

Kapitel 5: Perowskite

5.1 Einleitung

Der Name *Perowskit* bezeichnete ursprünglich ein Mineral aus dem Ural mit der chemischen Formel CaTiO_3 . Heute bezeichnet man eine ganze Stoffklasse mit der allgemeinen Formel ABX_3 und gleicher oder verwandter Struktur damit. Perowskite sind wegen ihrer verschiedenen Eigenschaften, vor allem wegen der Ferroelektrizität, des Magnetismus und in letzter Zeit wegen der Supraleitung sehr genau untersucht worden. Hinzu kommt in neuerer Zeit ein größeres Interesse der Geologie [5.1].

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß ein Perowskit als ein Netzwerk von BX_6 -Oktaedern aufgefaßt werden kann. Die Oktaeder sind über ihre Ecken miteinander verknüpft, wie in der Abb.1 in Kap.2.1 zu sehen ist. Idealisiert hat ein Perowskit eine kubische Struktur, mit den B-Kationen in der Mitte der kubischen Zelle, umgeben von sechs X-Anionen und den A-Kationen an den Ecken. Das Verhältnis, als Toleranzfaktor

$$t = \frac{(R_X + R_A)}{(R_X + R_B)\sqrt{2}} \quad (5.1)$$

bezeichnet, sollte geometrisch 1 sein. Mit den empirischen Radien R_X , R_A und R_B der jeweiligen Ionen ist dieser Toleranzfaktor kleiner und etwa in den Grenzen $0.75 < t < 0.95$ [5.2]. Das bedeutet, daß die Packung der drei verschiedenen großen Ionen nicht völlig "dicht" sein kann, d.h., es gibt Zwischenräume in der kubischen Struktur. Da die BX_6 Oktaeder ziemlich festgefügte Einheiten sind, hat ein kleiner Toleranzfaktor t ein "kooperatives" Drehen in verschiedenen Richtungen zur Folge, um die Zwischenräume zu verkleinern. Es gibt ein Schema zur Klassifikation dieser Oktaederbewegung [5.3]. Dabei betrachtet man die Größe der Drehwinkel um die drei orthogonalen Achsen eines Oktaeders und entscheidet, ob sich der benachbarte Oktaeder längs derselben Achse in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung um denselben Winkel dreht. Dieses Schema ist ausreichend, um alle experimentell bestimmten Fälle der Abweichung von der idealen kubischen Struktur zu beschreiben.

Mit diesen zusätzlichen Freiheiten der Bewegung erreicht man eine größere Stabilität und eine bessere Packung. So transformieren sich Olivin $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ unter dem hohen Druck des Erdmantels in etwa 600–700 km in den Perowskit $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ und den kubisch flächenzentrierten Magnesiumwüstit $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ [5.4]. Beides sind "dicht" gepackte Substanzen.

Diese geometrische Argumentation ist aber nur ein Aspekt. Die Ursache für die Abweichung der Perowskite von der idealen Struktur ist vor allem eine elektrostatische Instabilität der idealen Oktaedernetze wie z.B. von ReO_3 in Abb.1 in Kap.2.1. Die zusätzlichen positiven Ladungen vom A-Kation bringen die negativ geladenen X-Anionen in eine

Sattelpunktslage, so daß sich das X-Anion zu einem A-Kation bewegen wird, solange bis die abstoßenden Kräfte zwischen den beiden Ionen zu einer Stabilisierung führen wie in Abb.1. Dies erklärt, warum ReO_3 und alle der wenigen anderen Substanzen dieses Typs [5.5] diese ideale Struktur haben, denn das destabilisierende A-Ion fehlt.

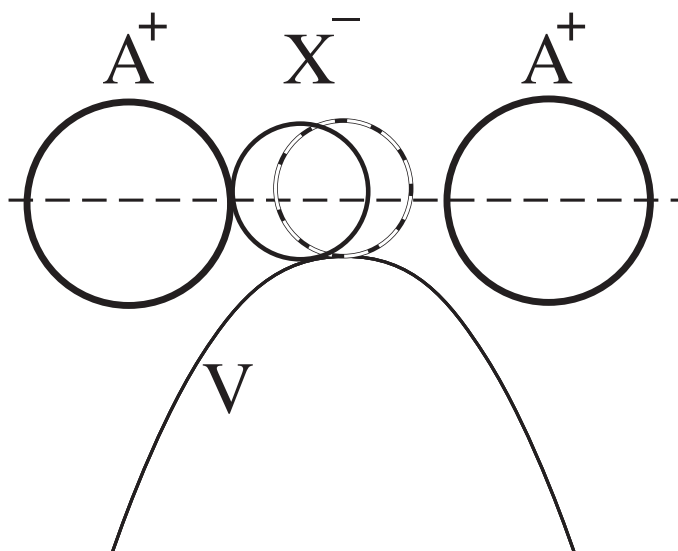


Abb.1 X-Ionen befinden sich am Sattelpunkt des Potentials V , das von den A-Ionen erzeugt wird.

Der Jahn-Teller-Effekt schafft es, auch die Form des BX_6 -Oktaeders zu ändern. Damit wird die Rotation behindert, so daß für einen nicht so kleinen Toleranzfaktor t nur der Jahn-Teller-Effekt auftritt. Im folgenden werden auch Beispiele diskutiert, wo beide Effekte gleichzeitig auftreten. Das Hauptinteresse dieser Arbeit ist, ausgehend von der einfachen Perowskitstruktur, der kooperative Jahn-Teller-Effekt. Es werden auch andere Materialien betrachtet, die damit eng verwandt sind, um ein generelles Verständnis zu gewinnen.

5.2 Struktur und Magnetismus von CaRuO₃ und SrRuO₃

Beide Substanzen haben die gleiche orthorhombische Raumgruppe $Pbnm$ und damit die Standardstruktur [5.5] vieler Perowskite vom GdFeO₃-Typ [5.6]. Wir verweisen auf modernere und präzisere Strukturbestimmung für SrRuO₃ mit Neutronen von Jones u.a.[5.7] und für CaRuO₃ mit Röntgenstrahlung von Kobayashi u.a.[5.8].

Beide Verbindungen sind Metalle [5.9]. SrRuO₃ ist außerdem ein Ferromagnet mit einer Curietemperatur von etwa $T_C = 160^\circ \text{K}$ [5.10], während CaRuO₃ selbst bei tiefen Temperaturen nicht magnetisch ordnet, obwohl die magnetische Suszeptibilität wie die eines Antiferromagneten aussieht [5.10].

Der Spin eines Ru⁴⁺-Ions mit einer d^4 -Konfiguration in SrRuO₃ sollte bei starken Kristallfeldern einen niedrigen Gesamtspin haben, d.h., vier Elektronen sitzen in t_{2g} -Niveau und nach der Hundschen Regel sind die ersten drei Elektronen mit Spin nach oben angeordnet und das letzte und vierte Elektron muß den Spin nach unten haben, wobei ein t_{2g} -Niveau doppelt besetzt ist. Damit sollte der Gesamtspin $S = 1$ betragen mit dem magnetischen Moment von $2\mu_B$. Das damals [5.10] bestimmte und später [5.11] nachgemessene effektive magnetische Moment von $2,67\mu_B$ aus der Suszeptibilität für $T > T_C$ entspricht etwa diesen Vorstellungen mit $2\sqrt{2}\mu_B$. Die Sättigungsmagnetisierung im ferromagnetischen Zustand sollte bei einem Bandferromagneten natürlicherweise kleiner als der ionische von $2\mu_B$ sein.

Der ursprünglich gemessene Wert von $\mu_{sat} = 0,85\mu_B$ [5.10] erscheint jedoch etwas zu klein für die $S = 1$ Hypothese. Eine Ursache ist sicherlich in der Spin-Bahnwechselwirkung zu suchen, so daß in einer polykristallinen Probe später mit größeren Feldern von 6 Tesla für $\mu = 1,27\mu_B$ bei 6°K [5.11] und bei 30 Tesla [5.12] ein Moment von $\mu = 1,41\mu_B$, allerdings bei einer höheren Temperatur von 50°K , erreicht wird. Mit Einkristallen sind die besten Orientierungen entlang $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ oder dazwischen bestimmt worden, aber schon bei 7 Tesla ist der Unterschied zwischen verschiedenen Orientierungen gering und bei 5°K für alle Richtungen etwa $1,2\mu_B$ [5.12]. Daß man selbst bei starken Magnetfeldern keine Sättigung für das magnetische Moment bekommt, ist letztlich eine Eigenschaft des Bandmagnetismus. Auch die Erniedrigung der Curie-Temperatur von SrRuO₃ durch Druck läßt sich auf diese Weise leicht verstehen. Neumeier u.a.[5.11] studierten die Druckabhängigkeit von T_C und fanden eine etwa lineare Abnahme von $T_C = 163^\circ \text{K}$ ohne Druck auf 130°K unter einem Druck von 60 kbar.

Alle älteren Messungen für CaRuO₃, beginnend mit [5.13] und [5.10], deuten auf Antiferromagnetismus mit einer Néeltemperatur von etwa 110°K hin. Jedoch die Messungen der elektrischen Widerstände [5.9] von CaRuO₃ und SrRuO₃ zeigen, daß CaRuO₃ trotz ähnlichen metallischen Verhaltens wie SrRuO₃ keinerlei Anomalien hat, wie sie bei SrRuO₃ in der Nähe von T_C leicht zu sehen sind. Zu ähnlichen Ergebnissen führt die Untersuchung der Mischkristalle Ca_xSr_{1-x}RuO₃ mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie [5.14] am Iso-

top Ru⁹⁹. SrRuO₃ hat ein breites, gut aufgelöstes Hyperfeinspektrum, während für $x = \frac{1}{2}$ bis zum reinen CaRuO₃ nur eine einfache Mössbauerlinie aufgelöst werden kann. Wie nahe das paramagnetische CaRuO₃ zur ferromagnetischen Ordnung tendiert, konnten He und Cava [5.15] zeigen, indem sie eine relativ kleine Menge Ru durch Ti ersetzten. Eine Hysteresisschleife war bei 5°K bei weniger wie 2% Titan-Substitution beobachtbar. Mit Kernresonanzmessungen ist an den Linienformen der Ru⁹⁹- und Ru¹⁰¹-Isotope auch sichtbar, daß CaRuO₃ ein fast ferromagnetisches Metall ist [5.16, 17].

Weitere Messungen an CaRuO₃ zeigen, daß der Koeffizient $\gamma \approx 80 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ der elektronischen spezifischen Wärme sehr groß ist [5.18]. Auch für SrRuO₃ ist dieser Koeffizient der linearen spezifischen Wärme mit $\gamma \approx 30 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ relativ groß [5.18]. Dieser Unterschied in den γ -Werten läßt sich durch Vergleich mit den spezifischen Wärmedaten intermetallischer Verbindungen vom Typ "schwere Fermionen" verstehen [5.19]. Haben diese Substanzen wie z.B. CeAl₂ eine antiferromagnetische Ordnung, so ist der γ -Wert wesentlich kleiner als bei Substanzen wie CeAl₃, bei denen keine magnetische Ordnung auftritt. Da die Entropiedifferenz für ein Spinsystem zwischen hohen und tiefen Temperaturen einen festen Wert hat, z.B. $\ln 2$ für Spin $\frac{1}{2}$, dann bleibt für den Entropiebeitrag der linearen spezifischen Wärme nicht mehr soviel übrig, wenn die Spins bei höheren Temperaturen ordnen.

Die Ursache für all diese Verschiedenheiten müssen in der Änderung der Struktur liegen, die eigentlich sehr ähnlich zu SrRuO₃ ist. Nur das Kalziumion ist etwas kleiner als das Strontiumion, so daß die Abweichung von der idealen kubischen Perowskitstruktur größer als beim SrRuO₃ ist.

Die Strukturen sind sehr gut bekannt und vor langer Zeit untersucht worden. Bensch u.a. [5.20] fanden mit Einkristall-Röntgendiffraktion zwar für SrRuO₃ fälschlicherweise einen kubischen Perowskit mit $Pm\bar{3}m$, aber für CaRuO₃ die anfangs schon erwähnte korrekte orthorhombische Struktur $Pnma$. Es ist jedoch besser, die von Jones u.a.[5.7] mit der Neutronen-Flugzeit-Methode gewonnenen Strukturdaten von SrRuO₃ zu benutzen. Mit der orthorhombischen Raumgruppe $Pbnm$ und den Gitterkonstanten $a = 5.567 \text{ \AA}$, $b = 5.5304 \text{ \AA}$ und $c = 7.8446 \text{ \AA}$ sind die Wyckoff-Positionen für SrRuO₃

Atom	x	y	z
Sr (4c)	-0.0027	0.0157	0.25
Ru (4b)	0.5	0.0	0.0
O1 (8d)	0.7248	0.2764	0.0278
O2 (4c)	0.0532	0.4966	0.25

Für SrRuO₃ finden Kobayashi u.a.[5.8] ebenfalls mit einer Pulverprobe, aber mit Röntgenstrahlanalyse mit $Pnma^*$, einer Variante derselben Raumgruppe, folgende Gitterkonstante

* Man kommt von $Pnma$ zu $Pbnm$, indem man die Achsen vertauscht $a, b, c \rightarrow c, a, b$.

