

Kapital 6: Resultate der Rechnungen

Die Lokal-Spin-Dichte-Approximation (LSDA) unterschätzt die Lücke von Isolatoren, und die Aussagen für Übergangsmetalle am Ende der Reihe, z.B. für Nickel- und Kupferverbindungen, sind nicht zuverlässig, ob es Metalle oder Isolatoren sind. Die falschen Ergebnisse werden oft mit der starken Korrelation der $3d$ -Elektronen in Verbindung gebracht. Trotzdem haben Berechnungen von diesen Materialien mit LSDA physikalisch vernünftige Resultate, die insbesondere für die Kristallstrukturen korrekte Ergebnisse liefern, wie wir in dieser Arbeit zeigen werden.

6.1 Berechnung der kubischen Struktur des Perowskits

Um ein besseres Verständnis für die Fehler der LSDA für Ni und Cu zu gewinnen, berechnen wir die ganze Reihe kubischer Perowskite KRF_3 für $R = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ und Zn mit den experimentell bestimmten Gitterkonstanten [6.1]. Bei orthorhombischer Struktur werden die gemittelten Gitterkonstanten genommen und bei der Rechnung nach einem ferromagnetischen Grundzustand gesucht. Die idealisierten kubischen Perowskite mit d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , d^8 , d^9 und d^{10} Konfiguration in einem Fluor-Oktaeder sind für Cr, Mn, Fe und Co magnetisch und für Ni, Cu und Zn unmagnetisch. $KZnF_3$ ist ein Isolator wie auch $KMnF_3$ mit voller bzw. halbvoller d -Schale. Alle anderen Verbindungen sind Metalle, was natürlich nicht richtig ist. Warum findet die LSDA für d^8 -Konfiguration von Ni^{2+} in $KNiF_3$ und für die d^9 -Konfiguration von Cu^{2+} in $KCuF_3$ keine magnetische Lösung? Die Ursache sind die σ -Bindungen zwischen den e_g Orbitalen der Nickel- und Kupferionen mit den $2p$ -Fluorzuständen, die zu einer niedrigen Zustandsdichte wegen der größeren Überlappung, verglichen mit den t_{2g} -Zuständen der Chrom-, Mangan-, Eisen- und Kobaltionen, führen.

Sehr wenige d -Elektronen vom t_{2g} -Typ verhalten sich auch anders. So erhielten Fujitani und Asano [6.2] für ein fiktives kubisches $YTiO_3$ mit einem d^1 -Orbital des Ti^{3+} -Ions auch keinen Magnetismus. Sie benutzten dabei ein "full-potential linear augmented-plane-wave" oder FLAPW-Programm, während unsere Rechnungen mit dem FPLO-Programm gemacht worden sind [6.3]. Durch Erniedrigung der hohen kubischen Symmetrie zu der experimentellen orthorhombischen finden sie jedoch eine magnetische Lösung. Dies deckt sich mit unserer Erfahrung, daß mit einer korrekten, wenig symmetrischen Anordnung der Ionen, bei $KNiF_3$ und bei $KCuF_3$ der Bandstrukturcode magnetisch stabile Lösungen findet, wie im folgenden gezeigt wird.

Es gibt zwei Effekte, das Kristallfeld und die Austauschenergie der Hundschen Regel, die in Bandstrukturrechnungen berücksichtigt werden, allerdings sind die Austauschenergien in LSD-Näherung bereits gemittelt. Nach Adler und Feinleib [6.4] gibt es bei Ionen mit mehreren d -Orbitalen eine sogenannte Hochspinkonfiguration, wenn die Spinaustauschenergie größer als das Kristallfeld ist. Dann wird der Zustand mit Spins \uparrow mit fünf d -Orbitalen zuerst gefüllt, ohne Unterschied, ob es sich um t_{2g} oder e_g -Zustände handelt,

und danach die Spinzustände mit \downarrow . Umgekehrt bekommt man sogenannte Niedrigspinzustände, wenn das Kristallfeld größer als die Austauschenergie ist. Dann wird das t_{2g} -Orbital von sechs d -Orbitalen zuerst gefüllt und der höchste Wert von $S = 3/2$ ergibt sich für die d^3 Konfiguration und nicht $S = 5/2$ für d^5 -Konfiguration wie im Hochspinfall. Für mehr als sechs d -Elektronen füllt man die vier e_g -Orbitale auf, wobei der höchste Spin $S = 1$ für d^8 ist. Aber auch im Hochspinfall erhält man für d^8 als Gesamtspin $S = 1$. Für die kubischen Perowskite KRF_3 mit den Konfigurationen d^4 (Cr^{2+}) d^5 (Mn^{2+}), d^6 (Fe^{2+}) und d^7 (Co^{2+}) erhalten wir immer Hochspin-Werte, d.h., von den zwei Effekten, Kristallfeld und die Austauschenergie der Hundschens Regel, ist der letztere dominant.

LSDA enthält Selbstwirkungsenergie bei der Berechnung. Die Selbstwirkungsenergie in LSDA verschiebt die d -Orbitale mit beiden Spinrichtungen zur Fermi-Kante. Da das Kristallfeld nur eine Aufspaltung zwischen e_g und t_g -Zuständen bewirkt, erhält man selbst bei einer magnetischen Lösung d -Zustände an der Fermikante. Damit hat man ein Metall, es sei denn, die Schalen sind abgeschlossen wie bei der d^5 oder d^{10} -Konfiguration bei kleinen Kristallfeldern wie beim KZnF_3 .

Ein Perowskit ohne Übergangsmetallionen wie KMgF_3 produziert mit der LDA eine Energielücke und wird damit korrekt als ein Isolator berechnet. Die Ionen Mg^{2+} und K^+ besitzen abgeschlossene Schalen und transferieren je ein Elektron an Fluor, so daß es ebenfalls mit p^6 eine abgeschlossene Schale hat, d.h., die p -Orbitale vom Fluor-Ion werden unterhalb der Fermi-Kante gelegt.

Die Idee ist, daß beim KCuF_3 die Lage der p -Niveaus auch nicht anders ist. Nur die Lage der d -Niveaus wird falsch berechnet, die besetzten sollten tiefer liegen und die unbesetzten oberhalb der Fermikante sein, wie auch Zaanen und andere [6.5] postuliert haben. Im übrigen geben Hartree-Fock-Rechnungen diese sogenannte "charge transfer"-Eigenschaft [6.6]. Allerdings sind die Lücken dann viel zu groß. Ein Kompromiß zwischen der lückenlosen LSDA und der viel zu großen Lücken der Hartree-Fock-Rechnungen ist die bereits vorher erwähnte $\text{LDA}+U$ -Näherung.

Sicher sind die Verhältnisse komplizierter, weil die Mischung der d - und der p -Zustände doch groß ist und an der Fermikante durchaus d -Zustände eine Rolle spielen. Meist gelingt es, Magnetismus und die Energielücken zu erzeugen, indem man die experimentell beobachtete niedrige Symmetrie von z.B. KCuF_3 benutzt. Die Lücken sind natürlich viel zu klein. Die Erniedrigung der Symmetrie erzeugt zusätzliche Kristallfelder, so daß sich die Breite der Bänder verringert als Folge der Lückenbildung und damit Magnetismus möglich ist.

6.2 Bandstrukturechnungen für SrRuO₃

Im folgenden wollen wir die aus der Literatur bekannten Rechnungen wiederholen und dann den Einfluß der realen Perowskitstruktur des SrRuO₃ genauer analysieren, wie also die Rotationen der RuO₆-Oktaeder die Gesamtenergie, die magnetischen Momente und die Zustandsdichten verändern in Analogie zum Einfluß des Jahn-Teller-Effekts auf diese Größen, der in den folgenden Kapiteln analysiert wird.

Wie bereits erwähnt, hat Singh [6.7] die elektronische Struktur und magnetischen Eigenschaften von SrRuO₃ berechnet, und zwar mit der LAPW-Methode [6.8]. Für eine fiktive kubische Struktur mit der gemittelten Gitterkonstante von 3.923 Å ergab die Rechnung ein ferromagnetisches Metall mit einem magnetischen Moment von 1.17 μ_B . Für die experimentell bestimmte orthorhombische Struktur von SrRuO₃ vergrößerte sich das Moment auf 1.59 μ_B . Eine zusätzliche Lücke, die für die Majoritätsspins knapp über der Fermienergie ist, wie in Abb.6, deutet fast auf ein Halbmetall für ferromagnetisches SrRuO₃ hin, allerdings ist, wie gesagt, die Fermienergie nicht in der Bandlücke.

Santi und Jarlborg [6.9] berechnen ebenfalls die elektronische Struktur von SrRuO₃ und auch von CaRuO₃, aber mit der LMTO-Methode [6.10, 11]. Im Prinzip sind deren Ergebnisse dieselben, nur ist das magnetische Moment mit 1,41 μ_B für kubisches SrRuO₃ und Gitterkonstante 3.92 Å etwas größer. Mit der kleineren mittleren Gitterkonstante von 3.84 Å ist das Moment Null für CaRuO₃. In der orthorhombischen Struktur bekamen sie für das magnetische Moment 1.58 μ_B für eine Formeleinheit SrRuO₃ und ein magnetisches Moment von 1,61 μ_B pro Ru für CaRuO₃. Mazin und Singh [6.12] vergleichen ebenfalls CaRuO₃ mit SrRuO₃ mit einer anderen Bandstruktur-Technik. Sie finden, daß in der orthorhombischen Struktur CaRuO₃ der unpolarisierte Zustand eine kleinere Energie als der ferromagnetische hat, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Zuerst berechnen wir die elektronische Struktur von kubischem SrRuO₃ mithilfe des fplo-Programms [6.3]. Da SrRuO₃ ein Ferromagnet ist, wird die LSDA benutzt mit dem Austausch- und Korrelationsfunktional von Perdew und Zunger [6.13]. Aus der Strukturbestimmung von Jones u.a.[6.14] erhält man durch Mittelung 3,923 Å als Gitterkonstante einer kubischen Struktur. Da SrRuO₃ ein Metall ist, haben wir mit relativ vielen, d.h. mit 1728 k -Punkten gerechnet. Die Rechnung ergibt als gesamtes Moment von Ruthen und seiner Sauerstoffumgebung 1,08 μ_B für eine Formeleinheit des kubischen SrRuO₃. Die gesamte Zustandsdichte für kubisches SrRuO₃ ist in Abb.1 gezeigt, wobei die Dichten für die beiden Spinrichtungen einfach gegeneinander verschoben sind.

Um den Einfluß von der Rotation des Oktaeders von RuO₆ auf die elektronische Struktur von SrRuO₃ zu verstehen, betrachten wir zuerst eine Rotation des Oktaeders von RuO₆ um die z -Achse für SrRuO₃ und dann gemeinsame Rotationen um die x - und y -Richtungen. Die experimentell bestimmte Struktur vom GdFeO₃-Typ ist nach Glazer [6.15] vom Rotationstyp $a^-a^-b^+$ und ergibt sich aus der Kombination dieser beiden

Drehungen α und β im Netzwerk der SrRuO_3 -Oktaeder.

Eine Rotation um die z -Achse ist nach Glazer [6.15] mit dem Symbol $a^0a^0b^+$ und der Raumgruppe $P4/mbm$ mit Nummer 127 verknüpft, wobei $a^0a^0b^+$ bedeutet, daß die Oktaeder von RuO_6 um die x - und y -Achse nicht gedreht werden und sich um die z -Achse im gleichen Sinne wie seine Nachbarn in z -Richtung drehen. Die Gitterkonstanten für SrRuO_3 sind so gewählt, daß sie mit der gemittelten übereinstimmen, wie sie auch in der Literatur verwendet worden sind. Durch die Drehung ist die Einheitszelle tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = b = 5.548 \text{ \AA}$ und $c = 3.923 \text{ \AA}$. Es gibt zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, so daß $a = \sqrt{2}c$ ist. Siehe für Details Anhang 2, wo auch erläutert wird, wie sich diese Raumgruppe ergibt. 280 k -Punkte, was einer Grenze für $k = (12, 12, 12)$ entspricht, wurden bei der Rechnung berücksichtigt. Bei einer Rotation um a ist die veränderte Position der O-Ionen mit der Position g durch $\delta y_b = \frac{1}{4}\beta$ gegeben, wie in der Tabelle der Positionen für $P4/mbm$:

Atom	x	y	z	
Ru(2a)	0.0	0.0	0.0	
Sr(2c)	0.5	0.0	0.5	6.2 i
O1(2b)	0.0	0.0	0.5	
O2(4g)	$0.25 - \delta y_b$	$0.25 + \delta y_b$	0.0	

Die Energie bzw. die Energiedifferenz als Funktion der Positionsänderung δy_b dieses Sauerstoffs auf Grund der Drehung der Oktaeder ist in Abb. 2 dargestellt. Man findet ein Energieminimum in der Nähe von $\delta y_b = 0.05$ mit einem magnetischen Moment von $1.25 \mu_B$ pro Formeleinheit. Für dieselbe Drehung ist die totale Zustandsdichte für SrRuO_3 in Abb. 3 gezeigt, die die für einen Bandmagneten typische Verschiebung von Spin \uparrow und Spin \downarrow im Sinne von Stoner zeigt. Diese Zustandsdichte unterscheidet sich nicht wesentlich von der des kubischen SrRuO_3 .

Die Rotationen der Oktaeder von RuO_6 in x und y -Richtung für SrRuO_3 sind vom Typ $a^-a^-b^0$ [6.15], zu denen die Raumgruppe $Ibmm$ mit Nummer 74 gehört. Das Symbol $a^-a^-b^0$ bedeutet, daß die Rotationen um die x - bzw. y -Achse den gleichen Wert haben und sich um die z -Richtung nicht drehen. Entlang der x - bzw. y -Richtung ist die Richtung gegenläufig für die nächsten Nachbaroktaeder. Die Wyckoff-Positionen bei der Raumgruppe $Ibmm$ für SrRuO_3 [6.16] finden sich in der folgenden Tabelle

Atom	x	y	z	
Ru(4a)	0.0	0.0	0.0	
Sr(4e)	0.5	0.0	0.25	6.2 ii
O1(4e)	$-2\delta y_a$	0.0	0.25	
O2(8g)	0.25	0.25	δy_a	

wobei $\delta y_a = \frac{1}{4}\alpha$ gewählt ist und α als kleiner Winkel. Bei der Raumgruppe $Ibmm$ sind die gegenüber $Imma$ permutiert, so daß sie besser zu der vorherigen $P4/mbm$ passen.

