mit den ehemaligen "HTSL", den A-15-Verbindungen, wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß anharmonische Bewegungen der Gitterbausteine eine deutliche Erhöhung der Elektron-Gitter-Kopplung verursachen und damit wesentlich zur Erklärung der hohen T_c -Werte beitragen könnten [Testardi 1972]. Durchgeführte Rechnungen im Rahmen eines eindimensionalen Modells unter Verwendung schwach anharmonischer Gitterpotentiale deuteten jedoch eher auf eine Reduzierung der Elektron-Gitter-Kopplung hin [Hui 1974]. Im Hinblick auf die keramischen HTSL wurden diese

Ideen von einigen Theoretikern wieder belebt und weiterentwickelt. Während jedoch einerseits die störungstheoretische Behandlung der anharmonischen Wechselwirkung als ausreichend angesehen wurde [Schreiber 1990], ist andererseits betont worden, daß erst die Existenz extrem anharmonischer Potentiale (z.B. Doppelmuldenpotential) und damit verbundener großer dynamischer Atomauslenkungen zu einer größeren Gitterpolarisierbarkeit und damit zu einer spürbaren Verstärkung der attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung führen würden [Plakida 1987, Hardy 1988, Phillips 1988]. Alle bisher vorgeschlagenen Modelle, die wir in Kapitel II.3 noch ausführlicher diskutieren werden, besitzen jedoch sehr qualitativen Charakter und berücksichtigen in nur geringem Maße die strukturellen Details der HTSL.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bedeutung der Anharmonizität für die Supraleitung in den keramischen HTSL.

In Paragraph II wird die Frage untersucht, ob man von einer störungstheoretisch behandelbaren anharmonischen Wechselwirkung eine nennenswerte Erhöhung der attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung erwarten kann. Das negative Resultat der detaillierten Berechnung des führenden anharmonischen Beitrags zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten am Beispiel von Blei erlaubt den Schluß, daß nur eine außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Störungsentwicklung liegende Anharmonizität eine größere Bedeutung für die Supraleitung besitzen kann.

In Paragraph III (Hauptteil dieser Arbeit) steht die Entwicklung eines atomistischen Modells der anharmonischen Wechselwirkung für La_2CuO_4 im Mittelpunkt. Ein wesentliches Ziel ist die Klärung der Frage, ob eine quantitative Beschreibung der anharmonischen Eigenschaften dieser Substanz im Rahmen einer Störungsentwicklung möglich ist und ob der in dieser Verbindung auftretende strukturelle Phasenübergang mit einer solchen Annahme kompatibel ist. Der atomistische Ansatz ermöglicht die erstmalige Bestimmung aller relevanten Parameter der phänomenologischen Beschreibung des Phasenübergangs. Zudem erlaubt er die gleichzeitige Behandlung der statischen und dynamischen Gittereigenschaften. Eine Diskussion der Übertragbarkeit des Modells auf den Supraleiter $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und der sich daraus ergebenden Einschränkungen für den Supraleitungsmechanismus in diesem System schließt sich an.

II. STÖRUNGSTHEORETISCHE KORREKTUREN ZUR ELEKTRON-PHONON-KOPPLUNG

II.1 Motivation

Es ist heute allgemein akzeptiert, daß in den konventionellen Supraleitern die Paarung der Elektronen durch den Austausch virtueller Phononen hervorgerufen wird. Die auf diesem Mechanismus beruhende Standardtheorie der Supraleitung, die Eliashberg-Theorie, ist in vielen Fällen bei der quantitativen Beschreibung der supraleitenden Phase sehr erfolgreich gewesen. Der üblichen Behandlung der Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) liegt die Annahme zugrunde, daß die Auslenkungen der Gitterbausteine (Ionen) im Vergleich zu den interatomaren Abständen sehr klein sind. Dies hat zur Folge, daß die Elektron-Gitter-Wechselwirkung (EGWW) in eine Potenzreihe in den Auslenkungen entwickelt werden kann. In der Eliashberg-Theorie wird nur der in den Auslenkungen lineare Anteil berücksichtigt ("lineare EPK").

Nachdem die ersten Versuche, die hohen Übergangstemperaturen der keramischen Hochtemperatursupraleiter (HTSL) im Rahmen der Eliashberg-Theorie zu erklären, nicht erfolgreich waren [Weber 1987, Weber 1988a], wurde die Vermutung geäußert, daß zur richtigen Beschreibung der EGWW in diesen Verbindungen die Berücksichtigung höherer Potenzen in den Ionenauslenkungen erforderlich sei. Die auf der "quadratischen EPK" beruhende Erweiterung der Eliashberg-Theorie wurde von Schreiber und Härtwig diskutiert. Aus Clusterrechnungen folgerten sie, daß im Falle der HTSL der virtuelle Austausch zweier Phononen einen wesentlichen Beitrag zur attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung liefern könnte [Schreiber 1990]. Dem steht eine frühere Arbeit von Kumar gegenüber [Kumar 1974], die zu dem Ergebnis führte, daß der 2-Phonon-Austauschprozess nur dann bedeutend werde, wenn die Ionenauslenkungen die Größenordnung der interatomaren Abstände erreichen. In diesem extremen Fall wird jedoch sowohl das Konzept des Phonons als elementare Gitteranregung als auch die störungstheoretische Behandlung der EGWW äußerst fragwürdig.

In beiden Arbeiten wurden zur Berechnung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten λ grobe Näherungen benutzt, deren Anwendbarkeit fraglich ist. Um die Bedeutung störungstheoretischer Korrekturen zur Eliashberg-Theorie besser einschätzen zu können, werden wir an einem konkreten Beispiel den Beitrag $\lambda^{(2)}$ des 2-Phonon-Austauschprozesses unter Verwendung weniger, kontrollierter

Näherungen bestimmen. Da die EPK in den HTSL bis heute nur sehr ungenügend verstanden ist, werden wir die Berechnung für das Element Blei durchführen. Für die Wahl gerade dieser Substanz sprechen eine Reihe von Gründen:

- i) Blei besitzt ein sehr anharmonisches Gitter. Dies äußert sich z.B. in einer starken Temperaturabhängigkeit der Phononfrequenzen (z.T. 10% relative Frequenzverschiebungen zwischen 5 K und 290 K. Dennoch ist eine störungstheoretische Behandlung der Anharmonizität möglich [Furrer 1970].
- ii) Blei ist ein stark koppelnder Supraleiter ($\lambda \approx 1.3$). Dies läßt auf ein relativ großes $\lambda^{(2)}$ hoffen.
- iii) Es stehen sowohl für das Elektron- als auch für das Phononsystem einfache Modelle zur Verfügung, welche sich schon bei der quantitativen Berechnung des 1-Phonon-Austauschbeitrages $\lambda^{(1)}$ bewährt haben und die Berechnung von $\lambda^{(2)}$ wesentlich vereinfachen.

Die Details dieser Berechnung werden der Gegenstand des folgenden Kapitels sein. Mögliche sich aus dieser Analyse ergebende Konsequenzen wollen wir in Kapitel II.3 in Hinblick auf einige Ansätze, die zum Verständnis der hohen T_c -Werte in den HTSL vorgeschlagen wurden, diskutieren.

II.2 Quadratische Elektron-Phonon-Kopplung am Beispiel von Blei

II.2.1 Theoretische Beschreibung

Wir wollen uns zunächst einen theoretischen Ausdruck für den Beitrag $\lambda^{(2)}$ des virtuellen 2-Phonon-Austauschprozesses zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten beschaffen. Dabei können wir uns auf den Grenzfall $T \rightarrow 0$ beschränken ($T_c^{\text{Blei}} \simeq 7.2 \text{ K}$). Die Herleitung kann in völliger Analogie zu der des gewöhnlichen 1-Phonon-Beitrages $\lambda^{(1)}$ durchgeführt werden, so daß wir uns auf die Skizzierung der wesentlichen Schritte beschränken werden.

Die Vertexfunktionen, welche die Streuung eines Elektrons bei gleichzeitiger Erzeugung oder Vernichtung eines bzw. zweier Phononen charakterisieren (graphisch in Abb. II.2.1 dargestellt), lassen sich in folgender Form schreiben:

$$g^{(3)}(\mathbf{k}v, \mathbf{k}'v'; \mathbf{q}j) = - \sum_{\ell\alpha} \left(\frac{\hbar}{2NM\omega(\mathbf{q}j)} \right)^{1/2} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{q}j) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}^{(0)}(\ell)} \\ \times \langle \mathbf{k}'v' \left| \nabla_{\alpha} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(0)}(\ell)) \right| \mathbf{k}v \rangle \quad (\text{II.2.1})$$

$$g^{(4)}(\mathbf{k}v, \mathbf{k}'v'; \mathbf{q}j, \mathbf{q}'j') = \frac{1}{2} \sum_{\ell\alpha\beta} \frac{\hbar}{2NM} \frac{1}{(\omega(\mathbf{q}j)\omega(\mathbf{q}'j'))^{1/2}} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{q}j) \varepsilon_{\beta}(\mathbf{q}'j') \\ \times e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}^{(0)}(\ell)} e^{i\mathbf{q}'\mathbf{R}^{(0)}(\ell)} \langle \mathbf{k}'v' \left| \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(0)}(\ell)) \right| \mathbf{k}v \rangle$$

ℓ kennzeichnet die N Elementarzellen des Gitters. α und β sind räumliche Indizes. M bezeichnet die Masse, $\mathbf{R}^{(0)}(\ell)$ die Ruhelage der Ionen. $\omega(\mathbf{q}j)$ bzw. $\varepsilon(\mathbf{q}j)$ sind die Eigenfrequenzen bzw. normierte Eigenvektoren des Phonons mit Impuls \mathbf{q} und Polarisationsindex j . $|\mathbf{k}v\rangle$ bezeichnet einen Blochzustand mit Impuls \mathbf{k} und Bandindex v . Das effektive Potential $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell))$ beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons am Ort \mathbf{r} mit einem Ion am Ort $\mathbf{R}(\ell)$. Der Gestalt (II.2.1) der Vertexfunktionen liegt die "Rigid-Ion"-Näherung zugrunde, bei der angenommen wird, daß das Potential U sich starr mit dem Ion mitbewegt. Diese Näherung hat sich bei der Behandlung der EGWW in den sgn. "einfachen Metallen", zu denen auch Blei gehört, als sehr brauchbar erwiesen [Grimvall 1981].

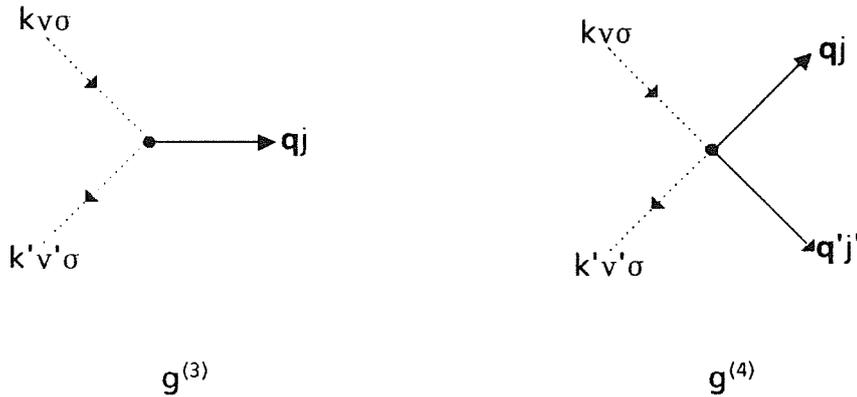


Abbildung II.2.1:

Graphische Darstellung des 1- und 2-Phonon-Elektron-Vertex. Die Linien bezeichnen Elektron- (.....) und Phonon-Propagatoren (—). Bei der Streuung bleibt der Spin σ des Elektrons erhalten. Die Vertexfunktionen selbst sind spinunabhängig.

Die Änderung der Einteilcheneigenschaften der Elektronen aufgrund der Wechselwirkung mit dem Phononensystem wird durch die impuls- und frequenzabhängige Selbstenergie $\Sigma(\mathbf{k}\nu, \omega)$ beschrieben. Die Renormierung der Quasiteilchenzustände an der Fermikante, die für viele physikalische Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielen, ist durch das Verhalten dieser Funktion bei $|\mathbf{k}| \approx k_F$, $\omega \approx 0$ bestimmt. Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ ist definiert als ein Mittelwert über die Fermifläche

$$\lambda = \ll - \frac{\partial \Sigma}{\partial \omega}(\mathbf{k}\nu, \omega=0) \gg_{FF} := \frac{\sum_{\mathbf{k}\nu} \delta(\varepsilon(\mathbf{k}\nu) - \varepsilon_F) \left(- \frac{\partial \Sigma}{\partial \omega}(\mathbf{k}\nu, \omega=0) \right)}{\sum_{\mathbf{k}\nu} \delta(\varepsilon(\mathbf{k}\nu) - \varepsilon_F)} \quad (\text{II.2.2})$$

$\varepsilon(\mathbf{k}\nu)$ bezeichnet den Energieeigenwert des Blochzustands $(\mathbf{k}\nu)$ und ε_F die Fermienergie. Die Summation erstreckt sich über sämtliche elektronische Bänder ν , während die \mathbf{k} -Summation auf die 1. Brillouinzone beschränkt ist. Läßt sich der Energie-Impuls-Zusammenhang der Quasiteilchenzustände an der Fermikante durch eine effektive Masse beschreiben, so ist die Massenerhöhung aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit λ verknüpft:

$$\frac{m^*}{m_B} = 1 + \lambda \quad , \quad (\text{II.2.3})$$

wobei m_B die effektive Bandmasse bezeichnet. Sie beinhaltet sowohl die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter als auch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und kann z.B. aus Bandstrukturrechnungen gewonnen werden. Sie ist jedoch experimentell nicht zugänglich, während die renormierte effektive Masse m^* direkt mit dem linearen Koeffizienten γ der spezifischen Wärme zusammenhängt.

Die Feynman-Graphen der uns interessierenden Beiträge zur Selbstenergie - virtueller 1- bzw. 2-Phonon-Austausch - sind in Abb. II.2.2 zu sehen.

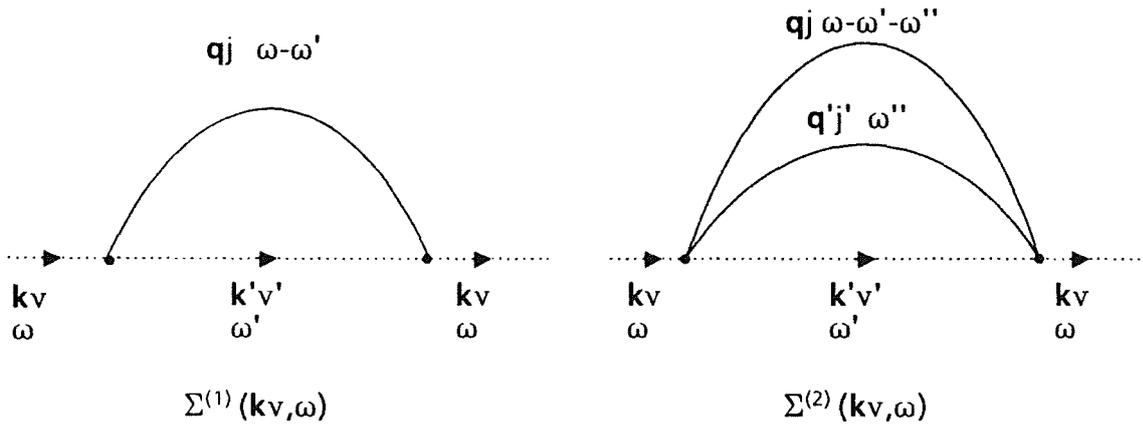


Abbildung II.2.2:

Graphische Darstellung der Selbstenergiebeiträge aufgrund des virtuellen Austausches eines bzw. zweier Phononen. ----- bezeichnen Elektron-Propagatoren, — Phonon-Propagatoren.

Nach Ausführung der Summation über die inneren Frequenzen erhält man:

$$\sum^{(1)}(k, v, \omega) = \sum_{\substack{k'v' \\ qj}} \left| g^{(3)}(k, v, k'v', qj) \right|^2 K(\omega, \omega(qj), \varepsilon(k'v') - \varepsilon_p) \quad (\text{II.2.4})$$

$$\sum^{(2)}(k, v, \omega) = 2 \sum_{\substack{k'v' \\ qj, q'j'}} \left| g^{(4)}(k, v, k'v', qj, q'j') \right|^2 K(\omega, \omega(qj) + \omega(q'j'), \varepsilon(k'v') - \varepsilon_p)$$

mit

$$K(\omega_1, \omega_2, \varepsilon) := \frac{\Theta(\varepsilon)}{\omega_1 - \omega_2 - \varepsilon + i\delta} + \frac{1 - \Theta(\varepsilon)}{\omega_1 + \omega_2 - \varepsilon + i\delta}, \quad \delta \rightarrow 0^+ \quad (\text{II.2.5})$$

Zur weiteren Vereinfachung von Gl. (II.2.4) benutzt man, daß die Anregungsenergien des Phononsystems wesentlich kleiner sind als die Fermienergie ($\omega(\mathbf{qj}) \ll \varepsilon_F$). Da uns die Selbstenergie nur für Frequenzen $\omega \approx 0$ interessieren, erhält man aufgrund der Form der Funktion $K(\omega_1, \omega_2, \varepsilon)$ wesentliche Beiträge zu $\Sigma^{(1)}$ bzw. $\Sigma^{(2)}$ nur von Blochzuständen ($\mathbf{k}'\mathbf{v}'$) nahe der Fermikante, so daß man in guter Näherung die ($\mathbf{k}'\mathbf{v}'$)-Summation auf die Fermifläche einschränken kann. Die zusätzliche Mittelung von ($\mathbf{k}\mathbf{v}$) über die Fermifläche führt schließlich zu:

$$\ll \Sigma^{(i)}(\mathbf{k}\mathbf{v}, \omega \ll \varepsilon_F) \gg_{FF} = \int_0^\infty d\omega_o \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon K(\omega, \omega_o, \varepsilon) \alpha^2 F^{(i)}(\omega_o) ; \quad i=1,2 \quad (\text{II.2.6})$$

wobei die mit den Vertexfunktionen gewichteten 1- bzw. 2-Phonon-Zustandsdichten die folgende Form haben:

$$\alpha^2 F^{(1)}(\omega) := \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{v} \\ \mathbf{k}'\mathbf{v}'}} \delta(\varepsilon(\mathbf{k}\mathbf{v}) - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon(\mathbf{k}'\mathbf{v}') - \varepsilon_F) \sum_{\mathbf{qj}} \left| g^{(3)}(\mathbf{k}\mathbf{v}, \mathbf{k}'\mathbf{v}'; \mathbf{qj}) \right|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{qj})) \quad (\text{II.2.7})$$

$$/ \sum_{\mathbf{k}\mathbf{v}} \delta(\varepsilon(\mathbf{k}\mathbf{v}) - \varepsilon_F)$$

$$\alpha^2 F^{(2)}(\omega) := 2 \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{v} \\ \mathbf{k}'\mathbf{v}'}} \delta(\varepsilon(\mathbf{k}\mathbf{v}) - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon(\mathbf{k}'\mathbf{v}') - \varepsilon_F) \sum_{\substack{\mathbf{qj} \\ \mathbf{q}'j'}} \left| g^{(4)}(\mathbf{k}\mathbf{v}, \mathbf{k}'\mathbf{v}'; \mathbf{qj}, \mathbf{q}'j') \right|^2$$

$$\times \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{qj}) - \hbar\omega(\mathbf{q}'j')) / \sum_{\mathbf{k}\mathbf{v}} \delta(\varepsilon(\mathbf{k}\mathbf{v}) - \varepsilon_F)$$

$\alpha^2 F^{(1)}$ trägt auch den Namen Eliashberg-Funktion und spielt in der Eliashberg-Theorie der stark koppelnden Supraleiter eine zentrale Rolle.

In Gl. (II.2.6) wurde die ε -Integration bis $-\infty$ ausgedehnt (Herstellung der Teilchen-Loch-Symmetrie). Dies ist möglich, da unter den oben erwähnten Bedingungen wesentliche Beiträge nur aus dem Bereich $\varepsilon \approx 0$ kommen. Aus (II.2.6) lassen sich nun sofort unter Benutzung von (II.2.5) die entsprechenden Anteile der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten bestimmen:

$$\lambda^{(i)} = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F^{(i)}(\omega)}{\omega} \quad ; \quad i=1,2 \quad (\text{II.2.8})$$

Die ω -Integration ist aufgrund der in Gl. (II.2.7) auftretenden δ -Funktion sehr leicht durchzuführen. An dieser Stelle möchten wir einige Bemerkungen zur Gültigkeit der obigen Herleitung anfügen. Bei der bisherigen Betrachtung wurde

die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt. Sie beeinflusst jedoch die Elektron-Phonon-Kopplung durch

- (i) Abschirmung des nackten Potentials $V(r)$ durch die Leitungselektronen
- (ii) Vertexkorrekturen

Beide Effekte werden wir im folgenden approximativ berücksichtigen, indem wir die Berechnung der Matrixelemente (II.2.1) mit Hilfe abgeschirmter Pseudopotentiale durchführen (s. Abschnitt II.2.2). Dagegen können Phonon-Vertexkorrektoren aufgrund des Migdal-Theorems vernachlässigt werden, da sie nur Korrekturen in der Größenordnung $(m/M)^{1/2}$ liefern [Migdal 1958]. Schließlich ist es notwendig, bei der Auswertung der Selbstenergie-Graphen (Abb. II.2.2) nicht die "nackten" sondern die "angezogenen" (renormierten) Phononpropagatoren zu benutzen. Dies kann in sehr guter Näherung durch Identifizierung der Frequenzen $\omega(\mathbf{qj})$ mit den experimentell beobachteten Phononenergien berücksichtigt werden.

II.2.2 Modellannahmen

Die numerische Auswertung der Gl. (II.2.7) bzw. (II.2.8) für ein betrachtetes Metall setzt sowohl die genaue Kenntnis der Fermifläche, der Phonondispersion als auch der Vertexfunktionen voraus. Da wir nur an der Bestimmung der Größenordnung des Verhältnisses $\lambda^{(2)}/\lambda^{(1)}$ interessiert sind, können wir den notwendigen Rechenaufwand durch vereinfachende Modellannahmen drastisch reduzieren. Dabei orientieren wir uns an einer Arbeit von Allen und Cohen [Allen 1969] (im folgenden kurz A+C genannt), in der für eine große Zahl einfacher Metalle, unter ihnen auch Blei, der Parameter $\lambda^{(1)}$ bestimmt wurde. Die verwendeten Näherungen sind im einzelnen:

(i) Isotropes Modell der Fermifläche:

Die Zustände an der Fermikante werden nur durch zwei Parameter charakterisiert: dem Radius der Fermikugel k_F und der effektiven Bandmasse m_B . Weitere Einflüsse des Gitters (z.B. Verzerrung der Fermifläche in der Nähe des Zonenrandes) werden vernachlässigt. Auf den Bandindex ν zur Charakterisierung der Blochzustände kann deshalb im folgenden verzichtet werden.

(ii) Isotropes Phononmodell:

Hierbei approximiert man die 1. Brillouinzone durch die sgn. Debye-Kugel, deren Radius q_D dadurch bestimmt ist, daß das Kugelvolumen dem Volumen der 1. Brillouinzone entspricht.

Gleichzeitig wird die reale Phonondispersion durch kugelsymmetrische Beziehungen angenähert, für die der Einfachheit halber eine quadratische Form gewählt wird:

$$\omega(q,j) = c_j q + a_j q^2 \quad ; \quad q = |\mathbf{q}| \quad (\text{II.2.9})$$

Dabei unterscheidet man zwischen einem longitudinalen ($j=L$) und einem zweifach entarteten transversalen ($j=T$) Phononzweig. Dies schlägt sich auch in der Behandlung der Polarisationsvektoren nieder. Skalarprodukte mit einem beliebigen Vektor \mathbf{B} werden wie folgt ersetzt:

$$|\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q},L)|^2 \rightarrow |\mathbf{B} \cdot \mathbf{q}|^2 / q^2 \quad (\text{II.2.10})$$

$$|\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{q},T)|^2 \rightarrow \frac{1}{2} (B^2 - |\mathbf{B} \cdot \mathbf{q}|^2 / q^2)$$

Die zweite Beziehung erhält man durch Mittelung der linken Seite über sämtliche zu \mathbf{q} senkrechten Eigenvektoren.

Das oben beschriebene Modell berücksichtigt somit weder die Anisotropie der Phononfrequenzen noch die Tatsache, daß die Polarisationsvektoren im allgemeinen keinen reinen longitudinalen oder transversalen Charakter besitzen.

(iii) Freie-Elektronen-Matrixelemente

Die in den Vertexfunktionen (II.2.1) auftretenden Matrixelemente können im Rahmen der Pseudopotentialtheorie ausgewertet werden [Harrison 1966, Grimvall 1981]. Benutzt man zusätzlich die freie-Elektronen- oder 1-OPW- ("Orthogonal Plane Wave") Näherung, die die Zusammensetzung von Blochzuständen aus mehreren ebenen Wellen, wie sie aufgrund der Wechselwirkung mit dem Gitter vor allem am Zonenrand auftritt, ignoriert, so erhält man:

$$\langle \mathbf{k}' | \nabla_{\alpha} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(0)}(\ell)) | \mathbf{k} \rangle = i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_{\alpha} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}^{(0)}(\ell)} U(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \quad (\text{II.2.11})$$

$$\langle \mathbf{k}' | \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{(0)}(\ell)) | \mathbf{k} \rangle = -(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_{\alpha} (\mathbf{k}' - \mathbf{k})_{\beta} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}^{(0)}(\ell)} U(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)$$

Auf den Bandindex zur Kennzeichnung des elektronischen Zustands kann wegen des isotropen Modells der Fermifläche verzichtet werden. Die isotropen Formfaktoren $U(K)$ sind experimentell bestimmbar für $K = |\tau|$, wobei τ einen reziproken Gittervektor bezeichnet. Außerdem ist der Wert für $K=0$ festgelegt:

$$U(0) = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{N} \quad (\text{II.2.12})$$

Zur Bestimmung der Formfaktoren für dazwischenliegende Werte von K existieren eine Reihe gleichwertiger Interpolationsschemata. Da die Ergebnisse für $\lambda^{(i)}$, $i=1,2$ etwas empfindlich vom genauen Verlauf der Funktion $U(K)$ abhängen, werden wir bei den folgenden Rechnungen zwei verschiedene Pseudopotentiale verwenden:

a) Ashcroft (Ash):

$U(K)$ ist hier die Fouriertransformierte eines "Empty-Core"-Potentials,

$$U_{EC}(r) = \begin{cases} \frac{Z e^2}{r} & , r \geq R_c \\ 0 & , r < R_c \end{cases}$$

welches mit der statischen Lindhardfunktion abgeschirmt ist:

$$\frac{U(K)}{U(0)} = \frac{\cos(K \cdot R_c)}{\frac{K^2}{k_s^2} + u\left(\frac{K}{2k_F}\right)} \quad \text{für } K \neq 0 \quad (\text{II.2.13})$$

mit

$$u(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| & ; x \neq 1 \\ \frac{1}{2} & ; x = 1 \end{cases}$$

k_s bezeichnet die reziproke Abschirmlänge (Thomas-Fermi-Vektor) und ist gegeben durch:

$$k_s^2 = \frac{4}{\pi} \left(\frac{e}{\hbar}\right)^2 m k_F \quad (\text{II.2.14})$$

Der einzige freie Parameter ist R_c , der durch Vergleich mit experimentell gewonnenen Formfaktoren bestimmt wird [Ashcroft 1966].

b) Heine-Abarenkov (HA):

Ein von Heine und Abarenkov [Heine 1964] vorgeschlagenes Modellpotential eines Metalls wurde von Animalu und Heine [Animalu 1965] zur Berechnung von Matrixelementen zwischen Zuständen auf der Fermifläche benutzt. Diese Formfaktoren, bei denen sowohl Abschirmung als auch Austauschwechselwirkung approximativ berücksichtigt wurden, sind für verschiedene Metalle in Form von Tabellen veröffentlicht [Harrison 1966].

Die beiden Pseudopotentiale für Blei sind in Abbildung II.2.3 dargestellt. Für den freien Parameter des Ashcroft-Pseudopotentials wurde der Wert $R_c = 0.57 \text{ \AA}$ benutzt [Ashcroft 1966]. Obwohl die K -Abhängigkeit beider Formfaktoren sehr ähnlich ist, sind die Unterschiede für die folgenden Rechnungen nicht vernachlässigbar (vgl. Abschnitt II.2.3).

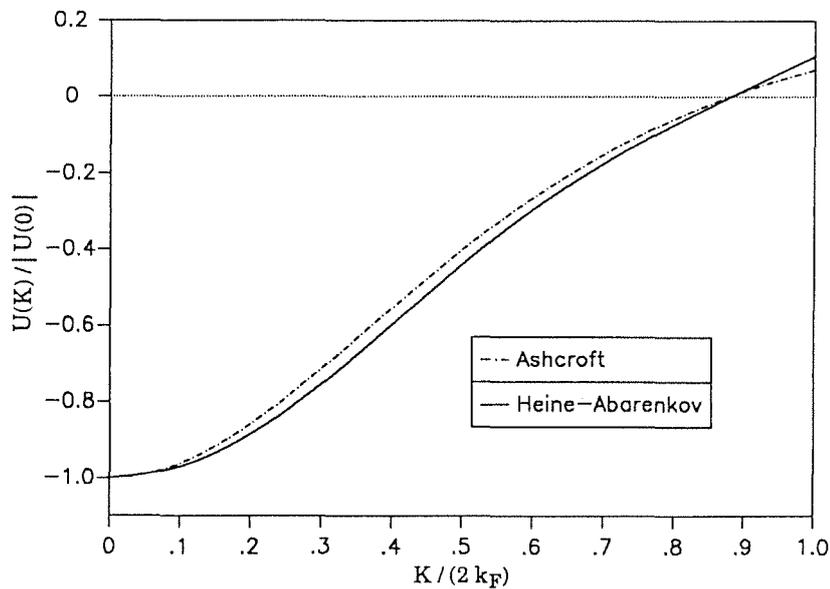


Abbildung II.2.3:

Blei-Pseudopotentiale als Funktion des Impulses K

Die Brauchbarkeit der gerade beschriebenen Näherungen läßt sich letztlich nur durch Vergleich zwischen Rechnung und Experiment belegen. A+C haben in ihrer umfangreichen Arbeit nachgewiesen, daß die Unsicherheiten bei der Berechnung von $\lambda^{(1)}$ für eine große Zahl einfacher Metalle durch Benutzung des isotropen Phononmodells und der 1-OPW-Näherung maximal bei 20% liegen,

wobei der Fehler für $\lambda_{\text{Blei}}^{(1)}$ wesentlich geringer ausfiel. Größere Abweichungen können allenfalls durch die Verwendung fehlerhafter Pseudopotentiale auftreten.

Mit Hilfe der sphärischen Approximation des Elektron- bzw. Phononsystems als auch der speziellen Form (II.2.11) der Matrixelemente erhält man für $\alpha^2 F^{(i)}(\omega)$, $i = 1, 2$ die folgenden Ausdrücke:

$$\alpha^2 F^{(1)}(\omega) = \frac{N(0)N}{16\pi k_F^2 M} \sum_{\mathbf{K}\iota} \sum_j \int_{|\mathbf{q}| \leq q_D} d^3q \frac{\delta(\omega - \omega(q, j))}{\omega(q, j)} \frac{|\mathbf{K}\boldsymbol{\varepsilon}(q, j)|^2}{K} \quad (\text{II.2.15})$$

$$|U(K)|^2 \Theta(2k_F - K) \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{q} + \iota}$$

$$\begin{aligned} \alpha^2 F^{(2)}(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{N(0)N\hbar}{64\pi k_F^2 M^2} \sum_{\mathbf{K}\iota} \sum_{j, j'} \int_{|\mathbf{q}|, |\mathbf{q}'| \leq q_D} d^3q d^3q' \frac{\delta(\omega - \omega(q, j) - \omega(q', j'))}{\omega(q, j) \omega(q', j')} \\ &\times \frac{|\mathbf{K}\boldsymbol{\varepsilon}(q, j) \mathbf{K}\boldsymbol{\varepsilon}(q', j')|^2}{K} |U(K)|^2 \Theta(2k_F - K) \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{q}' + \iota} \end{aligned}$$

$N(0)$ bezeichnet die nackte Elektronenzustandsdichte pro Spin an der Fermikante und ist mit der Bandmasse m_B verknüpft über:

$$N(0) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{m_B k_F}{\hbar^2} \quad (\text{II.2.16})$$

V steht für das Gesamtvolumen des Kristalls. In Gl. (II.2.13) sind die Summationen über die reziproken Gittervektoren ι durch die Θ -Funktionen beschränkt, die gewährleisten, daß nur Streuprozesse auf der Fermifläche beitragen. Dabei unterscheidet man zwischen Normalbeiträgen ($\iota = 0$) und Umklappbeiträgen ($\iota \neq 0$) zu $\alpha^2 F^{(i)}(\omega)$ bzw. $\lambda^{(i)}$.

II.2.3 Numerische Ergebnisse

Die für die Berechnung der 1- bzw. 2-Phonon-Austauschbeiträge zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten λ verwendeten experimentelle Daten sind in Tabelle II.2.1 zusammengefaßt.

Die richtungsgemittelten Werte für die Schallgeschwindigkeiten und charakteristischen Frequenzen am Debye-Radius wurden aus der Arbeit von

Tabelle II.2.1:

Modellparameter für Blei.

m_p : Protonenmasse ; m : Elektronenmasse

<u>Gitter (fcc-Struktur)</u>			
kubische Gitterkonstante	a	=	4.95 Å
Volumen der primitiven Elementarzelle	V_E	=	30.32 Å ³
Massenzahl	M/m_p	=	207,19
<hr/>			
<u>Elektronensystem</u>			
Freie Elektronen pro Elementarzelle	Z	=	4
Fermivektor	k_F	=	1.58 Å ⁻¹
effektive Masse	m^*/m	=	2.01
<hr/>			
<u>Phononensystem</u>			
Debye-Radius	q_D	=	1.25 Å ⁻¹
mittlere Schallgeschwindigkeiten	C_L	=	2,29 · 10 ⁵ cm/s
	C_T	=	1.007 · 10 ⁵ cm/s
charakteristische Zonenrandfrequenzen	$\hbar\omega_L$	=	9.02 meV
	$\hbar\omega_T$	=	6.80 meV

A + C übernommen. Sie bestimmen eindeutig die Parameter des quadratischen Fits an die Phonondispersion (Gl. II.2.9). Um einen Eindruck von der Güte des isotropen Phononmodells zu geben, ist in Abbildung II.2.4a die zugehörige 1-Phonon-Zustandsdichte $F^{(1)}(\omega) := \sum_{\mathbf{q}j} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q}j))$ der aus einem wesentlich realistischeren Born-von-Kármán Modell [Cowley 1973] berechneten Zustandsdichte gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen recht gut, und die Maxima sind nur leicht gegeneinander verschoben. Zudem sind die Maxima im isotropen Modell wesentlich ausgeprägter, wobei das besonders scharfe hochenergetische Maximum seine Ursache in einer waagerechten Dispersion der longitudinalen Phononen hat ($(\partial\omega(\mathbf{q},L)/\partial\mathbf{q}) = 0$).