$a = 5.53283 \text{ \AA}$, $b = 7.84712 \text{ \AA}$ und $c = 5.56926 \text{ \AA}$ und Wyckoff-Positionen

Atom	x	y	z
Sr (4c)	0.0170	0.25	-0.0019
Ru (4b)	0.0	0.0	0.5
O1 (8d)	0.276	0.029	0.723
O2 (4c)	0.498	0.25	0.046

Für CaRuO₃ ebenfalls mit $Pnma$ sind die Gitterkonstanten kleiner, d.h. $a = 5.52238 \text{ \AA}$, $b = 7.6626 \text{ \AA}$ und $c = 5.35991 \text{ \AA}$. Die Positionen der Atome sind im folgenden Schema

Atom	x	y	z
Ca (4c)	0.0538	0.25	-0.0153
Ru (4b)	0.0	0.0	0.5
O1 (8d)	0.297	0.040	0.707
O2 (4c)	0.474	0.25	0.089

zu finden. In der letzten Tabelle bedeutet z.B. in Wyckoffnotation Ca 4c, daß Kalzium 4 äquivalente Positionen in der Einheitszelle einnimmt und daß 2 Parameter, x und z , zu bestimmen sind, während $y = \frac{1}{4}$ durch die Wahl c in der Raumgruppe 62 festliegt (siehe *International Tables for X-Ray Crystallography*).

Für Bandstrukturrechnungen benötigt man diese kristallographischen Daten. In dieser Tabellenform akzeptieren die Bandstrukturprogramme die Information der Atompositionen. Die Programme vervollständigen die Positionen für die vollständige Kristallstruktur mit der Information der Raumgruppe, wobei die Wyckoffklassifikation mit Multiplizität wie 4c automatisch erkannt wird. Um mit diesen wenigen Informationen der Kristallographen zu arbeiten, ist es unbedingt notwendig, mit einer graphischen Darstellung diese Daten zu überprüfen, zumal wie in der ersten Tabelle über die Struktur von SrRuO₃ das Symbol $Pbmn$ benutzt wird, die von den meisten Bandstrukturprogrammen als "Nichtstandard" ignoriert wird. Nach dieser ersten Tabelle ist die Struktur in Abb.1 dargestellt, wobei die Kippung der RuO₆ Oktaeder gut sichtbar ist.

Wir benutzen hier die beiden Perowskitete SrRuO₃ und CaRuO₃ als Test unserer Bandstrukturrechnungen. Es gibt auch in letzter Zeit sehr viele Aktivitäten, besonders wegen der Supraleitung von Einschichtsubstanz Sr₂RuO₄. Die Übergangstemperatur $T_c = 1.48^\circ\text{K}$ ist zwar klein, aber es ist sicher, daß es sich um Triplett-Paarung wie bei der Superfluidität von He³ handelt. Insbesondere die neueren Messungen der spezifischen Wärme bestätigen dies [5.21]. Der Wert für $\gamma \approx 37,5 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ ist ähnlich hoch wie für den einfachen Perowskit SrRuO₃. Die 4d-Elektronen, über π -Bindungen mit Sauerstoff verknüpft, bilden schwere Fermionen wie die 5f- oder 6f-Elektronen der Seltenen Erden oder Uran in intermetallischen Verbindungen. Bei höheren Temperaturen verlieren sich die Eigenschaften von schweren Fermionen und die Physik lokaler magnetischer Momente

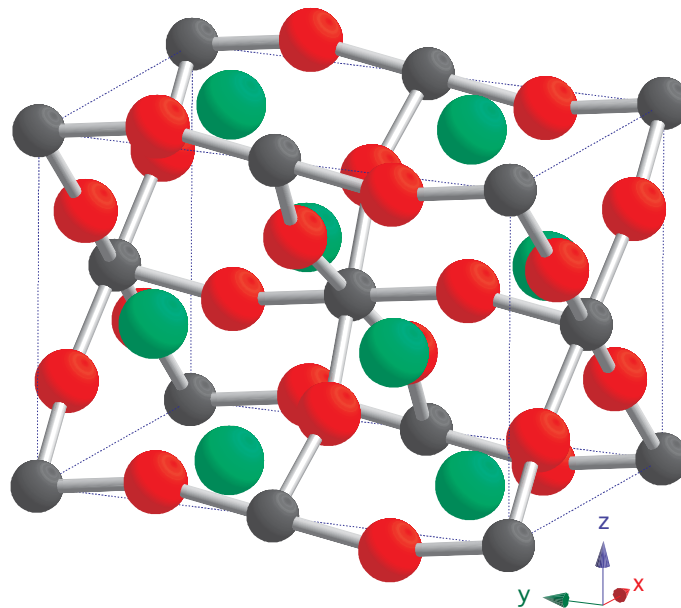


Abb.1 Einheitszelle des orthorhombischen SrRuO_3 . Die Rotationen der RuO_6 -Oktaeder sind nach [5.3] mit $b^+a^-a^-$ bezeichnet, d.h. um die x , y und z Richtungen der einzelnen Oktaeder, wobei benachbarte Oktaeder um b im gleichen Sinne rotiert werden, während a^- entgegengesetzte Rotation in den beiden anderen Richtungen bedeutet. Ru (am kleinsten) und O sind verbunden. Die größten Kugeln sind Sr-Ionen.

wird sichtbar. Das experimentell bestimmte effektive Moment für SrRuO_3 für $T > T_C$ [5.11] ist praktisch das eines Ru^{+4} -Ions mit $S = 1$.

Für konventionelle Bandstrukturechnungen sind die hohen Zustandsdichten, die mit den diskutierten großen γ -Werten verknüpft sind, nicht berechenbar. Ein Ausweg ist die sogenannte "Renormierte Bandstruktur", die so große effektive Massen und damit die hohen Zustandsdichten erzeugen kann [5.22, 23]. Deshalb sind mit einfachen Bandstrukturechnungen nur qualitativ richtige Resultate zu erwarten, wobei für den Magnetismus und die Struktur dieser Ruthenperowskite die Ergebnisse am zuverlässigsten sein sollten. Die existierenden Bandstrukturechnungen [5.24–26] bestätigen diese Erwartungen.

5.3 Die Struktur von LaTiO₃ und YTiO₃

Bis jetzt haben wir uns nur mit dem Jahn–Teller Effekt beschäftigt, der mit e_g -Orbitalen und deren Entartung verknüpft ist. Insbesondere der kooperative Jahn–Teller Effekt dieser d -Orbitale war in allen Fällen, die wir betrachtet haben, gut ausgeprägt und einer numerischen Analyse ebenfalls gut zugänglich. Die Frage ist, kann die Entartung der t_{2g} Zustände auch zu einem kooperativen Jahn–Teller Effekt führen, der nachweisbar und nachrechenbar ist? Als Beispiel wollen wir das Paar LaTiO₃ und YTiO₃ analysieren, über das auch in letzter Zeit wieder veröffentlicht worden ist.

Vor längerer Zeit wiesen MacLean u.a. [5.27] mit Röntgendiffraktion an Einkristallen nach, daß LaTiO₃ und YTiO₃ isostrukturell zum GdFeO₃-Typ [5.6] der Perowskite sind, weil sich die Reflexe mit der gleichen Raumgruppe $Pbnm$ klassifizieren ließen. LaTiO₃ ist bei Zimmertemperaturen ein Metall mit temperaturunabhängiger Pauli–Suszeptibilität, und YTiO₃ verhält sich wie ein Halbleiter, der bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch wird [5.28]. Strukturell sind diese Substanzen jedoch ähnlich, wobei die Gitterkonstanten

	a	b	c
LaTiO ₃	5.601 Å	5.590 Å	7.906 Å
YTiO ₃	5.316 Å	5.679 Å	7.611 Å

nicht sehr differieren. Weil der Ionenradius von Y³⁺ kleiner ist als der von La³⁺, sollten die Gitterkonstanten für YTiO₃ ein wenig kleiner sein als für LaTiO₃. Andererseits muß das orthorhombische Verhalten von YTiO₃ stärker ausgeprägt sein, weil wegen des kleineren Ionenradius der Yttriumionen die Tendenz zur Drehung der TiO₆-Oktaeder größer sein wird. Ein Maß dafür ist der Brückenwinkel Ti–O–Ti, der für ein ideales Oktaedernetzwerk ohne Drehungen wie im ReO₃ 180° ist. Für den Winkel der beiden “Bonds” Ti–O und O–Ti im LaTiO₃ ist der Wert 157° und für YTiO₃ ist die Abweichung vom idealen Wert mit 142° noch größer.

Goral u.a. [5.29] untersuchten das magnetische Verhalten der beiden Substanzen, insbesondere das Verhalten von La _{x} Y_{1- x} TiO₃. Oberhalb von 130°K verhält sich LaTiO₃ wie ein Metall. Der Widerstand ρ nimmt mit der Temperatur zu und die magnetische Suszeptibilität χ ist temperaturunabhängig. Jedoch unterhalb von 130°K nehmen beide, χ und ρ , mit abnehmender Temperatur zu. In diesem Temperaturbereich verhält sich das Elektron des Ti³⁺-Ions mit einer d^1 -Konfiguration mehr wie ein lokalisiertes als ein itinerantes wie bei höheren Temperaturen. Solch ein Verhalten ist von Ti₂O₃ auch bekannt und wird von Mott in seinen Buch [5.30] mit V₂O₃ verglichen, bei dem dieser Übergang vom Isolator bei tieferen Temperaturen zum Metall bei höheren Temperaturen jedoch abrupt ist.

Das magnetische Verhalten von YTiO₃ folgt oberhalb von 29°K einem Curie–Weiss–Gesetz mit einer Curie–Konstanten, die mit einem Spin– $\frac{1}{2}$ einer d^1 -Konfiguration des Ti³⁺ verträglich ist. Unterhalb von 29°K ordnen sich die Spins ferromagnetisch. Bei 4.2°K ist

das Sättigungsmoment $0.84 \mu_B / \text{Ti}^{3+}$, wie in [5.31] berichtet wird. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß das d^1 -Elektron des Ti^{3+} im YTiO_3 sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen lokalisiert ist. Was das magnetische Eigenschaften von LaTiO_3 bei tiefen Temperaturen betrifft, so schlossen Goral u.a. [5.29] mit Hilfe der Untersuchungen an den Mischkristallen $\text{La}_x\text{Y}_{1-x}\text{TiO}_3$, daß LaTiO_3 sich auch wie ein "schwacher" Ferromagnet verhält, verursacht durch eine etwas gekantete antiferromagnetische Struktur. Siehe hierzu auch Okimoto u.a. [5.32].

Davon ausgehend, daß der wesentliche strukturelle Unterschied zwischen LaTiO_3 und YTiO_3 die Änderung des Brückenwinkels Ti-O-Ti ist, haben Goodenough und Longo [5.2] vorgeschlagen, daß mit der Verkleinerung dieses Parameters ein Übergang vom itineranten Verhalten des d -Elektrons zum lokalisierten stattfinden sollte. Die Verkleinerung der Hybridisierung zwischen $3d$ -Zuständen des Titans und $2p$ -Zuständen des Sauerstoffs mag die Ursache sein, wie auch Größe und Vorzeichen der Austauschwechselwirkung zwischen den Titanspins, die durch den Sauerstoff vermittelt wird, von den Bindungswinkeln abhängt.

Arima u.a. [5.33] bestimmten mit optischen Messungen die Bandlücken für die Perowskite mit Sauerstoff und Übergangsmetallionen vom Typ wie LaTiO_3 und YTiO_3 . Für LaTiO_3 ist die Lücke eigentlich Null und für YTiO_3 etwas weniger als 1 eV. Im Vergleich zu den anderen Übergangsmetallperowskiten schließen diese Autoren, daß die Titanate im Grenzgebiet für Mott-Isolator liegen und wegen niedriger Hubbard- U -Werte daher fast Metalle sind. Die Differenz zwischen den Spektren von LaTiO_3 und von YTiO_3 können als rigide Verschiebung, verknüpft mit einer Vergrößerung der Mott-Lücke, interpretiert werden, die durch eine Verkleinerung der $3d$ -Bandbreite verursacht wird.