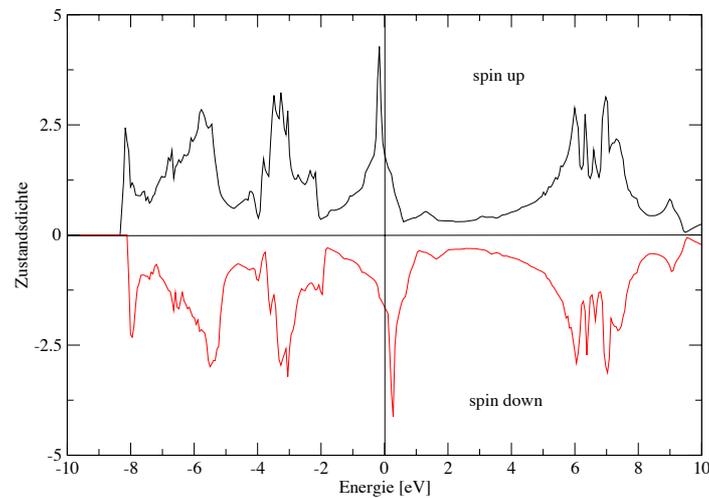


Abb.1 Die gesamte Zustandsdichte für kubisches SrRuO₃ mit der Raumgruppe $Pm3m$, berechnet mit “fplo”.

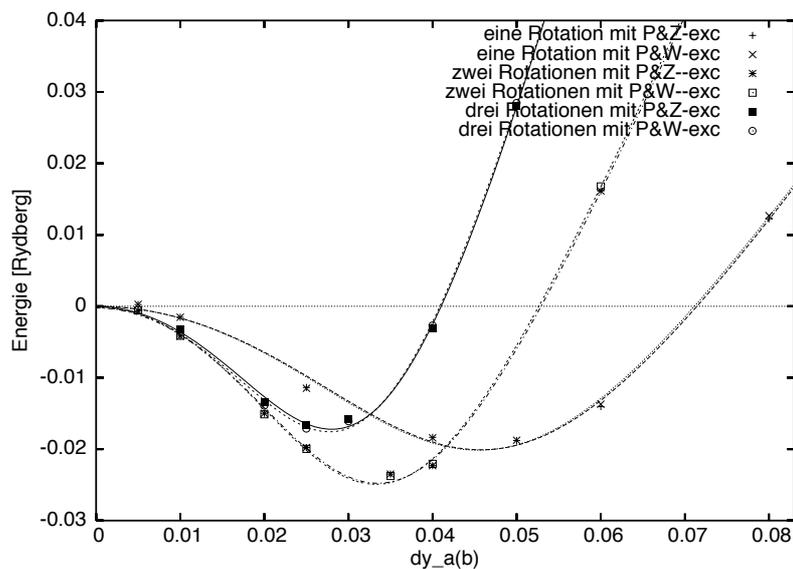


Abb.2 Die Gesamtenergie mit einer Formeleinheit für SrRuO₃ bei verschiedenen Rotationen als Funktion der Positionsänderung δy_b in Tabelle 6.2 i, ii und v mit fplo-Kode.

Die Gitterkonstanten für SrRuO₃ mit der Raumgruppe $Ibmm$ sind $a = b = 5.548 \text{ \AA}$ und $c = 7.846 \text{ \AA}$ dieselben wie für die vorige $P4/mbm$, nur die c ist verdoppelt. Die Raumgruppe $Ibmm$ enthält vier Formeleinheiten pro Einheitszelle für SrRuO₃, weil sie eine innenzentrierte orthorhombische Struktur erzeugt. Aber das Bandstrukturprogramm muß nur zwei Formeleinheiten SrRuO₃ berücksichtigen. Die Anzahl der k -Punkte ist dieselbe

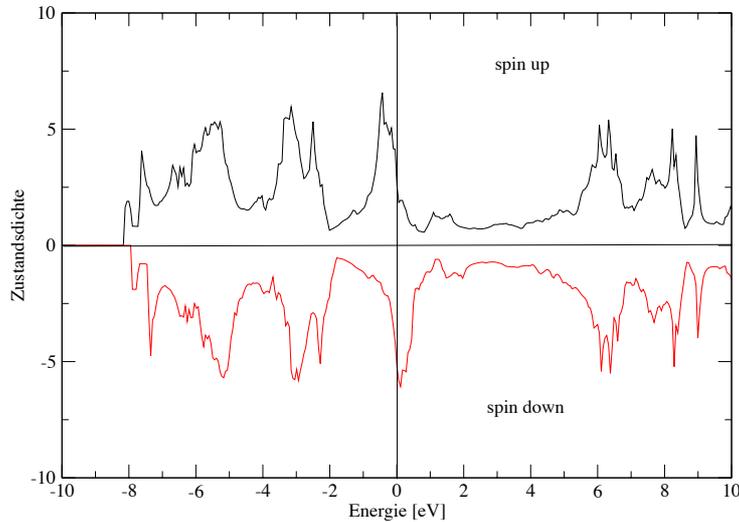


Abb. 3 Die totale Zustandsdichte für tetragonales SrRuO_3 mit $\delta y_b = 0.05$ und der Raumgruppe $P4/mbm$.

wie vorher.

In Abb. 2 finden wir ein Energieminimum für SrRuO_3 mit zwei Rotationen bei der Änderung der kleinen Position von Sauerstoff bei $\delta y_a = 0.035$, ausgehend von der Symmetrieposition g mit $\delta y_a = 0.0$, wo die Energie für SrRuO_3 als Funktion des Änderungsbetrags aufgetragen ist. Das dazugehörige magnetische Moment ist $1.22\mu_B$ pro Formeleinheiten für SrRuO_3 . Das magnetische Moment des Ru-Ions ist immer kleiner und die O-Ionen liefern einen merklichen Beitrag. Die gesamte Zustandsdichte für SrRuO_3 mit $\delta y_a = 0.035$ und der Raumgruppe $Imma$ ist in Abb.5 gezeigt, wo eine Lücke oberhalb der Fermi-Kante geöffnet wird, d.h., die Symmetrierniedrigung durch die Rotationen der Oktaeder produziert eine Niveauabstoßung zwischen meist besetzten t_{2g} und meistens unbesetzten e_g -Zuständen. Weil die Matrixelemente nicht mehr Null ist, entsteht eine Hybridisierungslücke von der Größe 1.0 eV. Gleichzeitig verkleinern sich die Bandbreiten, so daß die Zustandsdichte größer wird, wie durch Vergleich mit Abb. 1 und Abb. 3 sichtbar ist.

Letztlich betrachten wir drei Rotationen der Oktaedernetze, entsprechend den von Jones u.a.[6.14] experimentell bestimmten Werten für SrRuO_3 . Nach Glazer [6.15] sind die drei Rotationen vom Typ $a^-a^-b^+$ für SrRuO_3 und verknüpft mit der Raumgruppe $Pbnm$ mit Nummer 62. Die experimentellen Gitterkonstanten sind $a = 5.567 \text{ \AA}$, $b = 5.5304 \text{ \AA}$ und $c = 7.8446 \text{ \AA}$. Mit den Informationen über die Wyckoff-Positionen erhalten sie folgendes

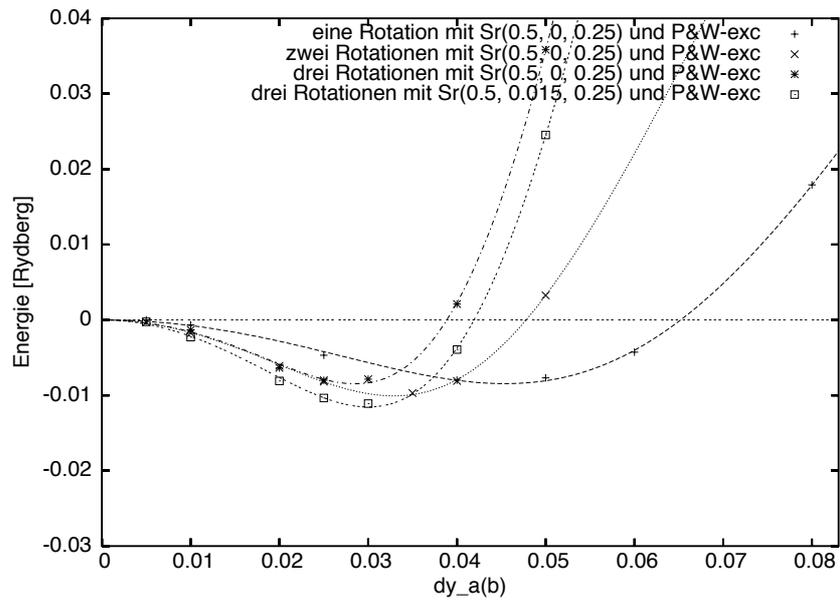


Abb.4 Die Gesamtenergie mit einer Formeleinheit für SrRuO₃ bei verschiedenen Rotationen als Funktion der Positionsänderung δy_b in Tabelle 6.2 i, ii und v mit Wien2k-Kode.

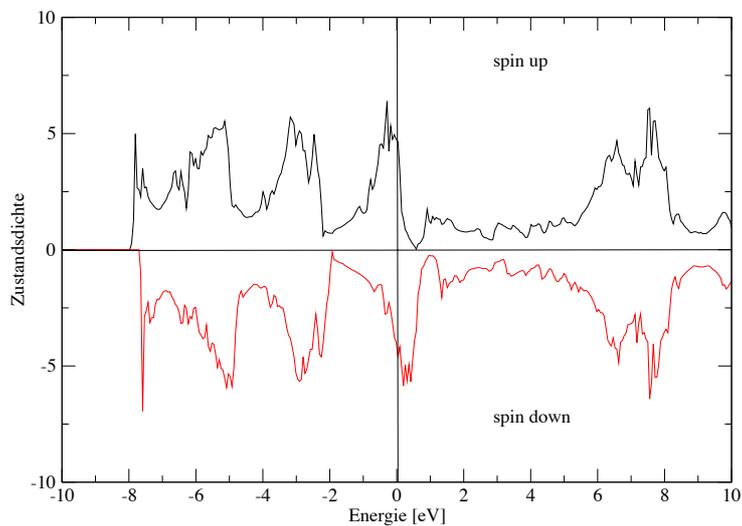


Abb. 5 Die gesamte Zustandsdichte für SrRuO₃ mit zwei Rotationen und der Raumgruppe *Imma* für $\delta y_a = 0.035$.

Schema:

Atom	x	y	z	
Ru(4 <i>b</i>)	0.5	0.0	0.0	
Sr(4 <i>c</i>)	-0.027(3)	0.0157(4)	0.25	6.2 iii
O1(4 <i>c</i>)	0.0532(4)	0.4966(5)	0.25	
O2(8 <i>d</i>)	0.7248(2)	0.2764(2)	0.0278(2)	.

Um sie mit den vorherigen Tabellen i und ii zu vergleichen, muß man diese experimentellen Werte ändern. Die Position *b* mit $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ von Ru kann in eine Position *a* mit $(0, 0, 0)$ verwandelt werden, beide sind vierfach und haben nur die Inversion \bar{I} als Symmetrie. Aus dieser Tabelle entsteht durch Subtraktion der *b* Position von Ru eine *a* Position, während sich für die anderen Ionen nur die Koordinaten wie folgt ändern

Atom	x	y	z	
Ru(4 <i>a</i>)	0.0	0.0	0.0	
Sr(4 <i>c</i>)	0.4973	0.0157	0.25	6.2 iv
O1(4 <i>c</i>)	-0.0532	-0.0034	0.25	
O2(8 <i>d</i>)	0.2248	0.2764	0.0278	.

Bei der Position von O1 wurde statt $(x, y, \frac{1}{4})$ die äquivalente *c*-Position $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$ in die neue Tabelle eingesetzt. Dies ist nun vergleichbar mit den Eintragungen der Tabellen 6.2.i und ii.

Atom	x	y	z	
Ru(4 <i>a</i>)	0.0	0.0	0.0	
Sr(4 <i>c</i>)	0.5	0.0	0.25	6.2 v
O1(4 <i>c</i>)	$-2\delta y_a$	0.0	0.25	
O2(8 <i>d</i>)	$0.25 - \delta y_b$	$0.25 + \delta y_b$	δy_a	.

Da es sich um Rotationen mit kleinem Winkel handelt, sind die Eintragungen einfach addiert und die Wyckoffpositionen der *Pbnm*-Gruppe übernommen worden. Beim Vergleich sieht man, daß $\delta y_a = \delta y_b \approx 0.026$ sein sollte. Gleichzeitig sind die Schwächen der Rotationsanalyse sichtbar, denn die Abweichung der Position des Sr-Ion ist durchaus vergleichbar mit Änderungen durch die Rotationen.

In dem Bandstrukturprogramm gibt es nur die Raumgruppe *Pnma*, die eine Permutation von *cab* von *Pbnm* zu *abc* ist. Die größten *k*-Vektoren sind $(8, 8, 8)$, was 125 *k*-Punkte ergibt. Diese Reduktion ist möglich, weil die Raumgruppe *Pnma* vier Formeleinheiten pro Einheitszelle enthält. Das magnetische Moment pro Formeleinheit ist $1,284 \mu_B$. Die gesamte Zustandsdichte für SrRuO₃ mit der Raumgruppe *Pnma* ist in Abb.6 gezeigt. Außer einer Lücke in der Nähe der Fermikante gibt es noch eine zusätzliche Lücke. Die unbesetzten 5*p*-Zustände der Sr-Ionen werden wegen der niedrigeren Symmetrie *Pnma*-Raumgruppe auf Grund der Rotationen ebenfalls beeinflusst. Es gibt eine starke Hybridisierung zwischen dem 2*p*-Orbital von O und dem 4*d*-Orbital von Ru von -8 eV bis zu 5 eV. In diesem Bereich gibt es außer einer schwachen Beimischung von 4*d* keine Zustandsdichte von Sr. Wie wir am Anfang schon betont haben, braucht man eine niedrige

Symmetrie, um eine Lücke in der Zustandsdichte zu erzeugen. Gleichzeitig vergrößert sich das magnetische Moment bei der Ausbildung dieser Lücke. Die “Stärke” eines Magneten, beruht aber auf der Kopplung dieser Spins. Selbst wenn die magnetischen Momente größer werden, kann die Tendenz zum Ferromagnetismus abnehmen.

