

Kapitel 1: Einleitung

Perowskite sind eine große Stoffklasse, die wegen ihrer ferroelektrischen, magnetischen und supraleitenden Eigenschaften gründlich studiert worden ist. Deshalb eignet sie sich für eine Analyse. Auch in letzter Zeit führten Untersuchungen an Perowskiten zu Überraschungen. So suchten Bednorz und Müller [1.1] nach einer metallischen Substanz, die gleichzeitig Eigenschaften des Jahn–Teller–Effekts [1.2] behält, um einen Supraleiter mit hoher Übergangstemperatur zu bekommen. Man erwartete von dieser Kombination eine starke Kopplung der elektronischen Zustände mit den phononischen, was die Bildung von Cooperpaaren begünstigen sollte. Mit der Anwendung dieser Idee auf die La_2CuO_4 Perowskitstruktur, die mit Barium dotiert als $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$ leitfähig wird, fanden sie ein System, das zu einem Supraleiter unterhalb der damals hohen Temperatur von $T_c = 35^\circ\text{K}$ wurde. Etwas später hat man viel höhere Werte für T_c erreicht, aber die Idee, daß der Jahn–Teller–Effekt die Hoch– T_c –Supraleitung verursacht, hat sich nicht beweisen lassen.

Die Verknüpfung von magnetischen Eigenschaften mit dem Jahn–Teller–Effekt ist schon seit langem untersucht worden. Ein neues Phänomen ist der sogenannte “kolossale” Magnetwiderstand, der auch in perowskitischen Mischkristallen $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ [1.3] bei elektrisch leitenden dünnen Filmen in der Nähe der ferromagnetischen Übergangstemperatur auftritt. Die Rolle der Jahn–Teller–Verzerrungen wird aber mehr als Nebeneffekt betrachtet.

Die magnetische Ordnung in Perowskiten ist vom Jahn–Teller–Effekt wesentlich beeinflusst. Systematische Untersuchungen des Zusammenhanges von Magnetismus und Struktur gibt es sehr viele und anders als bei den spektakulären Effekten der Hoch– T_c –Supraleitung und des “kolossalen” Magnetwiderstandes kann man die Wirkung des kooperativen Jahn–Teller–Effekts auf den Magnetismus der Perowskite nicht ignorieren.

Das Verständnis für diesen Effekt geht auf die Arbeit von Jahn und Teller [1.2] zurück, die die strukturelle Instabilität von Molekülen gegenüber Erniedrigung ihrer Symmetrie zeigt, falls der Grundzustand entartet ist. Ein unsymmetrisches Molekül hat meist eine niedrigere Energie als ein symmetrisches, wie sie mit gruppentheoretischen Mitteln zeigen konnten. Etwas später hat van Vleck [1.4] diese Überlegungen auf Kristalle übertragen, indem er die Deformation von Komplexen, wie z.B. die MnO_6 –Oktaeder, in dem oben erwähnten Perowskit LaMnO_3 durch kollektive Koordinaten beschreibt. Sie sind mit elektrischen Quadrupolfelder verknüpft und der Jahn–Teller–Effekt hat damit eine formale Analogie zum linearen Starkeffekt bei entarteten atomaren Zuständen. Betrachtet man die kristallinen Substanzen bei tiefen Temperaturen, dann beeinflussen sich die Deformationen benachbarter Komplexe, was zu einer kollektiven oder kooperativen Jahn–Teller–Ordnung führt, bei der die Dynamik “eingefroren” ist. Die Weiterentwicklung der Arbeit von van Vleck, insbesondere die Behandlung der Dynamik für einen einzelnen Komplex oder ein

Molekül, ist in den Arbeiten von Öpik und Pryce [1.5] zu sehen. Sie behandelten das zweifach entartete e_g -Orbital eines Mn^{3+} oder Cu^{2+} Ions im Zentrum eines Oktaeders als einfachstes Beispiel für einen Jahn–Teller–Effekt, wobei auch anharmonische Kopplungen berücksichtigt werden müssen.