Okimoto u.a. [5.32] studierten ebenfalls die optischen Spektren von LaTiO_3 , YTiO_3 und auch der Mischkristalle $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$, insbesondere aber den Einfluß der Dotierung. Sie zeigten, daß die Lücke für LaTiO_3 nur 0.2 eV ist, aber 0.8 eV für YTiO_3 . Weiter konnten sie zeigen, daß mit einer kleinen Zunahme des Sauerstoffgehaltes $\delta > 2\%$ $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ von einem Isolator zu einem Metall wird.

Wie Meijer u.a. [5.34] mit Hilfe von Neutronenstreuung zeigen konnten, wird die antiferromagnetische Ordnung vom G-Typ bei der Sauerstoffdotierung von LaTiO_3 , also mit zunehmend metallischem Charakter, schwächer. Das Moment von $0.46 \mu_B$ der leicht gekanteten Spins des Ti^{3+} nimmt mit zunehmendem Sauerstoffüberschuss $0 < \delta < 8\%$ schnell ab. Bei der Bestimmung der magnetischen Momente müßten eigentlich die Bahnanteile mit berücksichtigt werden, denn sie verschwinden nicht "automatisch" bei den t_{2g} -Zuständen wie bei den e_g -Zuständen. Das kleine magnetische Moment von $0.46 \mu_B$ von Ti^{3+} könnte auf ein nicht verschwindendes Orbital-Moment zurückgeführt werden.

Hester u.a. [5.35] studierten mit WK_α -Strahlen bei Raumtemperatur und auch bei 127°K mit höherer Präzision die Struktur von YTiO_3 , so daß auch Aussagen über die Elektronendichte der Ti-Ionen möglich sind. Mit der Raumgruppe $Pnma$, die bis auf eine

zyklische Permutation der Koordinate dieselbe ist wie $Pbnm$, sind die Gitterkonstanten für YTiO₃ bei

	a	b	c
T = 20°C	5.690 Å	7.613 Å	5.338 Å
T = 127°K	5.690 Å	7.583 Å	5.318 Å .

Die Idee ist, daß diese strukturellen kleinen Unterschiede von Bedeutung sein könnten, denn im Prinzip sind die Gitterkonstanten nicht anders als die weiter oben in einer Tabelle zu findenden von MacLean u.a. [5.27]. Viel wichtiger sind die gemessenen Atompositionen, insbesondere die Abweichung der TiO₆-Oktaeder von der symmetrischen Form, denn diese Abweichungen sind mit einer Orbitalordnung in YTiO₃ verknüpft, die, in zwar rudimentären Form, aus den asymmetrischen Dichtekonturen dieser Arbeit trotzdem deutlich genug zu erkennen sind.

Akimitsu u.a. [5.36] bestätigten die Orbitalordnung in YTiO₃ mit Neutronenstreuung. Die Neutronen “sehen” neben den Atomkernen nur elektronische Spindichten und damit eigentlich nur die d -Orbitale von Ti³⁺. Allerdings braucht man polarisierte Neutronen und eine “antiferromagnetische” Ordnung der Orbitale, so daß die gestreute Intensität an verbotenen Reflexen sichtbar wird. Dies ist eine Alternative zur resonanten Streuung von Röntgenstrahlen [5.37], mit der auch die orbitale Polarisation bestimmt werden kann.

Nach der Strukturanalyse von Hester u.a. [5.35] sind die Oktaeder im YTiO₃ in demselben Sinne verzerrt wie die von KCuF₃. Nur ist die längere Achse des TiO₆-Oktaeders bzw. der Ti-O-Abstand in z -Richtung mit 2.0788 Å nicht mehr sehr viel größer als die etwa gleichen kürzeren Abstände entlang der x -Achse mit 2.0236 Å und der y -Achse mit 2.0261 Å. Die lange Achse, willkürlich als z -Richtung festgelegt, wechselt mit der Position der Oktaeder und folgt denselben Regeln wie die Jahn-Teller-Verzerrungen in KCuF₃. Hier kommt noch hinzu, daß die Oktaeder verdreht sind, wie auch in NaCuF₃. Das Ergebnis der Messungen ergab eine Ordnung, die sich wie bei KCuF₃ auf ein Orbital beschränkt, dessen Wellenfunktion hier eine lineare Kombination von $|zx\rangle$ und $|zy\rangle$ ist, d.h., von t_{2g} -Wellenfunktion.

Keimer u.a. [5.38] haben für LaTiO₃ mit Neutronenstreuung die Spinwellendispersion vermessen und mit Überraschung festgestellt, daß sie isotrop ist. Nach ihren Messungen ist die Néel-Temperatur $T_N = 132^\circ\text{K}$ für LaTiO₃. Wegen der Isotropie der Dispersion der Spinwellen genügt eine Superaustausch-Konstante $J = 15.5\text{ meV}$ für nächste Nachbarn zur Beschreibung. Die kleinere Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung von $D = 1.1\text{ meV}$ konnte ebenfalls bestimmt werden. Das isotropische Spinwellenspektrum wird von diesen Autoren mit einer starken Orbitalfluktuation verknüpft, die natürlich erscheint in Abwesenheit von merkbaren Jahn-Teller-Verzerrungen in LaTiO₃, denn die Ti-O Abstände sind anders als bei YTiO₃ fast gleich. Hintergrund für den Verzicht auf orbitale Ausrichtung ist, daß das Kugel-Khomskii-Modell für KCuF₃ [5.39] z.B. eine sehr große Verschiedenheit des Austauschs zwischen benachbarten Spins zur Folge hat. Unterstützt wird diese

Interpretation von Untersuchungen mit resonanter Streuung von Röntgenstrahlen [5.37], die keinen Beweis für die Existenz einer Orbitalordnung in LaTiO_3 erbrachten.

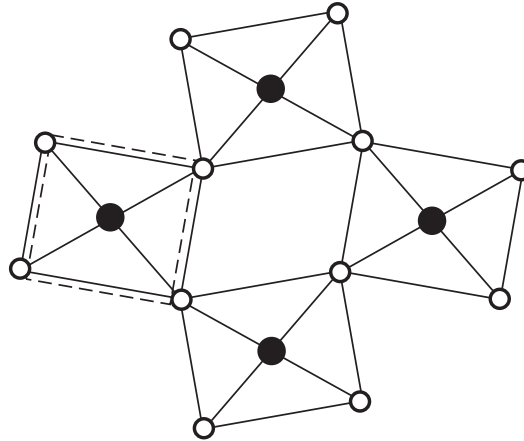


Abb.1 Die Wirkung einer Q_6 -Verzerrung nach Sturge & van Vleck (siehe Abb.5 in Kap.2.5) auf ein Netzwerk von TiO_6 -Oktaedern wie bei LaTiO_3 [5.40].

Cwik u.a.[5.40] kommen zu einem völlig anderen Schluß. Sie kombinierten Messungen mit Röntgenstrahlen und Neutronen, um die Struktur und auch den Magnetismus von LaTiO_3 genauer zu untersuchen. Der wesentliche Punkt ist, daß die Jahn-Teller-Verzerrung in LaTiO_3 vom Triplett-Typ τ_{2g} ist, der mit Q_4 , Q_5 und Q_6 bezeichnet wird [5.41]. Es gibt damit keine verlängerte Oktaederachse wie bei YTiO_3 , sondern die Winkel zwischen den Achsen ändern sich, was sich in einer unterschiedlichen Distanz der O-Ionen voneinander äußert. Man findet bei 8° K für die beiden O2-O2 Abstände 2.944 Å und 2.832 Å. Vier O2-Ionen bilden ein Quadrat, in dessen Mitte sich Ti^{3+} befindet und zwei O1-Ionen sind an den Spitzen zweier Pyramiden darüber und darunter. Wie in der Abb.1 skizziert, deformieren sich diese Quadrate unter dem Einfluß von Q_6 in Rechtecke.

Diese Autoren fanden auch eine strukturelle Anomalie kurz oberhalb $T_N = 146^\circ\text{K}$ beim Verschwinden der magnetischen Ordnung, was darauf hinweist, daß LaTiO_3 tatsächlich als Jahn-Teller-System zu betrachten ist. Die strukturellen Änderungen mit den resultierenden Aufspaltungen der t_{2g} -Niveaus xy , yz und zx werden offenbar auch durch die magnetische Ordnung beeinflusst.

Im folgenden(Kap.6.3) wollen wir versuchen, mit Hilfe von Bandrechnungen, wobei die Struktur vorausgesetzt wird, die orbitale Polarisierung in LaTiO_3 und YTiO_3 nachzuweisen.

5.4 Die Struktur von KCuF₃

Die Struktur von KCuF₃ war zuerst von Okazaki und Suemune [5.42] mit Röntgenstrahlen untersucht worden. Sie fanden eine tetragonale Struktur mit der Raumgruppe D_{4h}^{18} oder $I4/mcm$, die vier Formeleinheiten in der Einheitszelle enthält. Ihre Gitterkonstanten waren $a = \sqrt{2} \cdot a_0 = 5.855 \text{ \AA}$ und $c = 2 \cdot c_0 = 7.852 \text{ \AA}$, wobei a_0 und c_0 die Gitterkonstanten der fundamentalen Pseudo-Perowskit-Struktur bezeichnen. Die Ursache für die Vergrößerung der Einheitszelle ist die Jahn-Teller-Verschiebung der F-Ionen entlang der Cu-F-Cu-Bindungsrichtung in der (a, b) -Ebene, die antiferro-distortiv längs der c -Achse ist. Die Wyckoff-Positionen für KCuF₃ mit der Raumgruppe $I4/mcm$ waren im folgenden:

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z	
K(4a)	0.0	0.0	0.25	K(2a)	0.0	0.0	0.0	
Cu(4d)	0.0	0.5	0.0	Cu(2c)	0.0	0.5	0.5	5.4 i
F1(4b)	0.0	0.5	0.25	F1(2d)	0.0	0.5	0.0	
F2(8h)	x	$0.5 + x$	0.0	F2(4h)	x	$0.5 - x$	0.5	

mit $x = 0.228$ (daneben ist die Tabelle für die andere Struktur mit $P4/mbm$). Das Ergebnis dieser Strukturbestimmung ist, daß das Cu²⁺-Ion von einem verzerrten F₆-Oktaeder umgeben ist mit unterschiedlichen Cu-F-Abständen von 2.25, 1.96 und 1.89 Å.

Diese Verzerrungen werden hauptsächlich durch den Jahn-Teller-Effekt verursacht. Die antiferromagnetische Struktur von KCuF₃, mit Typ *A* bezeichnet, besteht aus der ferromagnetischen Schicht in der (a, b) -Ebene, die entlang der c -Achse antiferromagnetisch gekoppelt ist, so daß benachbarte Schichten umgekehrt magnetisiert sind. Später hat sich herausgestellt, daß es noch eine andere Struktur von KCuF₃ gibt [5.43] mit einer anderen Raumgruppe D_{4h}^5 oder $P4/mbm$ mit etwas gleichen Gitterkonstanten $a = b = 5.8543$ und $c = 3.9303 \text{ \AA}$. Okazaki [5.44] klassifizierte diese beiden Modifikationen als Typ (a) und Typ (d), die beide die gleiche antiferromagnetische Ordnung haben. Strukturell ist der Typ (a) entlang der c -Achse antiferrodistortiv, wie bereits erwähnt, d.h., die Bewegung des F-Ionen in einer Schicht in einer (a, b) -Ebene ist gegenläufig zur Bewegung in der Schicht darüber. Der neue Typ (d) ist ferrodistoritiv entlang der c -Achse, d.h., die Bewegung des F-Ions ist gleich in jeder Schicht entlang der c -Achse (siehe Abb.1).

Hutchings u.a. [5.45] haben mit Neutronenstreuung Pulver und Einkristall von KCuF₃ untersucht. Ihre Untersuchung zeigte die simultane Anwesenheit von beiden Strukturen, d.h. die Raumgruppen D_{4h}^{18} und D_{4h}^5 . Sie zeigten weiter, daß beide Strukturen eine antiferromagnetische Ordnung vom Typ *A* haben, wobei die Spins in der (a, b) -Ebene liegen. Typ (a) mit der D_{4h}^{18} -Struktur ordnet sich bei $38 \pm 1^\circ\text{K}$, während Typ (d) mit der D_{4h}^5 -Struktur sich bei $22 \pm 4^\circ\text{K}$ magnetisch ordnet. Das Moment des Cu²⁺-Ions wurde zu $0.49 \pm 0.07 \mu_B$ bestimmt, was nur die Hälfte des theoretischen Wertes für $S = 1/2$ von isolierten Cu²⁺-Ionen ist.