Da die LSDA keine Lücken im hochsymmetrischen Fall produziert und im Fall niedriger Symmetrie viel zu kleine Lücken, hat man als “Hilfe” die LDA+ U Methode in Kap.3.2 eingeführt. Für die experimentellen Positionen der Tabelle 6.2iii bzw. iv mit $U = 0.2$ Ryd ein volles Moment von $2.0 \mu_B$ und die Fermikante ist in der Lücke für die Majoritätsspins. Die Rechnung ist mit Wien-Kode[6.17] gemacht worden.

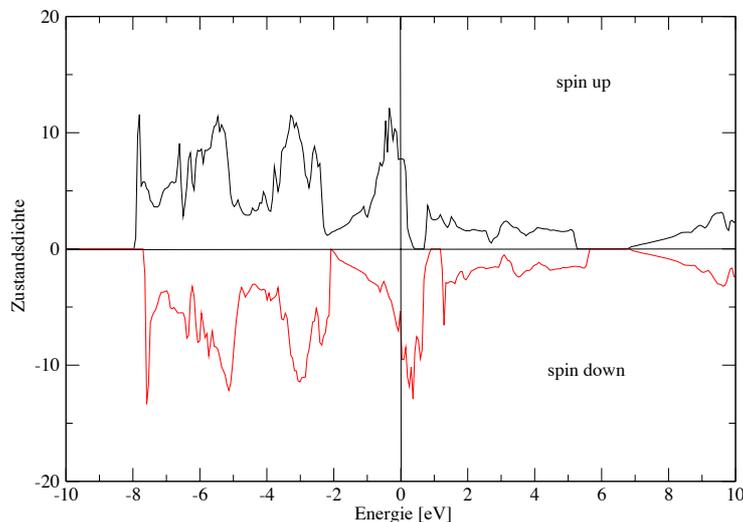


Abb. 6 Die gesamte Zustandsdichte für SrRuO₃ mit drei Rotationen und der Raumgruppe $Pnma$ mit den experimentellen Werten 6.2iv

In Abb.2 gibt es eine zusätzliche Kurve, bei der drei Rotationen berücksichtigt sind, die mit Tabelle 6.2v statt 6.2ii für zwei Rotationen berechnet worden ist. Dort sieht man, daß das Energieminimum für drei Rotationen etwa um 10 mRy höher als das für zwei Rotationen ist. Um auszuschließen, daß der Fehler an dem Austauschfunktional von Perdew und Zunger [6.13] liegt, haben wir die Rechnungen für SrRuO₃ mit dem Perdew-Wangschen-Austauschfunktional [6.18] wiederholt. Das Ergebnis, in Abb.2 mit P & W-Exc bezeichnet, bleibt gleich.

Wir nahmen deshalb an, daß die Diskrepanz an den minimalen Basissatz des fplo-Programms [6.3] liegen könnte. Mit dem Wien2k-Kode [6.17] in LSDA und mit vielen ebenen Wellen, 218 k -Punkten, und dem gleichen Funktional P & W-Exc [6.18], den Muffin-Tin-Radien von 2.0 Bohr für Ru, 1.6 Bohr für O und 2.4 Bohr für Sr verbesserte sich das Ergebniss gegenüber “fplo”. Wie Abb.4 zeigt, ist das Energieminimum für drei

Rotationen etwa um 1 mRy höher als das für zwei Rotationen. Um diesen Minimum zu “vertiefen”, sind bei gleichen Gitterkonstanten die Position der Ionen leicht geändert worden. Mit der Verschiebung von Sr von (0.5, 0.0, 0.25) zu (0.5, 0.015, 0.25) ließ sich das Energieminimum soweit erniedrigen, daß es mit drei Rotationen tiefer als mit zwei Rotationen war, wie in Abb.4 zu sehen ist.

Mit CaRuO_3 wegen des kleinen Radius von Ca^{2+} sind die Rotationen der Oktaeder größer als bei SrRuO_3 . Zuerst berechnen wir mit dem Wien2k-Kode ein fiktives kubisches CaRuO_3 mit einer gemittelten Gitterkonstante von 3.842 \AA und mit 600 k -Punkten wegen der hohen Symmetrie. Der Muffin-Tin-Radius ist für Ca mit 2.3 Bohr etwas kleiner als für Sr. Ein ferromagnetischer Grundzustand ist stabil mit einem magnetischen Moment von $1.13 \mu_B$ und nicht gleich dem magnetischen Moment Null für das kubische CaRuO_3 von Santi und Jarlborg [6.9]. Um diese Diskrepanz zu klären, berechnen wir auch mit dem fplo-Kode das kubische CaRuO_3 mit der Gitterkonstante von 3.84 \AA wie die von Santi und Jarlborg. Das magnetische Moment mit $0.96 \mu_B$ ändert sich nicht sehr. Das Problem liegt wahrscheinlich an der LMTO-Methode [6.10,11], die Santi und Jarlborg verwendet haben. Mit der richtigen Struktur von CaRuO_3 sind unsere Wien2k-Resultate merkwürdigerweise dieselben wie die dieser Autoren.

Zum Abschluß soll das Verfahren mit fixierten Gitterkonstanten und drei verschiedenen Rotationen wie vorher bei SrRuO_3 auf CaRuO_3 angewendet werden. Die Gitterkonstanten sind hier $a = c = 3.8421 \times \sqrt{2.0} = 5.4335 \text{ \AA}$ und $b = 3.8421 \times 2.0 = 7.6842 \text{ \AA}$. Die Ergebnisse sind jedoch schlecht. Das Energieminimum für CaRuO_3 mit drei Rotationen ist etwa um 50.0 mRy höher als das für CaRuO_3 mit zwei Rotationen. Die Methode mit festgelegten Gitterkonstanten für eine Rotation, zwei und drei Rotationen versagt hier völlig. Im Prinzip muß man vorher bei festgelegtem Volumen mit Änderung der Gitterkonstanten für verschiedene Rotationen das Energieminimum finden. Dann sucht man das Energieminimum nach der Optimierung der Gitterkonstanten mit verschiedenen Rotationen, wie dies von Stixrude und Cohn [6.19] für MgSiO_3 möglicherweise berechnet worden ist.

6.3 Berechnung des YTiO₃ und LaTiO₃ mit APW+lo

Zu diesen Perowskiten gibt es einige Rechnungen. Die älteste ist von Fujitani und Asano [6.20], die die elektronische Struktur von YTiO₃ mit "the full-potential linear augmented-plane-wave method" (FLAPW) [6.21, 22] und LSDA studierten. Ausgangspunkt war die von MacLean u.a. [6.23] bestimmte Struktur von YTiO₃. Sie verglichen in ihren Rechnungen eine fiktive kubische Struktur mit der wirklichen orthorhombischen *Pbnm*-Struktur. Für die kubische Struktur des YTiO₃ erhielten sie für das magnetische Moment des Ti³⁺ nur 0.08 μ_B . Das ist im Vergleich zum experimentell bestimmten Moment von 0.84 μ_B ein viel zu kleiner Wert. In der orthorhombischen Struktur hingegen ergab sich 0.96 μ_B für dieses Moment, wobei wie vorher YTiO₃ als Ferromagnet berechnet worden ist. Durch Änderung der Positionen der Sauerstoffionen, die einer weiteren Rotation der TiO₆-Oktaeder um 4° über den experimentellen Wert hinaus entsprach, ließ sich das magnetische Moment auf seinen vollen Wert 1.0 μ_B vergrößern. Damit bekamen die Autoren ein Halbmetall, aber eine Lücke für die Zustandsdichte der Majoritätsspins öffnete sich nicht.

Mizokawa und Fujimori [6.24] studierten die elektronische Struktur und Orbital-Ordnung in YTiO₃ und LaTiO₃ mit Hartree-Fock-Rechnungen, wobei sie von Tight-Binding-Parametrisierung oder LCAO-Methode [6.25] für die Bandrechnung ausgehen. Für YTiO₃ bekamen sie eine große Lücke von 2.7 eV und für LaTiO₃ mit 2.8 eV fast denselben Wert. Diese Lücken sind viel zu groß, verglichen mit den experimentellen Werten von 0.8 eV und 0.2 eV für LaTiO₃ [6.26]. Von Hartree-Fock-Rechnungen ist diese Diskrepanz zu erwarten. Die Resultate für die magnetischen Momente von Ti mit 0.85 μ_B für YTiO₃ und 0.55 μ_B für LaTiO₃ sich jedoch zuverlässiger und in der Tendenz richtig.

Die Studie von Mizokawa und Fujimori [6.24] ist ein interessanter Versuch, die ganze Stoffklasse der Perowskite mit Ionen der *d*-Metalle zu analysieren, und zwar mit einem minimalen Satz von Parametern [6.25]. Eine dort gestellte Frage betrifft den kooperativen Jahn-Teller-Effekt, ob die ferrodistorptive Anordnung (*d*-Typ) oder die antiferrodistorptive (*a*-Typ) von der Anzahl der *d*-Elektronen der Übergangsmetallionen und Glazers Rotationswinkeln [6.15] in einer systematischen Weise abhängt. Bei KCuF₃ treten beide Modifikationen *d* und *a* auf (siehe hierzu Abb.1 in Kapitel 5.4), während bei YTiO₃ nur die ferrodistorptive Anordnung der gestreckten TiO₆-Oktaeder, als *d*-Typ bezeichnet, existiert. Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen würde man vermuten, daß solch eine LCAO-Studie scheitern muß. Die Energieunterschiede sind einfach zu klein für eine Basis mit wenigen Wellenfunktionen. Vergleicht man mit Mattheis [6.27], dann sieht man, wieviel mehr Aufwand man treiben muß, um Ergebnisse wirklicher oder "ab initio" Bandstrukturrechnung, dort für LaCuO₄, zu parametrisieren.

Sawada und Terakura [6.28] setzen die moderneren Mittel GGA und LDA+*U* ein, um YTiO₃ und YVO₃ mit Bandrechnungen zu analysieren. Enttäuschend sind die Resultate

der Rechnungen mit GGA, aber mit LDA+ U erhalten die Autoren mit $U \approx 3$ eV einen Ferromagneten mit 10 meV tieferer Energie als einen Antiferromagneten vom G-Typ. Der gewählte U -Wert ergibt auch eine vernünftige Energielücke. Die Rechnungen sind mit einem Pseudopotential-Programm und ebenen Wellen als Basissatz gemacht worden.

Wir berechnen zuerst die elektronische Struktur von YTiO_3 mit den experimentellen Werten von Hester u.a. [6.29] mit APW+lo [6.17] und LSDA. Die Wyckoff-Positionen für die Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.690 \text{ \AA}$, $b = 7.583 \text{ \AA}$ und $c = 5.318 \text{ \AA}$ sind bei tieferer Temperatur ($\approx 100^\circ\text{K}$):

Atom		x	y	z
Ti	(4b)	0.5	0.0	0.0
Y	(4c)	0.0744	0.25	0.978
O1	(4c)	0.4573	0.25	0.1219
O2	(8d)	0.3098	0.0583	0.6902 .

Für den Muffin-Tin Radius von Ti ist 1.85 Bohr, für Y 1.9 Bohr und für O 1.85 Bohr genommen worden. 218 k -Punkte werden mit dem APW+lo-Programm [6.17] berechnet, allerdings sind es durch die Kristallsymmetrie viel weniger. Wie vorher wird das Funktional von Perdew und Wang [6.18] benutzt. Wir bekommen eine ferromagnetische Struktur, aber keinen Isolator. Das Ergebnis ist jedoch ein Halbmetall mit einem magnetischen Moment von $0.66 \mu_B$ für Ti^{3+} . Das gesamte Moment von $4.003 \mu_B$ entspricht vier Formeleinheiten. Der Wert ist in guter Näherung ganzzahlig, weil es eine gut ausgebildete Lücke für die Minoritätsspins gibt, wie in Abb.1 zu sehen. Die elektronische Struktur von YTiO_3 mit GGA [6.30] ist ebenfalls berechnet worden, um zu sehen, ob sich mit Hilfe des geänderten Funktionals eine Lücke auch für die Majoritätsspins öffnet. Wie in [6.28] ist das Ergebnis enttäuschend. Der größere Aufwand der GGA-Rechnungen lohnt nicht!

Deshalb berechnen wir die elektronische Struktur von YTiO_3 mit LDA+ U [6.31] und probieren verschiedene U -Werte aus. Für $U = 0.4$ Rydberg und $J = 0.07$ Rydberg ist, wie in Abb.1 zu sehen ist, die Lücke etwa 0.5 eV, von vergleichbarer Größe wie der experimentelle Wert YTiO_3 [6.26] von 0.8 eV. Das magnetische Moment von $0.68 \mu_B$ für Ti^{3+} ist jedoch verglichen mit dem LSDA-Wert kaum geändert. Man sieht weiter in Abb.1, daß sich die LDA+ U -Zustandsdichte der p -Orbitale des Sauerstoffs zwischen -8 eV bis -4 eV nach oben um etwa 0.5 eV gegenüber der LSDA-Dichte bewegt. Aber eigentlich kann sich nur die besetzte d -Zustandsdichte bewegen und mit ihr die Fermienergie, und zwar um denselben Betrag ≈ 0.5 eV nach unten. Aus praktischen Gründen läßt man die Fermienergie in den Abbildungen der Zustandsdichten bei der Energie Null. Durch diese Verschiebungen zwischen besetzten und unbesetzten d -Orbitalen des Titans in der Nähe der Fermienergie öffnet sich für die Zustände mit Spin nach oben die "erwünschte" Lücke. Die unbesetzten Zustände zwischen 2 eV und 6 eV der Y-Ionen scheinen sich, wie Abb.1

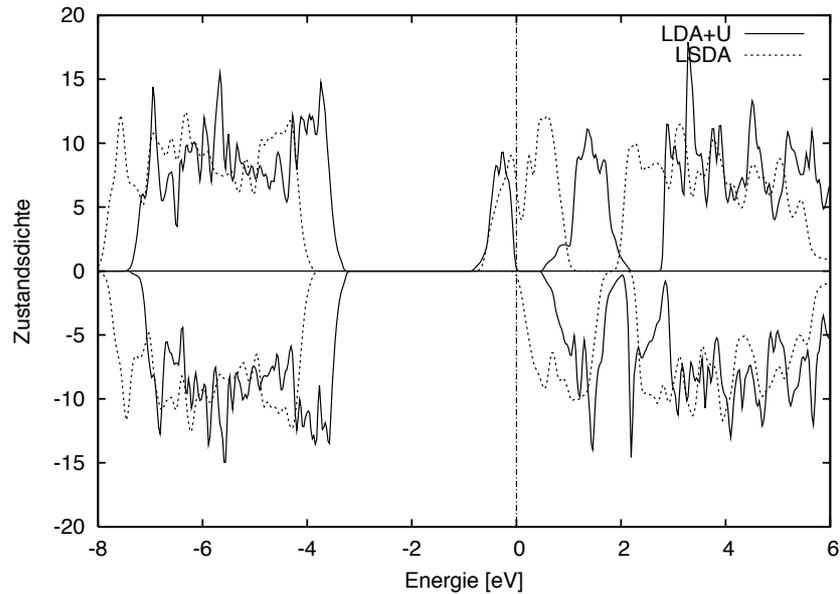


Abb.1 Die gesamte Zustandsdichte für ferromagnetisches YTiO₃, aufgeteilt in Spin nach oben und unten, berechnet mit APW+lo in LDA+*U* und LSDA.

zeigt, ebenfalls zu bewegen. Offensichtlich bewegen sie sich aber ebenfalls nur, weil die besetzten *d*-Zustände mit Spin nach oben an der Fermikante festgehalten werden.