Die Ordnung der Cu^{2+} Spins im Perowkits KCuF_3 ist von Kugel und Khomskii [1.6] durch die Ordnung der d^9 -Orbitale des Cu^{2+} erklärt worden. Die Verzerrung des CuF_6 -Oktaeders ist mit einer Ordnung der d -Orbitale verknüpft, so daß die Ladungsverteilung der Kupferionen nicht mehr sphärisch symmetrisch ist. Bei diesen ionischen Verbindungen gibt es immer einen Rest kovalenter Bindungen, die die Kopplung der Spins bewirken. Sie sind nur in bestimmten Richtungen des KCuF_3 Kristalls wirksam. Mit dem Jahn–Teller–Effekt oder der orbitalen Ordnung ist zu verstehen, warum die Kupferspins in (a, b) -Ebenen schwach ferromagnetisch und entlang der c -Achse stärker antiferromagnetisch gekoppelt sind. Denn die eigentlich kubische Struktur eines Perowskits ist nur leicht tetragonal verzerrt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die numerische Analyse des kooperativen Jahn–Teller–Effekts, wie eben für das klassische Beispiel des Perowskits KCuF_3 beschrieben. Trotz aller Limitationen, die Bandstrukturechnungen für Kristalle haben, sollte es möglich sein, die Struktur, die elektronische Dichte und magnetische Struktur zu berechnen. Man sucht dabei immer ein Minimum der Energie, wobei die eindeutige Bestimmung der magnetischen Struktur schwierig sein kann, weil die magnetische Wechselwirkung im Gegensatz zur Jahn–Teller–Energie meist sehr klein und an der Grenze der numerischen Genauigkeit der Bandstrukturechnungen ist.

Der wesentliche Punkt ist, daß nur mit numerischen Verfahren die kooperative Jahn–Teller–Ordnung analysiert werden kann. Man hat zwar versucht, analog zur Spinordnung eine orbitale Ordnung durch Wechselwirkungsenergien analog zum Heisenbergaustausch bei Spins zu diskutieren, aber man erhält dabei ein nicht sehr aussagekräftiges Modell mit vielen Parametern [1.6]. Außerdem ändern sich bei der orbitalen Ordnung die Gitterkonstanten und die Symmetrie des Kristalls und eine verlässliche Berücksichtigung der elastischen Energie mit einem Modell ist ebenfalls eine komplexe Aufgabe.

Der Gedanke, den Jahn–Teller–Effekt mit Bandstrukturprogrammen zu berechnen, ist nicht neu. Es gibt jedoch einige Schwierigkeiten, die mit der Näherung der Austausch- und Korrelationsenergie zusammenhängen, die in fast allen Bandstrukturprogrammen benutzt wird. Für Jahn–Teller aktive Ionen der Übergangsmetalle wie Cu^{2+} und Cr^{2+} in Verbindung mit negativen Ionen wie O^{2-} und F^- erhält man fälschlicherweise Metalle oder Isolatoren mit viel zu kleinen Lücken. Dieses Problem der “Lokalen Dichte Approximation” oder LDA ist für die Übergangsmetalloxyde wie CoO und FeO lange bekannt [1.7]. Bei Metallen ist die Grundzustandsentartung für lokalisierte Ionenorbitale in oktaedrischer Umgebung aufgehoben, so daß man keinen Jahn–Teller–Effekt erwarten

kann. Eyert und Höck [1.8] fanden kein lokales Minimum bei experimentell bestimmtem kooperativem Jahn–Teller–Effekt für den Einsicht–Perovskit K_2CuF_4 , obwohl es eine kleine Lücke gab. Der Ferromagnetismus dieser Substanz konnte jedoch mit der “Lokalen Spin Dichte Approximation” oder LSDA reproduziert werden, wobei ein ASW¹–Programm benutzt worden ist. Liechtenstein u.a. [1.9] fanden ebenfalls keinen kooperativen Jahn–Teller–Effekt in dem weiter oben erwähnten KCuF_3 mit der LMTO–Methode² und der LSDA. Es gibt einen Weg, die LDA oder die LSDA so zu modifizieren, daß, wie experimentell beobachtet, größere Bandlücken erzeugt werden können. Sie inkorporiert einen Hubbard U für die d –Orbitale, wobei dann $\approx U/2$ die Bandlücke ist. Mit dieser Methode, die man LDA+ U nennt, ergab sich dann ein Energieminimum für den kooperativen Jahn–Teller–Effekt in KCuF_3 .

Das Hartree–Fock–Verfahren hat eher Probleme mit zu großen Bandlücken. Towler u.a. [1.10] fanden den kooperativen Jahn–Teller–Effekt in KCuF_3 ohne große Schwierigkeiten mit dem Hartree–Fock–Verfahren. Interessant dabei ist, daß offenbar keine elektronischen Korrelationseffekte für die Berechnung der Jahn–Teller–Verzerrungen von Bedeutung sind. Die Schalenstruktur der Übergangsmetallionen ist sicherlich besser mit Hartree–Fock beschreibbar, weil der nichtlokale Austausch nicht wie in der LSDA gemittelt wird, so daß eine unterschiedliche Besetzung der Orbitale einfacher ist. Allerdings ist die chemische Bindung nicht so verläßlich in Hartree–Fock–Näherung zu berechnen. Im folgenden werden wir kein Hartree–Fock–Bandstrukturprogramm benutzen. Diese Programme sind auch nicht so verbreitet.