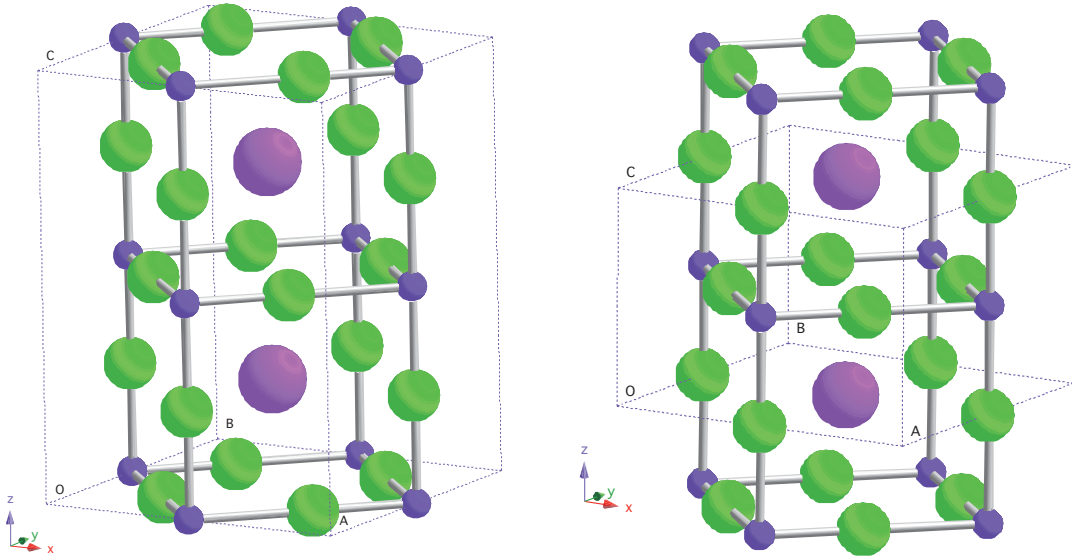


Abb.1: Tetragonale Strukturen von KCuF_3 . Links Typ (a) mit antiferrodistortiven Bewegungen der Fluorionen und der Raumgruppe $I4/mcm$. Rechts Typ (d) mit ferrodistortiven Bewegungen der Fluorionen und der Raumgruppe $P4/mbm$. Die kleinsten Kugeln sind die Cu-Ionen, mittlere sind F-Ionen und die größten Kugeln sind K-Ionen.

Von großem Interesse war die große Differenz im magnetischen Austausch J_c entlang der c -Achse und quer dazu J_a in der (a, b) -Ebene beim KCuF_3 . Hirakawa und Kurogi [5.46] zogen den Schluß, daß KCuF_3 sich vorwiegend wie ein eindimensionaler Antiferromagnet verhält. Satija u.a. [5.47] untersuchten mit inelastischer Neutronenstreuung das Spin-Wellen-Spektrum in KCuF_3 . Lineare Spinwellentheorie benutzend, konnten sie das Verhältnis von Interkette zu Intrakette Austauschparameter J_a/J_c bestimmen und erhielten dafür -0.01 ± 0.001 . Buttner u.a. [5.48] haben die Struktur von KCuF_3 mit MoK_α noch einmal genauer untersucht. Sie fanden ebenfalls, daß die Struktur von KCuF_3 tetragonal ist, die Raumgruppe $I4/mcm$ und die Gitterkonstanten $a = b = 5.8569(6) \text{ \AA}$ und $c = 7.8487 \text{ \AA}$ sind. Die Wyckoff-Positionen waren wie oben beschrieben und nur mit dem experimentellen genaueren Wert $x = 0.22803$.

Gewisse Zweifel bleiben jedoch. Mit paramagnetischer Resonanz [5.49, 50] und antiferromagnetischer Resonanz [5.51, 52] wurden kürzlich KCuF_3 genauer untersucht und eine Dzyaloshinsky-Moriya Wechselwirkung bestätigt. Diese antisymmetrische Austauschwechselwirkung zwischen Spins längs der c -Achse ist aber mit der relativ hochsymmetrischen Struktur, beschrieben durch die Raumgruppe $I4/mcm$, nicht verträglich. Deshalb examinierten Hidaka u.a. [5.53] die Struktur von KCuF_3 erneut, allerdings nur bei Raumtemperatur mit Röntgenbeugung. Sie bestätigten, daß die Fluorionen entlang der c -Achse nicht genau in der Linie zwischen benachbarten Kupferionen sind, so daß die niedriger sein muß. Sie bestimmten die Struktur von KCuF_3 als orthorhombisch mit der Raumgruppe

D_2^4 oder $P2_12_12_1$ und den Gitterkonstanten $a = b = 8.270 \text{ \AA}$ und $c = 7.841 \text{ \AA}$.

Wenn wir nur die Struktur von antiferromagnetischem KCuF₃ mit der Raumgruppe $I4/mcm$ [5.42] und $P4/mbm$ [5.43] betrachten, bildet KCuF₃ ein dreidimensionales Netzwerk von Oktaedern CuF₆. Um antiferromagnetisch entlang der c -Achse zu koppeln, ist die Gitterkonstante von c kürzer als die Gitterkonstante von a oder b , damit der Superaustausch zwischen Cu–F–Cu–Bindungen entlang der c -Achse entsteht. Durch die kooperative Jahn–Teller–Verzerrung in der c -Ebene mit Typ (a) oder Typ (d) ist die Gitterkonstante von a gleich der von b und damit ist KCuF₃ eine tetragonale Struktur. Wegen der Orbitalpolarisation [5.54] der Lochorbitale $d_{z^2-x^2}$ und $d_{z^2-y^2}$ in der ab -Ebene bildet KCuF₃ bei dem kooperativen Jahn–Teller–Effekt eine schwache ferromagnetische Koppelung in der ab -Ebene. Wenn man die neue Struktur von antiferromagnetischem KCuF₃ mit der Raumgruppe D_2^4 oder $P2_12_12_1$ [5.53] betrachtet, bildet KCuF₃ wegen der kooperativen Jahn–Teller–Verzerrung in der ab -Ebene auch eine tetragonale Struktur. Außer der antiferromagnetischen Koppelung entlang der c -Achse wegen kurzer Gitterkonstante von c sind die F–Ionen an der c -Achse entlang der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung gekippt, um eine antisymmetrische Wechselwirkung vom Dzyaloshinsky–Moriya–Typ zu erzeugen.

5.5 Die Struktur von KCrF_3 , RbCuF_3 und NaCuF_3

Um den Jahn–Teller–Effekt von KCuF_3 besser zu verstehen, wollen wir einige Substanzen analysieren, die sich ähnlich verhalten sollten. Statt Cu^{2+} soll Cr^{2+} betrachtet werden und statt K^+ das größere Rb^+ oder das kleinere Na^+ . Wenden wir uns zunächst den experimentellen Resultaten über die Substanzen KCrF_3 , RbCuF_3 und NaCuF_3 zu. Die Rechnungen dazu sind in den Kap.6.5–7 zu finden.

KCrF_3 wurde zuerst von Edwards und Peacock [5.55] analysiert. Sie fanden eine tetragonale Struktur, der sie die Raumgruppe $P4/mmm$ zuschrieben. Die Gitterkonstanten, bezogen auf eine Einheitszelle eines kubischen Perowskites mit einer Formeleinheit KCrF_3 , bestimmten sie zu $a_0 = 4.27 \text{ \AA}$ und $c_0 = 4.01 \text{ \AA}$. Diese Information wurde als Jahn–Teller–Verzerrungen mit zwei kurzen Cr–F Abständen von 2.00 \AA und vier längeren von 2.14 \AA interpretiert. Die Autoren fanden dieses Ergebnis ungewöhnlich. Wie wir heute von KCuF_3 wissen, ist diese Interpretation nicht richtig, denn man darf die größere Gitterkonstante a_0 nicht einfach in zwei gleiche Teile teilen, weil Fluor keine symmetrische Position einnehmen wird. Das heißt, eigentlich hat man vier kurze Abstände von $\approx 2.00 \text{ \AA}$ und zwei längere von $\approx 2.27 \text{ \AA}$. Unsere Rechnungen werden diese Annahme bestätigen.

Die vorherigen Strukturuntersuchungen von KCrF_3 wurden von Knox [5.56] bestätigt. Seine Resultate zeigten, daß KCrF_3 tetragonal ist mit fast gleichen Gitterkonstanten, wie die von [5.55] gemessenen. Cousseins und de Kozak [5.57] finden ebenfalls eine zu KCuF_3 analoge Struktur für KCrF_3 [5.42, 58]. Ihre Gitterkonstanten $a = a_0\sqrt{2} = 6.04 \text{ \AA}$ und $c = 2c_0 = 8.01 \text{ \AA}$, konvertiert für die korrekte Raumgruppe $I4/mcm$, werden wir später verwenden.

RbCuF_3 und NaCuF_3 wurden von Kaiser u.a. [5.59] studiert und die Struktur ebenso wie bei KCrF_3 mit Röntgenmethoden bestimmt, aber mit Messungen an kleinen Einkristallen. Danach hat RbCuF_3 eine tetragonale Struktur mit dem Jahn–Teller–Effekt wie der Isotyp KCuF_3 mit der Raumgruppe $I4/mcm$. Die CuF_6 –Oktaeder mit ihren verlängerten Achsen sind antiferrodistortiv angeordnet, wie beim Typ (a) des KCuF_3 , der in Abb.1 in Kap.5.4 dargestellt ist. Die Atompositionen des RbCuF_3 mit Raumgruppe $I4/mcm$ sind in der folgenden Liste zu finden, wobei die Gitterkonstanten $a = 6.023 \text{ \AA}$ und $c = 7.912 \text{ \AA}$ sind.

Atom	x	y	z
Rb(4a)	0.0	0.0	0.25
Cu(4d)	0.0	0.5	0.0
F1(4b)	0.0	0.5	0.25
F2(8h)	.2210	.7210	0.0

Es ist die gleiche Liste wie die linke Liste 5.4i mit $x = 0.221$.

NaCuF_3 hat nach [5.59] eine triklone Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 5.391 \text{ \AA}$, $b = 5.552 \text{ \AA}$ und $c = 7.928 \text{ \AA}$ und Winkel $\alpha = 90.66^\circ$, $\beta = 92.05^\circ$ und $\gamma = 86.95^\circ$. Mit Raumgruppe $P\bar{1}$ gibt es vier Formeleinheiten in der Einheitszelle und die Atompositionen

sind wie folgt:

Atom		x	y	z
Na1	(2i)	0.5097	0.5527	0.2430
Na2	(2i)	-.0219	0.551	0.2566
Cu1	(1d)	0.5	0.0	0.0
Cu2	(1c)	0.0	0.5	0.0
Cu3	(1f)	0.5	0.0	0.5
Cu4	(1g)	0.0	0.5	0.5
F1	(2i)	0.6778	0.2763	0.0528
F2	(2i)	0.2015	0.2058	-.0625
F3	(2i)	0.7203	0.3210	0.4407
F4	(2i)	0.1960	0.1981	0.5472
F5	(2i)	0.3935	-.0404	0.2720
F6	(2i)	0.1051	0.4581	0.2279

Abb.1 zeigt die vier verschiedenen CuF₆-Oktaeder um die vier Cu-Ionen in der Tabelle. Man sieht, daß die langen Achsen benachbarter Oktaeder sich vermeiden.

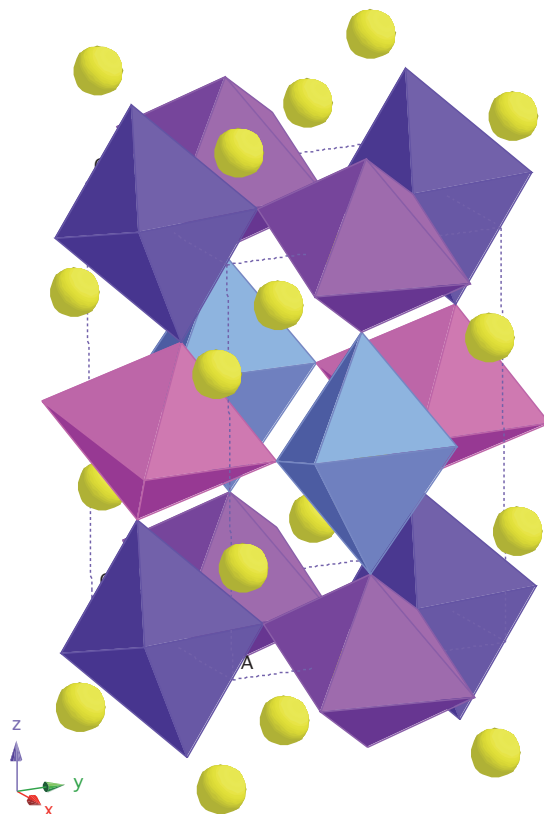


Abb.1 Einheitszelle des triklinen NaCuF₃. Die Rotationen der CuF₆-Oktaeder sind nach Glazer mit $a^-a^-c^+$ bezeichnet, d.h. um die x , y und z Richtungen der einzelnen Oktaeder, wobei benachbarte Oktaeder um c im gleichen Sinne rotiert werden, während a^- entgegengesetzte Rotation in den beiden anderen Richtungen bedeutet. Die Kugeln sind Na-Ionen.