Eng mit diesem Lückenproblem bei den Titanaten ist die sogenannte orbitale Polarisation der Titanionen verknüpft. In einer Oktaederumgebung sollten die Zustände des Ti³⁺ im wesentlichen *t*_{2*g*}-Zustände sein. Wäre nur einer dieser Zustände besetzt, verursacht durch die Abweichung des TiO₆-Oktaeders von der idealen Gestalt, dann wäre YTiO₃ mit einem *d*-Elektron ein Isolator, weil im ferromagnetischen Zustand auch nur eine Spinrichtung besetzbar ist. Sind alle drei *t*_{2*g*}-Zustände teilweise besetzt, dann muß die Fermienergie wie bei einem Metall durch die Zustandsdichte dieser Zustände gehen. Mit der durch die LDA+*U*-Prozedur erzwungenen Öffnung einer Lücke, wie in Abb.1 sichtbar, sollte die Zustandsdichte der besetzten *t*_{2*g*} nur von einem Zustand herrühren, im Gegensatz zur LSDA ohne Lücke, wo der besetzte Zustand aus vielen Beiträgen bestehen würde.

In Abb.2 ist die Zustandsdichte des Ti³⁺ für Spin nach oben für die verschiedenen *d*-Orbitale dargestellt, zusammen mit der Summe und der totalen Zustandsdichte wie in Abb.1. Bei der totalen Dichte kommen die Beiträge der Hybridisierung mit Yttrium und Sauerstoff hinzu, aber auch Anteile aus dem Zwischengitterbereich. Ein weiterer Nachteil dieser Darstellung ist, daß sich *xz*, *xy* usw. auf die Kristallachsen beziehen und nicht auf die Achsen des TiO₆-Oktaeders, dessen Drehungen gegenüber den Kristallachsen groß sind. Durch Drehungen transformieren sich die *d*-Wellenfunktionen einander. Der Vergleich zu den LSDA-Zustandsdichten darunter, läßt aber deutlich den Unterschied erkennen. Betrachtet man die Elektronendichte “orts aufgelöst” in der Umgebung der Titanionen,

dann ist die orbitale Polarisierung eindeutiger zu erkennen, wie später gezeigt wird. Hier kann man nur sehen, daß der xz -Anteil bei LDA+ U stärker ist als die anderen, während bei LSDA alle drei t_{2g} Anteile etwa mit gleichem Gewicht vorkommen.

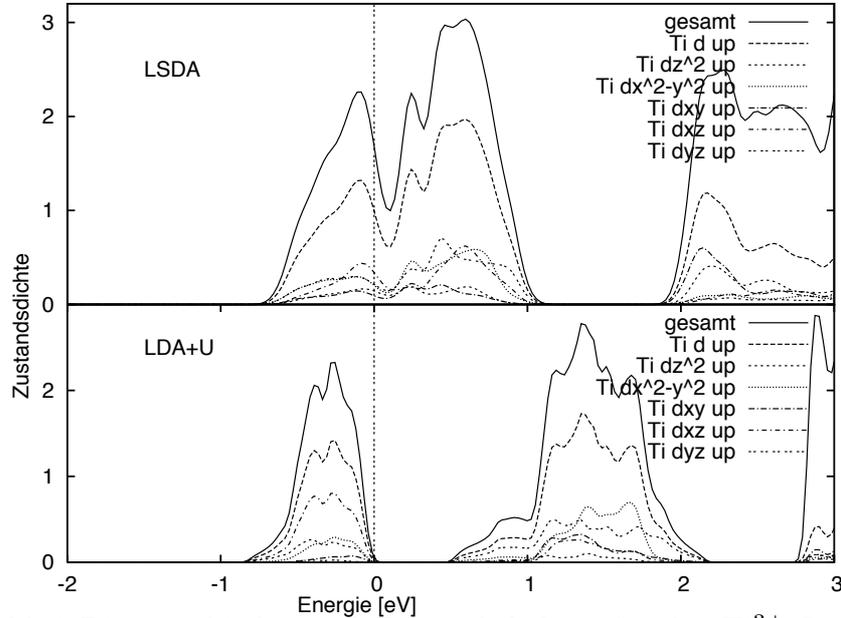


Abb.2 Die verschiedenen d -Zustandsdichten für das Ti^{3+} -Ion für Spin- \uparrow . Im oberen Teil für LSDA und im unteren für LDA+ U .

Der zentrale Punkt dieses Abschnittes ist der Vergleich von YTiO_3 mit LaTiO_3 . Deshalb wenden wir uns zunächst der Berechnung von LaTiO_3 zu, ehe wir das Problem des Jahn-Teller-Effekts und der orbitalen Polarisierung bei diesen Verbindungen genauer analysieren. Die Wyckoff-Positionen für LaTiO_3 mit der Raumgruppe $Pbnm$ entnehmen wir der Arbeit von Cwik u.a. [6.32]

Atom		a	b	c
Ti	(4b)	0.0	0.5	0.0
La	(4c)	0.9930	0.0491	0.25
O1	(4c)	0.0813	0.4940	0.25
O2	(8d)	0.7092	0.2943	0.0428

Die dazugehörigen Gitterkonstanten sind $a = 5.6435 \text{ \AA}$, $b = 5.5885 \text{ \AA}$ und $c = 7.9006 \text{ \AA}$, wobei diese Strukturdaten bei 8°K gewonnen worden sind. Für Grundzustandsrechnungen ist dies ein besserer Ausgangspunkt als die Strukturen, die bei Zimmertemperatur gemessen worden sind. In dem Bandstrukturprogramm gibt es nur die Raumgruppe $Pnma$, die aber eine Permutation der Kristallachsen von abc zu bca in der Raumgruppe $Pbnm$ ist.

Zuerst berechnen wir die ferromagnetische $Pnma$ -Struktur für LaTiO_3 , denn für die antiferromagnetische Struktur braucht man eine andere Raumgruppe. Für den Vergleich mit den ferromagnetischen YTO_3 sind jedoch solche Rechnungen von Interesse. Die Rechnungen selbst sind völlig analog zu den vorherigen, nur für La mußte ein etwas größerer

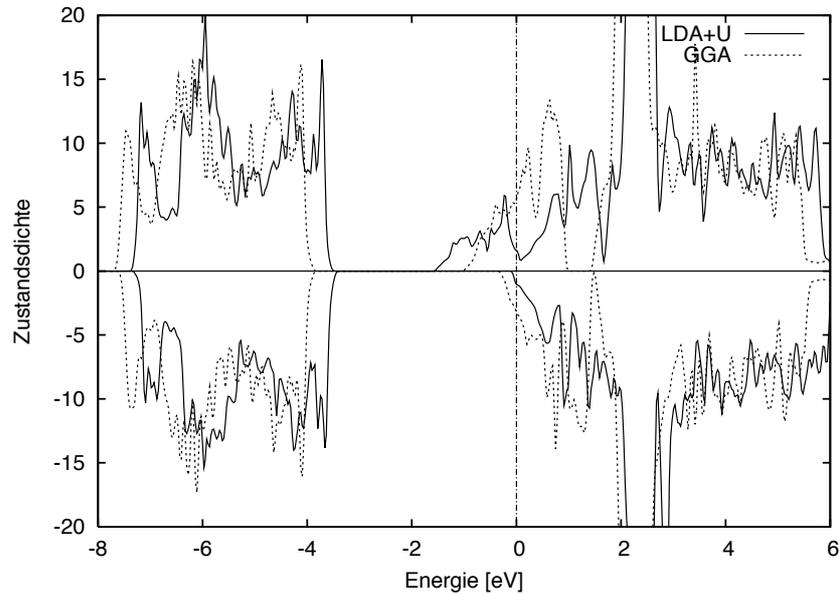


Abb.3 Die gesamte Zustandsdichte für ferromagnetisches LaTiO₃, aufgeteilt in Spin nach oben und unten, berechnet mit APW+lo und GGA und LDA+*U*.

Muffin–Tin Radius von 2.0 Bohr als für Y genommen werden. Außerdem ist das GGA–Funktional für die Rechnungen ohne *U* benutzt worden. Das Ergebnis ist eine stabile ferromagnetische Struktur für LaTiO₃, aber das magnetische Moment pro Ti³⁺ ist nur 0.45 μ_B und das gesamte Moment pro Einheitszelle mit vier Formeleinheiten 2.84 μ_B . Vergleicht man die berechneten totalen Zustandsdichten von LaTiO₃ in Abb.3 mit denen für YTiO₃ in Abb.1, dann sieht man als wesentlichen Unterschied, daß die LDA–Näherung keine Lücke für die Minoritätsspins produziert, so daß bei den Rechnungen LaTiO₃ als ferromagnetisches Metall und nicht als Halbmetall wie YTiO₃ herauskommt. Die Verwendung des GGA–Funktionals [6.30] hat also nichts gebracht, und wir verweisen an dieser Stelle auf die negativen Erfahrungen mit GGA von Sawada und Terakura [6.28].

Im Vergleich zu YTiO₃ mit 0.65 μ_B pro Ti ist das magnetische Moment von 0.45 μ_B pro Ti für LaTiO₃ in der Muffin–Tin Kugel kleiner. Auch LDA+*U*, wobei *U* = 0.4 Rydberg ist, erzeugt noch keine Lücken, wie in Abb.3 zu sehen ist. Da das ferromagnetische LaTiO₃ nicht wirklich existiert, ist dies kein wirkliches Problem. Außerdem ist leicht zu verstehen, daß die Energiebänder wegen der kleineren Drehung der Titan–Sauerstoff–Oktaeder in LaTiO₃ im Vergleich zu YTiO₃ breiter werden, so daß man ein größeres *U* braucht, um mit LDA+*U* Lücken zu erzeugen.

Die orthorhombische Raumgruppe *Pbnm* oder *Pnma* für LaTiO₃ hat für Titan nur eine Wyckoff–Position und kann deshalb für die Berechnung des wirklichen antiferromagnetischen Grundzustands nicht benutzt werden. Für Antiferromagnetismus vom G–Typ ist stattdessen die monokline Raumgruppe *P2₁/n*, die eine Untergruppe von *Pbnm* ist [6.33], geeignet. Die Wyckoff–Positionen für LaTiO₃ sind dann

Atom	a	b	c
Ti1	0.5	0.0	0.0
Ti2	0.0	0.5	0.0
La	0.9930	0.0491	0.25
O1	0.0813	0.4940	0.25
O2	0.7092	0.2943	0.0428
O3	0.7092	0.2943	0.4572

mit zwei verschiedenen Positionen für Titan mit Spin \uparrow und \downarrow statt nur einem, wie in der Liste weiter oben. Die Raumgruppe $P2_1/n$ enthält ebenfalls vier Formeleinheiten in der Einheitszelle, allerdings ist wegen der geringeren Symmetrie der Rechenaufwand zweimal so groß. Die LDA+ U -Rechnungen mit den Zustandsdichten in Abb.1 und Abb.3 sind auch mit $P2_1/n$ gemacht worden, um einen verlässlicheren Vergleich der Energien von Ferro- und Antiferroenergien von YTiO_3 und LaTiO_3 zu haben, denn die Energieunterschiede sind mit einigen mRydberg sehr klein. Es ist deshalb besser, den Ferromagneten genauso zu berechnen wie den Antiferromagneten.

Zuerst berechnen wir die elektronische Struktur für antiferromagnetisches LaTiO_3 mit der APW+lo-Methode [6.17] und dem LSDA-Funktional von Perdew und Wang [6.18]. Wie beim ferromagnetischen LaTiO_3 erhält man ein Metall, siehe LSDA-Kurve in Abb.4. Das magnetische Moment ist faktisch Null, d.h. für Ti1 0.028 und für Ti2 $-0.030 \mu_B$. Mit der GGA [6.30] bleibt LaTiO_3 zwar ein Metall, aber das magnetische Moment für Titan mit $\pm 0.17 \mu_B$ ist nun von Null verschieden.

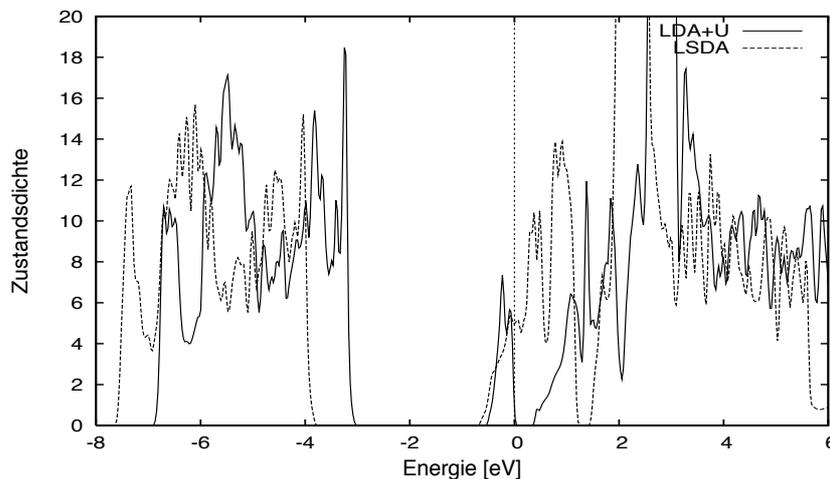


Abb.4 Die gesamte Zustandsdichte für antiferromagnetisches LaTiO_3 für eine Spinrichtung, berechnet mit APW+lo in LDA+ U und LSDA.