Zusätzlich ist in Abbildung II.2.4a die 2-Phonon-Zustandsdichte

$$F^{(2)}(\omega) := \sum_{\substack{\mathbf{q}j \\ \mathbf{q}'j'}} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q}j) - \hbar\omega(\mathbf{q}'j')) \quad (\text{II.2.17})$$

des isotropen Modells eingezeichnet. Sie läßt sich als Faltung der 1-Phonon-Zustandsdichte darstellen:

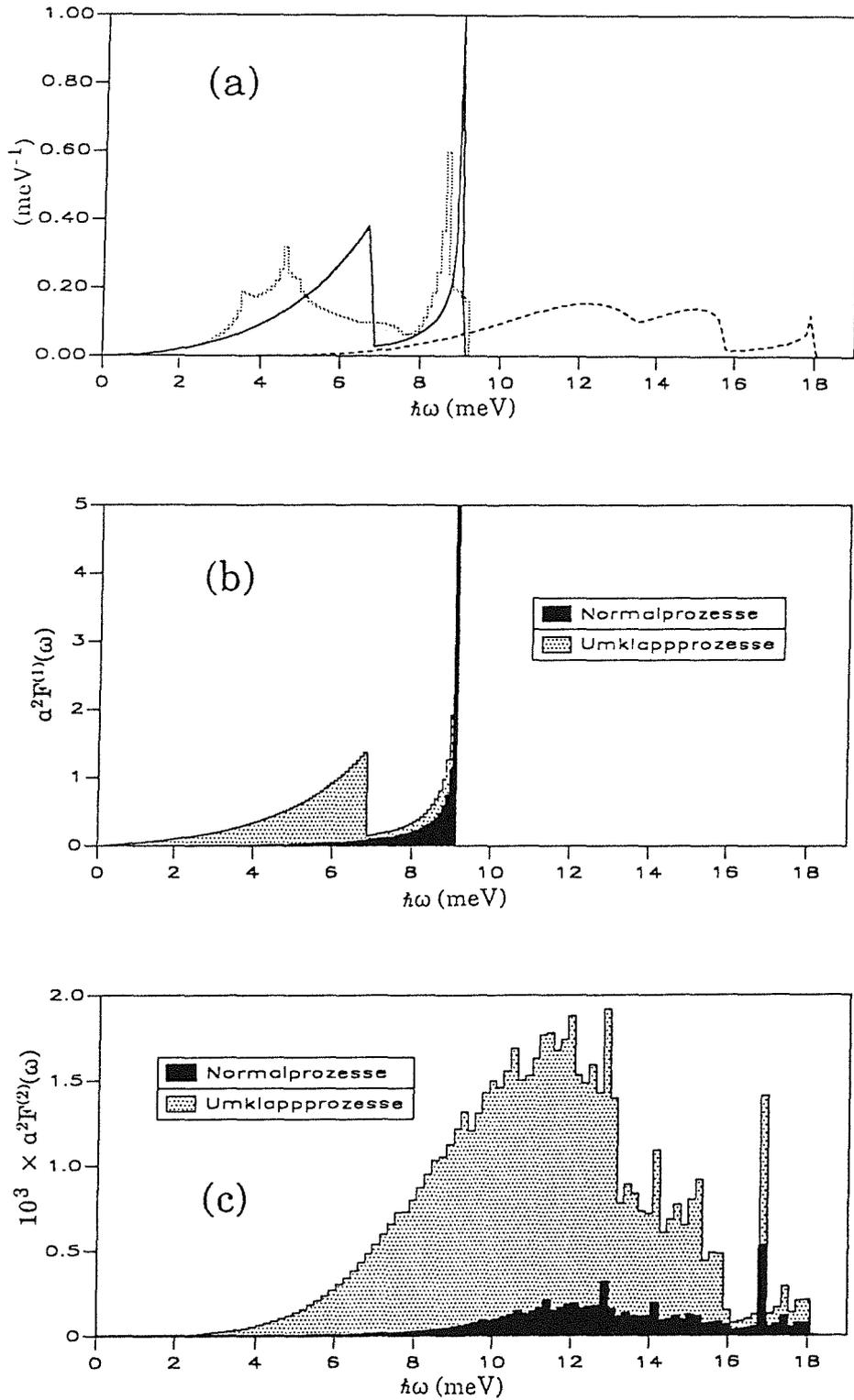


Abbildung II.2.4:

- (a) 1-Phonon-Zustandsdichte von Blei nach [Cowley 1973] (.....) im Vergleich mit jener des isotropen Modells (—); 2-Phonon-Zustandsdichte des isotropen Modells (----).
- (b) Gewichtete 1-Phonon-Zustandsdichte $\alpha^2 F^{(1)}(\omega)$.
- (c) Gewichtete 2-Phonon-Zustandsdichte $\alpha^2 F^{(2)}(\omega)$.

$$F^{(2)}(\omega) = \hbar \int_0^\omega d\omega' F^{(1)}(\omega - \omega') F^{(1)}(\omega') \quad (\text{II.2.18})$$

Im Vergleich zum $F^{(1)}(\omega)$ erstreckt sich über den doppelten Frequenzbereich. Ihre Maxima sind wesentlich breiter.

Die gewichteten 1- bzw. 2-Phonon-Zustandsdichten $\alpha^2 F^{(1)}(\omega)$ bzw. $\alpha^2 F^{(2)}(\omega)$, welche unter Verwendung des Pseudopotentials von Heine-Animalu nach Gl. (II.2.15) berechnet wurden, sind als Funktion der Energie $\hbar\omega$ in den Abbildungen II.2.4b bzw. II.2.4c dargestellt. Dabei wurde zwischen Normal- und Umklappbeiträgen unterschieden. Qualitativ gleiche Funktionsverläufe erhält man auch bei der Benutzung des Pseudopotentials nach Ashcroft. Die Normalbeiträge in $\alpha^2 F^{(1)}(\omega)$ können ausschließlich auf longitudinale Phononen zurückgeführt werden, da erst durch Umklappprozesse eine Kopplung der transversalen Phononen an die Elektronen möglich wird (für $\nu=0$ verschwindet das Innenprodukt $\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{q}, T)$). Letztere Prozesse dominieren das niederenergetische Maximum. $\alpha^2 F^{(2)}(\omega)$ wird durch den Peak bei ≈ 12 meV beherrscht, welcher im wesentlichen durch den Austausch zweier transversaler Phononen hervorgerufen wird. Man beachte jedoch die gegenüber Abb. II.2.4b um mehr als einen Faktor 1000 gestreckte Skala in Abb. II.2.4c.

Die Kopplungskonstanten $\lambda^{(1)}$ und $\lambda^{(2)}$ können nach Gl. (II.2.8) berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Integration sind, aufgeschlüsselt nach Normal- und Umklappbeiträgen, in Tabelle II.2.2 zusammengefaßt. Die große Zahl der reziproken Gittervektoren, die zu den Umklappprozessen beitragen, hat seine Ursache in der Größe des Fermivektors k_F im Vergleich zur Ausdehnung der 1. Brillouinzone ($2k_F/q_D \approx 2.5$). Auffällig ist in allen Fällen die Dominanz der Umklappbeiträge gegenüber den Normalbeiträgen, was schon an den Abbildungen II.2.4b und II.2.4c erkennbar war. Den jeweiligen Hauptanteil ($> 50\%$) steuert dabei der kleinste nichttriviale reziproke Gittervektor bei.

Sämtliche der in Tabelle II.2.2 aufgeführten Ergebnisse wurden mit einer Bandmasse $m_B = 1$ (in Einheiten der Masse freier Elektronen) gewonnen, worauf der Index 0 hinweisen soll. Um die richtige Elektron-Phonon-Kopplungskonstante zu erhalten, müssen alle Werte mit der tatsächlichen Bandmasse m_B multipliziert werden. Da diese experimentell nicht zugänglich ist, bestimmen wir sie (in Anlehnung an das von A + C vorgeschlagene Verfahren) unter Benutzung der aus Messungen der spezifischen Wärme gewonnenen effektiven Masse m^* (s. Tabelle II.2.1) und den mit $m_B = 1$ berechneten Werten λ_0 in selbstkonsistenter Weise aus (vgl. (II.2.3)):

$$\lambda := m_B \lambda_o = \frac{m^*}{m_B} - 1 \quad (\text{II.2.19})$$

Tabelle II.2.3 zeigt die daraus gewonnenen Bandmassen sowie die reskalierten Werte von $\lambda^{(i)}$.

Der mit dem Pseudopotential von Heine-Animalu erhaltene Wert für $\lambda^{(1)}$ stimmt genau mit dem von A+C angegebenen Wert von 1.34 überein. Das Ashcroft-Pseudopotential liefert dem gegenüber einen etwa 20% kleineren Wert. Diese

Tabelle II.2.2:

Die berechneten Kopplungsgrößen $\lambda_o^{(1)}$ und $\lambda_o^{(2)}$ für die beiden Pseudopotentiale, aufgegliedert nach dem Normal- und den beitragenden Umklappprozessen.

Beiträge	$(v / 2k_F)$	$\lambda_o^{(1)}$		$1000 \cdot \lambda_o^{(2)}$	
		Ash	HA	Ash	HA
Normal	0	0.237	0.260	0.160	0.185
Umklapp	0.698	0.767	0.982	0.948	1.225
	0.806	0.209	0.284	0.438	0.592
	1.140	0.011	0.024	0.093	0.162
	1.337	0.002	0.003	0.031	0.063
	1.396	0	0	0.005	0.011
Σ Umklapp		0.989	1.293	1.515	2.053
Normal + Umklapp		1.226	1.553	1.675	2.238

Tabelle II.2.3:

Bandmasse m_B , korrigierte Werte für $\lambda^{(1)}$ bzw. $\lambda^{(2)}$ und deren Verhältnis $\lambda^{(2)}/\lambda^{(1)}$ für die verwendeten Pseudopotentiale.

Pseudopotential	λ_o	m_B	$\lambda^{(1)}$	$\lambda^{(2)}$	$\lambda^{(2)}/\lambda^{(1)}$
Ash	1.228	0.935	1.146	1.566×10^{-3}	1.367×10^{-3}
HA	1.555	0.860	1.337	1.925×10^{-3}	1.440×10^{-3}

deutliche Abweichung läßt sich mit den unterschiedlichen Funktionsverläufen der Formfaktoren verstehen (vgl. Abbildung II.2.3). Die relative Differenz zwischen $U_{\text{Ash}}(\mathbf{K})$ und $U_{\text{HA}}(\mathbf{K})$ wird groß für $k/2k_F \geq 0.5$. Diese großen Impulsüberträge spielen insbesondere für die Umklappbeiträge eine Rolle, weshalb gerade sie empfindlich vom verwendeten Pseudopotential abhängen (s. Tabelle II.2.2).

Ebenfalls in Tabelle II.2.3 ist das Verhältnis $\lambda^{(2)}/\lambda^{(1)}$ für die beiden Pseudopotentiale angegeben. Diese Werte können mit der von Kumar angegebenen Abschätzung verglichen werden [Kumar 1974]:

$$\frac{\lambda^{(2)}}{\lambda^{(1)}} \approx \pi^2 \frac{\langle u^2 \rangle_{T=0}}{a^2} \quad (\text{II.2.20})$$

Das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ kann z.B. aus Messungen des Debye-Waller-Faktors gewonnen werden und hat für Blei bei $T=0$ den Wert [Dederichs 1981]:

$$\langle u^2 \rangle_{T=0}^{\text{exp}} \approx 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2 \quad (\text{II.2.21})$$

Damit erhält man

$$\frac{\lambda^{(2)}}{\lambda^{(1)}} \approx 2.2 \cdot 10^{-3} \quad (\text{II.2.22})$$

in sehr guter Übereinstimmung mit unserer detaillierteren Rechnung.

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß der 2-Phonon-Austauschgraph für die Berechnung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten λ auch im Falle des Bleis mit seiner doch recht anharmonischen Gitterdynamik mit gutem Recht vernachlässigt werden kann.

II.3 Konsequenzen für den Supraleitungsmechanismus der Hochtemperatursupraleiter

Welche Schlußfolgerungen können wir aus den im vorangegangenen Kapitel gewonnenen Resultaten im Hinblick auf mögliche Supraleitungsmechanismen der keramischen Hochtemperatursupraleiter (HTSL) ziehen? Um diese Frage näher zu beleuchten, wollen wir uns eingehender mit einigen theoretischen Ansätzen beschäftigen, die zur Erklärung der hohen Sprungtemperaturen vorgeschlagen wurden. In der folgenden Diskussion werden wir uns dabei auf jene theoretischen Modelle beschränken, bei denen der Gitterfreiheitsgrad für das Verständnis der großen attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung in diesen Materialien eine bedeutende Rolle spielt. Diese Modelle lassen sich grob in drei Klassen einteilen.

Die hohen T_c -Werte können hervorgerufen werden durch:

- (1) Eine große aber "gewöhnliche" Elektron-Phonon-Kopplung, die im Rahmen der Theorie stark koppelnder Supraleiter (Eliashberg-Theorie) behandelt werden kann.
- (2) Eine Gitteranharmonizität, welche störungstheoretisch (z.B. durch Verallgemeinerung der Eliashberg-Theorie) berücksichtigt wird.
- (3) Eine starke Anharmonizität des Gitters, die außerhalb einer störungstheoretischen Beschreibung liegt.

Wir wollen nun diese unterschiedlichen Zugänge und ihre mögliche Bedeutung für die keramischen Supraleiter näher betrachten:

- (1) Bekanntlich besitzt die Eliashberg-Theorie keine obere Schranke für T_c . Für große Kopplungen ($\lambda \geq 10$) sagt sie den Zusammenhang $T_c \sim \lambda^{1/2}$ voraus [Allen 1975]. Prinzipiell können somit die hohen Übergangstemperaturen der HTSL durch eine genügend große Kopplung erklärt werden. Die ersten quantitativen Berechnungen von λ für die HTSL ergaben jedoch sehr kleine Kopplungsstärken [Weber 1988a, Krakauer 1988]. Diese Arbeiten basierten auf Bandstrukturrechnungen und stützten sich wesentlich auf die "Rigid-Muffin-Tin"- oder "Rigid-Atom"-Approximation. In dieser Näherung führen die Ionen bei Auslenkungen aus ihren Ruhelagen starr das Potential mit, welches die Wechselwirkung zwischen ihnen und den Elektronen beschreibt. Diese Approximation ist jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn die Abschirmung der Ionenpotentiale durch die Leitungselektronen sehr effektiv ist [Grimvall 1981].

Mehrere Autoren haben inzwischen auf die Bedeutung des ionischen Charakters der HTSL hingewiesen. Sie argumentieren, daß die geringe Ladungsträgerkonzentration in diesen Verbindungen zu einer schlechten Abschirmung der Ionenpotentiale führe und die oben erwähnten Näherungen deshalb nicht erlaubt seien. Berücksichtigung der Madelung-Beiträge zu λ im Rahmen von LMTO- ("Linear Muffin-Tin-Orbital") Bandstrukturechnungen [Jarlborg 1988a, Jarlborg 1988b] sowie ab initio Berechnungen ("Frozen-Phonon") [Cohen 1990a, Cohen 1990b, Rodriguez 1990] ergaben für einige ausgewählte Phononen tatsächlich beachtliche Kopplungsstärken. Umstritten ist in diesem Zusammenhang jedoch, ob die verwendeten Bandstrukturmethoden im Falle der HTSL überhaupt anwendbar sind, oder ob wegen den in diesen Verbindungen vermuteten starken Elektronkorrelationen ein Bandmodell nicht mehr eine adäquate Beschreibung des Elektronensystems darstellt. Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, daß λ die Summe der Kopplungsstärken aller Phononen in der Brillouinzone ist, die oben beschriebenen ab initio Methoden aber auf wenige Phononen an Hochsymmetriepunkten beschränkt sind. Unter Verwendung eines stark vereinfachten, zweidimensionalen Modells des Elektronensystems konnte Zeyher jedoch zeigen, daß bei schwacher Abschirmung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung insbesondere Phononen weg von der Zonenmitte stark koppeln und dadurch im Falle des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ein $\lambda \approx 2.4$ resultierte, welches ausreicht, um im Rahmen der Eliashberg-Theorie T_c -Werte von 90 K zu erklären [Zeyher 1990].

Diese durchaus vielversprechenden Ansätze, eine große Elektron-Phonon-Kopplung auf den ionischen Charakter der HTSL zurückzuführen, haben jedoch die Schwierigkeit, daß gerade durch die Annahme einer geringen Ladungsträgerkonzentration und damit einer kleinen Fermienergie die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Eliashberg-Theorie, nämlich $\varepsilon_F/\hbar \omega_{\max} \gg \lambda$, nicht mehr gut erfüllt ist. Ob die großen Werte für λ tatsächlich zu hohen Übergangstemperaturen führen können, ist deshalb momentan ungeklärt.

(2) Die Eliashberg-Theorie basiert auf den 1-Phonon-Austauschgraphen $\Sigma^{(1)}$ der Elektron-Selbstenergie Σ (s. Abb. II.2.2). Durch Mitnahme weiterer Diagramme in der störungstheoretischen Entwicklung von Σ können im Rahmen dieser Theorie auch Anharmonizitäten berücksichtigt werden. In Abb. II.3.1 sind einige typische Selbstenergie-Graphen abgebildet, die man in drei Klassen einteilen kann:

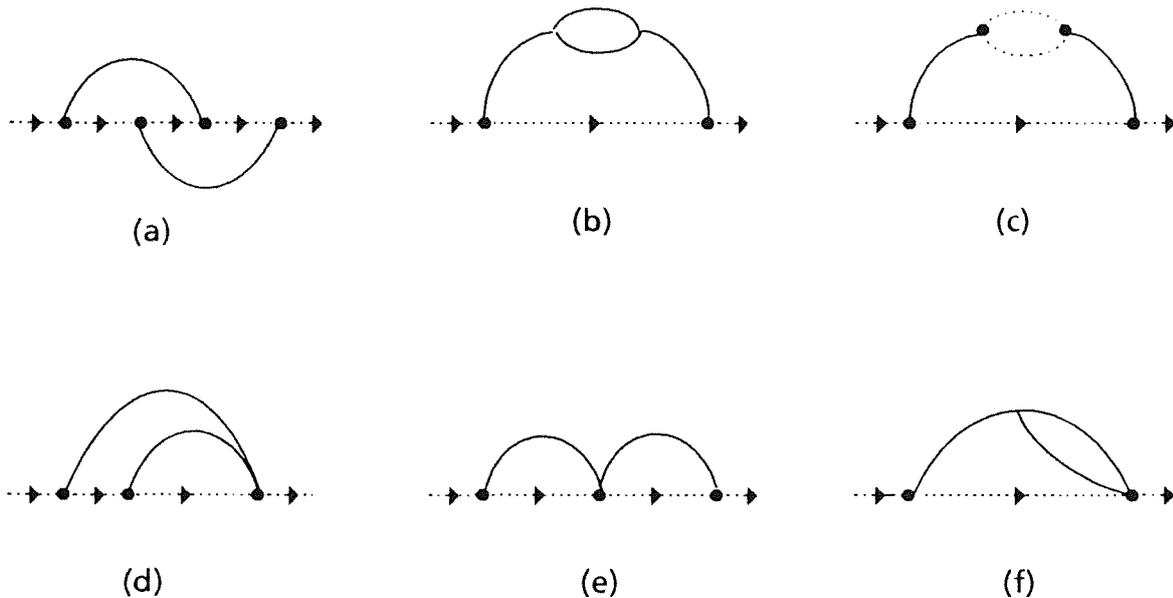


Abbildung II.3.1:

Typische Beiträge zur Elektron-Selbstenergie Σ .

- (i) Vertexkorrekturen (Diagramm (a)): nach Migdal sind diese Beiträge gegenüber $\Sigma^{(1)}$ vernachlässigbar, solange die Bedingung $\varepsilon_F/\hbar \omega_{\max} \gg \lambda$ erfüllt ist.
- (ii) Selbstenergieeinschübe bei Phononpropagatoren (Diagramme (b) und (c)): diese werden bei der Auswertung von $\Sigma^{(1)}$ durch die Benutzung renormierter Phononpropagatoren bzw. experimenteller Phononfrequenzen indirekt berücksichtigt.
- (iii) Graphen mit Elektron-Phonon-Vertizes höherer Ordnung (Diagramme (d)-(f)): zu dieser Klasse gehört auch der 2-Phonon-Austauschgraph (Abb. II.2.2). Die Bedeutungslosigkeit des von diesem Graphen stammenden Beitrags $\lambda^{(2)}$ zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten für Blei, welche wir durch unsere detaillierten Rechnungen im letzten Kapitel aufgezeigt haben, unterstützen die den bisherigen Berechnungen von λ zugrundeliegende Annahme, daß auch die übrigen Graphen dieser Klasse vernachlässigt werden können.

Unser Resultat widerspricht der von Schreiber und Härtwig geäußerten Vermutung, daß im Falle der HTSL $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gerade der 2-Phonon-Austauschprozess einen bedeutenden Beitrag zu λ liefern würde. Diese

Aussage stützte sich auf die durch Clusterrechnungen erhaltenen Kopplungsenergien ausgewählter Schwingungsmuster, für die z.T. die lineare Kopplung aus Symmetriegründen verschwindet. Bei der Auswertung des Beitrages $\lambda^{(2)}$ wurde zudem jegliche Impulsabhängigkeit der Kopplungsenergien ignoriert [Schreiber 1990]. Diese grobe Näherung ist sehr wahrscheinlich für die drastische Überschätzung der Bedeutung von $\lambda^{(2)}$ verantwortlich.

Aus dieser Diskussion können wir die Schlußfolgerung ziehen, daß im Rahmen einer störungstheoretischen Behandlung der Anharmonizitäten diese keinen wesentlichen Beitrag zu λ liefern. Solange die mittleren Auslenkungen der Ionen klein sind gegenüber interatomaren Abständen ($\langle u^2 \rangle^{1/2} \ll a$) und deshalb die anharmonische Wechselwirkung als kleine Störung betrachtet werden kann, wird die Elektron-Phonon-Kopplung durch den 1-Phonon-Austauschgraphen $\Sigma^{(1)}$ dominiert. Voraussetzung ist jedoch die Gültigkeit des Migdalschen Theorems. Sind dagegen die typischen Anregungsenergien des Elektron- und Phononsystems vergleichbar ($\epsilon_p/\hbar \approx \omega_{\max} \approx \lambda$), so ist die Eliashberg-Theorie selbst nicht mehr anwendbar.

(3) Im Zusammenhang mit den HTSL wurde eine größere Anzahl von Modellen vorgeschlagen, bei denen die hohen Übergangstemperaturen in Zusammenhang mit nicht störungstheoretisch behandelbarer Anharmonizität gebracht werden. Dabei lassen sich zwei Gruppen unterscheiden:

(i) Nach einem schon vor der Entdeckung der HTSL postulierten Modell von Vujić et al. kann die Bewegung eines Ions in einem extrem anharmonischen Potential (z.B. Doppelmuldenpotential) eine deutliche Erhöhung von T_c hervorrufen [Vujić 1979]. Ursache dieser Erhöhung ist dabei nicht eine verstärkte Elektron-Ion-Kopplung, sondern eine durch die im Verhältnis zu harmonischen Schwingungen großen Ionenauslenkungen hervorgerufene größere Polarisierbarkeit des Gitters. Dieses Modell wurde von Plakida et al. auf die HTSL übertragen, wobei die anharmonischen Schwingungen den Sauerstoffionen zugeordnet wurden und auch eine Verbindung mit dem in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ auftretenden strukturellen Phasenübergang vermutet wurde [Plakida 1987]. Eine entsprechende Erhöhung von λ fanden auch Hardy und Flocken beim Studium eines eindimensionalen Gittermodells unter Verwendung eines Doppelmuldenpotentials [Hardy 1988]. Ähnliche Überlegungen wurden von Phillips geäußert, nach denen die offene Perowskitstruktur der HTSL große dynamische Auslenkungen bestimmter Ionen erlaube, welche ein sehr großes λ zur Folge hätten [Phillips 1988].

- (ii) Zur zweiten Gruppe gehören diejenigen Modellvorschläge, bei denen eine Hybridisierung zwischen niederenergetischen elektronischen Anregungen und speziellen Gitterschwingungen eine zentrale Rolle spielen. Eine solche extreme Kopplung des Gitters an elektronische Freiheitsgrade widerspricht den Voraussetzungen der adiabatischen Hypothese und des Migdalschen Theorems. Deshalb ist eine störungstheoretische Behandlung dieser Wechselwirkung, basierend auf der Vorstellung eines harmonischen Kristalls, nicht möglich, während ein polaronisches Bild einen besseren Ausgangspunkt darstellt. Die Theorie der polaronischen Supraleitung wurde schon vor der Entdeckung der HTSL in zahlreichen Modellen entwickelt [Höck 1983], und die Idee einer polaronischen Kopplung an Jahn-Teller-artige Moden war ursprünglich die Motivation für die Arbeit von Bednorz und Müller, die schließlich zur Entdeckung von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ führte. In einigen neueren Modellen werden auch andere Gitterschwingungen für derartige Kopplungen in Betracht gezogen, wie z.B. Rotation der CuO_6 -Oktaeder ("Tiltnonen"), die im Zusammenhang mit dem strukturellen Phasenübergang in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ stehen [Barišić 1988a].

Ähnliche Überlegungen spielen bei den "Charge-Transfer (CT)"-Modellen eine Rolle. Diese ursprünglich von Varma et al. stammende Idee niederfrequenter Ladungsfluktuationen [Varma 1987] wurde von Tachiki und Takahashi aufgegriffen, welche die Folgen einer Kopplung zwischen longitudinal optischen Gitterschwingungen und CT-Anregungen zwischen Cu und O innerhalb der CuO_2 -Ebene der HTSL diskutierten [Tachiki 1989]. Dagegen wird von einigen Autoren ein niederfrequenter Ladungsaustausch zwischen der CuO_2 -Ebene und benachbarten Oxid-Schichten als wahrscheinlicher betrachtet, wobei insbesondere das Apex-Sauerstoffion (welches der CuO_2 -Ebene benachbart ist) eine wichtige Rolle spielt [Bishop 1989, Eschrig 1989]. Müller wies auf einen möglichen Zusammenhang zwischen einer anharmonischen Schwingung des Apex-Sauerstoffs und den beobachteten Isotopeneffekten anhand zahlreicher Vertreter der HTSL hin [Müller 1990]. Im Falle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wurden CT-Anregungen in den CuO-Ketten als mögliche Erklärung für die von Genzel et al. [Genzel 1989] beobachteten riesigen Oszillatorstärken einiger infrarotaktiver Phononen vorgeschlagen [Batistic 1989].

Alle oben erwähnten Modelle, in denen das Gitter von Beginn an nicht mehr als näherungsweise harmonisch betrachtet werden kann, haben den Nachteil, daß sie oft nur sehr qualitativ sind und quantitative Abschätzungen auf sehr einfachen mathematischen Annahmen beruhen. Sie entziehen sich deshalb bisher der

detaillierten experimentellen Überprüfung. Außerdem ist das Problem des Phasenraums nicht geklärt. Wie wir in Kapitel II.2 gesehen haben, ist die Kopplungskonstante λ als Summe über die Kopplungsstärken aller Phononen darstellbar. Beschränkt sich eine extreme Kopplung zwischen Elektronensystem und Gitter auf wenige ausgewählte Gitterschwingungen, so kann dennoch aufgrund des geringen Phasenraumgewichts dieser Moden ihr Einfluß auf λ sehr gering sein. Sind dagegen sehr viele Moden betroffen, so müßte dieses globale Phänomen auch an weiteren anharmonischen Eigenschaften bemerkbar sein. Diese Argumentation läßt sich auch auf die unter (i) erwähnten Modelle übertragen, die eine Erhöhung von λ durch eine große Gitterpolarisierbarkeit erklären. Um zu klären, ob einer dieser vorgeschlagenen Mechanismen in den HTSL tatsächlich realisiert ist, muß deshalb der Frage nachgegangen werden, ob die anharmonischen Eigenschaften der HTSL quantitativ durch gewöhnliche anharmonische Wechselwirkungen zwischen den Ionen beschrieben werden können, oder ob sie ungewöhnliche Merkmale aufzeigen, die auf die Existenz einer extremen Anharmonizität hinweisen würde. Mit dieser Problematik werden wir uns im zweiten Teil unserer Arbeit befassen.

III. MODELL DER ANHARMONISCHEN WECHSELWIRKUNG IN La_2CuO_4

III.1 Motivation

Die harmonische Näherung stellt in vielen Fällen eine brauchbare Approximation bei der Beschreibung der Gitterdynamik eines Kristalls dar. Dennoch ist die anharmonische Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen in keinem realen Kristall vernachlässigbar. Sie hat Einfluß auf viele physikalische Eigenschaften, so z.B.:

- (i) Gleichgewichtseigenschaften:
 - thermische Ausdehnung: ein ideales harmonisches Gitter würde ein T-unabhängiges Volumen besitzen
 - die elastischen Konstanten sind abhängig von Druck und Temperatur
 - die isothermen und adiabatischen elastischen Konstanten stimmen nicht überein
- (ii) Transporteigenschaften:
 - endliche thermische Leitfähigkeit: ein idealer harmonischer Kristall ohne Verunreinigungen und Oberflächen würde eine unendliche thermische Leitfähigkeit besitzen.
- (iii) Dynamische Eigenschaften:
 - die Phononenfrequenzen sind abhängig von Druck und Temperatur
 - die Wechselwirkung zwischen Phononen resultiert in einer (T-abhängigen) endlichen Lebensdauer, die sich als eine intrinsische Breite der den Phononen zugeordneten Maxima im Streuquerschnitt bei Raman-Streuung, Brillouin-Streuung oder inelastische Neutronenstreuung bzw. der Infrarot-Absorptionsmaxima äußert
 - Unterschied zwischen 0. Schall und 1. Schall
 - Änderungen der Phonon-Streuintensitäten und Linienformen aufgrund anharmonischer Korrekturen zum Wirkungsquerschnitt inelastischer Neutronenstreuung.

Eine sehr wichtige Rolle spielt die anharmonische Wechselwirkung auch in Kristallen, die einen strukturellen Phasenübergang besitzen. Ein harmonisches Gitter würde seine Struktur als Funktion der Temperatur nicht verändern.

Tatsächlich ist die Phase mit der höheren Gittersymmetrie in harmonischer Näherung instabil und wird nur durch die anharmonische Wechselwirkung stabilisiert.

In diesem zweiten Teil unserer Arbeit werden wir ein detailliertes quantitatives Modell der Anharmonizität in La_2CuO_4 entwickeln. Es sprechen eine Reihe von Gründen dafür, sich gerade für diese Verbindung zu interessieren:

- relativ einfache Struktur: viele der oxidischen Supraleiter, insbesondere jene mit hohem T_c , besitzen komplexere Strukturen mit wesentlich größerer Zahl von Atomen in einer Elementarzelle
- zahlreiche experimentell bestimmte Eigenschaften: neben Gleichgewichts- und Transporteigenschaften wurde insbesondere auch die Gitterdynamik eingehend untersucht [Pintschovius 1990a]
- Existenz eines strukturellen Phasenübergangs: bei etwa 500 K geht La_2CuO_4 von einer tetragonalen in eine orthorhombische Struktur über (bei abnehmender Temperatur)

Sowohl die geringe thermische Ausdehnung von La_2CuO_4 [Lang 1987, Lang 1989] als auch die nicht außergewöhnlich großen intrinsischen Linienbreiten der Phononen [Pintschovius 1990b] lassen den Schluß zu, daß die anharmonische Wechselwirkung in dieser Verbindung störungstheoretisch behandelbar ist. Ein Ziel dieser Arbeit ist es zu zeigen, daß auch der strukturelle Phasenübergang in demselben theoretischen Rahmen quantitativ beschrieben werden kann und somit keinen Beweis für die Existenz einer starken Anharmonizität in La_2CuO_4 darstellt. Dazu wird in Kapitel III.2 nach einer Beschreibung der strukturellen Einzelheiten des Phasenübergangs die zugehörige Landau-Theorie systematisch entwickelt. Das folgende Kapitel ist den theoretischen Grundlagen des anharmonischen Modells gewidmet. Zudem wird der Zusammenhang zwischen den Landau-Parametern und den anharmonischen Kraftkonstanten hergeleitet. Die quantitative Auswertung des Modells erfolgt in Kapitel III.4, der sich ein ausführlicher Vergleich zwischen Theorie und Experiment in Kapitel III.5 anschließt.

Untersuchungen der Gitterdynamik mittels inelastischer Neutronenstreuung ergaben eine Reihe weiterer, bis heute nicht vollständig verstandener Effekte, die innerhalb des Bildes eines harmonischen Gitters nicht erklärt werden können. Die eindeutigsten dieser nichtharmonischen Phänomene sind:

- (a) extreme Asymmetrien in der Streuintensität longitudinaler akustischer Phononen
- (b) ein (bzgl. der tetragonalen Symmetrie) überzähliger Phononzweig längs zweier Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone.
- (c) starke Verletzung der Auswahlregeln durch eine transversal akustische Mode.

Wir werden uns in Kapitel III.6 mit der Frage befassen, inwieweit die Streuasymmetrien durch die anharmonische Wechselwirkung hervorgerufen sind und sie in unserem Modell auch quantitativ erklärt werden können. Auf mögliche Erklärungen für die Phänomene (b) und (c) werden wir in Kapitel III.7, im Anschluß an eine ausführliche Diskussion der erzielten Resultate und der Übertragbarkeit des Modells auf die Sr-dotierte Supraleiter, noch einmal zu sprechen kommen.

elektronischen Eigenschaften lassen sich grob drei Bereiche unterscheiden. Für $x \leq 0.05$ haben wir es mit einem Isolator zu tun, bei dem für sehr kleine Sr-Konzentrationen zusätzlich die Cu-Spins eine 3-dimensionale antiferromagnetische Ordnung aufweisen. Die Néeltemperatur T_N nimmt jedoch sehr stark mit zunehmendem x ab. Oberhalb von $x \approx 0.05$ besitzen die Verbindungen metallischen Charakter, wobei bei tiefen Temperaturen Supraleitung beobachtet wird. Die maximale Supraleitungsübergangstemperatur $T_c^{\max} \sim 40$ K wird bei $x \approx 0.15$ erreicht, während bei größerem x T_c wieder sinkt. Oberhalb $x \approx 0.25$ schließlich erhält man eine metallische, aber nicht supraleitende Verbindung.