Die Raumgruppe $P\bar{1}$ hat nur ein Symmetrieelement, nämlich die Inversion $\bar{1}$. Trotz-

dem ist die Struktur nicht so kompliziert. Die CuF_6 -Oktaeder sind nur rotiert, und zwar nach der von Glazer [5.3] angegebenen Klassifizierung $a^-a^-c^+$, die eigentlich auf eine orthorhombische Struktur $Pmnb$ führen würde. Wir verweisen hier auf Kap.5.2, in dem die Struktur von SrRuO_3 nach diesem Schema zu verstehen ist. Die Struktur von NaCuF_3 , siehe Abb.1, unterscheidet sich jedoch von der in Abb.1 in Kap.5.2 für SrRuO_3 . Der Grund hierfür ist sicherlich der Jahn-Teller-Effekt, denn die kippenden oder rotierenden Oktaeder haben nicht mehr die ideale Form. Hinzu kommt, daß das Na^+ -Ion besonders klein ist, so daß die Rotationwinkel groß sind. Aber NaNiF_3 ist trotzdem noch ein orthorhombischer Perowskit vom GdFeO_3 -Typ wie SrRuO_3 . Der Brückenwinkel Cu-F-Cu weicht mit 147.7° für NaNiF_3 sehr stark vom idealen Wert von 180° ab und ist in NaCuF_3 mit 146° praktisch gleich [5.59, 60]. Es ist auch bemerkenswert, daß die Anordnung der langen Achsen der CuF_6 -Oktaeder demselben antiferrodistortiven Muster von RbCuF_3 oder Typ (a) von KCuF_3 folgt.

Ob die magnetischen Eigenschaften auch dieselben sind wie die des KCuF_3 und damit wahrscheinlich auch für RbCuF_3 mit relativ großer antiferromagnetischer Superaustauschwechselwirkung entlang der c -Achse und kleiner ferromagnetischer Wechselwirkung in der (a, b) -Ebene, kann man vermuten, aber es ist nicht nachgeprüft worden.

5.6 Die Struktur von K_2CuF_4

Die Kristallstruktur des ferromagnetischen Isolators K_2CuF_4 ist zuerst von Knox [5.61] untersucht worden. Er fand eine K_2NiF_4 -Struktur, klassifizierbar mit der Raumgruppe D_{4h}^{17} oder $I4/mmm$. Seine Gitterkonstanten $a = 4.155 \text{ \AA}$ und $c = 12.73 \text{ \AA}$ wurden dann von Yamada [5.62] bestätigt, und er fand ähnliche Werte für $a = 4.143 \text{ \AA}$ und $c = 12.73 \text{ \AA}$, ebenfalls bei Raumtemperatur mit gleicher, aber nicht richtiger Struktur. Er wies jedoch darauf hin, daß die CuF_6 -Oktaeder tetragonal deformiert sind, indem die c -Achse schrumpft, was für Cu^{2+} im Inneren eines Oktaeders ungewöhnlich ist, denn die Oktaeder sind fast immer verlängert statt verkürzt.

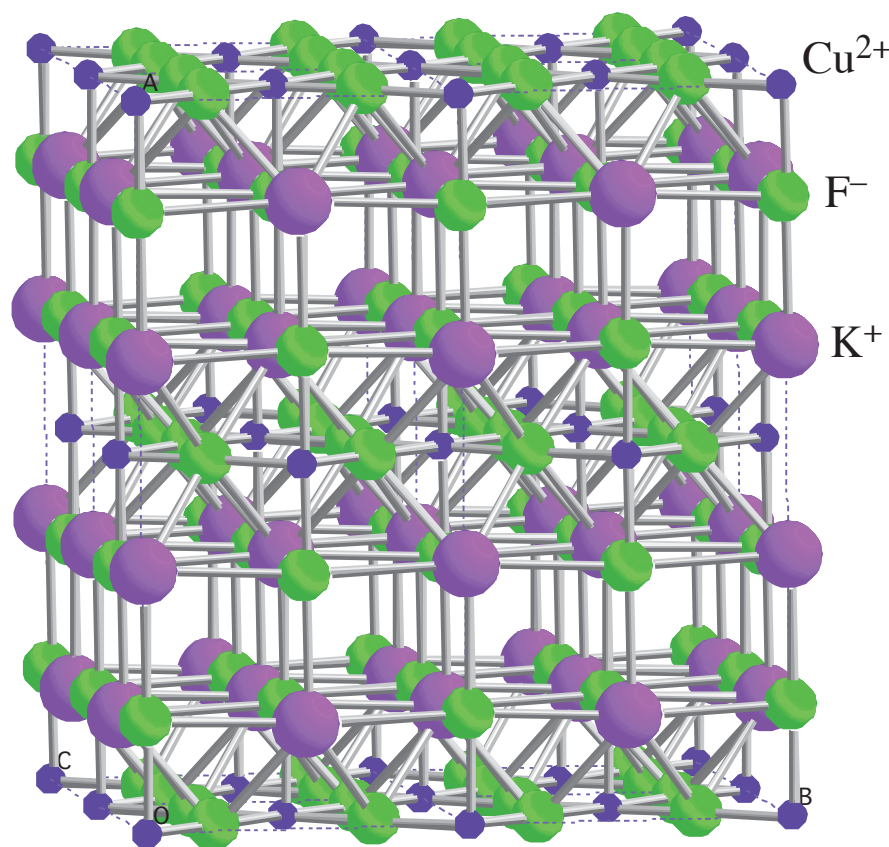


Abb.1 Orthorhombisches K_2CuF_4 nach $Cmca$ mit acht Einheitszellen, um die Schichtstruktur sichtbar zu machen.

Die wirkliche Struktur von K_2CuF_4 ist orthorhombisch und nicht tetragonal. Dies ist eng verknüpft mit den magnetischen Eigenschaften, denn K_2CuF_4 als ein Ferromagnet, der bei 6.25° K ordnet, zeigt stark zweidimensionales Verhalten. Hirakawa und Ikeda [5.63] haben für das Verhältnis der Austauschkonstanten den sehr kleinen Wert $\frac{J'}{J} = 0.00066$ mit Hilfe von Neutronenstreuung gefunden. Zwischen den Schichten entlang der c -Achse ist die Austauschkopplung J' und die dominante Kopplung J in den Schichten, in denen auch die Richtung der Spins im ferromagnetisch geordneten Zustand ist.

Um den Ferromagnetismus in KCuF_3 zu erklären, haben Kugel and Khomskii¹ den Superaustausch-Mechanismus mit dem Jahn-Teller-Effekt kombiniert. Ihr Vorschlag, diese Überlegungen auf den zweidimensionalen Ferromagneten zu übertragen², wurde dann von Ito und Akimizu [5.65] bestätigt, die die orbitale Polarisation in K_2CuF_4 mit der Beugung polarisierter Neutronen nachgewiesen haben.

Jedoch war ihr Strukturvorschlag für K_2CuF_4 ein tetragonaler Kristall, wie auch der Vorschlag von Haegeler und Babel [5.66] mit einer anderen tetragonalen Raumgruppe. Die orthorhombische Struktur von K_2CuF_4 mit der Raumgruppe D_{2h}^{18} oder $Bbcm$ von Hidaka und Walker [5.67], die durch eine Röntgenstrahlen-Analyse gewonnen wurde, hat sich schließlich durchgesetzt. Es gibt bei dieser reduzierten Symmetrie vier Formeleinheiten in orthorhombischer Zelle mit den Gitterkonstanten $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times c_p$ mit $a_p = b_p$. Dabei sind $a_p = b_p = 4.1475 \text{ \AA}$ und $c_p = 12.734 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante der tetragonalen Struktur vom K_2NiF_4 -Typ.

Die Atompositionen für K_2CuF_4 mit der Raumgruppe $Bbcm$ sind nach [5.68] die folgenden:

Atom	x	y	z	
K(8d)	0.0	0.0	0.3568	
Cu(4a)	0.0	0.0	0.0	(5.8i)
F1(8d)	0.0	0.0	0.1523	
F2(8f)	0.2324	0.2324	0.0	

Totani u.a. [5.69] bestätigten, daß K_2CuF_4 die von Hidaka und Walker vorgeschlagene orthorhombische Symmetrie mit Hilfe einer detaillierten Analyse der Phonon-Raman-Spektren in einem Kristall ist, der nur eine Domäne hat.

Wenn man die Struktur von K_2CuF_4 mit der Raumgruppe D_{2h}^{18} oder $Bbcm$ oder deren Permutation $Cmca$ in Abb.1 betrachtet, sieht man eine Schichtstruktur. K-F-Schichten wechseln ab mit Schichten des Cu-F-Perowskit entlang der c -Ebene, wobei je zwei K-F-Schichten zwei Cu-F-Schichten geteilt haben. Zwei K-F-Schichten, die an eine kubisch flächenzentrierte Struktur erinnern, trennen die Schicht von Cu-F-Oktaedern, so daß die magnetische Kopplung entlang der c -Achse unterbrochen ist. Dies erklärt den vorwiegend zweidimensionalen Charakter des Magnetismus. Mit der Jahn-Teller-Verzerrung, verknüpft mit einer Verschiebung der F-Ionen in der (a, b) -Ebene, entsteht eine Orbital-Ordnung der $d_{z^2-x^2}$, $d_{z^2-y^2}$ oder $d_{x^2-y^2}$ Lochorbitale. In Abb.2 sind mehrere Möglichkeiten skizziert. Bei der mittleren Anordnung der $d_{z^2-x^2}$ und $d_{z^2-y^2}$ Orbitale, nach Kugel and Khomskii [2], die experimentell bestätigt ist, gibt es keine direkte Überlappung

¹ K.I. Kugel & D.I. Khomskii, *Crystal structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy*, Sov. Phys. JETP **37**, 725 (1973).

² D.I. Khomskii & K.I. Kugel, *Orbital and magnetic structure of two-dimensional ferromagnets with Jahn-Teller ions*, Solid State Comm. **13**, 763 (1973).

benachbarter Orbitale, was durch einen Wechsel von kleinen Resten der σ -Bindung zur π -Bindung im Fluor nach den Kanamori-Goodenough Regeln zu ferromagnetischer Ausrichtung benachbarter Spins führt. Bei der Anordnung der Orbitale darunter, wie sie im La_2CuO_4 realisiert ist, gibt es eine direkte Überlappung, so daß der Superaustausch-Mechanismus zu Antiferromagnetismus in der c -Ebene führt.

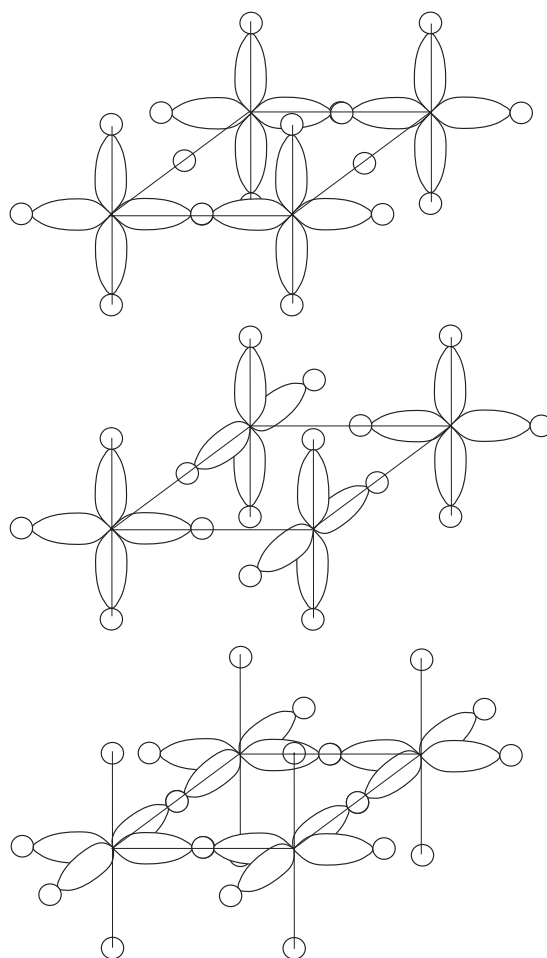


Abb.2 Schema für die Anordnung der Orbitale von Cu^{2+} , oberste für die Hochdruckphase von K_2CuF_4 , mittlere von Kugel und Khomskii für K_2CuF_4 und unterste für La_2CuO_4 .