Dann berechnen wir die elektronische Struktur für LaTiO_3 mit $U = 0.4$ Rydberg bzw. 0.8 Rydberg und $J = 0.07$ Rydberg in LDA+ U [6.31], um eine Lücke zu öffnen und das magnetische Moment zu vergrößern. Das Ergebnis für die Zustandsdichte ist in Abb.4 zu

sehen, dabei handelt es sich um die gesamte Zustandsdichte für eine Spinrichtung einer Zelle mit vier Formeleinheiten. Mit $U = 0.4$ Rydberg bekommen wir eine Lücke von 0.28 eV für LaTiO₃ im Gegensatz zum ferromagnetischen LaTiO₃. Sie ist etwas größer als die experimentelle Lücke von 0.2 eV [6.26] und auch das magnetisches Moment von $\pm 0.60 \mu_B$ für Titan ist größer als der experimentelle Wert von $0.46 \mu_B$ [6.34]. Mit $U = 0.8$ Rydberg bekommen wir hingegen eine viel zu große Lücke von 2.48 eV und ein magnetisches Moment von $0.69 \mu_B$. Dieser große Wert für U ist also nicht brauchbar.

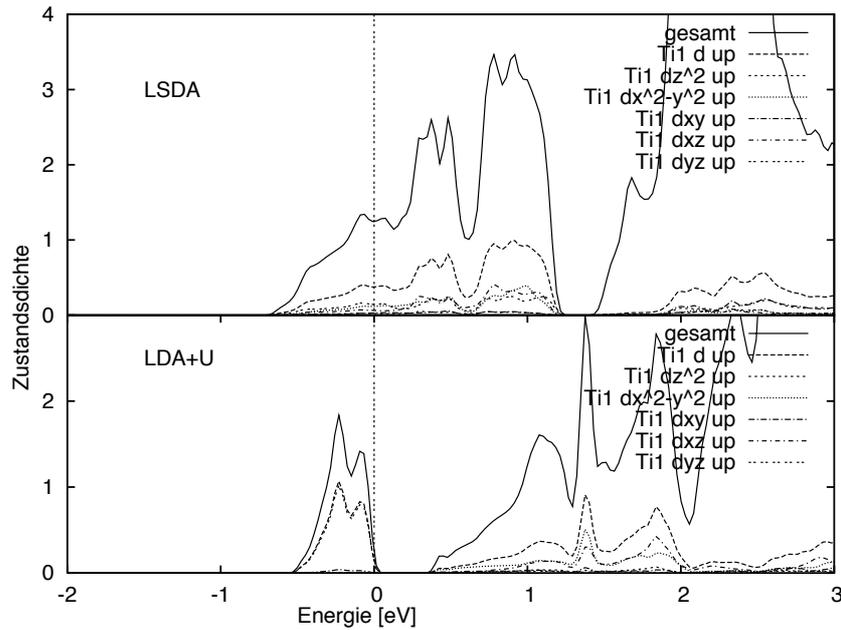


Abb.5 Die verschiedenen d -Zustandsdichten für ein Ti^{3+} -Ion für Spin- \uparrow , im oberen Teil für LSDA und im unteren für LDA+ U . Die durchgezogene Linie ist die Zustandsdichte, wie in Abb.4, reduziert auf eine Formeleinheit von antiferromagnetischem LaTiO₃.

In Abb.4 sind die Zustandsdichten für antiferromagnetisches LaTiO₃ etwa so wie in Abb.1 oder Abb.3. Um besser die Unterschiede zu sehen, sind in Abb.5 die d -Zustandsdichten des Titans in der Nähe der Fermienergie dargestellt. Bei der besetzten Zustandsdichte von Ti1 mit Spin- \uparrow gibt es nur einen Orbital yz , der einen Beitrag liefert, wie im unteren Teil zu erkennen ist. Damit ist eindeutig, welches d -Orbital besetzt ist, während für das ferromagnetische YTiO₃ die Verhältnisse, wie in Abb.2 zu sehen ist, komplizierter sind.

Legt man also einen Schnitt durch den Kristall, der durch die Titanionen Ti1 bei $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ und Ti2 $(\frac{1}{2}, 0, \pm\frac{1}{2})$ in horizontaler Richtung und in vertikaler Richtung längs der y -Achse geht, so kann man in Abb.6 die typische Richtungsabhängigkeit des t_{2g} -Orbitals yz sehen. Der Konturlinienabstand ist 0.1 \AA^{-3} . Im Zentrum der Abbildung ist die Spinpolarisation positiv und an den Rändern rechts und links negativ. Dazwischen sind Nulllinien.

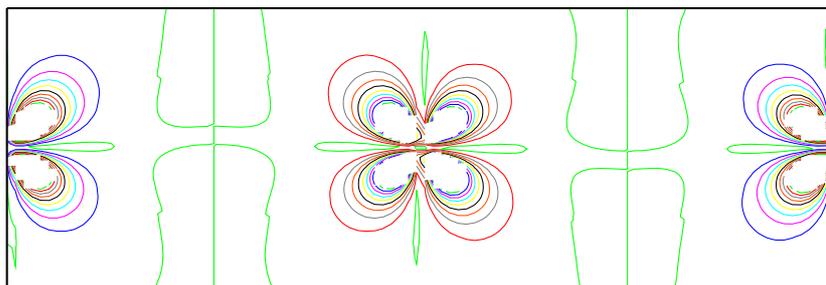


Abb.6 Spinpolarisation des Ti^{3+} in LaTiO_3 in der yz -Ebene betrachtet.

Was den Jahn-Teller-Effekt betrifft, ist es besser, die Gesamtdichte zu betrachten, und zwar in der xy -Ebene. Nun sind die Oktaeder verkantet und mit dem normalen Vektor $(-3, 0, 16)$ statt $(0, 0, 1)$ sind vier Sauerstoffionen mit dem Titanion in einer Ebene. Die Ecken des in Abb.7 eingezeichneten Quadrates sollen die Zentren der Sauerstoffionen markieren. Eigentlich ist dies gar kein Quadrat, sondern seine Seiten sind in x -Richtung mit 2.944 \AA etwas länger als die in y -Richtung mit 2.832 \AA . Diese Abweichung entspricht der Q_6 -Deformation, wie in Abb.1 in Kap.5.3 dargestellt. Sie ist verknüpft mit dem yz -Orbital, wie in Abb.7 dargestellt. Damit man dieses Orbital überhaupt sieht, darf der "Schnitt" nicht genau durch das Zentrum des Titanions gehen, so daß $z = 0$ ist, sondern etwas oberhalb oder unterhalb wie in Abb.7. Für $z = 0$ wäre nur der kleine Anteil des e_g -Orbitals $x^2 - y^2$ sichtbar. Einen "Schatten" davon sieht man in der Spindichte in Abb.6, wo sich kreuzförmig und um 45° gegenüber dem Hauptanteil gedreht eine schwache umgekehrte magnetische Polarisation andeutet.

Es ist anschaulich, daß das yz -Orbital, wie in Abb.7 dargestellt, die Symmetrie eines Quadrates zerstören muss. Weiter ist es auch suggestiv, daß wegen der Form des yz -Orbitals die vier Sauerstoffatomionen in x -Richtung weiter auseinanderrücken werden als die in y -Richtung. Dadurch ist die Seite der Quadrate in x -Richtung länger als die der Quadrate in y -Richtung. Formell ist die Kopplung der Q_6 -Deformation an die elektronische Wellenfunktion des gerade diskutierten Typs in der Literatur zu finden: Jahn-Teller-Effekt eines orbitalen Triplets, gekoppelt an Γ_5 bzw. Triplett Verzerrungen. Eine kurze Zusammenfassung ist in Kap.2.5 zu finden.

Um die Frage der magnetischen Kopplung zu untersuchen, sind in der folgenden Abb.8 die Ladungsdichten in den drei Hauptrichtungen der TiO_6 -Oktaeder dargestellt, so daß auch die Sauerstoffumgebung sichtbar ist. Bei einem Antiferromagneten wie LaTiO_3 ist die Spinpolarisation beim Sauerstoff praktisch Null, so daß die Spindichten so wie in Abb.6 aussehen, aber die Sauerstoffionen unsichtbar bleiben. Die Ladungsdichten zeigen klar die Orbitale vom Typ yz und xz in der zweiten und dritten Figur, aber in der ersten für $z = 0$ dominiert anstelle von xy ein $x^2 - y^2$ -Orbital mit einer σ -Bindung zum Sauerstoff, während es in den anderen beiden Fällen eine π -Bindung gibt. Dieser $x^2 - y^2$ -Anteil ist

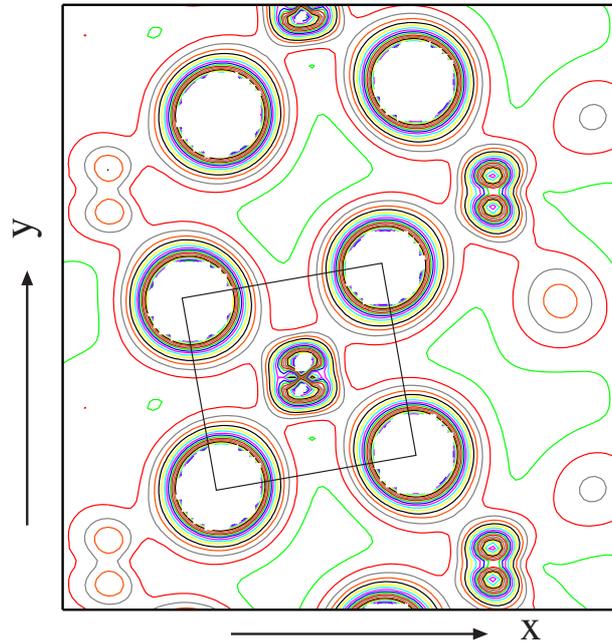


Abb.7 Ladungsdichte von LaTiO₃ in der xy -Ebene eines TiO₆ Oktaeders, wobei diese Ebene um 0.26 Å niedriger ist, damit das yz -Orbital bei $z \neq 0$ sichtbar wird.

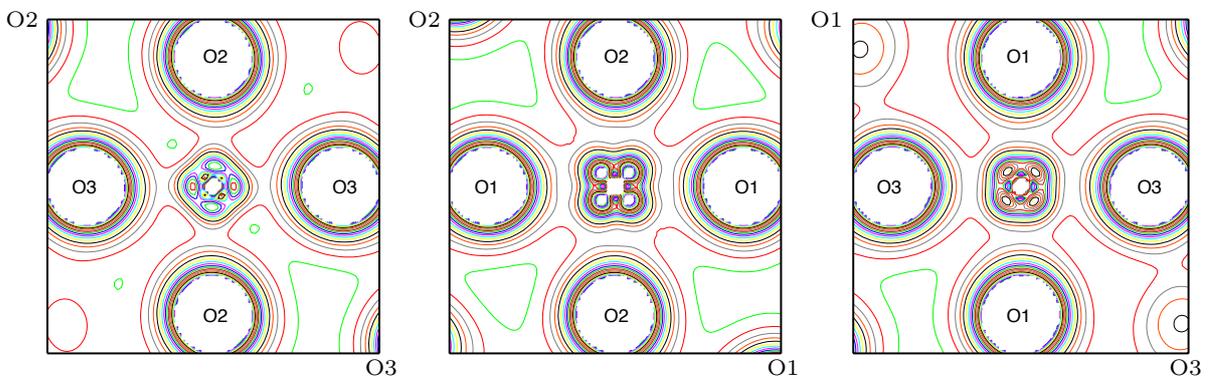


Abb.8 Ladungsdichten von LaTiO₃ in den O3–O2, O1–O2 und O3–O1 Ebenen des TiO₆ Oktaeders bei Ti1 = ($\frac{1}{2}$, 0, 0). Die erste Figur entspricht Abb.7 mit $z = 0$.

nicht sehr stark, so daß wie in Abb.7 bei $z \neq 0$ nur noch das yz -Orbital zu sehen ist.

Idealisiert ist die Ladungsverteilung in der Abb.9 gezeichnet. Der Hauptanteil kommt von der Wellenfunktion $(x+y)z$, wobei die Richtung von Titan Ti1 im Zentrum des Würfels zum Sauerstoff O3 als x -Achse zu nehmen ist, die y -Achse von Titan zum Sauerstoff O2 und die z -Achse zu O3. Wie sich dies in den Perowskitkristall einfügt, ist in Abb.10 dargestellt, allerdings für YTiO₃, wo die Drehungen der TiO₆-Oktaeder größer sind. Dort wie in Abb.7 ist ebenfalls eine Drehung um 45° zu berücksichtigen. Zu $(x+y)z$ ist noch ein

kleiner Anteil der e_g -Wellenfunktion ($x^2 - y^2$) hinzugefügt worden. Wie in Abb.6 sichtbar, müßten eigentlich auch in z -Richtung e_g -Anteile hinzugefügt werden. Die orbitale Dichte ist gleich der in Abb.6 links im Kap.2.5 entsprechend einer Q_6 -Verzerrung.

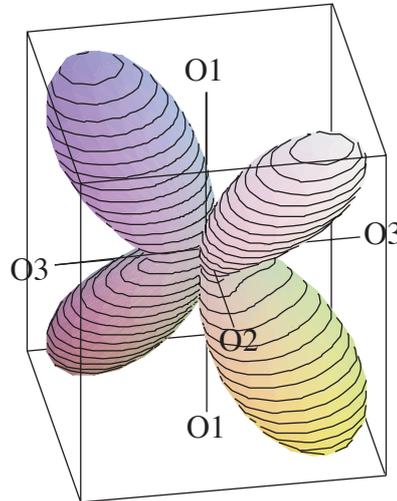


Abb.9 Idealisierte Orbitalpolarisation des Ti1 im LaTiO_3 .