In Abb. III.2.1 ist ebenfalls die Übergangstemperatur T_s des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs als Funktion von x eingezeichnet. Offensichtlich wird die tetragonale Phase durch die Sr-Dotierung stabilisiert. Besondere Beachtung verdienen die folgenden beiden Befunde:

- (i) T_s zeigt kein auffälliges Verhalten beim Metall-Isolator Übergang
- (ii) Für $x \geq 0.2$ wird keine orthorhombische Phase mehr beobachtet, während die supraleitende Phase erst für $x \geq 0.25$ verschwindet.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang weder mit dem Metall-Isolator Übergang noch mit der Supraleitung in direktem Zusammenhang steht. Insbesondere ist die Supraleitung nicht auf eine der beiden Phasen beschränkt. Die stetige Änderung von T_s als Funktion der Sr-Konzentration wird uns später erlauben, einige Resultate, die wir aus unserem Modell für La_2CuO_4 erhalten werden, auf die Sr-dotierten Verbindungen zu übertragen.

Bei Ba-dotierten Proben hat man festgestellt, daß in dem Konzentrationsbereich $0.05 \leq x \leq 0.2$ bei tiefen Temperaturen ein weiterer struktureller Phasenübergang 1. Ordnung auftritt, bei dem die orthorhombische Struktur in eine (niedersymmetrische) tetragonale Struktur übergeht [Axe 1989, Suzuki 1989]. Das zugehörige (x,T) -Phasendiagramm ist in Abb. III.2.2 dargestellt. Diese neue Phase ist insofern interessant, als eine mögliche Korrelation zur Supraleitung besteht. Die in Abb. III.2.2 eingezeichnete Übergangstemperatur T_c zeigt bei $x \approx 0.12$ ein ausgeprägtes Minimum. Dieses Verhalten ist bis jetzt noch unverstanden und ist im Augenblick Gegenstand mehrerer experimenteller Untersuchungen.

Im undotierten La_2CuO_4 als auch in Sr-dotierten Verbindungen wurde keine tetragonale Tieftemperaturphase entdeckt. Dennoch gibt es Anzeichen für die Tendenz zu einer weiteren Gitterinstabilität, die jedoch nicht bei endlichen

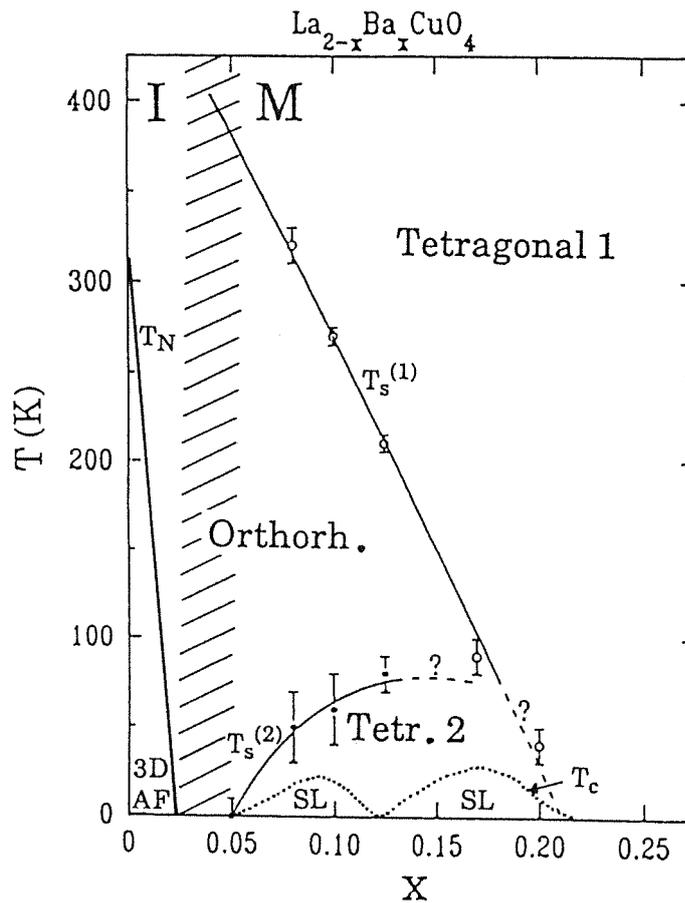


Abbildung III.2.2:
Phasendiagramm von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (nach [Axe 1989]).
Schraffiert: Isolator-Metall-Übergang.

Temperaturen zu einer Phasenumwandlung führt. Auf diese Problematik werden wir in Abschnitt III.5.3 ausführlicher zu sprechen kommen. In den zu La_2CuO_4 isostrukturellen Verbindungen La_2NiO_4 und La_2CoO_4 hat man dagegen ebenfalls eine Phasenabfolge

tetragonal \rightarrow orthorhombisch \rightarrow tetragonal

bei abnehmender Temperatur gefunden [Lander 1989, Yamada 1989]. Die in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ auftretende Folge von Phasenübergängen erweist sich somit als eine verbreitete Eigenschaft der Klasse von Verbindungen mit K_2NiF_4 -Struktur.

III.2.2 Gitterstruktur von La_2CuO_4

Wie man Abb. III.2.1 entnehmen kann, kristallisiert stöchiometrisches La_2CuO_4 bei hohen Temperaturen in einer tetragonalen Kristallstruktur, während es bei tiefen Temperaturen eine orthorhombische Gittersymmetrie besitzt. Wir wollen nun auf die strukturellen Details dieser beiden Phasen näher eingehen:

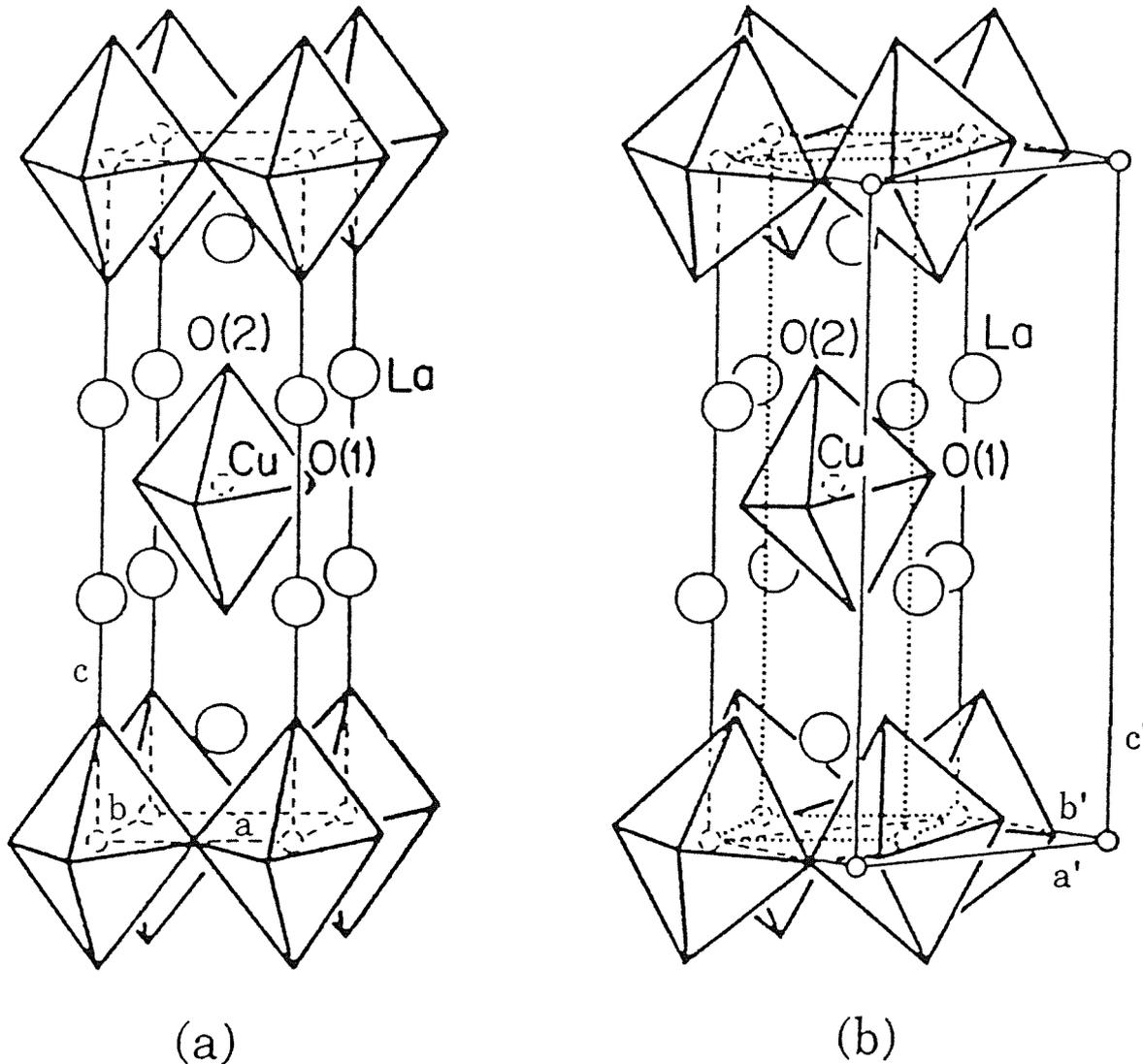


Abbildung III.2.3:

Gitterstruktur von La_2CuO_4 (nach [François 1987]).

(a) tetragonal ($I4/mmm$, $a = b < c$)

(b) orthorhombisch ($Abma$, $b' < a' < c'$)

Sauerstoffatome sitzen in den Oktaederecken

$\text{O}(1)$: in CuO_2 -Schicht ("in-plane")

$\text{O}(2)$: in LaO -Schicht ("out-of-plane", Apex-Sauerstoff)

Das orthorhombische Koordinatensystem geht aus dem tetragonalen durch $\pi/4$ -Drehung um die c -Achse hervor.

(i) Tetragonale Struktur:

Bei hohen Temperaturen besitzt La_2CuO_4 die raumzentrierte tetragonale K_2NiF_4 -Struktur (Raumgruppe: $I4/mmm$ oder D_{4h}^{17}), deren tetragonale Einheitszelle in Abb. III.2.3a zu sehen ist. In der primitiven Einheitszelle sind 7 Atome (eine Formeleinheit) untergebracht. Diese Struktur ist ein Ableger der Perowskitstruktur und besitzt einen ausgeprägten schichtartigen Aufbau, deren Grundbausteine die in c -Richtung gestreckten CuO_6 -Oktaeder bilden. Die Oktaeder sind jedoch im Gegensatz zu den kubischen Perowskiten nur in der a - b -Ebene über ihre Ecken miteinander verknüpft. Die La-Ionen sitzen in den Zwischenräumen und stabilisieren die Struktur. Alternativ kann man sich das Gitter auch aus gegeneinander verschobenen CuO_2 -Ebenen aufgebaut denken, die jeweils durch zwei ebenfalls gegeneinander verschobene LaO-Schichten getrennt sind (diese "Schichten" sind jedoch stark gewellt, da der vertikale Abstand zwischen La und O(2) in dieser Schicht $\approx 0.6 \text{ \AA}$ beträgt). Dieser schichtartige Aufbau spiegelt sich in der ausgeprägten Anisotropie einer Vielzahl physikalischer Eigenschaften wieder, so z.B. in der elektrischen Leitfähigkeit, im Phononenspektrum, in der Ramanstreuung oder in der Infrarot-Reflektivität.

(ii) Orthorhombische Struktur:

Bei tiefen Temperaturen besitzt La_2CuO_4 eine orthorhombische Gittersymmetrie (Raumgruppe $Abma$ bzw. D_{2h}^{18}). Die Temperatur T_s der Phasenumwandlung ist abhängig von der Sauerstoffstöchiometrie und wird durch Sauerstofffehlstellen stark erniedrigt. Deshalb schwanken die Literaturangaben für T_s zwischen 430 K und 530 K. Die basiszentrierte orthorhombische Struktur der Tieftemperaturphase unterscheidet sich von der tetragonalen Phase im wesentlichen durch eine Verkipfung der CuO_6 -Oktaeder um die $[110]$ - oder $[1\bar{1}0]$ -Achse, wobei benachbarte Oktaeder in entgegengesetzte Richtungen ausgelenkt sind (s. Abb. III.2.3b). Dies resultiert in einer Verdopplung der Elementarzelle, wobei man beachten muß, daß das orthorhombische Koordinatensystem gegenüber dem tetragonalen um 45° um die c -Achse verdreht ist.

Es soll jedoch betont werden, daß es sich um keine starre Verkipfung der Oktaeder handelt. Aus den Raumtemperaturdaten von Yamada et al. ergibt sich z.B., daß der Apex-Sauerstoff O(2), vom Cu-Platz aus betrachtet, um 4.3° gegenüber der c -Achse ausgelenkt ist, während O(1)

sich von der a- bzw. b-Achse nur um 2.9° entfernt. Zusätzlich verändert auch das La-Atom seine Ruhelage, jedoch ist die Abweichung von der c-Achse wesentlich geringer als die O(2)-Verschiebung und in entgegengesetzter Richtung (-0.5°). Abb. III.2.4 soll diese Veränderung der Atompositionen veranschaulichen.

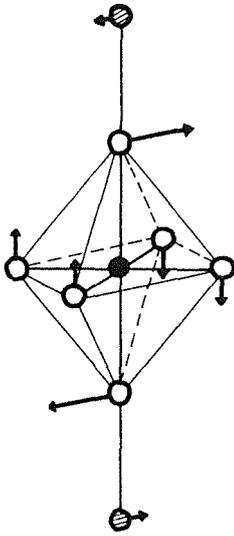


Abbildung III.2.4:

Schematische Darstellung der statischen Verschiebung der Atome in der orthorhombischen Phase (übertrieben gezeichnet).

Gleichzeitig kommt es zu einer orthorhombischen Verzerrung, d.h. die Gitterkonstanten a' und b' unterscheiden sich. Dabei ist es jedoch überraschend, daß das Gitter in Richtung der Kippachse und nicht in der dazu senkrechten Richtung in der CuO-Ebene komprimiert ist ($b' < a'$), wie man es bei einer starren Verkippung der Oktaeder erwartet hätte.

Detailliertere Informationen über den Unterschied zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Struktur lassen sich aus dem Vergleich der interatomaren Abstände gewinnen. In Tab. III.2.1 sind die Atompaare mit den kürzesten Abständen des tetragonalen Gitters den entsprechenden Paaren in der orthorhombischen Struktur gegenübergestellt. Um den verfälschenden Einfluß der thermischen Ausdehnung zu vermeiden, wurden für die tetragonale Phase die Raumtemperaturdaten für Sr-dotiertes La_2CuO_4 verwendet. Man erkennt, daß die Unterschiede in den Abständen der meisten Paare sehr gering sind, obwohl in vielen Fällen eine Aufspaltung der in tetragonaler Symmetrie äquivalenten Bindung in mehrere nicht-äquivalente Bindungen in der orthorhombischen Phase stattfindet. Nennenswerte Unterschiede ergeben sich nur für La-O(1), La-O(2) und O(2)-O(2). Es sind gerade diese Paare, die in der atomistischen Beschreibung des Phasenübergangs (Kapitel III.3) eine wesentliche Rolle spielen werden.

Tabelle III.2.1

Dargestellt sind die interatomaren Abstände der 16 kürzesten Bindungen der tetragonalen Struktur und der zugehörigen Bindungen der orthorhombischen Struktur. Zum besseren Vergleich wurden Strukturdaten für $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{.15}\text{CuO}_4$ (tetragonal, nach [Cava 1987]) und für La_2CuO_4 (orthorhombisch, nach [Yamada 1988]), gewonnen jeweils bei Raumtemperatur, benutzt. Die zusätzliche Kennzeichnung der Atompaaire hat folgende Bedeutung:

- (N) Atome in benachbarten Ebenen
- (NN) Atome in übernächsten Ebenen
- (p) Atome in gleicher Ebene, aber benachbarten Elementarzellen

Nr.	Atompaar	Abstand in Å	
		tetragonale Phase	orthorhombische Phase
1	Cu-O(1)	1.89	1.90
2	La-O(2)	2.37	2.37
3	Cu-O(2)	2.41	2.40
4	La-O(1) ^(N)	2.64	2.60 2.68
5	O(1)-O(1)	2.67	2.68 2.71
6	La-O(2)	2.73	2.54 2.74 2.98
7	O(1)-O(2)	3.06	3.06 3.07
8	O(2)-O(2) ^(N)	3.22	3.24 3.24
9	La-Cu	3.24	3.23 3.24 3.29
10	La-La ^(NN)	3.68	3.66
11	La-La ^(p)	3.78	3.74 3.86
12	Cu-Cu ^(p)	3.78	3.80
13	O(1)-O(1) ^(p)	3.78	3.80
14	O(2)-O(2) ^(p)	3.78	3.56 4.06
15	La-La ^(N)	3.97	3.96 3.98
16	Cu-O(1) ^(p)	4.23	4.24 4.27

Der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang steht in direktem Zusammenhang mit der starken Temperaturabhängigkeit eines speziellen Phonons, dessen Frequenz für $T \rightarrow T_s$ gegen Null geht. Dieses klassische "Softmode"-Phänomen findet am X-Punkt der tetragonalen Brillouinzone statt ($\mathbf{q}_1 = \pi/a(1,1,0)$). Das Auslenkungsmuster dieser Mode entspricht dem alternierenden Verkippen der CuO_6 -Oktaeder um die $[1\bar{1}0]$ -Achse (vgl. Abb. III.2.3b). Aufgrund der tetragonalen Symmetrie des Kristalls gibt es für $T > T_s$ ein zweites Phonon mit Wellenvektor $\mathbf{q}_2 = \pi/a(1,-1,0)$, dessen Auslenkungsmuster gerade der Verkipfung der Oktaeder um die $[110]$ -Achse entspricht. Es zeigt ebenfalls ein Softmode-Verhalten, da es mit der Softmode am X-Punkt energetisch entartet ist. Die orthorhombische Struktur kann man sich dann durch ein "Ausfrieren" einer der beiden Softmoden entstanden vorstellen, d.h. durch eine statische Verschiebung der Atome entsprechend dem Auslenkungsmuster einer der beiden Phononen. Die Äquivalenz beider Kippachsen ist die Ursache für die beobachtete Zwillingsbildung in der orthorhombischen Phase, d.h. es kommt zur Ausbildung von Kristallbereichen mit unterschiedlicher Rotationsachse der CuO_6 -Oktaeder. Für $T < T_s$ führt die strukturelle Änderung zu einer Stabilisierung der beiden Softmoden, wobei jedoch die Entartung aufgehoben wird. Die der statischen Verzerrung entsprechende Mode wird zu einem Raman-aktiven Γ -Punkt-Phonon (Ag-Symmetrie), während die zweite Mode auch in der orthorhombischen Phase eine Zonenrandmode bleibt und somit nur durch inelastische Neutronenstreuung meßbar ist.

III.2.3 Phänomenologie des strukturellen Phasenübergangs

In diesem Abschnitt werden wir die phänomenologische Theorie des T-O-Phasenübergangs in La_2CuO_4 entwickeln, die auf dem von Landau vorgeschlagenen Konzept zur Beschreibung von Phasenübergängen beruht. Dieses Konzept basiert auf einer Reduktion der vielen Freiheitsgrade des betrachteten physikalischen Systems auf einige wenige, den Phasenübergang bestimmenden Größen, den sogenannten Ordnungsparametern. Durch zusätzliche Symmetriebetrachtungen gelingt es häufig, eine große Anzahl experimenteller Ergebnisse mit Hilfe weniger freier Parameter zu beschreiben. Die Entwicklung einer zugehörigen Landau-Theorie stellt oft die erste Stufe zum Verständnis eines strukturellen Phasenüberganges dar [Bruce 1981].

Das Landau-Modell des T-O-Phasenübergangs in La_2CuO_4 war bereits Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen [Dvorac 1987, Böni 1988, Plakida 1988, Blaschke 1990, Fossheim 1990, Ting 1991]. Man beschränkte sich jedoch dabei auf eine qualitative Diskussion des Phasenübergangs, wobei man sich insbesondere auf die orthorhombische Verzerrung oder das Softmode-Verhalten konzentrierte. Da wir im folgenden eine quantitative Analyse des T-O-Übergangs benötigen, werden wir die bisher veröffentlichten Arbeiten erweitern und das Verhalten einer Reihe von mit dem Phasenübergang zusammenhängenden Observablen im Detail ableiten.

Der minimale Satz von Freiheitsgraden zur Beschreibung des T-O-Übergangs besteht aus den in Abschnitt III.2.2 angesprochenen alternierenden Verkippungen der CuO_6 -Oktaeder. Der zugehörige Ordnungsparameter besitzt somit zwei Komponenten, $\mathbf{Q}=(Q_1, Q_2)$. Die Beiträge von Q_1 bzw. Q_2 sind proportional zum Kippwinkel um die $[1\bar{1}0]$ -Achse bzw. um die $[110]$ -Achse (die genaue Definition von \mathbf{Q} bzw. den Proportionalitätsfaktor geben wir in Abschnitt III.3.2). Neben diesem primären Ordnungsparameter müssen wir zur Beschreibung homogener elastischer Deformationen des Kristalls den makroskopischen Verzerrungstensor $\eta_{\alpha\beta}$ einführen, der auch sekundärer Ordnungsparameter genannt wird.

Die Landau-Theorie beruht auf einer Entwicklung der freien Energie F nach Potenzen in Q_a bzw. $\eta_{\alpha\beta}$. Dabei sind nur solche Kombinationen zugelassen, die invariant unter der Raumgruppe D_{4h}^{17} der tetragonalen Phase sind. Das Auffinden solcher Invarianten ist kurz in Anhang A dargelegt. Die allgemeinste Entwicklung der freien Energiedichte $f=F/V$ lautet [Dvorac 1987]:

$$\begin{aligned}
 f = & f_0 + \frac{1}{2} r_0(T) (Q_1^2 + Q_2^2) + u_o (Q_1^2 + Q_2^2)^2 + v_o (Q_1^4 + Q_2^4) & \text{(III.2.1)} \\
 & + \sigma_1^{th}(T) (\eta_1 + \eta_2) + \sigma_3^{th}(T) \eta_3 \\
 & + \frac{1}{2} C_{11} (\eta_1^2 + \eta_2^2) + C_{12} \eta_1 \eta_2 + C_{13} (\eta_1 + \eta_2) \eta_3 \\
 & + \frac{1}{2} C_{33} \eta_3^2 + \frac{1}{2} C_{44} (\eta_4^2 + \eta_5^2) + \frac{1}{2} C_{66} \eta_6^2 \\
 & + \left[b_1 (\eta_1 + \eta_2) + b_3 \eta_3 \right] (Q_1^2 + Q_2^2) + b_6 \eta_6 (Q_1^2 - Q_2^2)
 \end{aligned}$$

Hierbei wurde die Voigt-Notation eingeführt (siehe Anhang A). C_{ij} , $i, j=1, \dots, 6$ bezeichnen die Komponenten der symmetrischen Matrix der isothermen

elastischen Konstanten, die in tetragonaler Symmetrie nur die obigen 6 unabhängigen Elemente besitzt ($C_{11}=C_{22}, C_{13}=C_{23}, C_{44}=C_{55}$). Die Terme linear in η_i erlauben die Beschreibung der thermischen Ausdehnung. Die Selbstwechselwirkungsterme des Ordnungsparameters bis zur 4. Ordnung werden durch die Parameter r_0, u_0 und v_0 charakterisiert, während die Koeffizienten b_1, b_3 und b_6 die Kopplung des Ordnungsparameters an elastische Kristalldeformationen festlegen.

Die in (III.2.1) dargestellte Entwicklung wird sich beim Vergleich mit dem anharmonischen Modell (Kapitel III.3) als sehr brauchbar erweisen. Experimentell ist jedoch i.a. nicht die Deformation eines Kristalls, sondern nur die äußere Spannung (oder Druck) kontrollierbar, welche durch die zu η_i kanonisch konjugierte Größe, den Spannungstensor

$$\sigma_i := \frac{\partial f}{\partial \eta_i} \quad (\text{III.2.2})$$

beschrieben wird. Deshalb verwenden wir als Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen das thermodynamische Potential

$$g := f - \sum_i \sigma_i \eta_i \quad (\text{III.2.3})$$

Beschränken wir uns auf den Sonderfall des hydrostatischen Druckes

$$\begin{aligned} \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 &= -p \\ \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III.2.4})$$

so erhalten wir aus (III.2.1), (III.2.2) und (III.2.3):

$$g = g_o(p, T) + \frac{1}{2} r(p, T) (Q_1^2 + Q_2^2) + u(Q_1^2 + Q_2^2)^2 + v(Q_1^4 + Q_2^4) \quad (\text{III.2.5})$$

mit

$$r(p, T) = r_o(T) - 2(2 B_1 \sigma_1^{th}(T) + B_3 \sigma_3^{th}(T)) - B_r p \quad (\text{III.2.6})$$

$$u = u_o - \frac{1}{2} (2 B_1 b_1 + B_3 b_3) + \frac{1}{2} B_6 b_6$$

$$v = v_o - B_6 b_6$$

und den Abkürzungen

$$B_1 = (S_{11} + S_{12})b_1 + S_{13}b_3 \quad (\text{III.2.7})$$

$$B_3 = 2S_{13}b_1 + S_{33}b_3$$

$$B_6 = S_{66}b_6$$

$$B_r = 2(2B_1 + B_3)$$

Die isothermen Elastizitätsmoduln S_{ij} können durch Invertierung der Matrix der Elastizitätskonstanten gewonnen werden:

$$\sum_k S_{ik} C_{kj} = \delta_{ij} \quad (\text{III.2.8})$$

Man beachte, daß aus (III.2.6) und (III.2.7) die Ungleichung

$$u + v < u_o + v_o \quad (\text{III.2.9})$$

folgt.

Das aus dem Modell (III.2.5) resultierende Phasendiagramm wurde schon von Bruce und Cowley [Bruce 1981] abgeleitet. Den Gleichgewichtswert des Ordnungsparameters erhält man durch Minimierung von g bei festgehaltenem p und T . Man muß 3 stabile Phasen unterscheiden:

- (i) HT-Phase : hochsymmetrisch tetragonal
- (ii) O-Phase : orthorhombisch
- (iii) NT-Phase : niedersymmetrisch tetragonal

Einige wichtige Eigenschaften dieser Phasen sind in Tabelle III.2.2 zusammengefaßt. Die Beziehungen für den Deformationstensor lassen sich mit Hilfe von (III.2.2) gewinnen. Aus den Ausdrücken für Δg läßt sich leicht ableiten, daß Übergänge zwischen der HT-Phase und der O- bzw. NT-Phase, die einem Vorzeichenwechsel von r entsprechen, Phasenübergänge 2. Ordnung sind. In beiden Fällen ändert sich der Ordnungsparameter stetig. Für negative r ist auch ein Phasenübergang 1. Ordnung zwischen der O- und der NT-Phase möglich. Dieser ist durch einen Vorzeichenwechsel von v charakterisiert und ist von einem endlichen Sprung beider Komponenten des Ordnungsparameters begleitet.

Die HT-Phase entspricht der Hochtemperaturphase der Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), die bei Abkühlung in die O-Phase übergeht (bei nicht zu starker Dotierung). Die NT-Phase sehen viele Autoren in der bei

Tabelle III.2.2:

Stabile Phasen des Landau-Modells

Phase	HT	O	NT
Parameterbereich	$r > 0$	$r < 0$ $v < 0$, $u + v > 0$	$r < 0$ $v > 0$, $2u + v > 0$
Ordnungsparameter Q	$(0,0)$	$(Q,0)$ oder $(0,Q)$ $Q^2 = -\frac{r}{4(u+v)}$	(Q,Q) $Q^2 = -\frac{r}{4(2u+v)}$
$\eta_1 (= \eta_2)$ η_3 η_6	η_1^{HT} η_3^{HT} 0	$\eta_1^{HT} - B_1 Q^2$ $\eta_3^{HT} - B_3 Q^2$ $-B_6 Q^2$	$\eta_1^{HT} - 2B_1 Q^2$ $\eta_3^{HT} - 2B_3 Q^2$ 0
$\Delta g = g - g_0$	0	$\frac{1}{4} r Q^2 = -\frac{r^2}{16(u+v)}$	$\frac{1}{2} r Q^2 = -\frac{r^2}{8(2u+v)}$
mit $\eta_1^{HT} := -(S_{11} + S_{12} + S_{13})p - (S_{11} + S_{12})\sigma_1^{th} - S_{13}\sigma_3^{th}$ $\eta_3^{HT} := -(S_{13} + S_{23} + S_{33})p - 2S_{13}\sigma_1^{th} - S_{33}\sigma_3^{th}$			

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ bzw. La_2NiO_4 und La_2CoO_4 gefundenen tetragonalen Tieftemperaturphase realisiert. Obwohl bei bisherigen Strukturuntersuchungen die Möglichkeit, daß diese Phase eine orthorhombische Symmetrie (Raumgruppe Pccn) mit einer sehr geringen orthorhombischen Verzerrung besitzt, nicht ausgeschlossen werden konnte, favorisieren die meisten Autoren die tetragonale Symmetrie $P4_2/nm$. Diese Struktur ist verträglich mit der Vorstellung, daß beide Softmoden in dieser Phase "ausgefroren" sind, wobei die zugehörigen statischen Kippwinkel betragsmäßig gleich sind. Folglich resultiert eine statische Verkippung der CuO_6 -Oktaeder um die x-Achse bzw. y-Achse. Die beobachtete Phasenabfolge würde sich somit im Rahmen des Landau-Modells zwanglos durch die Sequenz

$$\text{HT} \rightarrow 0 \rightarrow \text{NT}$$

beschreiben lassen.

Im weiteren werden wir uns nur für den HT \leftrightarrow 0 Übergang interessieren. Wir können nun eine Reihe von Observablen mit den Parametern des Landau-Modells (III.2.1) in Beziehung bringen:

- a) Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur T_0 : $T_0(p)$ wird durch den Vorzeichenwechsel von $r(p, T)$ festgelegt:

$$r(p, T_0(p)) = 0 \quad (\text{III.2.10})$$

Nach Differenzieren dieser Gleichung nach p und nachfolgendem Grenzübergang $p \rightarrow 0$ erhalten wir unter Verwendung von (III.2.6):

$$\left. \frac{\partial T_0}{\partial p} \right|_{p=0} = \frac{B_r}{A(T_0)} \quad (\text{III.2.11})$$

wobei $T_0 := T_0(p=0)$ die Übergangstemperatur bei Normaldruck bezeichnet und $A(T) := (\partial r / \partial T)|_{p=0}$ bei Kenntnis der T-Abhängigkeiten der Entwicklungskoeffizienten in (III.2.1) berechnet werden kann.

- b) Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten : Sie sind verknüpft mit den T-Ableitungen der Komponenten des Verzerrungstensors und lassen sich leicht aus den in Tab. III.2.2 angegebenen Beziehungen ableiten:

- (i) HT-Phase:

Die tetragonalen Gitterkonstanten sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} a(T) &= \mathring{a} (1 + \eta_1(T)) \\ c(T) &= \mathring{c} (1 + \eta_3(T)) \end{aligned} \quad (\text{III.2.12})$$

wobei \mathring{a} , \mathring{c} die Gitterkonstanten der verzerrungsfreien Referenzstruktur bezeichnen. Somit

$$\alpha_a^{HT} := \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} = \frac{1}{1 + \eta_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial T} \approx \frac{\partial \eta_1}{\partial T} = -(S_{11} + S_{12}) \frac{\partial \sigma_1^{th}}{\partial T} - S_{13} \frac{\partial \sigma_3^{th}}{\partial T} \quad (\text{III.2.13})$$

$$\alpha_c^{HT} \approx \frac{\partial \eta_3}{\partial T} = -2S_{13} \frac{\partial \sigma_1^{th}}{\partial T} - S_{33} \frac{\partial \sigma_3^{th}}{\partial T}$$

(ii) O-Phase:

Hier muß man berücksichtigen, daß das orthorhombische Koordinatensystem gegenüber dem tetragonalen Koordinatensystem um 45° um die z-Achse gedreht ist (vgl. Abb. III.2.3). Für die orthorhombischen Gitterkonstanten folgt deshalb:

$$a'(T) = \sqrt{2} \overset{\circ}{a} (1 + \eta_1(T) + \frac{1}{2} \eta_6(T)) \quad (\text{III.2.14})$$

$$b'(T) = \sqrt{2} \overset{\circ}{a} (1 + \eta_1(T) - \frac{1}{2} \eta_6(T))$$

$$c'(T) = \overset{\circ}{c} (1 + \eta_3(T))$$

Damit ergibt sich:

$$\alpha_{a'}^0 \approx \frac{\partial \eta_1}{\partial T} + \frac{1}{2} \frac{\partial \eta_6}{\partial T} = \alpha_a^{HT} + (B_1 + \frac{1}{2} B_6) \bar{A} \quad (\text{III.2.15})$$

$$\alpha_{b'}^0 \approx \frac{\partial \eta_1}{\partial T} - \frac{1}{2} \frac{\partial \eta_6}{\partial T} = \alpha_a^{HT} + (B_1 - \frac{1}{2} B_6) \bar{A}$$

$$\alpha_{c'}^0 \approx \frac{\partial \eta_3}{\partial T} = \alpha_c^{HT} + B_3 \bar{A}$$

mit der Abkürzung $\bar{A}(T) := (A(T))/4(u+v)$.

c) Orthorhombische Verzerrung x_o

Sie ist definiert durch

$$x_o := \frac{a' - b'}{(a' + b')/2} \quad (\text{III.2.16})$$

und beschreibt die Differenz der Gitterkonstanten in der CuO_2 -Ebene bezogen auf ihren Mittelwert. Aus (III.2.14) ergibt sich:

$$x_o = \frac{\eta_6}{1 + \eta_1} \approx \eta_6 = -B_6 Q^2 \quad (\text{III.2.17})$$

Die Druck- und Temperaturableitungen erhält man mit Hilfe von Tab. III.2.2:

$$\left. \frac{\partial x_o}{\partial p} \right|_{p=0} = -B_6 \frac{\partial Q^2}{\partial p} = -\frac{B_6 B_r}{4(u+v)} \quad (\text{III.2.18})$$

$$\left. \frac{\partial x_o}{\partial T} \right|_{p=0} = B_6 \bar{A}(T)$$

Die Proportionalität zwischen x_o und Q^2 wurde mehrfach experimentell verifiziert [Vaknin 1987].

d) Sprung der elastischen Konstanten bei T_o

Die isothermen elastischen Konstanten der orthorhombischen Phase bestimmen die Fluktuationen von η_i um ihre Gleichgewichtswerte, wobei der Ordnungsparameter Q diesen Fluktuationen folgt:

$$C_{ij}^o = \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_j} f(\eta, Q(\eta))$$

Die nichtverschwindenden Sprünge $\Delta C_{ij} = C_{ij}^o - C_{ij}$ bei T_o sind:

$$\begin{aligned} \Delta C_{11} = \Delta C_{22} = \Delta C_{12} &= -x b_1^2 \\ \Delta C_{33} &= -x b_3^2 \end{aligned} \quad (\text{III.2.19})$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{13} = \Delta C_{23} &= -x b_1 b_3 \\ \Delta C_{66} &= -x b_6^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{16} = \Delta C_{26} &= -x b_1 b_6 \\ \Delta C_{36} &= -x b_3 b_6 \end{aligned}$$

mit dem Vorfaktor $x := [2(u_o + v_o)]^{-1}$.