Ishizuka u.a. [5.70] untersuchten kürzlich die Änderung des Magnetismus in K_2CuF_4 durch Druck. Ihre Resultate zeigten, daß der Ferromagnetismus bei $8 \sim 9$ GPa verschwindet und möglicherweise in eine antiferromagnetische Ordnung übergeht. Ishizuka u.a. [5.71] haben dann mit Röntgenbeugung bei Raumtemperatur an Pulvern bis zu Drucken von 14 GPa versucht, die Strukturen zu bestimmen. Sie beobachteten einen strukturellen Phasenübergang bei etwa 9.5 GPa von der orthorhombischen Symmetrie D_{2h}^{18} oder $Bbcm$ zu einer anderen orthorhombischen Symmetrie D_{2h}^{19} oder $Ammm$. Die Anordnung der Orbitale ist in dem obersten Schema der Abb.2 dargestellt. Man sieht sofort, daß es eine

direkte Überlappung zwischen benachbarten Cu^{2+} -Ionen in einer Richtung gibt, so daß die Wechselwirkung in dieser antiferromagnetisch ist. Dadurch zerstört der strukturelle Phasenübergang den Ferromagnetismus. Es wurde spekuliert, daß die Hochdruckphase ähnlich der La_2CuO_4 sein könne, in der ein starker Antiferromagnetismus zu erwarten ist. Die Hochdruckphase mit der $Ammm$ -Struktur ist jedoch völlig anders, wie in Abb.17 in Kap.6.8.3 zu sehen ist. Wie in Abb.2 oben zu sehen ist, bleibt die Hälfte der Austauschkopplungen jedoch ferromagnetisch entlang der Richtung mit größerem Abstand der Cu^{2+} . Manaka u.a. [5.72] haben die Druckabhängigkeit der Phonon-Raman-Spektren untersucht. Die Analyse der Resultate bestätigte ebenfalls den strukturellen Phasenübergang in K_2CuF_4 über 9 GPa.

Die besondere Struktur und der Jahn-Teller-Effekt von K_2CuF_4 ist einer der zentralen Punkte dieser Arbeit, insbesondere im Vergleich mit Rechnungen am dreidimensional vernetzten KCuF_3 . Analyse und Rechnungen sind im Kap.6.8 zu finden.

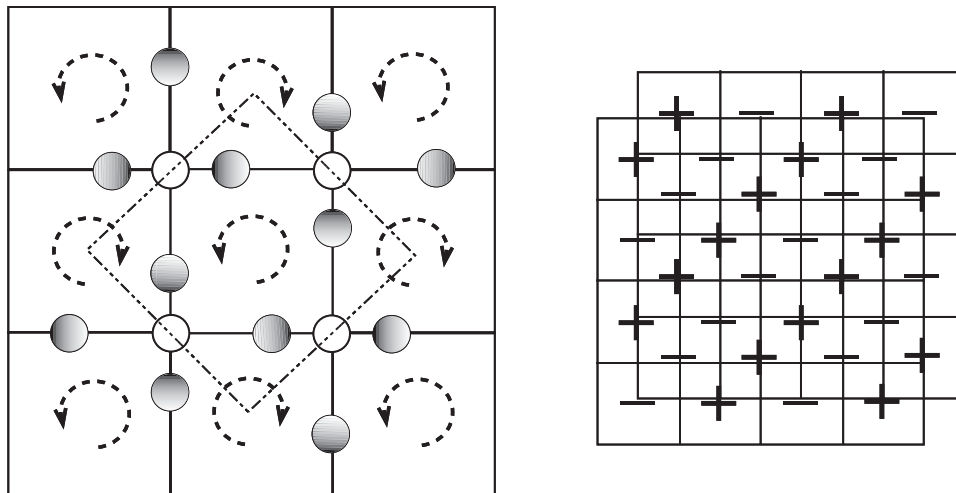


Abb.3 Jahn-Teller-Effekt in K_2CuF_4 und die Verschiebung der dunklen F-Ionen aus der symmetrischen Lage zwischen den hellen Cu-Ionen als positive '+' oder negative '-' Drehung aufgefaßt. Rechts daneben schematisch zwei Schichten übereinander gestapelt, entsprechend der tetragonal innen-zentrierten K_2NiF_4 -Struktur, so daß die tetragonale Symmetrie zerstört ist.

Zum Abschluß wollen wir noch einmal zur Struktur von K_2CuF_4 zurückkommen. Wie weiter oben beschrieben, war es nicht so klar, ob es sich um eine orthorhombische oder tetragonale Struktur handelte. Insbesondere sind ja die Gitterkonstanten in a - und b -Richtung gleich. Denn der Jahn-Teller-Effekt ist mit einer Verschiebung der Fluorionen verknüpft, die beim K_2CuF_4 in einer quadratischen Zelle eine gemeinsame positive oder negative Richtung haben, wie in Abb.3 dargestellt. Ein Quadrat ist dort durch ein Kupferion an jeder Ecke definiert. Durch diese Bewegung erniedrigt sich die Symmetrie, so daß sich die Einheitszelle mit $\sqrt{2}$ vergrößerten Gitterkonstanten verdoppelt und auch um 45° gedreht ist, wie in Abb.3 angedeutet ist. Trotz der Verschiebungen der Fluorionen ist eine

Drehung um 90° noch ein Symmetrieelement. Man könnte also annehmen, daß die tetragonale Symmetrie trotz des Jahn–Teller–Effektes erhalten bliebe. Dies ist auch der Fall für $KCuF_3$, bei dem Schichten mit der Struktur von Abb.3 genau übereinander gestapelt sind, wobei es wie in Abb.1 in Kap.5.4 zwei Möglichkeiten gibt: den ferrodistorativen Typ (d) mit immer demselben Drehsinn übereinander und den antiferrodistorativen Typ (a), wo ‘+’ Verschiebungen und ‘–’ Verschiebungen sich abwechseln.

Bei K_2CuF_4 ist die nächste Oktaederschicht um jeweils eine halbe Gitterkonstante in a und b Richtungen verschoben, wie rechts daneben skizziert, weil die unverzerrte K_2NiF_4 eine innenzentrierte tetragonale Struktur hat. Dadurch bilden sich Reihen von ‘+’ Verschiebungen und ‘–’ Verschiebungen in 45° –Richtung nebeneinander bzw. übereinander, die keine 90° –Drehung als Symmetrie mehr zulassen. Die nächste Schicht kann auch mit Verschiebung um -45° gestapelt werden. Dies ist aber nur eine um 90° gedrehte Struktur, aber die 90° –Drehung ist kein Symmetrieelement mehr. Ein Kristall, der beide Orientierungen enthält, besteht aus Domänen mit Domänenwänden dazwischen. Die Gitterkonstanten a und b bleiben aber trotz orthorhombischer Symmetrie gleich.

5.7 Die Struktur von Rb_2CuF_4 und Cs_2CuF_4

In einer frühen Untersuchung fanden Rüdorff u.a. [5.73], daß Rb_2CuF_4 ein Isotyp zu K_2NiF_4 oder K_2MgF_4 ist mit der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ und mit den Gitterkonstanten $a = 4.23 \text{ \AA}$ und $c = 13.2 \text{ \AA}$. Sie wiesen darauf hin, daß analog zu K_2CuF_4 die CuF_6 -Oktaeder durch den Jahn-Teller-Effekt in c -Richtung gestaucht sind. Wie bereits in Kap.5.6 diskutiert, ist diese Beobachtung nicht richtig, sondern lange und kurze Oktaederachsen wechseln sich in der (a, b) -Ebene ab, während in c -Richtung nur kurze Achsen der Oktaeder vorkommen, so daß es nur im Mittel so aussieht, als ob die CuF_6 -Oktaeder gestaucht sind (siehe Abb.1). Zu dieser Zeit gab es noch kein Khomskii-Kugel-Modell für die Schichtperowskite [5.64].

Gupta u.a. [5.74] überprüften mit Nullfeldresonanzmessung die Struktur von Rb_2CuF_4 und stellten fest, daß es die gleiche Struktur wie K_2CuF_4 hat [5.62], und aus der Größenordnung des Hypereinfeldes, daß Rb_2CuF_4 ebenfalls eine zweidimensional ferromagnetische Struktur haben könnte wie K_2CuF_4 . Dekker u.a. [5.75] studierten dieses Problem direkter mit Messungen der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme. Sie bestimmten die magnetische Ordnung von $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ Mischkristallen ($0 \leq x \leq 1$) und für das reine Rb_2CuF_4 den Ferromagnetismus mit einer Übergangstemperatur $T_c = 6.05 \pm 0.09^\circ\text{K}$. Die von ihnen gemessenen Gitterkonstanten $a = 4.238 \text{ \AA}$ und $c = 13.29 \text{ \AA}$ sind etwa dieselben, wie die von Rüdorff u.a. [5.73]. Sasaki u.a. [5.76] bestätigten mit einem SQUID-Magnetometer, daß Rb_2CuF_4 ein Ferromagnet mit einer Ordnungstemperatur von 6.05°K ist. Sie fanden heraus, daß die leichte Achse der Magnetisierung in der (a, b) -Ebene liegt und daß die Austauschkopplung $J/k_B = 12.3^\circ\text{K}$ ist.

Cs_2CuF_4 wurde zuerst von Dance u.a. [5.77] studiert. Die Röntgenstrahlanalyse zeigte, daß Cs_2CuF_4 ebenfalls isotyp mit K_2CuF_4 ist. Es handelt sich auch um einen zweidimensionalen Ferromagneten, dessen Sättigungsmagnetisierung $1.02\mu_B/\text{Formeleinheit}$ bei 4.2°K ist. Seine Curie-Temperatur ist $T_c = 9.8 \pm 0.3^\circ\text{K}$ (zu groß nach [5.76]) und für die Austauschkopplung $J/k_B = 8.3^\circ\text{K}$ (etwas zu klein). Für die Gitterkonstanten fanden sie $a = 6.234 \text{ \AA}$ und $c = 28.06 \text{ \AA}$ mit der Raumgruppe $I\bar{4}c2$.

In unseren Rechnungen benutzen wir die Röntgenstrahlstruktur von Kissel und Hoppe [5.78]. Für die Analyse gingen sie von der Raumgruppe D_{4h}^{17} oder $I4/mmm$ mit den Gitterkonstanten $a = 4.4026 \text{ \AA}$ und $c = 14.032 \text{ \AA}$ aus. Wie wir bereits wissen, müßte bei einer Jahn-Teller-Ordnung nach Abb.2 in Kap.5.6 die orthorhombische Raumgruppe $Bbcm$ genommen werden. Deshalb bekommen die Fluorionen F2 mit dem Wyckoff-Typ $(8i)$ in der Tabelle weiter unten eine Splitlage wie in Abb.1, d.h., sie erscheinen doppelt so oft, als wenn sie in der symmetrischen Lage $(4c)$ wären. Für die Röntgenintensitäten wird ihr Beitrag natürlich nur mit 50% berücksichtigt. Die Atompositionen mit dieser

Raumgruppe $I4/mmm$ für Cs_2CuF_4 sind nach diesen Autoren:

Atom		x	y	z
Cs	(4e)	0.0	0.0	.3544
Cu	(2a)	0.0	0.0	0.0
F1	(4e)	0.0	0.0	.1399
F2(sy)	(4c)	0.5	0.0	0.0
F2(sp)	(8i)	.4388	0.0	0.0

wobei F2(sp) die Splitposition und F2(sy) die mittlere und symmetrische Position ist.

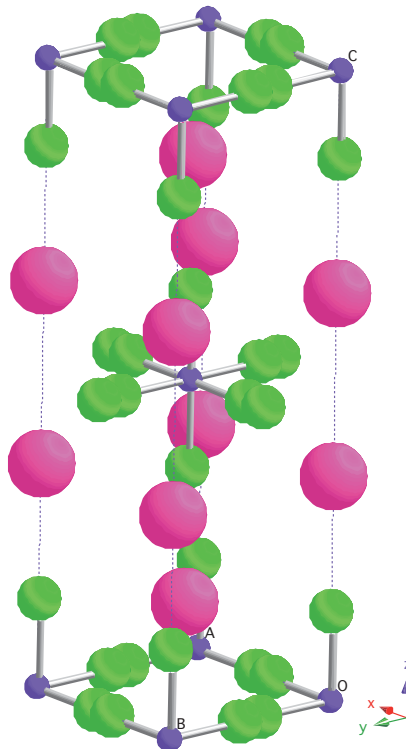


Abb.1 Cs_2CuF_4 tetragonal mit $I4/mmm$ und Fluor (helle Kugeln) in der Splitlage, große Kugeln Cs und kleine Cu, nach Kissel & Hoppe [5.78].