Wesentlich für den Antiferromagnetismus sind sicherlich nur die π -Bindungen zwischen den t_{2g} Zuständen zx und yz im lokalen Oktaedersystem zum Sauerstoff und von dort weiter zum gleichen Orbital des benachbarten Titan. Da der Winkel Ti1-O2-Ti2 von 153° nicht so stark von 180° abweicht, ist also nach Kanamori & Goodenough [6.35] Antiferromagnetismus zu erwarten. Unsere in $\text{LDA}+U$ -Berechnungen ergeben mit $U = 0.4$ Rydberg und der $P2_1/n$ -Raumgruppe für antiferromagnetisches LaTiO_3 eine Energie, die um 228 meV niedriger ist als die für ferromagnetisches LaTiO_3 . Mit 57 meV für eine Formeleinheit ist dies wesentlich günstiger. Außerdem ist an den Abb.6, 8 und 9 die dreidimensionale Vernetzung unmittelbar ablesbar, die auch zum Antiferromagnetismus vom G-Typ paßt. Daß die gemessene Dispersion der Spinwellen in allen Richtungen genau gleich ist [6.36], ist sicherlich nur ein Zufall und es braucht keine besonderen Konzepte wie die orbitale Flüssigkeit [6.37], um solch eine Isotropie zu erklären.

Wir kehren nun zu YTiO_3 zurück, um die orbitale Polarisation und den Jahn-Teller-Effekt zu diskutieren. In derselben Raumgruppe $P2_1/n$ wie für das antiferromagnetische LaTiO_3 sind die Wyckoff-Positionen

Atom	a	b	c	
Ti1	0.5	0.0	0.0	
Ti2	0.0	0.5	0.0	
Y	0.9778	0.0744	0.25	6.3 i
O1	0.1219	0.4573	0.25	
O2	0.6902	0.3098	0.0583	
O3	0.6902	0.3098	0.4417	,

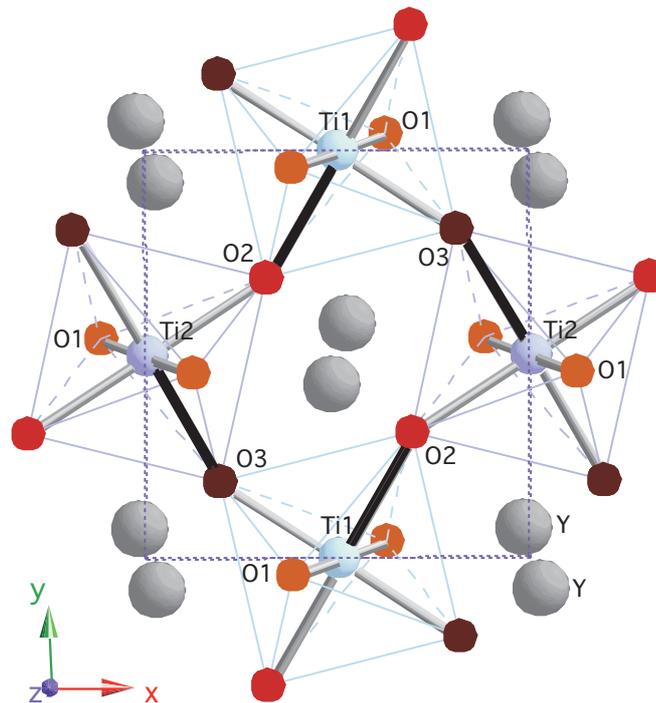


Abb.10 Die Oktaeder in YTiO₃ von oben betrachtet. Die schwarz gezeichneten “Bonds” sind mit 2.080 Å länger als die anderen mit 2.020 Å. Die Bezeichnung der O-Ionen ist wie in der $P2_1/n$ -Liste.

wobei die Gitterkonstanten $a = 5.3180$, $b = 5.6900$ und $c = 7.583$ Å sind. Weil es zwei verschiedene Ti-Ionen gibt, kann damit auch ein fiktives antiferromagnetisches YTiO₃ berechnet werden. Die Energieunterschiede sind mit 0.7 mRydberg (10 meV) außerordentlich gering, aber zumindestens kommt der Ferromagnet mit einer tieferen Energie heraus, wie in den Rechnungen von Sawada und Terakura [6.28]. Teilt man diesen Wert durch 4 wegen der vier Formeleinheiten, dann kommt man etwa in die Nähe der Übergangstemperatur von $\approx 30^\circ\text{K}$.

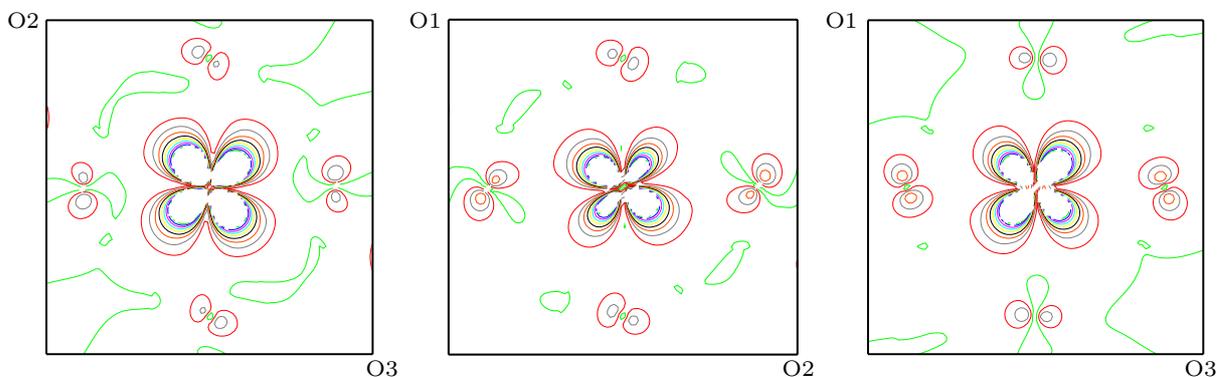


Abb.11 Spindichten von YTiO₃ in den O3–O2, O2–O1 und O3–O1 Ebenen des TiO₆ Oktaeders bei $\text{Ti1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$.

Die orbitale Polarisation von YTiO_3 in Abb.2 mit einem größeren xz -Anteil ist anders als die ausschließliche yz -Polarisation von LaTiO_3 wie in Abb.5, wobei sich diese Angaben auf die Kristallachsen beziehen. Ein weiterer Unterschied ist eine Abfolge von längeren Abständen Ti1-O2 und Ti2-O3 mit kürzeren Ti1-O3 und Ti2-O2 , wie in Abb.10 durch Schwärzung angedeutet. Diese "Bonds sind etwa in der xy -Ebene zusammen mit den Titanionen. Ihre Anordnung erinnert an den Jahn-Teller Effekt mit Cu^{2+} beim KCuF_3 , wie im Kap.5.4 beschrieben.

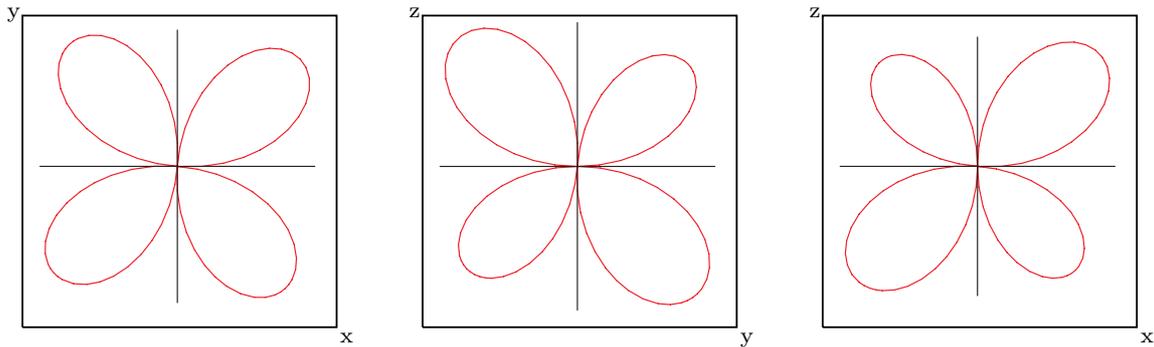


Abb.12 Idealisierte Spindichtenkurven für die O3-O2 , O2-O1 und O3-O1 Ebenen des TiO_6 Oktaeders bei $\text{Ti1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ im Vergleich mit den berechneten in Abb.11.

Wie in Abb.8 wollen wir jetzt die Umgebung eines Titanions mit seinen sechs Sauerstoffnachbarn im Detail anschauen. Da YTiO_3 ein Ferromagnet ist, sieht man die Sauerstoffionen auch in den Spindichten. Die Spindichten sind klarer zu interpretieren, weil es Dichtedifferenzen sind, die nicht so viel diffusen Hintergrund zeigen wie die Ladungsdichten als Summen. Man sieht in Abb.11 deutlich die für den Magnetismus wichtige π -Bindung zwischen den t_{2g} -Zuständen des Titans und den p -Zuständen des Sauerstoffs. Die Abweichungen von der idealen Gestalt der linken Figur sind in der mittleren Figur besonders gut sichtbar. Wir wollen zeigen, daß sie mit der erwähnten Abfolge langer und kurzer Abstände zwischen Titan und Sauerstoff verknüpft sind.

Addiert man zur xy -Funktion einen kleinen e_g -Anteil mit der $\frac{1}{2}(x^2 - y^2)$ -Funktion, so ergibt sich aus der Gleichung

$$xy \cos(2\alpha) + \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \sin(2\alpha) = (x \cos \alpha - y \sin \alpha) (x \sin \alpha + y \cos \alpha)$$

und damit die erste der Abb.12 mit einer leicht gedrehten Kleeblattkurve, wobei die obige Funktion mit $x = \cos \varphi$ und $y = \sin \varphi$ in Polardarstellung als Funktion von φ gezeichnet ist. Der Winkel $2\alpha \approx 9^\circ$ ist so gewählt, damit die Formen der Kurven etwa so sind wie die berechneten in Abb.11. Macht man nun die Annahme, daß in allen drei Schnitten die π -Bindungen gleich stark sind und damit die t_{2g} -Wellenfunktionen yz und zx den gleichen Vorfaktor $\cos(2\alpha)$ haben, dann ergeben sich aus $xz \cos(2\alpha) + \frac{1}{2}x^2 \sin(2\alpha)$ die mittlere und aus $yz \cos(2\alpha) - \frac{1}{2}y^2 \sin(2\alpha)$ die rechte Kurve von Abb.12.

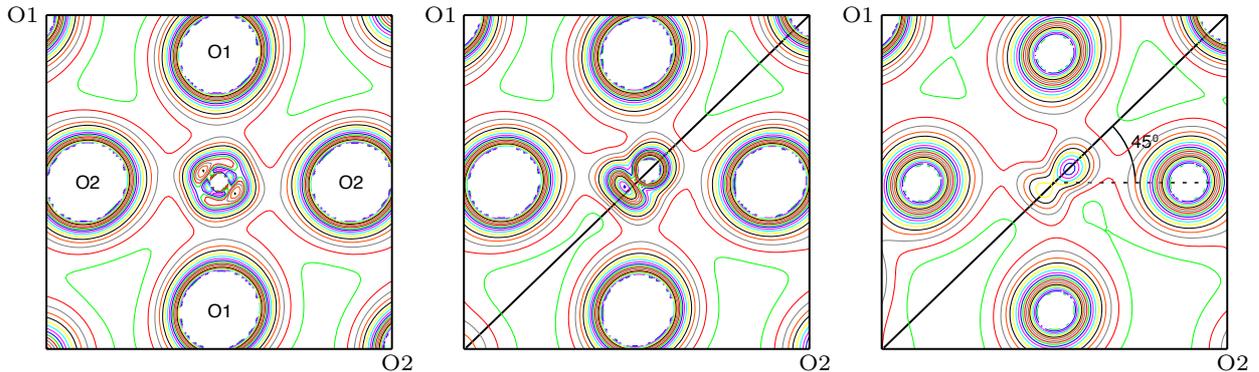


Abb.13 Ladungsdichten von YTiO₃, parallel zur Ebene O2–O1, rechts wie in Abb.11 in der Mitte, daneben für wachsende Abstände $x = 0.26, 0.52 \text{ \AA}$ von Ti1.

Man wird vermuten, daß diese Beimischungen von e_g -Zuständen wie in der obigen Formel auch für die anderen Schnitte berücksichtigt werden müßten. Aber man sieht sofort, daß die orbitale Polarisierung durch bloßes Probieren nicht gefunden werden kann. Die Ursache hierfür sind sicherlich die großen Rotationen der Oktaeder gegeneinander, wie sie in Abb.10 zu sehen sind. Für LaTiO₃ sind diese Winkel etwa nur halb so groß und die e_g -Beimischungen sind in Abb.6 zwar sichtbar, aber sehr klein.

Kehren wir zu den Ladungsdichten zurück, die besser geeignet sind, um die orbitale Polarisierung mit dem Jahn–Teller–Effekt zu verknüpfen. In Abb.13 sind die elektronischen Dichten für die Jahn–Teller–Ebene dargestellt. Dabei ist der Abstand zwischen dem Titanion im Zentrum und den O2–Ionen mit 2.080 \AA größer als der 2.018 \AA Abstand Ti–O1. Außerdem ist der Abstand zwischen den Sauerstoffionen O1–O2 oberhalb und unterhalb der eingezeichneten Diagonale mit 2.982 \AA größer als die Abstände mit 2.812 \AA parallel zur Diagonalenrichtung. Die Ursache dafür ist ähnlich wie für LaTiO₃. Allerdings muß man wie dort in Abb.7 die elektronische Dichte für einen in x -Richtung auf das O3–Ion verschobenen Schnitt zeichnen lassen, um die Beiträge der d_{xz} und d_{xy} -Orbitale wie in in Abb.11 sichtbar zu machen. Die mittlere und die rechte Figur in der Abb.13 zeigen deutlich den $x(z+y)$ -Typ der Wellenfunktion, verbunden mit einer Q_4 -Verzerrung [6.38].