Positiver sind die Ergebnisse von Marianetti, Morgan und Ceder [1.11], die faktisch mit der LDA allein, allerdings etwas modifiziert zur GGA³, den kooperativen Jahn–Teller–Effekt für LiMnO_2 und ähnliche Verbindungen finden konnten.

Die Frage ist, ob mit konventionellen Bandstrukturmethoden und mit der lokalen Dichtenäherung ohne das Hilfsmittel der LDA+ U Korrektur der kooperative Jahn–Teller–Effekt in den Perowskiten mit Übergangsmetallionen reproduziert werden kann. Meine Antwort dazu ist positiv mit einigen Vorbehalten, denn die lokale Dichte–Approximation hat mit dem Halogeniden und Oxyden der Übergangsmetalle Probleme technischer Art, die mit der ungenügenden Kompensation der unphysikalischen Selbstwechselwirkung oder SIC⁴ zusammenhängen.

Im folgenden Kapitel 2 wird kurz der Jahn–Teller–Effekt dargestellt, insbesondere für die Oktaederkomplexe der Perowskite. Kapitel 3 behandelt die Dichte–Funktionale, die die Basis der LDA und LSDA sind, ebenso die Korrekturen zur LDA, d.h. LDA+ U ,

¹ ASW bedeutet **A**ugmented **S**pherical **W**aves und wird später in Kap.4 kurz erläutert.

² LMTO bedeutet **L**inear **M**uffin **T**in **O**rbitals.

³ GGA bedeutet **G**eneralized **G**radient **A**pproximation.

⁴ SIC bedeutet **S**elf **I**nteraction **C**orrection.

die Selbstwirkungskorrektor SIC und Gradient-Approximation GGA. Kapitel 4 umreißt die numerischen Methoden der Bandstrukturprogramme, die wir benutzen werden oder die sehr ähnlich sind: “**A**ugmented **P**lane **W**aves” oder APW, “**L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves” oder LAPW, “**A**ugmented **P**lane **W**aves plus local orbitals” oder APW+lo, “**f**ull-**p**otential local-**o**rbital minimum-**b**asis” oder fplo. Kapitel 5 beschreibt die Struktur der Perowskite, die numerisch analysiert werden: die wirklichen Perowskite SrRuO₃, CaRuO₃, LaTiO₃, YTiO₃, KCuF₃, KCrF₃, RbCuF₃, NaCuF₃ und die Schichtperowskite K₂CuF₄, Rb₂CuF₄, Cs₂CuF₄ und La₂CuO₄. Die meisten davon haben einen kooperativen Jahn-Teller-Effekt. Kapitel 6 analysiert die Resultate der Bandstrukturberechnungen mit den “fplo”- und “APW+lo”-Programmen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit ist im letzten Kapitel 7 zu finden.

Literatur für Kapitel 1

- [1.1] J.K. Bednorz, K.A. Müller, *Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Z. Phys. **64**, 189 (1986).
- [1.2] H.A. Jahn and E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I-Orbital Degeneracy*, Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1937).
- [1.3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Giant Negative Magnetoresistance in Perovskite like $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ Ferromagnetic Films*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [1.4] J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. **7**, 72 (1939).
- [1.5] U. Öpik and M.H.L. Pryce, *Studies of the Jahn-Teller effect I. A survey of the static problem*, Proc. Roy. Soc. A, **238**, 425 (1957).
- [1.6] K.I. Kugel and D.I. Khomskii, *The Jahn-Teller Effect and Magnetism: Transition metal compounds*, Sov. Phys. Usp. **25**, 231 (1982).
- [1.7] K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams, and J. Kuebler, *Transition-Metal Monoxides: Band or Mott Insulators*, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [1.8] V. Eyert and K-H Höck, *Electronic Structure, itinerant magnetism and orbital ordering of K_2NiF_4 -type compounds*, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 2987 (1993).
- [1.9] A.I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*, Phys. Rev. **B52**, R5467 (1995).
- [1.10] M.D. Towler, R. Dovesi and V.R. Saunders, *Magnetic interactions and the cooperative Jahn-Teller-effect in $KCuF_3$* , Phys. Rev. **B52**, 10150 (1995).
- [1.11] C.A. Marianetti, D. Morgan and G. Ceder, *First-principles investigation of the cooperative Jahn-Teller effect for octahedrally coordinated transition-metal ions*, Phys. Rev. **B63**, 224304 (2001).