Die letzten beiden Zeilen in (III.2.19) zeigen auf, daß das tetragonale Koordinatensystem für die orthorhombische Struktur nicht mehr angepaßt ist (der Übergang zum orthorhombischen Koordinatensystem ist in Anhang B beschrieben).

e) Sprung der spezifischen Wärme bei T_o

Die molare spezifische Wärme C_p bei konstantem Druck ist direkt mit dem thermodynamischen Potential g verknüpft:

$$C_p = - T \left. \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right|_{p=const} \cdot V_{mol}$$

V_{mol} bezeichnet das Molvolumen.

Die Differenz $\Delta C_p = C_p^{ortho} - C_p^{tetra}$ hat für das Modell (III.2.5) bei T_0 den Wert

$$\Delta C_p = T_0 \frac{(\partial r / \partial T)^2}{8(u+v)} \cdot V_{mol} \quad (III.2.20)$$

f) Verhalten des Ordnungsparameters

Nahe T_0 hängt der Parameter r näherungsweise linear von der Temperatur ab ($r(T) \approx A(T_0)(T - T_0)$, $A(T_0) > 0$). Nach Tab. III.2.2 und Gl. (III.2.17) zeigen auch x_0 und Q^2 eine lineare Temperaturabhängigkeit bei Annäherung an den Phasenübergang (von tiefen Temperaturen her). Dagegen erwartet man für den Ordnungsparameter Q ($\hat{=}$ Kippwinkel der Oktaeder) ein Wurzelgesetz

$$Q \sim \sqrt{T_0 - T} \quad T \leq T_0 \quad (III.2.21)$$

welches einem mehr schleichenden Verschwinden für $T \rightarrow T_0$ entspricht.

g) Fluktuationen des Ordnungsparameters

Aus dem Landau-Modell kann man in erster Näherung die T-Abhängigkeit der Softmode-Frequenzen erhalten. Die Frequenzquadrate sind proportional zu den Eigenwerten der inversen Suszeptibilitätsmatrix

$$(\chi^{-1})_{ab} := \left. \frac{\partial^2 f}{\partial Q_a \partial Q_b} \right|_{Gleichgewicht}, \quad a, b = 1, 2$$

welche die Fluktuationen des Ordnungsparameters um seinen Gleichgewichtswert charakterisiert [Bruce 1981]. χ ist frequenzabhängig, so daß bei einer Messung von χ die Meßfrequenz eine wichtige Rolle spielt. Dabei kann man zwischen zwei Grenzfällen unterscheiden:

(i) Hochfrequente Anregungen:

Die Änderungen des Ordnungsparameters laufen so schnell ab, daß die Gitterdeformationen nicht mehr folgen können. Dann können die Variablen η_i in der Entwicklung von f (Gl. III.2.1) durch ihre

Gleichgewichtswerte ersetzt werden. Man erhält

$$\omega_o^2(T) = \frac{V_E}{\hbar} r(T) \quad T > T_o \quad (\text{III.2.22})$$

$$\left. \begin{aligned} \omega_1^2(T) &= \frac{V_E}{\hbar} \left(-2r(T) \frac{u_o + v_o}{u + v} \right) \\ \omega_2^2(T) &= \frac{V_E}{\hbar} \frac{-v}{u + v} \end{aligned} \right\} T < T_o$$

Dabei entspricht ω_1 derjenigen Softmode, deren Auslenkungsmuster unterhalb T_o "ausfriert", d.h. der Kippbewegung der CuO_6 -Oktaeder um die $[1\bar{1}0]$ -Achse, während ω_2 die Frequenz der dazu senkrechten Kippbewegung bezeichnet. Oberhalb T_o sind beide Moden aufgrund der tetragonalen Symmetrie entartet ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_o$). Der in (III.2.22) auftretende Vorfaktor (V_E/\hbar) (V_E bezeichnet das Volumen der primitiven Elementarzelle) ergibt sich aus der genauen Definition des Ordnungsparameters (siehe Abschnitt III.3.2). Aus (III.2.22) lassen sich folgende Beziehungen ableiten:

$$\left| \frac{\partial \omega_1^2}{\partial T} / \frac{\partial \omega_o^2}{\partial T} \right|_{T=T_o} = 2 \frac{u_o + v_o}{u + v} \quad (\text{III.2.23})$$

$$\left| \frac{\partial \omega_2^2}{\partial T} / \frac{\partial \omega_o^2}{\partial T} \right|_{T=T_o} = \frac{-v}{u + v}$$

(ii) Niederfrequente Anregungen:

Jetzt können die Gitterdeformationen den Schwankungen des Ordnungsparameters folgen. η_i wird somit abhängig von \mathbf{Q} . Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß in diesem Falle der in (III.2.22) und (III.2.23) auftretende Faktor $(u_o + v_o)/(u + v)$ fehlt. Die restlichen Beziehungen sind dagegen weiterhin gültig.

Bei einem Vergleich mit den bei inelastischer Neutronenstreuung bzw. bei Ramanstreuung erhaltenen Softmodedefrequenzen muß man den Hochfrequenzfall betrachten, da die dabei benutzten Meßfrequenzen ($\sim \text{THz}$) wesentlich höher sind als typische Frequenzen langwelliger Deformationsschwingungen ($\sim \text{MHz}$). Die Berechnung

der Phononfrequenzen im Rahmen der exakteren Störungstheorie, welche wir im nächsten Abschnitt einführen werden, wird kleine Korrekturen gegenüber (III.2.22) ergeben.

h) Konsistenzbedingung

Nicht alle bisher betrachteten Observablen sind im Rahmen der Landau-Beziehung voneinander unabhängig. So folgt aus dem stetigen Verschwinden der orthorhombischen Verzerrung am Phasenübergang

$$x_o(p, T_o(p)) \equiv 0 \quad (\text{III.2.24})$$

sofort:

$$\left. \frac{\partial T_o}{\partial p} \right|_{p=0} = - \left. \frac{\partial x_o}{\partial p} \right|_{p=0} / \left. \frac{\partial x_o}{\partial T} \right|_{T=T_o, p=0} \quad (\text{III.2.25})$$

Anhand dieser Bedingung kann die Verträglichkeit der experimentellen Daten mit dem Landau-Modell getestet werden.

Bei einer Anwendung der in diesem Abschnitt entwickelten phänomenologischen Beschreibung des strukturellen Phasenübergangs in La_2CuO_4 muß man jedoch immer seinen Gültigkeitsbereich im Auge behalten. Die Landau-Theorie ist eine "Mean-Field"-Theorie, die Fluktuationen des Ordnungsparameters vernachlässigt. Deshalb ist sie nahe der Übergangstemperatur nicht mehr gültig und liefert z.B. falsche kritische Exponenten. Die Temperatur T_o ist nicht mit der experimentellen Übergangstemperatur T_s identisch, sondern muß aus dem Experiment durch Extrapolation des Verhaltens im "Mean-Field"-Bereich gewonnen werden. Auf dieses Problem kommen wir in Kapitel III.5 wieder zurück.

III.3 Das anharmonische Modell

Wir wenden uns den theoretischen Grundlagen des anharmonischen Modells für La_2CuO_4 zu. Es beruht im wesentlichen auf der Theorie des schwach anharmonischen Kristalls, in dessen konzeptionellen Rahmen auch strukturelle Phasenübergänge beschrieben werden können. Dadurch ist es möglich, einen Zusammenhang zwischen der anharmonischen Wechselwirkung im Kristall und der im letzten Kapitel entwickelten phänomenologischen Beschreibung des Phasenübergangs in La_2CuO_4 herzustellen. Dies wird uns später erlauben, aus experimentellen Daten quantitative Rückschlüsse auf die anharmonischen Anteile der interatomaren Potentiale zu ziehen.

III.3.1 Grundzüge der anharmonischen Störungstheorie

Die Störungstheorie der anharmonischen Wechselwirkung in Kristallen wurde von zahlreichen Autoren Anfang der 60er Jahre entwickelt und bedient sich ausgefeilter quantenfeldtheoretischer Methoden zur Behandlung von Vielteilchensystemen. Eine ausführliche Darstellung dieser Theorie findet man z.B. in den Artikeln von Maradudin [Maradudin 1974] und von Barron und Klein [Barron 1974]. Wir werden uns deshalb im folgenden auf die Skizzierung der wesentlichen Überlegungen beschränken.

Eine wichtige Voraussetzung dieser Theorie ist die adiabatische Näherung. Sie besagt, daß durch Bewegungen der Ionen im Kristall keine elektronischen Anregungen induziert werden. Das Elektronensystem bleibt somit immer im Grundzustand. Folglich kann die Dynamik der Ionen vollständig durch ein effektives Kristallpotential Φ beschrieben werden, welches die elektronischen Freiheitsgrade nur implizit berücksichtigt und ausschließlich von den aktuellen Positionen $r(L)$ der Ionen abhängt. Der Multiindex $L := (\ell, \kappa)$ dient dabei zur Kennzeichnung der Ionen im Kristall: ℓ bezeichnet die Elementarzelle und κ die einzelnen Konstituenten einer mehrkomponentigen Basis. Jedes Ion führt eine Schwingung um seine Gleichgewichtslage (Ruhelage) $R(L)$ aus.

Um den Einfluß der thermischen Ausdehnung oder eines externen Druckes auf die Gitterdynamik beschreiben zu können, muß man homogene Verzerrungen des Gitters mit berücksichtigen. Dazu führt man den (infinitesimalen) Verzerrungstensor $\varepsilon_{\alpha\beta}$ ein, der die Ruhelage $R(L)$ mit einer Referenzruhelage $R^{(0)}(L)$ im unverzerrten Kristall verknüpft:

$$R_a(L) = (\delta_{a\beta} + \varepsilon_{a\beta}) R_\beta^{(0)}(L) \quad (\text{III.3.1})$$

Hier wie im folgenden wird die Einsteinkonvention (Summation über doppelt auftretende Indizes) benutzt. $\delta_{a\beta}$ ist das Kronecker-Symbol. $\varepsilon_{a\beta}$ ist mit dem in Abschnitt III.2.3 eingeführten makroskopischen Verzerrungstensor $\eta_{a\beta}$ über

$$\eta_{a\beta} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{a\beta} + \varepsilon_{\beta a} + \varepsilon_{\gamma a} \varepsilon_{\gamma\beta} \right) \quad (\text{III.3.2})$$

verknüpft. Die aktuelle Position ergibt sich damit zu:

$$r_a(L) = (\delta_{a\beta} + \varepsilon_{a\beta}) R_\beta^{(0)}(L) + u_a(L) \quad (\text{III.3.3})$$

wobei $u(L)$ die Auslenkung des Ions von der Ruhelage im verzerrten Kristall bezeichnet. Bei kleinen Ionenauslenkungen und Kristallverzerrungen läßt sich damit das Kristallpotential $\Phi(\{r(L)\})$ um die Ruhelagen $R^{(0)}(L)$ in eine zweifache Potenzreihe in $\varepsilon_{a\beta}$ und $u(L)$ entwickeln:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_o &+ \left[\Phi_a(L) u_a(L) + \frac{1}{2} \Phi_{a\beta}(LL') u_a(L) u_\beta(L') \right. \\ &+ \left. \frac{1}{3!} \Phi_{a\beta\gamma}(LL'L'') u_a(L) u_\beta(L') u_\gamma(L'') + \dots \right] \\ &+ \varepsilon_{a\beta} \left[\Phi_a(L) R_\beta^{(0)}(L) + \Phi_{a\gamma}(LL') R_\beta^{(0)}(L) u_\gamma(L') + \dots \right] \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (\text{III.3.4})$$

Man beachte daß, auch über die Multiindizes $L, L' \dots$ summiert wird.

Die Entwicklungskoeffizienten sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \Phi_o &= \Phi \Big|_{r(L)=R^{(0)}(L)} \quad (\text{III.3.5}) \\ \Phi_a(L) &= \frac{\partial \Phi}{\partial r_a(L)} \Big|_{r(L)=R^{(0)}(L)} \\ \Phi_{a\beta}(LL') &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_a(L) \partial r_\beta(L')} \Big|_{r(L)=R^{(0)}(L)} \end{aligned}$$

Diese Größen sind die freien Parameter der Theorie, jedoch bestehen zwischen ihnen aufgrund der Symmetrieeigenschaften von Φ (z.B. Translationsinvarianz, Invarianz unter Gittersymmetrietransformationen ...) zahlreiche einschränkende

Beziehungen. Das eigentliche Problem einer jeden quantitativen Beschreibung der Gitterdynamik ist die Bestimmung dieser effektiven Parameter. Um ihre sehr große Anzahl zu verringern, werden gewöhnlich zusätzliche, physikalisch motivierte Einschränkungen gemacht. Wir werden uns im weiteren auf die sgn. Paarpotentialnäherung beschränken, die sich bei der Analyse anharmonischer Wechselwirkungen in zahlreichen Verbindungen als ausreichend erwiesen hat (z.B. in den Alkali-Halogeniden [Cowley 1965]). Sie beruht auf der Annahme, daß die Ionen nur paarweise mittels eines Zentralpotentials wechselwirken. Das Kristallpotential läßt sich als Summe dieser Paarpotentiale darstellen.

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{L \neq L'} \phi_{\kappa\kappa'}(|\mathbf{r}(L) - \mathbf{r}(L')|) \quad (\text{III.3.6})$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\phi_{\alpha\beta\dots}(LL'\dots)$ lassen sich dann durch Ableitungen der Potentiale $\phi_{\kappa\kappa'}(\mathbf{r})$, genommen am Gleichgewichtsabstand, ausdrücken [Maradudin 1974]. Der Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, daß die Symmetrieforderungen an die Größen $\phi_{\alpha\beta\dots}(LL'\dots)$ automatisch erfüllt werden.

Zusammen mit der kinetischen Energie der Ionen stellt der in $u_{\alpha}(L)$ quadratische Term der Entwicklung (III.3.4) den harmonischen Teil des Hamiltonoperators dar, der sich durch Einführung der Normalkoordinaten $\phi(\mathbf{q}\lambda)$ diagonalisieren läßt:

$$u_{\alpha}(L) = \sum_1 \left(\frac{\hbar}{2NM_{\kappa}\omega(1)} \right)^{1/2} \varepsilon_{\alpha\kappa}(1) e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{R}^{(0)}(L)} \phi(1) \quad (\text{III.3.7})$$

Dabei wurde die Abkürzung $1 \hat{=} (\mathbf{q}_1 \lambda_1)$ benutzt. M_{κ} bezeichnet die Masse des Ions κ , λ den Polarisationsindex der Normalmode. $\omega^2(1)$ und $\varepsilon_{\alpha\kappa}(1)$ sind die Eigenwerte und Eigenvektoren der dynamischen Matrix:

$$\sum_{\alpha'\kappa'} D_{\alpha\kappa, \alpha'\kappa'}(\mathbf{q}) \varepsilon_{\alpha'\kappa'}(\mathbf{q}\lambda) = \omega^2(\mathbf{q}\lambda) \varepsilon_{\alpha\kappa}(\mathbf{q}\lambda) \quad (\text{III.3.8})$$

$$D_{\alpha\kappa, \alpha'\kappa'}(\mathbf{q}) := (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \frac{1}{N} \sum_{ee'} \phi_{\alpha\alpha'}(LL') e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}^{(0)}(L) - \mathbf{R}^{(0)}(L'))}$$

und der Normierungsbedingung

$$\sum_{\alpha\kappa} \varepsilon_{\alpha\kappa}(\mathbf{q}\lambda) \varepsilon_{\alpha\kappa}^*(\mathbf{q}\lambda') = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (\text{III.3.9})$$

Der Operator $\phi(1)$ läßt sich durch Phononerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren darstellen:

$$\phi(1) = a^+(1) + a(-1) \quad (\text{III.3.10})$$

wobei $-1 \triangleq (-\mathbf{q}_1 \lambda_1)$. Der Gesamthamiltonian des Gitters geht damit in folgende Gestalt über:

$$H = H_o + H_{int} \quad (\text{III.3.11})$$

$$H_o = \sum_1 \hbar \omega(1) \left(a^+(1) a(1) + \frac{1}{2} \right)$$

$$H_{int} = H_A + \varepsilon_{\alpha\beta} H_{\alpha\beta} + \frac{1}{2!} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\gamma\delta} H_{\alpha\beta\gamma\delta} + \dots$$

mit

$$H_A = V(1) \phi(1) + V(1\ 2\ 3) \phi(1) \phi(2) \phi(3) + V(1\ 2\ 3\ 4) \phi(1) \phi(2) \phi(3) \phi(4) + \dots \quad (\text{III.3.12})$$

$$H_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta}(1) \phi(1) + V_{\alpha\beta}(1\ 2) \phi(1) \phi(2) + \dots$$

H_A beinhaltet die reine Phonon-Phonon-Wechselwirkung, während $H_{\alpha\beta}, \dots$ die Kopplung der Phononen an homogene Deformationen des Kristalls beschreiben. Die Vertexfunktionen $V(1), V(123), V_{\alpha\beta} \dots$ können leicht aus der Entwicklung von Φ (III.3.4) mit Hilfe von (III.3.7) abgeleitet werden, z.B.

$$V_{\alpha\beta}(1\ 2) = \frac{1}{2!} \frac{\hbar}{2N} \frac{1}{(\omega(1) \omega(2))^{1/2}} \Phi_{\alpha\gamma\delta}(LL'L'') R_{\beta}^{(0)}(L) e_{\gamma\kappa}(1) e_{\delta\kappa''}(2) \quad (\text{III.3.13})$$

$$\times e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{R}^{(0)}(L')} e^{i\mathbf{q}_2 \mathbf{R}^{(0)}(L'')}$$

mit

$$e_{\alpha\kappa}(1) := \frac{\varepsilon_{\alpha\kappa}(1)}{\sqrt{M_{\kappa}}}$$

$V_{\alpha\beta}(1\ 2)$ ist eine Vertexfunktion 3. Ordnung, d.h. sie ist proportional zur 3. Ableitung von Φ . Ganz allgemein bestimmt man die Ordnung einer Vertexfunktion als Summe der Anzahl der Modenindizes und der halbierten Anzahl der räumlichen Indizes.

Alle Vertizes erhalten den Kristallimpuls, d.h. die Summe aller zu einem Vertex gehörenden Impulse verschwindet oder ist gleich einem reziproken Gittervektor.

Die Theorie des schwach anharmonischen Kristalls beruht auf der störungstheoretischen Behandlung des Wechselwirkungshamiltonians H_{int} , wobei nur die

führenden Terme in der Störungsentwicklung berücksichtigt werden. Eine wichtige Rolle beim Studium der elementaren Anregungen des wechselwirkenden Systems spielt die Selbstenergie $\Pi(1,2; i\nu_n)$, die den Phononpropagator $D_0(1; i\nu_n)$ des wechselwirkungsfreien Systems mit dem Phononpropagator $D(1,2; i\nu_n)$ des wechselwirkenden Systems über die Dyson-Gleichung verknüpft:

$$D^{-1}(1,2; i\nu_n) = D_0^{-1}(1; i\nu_n)\delta_{1,2} - \Pi(1,2; i\nu_n) \quad (\text{III.3.14})$$

$\nu_n := (2\pi/\beta) \cdot n$ bezeichnen die Matsubara-Frequenzen für Bosonen ($\beta = 1/k_B T$). Aufgrund der Kristallimpulserhaltung gilt in (III.3.14) immer $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2$, jedoch sind nichtdiagonale Beiträge $\lambda_1 \neq \lambda_2$ zu Π nicht ausgeschlossen. Die Feynman-Diagramme der führenden Beiträge zur Selbstenergie sind in Abb. III.3.1 dargestellt. Beschränkt man sich nur auf die Diagonalbeiträge, so gibt die Selbstenergie Auskunft über die Frequenzrenormierung und Linienbreite eines Phonons. Im kohärenten Wirkungsquerschnitt der inelastischen Neutronenstreuung äußert sich ein Phonon (bei nicht zu großer anharmonischer Wechselwirkung) als eine Intensitätsverteilung in Form einer Lorentz-Kurve.

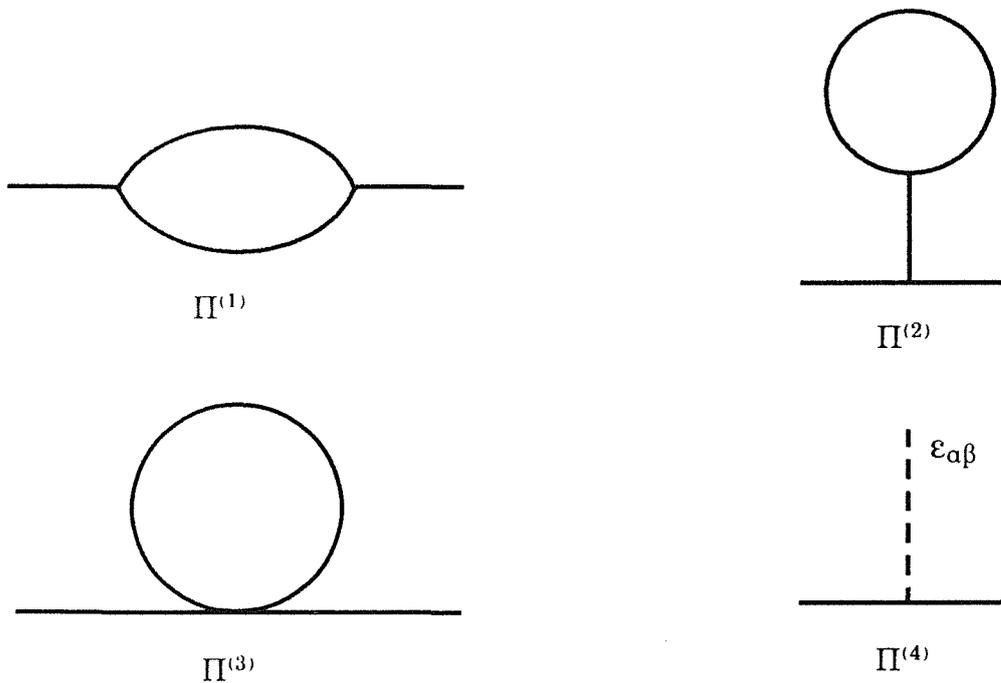


Abbildung III.3.1:

Feynman-Graphen der führenden Beiträge zur Phonon-Selbstenergie.

Das T-abhängige Intensitätsmaximum tritt bei der (quasiharmonischen) Frequenz $\omega_T(1)$ auf, die durch den Realteil von Π bestimmt ist

$$\omega_T^2(1) = \omega^2(1) + \frac{2}{\hbar} \omega(1) \operatorname{Re} \Pi(1; \omega = \omega_T(1); T) \quad (\text{III.3.15})$$

während der Imaginärteil von Π die Linienbreite Γ ergibt:

$$\Gamma(1) = 2 \frac{\omega(1)}{\omega_T(1)} \operatorname{Im} \Pi(1; \omega = \omega_T(1); T) \quad (\text{III.3.16})$$

Dabei stellt $\Pi(1; \omega; T)$ die durch analytische Fortsetzung von $\Pi(1, i\nu_n)$ auf die reelle Achse gewonnene Funktion dar:

$$\Pi(1; \omega; T) = \Pi(1, i\nu_n \rightarrow \omega + i0^+) \quad (\text{III.3.17})$$

Die den Selbstenergie-Diagrammen in Abb. III.3.1 entsprechenden analytischen Ausdrücke können mit Hilfe der Feynman-Regeln leicht berechnet werden. Nach Summation über die inneren Matsubarafrequenzen und analytischer Fortsetzung auf die reelle Achse erhält man [Maradudin 1974]:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \Pi^{(1)}(1; \omega; T) &= -18 \sum_{23} |V(1\ 2\ 3)|^2 \left[(1 + n(2) + n(3)) \left(P \frac{1}{\omega(2) + \omega(3) + \omega} \right. \right. \\ &+ \left. \left. P \frac{1}{\omega(2) + \omega(3) - \omega} \right) + (n(3) - n(2)) \left(P \frac{1}{\omega(2) - \omega(3) + \omega} + P \frac{1}{\omega(2) - \omega(3) - \omega} \right) \right] \\ \operatorname{Im} \Pi^{(1)}(1; \omega; T) &= -18 \sum_{23} |V(1\ 2\ 3)|^2 \left[(1 + n(2) + n(3)) \left(\delta(\omega(2) + \omega(3) - \omega) \right. \right. \\ &- \left. \left. \delta(\omega(2) + \omega(3) + \omega) \right) + (n(3) - n(2)) \left(\delta(\omega(2) - \omega(3) - \omega) - \delta(\omega(2) - \omega(3) + \omega) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{III.3.18})$$

Die übrigen Beiträge sind reell und ω -unabhängig.

$$\Pi^{(2)}(1; T) = -36 \sum_{23} V(1-1\ 2) V^*(2\ 3-3) \frac{2n(3)+1}{\hbar \omega(2)} \quad (\text{III.3.19})$$

$$\Pi^{(3)}(1; T) = 12 \sum_2 V(1-1\ 2-2) (2n(2)+1)$$

$$\Pi^{(4)}(1; T) = V_{\alpha\beta}(1-1) \varepsilon_{\alpha\beta}(T)$$

In diesen Gleichungen bezeichnet

$$n^{(1)} := \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega^{(1)}} - 1}$$

die Bose-Verteilungsfunktion.

Die sowohl in die Ausdrücke für die Selbstenergie als auch für die Vertexfunktionen eingehenden Größen $\omega^{(1)}$ bezeichnen die Frequenzen der unrenormierten ("nackten") Phononen. Eine bessere Näherung für die Selbstenergie erhält man jedoch, wenn man in den Diagrammen von Abb. III.3.1 die inneren Linien durch renormierte Phononpropagatoren ersetzt und dadurch Selbstenergiekorrekturen berücksichtigt. Die Graphen in Abb. III.3.1 können dann als Skelettgraphen aufgefaßt werden. In schwach anharmonischen Kristallen können diese Korrekturen in guter Näherung dadurch berücksichtigt werden, daß man in den obigen Formeln $\omega^{(1)}$ als eine **renormierte** Phononfrequenz auffaßt. Diese Näherung entspricht einer Vernachlässigung der Linienbreite bei den inneren Phononpropagatoren. In der Praxis kann $\omega^{(1)}$ aus experimentellen Messungen der Phonondispersion gewonnen werden. Modifiziert werden muß nur die Bestimmungsgleichung der quasiharmonischen Frequenz:

$$\omega_p^2(1) = \Omega^2(1) + \frac{2}{\hbar} \omega^{(1)} \operatorname{Re} \Pi(1; \omega = \omega_p(1); T) \quad (\text{III.3.20})$$

wobei wir nun für die nackte Frequenz die Bezeichnung $\Omega(1)$ eingeführt haben.

III.3.2 Softmode-Theorie eines strukturellen Phasenübergangs

Das im letzten Abschnitt vorgestellte Konzept der störungstheoretischen Behandlung der anharmonischen Wechselwirkung in Kristallen läßt sich auch auf die Beschreibung struktureller Phasenübergänge ausdehnen. Dieser Zugang wurde zuerst von Cowley [Cowley 1964] für eine mikroskopische Theorie der Ferroelektrizität gewählt und danach von Bruce und Cowley für ein detailliertes Modell des ferrodistorativen Phasenübergangs in SrTiO_3 mit großem Erfolg angewandt [Bruce 1973]. In beiden Fällen sind Phononen mit ausgeprägtem Softmode-Verhalten beteiligt, wobei die zugehörigen Wellenvektoren in der Mitte (ferroelektrisch) bzw. am Rand (ferrodistorativ) der Brillouinzone liegen.

Strukturelle Änderungen eines Kristalls sind in dieser Theorie durch nichtverschwindende Erwartungswerte der den Softmoden zugeordneten

Phononoperatoren gekennzeichnet. Die Komponenten des primären Ordnungsparameters sind diesen Erwartungswerten proportional [Cowley 1964]:

$$Q(a) = \frac{1}{\sqrt{2\Omega(a)}} \langle \phi(a) \rangle \quad (\text{III.3.21})$$

Der Index $a=(\mathbf{q}_a, \lambda_a)$ soll die verschiedenen am Phasenübergang beteiligten Softmoden kennzeichnen. Unter Verwendung von (III.3.7) erhält man die statische Auslenkung der Ionen aus ihren Gleichgewichtslagen in der Hochsymmetriephase:

$$\langle u_a(L) \rangle = \sum_a \left(\frac{\hbar}{N} \right)^{1/2} e_{\text{ak}}(a) e^{i\mathbf{q}_a \cdot \mathbf{R}(L)} Q(a) \quad (\text{III.3.22})$$

Diese Beziehung legt den in Kapitel III.2 angesprochenen Proportionalitätsfaktor zwischen Ordnungsparameter und beobachteter Gitterverzerrung fest und läßt sich zur Bestimmung des Ordnungsparameters bei vorgegebener statischer Auslenkung der Ionen benutzen.

Eine statische Gitterdeformation hat natürlich Rückwirkung auf die Gitterdynamik. Diese wird durch einen gegenüber (III.3.11) modifizierten Hamiltonoperator bestimmt, den man durch die Ersetzung

$$H_o \rightarrow H_o + \frac{\hbar}{2} \Omega^2(a) Q^2(a) \quad (\text{III.3.23})$$

und der Substitution

$$\frac{1}{\sqrt{2\Omega(a)}} \phi(a) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\Omega(a)}} \phi(a) + Q(a) \quad (\text{III.3.24})$$

in H_{int} erhält [Cowley 1964]. Dies führt zu einer zusätzlichen Potenzreihenentwicklung bzgl. dem Ordnungsparameter.

Die Komponenten $Q(a)$ stellen auch in dieser Formulierung zusätzliche thermodynamische Parameter dar, die durch Minimierung der freien Energie festgelegt werden. Deren störungstheoretische Entwicklung hat die Form

$$F = F_o + \frac{1}{\beta} \int_0^\beta dt \langle \tilde{H}_{\text{int}}(t) \rangle_{o,c} \quad (\text{III.3.25})$$

$$- \frac{1}{2!} \frac{1}{\beta} \int_0^\beta dt_1 \int_0^\beta dt_2 \langle T_\tau (\tilde{H}_{\text{int}}(\tau_1) \tilde{H}_{\text{int}}(\tau_2)) \rangle_{o,c} \pm \dots$$

F_o ist die durch H_o bestimmte freie Energie. Die in $\tilde{H}_{\text{int}}(\tau)$ enthaltenen Operatoren sind im Wechselwirkungsbild zu nehmen und werden durch den Operator T_τ entsprechend der Größe ihrer Argumente τ_i angeordnet. $\langle \dots \rangle_{o,c}$

bezeichnet den thermischen Erwartungswert bzgl. H_0 , wobei in einer diagrammatischen Entwicklung nur verbundene Graphen berücksichtigt werden dürfen.

III.3.3 Anwendung auf La_2CuO_4

Das im letzten Abschnitt vorgestellte Konzept wollen wir nun auf den strukturellen Phasenübergang in La_2CuO_4 anwenden. Setzt man den vollständigen Ausdruck für H_{int} in die Entwicklung (III.3.25) der freien Energie ein und ordnet man die Beiträge entsprechend den Potenzen von $\varepsilon_{\alpha\beta}$ bzw. $Q(a)$, so lassen sich durch Vergleich mit der phänomenologischen Entwicklung (III.2.1) den Landau-Parametern bestimmte Gruppen von Feynman-Graphen zuordnen. Beschränkt man sich auf die führenden Beiträge, so erhält man die in Tab. III.3.1 zusammengestellten Beziehungen. Der Parameter $r(T)$ besitzt dabei eine besondere Interpretation. Es ist leicht einzusehen, daß

$$r(T) = \frac{\hbar}{V_E} \omega_R^2(T) \quad (\text{III.3.26})$$

mit einer renormierten Frequenz $\omega_R(T)$ gegeben durch

$$\omega_R^2(T) = \Omega^2(a) + \frac{2}{\hbar} \omega(a) \Pi(a; \omega=0; T) \quad (\text{III.3.27})$$

Π ist die vollständige Selbstenergie der Softmode und beinhaltet auch den in der Gleichung für $r_0(T)$ fehlenden Selbstenergiebeitrag $\Pi^{(4)}$ herrührend von der thermischen Ausdehnung (vgl. (III.3.19)). Da der strukturelle Phasenübergang durch einen Nulldurchgang von $r(T)$ gekennzeichnet ist, muß gelten:

$$\omega_R(T_0) = 0 \quad (\text{III.3.28})$$

Diese Bedingung legt die nackte Softmodedefrequenz fest.

$$\Omega^2(a) = -\frac{2}{\hbar} \omega(a) \Pi(a; \omega=0; T=T_0) \quad (\text{III.3.29})$$

Man beachte, daß $\omega_R(T)$ nur vom statischen Wert der Selbstenergie ($\omega=0$) abhängt und somit nicht identisch mit der bei inelastischer Neutronenstreuung meßbaren quasiharmonischen Frequenz $\omega_T(a)$ der Softmode ist (vgl. (III.3.27)). Dennoch folgt aus (III.3.29) auch $\omega_T(a) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow T_0$. Dies ist der Grund dafür, daß

Tabelle III.3.1:

Darstellung der Landau-Parameter im Rahmen der anharmonischen Störungstheorie. Die Indizes a, b bezeichnen die beiden Softmoden (über sie wird nicht summiert).

Analytischer Ausdruck	zugehörige Feynman Diagramme
$r_o = \frac{1}{V_E} \left[\hbar \Omega^2(a) + 2\omega(a) \left(\Pi^{(1)} + \Pi^{(2)} + \Pi^{(3)} \right) (a, \omega=0) \right]$	
$u_o = \frac{N}{V_E} (2\omega(a))^2 \left[3V(aabb) - \frac{9}{\hbar\omega(1)} V(aa1) ^2 - \frac{18}{\hbar\omega(1)} V(ab1) ^2 \right]$ $v_o = \frac{N}{V_E} (2\omega(a))^2 \left[V(aaaa) - 3V(aabb) + \frac{18}{\hbar\omega(1)} V(ab1) ^2 \right]$ <p>mit $a \neq b$</p>	
$\sigma_1^{th} = \sigma_{xx}^{th}$ $\sigma_3^{th} = \sigma_{zz}^{th}$ <p>mit $\sigma_{a\beta}^{th} := \frac{1}{NV_E} \left[V_{a\beta}(1-1)(2n(1)+1) - \frac{6}{\hbar\omega(1)} V_{a\beta}(1)V(-12-2)(2n(2)+1) \right]$</p>	
$b_1 = b_{xx}(a)$ $b_3 = b_{zz}(a)$ $b_6 = \frac{1}{2} (b_{xy}(a) + b_{yx}(b)), a \neq b$ <p>mit $b_{a\beta}(a) = \frac{2\omega(a)}{V_E} \left[V_{a\beta}(aa) - \frac{6}{\hbar\omega(1)} V_{a\beta}(1)V(-1aa) \right]$</p>	

diese Beschreibung des strukturellen Phasenübergangs als Softmode-Theorie bezeichnet wird.