Die Verhältnisse sind komplizierter als beim LaTiO₃, so daß eine genauere Analyse gemacht werden muß. Es stellt sich die Frage, welche Form hat z.B. $(\alpha xy + \beta zx + \gamma yz)/r^2$, die eine reelle Kugelflächenfunktion mit Drehimpuls $l = 2$ ist? Solch eine Form ist für Ti³⁺ in einem TiO₆-Oktaeder zu erwarten, wobei sich die Koordinaten $\vec{r} = (x, y, z)$ auf die Achsen des Oktaeders beziehen. Ein Vergleich mit den Abbildungen 10 zeigt jedoch, daß dieser Ansatz nicht ausreichend sein wird. Die Verallgemeinerung

$$\psi = a_{11} x^2 + a_{22} y^2 + a_{33} z^2 + 2 a_{12} xy + 2 a_{32} yz + 2 a_{31} xz$$

läßt sich am besten mit einer symmetrischen Matrix A verknüpfen, d.h. mit $a_{ik} = a_{ki}$ ist $\psi = \sum_i \sum_k a_{ik} x_i x_k$ mit $x_1 = x, x_2 = y$ und $x_3 = z$. Die Spur von A muß jedoch

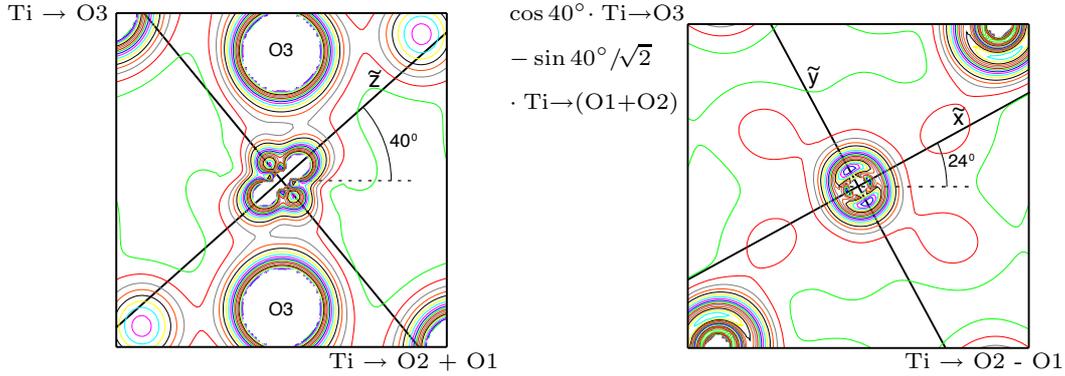


Abb.14 Ladungsdichten von YTiO_3 um die Richtung der Hauptachsen zu finden:
Links die Achsen $(z+y)/\sqrt{2}$ & x und rechts $(z-y)/\sqrt{2}$ & $\cos 40^\circ x - \sin 40^\circ (z+y)/\sqrt{2}$

verschwinden, d.h. $(a_{11} + a_{22} + a_{33}) = 0$, so daß die Anteile mit Drehimpuls $l = 0$ nicht beitragen.

Da sich jede symmetrische Matrix A auf Diagonalgestalt bringen läßt, kann man ψ in der einfacheren Form

$$\psi = \lambda_1 \tilde{x}^2 + \lambda_2 \tilde{y}^2 + \lambda_3 \tilde{z}^2 \quad \text{mit} \quad \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$$

schreiben, wobei die Summe der Eigenwerte λ_i wegen der Spurbedingung Null sein muß. Die neuen Koordinaten $\vec{r} = (\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ beziehen sich auf ein gegenüber den Oktaederachsen gedrehtes Koordinatensystem, dessen Orientierung im folgenden für YTiO_3 bestimmt werden soll. Die "Diagonalform" für ψ reduziert sich auf eine Summe von zwei Wellenfunktionen vom e_g -Typ. Eliminiert man $\lambda_3 = -(\lambda_1 + \lambda_2)$, dann ist

$$\psi = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)(\tilde{x}^2 - \tilde{y}^2) + \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)(\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 - 2\tilde{z}^2). \quad (*)$$

Ein Beispiel ist die Wellenfunktion $(xy + zx + yz)$, für die sich mit $\text{Det}(A - \lambda) = 0$, d.h. mit

$$\text{Det} \begin{pmatrix} -\lambda & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\lambda & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\lambda \end{pmatrix} = -\lambda^3 + \frac{3}{4}\lambda + \frac{1}{4} = (1 - \lambda)\left(\frac{1}{2} + \lambda\right)^2,$$

für die Eigenwerte $\lambda_1 = \lambda_2 = -\frac{1}{2}$ ergibt. Damit ist $\psi = 2\tilde{z}^2 - \tilde{x}^2 - \tilde{y}^2$ mit $\tilde{z} = (x+y+z)/\sqrt{3}$ aus der Eigenlösung mit $\lambda_3 = 1$. Durch die Überlagerung erhält man eine keulenförmige Wellenfunktion in Richtung der Raumdiagonalen. Für YTiO_3 ist das besetzte Orbital vorwiegend von diesem Typ. Hat ψ die Form $xy + yz = y(z+x)$, so bleibt die Schmetterlingsform der Ladungsverteilung der t_{2g} -Funktionen erhalten, was aber auch ohne Eigenwertanalyse zu sehen ist. Beim LaTiO_3 überwiegt dieser erste Anteil von ψ in (*), während es bei YTiO_3 überwiegt der letzte ist, wie wir gleich sehen werden.

Es kommt also jetzt darauf an, die Hauptachsenrichtungen für die elektronische Dichte zu finden. Nach Abb.13 in der Mitte und rechts geht man zuerst von den y - und z -Achsen zu einem um 45° gedrehten Achsensystem über. Dann schaut man sich die Dichten in den Achsensystemen $(y+z)/\sqrt{2}$ und x an. In Abb.14 links sieht man nun klar die Abweichung der orbitalen Dichte von $x(z+y)$, die eine Kleeblattform haben müßte. Der Winkel von 40° wird als neue Hauptachse genommen, und die Dichte in der Ebene senkrecht dazu ist in Abb.14 rechts dargestellt. Eine weitere Rotation um 24° definiert dann die beiden weiteren Hauptachsen senkrecht zu der in Abb.14 rechts bereits festgelegten. In der rechten Figur sieht man vier Sauerstoffionen nur noch schemenhaft in der Nähe des zentralen Titanions. Die größere Elektronendichte in den beiden Figuren gehört zu Yttriumionen. Hier sind die Richtungen der Hauptachsen nach den drei aufeinanderfolgenden Drehungen

	a	b	c
\tilde{x}	0.2782	-.1426	-.1423
\tilde{y}	0.1177	0.3364	-.0851
\tilde{z}	0.2361	0.0224	0.2045

wobei die drei neuen Richtungen durch Vektorkomponenten im pseudo-orthorhombischen System mit $P2_1/n$ oder im orthorhombischen System $Pbnm$ sind. Zu vergleichen wäre dies mit den Oktaederachsen

	a	b	c
$x : \text{Ti1} \rightarrow \text{O3}$	0.3098	-.1902	0.0583
$y : \text{Ti1} \rightarrow \text{O2}$	0.1902	0.3098	0.0583
$z : \text{Ti1} \rightarrow \text{O1}$	-.1219	-.0427	0.2500
$(x + y + z)/\sqrt{3}$	0.2183	0.0444	0.2116

Diese Werte sind der Tabelle 6.3i entnommen. Berechnet man daraus die Raumdiagonale mit $(x + y + z)/\sqrt{3}$, dann erhält man die Werte in der letzten Zeile. Der Vergleich mit der Richtung \tilde{z} in der vorherigen Tabelle ist überraschend gut. Das bedeutet, daß das Orbital vom Ti^{3+} etwa auf dem Mittelpunkt einer Oktaederfläche zeigt (in $(1, 1, 1)$ -Richtung für einen kubischen Perowskit).

In Abb.15 sind die Orbitale für YTiO₃ mit fiktiven kleinen Atomen dargestellt, wobei die \tilde{z} -Achse mit einem zusätzlichen "Bond" gezeichnet wird. Man kann erkennen, daß diese Hauptachse in Richtung des Zentrums einer Oktaederfläche ist, entsprechend der orbitale Dichte, wie sie in Abb.6 rechts in Kap.2.5 dargestellt ist. Nach dieser Figur hat ein Orbital, verglichen mit den Orbitalen der nächsten Nachbarn, eine fast orthogonale Richtung. Damit entspricht diese Anordnung etwa der Regel von Goodenough-Kanamori, nach der 90° für eine ferromagnetischen Kopplung der Ionenspins am günstigsten ist. Die in Abb.15 sichtbaren großen Drehungen der TiO₆-Oktaeder helfen, die Orbitale zueinander senkrecht zu orientieren, und begünstigen somit den Ferromagnetismus im YTiO₃.

In Abb.16 ist noch einmal die erste Oktaederschicht in Abb.15 von oben bzw. längs

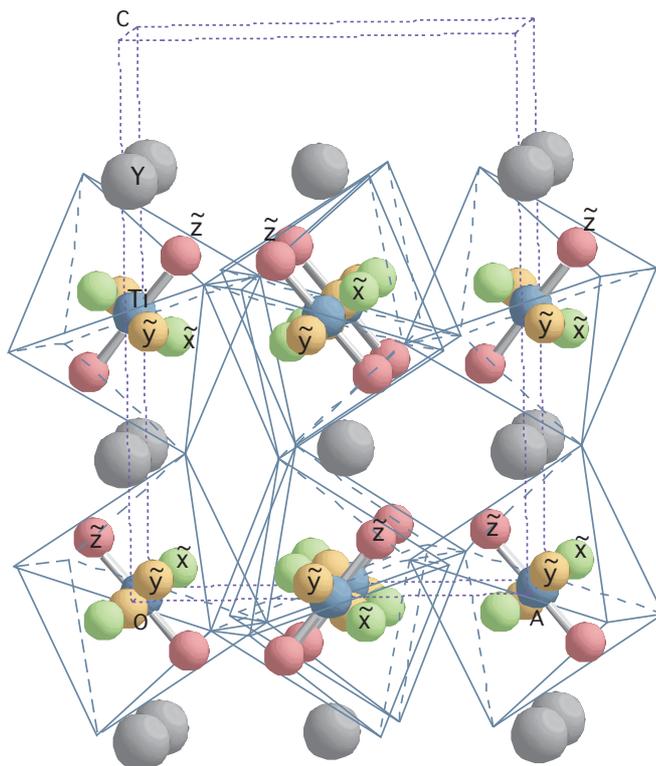


Abb.15 Die Anordnung der Orbitale in den TiO_6 -Oktaedern, wobei die Hauptrichtungen durch kleine Atome gekennzeichnet sind und die \tilde{z} -Achse durch einen zusätzlichen “Bond”. Die Perspektive ist so gewählt, um die fast senkrechte Anordnung der \tilde{z} -Richtung zu sehen.

der c -Achse gezeichnet, um den Einfluß der orbitalen Ordnung auf den Jahn-Teller-Effekt vom Q_3 -Typ erkennbar zu machen. Man sieht auf diese Weise, daß sich die \tilde{x} und die \tilde{y} -Hauptachsen abwechseln, wenn man von einem Titanoktaeder zu einem benachbarten geht, wie die von Kugel und Kohomskii vorgeschlagene Orbitalordnung für KCuF_3 und K_2KuF_4 [6.45, 55]. Diese Achsen sind nicht gleichwertig, wie man in Abb.14 rechts sieht. In \tilde{x} -Richtung ist das Titan-Ion nicht so “dick” wie in \tilde{y} -Richtung, wie an der Ladungsverteilung in Abb.14 sichtbar ist. Jedes Sauerstoffion in der ab -Ebene an den Oktaederecken zwischen zwei Titanionen befindet sich in einer instabilen Position bei gleichem Abstand von den beiden Titanionen. Es wird sich auf das Titanion zubewegen, das die geringere Ladungsdichte in dieser Richtung hat, d.h. die \tilde{x} -Richtung.

In den Computerrechnungen geht man in umgekehrter Richtung. Der Sauerstoff ist in einer unsymmetrischen Position plziert und erzeugt die dazu passende orbitale Polarisierung. Es ist jedoch durchaus rechentechnisch möglich, wie bei den KCuF_3 nachzuschauen, daß das Bandstrukturprogramm die experimentell bestimmten Sauerstoffpositionen reproduzieren kann. Die Frage, ob man dabei wirklich etwas lernt, ist nicht klar mit ja zu beantworten, denn in dieser orthorhombischen Struktur wären viele Parameter zu optimieren.

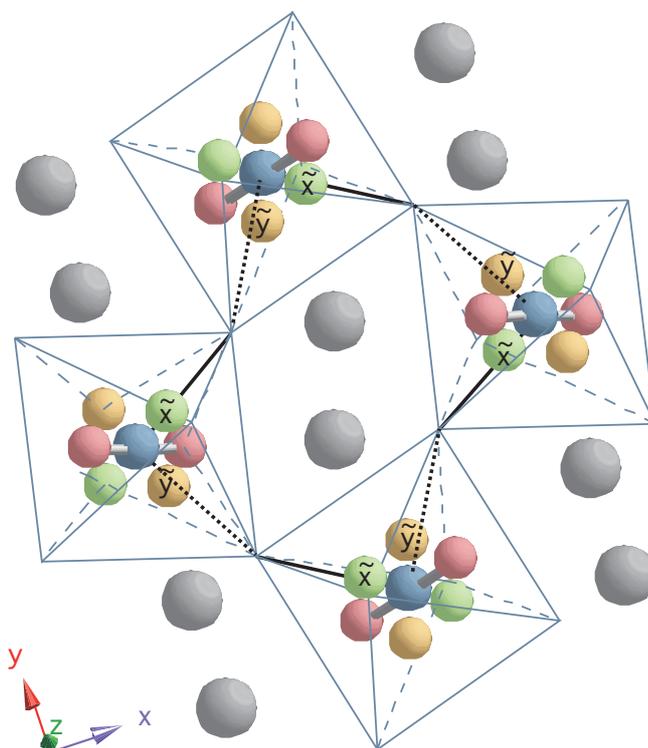


Abb.16 Die Anordnung der Orbitale in den TiO₆-Oktaedern von oben betrachtet, die etwa in der *ab*-Ebene liegen, die zweite Schicht in Abb.15 ist der Klarheit wegen weggelassen. Die punktierte Linie gibt den längeren Abstand Ti-O und die durchgezogene den kürzeren an.

6.4 Berechnung des KCuF₃ mit APW+lo [WIEN2k]

KCuF₃ hat ein *d*-Lochorbital, weil in dieser Substanz das Cu²⁺-Ion eine *d*⁹-Konfiguration aufweist. Damit ist in oktaedrischer Umgebung dieses *d*-Lochorbitals im *e_g*-Zustand und zweifach entartet und nach dem Jahn-Teller-Theorem instabil. Um Stabilität zu bekommen und die zweifache Entartung aufzuheben, müssen sich die Fluor-Ionen in der Umgebung des Cu²⁺ bewegen, so daß die CuF₆-Oktaeder wie in Abb.3 in Kap.2.2 verzerrt werden.