Sasaki u.a.[5.76] haben neben Rb_2CuF_4 auch die Magnetisierung von Cs_2CuF_4 gemessen. Mit einem Squid-Magnetometer bestimmten sie $\chi \equiv M/H$ und konnten aus dem Sättigungsverhalten im ferromagnetischen Zustand für χ_a und χ_c die leichte Richtung für die Magnetisierung herausfinden. Der Sättigungswert von χ_c war stets unterhalb des Demagnetisierungswertes $(4\pi N)^{-1}$. Deshalb ist die Magnetisierung von Cs_2CuF_4 in der (a, b) -Ebene wie auch die von Rb_2CuF_4 , und auch die Übertemperatur sind bei beiden Substanzen $T_c = 6.05^\circ K$.

5.8 Die Struktur von La_2CuO_4

Der ferromagnetische Perowskit K_2CuF_4 mit einer Schichtstruktur hat einen sehr viel "berühmteren" Verwandten La_2CuO_4 , der mit Barium dotiert Ausgangspunkt für die Entwicklung von Hoch- T_c -Supraleitern gewesen ist [5.79]. Die Motivation zu den Hochdruckexperimenten von Ishizuka u.a. [5.71] an K_2CuF_4 war die Ähnlichkeit im Aufbau dieser beiden Substanzen. Bei La_2CuO_4 sind die langen Achsen der CuO_6 -Oktaeder alle parallel und senkrecht zur (a, b) -Ebene, in der sie miteinander vernetzt sind, während sich bei K_2CuF_4 lange und kurze Achsen in dieser Oktaederschicht abwechseln. Auf Grund dieser unterschiedlichen Struktur ist La_2CuO_4 ein Antiferromagnet und K_2CuF_4 ein Ferromagnet. Die Idee liegt also nahe, durch Druck die asymmetrische Position des Fluorions in der (a, b) -Ebene auf Grund des Jahn-Teller-Effektes in eine symmetrische zu verwandeln, so daß sich dann bei höheren Druck eine Struktur wie bei La_2CuO_4 herausbilden sollte. Wie in Kap.5.6 und Kap.6.8 diskutiert, ist diese Idee im Prinzip richtig, der Ferromagnetismus verliert sich unter Druck, und in der Hochdruckphase sind alle langen Achsen der CuF_6 -Oktaeder tatsächlich parallel, aber die Hochdruckstruktur ist ganz anders als die erwartete La_2CuO_4 -Struktur.

Longo und Raccach [5.80] waren wahrscheinlich die ersten, die die La_2CuO_4 -Struktur studiert haben. Allerdings hatten sie nur Pulverdaten bei Raumtemperatur zur Verfügung. Sie fanden heraus, daß La_2CuO_4 eine orthorhombisch verzerrte K_2NiF_4 -Struktur hat, deren Gitterkonstanten $a = 5.363 \text{ \AA}$, $b = 5.409 \text{ \AA}$ und $c = 13.17 \text{ \AA}$ waren. Sie nahmen an, daß die Raumgruppe $Fmmm$ ist und fanden damit, daß es zwei lange Cu-O Distanzen von 2.40 \AA und vier kürzere von 1.90 \AA geben muß. Ihre Resultate sind in der folgenden Liste für die Atompositionen zusammengefaßt:

Atom		x	y	z
La	(8i)	0.0	0.0	z_{La}
Cu	(4a)	0.0	0.0	0.0
O1	(8i)	0.0	0.0	z_{O1}
O2	(8e)	.25	.25	0.0

wobei die z -Koordinaten $z_{\text{La}} = 0.362 \text{ \AA}$ und $z_{\text{O1}} = 0.182 \text{ \AA}$ sind. Das größere Verhältnis von c/a für La_2CuO_4 , verglichen mit K_2NiF_4 , stimmte mit dem erwarteten Jahn-Teller-Effekt für Cu^{2+} mit einer d^9 -Konfiguration überein.

Die Untersuchungen von Grande u.a. [5.81], ebenfalls mit Röntgenstrahlen, aber an Einkristallen, führten dann zu der heute akzeptierten Struktur mit der orthorhombischen Raumgruppe $Abma$. Die Gitterkonstanten weichen ein wenig von den vorigen mit $a = 5.406 \text{ \AA}$, $b = 5.370 \text{ \AA}$ und $c = 13.15 \text{ \AA}$ ab. Die wesentliche Verbesserung durch diese

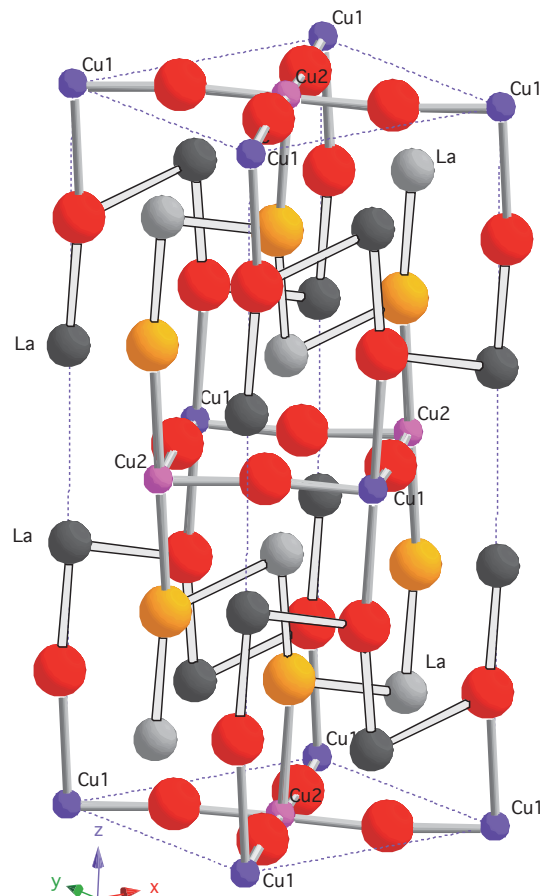


Abb.1 Struktur von La_2CuO_4 mit Raumgruppe $Pcma$, die mit dem A-Typ Antiferromagnetismus verträglich ist. Cu1-Spin $\parallel \vec{x}$ und Cu2-Spin $\parallel -\vec{x}$. Die größten Kugeln sind Sauerstoff. Die “Bonds” zwischen den Cu–O Schichten sind mögliche Pfade für den ferromagnetischen Austausch.

Strukturbestimmung mit der folgenden Liste für die Positionen

Atom		x	y	z
La	(8 <i>f</i>)	0.0	0.0	.362
Cu	(4 <i>a</i>)	0.0	0.0	0.0
O1	(8 <i>f</i>)	.969	0.0	.187
O2	(8 <i>e</i>)	.25	.25	.007

ist die Rotation oder Kippung der CuO_6 -Oktaeder, wie sie in Abb.1 zu sehen ist. Dieser strukturtypischen Überlagerung von Jahn–Teller–Verzerrungen mit lokalen Rotationen der Oktaeder sind wir schon an anderer Stelle begegnet. So sind, wie man durch Vergleich der beiden Listen für die Atompositionen entnehmen kann, die z -Positionen von La und O1 dieselben und die zwei langen Cu–O Abstände von 2.46 \AA und die vier kürzeren von 1.91 \AA faktisch auch die gleichen wie bei der Struktur ohne die zusätzlichen Oktaederbewegungen.

Diese Untersuchungen wurden von Jorgensen u.a. [5.82] mit Hilfe von Neutronen an Pulverproben bestätigt. Ihre Gitterkonstanten für die gleiche Raumgruppe $Abma$ sind

$a = 5.4204$, $b = 5.3349$ und $c = 13.1072$ Å bei 10°K und die Positionen

Atom		x	y	z
La	(8f)	.0092	0.0	.3616
Cu	(4a)	0.0	0.0	0.0
O1	(8f)	-.0410	0.0	.1841
O2	(8e)	.25	.25	.0087

Die magnetische Struktur, ebenfalls mit Neutronenstreuung an Pulverproben, haben Vaknin u.a. [5.83] bestimmt. Sie nahmen unterdotierte Proben von $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$, weil fehlender Sauerstoff die antiferromagnetische Ordnung stabilisiert. Die Proben hatten eine Néel-Temperatur von 220°K und das magnetische Moment der Kupferionen war $\approx 0.5 \mu_B$. Sie bestätigten die antiferromagnetische Struktur in der (a, b) -Ebene, wobei die Spins in die a -Richtung zeigen. Die Spinrichtung ändert sich in b -Richtung bei einer halben Gitterkonstante um 180°.

Eine weitere wichtige Information ist die Messung der Energielücke durch Ginder u.a. [5.84]. Sie fanden dafür 2.0 eV.

Literatur für Kapitel 5

- [5.1] L. Stixrude & R.E. Cohen, *Nature* **364**, 613 (1993).
- [5.2] J.B. Goodenough, J.M. Longo, *Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite related compounds*, in Landolt-Börnstein III/4a, p.126, Springer-Verlag Berlin (1970).
- [5.3] A.M. Glazer, *The Classification of Tilted Octaedra in Perovskites*, *Acta Crystallogr.* **B28**, 3384 (1972) ; *Simple Ways of Determining Perovskite Structures*, *Acta Crystallogr.* **A31**, 756 (1975).
- [5.4] S.K. King, *Seeing the mantle in the round*, *Nature* **361**, 688 (1993).
- [5.5] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 2, Inorganic Compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3 , Interscience Publ. (1964).
- [5.6] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **24**, 1236 (1956).
- [5.7] C.W. Jones, P.D. Battle, P. Lightfoot and W.T. Harrison, *The Structure of SrRuO_3 by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction*, *Acta Cryst.* **C45**, 365 (1989).
- [5.8] H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno and Y. Kawamoto, *Structural Characterization of the Orthorhombic Perovskites: $[\text{ARuO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Pr}$)]*, *Materials Research Bulletin* **29**, 1271 (1994).
- [5.9] R.J. Bouchard and J.L. Gillson, *Electrical Properties of CaRuO_3 and SrRuO_3 Single Crystals*, *Mat. Res. Bull.* **7**, 873 (1972).
- [5.10] A. Callaghan, C.W. Moeller, and R. Ward, *Magnetic Interactions in Ternary Ruthenium Oxides*, *Inorganic Chemistry*, 1572 (1966).

- [5.11] J.J. Neumeier, A.L. Cornelius, J.S. Schilling, *Influence of Pressure on the ferromagnetic transition temperature of SrRuO₃*, Physica **B198**, 324 (1994).
- [5.12] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J.E. Crow, and R.P. Guertin, *Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystals Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ (0 ≤ x ≤ 1.0)*, Phys. Rev. **B56**, 321 (1997).
- [5.13] J.M. Longo, P.M. Raccach, and J.B. Goodenough, *Magnetic Properties of SrRuO₃ and CaRuO₃*, J. Appl. Phys. **39**, 1327 (1968).
- [5.14] T.C. Gibb, R. Greatrex, N.M. Greenwood, D.C. Puxley, and K.G. Snowdon, *A Study of the Magnetic Superexchange Interactions in the Solid-Solution Series Ca_xSr_{1-x}RuO₃ by Ruthenium-99 Mössbauer Spectroscopy*, J. Solid State Chem. **11**, 17 (1974).
- [5.15] T. He and R.J. Cava, *Disorder-induced ferromagnetism in CaRuO₃*, Phys. Rev. **B63**, 172403 (2001).
- [5.16] K. Yoshimura, T. Imai, T. Kiyama, K.R. Thurber, A.W. Hunt, and K. Kosuge, *¹⁷O NMR Observation of Universal Behavior of Ferromagnetic Spin Fluctuations in the Itinerant Magnetic System Sr_{1-x}Ca_xRuO₃*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4397 (1999).
- [5.17] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, R. Kanno and M. Takano, *Spin fluctuations in the ruthenium oxides RuO₂, SrRuO₃, CaRuO₃, and Sr₂RuO₄ probed by Ru NMR*, Phys. Rev. **B60**, 12279 (1999).
- [5.18] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor and G. Hilscher, *Specific Heat of (Sr-Ca)RuO₃*, J. Phys. Soc. Japan. **67**, 307 (1998).
- [5.19] N. Grewe and F. Steglich, *Heavy Fermions in "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths"* vol. **14**, ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland (1991).
- [5.20] W. Bensch, H.W. Schmalke, and A. Reller, *Structure and Thermochemical Reactivity of CaRuO₃ and SrRuO₃*, Solid State Ionics, **43**, 171 (1990).
- [5.21] S. Nishizaki, Y. Maeno, Z. Mao, *Changes in the superconducting state of Sr₂RuO₄ under magnetic fields probed by specific heat*, J. Phys. Soc. Jap. **69**, 572 (1999).
- [5.22] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, Springer-Verlag (1993).
- [5.23] G. Zwirgner, E. Runge & N.E. Christensen, Physica B **163**, 97 (1990).
- [5.24] D.J. Singh, *Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO₃*, J. Appl. Phys. **79**, 4818 (1996).
- [5.25] G. Santi and T. Jarlborg, *Calculation of the electronic structure and the magnetic properties of SrRuO₃ and CaRuO₃*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9563 (1997).
- [5.26] I.I. Mazin and D.J. Singh, *Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites*, Phys. Rev. **B56**, 2556 (1997).
- [5.27] D.A. MacLean, H.N. NG, and J.E. Greedan, *Crystal Structures and Crystal Chemistry of the RETiO₃ Perovskites: RE = La, Nd, Sm, Gd, Y*, J. Solid State Chem. **30**, 35 (1979).