Aufgrund unserer Beschränkung auf die führenden Terme der störungstheoretischen Entwicklung von F sind die Landau-Parameter u_0, v_0, b_1, b_3, b_6 und damit auch u und v T -unabhängig. Dagegen hängen die Größen σ_i^{th} von der Temperatur ab, und ihre T -Ableitungen, die in die Ausdrücke für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten eingehen (vgl. (III.2.13)), können mit Hilfe der Formel

$$\frac{\partial}{\partial T} n(1) = \frac{\beta}{T} \omega(1) n(1)(n(1)+1) \quad (\text{III.3.30})$$

leicht berechnet werden.

III.4 Quantitative Auswertung des Modells

In diesem Kapitel wollen wir uns der Aufgabe zuwenden, quantitative Aussagen über die anharmonische Wechselwirkung in der Verbindung La_2CuO_4 zu gewinnen, basierend auf dem im vorangehenden Kapitel entwickelten störungstheoretischen Zugang. Die anharmonischen Kraftkonstanten werden bestimmt durch Anpassung an eine Vielzahl experimenteller Größen, wobei der harmonische Anteil der Gitterwechselwirkung mit Hilfe eines an gemessenen Phononendispersionskurven angepaßten gitterdynamischen Modells beschrieben wird.

III.4.1 Gitterdynamisches Modell

Voraussetzung einer anharmonischen Störungsrechnung ist die Kenntnis des harmonischen Anteils der Gitterwechselwirkung oder gleichbedeutend der Eigenvektoren und Eigenfrequenzen aller Normalmoden in der Brillouinzone (BZ). Wie wir im letzten Kapitel gezeigt haben, stellt es bei der Berechnung der uns interessierenden Größen eine sehr gute Näherung dar, die Eigenschaften der renormierten Phononen, d.h. die experimentell beobachtbaren Frequenzen und Auslenkungsmuster der Phononen, zu verwenden.

Die Phonon-Dispersionskurven von La_2CuO_4 längs einiger Hochsymmetrie-richtungen wurden von Pintschovius und Mitarbeitern [Pintschovius 1989a, Pintschovius 1989b] mittels inelastischer Neutronenstreuung intensiv untersucht. Die Auswertung der Daten als auch die Einteilung der Phonon-Zweige bzgl. ihrer Schwingungscharaktere erfolgte unter der Annahme einer tetragonalen Gittersymmetrie. Einige Ergebnisse sind in Abb. III.4.1 zusammengestellt. Dazu ergänzend wurden ebenfalls die Gitteranregungen der isostrukturellen Verbindung La_2NiO_4 als auch der metallischen Verbindung $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ gemessen [Pintschovius 1990a]. Der Versuch, die Dispersionskurven von La_2CuO_4 durch ein gitterdynamisches Modell zu beschreiben, wurde jedoch durch eine Reihe von Faktoren erschwert. Neben der Kleinheit des benutzten Kristalls, woraus ein schlechtes Peak-zu-Untergrund-Verhältnis resultierte, machte sich vor allem die orthorhombische Verzerrung störend bemerkbar, da die meisten Messungen bei Raumtemperatur und damit in der orthorhombischen Phase durchgeführt wurden (in der tetragonalen Phase treten 21 Phonon-Zweige auf, in der orthorhombischen dagegen 42).

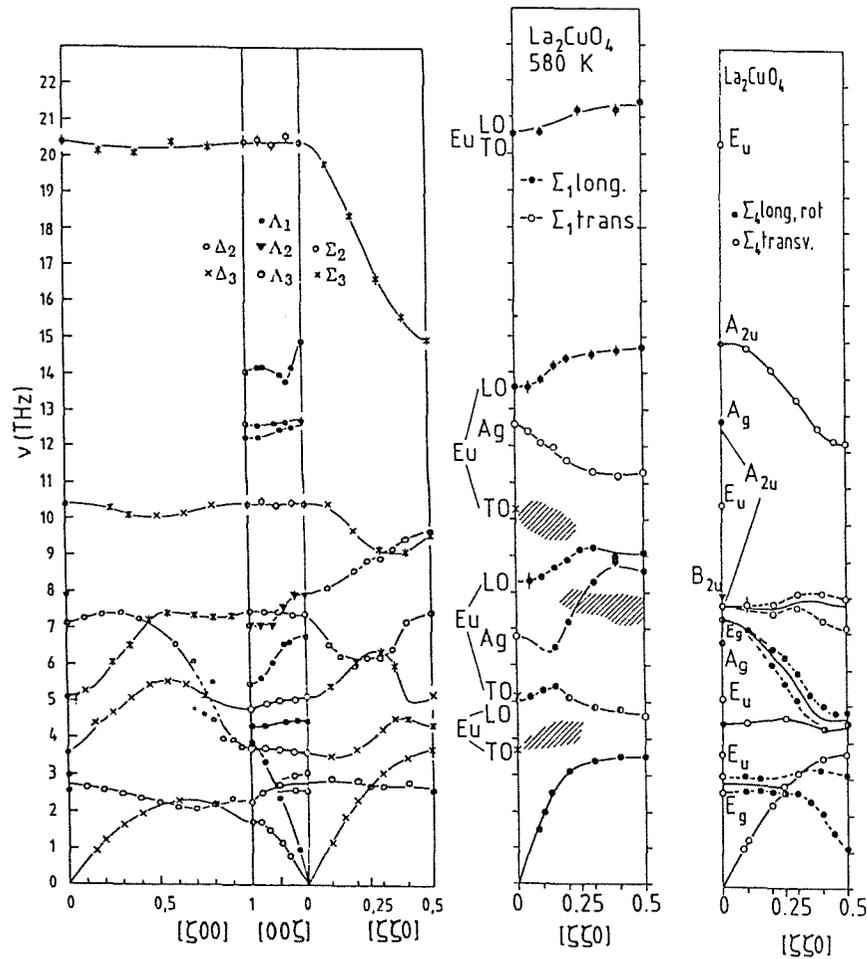


Abbildung III.4.1:

Experimentelle Phonondispersion von La_2CuO_4 längs Hochsymmetrierichtungen (nach [Pintschovius 1991]; die ebenfalls gemessenen Phononen mit Δ_1 - bzw. Δ_4 -Symmetrie sind nicht aufgeführt). Die schraffierten Gebiete kennzeichnen Bereiche erhöhter Intensität (Σ_1 -Symmetrie). Die Softmode besitzt Σ_4 -Symmetrie.

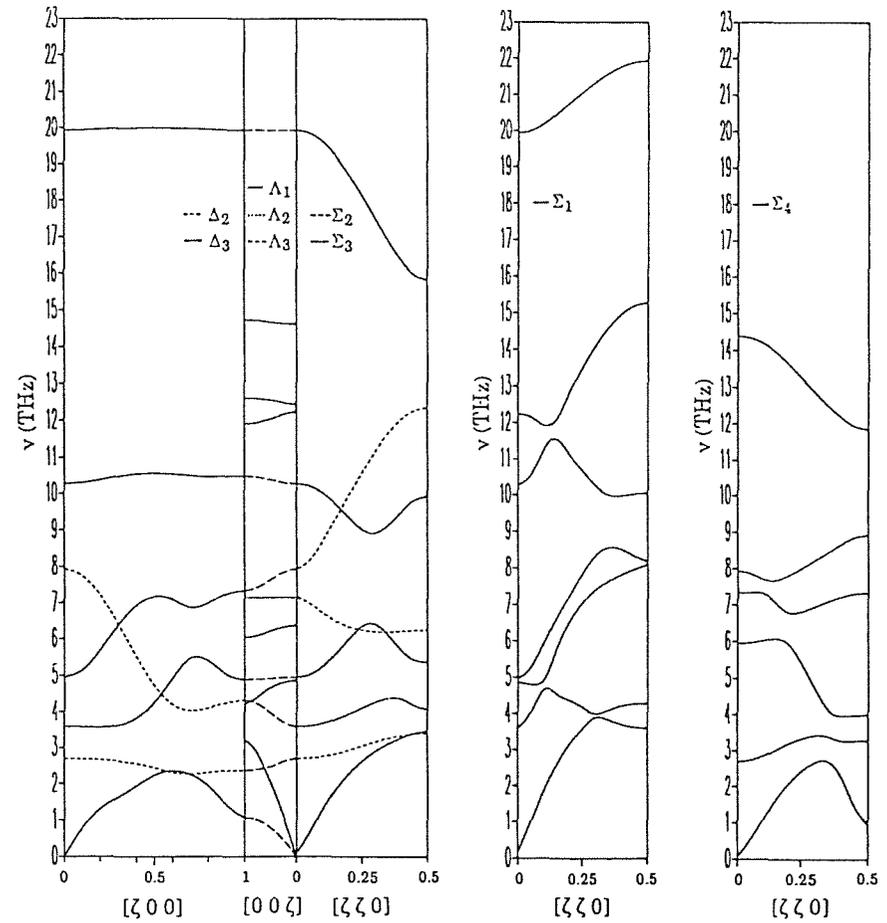


Abbildung III.4.2:

Mit dem im Text beschriebenen gitterdynamischen Modell berechnete Phonondispersion längs der in Abb. III.4.1 dargestellten Hochsymmetrierichtungen.

Dies könnte auch eine mögliche Erklärung für das Auftreten von 8 Zweigen der Symmetrie Δ_1 bzw. Σ_1 sein (in Abb. III.4.1 als schraffierte Bereiche dargestellt), obwohl in der tetragonalen Phase nur 7 Zweige dieser Symmetrie erlaubt sind. Eine eindeutige Erklärung dieses Phänomens steht jedoch noch aus. Als Folge dieser Schwierigkeiten ist es bisher noch nicht gelungen, eine völlig befriedigende Reproduktion der Dispersionskurven durch ein gitterdynamisches Modell zu erreichen.

In unserer Arbeit verwendeten wir als harmonisches Modell ein "Rigid-Ion"-Modell, bei dem die Gitterwechselwirkung aus der langreichweitigen Coulombwechselwirkung und kurzreichweitigen Born-von-Kármán-Kräften zusammengesetzt wird. Die effektiven Ionenladungen wurden gegenüber der nominellen Wertigkeit deutlich reduziert. Zusätzlich wurde eine anisotrope Abschirmung durch freie Ladungsträger simuliert. Die freien Parameter des Modells wurden durch einen Least-Square-Fit an die experimentellen Daten bestimmt, wobei aufgrund des überzähligen Zweiges mit Δ_1 - bzw. Σ_1 -Symmetrie ("Geistzweig") Phononen dieser Symmetrien im Energiebereich von 10-15 THz beim Fit nicht berücksichtigt wurden. Die berechneten Dispersionskurven der tetragonalen Struktur sind in Abb. III.4.2 dargestellt. Trotz aller Schwierigkeiten stellt, unter Berücksichtigung der Komplexität des Anregungsspektrums, das verwendete gitterdynamische Modell eine gute Näherung an die experimentellen Daten dar. Insbesondere gibt die Rechnung die inhärente Instabilität des Gitters gegenüber der Verkippung der CuO_6 -Oktaeder richtig wieder. Die tiefliestende Σ_4 -Mode am X-Punkt wird durch geringfügige Änderungen der Kraftkonstanten instabil. Das vom Modell vorhergesagte Auslenkungsmuster (Eigenvektor) dieser Mode stimmt qualitativ mit der beobachteten Oktaederverkippung in der orthorhombischen Phase überein.

III.4.2 Durchführung der Brillouinzonen-Summationen

Bei den Ausdrücken für die Selbstenergie als auch für die thermische Ausdehnung (vgl. (III.3.18), (III.3.19) sowie Tab. III.3.1) treten Summationen über die Normalmoden in der BZ auf. Diese wurden durch Summationen über Phononen auf einem äquidistanten Netz von q -Werten in der BZ angenähert. Die zugehörigen Frequenzen und Eigenvektoren wurden mit Hilfe des im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten gitterdynamischen Modells innerhalb des irreduziblen Bereichs der BZ (IBZ) berechnet. Durch geeignete Symmetrie-

transformationen lassen sich daraus auch die Eigenvektoren der Phononen außerhalb der IBZ ermitteln. Umfangreiche Tests haben ergeben, daß ein Netz mit 250 q -Punkten in der IBZ eine ausreichende Genauigkeit liefert. Dies entspricht bei 21 Zweigen einer Gesamtzahl von 84000 Phononen in der ganzen BZ.

Ein größerer numerischer Aufwand erforderte die Berechnung des Selbstenergiebeitrages $\Pi^{(1)}$ aufgrund seiner Frequenzabhängigkeit (Gl. (III.3.18)). Vorteilhaft erwies sich dabei die Tatsache, daß der Real- und Imaginärteil von $\Pi^{(1)}$ über eine Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft sind:

$$\operatorname{Re} \Pi^{(1)}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} \Pi^{(1)}(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \quad (\text{III.4.1})$$

Der Ausdruck für den Imaginärteil läßt sich aufgrund der δ -Funktionen wesentlich einfacher numerisch auswerten, so daß wir den Realteil von $\Pi^{(1)}$ über die Beziehung (III.4.1) bestimmt haben. Bei der Berechnung von $\operatorname{Im} \Pi^{(1)}(\omega)$ benutzten wir als Approximation für die δ -Funktionen eine Gaußdarstellung

$$\delta(x) \rightarrow \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\varepsilon^2}} \quad (\text{III.4.2})$$

Der Parameter ε wurde so gewählt, daß die durch die Summation über eine endliche Anzahl von Normalmoden auftretenden unregelmäßigen Schwankungen im Funktionsverlauf von $\operatorname{Im} \Pi^{(1)}(\omega)$ geglättet wurden, ohne die inhärente Struktur von $\operatorname{Im} \Pi^{(1)}(\omega)$ zu überdecken. Typischerweise erfolgte die Berechnung von $\operatorname{Im} \Pi^{(1)}(\omega)$ auf einem äquidistanten ω -Netz mit 400 Stützpunkten im Bereich $0 \leq \hbar\omega \leq 200$ meV mit $\varepsilon = 1$ meV.

III.4.3 Auswahl der Bindungen

Da man zur Zeit von einer realistischen Beschreibung des Elektronensystems noch weit entfernt ist, hat man auch keine verlässlichen Modellvorstellungen für die interatomaren Potentiale zur Verfügung. Die zentrale Aufgabe der Bestimmung der anharmonischen Kraftkonstanten kann durch zusätzliche Annahmen an die atomistischen Parameter vereinfacht werden. Zur Reduzierung ihrer Zahl benutzen wir folgende Einschränkungen:

- (i) Das Kristallpotential wird als Summe axial-symmetrischer Paarpotentiale dargestellt (s. III.3.6).
- (ii) Kurze Reichweite der anharmonischen Wechselwirkung
- (iii) Nur die 3. und 4. Ableitungen der interatomaren Potentiale werden als freie Parameter berücksichtigt

Die ersten beiden Annahmen haben sich in vielen Fällen bewährt (SrTiO_3 , Kalium, Alkalihalogene). Die Beschränkung (ii) vernachlässigt die von der Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufene langreichweitige Phonon-Phonon-Kopplung. Es hat sich jedoch selbst in stark ionischen Verbindungen (Alkalihalogene) gezeigt, daß die Coulomb-Wechselwirkung oft nur sehr kleine Korrekturen mit sich bringt. Die Einschränkung (iii) bedeutet, daß die ersten und zweiten Ableitungen der interatomaren Potentiale, die die harmonischen Eigenschaften des Gitters bestimmen, bei der Berechnung anharmonischer Größen vernachlässigt werden. Dies kann dadurch begründet werden, daß sie bezüglich der anharmonischen Wechselwirkung nur die Rolle transversaler Kraftkonstanten spielen, deren Einfluß auf die Vertexfunktionen gering ist.

Zur Auswahl der Ionenpaare, für welche die anharmonischen Kraftkonstanten eingeführt werden sollen, kann man auf die strukturellen Unterschiede der tetragonalen und orthorhombischen Phasen zurückgreifen (vgl. Tab. III.2.1). Insgesamt haben wir 6 Paare berücksichtigt:

- (a) die drei Bindungen, mit den kürzesten Abständen der tetragonalen Struktur: Cu-O(1), La-O(2), Cu-O(2)
(Nr. 1, 2, 3 in Tab. III.2.1)
- (b) drei Atompaaire, deren Abstände bei der Phasenänderung besonders stark variieren: La-O(1) (Nr. 4) sowie La-O(2) und O(2)-O(2) (Nr. 6 + 14), die beide in der La-O-Schicht liegen.

Dies entspricht einer Zahl von 12 freien Parametern. Vereinfacht wird ihre Bestimmung durch die Tatsache, daß die Ionen in der Tieftemperaturphase ihre Ruhelagen senkrecht zu den Verbindungsstrecken der ersten drei Paare verschieben (vgl. Abb. III.2.3). Dies hat zur Folge, daß die diesen Paaren zugeordneten 4. Ableitungen nicht in die für die folgende Analyse benötigten Vertexfunktionen eingehen und damit auch nicht bestimmt werden können. Es bleibt somit die Aufgabe, die restlichen neun Parameter anhand experimenteller Daten zu bestimmen.

Man muß sich bei den nun folgenden Überlegungen stets im klaren sein, daß die anharmonischen Kraftkonstanten per definitionem effektive Parameter sind, die den komplexen Einfluß des Elektronensystems auf die Ion-Ion-Wechselwirkung beinhalten. Diese Reduktion einer großen Anzahl von Freiheitsgraden auf eine geringe Anzahl von Parametern wird durch die oben aufgezählten Einschränkungen bei der Auswahl der Paare noch zusätzlich verstärkt. Man sollte deshalb den speziellen Werten der mikroskopischen Parameter keine zu tiefe physikalische Bedeutung beimessen.

III.4.4 Bestimmung der anharmonischen Kraftkonstanten

Mit Hilfe der in den Kapiteln III.2 bzw. III.3 hergeleiteten Beziehungen können die atomistischen Parameter unseres Modells, d.h. die dritten und vierten Ableitungen der interatomaren Paarpotentiale (im folgenden mit H_i bzw. K_i bezeichnet), quantitativ bestimmt werden. Dies erfolgte durch einen Least-Square-Fit an eine Reihe von Observablen, die in Tab. III.4.1 zusammengestellt sind. Minimiert wurde dabei die Summe der Quadrate der relativen Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten. Zum Aufsuchen des Minimums wurde ein modifiziertes Gradientenverfahren verwendet, welches trotz der nichtlinearen Abhängigkeit der Observablen von den anharmonischen Kraftkonstanten eine schnelle Konvergenz aufweist. Zusätzlich wurde die so erhaltene Lösung anhand weiterer Kontrollparameter (z.B. Vorzeichen des Landauparameters ν oder der thermischen Ausdehnungskoeffizienten) auf ihre physikalische Relevanz überprüft. Gegebenenfalls wurde nach weiteren Minima gesucht. Auf weitere Tests, anhand derer unphysikalische Lösungen erkannt werden können, werden wir im nächsten Kapitel eingehen.

Für die Fitprozedur werden auch die isothermen elastischen Konstanten C_{ij} (bzw. die elastischen Modulen S_{ij}) der tetragonalen Phase von La_2CuO_4 benötigt. Zuverlässige Messungen an Einkristallen wurden bisher nur von Migliori et al. in der orthorhombischen Phase durchgeführt [Migliori 1990a]. Unter Verwendung einer neu entwickelten Ultraschallresonanzmethode gelang ihnen die Bestimmung aller neun unabhängigen elastischen Konstanten an einem makroskopisch unverzwilligten Kristall. Da eine Mikroverzwilligung jedoch nicht ausgeschlossen werden konnte, verwendeten wir in unseren Rechnungen nur die in Tab. III.4.2 aufgeführten pseudotetragonalen elastischen Konstanten \bar{C}_{ij} .

Tabelle III.4.1

Für den Fit verwendete Observable und der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten.

Die Größe $v/(u+v)$ wurde bei den Modellen 1-4 nicht berücksichtigt. Bei Modell 4a wurde ein Wert von 0.2 angenommen (vgl. Diskussion in Abschnitt III.5.3).

Benutzte Abkürzungen: $\alpha_{aT}^o = \frac{1}{2}(\alpha_a' + \alpha_b')$, $\alpha^o = \frac{1}{3}(\alpha_a' + \alpha_b' + \alpha_c')$. Übergangstemperatur $T_o = 500$ K.

Observable	Einheit	Experimenteller Wert	Modell				
			1	2	3	4	4a
$(\partial T_o / \partial p) _{p=0}$	K · kbar ⁻¹	-6.5 ^a	-6.96	-7.20	-7.41	-6.59	-6.65
$(\partial x_o / \partial p) _{p=0}$	10 ⁻⁴ kbar ⁻¹	-2.3 ^b	-2.74	-2.41	-2.30	-2.43	-2.40
$x_o (T \rightarrow 0)$	%	1.45 ^c	1.42	1.33	1.23	1.43	1.40
$Q^2 (T \rightarrow 0)$	10 ⁻¹² s	0.44 ^d	0.40	0.41	0.46	0.435	0.45
$\alpha_a (T_o)$	10 ⁻⁶ K ⁻¹	12 ^e	15.4	15.9	13.5	10.2	10.9
$\alpha_c (T_o)$	10 ⁻⁶ K ⁻¹	18 ^e	19.0	18.6	18.1	17.2	18.0
$\alpha_{aT}^o (T_o)$	10 ⁻⁶ K ⁻¹	6.5 ^c	5.76	5.53	6.07	6.86	6.82
$\alpha^o (30$ K)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	1.35 ^f	1.02	1.18	1.27	1.30	1.31
$(dr/dT) (T_o)$	10 ¹⁶ dyn/(cm ² sK)	315 ^g	67.7	138	433	352	349
$v/(u+v)$	--		(0.52)	(0.53)	(0.20)	(0.38)	0.18
Standardabweichung in %			17.8	15.2	12.5	6.5	6.2

Referenzen:

a [Kim 1988]

b [Howard 1989]

c [Vaknin 1987]

d [Jorgensen 1988]

e [Longo 1973]

f [Lang 1987]

g [Thurston 1989]

Tabelle III.4.2

Pseudotetragonale elastische Konstanten der orthorhombischen Phase von La_2CuO_4 bei $T = 310 \text{ K}$ in Einheiten von 10^{12} dyn/cm^2 (nach [Migliori 1990a]).

$\bar{C}_{11} = \frac{C_{11}^o + C_{22}^o}{2}$	$\bar{C}_{33} = C_{33}^o$	$\bar{C}_{12} = C_{12}^o$	$\bar{C}_{13} = \frac{C_{13}^o + C_{23}^o}{2}$	$\bar{C}_{44} = \frac{C_{44}^o + C_{55}^o}{2}$	$\bar{C}_{66} = C_{66}^o$
1.72	2.0	0.89	0.73	0.655	0.97

Mit Hilfe der Landau-Theorie kann ein Zusammenhang zwischen C_{ij} und \bar{C}_{ij}^o hergestellt werden. Die Bestimmung der C_{ij} erfolgte iterativ: sie wurden solange verändert, bis die nach Konvergenz des Gradientenverfahrens erhaltene Lösung zu pseudotetragonalen elastischen Konstanten führte, die nur noch geringfügig von den in Tab. III.4.2 angegebenen Werten abwichen.

Die für den Least-Square-Fit verwendeten Observablen (Tab. III.4.1) lassen sich in 4 Kategorien einteilen.

- (i) Druckabhängigkeiten von T_0 und x_0
- (ii) Struktur bei tiefen Temperaturen: daraus erhält man die Tieftemperaturgrenzwerte für x_0 und Q^2 (letzterer aus (III.3.22)).
- (iii) Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen.
- (iv) Dynamische Größe: $(dr/dT)(T_0)$ ist nach (III.3.26) proportional zur T-Ableitung des Frequenzquadrates der Softmode oberhalb T_0 . Diese ist bisher experimentell nicht bestimmt worden. Der angegebene experimentelle Wert wurde aus Messungen der Frequenzen von Phononen nahe dem X-Punkt gewonnen. Deshalb wurde diese Observable beim Fit schwächer gewichtet.

Die Konsistenzgleichung (III.2.25) liefert unter Verwendung der experimentellen Werte aus Tab. III.4.1 eine Abschätzung für $(\partial x_0/\partial T)(T_0)$. Man erhält $-3.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit der aus den Daten von [Vaknin 1987] extrahierbaren Steigung von etwa $-3.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

In allen Rechnungen wurde die Übergangstemperatur (bei Normaldruck) auf $T_0 = 500 \text{ K}$ gesetzt. Die Bestimmung der anharmonischen Kraftkonstanten hängt

sehr empfindlich von dem Eigenvektor der Softmode ab. Deshalb haben wir das Auslenkungsmuster nicht aus dem gitterdynamischen Modell sondern mit Hilfe von (III.2.22) aus experimentellen Strukturuntersuchungen ermittelt. Wir benutzten durchweg:

$$|\varepsilon_x(La)| = |\varepsilon_y(La)| = 0.263$$

$$|\varepsilon_x(O(2))| = |\varepsilon_y(O(2))| = 0.376$$

$$|\varepsilon_z(O(1))| = 0.281$$

unter Beachtung der Normierungsbedingung (III.3.9).

Um die Abhängigkeit der anharmonischen Kraftkonstanten von den Observablen besser einschätzen zu können, wurde die oben beschriebene Fitprozedur unter verschiedenen Rahmenbedingungen durchgeführt. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Parameterkombination H_2 - H_3 praktisch nicht in die Berechnung der Vertexfunktionen eingeht und deshalb nur die Bestimmung der Summe $H_2 + H_3$ sinnvoll ist. In Tab. III.4.3 sind die erhaltenen Werte für die anharmonischen Kraftkonstanten angegeben. Die dort aufgeführten Modelle 1-4 unterscheiden sich in der Zahl und Art der frei variierten Parameter. In Modell 1 wurde ganz auf die Bindung O(2)-O(2) verzichtet (Nr. 14), während in Modell 2 und 3 entweder nur die 3. oder 4. Potentialableitung dieses Ionenpaares berücksichtigt wurde. Erst beim Modell 4 wurden beide Parameter frei gegeben. Tab. III.4.1 zeigt die für die einzelnen Modelle erzielten Resultate für die Observablen im Vergleich mit den experimentellen Werten. Zusätzlich ist die Standardabweichung angegeben. Wie erwartet, nimmt die Fitgüte mit wachsender Zahl freier Parameter zu. Beim Vergleich der anharmonischen Kraftkonstanten der einzelnen Modelle in Tab. III.4.1 fallen insbesondere die durch die Freigabe von K_{14} hervorgerufenen drastischen Änderungen der übrigen Parameter ins Auge, während die Unterschiede zwischen Modell 1 und 2 bzw. Modell 3 und 4 nur gering sind. Die ersten beiden Modelle zeichnen sich durch sehr große Kraftkonstanten aus (insbesondere H_1 und K_4 , aber auch $\frac{1}{2}(H_2 + H_3)$ und H_4). Dies wird auch durch einen Vergleich mit den von Bruce und Cowley erhaltenen Werte für entsprechende Parameter eines anharmonischen Modells von SrTiO_3 bestätigt, die in Tab. III.4.4 zu finden sind. Letztere stimmen dagegen größenordnungsmäßig mit den in den Modellen 3 und 4 erhaltenen Werten überein. Lediglich der Parameter K_{14} erscheint in Anbetracht der großen Bindungslänge des zugehörigen Paares als vergleichsweise groß.

Tabelle III.4.3

Anharmonische Modellparameter

Atompaar	Abstand in tetragonaler Phase (in Å)	anharmonische Kraftkonstanten	Modell				
			1	2	3	4	4a
Cu-O(1)	1.89	H ₁	-80.1	-82.5	-0.591	-0.427	-0.927
La-O(2)	2.37	$\frac{1}{2}(H_2 + H_3)$	-16.8	-16.5	1.76	0.863	0.880
Cu-O(2)	2.41						
La-O(1)	2.64	H ₄	7.62	7.52	-4.68	-3.67	-3.71
		K ₄	96.0	108.9	20.9	19.6	22.6
La-O(2)	2.73	H ₆	-0.711	-0.413	-0.286	-0.411	-0.385
		K ₆	2.79	3.22	1.97	1.34	1.36
O(2)-O(2)	3.78	H ₁₄	--	-0.246	--	0.137	0.124
		K ₁₄	--	--	0.529	0.500	0.424

Hier dargestellt sind die Ergebnisse für die anharmonischen Kraftkonstanten der im Text erläuterten Modelle. Die 3. Ableitungen (H_i) sind in 10¹³ dyn/cm², die 4. Ableitungen (K_i) in 10²¹ dyn/cm³ angegeben. Die Indizes der Kraftkonstanten entsprechen den Nummern der zugehörigen Atompaare aus Tab. III.2.1. Zu Modell 4a siehe Abschnitt III.5.3.

Tabelle III.4.4

Anharmonische Kraftkonstanten des Modells für SrTiO₃ (nach [Bruce 1973]).

Paar	Abstand Å	3. Ableitung (10 ¹³ dyn/cm ²)	4. Ableitung (10 ²¹ dyn/cm ³)
Ti-O	1.96	-7.397	89.96
Sr-O	2.77	-0.670	5.195

Die sehr großen Unterschiede in den kubischen Kraftkonstanten H_1 und $\frac{1}{2}(H_2+H_3)$ spiegeln die Tatsache wider, daß deren Einfluß auf die von uns betrachteten Observablen nur gering ist. Da die zugehörigen Bindungen beim Phasenübergang praktisch unverändert bleiben, gehen diese Parameter im wesentlichen in die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ein. Deren Empfindlichkeit gegenüber Änderungen von H_1 bzw. $\frac{1}{2}(H_2+H_3)$ stellte sich jedoch (im Vergleich zu H_4 , H_6 und H_{14}) ebenfalls als klein heraus. Eine vergleichbare Ursache besitzen die großen Schwankungen von K_4 .

Ungeachtet der Variation der Absolutwerte der Modellparameter läßt sich eine gewisse Übereinstimmung in den Vorzeichen erkennen. So ist H_6 immer negativ, während K_4 , K_6 , K_{14} durchgehend positiv sind. Eine genauere Analysen der Abhängigkeit der Observablen von den atomistischen Größen hat gezeigt, daß ein positives K_6 eine notwendige Voraussetzung für die Stabilität der orthorhombischen Phase, d.h. für $v < 0$ ist (zumindest unter den von uns verwendeten Modellannahmen). Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Vorzeichen aller vier Parameter nicht mit einer ionischen Deutung verträglich sind: die 3. bzw. 4. Ableitungen des Coulombpotentials würden für diese Bindungen gerade entgegengesetzte Vorzeichen besitzen.

III.5 Vergleich mit dem Experiment

Wir wollen uns nun mit weitergehenden Voraussagen des anharmonischen Modells beschäftigen und sie, soweit möglich, mit dem Experiment vergleichen. Dies wird uns auch erlauben, das physikalisch sinnvollste der im letzten Kapitel betrachteten Modelle auszuwählen.

III.5.1 Landau-Parameter

Tab. III.5.1 zeigt die für die T-unabhängigen Landau-Parameter erhaltenen Werte für die im vorangehenden Kapitel diskutierten Modelle. Wie man erkennt, streuen diese Werte recht deutlich. Dies zeigt, daß sehr unterschiedliche Parametersätze zu ähnlich guten Fits der Observable in Tab. III.4.1 führen können. Deshalb sind Vergleiche mit weiteren experimentellen Größen erforderlich, um physikalisch unakzeptable Modelle zu erkennen. Trotz aller Unterschiede gibt es jedoch auch bemerkenswerte Gemeinsamkeiten. So ist insbesondere v_0 immer positiv. Erst die Renormierung aufgrund der ηQ^2 -Kopplung führt zu einem negativen v , welches zur orthorhombischen Symmetrie der Tieftemperaturphase führt. Die Kopplung des Ordnungsparameters an

Tabelle III.5.1:

Landau-Parameter der Modelle 1-4.

Landau-Parameter	Einheiten	Modell			
		1	2	3	4
u_0	$10^{32} \text{ dyn}/(\text{s cm})^2$	0.007	6.56	11.11	8.61
v_0	--	10.53	4.21	1.60	3.15
u	--	2.31	5.06	11.12	10.84
v	--	-0.79	-1.76	-1.84	-2.98
b_1	$10^{22} \text{ dyn}/(\text{cm}^2\text{s})$	-1.72	-2.58	-2.21	-1.35
b_3	--	2.53	2.61	-1.85	-1.53
b_6	--	-3.21	-1.86	-1.29	-1.86

homogene Kristalldeformationen ist somit wesentlich für die Stabilisierung der orthorhombischen Phase.

Nach (III.2.7) und (III.2.17) ist das Vorzeichen von b_6 direkt durch das Vorzeichen der orthorhombischen Verzerrung x_0 bestimmt, da aus Stabilitätsgründen immer $S_{66} > 0$ ist. Im Rahmen unserer Modellannahmen ist b_6 nur vom Parameter H_6 abhängig. Wie wir schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt haben, ist das Vorzeichen von H_6 nicht mit einer ionischen Deutung verträglich. Dies unterstützt die in Abschnitt III.4.3 erwähnte Annahme, daß die anharmonische Wechselwirkung primär durch die kurzreichweitigen interatomaren Potentiale dominiert wird.

Für die Instabilität der tetragonalen Phase bei tiefen Temperaturen können unterschiedliche physikalische Ursachen in Frage kommen. Eine zuerst vermutete Deutung des Phasenübergangs als eine Peierls-Verzerrung, die durch eine Singularität in der elektronischen Zustandsdichte nahe der Fermikante hervorgerufen sein sollte, erwies sich als inkompatibel mit der beobachteten orthorhombischen Struktur [Pouget 1988]. Zwar wurden darüber hinaus weitere elektronische Mechanismen vorgeschlagen [Terakura 1987, Barisic 1988b]. Wahrscheinlicher ist jedoch eine rein ionische Ursache der Instabilität. Diese Sichtweise wird stark durch Totale-Energie-Rechnungen unterstützt, die, basierend auf einem Paarpotentialansatz unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung, kurzreichweitiger Born-Mayer-Potentiale und einer schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung, in der Lage sind, die orthorhombische Struktur sehr genau zu reproduzieren (Abweichungen geringer als 0.1 \AA) [Evain 1987, Piveteau 1991]. Die genaue Analyse ergab, daß die Instabilität der tetragonalen Struktur im wesentlichen von der Coulombwechselwirkung begünstigt wird, während dagegen die orthorhombische Struktur von der kurzreichweitigen Wechselwirkung stabilisiert wird [Piveteau 1991]. Dies steht im Einklang mit unserem Befund, daß die stabilisierenden anharmonischen Kräfte nicht der Coulombwechselwirkung zugeordnet werden können.

Der T-abhängige Entwicklungskoeffizient $r(T)$ ist eng mit dem statischen Wert der Selbstenergie $\Pi(\alpha; \omega = 0; T)$ der Softmoden verknüpft (vgl. Abschnitt III.3.3). In Abb. III.5.1 ist die Zusammensetzung von Π aus den verschiedenen störungstheoretischen Beiträgen als Funktion der Temperatur am Beispiel des Modells 4 dargestellt. Es zeigt sich, daß der Beitrag $\Pi^{(2)}$ praktisch vernachlässigt werden kann. Wesentlich für die Stabilität der tetragonalen Phase bei hohen Temperaturen ist ein Anwachsen von $r(T)$ und damit nach (III.3.26) und (III.3.27) auch von $\Pi(T)$ mit zunehmender Temperatur. Zu diesem Anstieg trägt nach Abb.

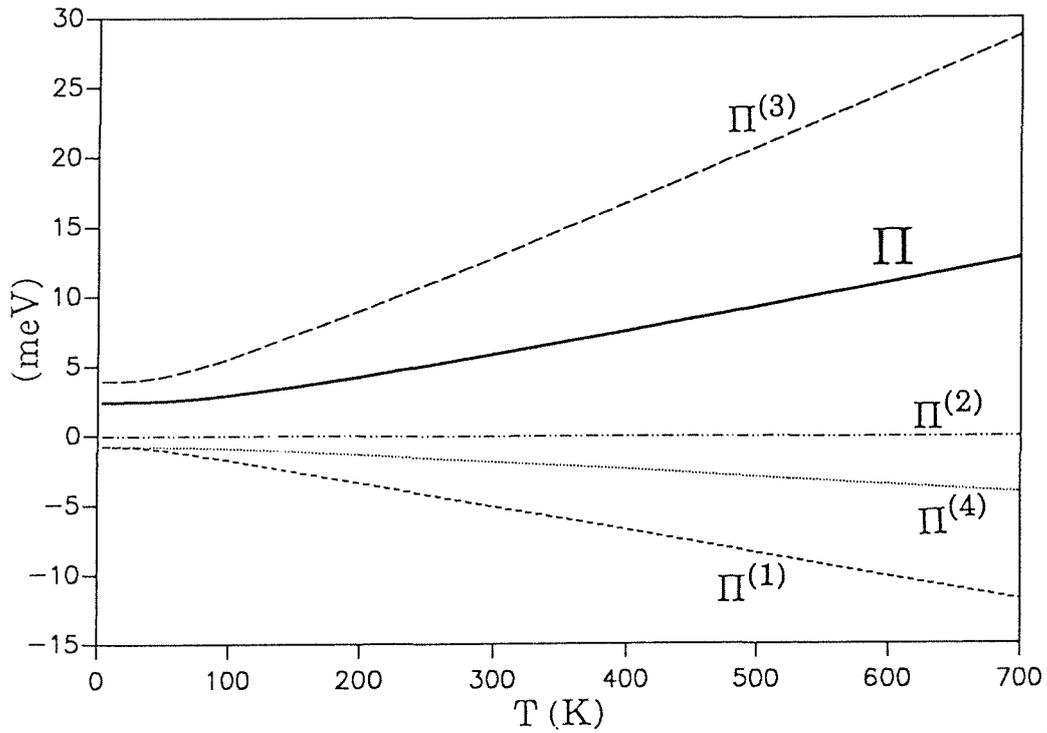


Abbildung III.5.1:

Temperaturabhängigkeit der Softmode-Selbstenergie $\Pi(a, \omega=0)$ für Modell 4, aufgeschlüsselt nach den Beiträgen $\Pi^{(i)}$, $i=1 \dots 4$.

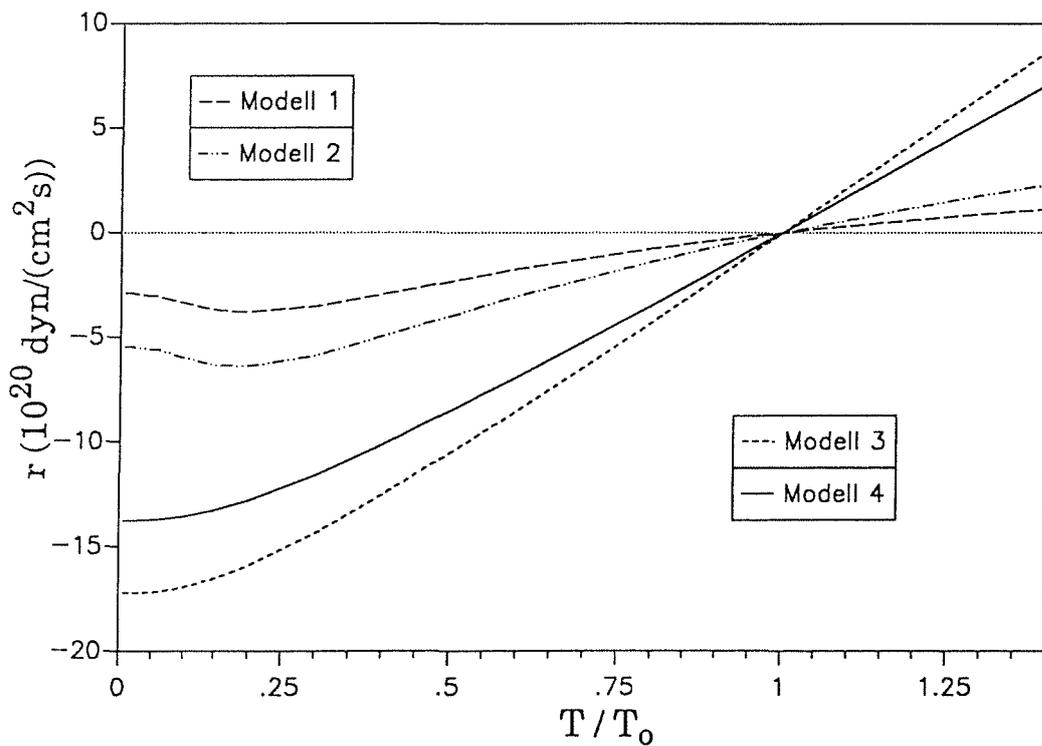


Abbildung III.5.2:

Landau-Parameter $r(T)$.

III.5.1 nur $\Pi^{(3)}$ bei, während $\Pi^{(1)}$ und $\Pi^{(4)}$ mit steigender Temperatur abnehmen. Da $\Pi^{(3)}$ der einzige Selbstenergiebeitrag ist, der von den 4. Ableitungen der interatomaren Potentiale abhängt, wird die tetragonale Symmetrie der Hochtemperaturphase einzig durch die quartische Phonon-Phonon-Kopplung stabilisiert. Der sich aus (III.3.26), (III.3.27) und (III.3.29) ergebende Temperaturverlauf von $r(T)$ zeigt Abb. III.5.2.

Die noch fehlenden Parameter $\sigma_1^{\text{th}}(T)$ bzw. $\sigma_3^{\text{th}}(T)$ gehen in die Gleichgewichtseigenschaften ein, die wir im folgenden Abschnitt diskutieren wollen.

III.5.2 Gleichgewichtseigenschaften

Wir können uns nun dem Vergleich der Voraussagen der Modelle mit experimentellen Daten zuwenden. In Abb. III.5.3 ist die T-Abhängigkeit der orthorhombischen Verzerrung x_0 für die Modelle 1-4 dargestellt. Die Meßwerte stammen von Vaknin et al. [Vaknin 1987]. Die für diesen Vergleich benötigte Übergangstemperatur wurde dabei durch Extrapolation der Daten aus dem linearen Bereich von $x_0(T)$ bestimmt und betrug $T_0 \approx 1.05 T_S$. Während Modell 4

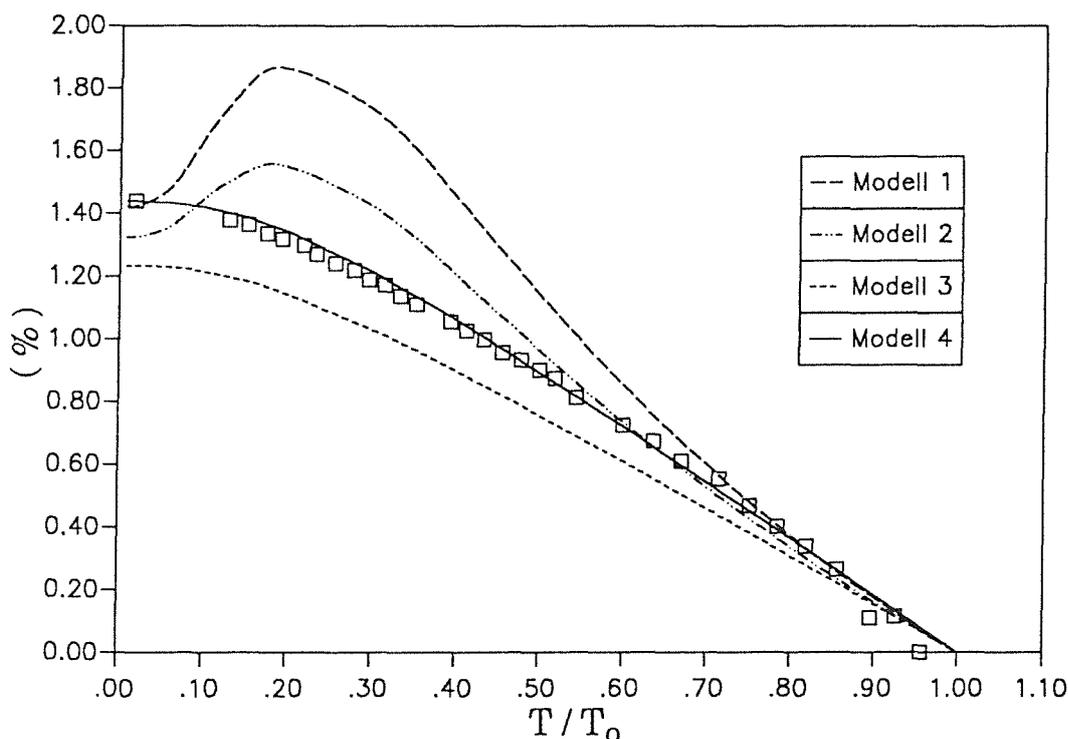


Abbildung III.5.3:

Orthorhombische Verzerrung $x_0(T)$. \square : Daten nach [Vaknin 1987].

nicht nur den nahezu linearen Anstieg von x_0 für fallende Temperaturen bis $T/T_0 \sim 0.2$ wiedergibt, sondern auch die Sättigung bei tiefen Temperaturen sehr gut reproduziert, liefert das Modell 1 sehr große Abweichungen und stimmt nicht einmal qualitativ mit dem experimentellen Temperaturverhalten von x_0 überein. Ähnlich falsche Resultate erbringt auch das Modell 2. Wir schließen daraus, daß die diesen beiden Modellen zugrundeliegenden anharmonischen Parameter als physikalisch nicht sinnvoll betrachtet werden können. Modell 3 liefert für $x_0(T)$ ein qualitativ ähnliches Verhalten wie Modell 4.

Entsprechende Tendenzen ergeben sich auch bei der Betrachtung des Sprungs ΔC_p der spezifischen Wärme bei T_0 . Für den Quotienten $\Delta C_p/T_0$ liefern die Modelle 1 bis 4 mit Hilfe von (III.2.20) die Werte 2.16, 4.14, 14.5, 11.3 mJ/mol K², während experimentell etwa 15 mJ/mol K² gefunden wurde [Sun 1991].

Diese Ergebnisse disqualifizieren die Modelle 1 und 2. Wegen der i.a. schlechteren quantitativen Übereinstimmung bei Modell 3 werden wir uns im folgenden ausschließlich auf das Modell 4 beschränken.

Abb. III.5.4 zeigt die orthorhombischen Gitterkonstanten als Funktion von T. Die Daten für die planaren Gitterkonstanten stammen wiederum von [Vaknin 1987]. Die Übereinstimmung mit dem Modell ist im gesamten dargestellten Temperaturbereich sehr gut. Für die c-Gitterkonstante wurden dagegen keine Messungen der T-Abhängigkeit durchgeführt. Der mittlere lineare thermische

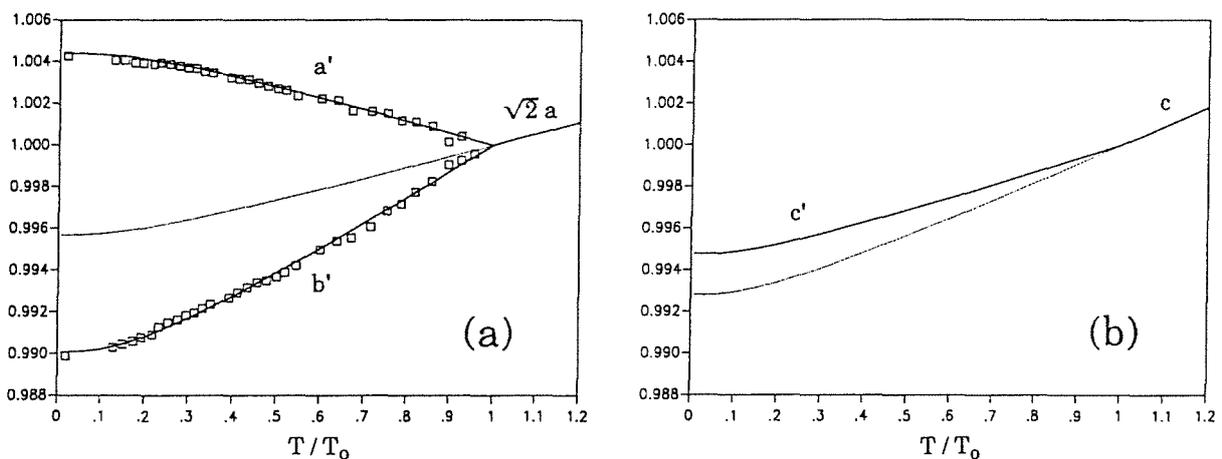


Abbildung III.5.4:

Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten (a) in der Ebene; (b) in c-Richtung.

— : Modell 4

.... : Modell 4 ohne Berücksichtigung des Phasenübergangs.

□ : Daten nach [Vaknin 1987].

Alle Werte sind auf $a(T_0)$ bzw. $c(T_0)$ normiert.

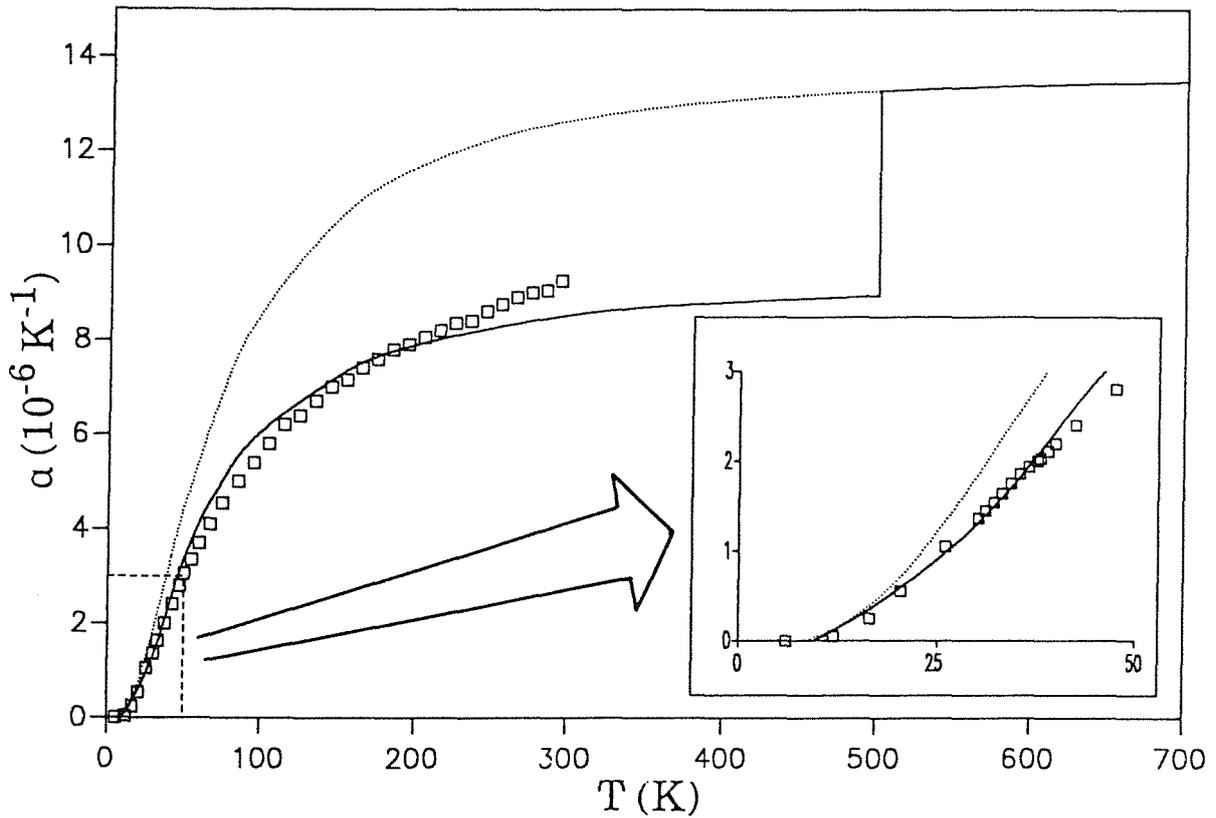


Abbildung III.5.5:

Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient α

— : Modell 4

.... : Modell 4 ohne Berücksichtigung des Phasenübergangs

□ : Daten nach [Lang 1987, Lang 1990]

Nebenbild: Vergrößerung des Bereichs 0 K - 50 K.

Ausdehnungskoeffizient $\alpha := \frac{1}{3}(\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)$ der tetragonalen und orthorhombischen Phase ist in Abb. III.5.5 zu sehen, zusammen mit den im Bereich von 0 K-300 K an polykristallinen Proben gewonnenen Daten von Lang et al.. Der berechnete Sprung von α beim Phasenübergang beträgt:

$$\Delta\alpha \approx 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Eine genaue Bestimmung dieser Größe wurde bisher nicht durchgeführt. Jedoch lassen Messungen von $\alpha(T)$ an Sr-dotierten Proben auf einen Sprung von etwa $(4-6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ schließen [White 1988, Remschnig 1989], in guter Übereinstimmung mit dem oben genannten Wert.

Das Nebenbild in Abb. III.5.5 zeigt in einem vergrößerten Maßstab das Verhalten von $\alpha(T)$ unterhalb 50 K. Man erkennt, daß auch die Änderung von $\alpha(T)$ mit der

Temperatur zumindest in diesem Tieftemperaturbereich sehr gut reproduziert wird.

Die beim Fit erhaltenen elastischen Konstanten der tetragonalen Phase sind in Tab. III.5.2 den entsprechenden Größen der orthorhombischen Struktur gegenübergestellt (gewonnen aus den in Tab. III.4.2 angegebenen Daten nach Drehung des Koordinatensystems, vgl. Anhang B). Messungen der elastischen Konstanten oberhalb von T_0 wurden für La_2CuO_4 bisher nicht durchgeführt. Deshalb sind in Tab. III.5.2 zum Vergleich die bei Raumtemperatur gewonnenen Werte für einen tetragonalen Sr-dotierten Einkristall hinzugefügt. Mit Ausnahme von C_{13} werden vom Modell die Änderungen der C_{ij} beim Übergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Symmetrie qualitativ richtig wiedergegeben, wobei die größten relativen Abweichungen für C_{12} und C_{66} vorausgesagt werden.

Tabelle III.5.2

Tetragonale elastische Konstanten

Vergleich zwischen berechneten (Modell 4) und gemessenen Werten eines tetragonalen $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ -Einkristalls [Migliori 1990b]. Zur Bestimmung der pseudotetragonalen Werte für La_2CuO_4 [Migliori 1990a] siehe Text.

	C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{44}	C_{66}
La_2CuO_4	2.28	2.00	0.34	0.73	0.655	0.42
Modell 4	2.36	2.10	0.42	0.82	0.655	0.56
$\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$	2.48	2.05	0.48	0.65	0.674	0.583

Eine theoretische Berechnung der elastischen Konstanten von La_2CuO_4 wurde auch von Allan und Mackrodt durchgeführt [Allan 1988]. Ihre gitterdynamischen Rechnungen, die auf einem nichtempirischen Schalenmodell beruhten, ergaben z.T. drastische Unterschiede in den elastischen Eigenschaften der tetragonalen und orthorhombischen Phase. Insbesondere sollte C_{11} des orthorhombischen Gitters gegenüber dem tetragonalen Gitter halbiert sein. Bei Messungen der Schallgeschwindigkeiten mittels inelastischer Neutronenstreuung konnten jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede zwischen den beiden Phasen festgestellt werden. Dies schließt drastische Änderungen der elastischen Konstanten aus, im Einklang mit den von uns berechneten Differenzen.

III.5.3 Dynamische Eigenschaften

Wir wollen uns nun dem Softmode-Verhalten zuwenden. Dazu benötigen wir die Selbstenergie der Softmoden als Funktion von T und ω . In Abb. III.5.6 ist der berechnete Beitrag $\Pi^{(1)}(\omega;T)$ für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt. Der Verlauf für $\omega < 0$ kann aus den Symmetrieeigenschaften der Selbstenergie abgeleitet werden ($\text{Re } \Pi(-\omega) = \text{Re } \Pi(\omega)$, $\text{Im } \Pi(-\omega) = -\text{Im } \Pi(\omega)$). Für kleine ω ist der Imaginärteil nahezu linear mit der Frequenz. Der (reelle) Wert der Selbstenergie bei $\omega = 0$ wurde bereits bei der Bestimmung des Landau-Parameters $r(T)$ benutzt (vgl. Abb. III.5.2). Da der Rechnung die tetragonale Struktur zugrunde liegt, stimmen die Selbstenergien beider Softmoden überein. In der orthorhombischen Phase treten jedoch aufgrund des nichtverschwindenden Ordnungsparameters weitere Selbstenergie-Beiträge $\sim Q^2$ auf, die in Abb. III.5.7 zusammengefaßt sind. Zusätzlich enthält auch der Beitrag $\Pi^{(4)}$ wegen des Einflusses der Strukturänderung auf die homogenen Kristalldeformationen einen Anteil $\sim Q^2$ (vgl. Tab. III.2.2). Diese Zusatzbeiträge führen einerseits zu einer Stabilisierung der Softmode-Frequenzen und andererseits zu einer Aufhebung der Entartung in der orthorhombischen Phase.

Die Berechnung der quasiharmonischen Frequenz erfolgte mit Hilfe der impliziten Beziehung (III.3.20). In Abb. III.5.8 sind die so erhaltenen Frequenzquadrate als Funktion der Temperatur dargestellt (durchgezogene Linie). Diese Darstellung wurde aufgrund des Verhaltens $\omega_q^2 \sim (T - T_0)$ nahe dem

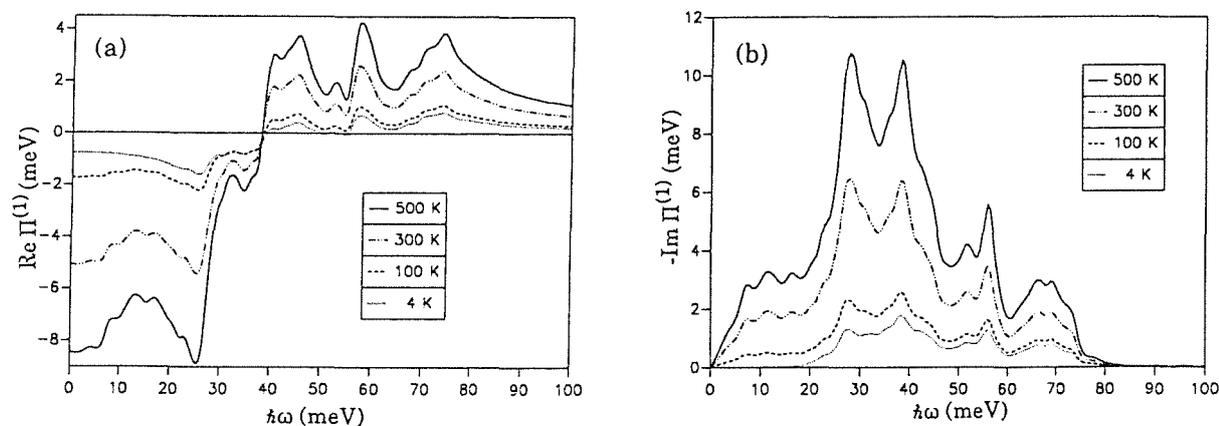


Abbildung III.5.6:

Realteil (a) und Imaginärteil (b) des Beitrags $\Pi^{(1)}(a,\omega)$ zur Softmode-Selbstenergie als Funktion von ω für verschiedene Temperaturen.

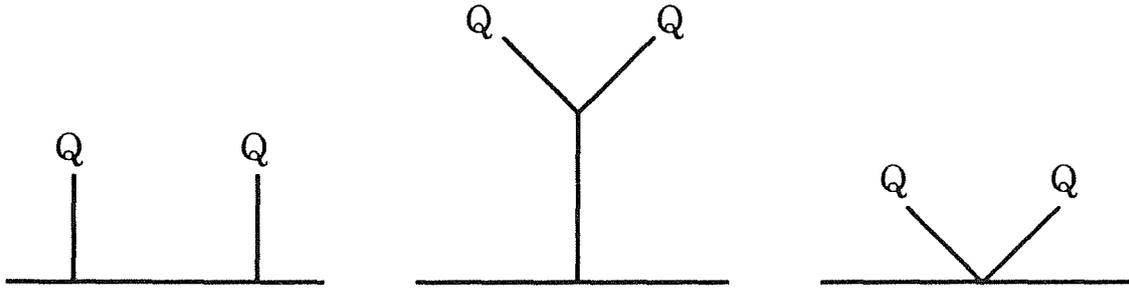


Abbildung III.5.7:

Zusätzliche Selbstenergiediagramme in der orthorhombischen Phase.

Phasenübergang gewählt. Die nackte Frequenz der Softmode ergab sich aus (III.3.29) zu

$$\hbar \Omega(a) = i \cdot 8.5 \text{ meV}$$

Zum Vergleich sind in Abb. III.5.8 zusätzlich experimentelle Werte eingetragen. Da anhand der Daten keine Mean-Field-Übergangstemperatur abgeschätzt werden konnte, wurde die jeweils angegebene experimentelle Übergangstemperatur zur Reskalierung der T-Achse benutzt.

In der tetragonalen Phase ($T > T_0$) wurde nur von Birgeneau et al. an einem Kristall minderer Qualität (mit $T_s \approx 432 \text{ K}$, vermutlich wegen Sauerstoff-Unterstöchiometrie) eine Messung der Softmode-Frequenz direkt am X-Punkt der Brillouinzone durchgeführt. Die Daten von Thurston et al. wurden dagegen vom X-Punkt gewonnen, da eine direkte Beobachtung der Softmode in diesem Temperaturbereich nicht möglich war. Die gemessenen Frequenzen sind wegen der steilen Dispersion des mit der Softmode verbundenen Phonon-Zweiges sicher größer als die der Softmode selbst. Dagegen dürften die T-Ableitungen der Frequenzen sehr ähnlich sein, weshalb dieser experimentelle Wert bei der Bestimmung der anharmonischen Kraftkonstanten benutzt wurde ($d\omega^2/dT \sim dr/dT$).

Deutliche quantitative Unterschiede zwischen Modell und Experiment ergeben sich für die hochenergetische Softmode in der orthorhombischen Phase. Dieses Phonon ist Raman-aktiv und entspricht somit in seinem Schwingungscharakter der "ausgefrorenen" Softmode. Der Mangel des Modells läßt sich auf einen zu kleinen Renormierungsfaktor $(u_0 + v_0)/(u + v)$ zurückführen. Dieser Faktor bestimmt nach (III.2.23) das Verhältnis der T-Ableitungen der Frequenzquadrate unter- und oberhalb T_0 . Aus Tab. III.5.1 ergibt sich für das Modell 4 ein Wert von ≈ 1.5 . Die experimentellen Daten deuten dagegen eher auf einen Faktor zwischen

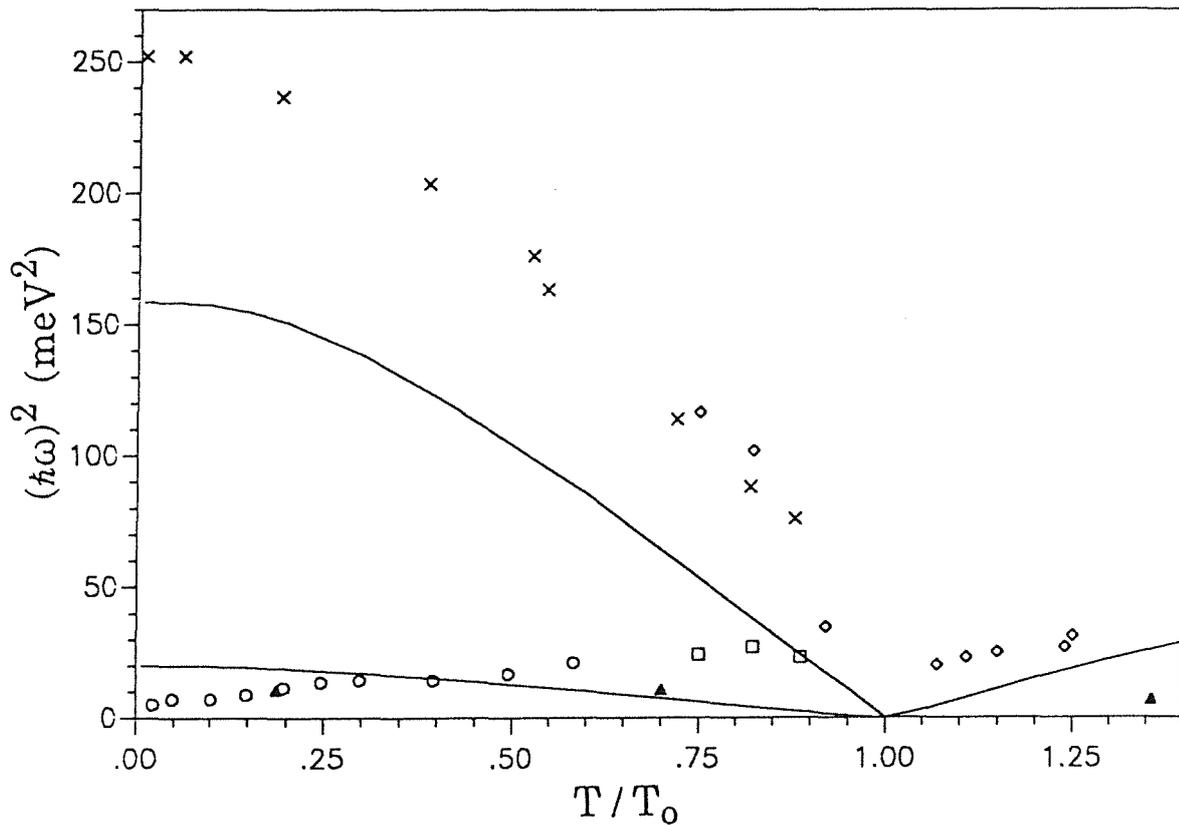


Abbildung III.5.8:

Temperaturabhängigkeit der Softmode-Frequenzen (quadriert). Vergleich des Modells 4 (—) mit Raman-Daten nach [Sugai 1989] (X) sowie Neutronen-Daten nach [Birgeneau 1987] (▲) und nach [Thurston 1989] (o, ◇, □) entsprechend den Impulsüberträgen (3,0,2), (0,3.075,2) und (3.075,0,2) (in reduzierten Einheiten bzgl. Abma-Notation).

2 und 3 hin. Der qualitative Verlauf von $\omega_1^2(T)$ (konstant für $T/T_0 \leq 0.1$, danach nahezu linearer Abfall über einen großen Temperaturbereich) wird dagegen vom Modell sehr gut wiedergegeben.

Die niederenergetische Softmode der orthorhombischen Phase ist ein Zonenrandphonon, das für $T \leq 0.6 T_0$ mittels inelastischer Neutronenstreuung direkt am X-Punkt beobachtet werden konnte [Thurston 1989]. Das Modell sagt für dieses Phonon den richtigen Frequenzbereich voraus, ohne jedoch die Absenkung der Frequenz für $T \rightarrow 0$ zu beschreiben. Diese Frequenzreduzierung wurde von einigen Autoren als Indiz für eine weitere Gitterinstabilität gedeutet, die sich jedoch nicht mehr bei endlichen Temperaturen ausbildet [Thurston 1989, Axe 1989]. Im Rahmen der Landau-Theorie wird die Frequenz der niederenergetischen Softmode im wesentlichen durch den Parameter ν bestimmt (vgl. (III.2.22) und (III.2.23)). Das "Weichwerden" dieses Phonons kann deshalb durch

eine Abnahme von $|v|$ mit fallender Temperatur beschrieben werden. Wie wir schon in Abschnitt III.2.3 diskutiert haben, würde ein Vorzeichenwechsel von v einem Phasenübergang 1. Ordnung zwischen der orthorhombischen und einer niedersymmetrischen tetragonalen Phase entsprechen, welcher wahrscheinlich in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ bzw. in La_2NiO_4 und La_2CoO_4 realisiert ist. In diesem Sinn kann die beobachtete Frequenzreduzierung in La_2CuO_4 als eine Tendenz zur Instabilität der orthorhombischen Phase gedeutet werden. Das gleiche Temperaturverhalten wurde auch an einer Sr-dotierten Verbindung nachgewiesen [Pintschovius 1990a]. Im Falle der Ba-Dotierung steht jedoch der eindeutige Nachweis des Zusammenhangs zwischen der Frequenzabnahme der Softmode und des beobachteten Tieftemperaturphasenübergangs noch aus.

Da aufgrund unserer Modellannahmen der Parameter v temperaturunabhängig ist, kann das Modell die beobachtete Frequenzabsenkung nicht nachvollziehen. Deshalb haben wir einen weiteren Fit zur Bestimmung der anharmonischen Parameter durchgeführt, bei dem zusätzlich das Verhältnis $v/(u+v)$ als Observable verwendet wurde. Das Ergebnis ist in Tab. III.4.1 und III.4.3 als Modell 4a bezeichnet. Der Vergleich mit Modell 4 zeigt, daß das Verhältnis $v/(u+v)$ um über die Hälfte reduziert wurde, während sich die Werte der übrigen Observablen um maximal 3% änderten (Tab. III.4.1). Dies wird durch eine geringe Anpassung der anharmonischen Kraftkonstanten erreicht (vgl. Tab. III.4.3), die sich (mit Ausnahme von H_1) um maximal 15% ändern. Daraus können zwei Schlußfolgerungen abgeleitet werden:

- (i) Durch die für die Modelle 1-4 verwendeten Observablen ist der Parameter v nicht gut bestimmt.
- (ii) Kleine Änderungen der anharmonischen Kraftkonstanten können einen großen Einfluß auf v haben.

Die letzte Aussage kann als Indiz dafür genommen werden, daß schon geringe, von uns vernachlässigte, Temperaturabhängigkeiten der Modellparameter zu einer Destabilisierung des orthorhombischen Gitters führen können. Ob diese Deutung richtig ist, läßt sich jedoch im Rahmen unseres anharmonischen Modells nicht klären.