- [5.28] J.E. Greedan and D.A. MacLean, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.37*, 249 (1978).
- [5.29] J.P. Goral, J.E. Greedan, and D.A. MacLean, *Magnetic Behavior in the Series $La_x Y_{1-x} TiO_3$* , *J. Solid State Chem.* **43**, 244 (1982).
- [5.30] N.F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, Taylor and Francis LTD. (1974).
- [5.31] J.D. Garrett, J.E. Greedan, and D.A. MacLean, *Mater. Res. Bull.* **16**, 145 (1981).
- [5.32] Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, and Y. Tokura, *Variation of Mott–Hubbard gap features with change of electron correlation and band filling*, *Phys. Rev.* **B51**, 9581 (1995).
- [5.33] T. Arima, Y. Tokura, and J.B. Torrance, *Variation of optical gaps in perovskite–type 3d transition–metal oxides*, *Phys. Rev.* **B48**, 17006 (1993).
- [5.34] G.I. Meijer, W. Henggeler, J. Brown, O.S. Becker, J.G. Bednorz, C. Rossel, and P. Wachter, *Reduction of ordered moment in strongly correlated $LaTiO_{3+\delta}$ upon band filling*, *Phys. Rev.* **B59**, 11832 (1999).
- [5.35] J.R. Hester, K. Tomimoto, H. Noma, F.P. Okamura and J. Akimisu, *Electron Density in $YTiO_3$* , *Acta Cryst.* **B53**, 739 (1997).
- [5.36] J. Akimisu, H. Ichikawa, N. Eguchi, T. Miyano, M. Nishi and K. Kakurai, *Direct Observation of Orbital Ordering in $YTiO_3$ by means of the Polarized Neutron Diffraction Technique*, *J. Phys. Soc. Japan.* **70**, 3475 (2001).
- [5.37] Y. Murakami, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Resonant X–Ray Scattering from Orbital Ordering in $LaMnO_3$* , *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- [5.38] B. Keimer, D. Casa, A. Ivanov, J.W. Lynn, M.V. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Spin Dynamics and Orbital State in $LaTiO_3$* , *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3946 (2000).
- [5.39] K.I. Kugel and D.I. Khomskii, *Crystal structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy*, *Sov. Phys. JETP* **37**, 725 (1973).
- [5.40] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. Anderé, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, E. Müller–Hartmann, and M. Braden, *Crystal and magnetic structure of $LaTiO_3$: Evidence for non–degenerate t_{2g} –orbitals*, *Phys. Rev.* **B68**, 060401(R) (2003).
- [5.41] M.D. Sturge, *Solid State Physics vol.20* (1967).
- [5.42] A. Okazaki and Y. Suemune, *The Crystal Structure of $KCuF_3$* , *J. Phys. Soc. Japan.* **16**, 176 (1961).
- [5.43] A. Okazaki and Y. Suemune, *J. Phys. Soc. Japan.* **16**, 671 (1961).
- [5.44] A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Japan.* **26**, 876 (1961); **27**, 518 (1969).
- [5.45] M.T. Hutchings, E.J. Samuelsen, G. Shirane, and K. Hirakawa, *Neutron–Diffraction Determination of the Antiferromagnetic Structure of $KCuF_3$* , *Phys. Rev.* **188**, 919 (1969).

- [5.46] K. Hirakawa and Y. Kurogi, *One-Dimensional Antiferromagnetic Properties of $KCuF_3$* , Supp. Prog. Theo. Phys. **46**, 147 (1970).
- [5.47] S.K. Satija, J.D. Axe, G. Shirane, H. Yoshizawa, and K. Hirakawa, *Neutron scattering of spin waves in one-dimensional antiferromagnet $KCuF_3$* , Phys. Rev. **B21**, 2001 (1980).
- [5.48] R.H. Buttner, E.N. Malsen and N. Spadaccini, *Structure, Electron Density and Thermal Motion of $KCuF_3$* , Acta Cryst. **B46**, 131 (1990).
- [5.49] I. Yamada, H. Fujii and M. Hidaka, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 3397 (1989).
- [5.50] T. Ishii and I. Yamada, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 5771 (1990).
- [5.51] I. Yamada and N. Kato, J. Phys. Soc. Japan. **63**, 289 (1994).
- [5.52] N. Kato and I. Yamada, J. Phys. Soc. Japan. **63**, 3515 (1994).
- [5.53] M. Hidaka, T. Eguchi and I. Yamada, *New Superlattice Crystal Structure in $KCuF_3$ Revealed by x -Ray Diffraction Experiments*, J. Phys. Soc. Japan **67**, 2488 (1998).
- [5.54] K.I. Kugel and D.I. Khomskii, *The Jahn-Teller Effect and Magnetism: Transition metal compounds*, Sov. Phys. Usp. **25**, 231 (1982).
- [5.55] A.J. Edwards and R.D. Peacock, *The Structures of Potassium Trifluorocuprate (II) and Potassium Trifluorochromate (II)*, J. Chem. Soc. (1959), 4126.
- [5.56] K. Knox, *Perovskite-Like Fluorides. I. Structures of $KMnF_3$, $KFeF_3$, $KCoF_3$, $KNiF_3$ and $KZnF_3$. Crystal Field Effects in the Series and $KCrF_3$ and $KCuF_3$* , Acta Cryst. **14**, 583 (1961).
- [5.57] J.C. Cousseins et A. de Kozak, *Sur les fluorures doubles de chrome bivalent de potassium ou de rubidium*, Acad. Sci. Ser. **C263**, 1533 (1966).
- [5.58] W. Rudorff, G. Lincke et D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 150 (1963).
- [5.59] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder und D. Babel, *Jahn-Teller-Effekt und Kristallstruktur-Verzerrung bei den Kupfer-Fluorperowskiten $NaCuF_3$ und $RuCuF_3$* , Z. anorg. allg. Chem. **585**, 93 (1990).
- [5.60] M. Hidaka and M. Ono, J. Phys. Soc. Japan **43**, 258 (1977).
- [5.61] K. Knox, J. Chem. Phys. **30**, 991 (1959).
- [5.62] I. Yamada, *Magnetic Properties of K_2CuF_4 — A Transparent Two-Dimensional Ferromagnet*, J. Phys. Soc. Japan, **33**, 979 (1972).
- [5.63] K. Hirakawa and H. Ikeda, *Investigations of Two-Dimensional Ferromagnet K_2CuF_4 by Neutron Scattering*, J. Phys. Soc. Japan, **35**, 1328 (1973).
- [5.64] D.I. Khomskii & K.I. Kugel, *Orbital and magnetic structure of two-dimensional ferromagnets with Jahn-Teller ions*, Solid State Commun. **13**, 763 (1973).
- [5.65] Y. Ito and J. Akimizu, *Observation of Orbital Ordering in K_2CuF_4* , J. Phys. Soc. Japan, **40**, 1333 (1976).
- [5.66] R. Haegele and D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. **409**, 11 (1974).
- [5.67] M. Hidaka and P.J. Walker, Solid State Commun. **31**, 383 (1979).

- [5.68] M. Hidaka, K. Inoue, I. Yamada and P.J. Walker, *X-Ray Diffraction Study of the Crystal Structures of K_2CuF_4 and $K_2Cu_xZn_{1-x}F_4$* , *Physica* **121B**, 343 (1983).
- [5.69] M. Totani, Y. Fukuda, and I. Yamada, *Evidence of the orthorhombic D_{2h}^{18} symmetry of K_2CuF_4 : Phonon-Raman scattering measurements*, *Phys. Rev.* **B40**, 10577 (1989).
- [5.70] M. Ishizuka, I. Yamada, K. Amaya and S. Endo, *Change of Magnetism in the Two-Dimensional Heisenberg Ferromagnet K_2CuF_4 observed at High Pressures*, *J. Phys. Soc. Japan*, **65**, 1927 (1996).
- [5.71] M. Ishizuka, M. Terai, M. Hidaka, S. Endo, I. Yamada, and O. Shimomura, *Pressure-Induced structural phase transition in the two-dimensional Heisenberg ferromagnet K_2CuF_4* , *Phys. Rev.* **B57**, 64 (1998).
- [5.72] H. Manaka, I. Yamada, T. Kitazawa, M. Kobayashi, M. Ishizuka and S. Endo, *Observation of Pressure-Induced Structural Transition in K_2CuF_4 by Phonon-Raman Scattering Experiments: Change of the Orbital Ordering by Pressure*, *J. Phys. Soc. Japan*, **66**, 2989 (1997).
- [5.73] W. Rüdorff, G. Lincke und D. Babel, *Untersuchungen an terären Fluoriden. II, Kobalt(II)-und Kupfer(II)-fluoride*, *Z. anorg. allg. Chem.* **320**, 150 (1963).
- [5.74] L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, S.D. Damle, U.R.K. Rao, L.D. Khoi and P. Veillet, *Magnetic Resonance Studies in Rb_2CuF_4* , *Resonance* **17**, 41 (1975).
- [5.75] C. Dekker, A.F.M. Arts, and H.W. de Wijn, *Magnetic order in the two-dimensional randomly mixed ferromagnet-antiferromagnet $Rb_2Cu_{1-x}Co_xF_4$* , *Phys. Rev.* **B38**, 11512 (1988).
- [5.76] S. Sasaki, N. Narita, and I. Yamada, *Preparation and Magnetic Susceptibility of Cs_2CuF_4 and Rb_2CuF_4* , *J. Phys. Soc. Japan*, **64**, 2701 (1995).
- [5.77] J.M. Dance, J. Grannec et A. Tressaud, *Étude cristallographique et magnétique de Cs_2CuF_4 : un ferromagnétique à caractère bidimensionnel*, *R.C. Acad. Sci. Ser.* **c1976**, 115.
- [5.78] D. Kissel und R. Hoppe, *Zur Kenntnis des Systems CsF/CuF_2 : $Cs_2[CuF_4]$* , *Z. anorg. allg. Chem.* **540/541**, 135 (1986).
- [5.79] J.K. Bednorz, K.A. Müller, *Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, *Z. Phys.* **64**, 189 (1986).
- [5.80] J.M. Longo and P.M. Raccach, *The Structure of La_2CuO_4 and $LaSrVO_4$* , *J. Solid State Chem.* **6**, 526 (1973).
- [5.81] B. Grande, H.K. Müller-Buschbaum und M. Schweizer, *Zur Kristallstruktur von Seltenmetalloxocupraten: La_2CuO_4 , Gd_2CuO_4* , *Z. anorg. allg. Chem.* **428**, 120 (1977).
- [5.82] J.D. Jorgensen, B. Babrowski, S. Pei, D.G. H.B. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Schriber, E.L. Venturni, and D.S. Ginley, *Superconducting phase of $La_2CuO_{4+\delta}$: A superconducting composition resulting from phase separation*, *Phys. Rev.* **38**, 11337

(1988).

- [5.83] D. Vaknin, S.K. Sina, D.E. Moncton, D.C. Johnston, J.M. Newsam, C.R. Safinya, and H.E. King. Jr., *Antiferromagnetism in La_2CuO_{4-y}* , Phys. Rev. Lett. **58**, 2802 (1987).
- [5.84] J.M. Ginder, M.G. Roe, Y. Song, R.P. McCall, J.R. Gaines, and E. Ehrenfreund, *Photoexcitations in La_2CuO_4 : 2-eV energy gap and long-lived defect states*, Phys. Rev. **B37**, 7506 (1988).