Aus dem Imaginärteil der Selbstenergie läßt sich mit (III.3.17) die intrinsische Linienbreite Γ der Softmoden berechnen. Das Modell liefert ein nahezu lineares Anwachsen von Γ mit der Temperatur. Wegen $\Pi(\omega_T, T) \sim \omega_T$ für $\omega_T \rightarrow 0$ bleibt die Linienbreite auch am Phasenübergang endlich: $\Gamma(T_0) \approx 2.5$ meV. Dennoch sagt das Modell nahe T_0 eine Überdämpfung der Softmode voraus, wenn $\hbar\omega_T < \sqrt{2} \Gamma(T \approx T_0) \approx 3.5$ meV.

Die verfügbaren experimentellen Daten erlauben jedoch keinen quantitativen Vergleich mit den Modellrechnungen, da eine Beobachtung der Softmode aufgrund einer großen quasielastischen Streuung am X-Punkt sehr erschwert wird.

III.6 Intensitätsasymmetrien

III.6.1 Experimentelle Befunde

Die anharmonische Gitterwechselwirkung führt zu Korrekturen im Streugesetz $S(\mathbf{q}, \omega)$ der inelastischen Neutronenstreuung, die sich in Änderungen der Linienform und Intensität des 1-Phonon-Streuwirkungsquerschnitts widerspiegeln. Durch ein Studium dieser Änderungen können deshalb Rückschlüsse auf die anharmonischen Kräfte gewonnen werden. Ausführliche Untersuchungen der Streuintensität longitudinal akustischer (LA) Phononen an Kristallen der Verbindung $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit $x=0$ und $x=0.08$ ergaben deutliche Abweichungen gegenüber einem harmonischen Verhalten [Rietschel 1989]. Bestimmt wurde dabei das gewichtete Intensitätsverhältnis

$$A_{\tau}(\mathbf{q}) := \frac{I(\mathbf{K}_{+})}{I(\mathbf{K}_{-})} \cdot \frac{K_{-}^2}{K_{+}^2}, \quad \mathbf{K}_{\pm} = \boldsymbol{\tau} \pm \mathbf{q} \quad (\text{III.6.1})$$

wobei $I(\mathbf{K})$ die Streuintensität des LA-Phonons bei einem Impulsübertrag \mathbf{K} bezeichnet und der Gewichtungsfaktor die triviale K^2 -Abhängigkeit von $I(\mathbf{K})$ korrigiert. Die Intensitäten $I(\mathbf{K}_{\pm})$ können durch einen "Constant-E Scan" während eines einzigen Meßvorgangs, d.h. unter identischen Meßbedingungen, bestimmt werden. Dies erlaubt den direkten Vergleich beider Intensitäten, ohne daß eine experimentell schwierige Absolutbestimmung durchgeführt werden muß.

Gemessen wurde das gewichtete Intensitätsverhältnis bei rein longitudinalen Streugeometrien ($\boldsymbol{\tau} \parallel \mathbf{q}$) sowohl in [100]-Richtung ($\boldsymbol{\tau} = (2\pi/a)(2 \ 0 \ 0)$ und $\boldsymbol{\tau} = (2\pi/a)(4 \ 0 \ 0)$) als auch in [110]-Richtung ($\boldsymbol{\tau} = (2\pi/a)(2 \ 2 \ 0)$ und $\boldsymbol{\tau} = (2\pi/a)(4 \ 4 \ 0)$). Für diese speziellen reziproken Gittervektoren $\boldsymbol{\tau}$ sagt die harmonische Näherung (ohne Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors) voraus, daß für tetragonales $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ die Gleichung $A_{\tau}(\mathbf{q})=1$ unabhängig von \mathbf{q} gültig sei. Tatsächlich wurden jedoch deutliche Verletzungen dieser Beziehung gefunden. Diese Asymmetrie zeigte zusätzlich eine ausgeprägte \mathbf{q} - und T -Abhängigkeit. Als Beispiel ist in Abb. III.6.1 das experimentelle $A_{\tau}(\mathbf{q})$ als Funktion der Temperatur für ein spezielles LA-Phonon der [100]-Richtung eines Sr-dotierten Kristalls ($x=0.08$) dargestellt. Daraus können schon zwei Schlußfolgerungen abgeleitet werden:

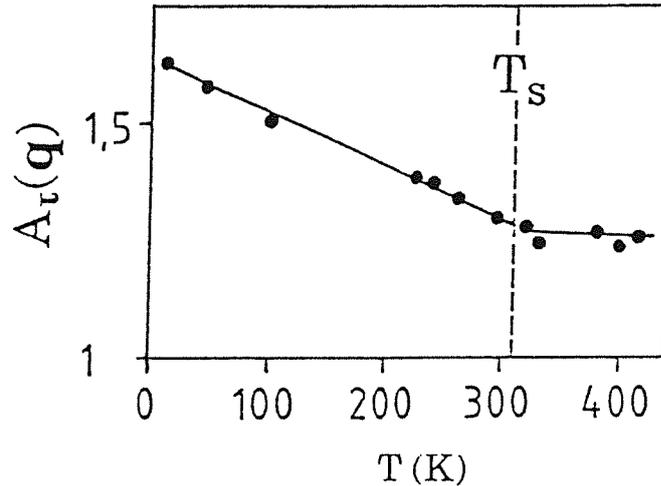


Abbildung III.6.1:

Gewichtetes Intensitätsverhältnis des LA-Phonons mit $\mathbf{q} = 2\pi/a (0.1, 0, 0)$ und $\mathbf{r} = 2\pi/a (4, 0, 0)$ als Funktion der Temperatur für einen $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ -Kristall mit $T_s \approx 310 \text{ K}$ (nach [Pintschovius 1991]).

- (i) $A_t(\mathbf{q}) > 1$ schließt eine triviale Erklärung mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors aus. Dieser führt tatsächlich zu einer Reduktion von $A_t(\mathbf{q})$ (s. nächsten Abschnitt).
- (ii) Das unterschiedliche Temperaturverhalten von $A_t(\mathbf{q})$ in der orthorhombischen und tetragonalen Phase deutet auf mindestens zwei verschiedene Ursachen der Asymmetrie hin.

Da bei einer Abweichung von der tetragonalen Kristallsymmetrie schon in harmonischer Näherung eine Verletzung der Beziehung $A_t(\mathbf{q}) = 1$ erlaubt ist, könnte der lineare Anstieg von $A_t(\mathbf{q})$ bei abnehmender Temperatur auf eine strukturelle Ursache zurückführbar sein. Wichtig in diesem Zusammenhang ist es auch, daß in der orthorhombischen Phase eine Hybridisierung zwischen dem LA-Zweig und einem optischen Zweig beobachtet wird, die in der tetragonalen Phase verschwindet (Abb. III.6.2). Die Daten legen die Vermutung nahe, daß dieser optische Zweig am Γ -Punkt mit der hochenergetischen Softmode verbunden ist ($\hbar\omega_{\text{soft}} \approx 12 \text{ meV}$ bei $T = 300 \text{ K}$, vgl. Abb. III.5.8) und näherungsweise dispersionslos ist. Wir wollen im folgenden der Frage nachgehen, welchen Einfluß eine solche Kopplung auf $A_t(\mathbf{q})$ haben kann und ob sie auch quantitativ die beobachtete Asymmetrie der orthorhombischen Phase erklären kann. Zudem wollen wir im Rahmen unseres anharmonischen Modells untersuchen, ob die Asymmetrie in der tetragonalen Phase auf den Einfluß der anharmonischen Wechselwirkung zurückgeführt werden kann.

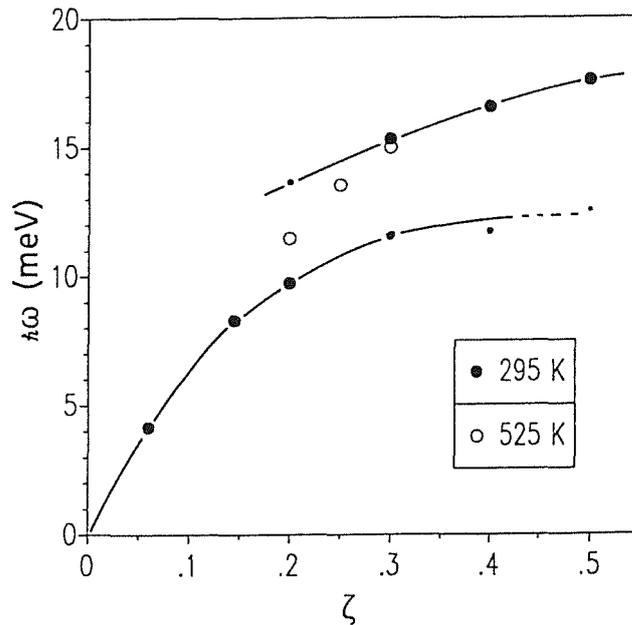


Abbildung III.6.2:
 LA-Dispersion in $[\zeta 00]$ -Richtung für einen La_2CuO_4 -Kristall ($T_s \approx 495 \text{ K}$) unter- und oberhalb des Phasenübergangs (nach [Pintschovius 1989a]).

III.6.2 Theoretische Beschreibung

Der kohärente Anteil des differentiellen Wirkungsquerschnitts der Streuung thermischer Neutronen an einem Kristall ist in Bornscher Näherung gegeben durch

$$\frac{\partial^2 \sigma_{coh}}{\partial E \partial \Omega}(\mathbf{K}, \omega) = \frac{|\mathbf{K}_{aus}|}{|\mathbf{K}_{ein}|} S(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{III.6.2})$$

$\hbar \mathbf{K}_{ein}$ bzw. $\hbar \mathbf{K}_{aus}$ bezeichnet den ein- bzw. auslaufenden Impuls des Neutrons, $\hbar \mathbf{K}$ den Impuls- und $\hbar \omega$ den Energieübertrag. Die Van-Hove-Funktion $S(\mathbf{K}, \omega)$ ist verknüpft mit der analytischen Fortsetzung einer Imaginärzeit-Greenfunktion

$$S(\mathbf{K}, \omega) = - \frac{1+n(\omega)}{n} \text{Im} \left[\sum_{LL'} f_L(\mathbf{K}) f_{L'}(-\mathbf{K}) S_{LL'}(\mathbf{K}, i\nu_n \rightarrow \omega + i\delta) \right] \quad (\text{III.6.3})$$

mit

$$f_L(\mathbf{K}) = a_{\kappa} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}^{(0)}(L) + \Delta(L)} \quad (\text{III.6.4})$$

$$S_{LL}(\mathbf{K}, i\nu_n) = - \int_0^{\beta} dt e^{i\nu_n t} \langle T_{\nu} e^{-i\mathbf{K} \mathbf{u}(L,t)} e^{i\mathbf{K} \mathbf{u}(L,0)} \rangle$$

Die kohärente Streulänge des Ions κ wurde mit a_{κ} bezeichnet. Im Sinne der störungstheoretischen Behandlung des Phasenübergangs wollen wir auch in der folgenden Diskussion die orthorhombische Verzerrung als kleine Störung der tetragonalen Kristallsymmetrie betrachten. Dies haben wir in (III.6.4) dadurch berücksichtigt, daß wir explizit eine statische Verschiebung $\Delta(L)$ von der tetragonalen Ruhelage $\mathbf{R}^{(0)}(L)$ erlauben. Sie hat in unserem Fall die Form

$$\Delta(L) = e^{i q_0 \mathbf{R}^{(L)}} \Delta(\kappa) \quad (\text{III.6.5})$$

mit der Modulationswellenzahl $q_0 = (\pi/a) (1 \ 1 \ 0)$.

Eine Kumulantenentwicklung von $S(\mathbf{K}, \omega)$ ermöglicht nun eine systematische Berechnung der verschiedenen Beiträge zum 1-Phonon-Streuwirkungsquerschnitt. Wir werden zuerst den harmonischen Anteil im Hinblick auf einen möglichen Einfluß der orthorhombischen Struktur diskutieren, bevor wir uns mit den anharmonischen Korrekturen niedrigster Ordnung befassen.

(a) Harmonischer 1-Phonon-Wirkungsquerschnitt

Diesen Beitrag erhält man durch Berücksichtigung der in $\mathbf{u}(L)$ quadratischen Terme der Kumulantenentwicklung:

$$S^{(1)}(\mathbf{K}, \omega) = - \frac{1+n(\omega)}{\pi} \frac{\hbar N}{2} \text{Im} \left[\sum_{12} f^{(h)}(\mathbf{K}, 1) f^{(h)}(\mathbf{K}, 2)^* D(1, 2, \omega) \right] \quad (\text{III.6.6})$$

mit dem harmonischen Strukturfaktor

$$f^{(h)}(\mathbf{K}, 1) = \sum_L \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\kappa}(1)}{\sqrt{\omega(1)}} \cdot f_L(\mathbf{K}) e^{i q_1 \mathbf{R}^{(0)}(L)} \cdot d_{\kappa}(\mathbf{K}) \quad (\text{III.6.7})$$

$d_{\kappa}(\mathbf{K}) := \langle e^{-i\mathbf{K}\mathbf{u}(\mathbf{K})} \rangle = e^{-W_{\kappa}(\mathbf{K})}$ ist der Debye-Waller-Faktor, dessen Exponent in der niedrigsten Ordnung gegeben ist durch

$$W_{\kappa}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar}{4N} \sum_1 \frac{|\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\kappa}(1)|^2}{\omega(1)} (2n(1)+1) \quad (\text{III.6.8})$$

Die in (III.6.6) auftretende Größe $D(1,2,\omega)$ bezeichnet den schon in Kapitel III.3 erwähnten Phononpropagator.

Die ℓ -Summation in (III.6.7) kann sofort ausgeführt werden und führt zu der Bedingung $\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}_1 = \iota$, wobei ι ein reziproker Gittervektor des orthorhombischen Gitters darstellt. Dabei muß man zwei Fälle unterscheiden:

(i) ι ist schon ein reziproker Gittervektor der tetragonalen Struktur

$$f_{\ell}^{(h)}(\mathbf{K},1) = \sum_{\kappa} a_{\kappa} d_{\kappa}(\mathbf{K}) \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\kappa}(1)}{\sqrt{\omega(1)}} e^{-i\iota \mathbf{R}^{(0)}(\kappa)} \cos(\mathbf{K} \Delta(\kappa)) \quad (\text{III.6.9})$$

(ii) ι gehört ausschließlich zur orthorhombischen Struktur

$$f_0^{(h)}(\mathbf{K},1) = \sum_{\kappa} a_{\kappa} d_{\kappa}(\mathbf{K}) \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\kappa}(1)}{\sqrt{\omega(1)}} e^{-i\iota \mathbf{R}^{(0)}(\kappa)} (-i) \sin(\mathbf{K} \Delta(\kappa)) \quad (\text{III.6.10})$$

Für $\Delta(\kappa) \equiv 0$ überlebt nur der tetragonale Strukturfaktor $f_{\ell}^{(h)}$. In diesem Fall tragen wegen der Eindeutigkeit der Zerlegung von \mathbf{K} in einen reziproken Gittervektor ι und einen Wellenvektor \mathbf{q}_1 innerhalb der 1. Brillouinzone nur die bzgl. des Impulses diagonalen Terme ($\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2$) zu $S^{(1)}$ bei. Die bei der experimentellen Bestimmung der Asymmetrien betrachteten reziproken Gittervektoren ι besitzen nun die Eigenschaft, daß für sie die Phasenfaktoren $e^{-i\iota \mathbf{R}^{(0)}(\kappa)}$ für alle Ionen κ reell sind. Mit Hilfe der Symmetrieeigenschaften des Phononpropagators ($D(1,2,\omega) = D(-2,-1,\omega)$) und der Eigenvektoren ($\mathbf{e}_{\kappa}(1) = \mathbf{e}_{\kappa}(-1)^*$) läßt sich damit leicht die Gleichung $\mathbf{A}_{\ell}(\mathbf{q}_1) = 1$ herleiten, wenn man den Debye-Waller-Faktor vernachlässigt ($d_{\kappa}(\mathbf{K}) \equiv 1$). Tatsächlich führt dieser Faktor zu einer Reduktion der Streuintensität ($d_{\kappa}(\mathbf{K}) < 1$), die wegen $W_{\kappa}(\mathbf{K}) \sim K^2$ mit wachsendem Impulsübertrag stärker wird und deshalb zu einer Reduzierung von $\mathbf{A}_{\ell}(\mathbf{q})$ führt. Diesen Trend werden wir durch die nachfolgend beschriebenen numerischen Rechnungen bestätigt finden.

In der orthorhombischen Phase ($\Delta(\mathbf{K}) \neq 0$) führt der nichtverschwindende Strukturfaktor $f_0^{(h)}$ zu zwei Konsequenzen:

- (i) zusätzliche "orthorhombische" Zweige tragen zur inelastischen Streuung der Neutronen bei (Beiträge zu $S^{(1)}$ proportional zu $[f_0^{(h)}]^2$)
- (ii) es treten Intensitätsverschiebungen aufgrund nichtdiagonaler Beiträge auf ($\mathbf{q}_1 \neq \mathbf{q}_2$, Anteile proportional zu $f_{\ell}^{(h)} \cdot f_0^{(h)}$)

Um den Einfluß einer Kopplung des LA-Zweiges an einen optischen, "orthorhombischen" Zweig auf die Streuintensität der LA-Phononen quantitativ

zu untersuchen, werden wir uns auf ein vereinfachtes Modell einer Zwei-Moden-Kopplung beschränken. Den optischen Zweig identifizieren wir versuchsweise mit dem von der Softmode am Γ -Punkt startenden Phononzweig. $S^{(1)}$ setzt sich dann aus drei Anteilen zusammen:

$$S^{(1)}(\mathbf{K}, \omega) = - \frac{1+n(\omega)}{\pi} \frac{\hbar N}{2} \operatorname{Im} \left[\left(|f_1(\mathbf{K})|^2 D_1(\omega) + |f_2(\mathbf{K})|^2 D_2(\omega) + 2 \operatorname{Re}(f_1(\mathbf{K}) f_2(\mathbf{K})^* \Pi_{ND}) D_1(\omega) D_2(\omega) \right) \frac{1}{1 - D_1(\omega) |\Pi_{ND}|^2 D_2(\omega)} \right] \quad (\text{III.6.11})$$

mit den Abkürzungen

$$f_1(\mathbf{K}) = f_t^{(h)}(\mathbf{K}, 1)$$

$$f_2(\mathbf{K}) = f_0^{(h)}(\mathbf{K}, 2)$$

Diese Beziehung erhält man durch Auswertung der Dyson-Gleichung (III.3.14). Dabei entspricht der Index 1 dem LA-Phonon und der Index 2 dem optischen Phonon. $D_{1/2}(\omega)$ bezeichnen die zugehörigen Propagatoren, die bereits diagonale Selbstenergiebeiträge beinhalten. Das nichtdiagonale Matrixelement der Selbstenergie, Π_{ND} , ist in niedrigster Ordnung durch einen kubischen Vertex bestimmt (Abbildung III.6.3):

$$\Pi_{ND} = 6 V(a-1/2) \sqrt{2N\omega(a)} Q(a) \quad (\text{III.6.12})$$

und ist proportional zum Ordnungsparameter.

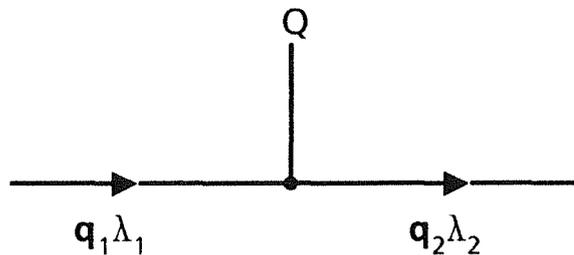


Abbildung III.6.3:

Feynman-Graph des nichtdiagonalen Matrixelements Π_{ND} der Selbstenergie in niedrigster Ordnung.

Für die numerische Auswertung von (III.6.11) verwenden wir für die Phonon-Propagatoren eine Lorentz-Darstellung:

$$D_i(\omega) = \frac{2\omega_i}{\omega^2 - \omega_i^2 - i\omega\Gamma_i}, \quad i=1,2 \quad (\text{III.6.13})$$

$\omega_{1/2}$ sind die Phononfrequenzen in Abwesenheit einer Kopplung. Der in (III.6.11) auftretende Nenner bewirkt bei $\Pi_{ND} \neq 0$ eine Verschiebung der Resonanzfrequenzen in $S^{(1)}$. Die am Kreuzungspunkt beider Zweige ($\omega_1 = \omega_2$) auftretende Lücke hat die Größe

$$\Delta\omega = (\omega_1^2 + \frac{2}{\hbar} \omega_1 |\Pi_{ND}|)^{1/2} - (\omega_1^2 - \frac{2}{\hbar} \omega_1 |\Pi_{ND}|)^{1/2} \quad (\text{III.6.14})$$

Diese Beziehung erlaubt es, aus der beobachteten Aufspaltung des LA-Zweiges in der orthorhombischen Phase den Betrag der Kopplungsenergie zu bestimmen. Die Abbildung III.6.4 zeigt die berechneten Asymmetrien $A_t(\mathbf{q})$ als Funktion von \mathbf{q}

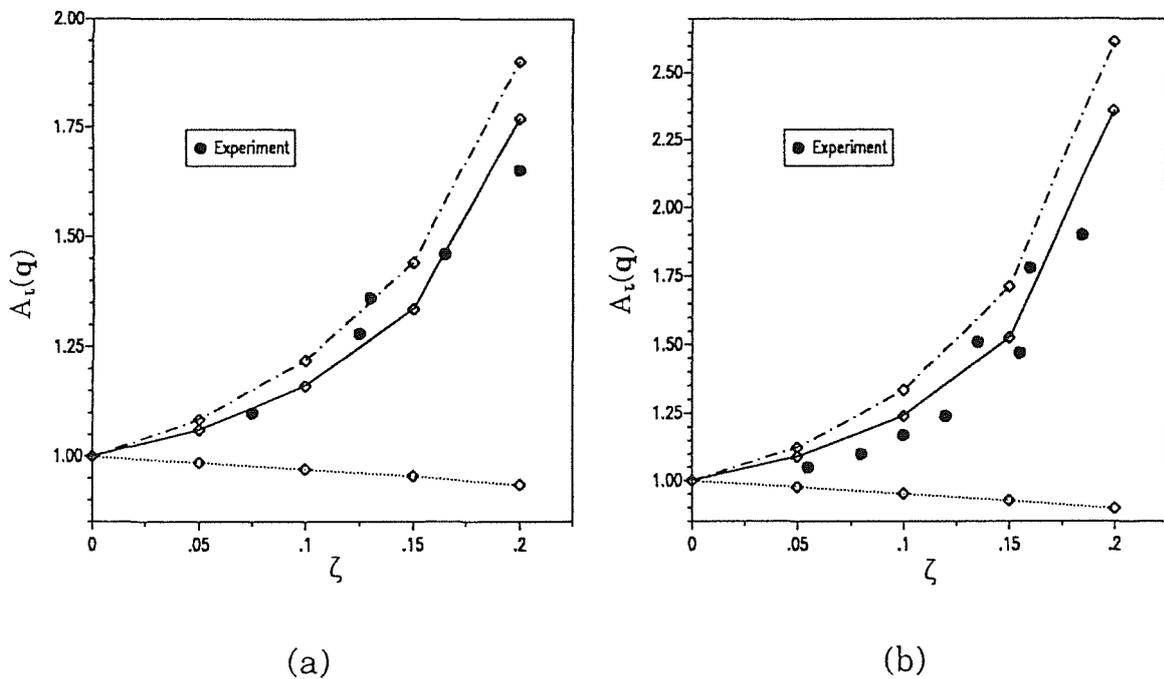


Abbildung III.6.4:

Berechnete gewichtete Intensitätsverhältnisse als Funktion von $\mathbf{q} = 2\pi/a (\zeta 0 0)$ an den reziproken Gitterpunkten

(a) $\mathbf{v} = 2\pi/a (2 0 0)$

(b) $\mathbf{v} = 2\pi/a (4 0 0)$

für 3 verschiedene Kopplungsenergien Π_{ND} : 2 meV (-·-·), 1.5 meV (—), 0 meV (····). Die Linien dienen nur der Veranschaulichung der theoretischen Werte (◇). Experimentelle Punkte nach [Rietschel 1989].

für die reziproken Gittervektoren $\boldsymbol{\nu}=(2\pi/a) (2 \ 0 \ 0)$ und $\boldsymbol{\nu}=(2\pi/a) (4 \ 0 \ 0)$ im Vergleich mit den bei Raumtemperatur gemessenen Werten. Der Berechnung der Strukturfaktoren (inklusive der Debye-Waller-Faktoren) lag unser gitterdynamisches Modell zugrunde, während die Verschiebungsvektoren $\Delta(\boldsymbol{\kappa})$ aus den Strukturdaten nach [Yamada 1988] abgeleitet wurden. Bei der Rechnung wurden auch die Linienbreiten Γ_i berücksichtigt, die wir mit Hilfe des anharmonischen Modells bestimmt haben. Die Frequenzen ω_1 sind der gemessenen Dispersion des LA-Zweiges entnommen (in der tetragonalen Phase) während wir den optischen Zweig dispersionslos wählten. Die benutzten Werte sind in Tab. III.6.1 zusammengefaßt. Dagegen wurde Π_{ND} direkt aus der experimentell beobachteten Aufspaltung $\Delta\omega$ des LA-Zweiges bestimmt, da der Versuch, Π_{ND} nach (III.6.12) mittels unserer anharmonischen Kraftkonstanten zu berechnen, zu kleine Werte ($|\Pi_{ND}| \approx 0.4 \text{ meV}$) ergab. $\Delta\omega$ liegt zwischen etwa 3 meV und 4 meV (für $T=300 \text{ K}$), woraus die Kopplungsenergie von $|\Pi_{ND}| \approx 1.5\text{-}2 \text{ meV}$ folgt. Diese beiden Grenzwerte liegen den theoretischen Kurven in Abb. III.6.4 zugrunde. Dabei wurde die Phase von Π_{ND} , die aus (III.6.14) nicht bestimmt werden kann, jedoch entscheidenden Einfluß auf das Vorzeichen der Asymmetrie hat, vom anharmonischen Modell nach (III.6.12) übernommen.

Zusätzlich sind in den beiden Abbildungen die gewichteten Intensitätsverhältnisse bei verschwindender Kopplung ($\Pi_{ND}=0$) eingezeichnet. Wie erwartet, führt dies zu einer geringen Erniedrigung von $A_{\boldsymbol{\nu}}(\mathbf{q})$, zu der sowohl der Debye-Waller-Faktor als auch die nichtschwindende Verschiebung $\Delta(\boldsymbol{\kappa})$ beiträgt. Die großen, positiven Asymmetrien werden somit erst durch die Kopplung hervorgerufen, die aufgrund des Interferenzterms (3. Summand) in (III.6.1) zu

Tabelle III.6.1

Energien und Linienbreiten der Phononen mit $\mathbf{q}=(2\pi/a) (\zeta \ 0 \ 0)$. Alle Energien in meV.

ζ	$\hbar\omega_1$	$\hbar\omega_2$	Γ_1	Γ_2
0.05	3.2	12	0.02	2.84
0.1	6.2	12	0.12	2.92
0.15	8.9	12	0.25	3.00
0.2	11.4	12	0.33	2.34

einer Verschiebung der Intensität zwischen dem akustischen und optischen Zweig führt, die für $\iota + \mathbf{q}$ und $\iota - \mathbf{q}$ in unterschiedliche Richtungen verläuft.

Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt überzeugend, daß die Zwei-Moden-Kopplung als wesentliche Ursache für die großen Intensitätsasymmetrien in der orthorhombischen Phase in Frage kommt. Der beobachtete Effekt für $T < T_0$ ist somit hauptsächlich struktureller Natur und liefert keinen Hinweis auf die Existenz einer starken anharmonischen Wechselwirkung in La_2CuO_4 .

b) Anharmonische Korrekturen zum 1-Phonon-Streuquerschnitt

Der Einfluß der Phonon-Phonon-Wechselwirkung auf das Streugesetz $S(\mathbf{K}, \omega)$ wurde bereits von Cowley und Buyers [Cowley 1969a] und Cowley et al. [Cowley 1969b] im Zusammenhang mit einem anharmonischen Modell der Alkali-Halogenide diskutiert. Berücksichtigt man in der störungstheoretischen Entwicklung von $S(\mathbf{K}, \omega)$ nur die Beiträge niedrigster Ordnung (kubische Anharmonizität), so erhält man

$$S^{(2)}(\mathbf{K}, \omega) = - \frac{1+n(\omega)}{\pi} \frac{\hbar N}{2} \text{Im} \left[\sum_1 f(\mathbf{K}, 1, \omega) f(-\mathbf{K}, -1, \omega) D(1, \omega) \right] \quad (\text{III.6.15})$$

mit

$$f(\mathbf{K}, 1) = f^{(h)}(\mathbf{K}, 1) + f_R(\mathbf{K}, 1, \omega) + i f_I(\mathbf{K}, 1, \omega) \quad (\text{III.6.16})$$

$$f_{RI}(\mathbf{K}, 1, \omega) = \sum_{\kappa} a_{\kappa} d_{\kappa}(\mathbf{K}) 3 \left(\frac{\hbar}{2N} \right)^{1/2} \sum_{23} \frac{\mathbf{K} \mathbf{e}_{\kappa}^*(2) \mathbf{K} \mathbf{e}_{\kappa}^*(3)}{(\omega(2) \omega(3))^{1/2}} V(1 \ 2 \ 3) \\ \times e^{-i(\mathbf{K} + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \mathbf{R}(\kappa)} K_{RI}(\omega(2), \omega(3), \omega)$$

Die Kristallimpulserhaltung fordert $\mathbf{K} = \mathbf{q}_1 + \iota$. K_{RI} sind die schon in den Formeln für $\Pi^{(1)}$ auftretenden frequenzabhängige Faktoren (vgl. (III.3.18)):

$$K_R(\omega(2), \omega(3), \omega) = (1 + n(2) + n(3)) \left(P \frac{1}{\omega(2) + \omega(3) + \omega} + P \frac{1}{\omega(2) + \omega(3) - \omega} \right) \quad (\text{III.6.17})$$

$$+ (n(3) - n(2)) \left(P \frac{1}{\omega(2) - \omega(3) + \omega} + P \frac{1}{\omega(2) - \omega(3) - \omega} \right)$$

$$K_I(\omega(2), \omega(3), \omega) = (1 + n(2) + n(3)) \left(\delta(\omega(2) + \omega(3) - \omega) - \delta(\omega(2) + \omega(3) + \omega) \right)$$

$$+ (n(3) - n(2)) \left(\delta(\omega(2) - \omega(3) - \omega) - \delta(\omega(2) - \omega(3) + \omega) \right)$$

Die Gültigkeit der obigen Form des Streugesetzes ist auf die tetragonale Phase beschränkt ($\Delta(\mathbf{k})=0$) und berücksichtigt nur die Diagonalelemente des Phononpropagators. Die anharmonischen Strukturfaktoren besitzen die Symmetrieeigenschaft

$$f_{Rll}(-\mathbf{K}, -1, \omega) = f_{Rll}(\mathbf{K}, 1, \omega)^* \quad (\text{III.6.18})$$

Damit läßt sich (III.6.15) unformen in

$$S^{(2)}(\mathbf{K}, \omega) = -\frac{1+n(\omega)}{\Pi} \frac{\hbar N}{2} \sum_1 \left\{ \left(\left| f^{(h)}(\mathbf{K}, 1) + f_R(\mathbf{K}, 1, \omega) \right|^2 - \left| f_I(\mathbf{K}, 1, \omega) \right|^2 \right) \text{Im } D(1, \omega) \right. \\ \left. + 2 \text{Re} \left[\left(f^{(h)}(\mathbf{K}, 1) + f_R(\mathbf{K}, 1, \omega) \right) f_I(\mathbf{K}, 1, \omega)^* \right] \text{Re } D(1, \omega) \right\} \quad (\text{III.6.19})$$

In einem schwach anharmonischen Kristall läßt sich die Greenfunktion $D(1, \omega)$ näherungsweise durch eine Lorentz-Funktion mit Resonanzfrequenz ω_1 und Linienbreite Γ_1 darstellen (vgl. III.6.13). Im $D(1, \omega)$ besitzt dann ein ausgeprägtes Maximum bei $\omega \approx \omega_1$, wogegen $\text{Re } D(1, \omega)$ bei ω_1 das Vorzeichen wechselt. Deshalb wird die Streuintensität eines Phonons nur vom 1. Summanden in (III.6.19) bestimmt, während der 2. Summand im wesentlichen Einfluß auf die Linienform hat.

Tabelle III.6.2 zeigt die Resultate einiger auf der Basis der Gl. (III.6.19) durchgeführten Berechnungen der Asymmetrie für ausgewählte Impulsüberträge jeweils unterhalb ($T=300$ K) und oberhalb ($T=580$ K) des Phasenübergangs. Dazu wurden die anharmonischen Kraftkonstanten des Modells 4 benutzt. Wir berücksichtigten dabei die ω -Abhängigkeit sowohl der anharmonischen Strukturfaktoren $f_{R/I}$ als auch der Selbstenergie $\Pi(1, \omega)$, die in die Bestimmung des Phononpropagators $D(1, \omega)$ eingeht. In allen Fällen lag die tetragonale Symmetrie zugrunde. Zusätzlich sind in Tab. III.6.2 jeweils die zugehörigen Asymmetrien $A_t^{(0)}(\mathbf{q})$ angegeben, die bei fehlender anharmonischer Wechselwirkung zu erwarten wären.

Die wesentlichen aus Tab. III.6.2 zu entnehmenden Ergebnisse sind:

- in allen Fällen führen die anharmonischen Beiträge zu einer Erhöhung von $A_t(\mathbf{q})$ und kehren den durch den Debye-Waller-Faktor hervorgerufenen Trend ($A_t^{(0)}(\mathbf{q}) < 1$) um
- die Erhöhung ist insbesondere in der [110]-Richtung beachtlich und wächst mit zunehmender Temperatur

- für die [100]-Richtung wird praktisch eine verschwindende Asymmetrie vorausgesagt

Experimentelle Untersuchungen in der tetragonalen Phase von La_2CuO_4 wurden bisher nur für $\mathbf{K}=(2\pi/a)(2\pm 0.1, 2\pm 0.1, 0)$ bei $T=580$ K durchgeführt. Das Ergebnis $A_{\mathbf{t}}(\mathbf{q})=1.34$ liegt deutlich über dem berechneten Wert. Eine entsprechende Messung bei 300 K ergab den Wert 1.50 [Pintschovius 1990b]. Dies deutet darauf hin, daß es auch in der [110]-Richtung einen zusätzlichen Beitrag in der orthorhombischen Phase gibt, da Asymmetrien aufgrund anharmonischer Wechselwirkung mit wachsender Temperatur zunehmen müßten. Es kann deshalb gefolgert werden, daß zwar der beobachtete Trend vom Modell richtig wiedergegeben wird, daß aber keine quantitative Übereinstimmung erzielt werden kann. Anharmonische Korrekturen im Streugesetz können im Falle des La_2CuO_4 durchaus merkliche Asymmetrien hervorrufen (bei hohen Temperaturen). Dennoch bleibt die Frage offen, ob es nicht noch eine andere Ursache für die beobachtete Asymmetrie in der tetragonalen Phase gibt.

Tabelle III.6.2:

Die berechneten gewichteten Intensitätsverhältnisse der LA-Phononen mit ($A_{\mathbf{t}}(\mathbf{q})$) und ohne ($A_{\mathbf{t}}^{(0)}(\mathbf{q})$) anharmonischer Wechselwirkung für ausgewählte Impulsüberträge bei Temperaturen unterhalb und oberhalb T_o .

K	ξ	T=300 K		T=580 K	
		$A_{\mathbf{t}}^{(0)}(\mathbf{q})$	$A_{\mathbf{t}}(\mathbf{q})$	$A_{\mathbf{t}}^{(0)}(\mathbf{q})$	$A_{\mathbf{t}}(\mathbf{q})$
$\frac{2\pi}{a} (4 \pm \xi 0 0)$	0.1	0.979	1.001	0.939	1.008
	0.2	0.955	0.996	0.872	1.005
$\frac{2\pi}{a} (2 \pm \xi 2 \pm \xi 0)$	0.1	0.957	1.088	0.926	1.157
	0.15	0.932	1.102	0.884	1.183

III.7 Diskussion

Der detaillierte Vergleich zwischen Theorie und Experiment hat gezeigt, daß eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften von La_2CuO_4 , die von der anharmonischen Wechselwirkung des Gitters beinflußt werden, auf der Basis einer schwachen, d.h. störungstheoretisch behandelbaren Anharmonizität verstanden werden können. Insbesondere erwies sich dieser Ansatz als geeignet für die Beschreibung sowohl der statischen als auch dynamischen Eigenschaften des Gitters, die in Zusammenhang mit dem tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang stehen. Zudem ergab die Analyse der Intensitätsasymmetrien longitudinal-akustischer Phononen, daß in der orthorhombischen Phase diese Anomalie sehr wahrscheinlich auf einen strukturellen Effekt (Mode-Mode-Kopplung) zurückführbar ist und damit kein Indiz für eine besonders ausgeprägte Anharmonizität darstellt. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es zumindest in der orthorhombischen Phase keine Anzeichen für die Existenz einer extrem starken anharmonischen Wechselwirkung gibt, die einen spürbaren Einfluß auf die von uns in Betracht gezogenen Gittereigenschaften von La_2CuO_4 hätte.

Dagegen konnten die Intensitätsasymmetrien in der tetragonalen Phase nicht befriedigend durch anharmonische Korrekturen zum Streugesetz erklärt werden. In diesem Zusammenhang sind zwei weitere bisher unverstandene Phänomene von Interesse, die bei Studien mittels inelastischer Neutronenstreuung aufgetreten sind:

- Ein bei etwa 8 THz (32 meV) auftretendes Intensitätsmaximum bei einem Impulsübertrag von $\mathbf{K} = (2\pi/a)(3.5, 3.5, 0)$ wurde anhand seiner abnehmenden Intensität mit steigender Temperatur als zur orthorhombischen Phase gehörendes Phonon identifiziert. Es bleibt jedoch auch für Temperaturen deutlich oberhalb T_s noch meßbar [Pintschovius 1991].
- In longitudinalen Streukonfigurationen ($\mathbf{K} \parallel (1\ 1\ 0)$) konnte im niederenergetischen Bereich neben dem LA-Phonon stets auch ein transversal-akustisches Phonon beobachtet werden [Böni 1988]. Dies stellt sowohl in der tetragonalen als auch in der orthorhombischen Phase eine eklatante Verletzung der Auswahlregeln dar. Zudem ergaben Intensitätsmessungen ebenfalls Asymmetrien, die denen der LA-Phononen in Größe und Temperaturverhalten vergleichbar sind [Pintschovius 1990b].

Diese Phänomene können prinzipiell nicht im Rahmen des anharmonischen Modells verstanden werden, da symmetriebedingte Auswahlregeln auch durch eine anharmonische Gitterwechselwirkung nicht aufgehoben werden. Vielmehr könnten diese Erscheinungen darauf hinweisen, daß die beobachtete Kristallsymmetrie lokal verringert ist. In der tetragonalen Phase könnte dies z.B. dadurch realisiert sein, daß die Verkippungen der CuO_6 -Oktaeder zwar weiterhin vorhanden sind, jedoch nur über kurze Abstände korreliert sind. Ein solches Bild würde den strukturellen Phasenübergang als Ordnungs-Unordnungs-Übergang charakterisieren. Bisher gibt es jedoch keine zusätzlichen Erkenntnisse, die eine solche Annahme rechtfertigen könnten. Außerdem stellt sie auch keine Erklärung für die Verletzung der Auswahlregeln durch das TA-Phonon dar. Ein tiefergehendes Verständnis der tetragonalen Phase kann deshalb nur durch weitere Untersuchungen erzielt werden.

Bevor wir mit der Diskussion über mögliche Folgerungen für die Supraleitung beginnen können, muß die Frage geklärt werden, inwieweit die für den Isolator La_2CuO_4 erzielten Resultate auch auf die metallischen Derivate $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{M}=\text{Sr},\text{Ba}$ übertragen werden können. Bisherige experimentelle Untersuchungen über die Auswirkungen der Dotierung auf die anharmonischen Eigenschaften führten zu folgenden Ergebnissen:

- Die thermische Ausdehnung ändert sich durch Dotieren nur geringfügig [Lang 1990].
- Die zusätzlichen freien Ladungsträger beeinflussen die Gitterdynamik in sehr beschränktem Maße, was durch die nur geringfügigen Unterschiede zwischen den verallgemeinerten Phononzustandsdichten von La_2CuO_4 und $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ verdeutlicht wird [Renker 1987], und führen im wesentlichen zu einer Aufhebung der Lyddan-Sachs-Teller-Aufspaltung infrarot-aktiver Moden [Pintschovius 1991].
- Die Abhängigkeit der Softmodedefrequenzen von der reduzierten Temperatur T/T_s ist für einen metallischen $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ -Kristall annähernd mit der undotierten Verbindung identisch [Pintschovius 1990a].

Der wesentliche Einfluß der Dotierung auf den strukturellen Phasenübergang besteht in einer Stabilisierung der tetragonalen Phase und der damit verbundenen drastischen Abnahme der Übergangstemperatur T_s bei zunehmender Sr- oder Ba-Konzentration (vgl. Phasendiagramme Abb. III.2.1 und Abb. III.2.2). Diese Erkenntnisse legen nahe, daß das anharmonische Modell mit

kleinen Änderungen der anharmonischen Kraftkonstanten und einer betragsmäßigen Abnahme der harmonischen (imaginären) Softmode-Frequenz auch zur Beschreibung der anharmonischen Eigenschaften der dotierten Verbindungen geeignet ist.

Eine der wesentlichen Schlußfolgerungen, die wir aus den Modellrechnungen in Paragraph II gezogen haben, war die Bedeutungslosigkeit einer störungstheoretisch beschreibbaren Anharmonizität auf die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ . Zudem hatten wir argumentiert, daß eine Gitteranharmonizität, welche nicht mehr als kleine Störung des harmonischen Gitters betrachtet werden kann, nur dann einen spürbaren Einfluß auf λ bzw. T_c ausüben könne, wenn ein merklicher Bereich des Phasenraums von dieser Anharmonizität betroffen wäre. Der Erfolg des störungstheoretischen Ansatzes bei der Beschreibung der anharmonischen Eigenschaften von La_2CuO_4 macht die Existenz einer extremen anharmonischen Wechselwirkung mit großem Phasenraumgewicht in dieser Verbindung sehr unwahrscheinlich. Die Möglichkeit einer merklichen Erhöhung von T_c durch ungewöhnlich große, nichtharmonische Auslenkungen der Ionen kann deshalb für die HTSL-Familie $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ausgeschlossen werden.

Zusätzliche Argumente für diese Aussage lassen sich aus dem schon in Kapitel III.2 diskutierten Phasendiagramm für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ gewinnen (Abb. III.2.1). Selbst bei bzgl. T_c optimaler Dotierung ($x \approx 0.15$, $T_c^{\text{max}} \approx 40$ K) findet der Übergang zur supraleitenden Phase erst bei Temperaturen weit unterhalb des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs statt ($T_s \approx 180$ K). Für $T \ll T_s$ sind jedoch Schwingungen der Ionen mit großen Amplituden, möglicherweise hervorgerufen durch die Instabilität der tetragonalen Phase, nicht mehr zu erwarten. Bestärkt wird dies durch eine Arbeit von Vujić et al., in der anhand eines vereinfachten mikroskopischen Modells der Einfluß lokaler struktureller Instabilitäten auf T_c untersucht wurde. Es zeigte sich, daß es bei genügend hoher Konzentration dieser Instabilitäten zwar zu einer deutlichen Erhöhung von T_c kommen kann (erhöhte Polarisierbarkeit des Gitters), daß aber dieser Effekt drastisch reduziert wird, wenn das Gitter aufgrund der Instabilitäten seine globale Struktur ändert [Vujić 1981].

Da sich T_c stetig mit der Sr-Konzentration ändert und im Bereich $x \approx 0.2-0.25$ sogar in der tetragonalen Phase auftritt, kann auch ein direkter Zusammenhang der Supraleitung mit dem tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang ausgeschlossen werden.

Dennoch deuten neuere Untersuchungen an HTSL auf interessante Korrelationen zwischen Gitterstruktur und Supraleitung hin. So ist das Auftreten der schon in Kapitel III.2 diskutierten Tieftemperaturphase der Verbindung $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (für $x \geq 0.05$) mit einer deutlichen Abnahme von T_c verknüpft (vgl. Abb. III.2.2). Aus Dilatationsmessungen an den nichtleitenden Referenzsubstanzen La_2CuO_4 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ konnten Hinweise auf strukturelle Anomalien gefunden werden. Die Temperaturen, bei denen diese Gitteranomalien auftreten, entsprechen jeweils gerade dem maximal erreichbaren T_c der zugehörigen supraleitenden Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ [Lang 1990]. Detaillierte Informationen über die jeweilige Tieftemperaturphase konnten aus den Messungen der thermischen Ausdehnung jedoch nicht gewonnen werden. Ob wirklich ein enger Zusammenhang zwischen der supraleitenden Phase und diesen beobachteten Phasenübergängen besteht und auf welche Weise diese Korrelation verursacht wird, muß durch weitere experimentelle Untersuchungen geklärt werden.

Zusammengefaßt ergibt sich aus der Analyse unseres anharmonischen Modells und den experimentellen Untersuchungen übereinstimmend das Bild, daß der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang und die damit verknüpfte Anharmonizität keinen spürbaren Einfluß auf die Supraleitung der Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{M}=\text{Sr},\text{Ba}$ hat und somit keine wichtige Rolle für den Mechanismus der Supraleitung spielt. Unterstützt wird diese Aussage auch durch das Fehlen eines mit einem Softmode-Phänomen verbundenen Phasenübergangs im HTSL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, der mit $T_c \approx 92$ K eine deutlich höhere Sprungtemperatur besitzt [Reichardt 1990].

IV. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde eine theoretische Untersuchung der Gitteranharmonizität des keramischen Hochtemperatursupraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und deren mögliche Bedeutung für den Supraleitungsmechanismus durchgeführt.

Unter Verwendung realistischer Modellannahmen wurde am Beispiel des Bleis, welches ausgeprägte anharmonische Gittereigenschaften besitzt, der auf dem 2-Phonon-Austauschgraphen der Elektronselbstenergie basierende Anteil zur Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten berechnet. Dieser auf der quadratischen Elektron-Phonon-Kopplung beruhende Beitrag, der einer der führenden Korrekturen zum gewöhnlichen 1-Phonon-Austauschbeitrag darstellt, erwies sich als vernachlässigbar klein. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, daß ein bedeutender Einfluß der Anharmonizität auf die Supraleitung, z.B. im Sinne einer drastischen Erhöhung der Sprungtemperatur, nicht zu erwarten ist, solange die Voraussetzungen für eine störungstheoretische Behandlung der anharmonischen Wechselwirkung noch erfüllt sind. Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß die hohen T_c -Werte der Hochtemperatursupraleiter durch Erweiterung der Eliashberg-Theorie unter Einbeziehung anharmonischer Korrekturen erklärt werden können.

Der Hauptteil dieser Arbeit setzte sich mit der anharmonischen Gitterwechselwirkung im Hochtemperatursupraleiter $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ auseinander. In diesem Zusammenhang spielte der in diesem System auftretende tetragonal-orthorhombische Phasenübergang eine zentrale Rolle, wobei insbesondere die Frage geklärt werden sollte, ob die mit der Strukturänderung verknüpften Gittereigenschaften im Rahmen einer anharmonischen Störungstheorie beschrieben werden können oder ob sie Hinweise auf die Existenz einer extremen Anharmonizität liefern.

Dazu wurde erstmalig für die undotierte Ausgangsverbindung La_2CuO_4 ein quantitatives Modell auf der Grundlage der Theorie des schwach anharmonischen Kristalls entwickelt. Es beinhaltet eine phänomenologische Beschreibung der anharmonischen Gitterwechselwirkung auf atomarem Niveau durch Parametrisierung der nichtharmonischen Anteile kurzreichweitiger interatomarer Paarpotentiale.

Die systematische Entwicklung der Landau-Theorie des strukturellen Phasenübergangs ermöglichte die Verknüpfung einer großen Zahl physikalischer Gittereigenschaften in der tetragonalen und orthorhombischen Phase. Die

Landau-Parameter konnten durch eine Störungsentwicklung der freien Energie mit den anharmonischen Kraftkonstanten verknüpft werden. Der atomistische Ansatz des Modells erlaubte darüber hinaus die gleichzeitige Beschreibung einiger dynamischer Größen, wobei das Softmode-Verhalten im Vordergrund stand.

Durch Anpassung an die experimentellen Werte einiger ausgewählter Observablen gelang die Bestimmung eines temperaturunabhängigen Parametersatzes, der nicht nur eine ausgezeichnete Beschreibung der Gleichgewichtseigenschaften (z.B. thermische Ausdehnung und orthorhombische Verzerrung in einem weiten Temperaturbereich, Druckabhängigkeit von T_0) lieferte, sondern auch mit der starken Temperaturabhängigkeit der Softmoden verträglich war. Gleichzeitig konnten zum ersten Mal alle Landau-Parameter des T-O-Phasenübergangs als Funktion der Temperatur gewonnen werden.

Der Einfluß der Strukturänderung in der orthorhombischen Phase auf die inelastische Streuung thermischer Neutronen wurde anhand eines 2-Moden-Modells untersucht. Es konnte quantitativ gezeigt werden, daß die Intensitätsasymmetrien longitudinal akustischer Phononen in Übereinstimmung mit der beobachteten Aufspaltung des LA-Zweiges durch eine Modenkopplung erklärbar sind und deshalb keinen Hinweis auf die Existenz einer ungewöhnlichen Anharmonizität darstellen. Eine befriedigende Erklärung für die Asymmetrie in der tetragonalen Phase konnte dagegen im Rahmen des anharmonischen Modells nicht gefunden werden.

Die mit Sr-Dotierung auftretenden Änderungen der Gleichgewichtseigenschaften und des Softmode-Verhaltens sind nur geringfügig. Dies erlaubte eine qualitative Übertragung der Resultate auf die supraleitenden Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (solange $T_c \ll T_s$, d.h. $x \leq 0.15$). Mit Hilfe der Ergebnisse des ersten Teils der Arbeit konnte gefolgert werden, daß der strukturelle Phasenübergang und die damit verknüpfte Gitteranharmonizität mit großer Wahrscheinlichkeit für den Supraleitungsmechanismus keine Rolle spielt. Dies setzt enge Grenzen für einen anharmonischen Paarungsmechanismus in den Hochtemperatursupraleitern.

ANHANG A

Invarianten der Raumgruppe D_{4h}^{17}

Um sich die unter der tetragonalen Raumgruppe D_{4h}^{17} invarianten Kombinationen des Ordnungsparameters und des Deformationstensors zu verschaffen, genügt es, die Invarianten der Punktgruppe D_{4h} des gestreckten Oktaeders und der raumzentrierten Translation $T = (a/2, a/2, c/a)$ zu betrachten. Benutzt man die Voigt-Notation

$$\begin{aligned} xx \rightarrow 1, \quad yy \rightarrow 2, \quad zz \rightarrow 3, \\ xz \rightarrow 4, \quad yz \rightarrow 5, \quad xy \rightarrow 6 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

so ergibt sich das folgende Transformationsverhalten

	Symmetrieeoperationen					irreduzible Darstellung bzgl. D_{4h}
	C_4	C_2'	C_2''	I	T	
Q_1 Q_2	$-Q_2$ Q_1	$-Q_2$ $-Q_1$	$-Q_1$ Q_2	Q_1 Q_2	$-Q_1$ Q_2	E_g
η_1 η_2	η_2 η_1	η_1 η_2	η_2 η_1	η_1 η_2	η_1 η_2	$A_{1g} + B_{1g}$
η_3	η_3	η_3	η_3	η_3	η_3	A_{1g}
η_4 η_5	$-\eta_5$ η_4	η_4 $-\eta_5$	$-\eta_5$ $-\eta_4$	η_4 η_5	η_4 η_5	E_g
η_6	$-\eta_6$	$-\eta_6$	η_6	η_6	η_6	B_{2g}

C_4, C_2', C_2'' bezeichnen die in Abb. A.1 dargestellten Drehungen und I die Inversion. Mit Hilfe dieser Tabelle kann nun leicht die Invarianz der in (III.2.1) angegebenen Kombinationen nachgeprüft werden.

Es sei erwähnt, daß die Forderung nach Invarianz unter T einen Term der Form

$$(\eta_1 - \eta_2) Q_1 Q_2$$

ausschließt, der bzgl. D_{4h} invariant ist. Ein solcher Term wurde fälschlicherweise von Fossheim et al. bei der phänomenologischen Beschreibung des Phasenübergangs in $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ in Betracht gezogen [Fossheim 1990].

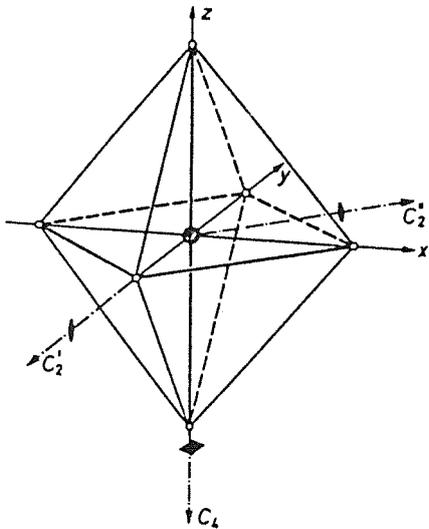


Abbildung A.1:

Einige Symmetrieeoperationen der Punktgruppe D_{4h} . \bullet und \blacksquare bezeichnen zwei- bzw. vierzählige Drehachsen.

ANHANG B

Umrechnung der elastischen Konstanten vom tetragonalen zum orthorhombischen Koordinatensystem

Das orthorhombische Koordinatensystem geht durch eine Drehung um $\pi/4$ um die z-Achse aus dem tetragonalen Koordinatensystem hervor (vgl. Abb. III.2.3. Die elastischen Konstanten transformieren entsprechend:

$$C'_{\alpha\beta\gamma\delta} = R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} R_{\gamma\gamma'} R_{\delta\delta'} C_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'} \quad (\text{B.1})$$

mit der Drehmatrix

$$R = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Daraus folgt

$$\begin{pmatrix} C_{11}' \\ C_{22}' \\ C_{12}' \\ C_{66}' \\ C_{16}' \\ C_{26}' \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 & 4 & 4 & 4 \\ 1 & 1 & 2 & 4 & -4 & -4 \\ 1 & 1 & 2 & -4 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & -2 & 2 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 2 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{22} \\ C_{12} \\ C_{66} \\ C_{16} \\ C_{26} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{pmatrix} C_{13}' \\ C_{23}' \\ C_{36}' \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & -2 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{13} \\ C_{23} \\ C_{36} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} C_{44} \\ C_{55} \\ C_{45} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & -2 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{44} \\ C_{55} \\ C_{45} \end{pmatrix}$$

und $C_{33}' = C_{33}$.

REFERENZEN

- [Allen 1969] P.B. Allen, M.L. Cohen, Phys. Rev. **187**, 525 (1969).
- [Allen 1975] P.B. Allen, R.C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, 905 (1975).
- [Allan 1988] N.L. Allan, W.C. Mackrodt, Phil. Mag. A **58**, 555 (1988).
- [Anderson 1987] P.W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
- [Animalu 1965] A.D.E. Animalu, V. Heine, Phil. Mag. **12**, 1249 (1965).
- [Ashcroft 1966] N.W. Ashcroft, Phys. Lett. **23**, 48 (1966).
- [Axe 1989] J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh, Youwen Xu, Phys. Rev. Lett. **62**, 2751 (1989).
- [Barišić 1988a] S. Barišić, I. Batistić, Int. Journal of Mod. Phys. B **1**, 827 (1988).
- [Barišić 1988b] S. Barišić, I. Batistić, J. Phys. (Paris) **49**, 153 (1988)
- [Barron 1974] T.H.K. Barron, M.L. Klein, in "Dynamical Properties of Solids", Vol. 1, p. 391 (North-Holland, Amsterdam, 1974).
- [Batistić 1989] I. Batistić, A.R. Bishop, R.L. Martin, Z. Tešanović, Phys. Ref. B **40**, 6896 (1989).
- [Bednorz 1986] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B - Condensed Matter **64**, 189 (1986).
- [Birgeneau 1987] R.J. Birgeneau, C.Y. Chen, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, C.J. Peters, P.J. Picone, Tineke Thio, T.R. Thurston, H.L. Tuller, J.D. Axe, P. Böni, G. Shirane, Phys. Rev. Lett. **59**, 1329 (1987).
- [Bishop 1989] A.R. Bishop, R.L. Martin, K.A. Müller, Z. Tešanović, Z. Phys. B - Condensed Matter **76**, 17 (1989).
- [Blaschke 1990] H. Blaschke, G. Meissner, Ferroelectrics **104**, 429 (1990).
- [Böni 1988] P. Böni, J.D. Axe, G. Shirane, R.J. Birgeneau, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, C.J. Peters, P.J. Picone, T.R. Thurston, Phys. Rev. B **38**, 185 (1988).
- [Bruce 1973] A.D. Bruce, R.A. Cowley, J. Phys. C. **6**, 2422 (1973).

- [Bruce 1981] A.D. Bruce, R.A. Cowley, "Structural Phase Transitions" (Taylor and Francis LTD, London, 1981).
- [Cava 1987] R.J. Cava, A. Santoro, D.W. Johnson, Jr., W.W. Rhodes, Phys. Rev. B. **35**, 6716 (1987).
- [Cohen 1990a] R.E. Cohen, W.E. Pickett, H. Krakauer, and D.A. Papaconstantopoulos, Phase Transitions (to be published).
- [Cohen 1990b] R.E. Cohen, W.E. Pickett, and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **64**, 2575 (1990).
- [Cowley 1964] R.A. Cowley, Phil. Mag. **11**, 673 (1964).
- [Cowley 1965] E.R. Cowley, R.A. Cowley, Proc. Roy. Soc. A **287**, 259 (1965).
- [Cowley 1969a] R.A. Cowley, W.J.L. Buyers, J. Phys. C **2**, 2262 (1969).
- [Cowley 1969b] R.A. Cowley, E.C. Svensson, W.J.L. Buyers, Phys. Rev. Lett. **23**, 525 (1969).
- [Cowley 1973] E.R. Cowley, Solid State Commun. **14**, 587 (1973).
- [Dederichs 1981] P.H. Dederichs, H. Schober, Landolt-Börnstein Bd. 13a, S. 111 (1981).
- [Dvorak 1987] V. Dvorak, phys. stat. sol. (b) **143**, K15 (1987).
- [Eschrig 1989] H. Eschrig, S.-L. Drechsler, Proc. of NATO-ASI "Physics and Materials Science of HTSC", Bad Windsheim (Kluwer Publ. Comp., Dordrecht, Netherlands, 1989).
- [Evain 1987] M. Evain, M.-H. Whangbo, M.A. Beno, U. Geiser, J.M. Williams, J. Am. Chem. Soc. **109**, 7917 (1987).
- [Fossheim 1990] K. Fossheim, T. Laegreid, Wu Ting, O.-M. Nes, in Progr. in High Temp. Sup. Vol. 24, S. 141 (World Scientific, 1990).
- [François 1987] M. François, K. Yvon, P. Fischer, M. Decroux, Solid State Commun. **63**, 35 (1987).
- [Friedl 1990] B. Friedl, C. Thomsen, M. Cardona, Phys. Rev. Lett. **65**, 915 (1990).
- [Furrer 1970] A. Furrer, W. Hälg, phys. stat. sol. **42**, 821 (1970).

- [Genzel 1989] L. Genzel, A. Wittlin, M. Bauer, M. Cardona, E. Schonherr, A. Simon, Phys. Rev. B **40**, 2170 (1989).
- [Gough 1987] C.E. Gough, M.S. Colclough, E.M. Forgan, R.G. Jordan, M. Keene, C.M. Muirhead, A.I.M. Rae, N. Thomas, J.S. Abell, S. Sutton, Nature **326**, 855 (1987).
- [Grimvall 1981] G. Grimvall, "The Elektron-Phonon Interaction in Metals" (North Holland, Amsterdam, 1981).
- [Hardy 1988] J.R. Hardy, J.W. Flocken, Phys. Rev. Lett. **60**, 2191 (1988).
- [Harrison 1966] W.A. Harrison, "Pseudopotentials in the Theory of Metals" (W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966).
- [Heine 1964] V. Heine, I. Abarenkov, Phil. Mag. **9**, 451 (1964).
- [Höck 1983] K.H. Höck, N. Nickisch, H. Thomas, Helv. Phys. Acta **56**, 237 (1983).
- [Howard 1989] C.J. Howard, R.J. Nelmes, C. Vettier, Solid State Commun. **69**, 261 (1989).
- [Hui 1974] J.C.K. Hui, P.B. Allen, J. Phys. F **4**, L42 (1974).
- [Jarlborg 1988a] T. Jarlborg, Helv. Phys. Acta **61**, 421 (1988).
- [Jarlborg 1988b] T. Jarlborg, Solid State Commun. **67**, 297 (1988).
- [Jørgensen 1988] J.D. Jørgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Shirber, E.L. Venturini, D.S. Ginley, Phys. Rev. B **38**, 11337 (1988).
- [Keene 1989] M.N. Keene, T.J. Jackson, C.E. Gough, Nature **340**, 210 (1989).
- [Kim 1988] H.J. Kim, R. Moret, Physica C **156**, 363 (1988).
- [Krakauer 1988] H. Krakauer, W.E. Pickett, R.E. Cohen, J. Supercon. **1**, 111 (1988).
- [Kresin 1987] V.Z. Kresin, Phys. Rev. B **35**, 8716 (1987).
- [Kumar 1974] N. Kumar, Phys. Rev. B **9**, 4993 (1974).
- [Lander 1989] G.H. Lander, P.J. Brown, J. Spalek, J.M. Honig, Phys. Rev. B **40**, 4463 (1989).

- /Lang 1987/* M. Lang, F. Steglich, R. Scheffzik, T. Lechner, H. Spille, H. Rietschel, W. Goldacker, B. Renker, Europhys. Lett. 4, 1145 (1987).
- /Lang 1989/* M. Lang, A. Höhr, H. Spille, F. Steglich, H. Rietschel, G. Roth, Y. Hidaka, T. Marakami, Z. Phys. B 74, 3 (1989).
- /Lang 1990/* M. Lang, Dissertation (TH Darmstadt, 1990).
- /Laughlin 1988/* R.B. Laughlin, Science 242, 525 (1988).
- /Longo 1973/* J.M. Longo, P.M. Racciah, Journ. of Solid State Chem. 6, 526 (1973).
- /Maradudin 1974/* A.A. Maradudin, in "Dynamical Properties of Solids", Vol. 1, p. 1 (North-Holland, Amsterdam, 1974).
- /Migdal 1958/* A.B. Migdal, Sov. Phys. JETP 7, 996 (1958).
- /Migliori 1990a/* A. Migliori, William M. Visscher, S.E. Brown, Z. Fisk, S.-W. Cheong, B. Alten, E.T. Ahrens, K.A. Kubat-Martin, J.D. Magnard, Y. Huang, D.R. Kirk, K.A. Gillis, H.K. Kim, M.H.W. Chan, Phys. Rev. B 41, 2098 (1990).
- /Migliori 1990b/* A. Migliori, W.M. Visscher, S. Wong, S.E. Brown, I. Tanaka, H. Kojima, P.B. Allen, Phys. Rev. Lett. 64, 2458 (1990).
- /Müller 1990/* K.A. Müller, Z. Phys. B - Condensed Matter 80, 193 (1990).
- /Phillips 1988/* J.C. Phillips, Solid State Commun. 68, 769 (1988).
- /Pintschovius 1989a/* L. Pintschovius, N. Pyka, W. Reichardt, A. Yu. Rumiantsev, A. Ivanov, N. Mitrofanov, Proc. of the Int. Seminar on High Temp. Supercond., Dubna (June 1989), p. 36.
- /Pintschovius 1989b/* L. Pintschovius, Proc. of the Third Int. Conf. on Phonon Phys. and the Sixth Int. Conf. on Phonon Scattering in Cond. Matter, Heidelberg (August 1989), p. 217.
- /Pintschovius 1990a/* L. Pintschovius, in: Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics, Vol. 30, 183 (Vieweg, Braunschweig, 1990).
- /Pintschovius 1990b/* L. Pintschovius, private Mitteilung.
- /Pintschovius 1991/* L. Pintschovius, N. Pyka, W. Reichardt, A. Yu. Rumiantsev, N.L. Mitrofanov, A.S. Ivanov, G. Collin, P. Bourges,

- Physica B, Proc. of the Int. Conf. on Neutron Scattering, Bombay (1991) (in press).
- [Piveteau 1991] B. Piveteau, C. Noguera, Phys. Rev. B **43**, 493 (1991).
- [Plakida 1987] N.M. Plakida, V.L. Aksenov, S.L. Drechsler, Europhys. Lett. **4**, 1309 (1987).
- [Plakida 1988] N.M. Plakida, V.S. Shakhmatov, Physica C **153-155**, 233 (1988).
- [Pouget 1988] J.P. Pouget, C. Noguera, R. Moret, J. Phys. (Paris) **49**, 375 (1988).
- [Reichardt 1990] W. Reichardt, F. Gompf, L. Pintschovius, N. Pyka, B. Renker, P. Bourges, G. Collin, A.S. Ivanov, N.L. Mitrofanov, A. Yu. Rumiantsev, Proc. of the Int. Conf. on the Manifestations of Electron-Phonon Interaction in Cu-O Supercond., Oaxtepec, Mexico, Dez. 1990 (to be published).
- [Remschnig 1989] K. Remschnig, P. Rogl, E. Gratz, H. Müller, P. Fischer, Physica C **158**, 458 (1989).
- [Renker 1987] B. Renker, F. Gompf, E. Gering, N. Nücker, D. Ewert, W. Reichardt, H. Rietschel, Z. Phys. B - Condensed Matter **67**, 15 (1987).
- [Rietschel 1989] H. Rietschel, L. Pintschovius, W. Reichardt, Physica C **162-164**, 1705 (1989).
- [Rietschel 1990] H. Rietschel, Phys. Bl. **46**, 419 (1990).
- [Rodriguez 1990] C.O. Rodriguez, A.I. Liechtenstein, I.I. Mazin, O. Jepsen, O.K. Andersen, M. Methfessel, Phys. Rev. B **42**, 2692 (1990).
- [Ruvalds 1987] J. Ruvalds, Phys. Rev. B **35**, 8869 (1987).
- [Schreiber 1990] J. Schreiber, P. Härtwich, Physica B **165+166**, 1079 (1990)
- [Sugai 1989] S. Sugai, Phys. Rev. B **39**, 4306 (1989).
- [Sun 1991] K. Sun, J.H. Cho, F.C. Chan, W.C. Lee, L.L. Miller, D.C. Johnston, Y. Hidika, T. Murakami, Phys. Rev. B **43**, 239 (1991).

- [Suzuki 1989] T. Suzuki, T. Fujita, *Physica C* **159**, 111 (1989).
- [Tachiki 1989] M. Tachiki, S. Takahashi, *Phys. Rev. B* **39**, 293 (1989).
- [Terakura 1987] K. Terakura, H. Ishida, K.T. Park, A. Yanase, N. Hamada, *Jap. J. of Appl. Phys.* **26**, L512 (1987).
- [Testardi 1972] L.R. Testardi, *Phys. Rev. B* **5**, 4342 (1972).
- [Tewordt 1989] L. Tewordt, Th. Wölkhausen, *Solid State Commun.* **70**, 839 (1989).
- [Thurston 1989] T.R. Thurston, R.J. Birgeneau, D.R. Gabbe, H.P. Jensen, M.A. Kastner, P.J. Picone, N.W. Preyer, J.D. Axe, P. Böni, G. Shirane, M. Sato, K. Fukuda, S. Shamoto, *Phys. Rev. B* **39**, 4327 (1989).
- [Ting 1991] Wu Ting, K. Fossheim, T. Laegreid, Preprint.
- [Torrance 1989] J.B. Torrance, A. Bezinge, A.I. Nazzal, T.C. Huang, S.S.P. Parkin, D.T. Keane, S.J. LaPlaca, P.M. Horn, G.A. Held, *Phys. Rev. B* **40**, 8872 (1989).
- [Vaknin 1987] 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).
- [Varma 1987] C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, *Solid State Commun.*, **62**, 681 (1987).
- [Varma 1989] C.M. Varma, P.B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
- [Virosztek 1990] A. Virosztek, J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1990).
- [Vujičić 1979] G.M. Vujičić, V.L. Aksenov, N.M. Plakida, S. Stamenković, *Phys. Lett.* **73 A**, 439 (1979).
- [Vujičić 1981] G.M. Vujičić, V.L. Aksenov, N.M. Plakida, S. Stamenković, *J. Phys. C* **14**, 2377 (1981).
- [Weber 1987] W. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1371 (1987).
- [Weber 1988a] W. Weber, L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **37**, 599 (1988).
- [Weber 1988b] W. Weber, *Z. Phys. B* **70**, 323 (1988).
- [White 1988] G.K. White, S.J. Collocott, R. Driver, R.B. Roberts, A.M. Stewart, *J. Phys. C* **21**, L631 (1988).

- [Yamada 1988]* K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi, M. Oda, Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami, *Jap. J. of Appl. Phys.* **27**, 1132 (1988).
- [Yamada 1989]* K. Yamada, M. Matsuda, Y. Endoh, B. Keimer, R.J. Birgeneau, S. Onodera, J. Mizusaki, T. Matsuura, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **39**, 2336 (1989).
- [Yee 1989]* G.T. Yee, J.P. Collman, W.A. Little, *Physica C* **161**, 195 (1989).
- [Zeyher 1990]* R. Zeyher, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **80**, 187 (1990).