Es gibt zwei aufschlußreiche Arbeiten, die den Jahn-Teller-Effekt mit der Bandstrukturmethode studieren. Da KCuF₃ eine einfache Substanz und experimentell gut untersucht ist, wie in Kapitel 5.4 beschrieben, bietet es sich an, damit zu beginnen, wie auch mit den Arbeiten, die jetzt referiert werden sollen. In diesen wird KCuF₃ ebenfalls als Test für die dort verwendeten Bandstrukturmethoden genommen.

Towler u.a. [6.39] benutzen das Hartree-Fock-Verfahren, um den kooperativen Jahn-Teller-Effekt in KCuF₃ zu studieren. Sie erhalten zwei Energieminima in der Nachbarschaft der symmetrischen Position $\frac{1}{2}$ des Fluor zwischen zwei Kupferionen in der (*a*, *b*)-Ebene, wie in Abb.1a gezeigt. Die Bewegung der Fluorionen ist in Abb.1 in Kap.5.4 dargestellt. Towlers Rechnung beschränkt sich auf die ferrodistorptive Struktur, bei der

die Bewegung der Fluorionen in allen (a, b) -Schichten gleich ist. Die Jahn-Teller-Energie, das ist die Energiedifferenz zwischen den Minima und der symmetrischen Lage, ist mit $4.4 \text{ mHartree} = 8.8 \text{ mRydberg}$ relativ groß. Man sieht deutlich in Abb.1a, daß die Energiekurve fast einem mexikanischen Hut gleicht mit einer Spitze bei der symmetrischen Position. Mit dem Hartree-Fock-Verfahren bekommt man einen Isolator für KCuF_3 , allerdings mit einer viel zu großen Lücke von $0.65 \text{ Hartree} = 17.7 \text{ eV}$.

Lichtenstein u.a. [6.40] benutzen das $\text{LDA}+U$ -Funktional, um den kooperativen Jahn-Teller-Effekt in KCuF_3 zu studieren. Sie berechnen mit der LMTO-Methode antiferromagnetisches KCuF_3 mit ferrodistortiver Struktur, so daß sich die Zelle wie in Abb.1 in Kap.5.4 rechts verdoppelt. In Abb.1b kann man ihre Resultate mit denen vorher diskutierten vergleichen, wobei die Parameter $U = 7.5 \text{ eV} \approx 0.55 \text{ Rydberg}$ und $J = 0.9 \text{ eV} \approx 0.066 \text{ Rydberg}$ benutzt worden sind. Die Energiedifferenz ist mit $50 \text{ meV} = 3.68 \text{ mRydberg} = 1.84 \text{ mHartree}$ nur etwa halb so groß als mit Hartree-Fock. Die unsymmetrische Lage des Fluorions paßt besser als die mit Hartree-Fock berechnete. Die Abstandsänderung in Abb.1a bezieht sich auf den Cu-Cu-Abstand und in Abb.1b auf die Gitterkonstante. In Abb.1b ist deshalb der experimentelle Wert bei 3.1% statt bei 4.4% Abweichung in Abb.1a, so daß der berechnete Wert von 2.5% besser stimmt. Das entspricht der Erfahrung, daß die "Geometrie" in LDA verlässlicher berechnet wird als mit Hartree-Fock. Jedoch gibt es mit LSDA-Funktional ohne U kein Minimum in unsymmetrischer Lage. Wir werden zeigen, daß dies möglicherweise ein Fehler der LMTO-Methode ist. Man sieht auch deutlich in Abb.1b, daß die Energiekurve eine Lifschitz-Form ohne Spitze in der Mitte hat, d.h., die symmetrische Position der Fluorionen entspricht einem gewöhnlichen Sattelpunkt.

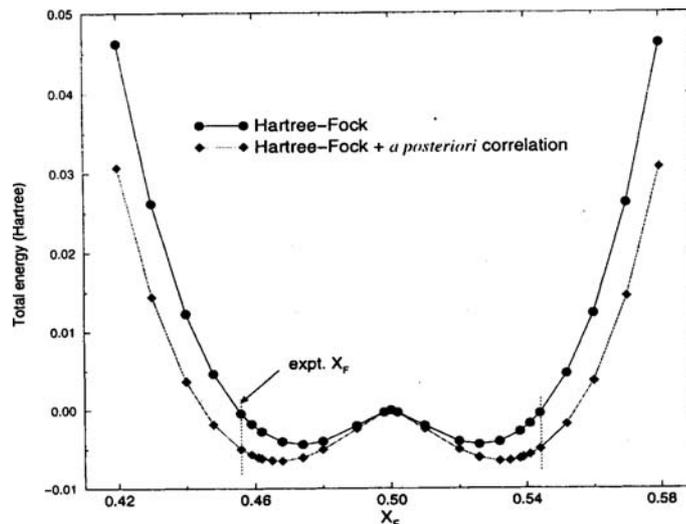


Abb.1a Die Änderung der Energie von KCuF_3 als Funktion der Fluor-Position x_F in der ab -Ebene zwischen zwei Cu-Ionen mit dem Hartree-Fock-Verfahren berechnet [6.39].

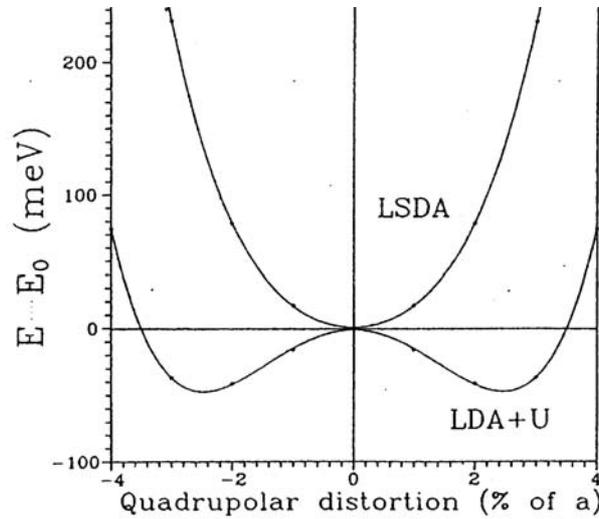


Abb.1b Die Änderung der Energie von KCuF₃ als Funktion der Abweichung der Fluor-Position von der symmetrischen Lage, berechnet mit dem LSDA und LDA+U Funktional [6.40].

Vor kurzem haben Takahashi u.a.[6.41] KCuF₃ ebenfalls mit der LDA+U-Methode [6.42] nochmals berechnet, und zwar im Zusammenhang mit der resonanten Röntgenstreuung am Kupfer in dieser Substanz. Sie benutzten die FLAPW-Methode, d.h. “full-potential linearized augmented plane wave”. Sie nahmen kleinere Werte für $U = 3.0 \text{ eV} \approx 0.22 \text{ Rydberg}$ und $J = 1.0 \text{ eV} \approx 0.07 \text{ Rydberg}$ als Liechtenstein. Damit bekommen sie ein lokales magnetisches Moment von $0.79 \mu_B$, das zwar größer als das experimentelle magnetische Moment von $0.48 \mu_B$ [6.43] ist, aber kleiner als $0.95 \mu_B$ mit der Hartree-Fock [6.39]. Die Bandlücke ist $\sim 0.82 \text{ eV}$ für antiferromagnetisches, antiferrodistortives KCuF₃, d.h., die ferromagnetische ab -Schicht entlang der c -Achse wechselt ihre Orientierung um 180° , und die Jahn-Teller-Verzerrungen wechseln sich auch entlang der c -Achse. Sie fanden auch eine, wenn auch kleinere, orbitale Polarisierung ohne U mit der LDA allein. Auf diesen Punkt werden wir noch zurückkommen.

Als erstes berechnen wir mit APW+lo [WIEN2k] [6.17] mit dem LDA+U-Dichtefunktional [6.31] die Energie des kooperativen Jahn-Teller-Effekts bei ferrodistorativer Verzerrung wie in Abb.1 in Kap.5.4 rechts. Zur Vereinfachung nehmen wir eine ferromagnetische Orientierung der Spins an, so daß die Raumgruppe für KCuF₃ $P4/mbm$ bleibt. Damit reduziert sich das ferrodistortives KCuF₃ auf eine tetragonale Struktur mit zwei Formeleinheiten in der Einheitszelle. Der “Muffin-Tin-Radius” von Kupfer ist 2.0 Bohr, der von Kalium 2.5 Bohr und der von Fluor 1.35 Bohr. Eigentlich würde man die Radien nicht so unterschiedlich wählen, aber wegen der Bewegung der Fluorionen muß man den Fluorradius klein wählen. Die Wyckoff-Positionen entsprechen der Tabelle rechts von 5.4i und

sind:

Atom	x	y	z	
K(2a)	0.0	0.0	0.0	
Cu(2c)	0.0	0.5	0.5	6.4i
F1(2d)	0.0	0.5	0.0	
F2(4h)	$0.25 - \delta$	$0.25 + \delta$	0.5	.

Dabei ist δ ein Maß für die Jahn–Teller–Verzerrung. Die Gitterkonstanten sind $a = b = 4.1396 \cdot \sqrt{2} = 5.8542 \text{ \AA}$ und $c = 3.9303 \text{ \AA}$ für KCuF_3 , die Hutchings u.a. [6.43] für den Typ (d) bestimmt haben. Bei der Rechnung wurden 210 k -Punkte berücksichtigt und das Austausch- und Korrelationsfunktional von Perdew und Wang [6.18] verwendet. Der Parameter U ist etwa wie bei Liechtenstein [6.40] $8.02 \text{ eV} = 0.59 \text{ Rydberg}$ und der Austausch $J = 0.95 \text{ eV} = 0.07 \text{ Rydberg}$.

Mit diesen Werten finden wir die in Abb.2 dargestellten Energien mit einem Minimum für die Jahn–Teller–Verzerrung bei $22 \text{ mRydberg} = 11 \text{ mHartree} = 299.2 \text{ meV}$. Damit ist die Energiedifferenz zwischen dem Energieminimum und der Energie für die Symmetrieposition des Fluorions bei $\delta = 0$ gemeint. Der linke Teil in Abb.2 ist hinzugefügt worden, damit man deutlicher die Spitze des mexikanischen Huts sieht, wie er auch in Abb.1a sichtbar ist, die die Energien des Hartree–Fock–Verfahrens [6.39] zeigt. Um die Energiewerte zu vergleichen, muß man die Energien in Abb.2 durch zwei wegen der zwei Formeleinheiten dividieren. Damit ist das Energieminimum 5 mHartree und etwa so groß wie die 4.4 mHartree mit dem Hartree–Fock–Verfahren [6.39] in Abb.1a. LMTO mit dem LDA+ U -Dichtefunktional [6.40] findet mit 1.84 mHartree nur etwa die Hälfte, wie in Abb.1b zu sehen ist.

Die Position des Fluorions beim Energieminimum ist $(0.2305, 0.2695, 0.5)$ und weicht etwas weniger von der symmetrischen Position $(0.25, 0.25, 0.5)$ als die experimentell bestimmte Position [6.44] bei $(0.228, 0.272, 0.5)$ ab. Es sind 2.8% statt 3.1% . Das magnetische Moment von Cu^{2+} und seiner Umgebung beträgt $1.0 \mu_B$ und ist damit viel zu groß, verglichen mit dem experimentellen Wert von $\approx 0.5 \mu_B$.

Die Elektronendichte im KCuF_3 für die experimentellen Positionen der Fluorionen bei $(0.228, 0.272, 0.5)$ ist in Abb.3 dargestellt, und zwar für die $[1, 1, 0]$ -Ebene senkrecht zur (a, b) -Ebene. In dieser Abbildung sind oben die Konturlinien für die Summe und unten für die Differenz der Spindichten gezeichnet, die beginnend von 0 die Werte $0.2, 0.4, \dots \text{ \AA}^{-3}$ haben. Die horizontale Achse ist in der ab -Ebene, entlang den Jahn–Teller–verzerrten Cu–F–Bindungen und senkrecht dazu die c -Achse. Die e_g -Lochorbitale unten in Abb.3 wechseln ihre Richtung, wie von Kugel und Khomskii [6.45] vorgeschlagen. Bei der Annäherung der negativ geladenen Fluorionen an Kupfer kommen den Fluorionen die positiven Lochorbitale $d_{z^2-x^2}$ oder $d_{z^2-y^2}$ entgegen, so daß dadurch eine orbitale Ausrichtung entsteht, die hier als Spindichten unmittelbar wie in dem unteren Teil der Abbildung sichtbar ist. Man nennt dieses Phänomen orbitale Polarisation. In der oberen Abbildung, die die Gesamtelek-

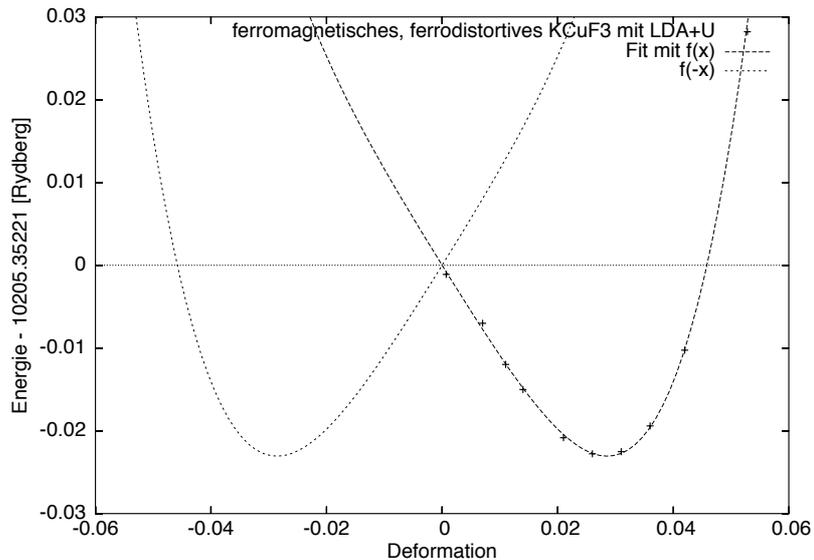


Abb.2 Die Gesamtenergie von KCuF₃ als Funktion der Jahn–Teller–Deformation $\sqrt{2} \delta$ mit APW+lo [6.17] und LDA+U. Fit mit $f(x) = a + bx + cx^2 + dx^4$ und die Spiegelung $f(-x)$ ergeben den mexikanischen Hut.

tronendichte zeigt, schrumpfen die Cu–Ionen in den Richtungen, wo die Lochorbitale den größten Beitrag haben.

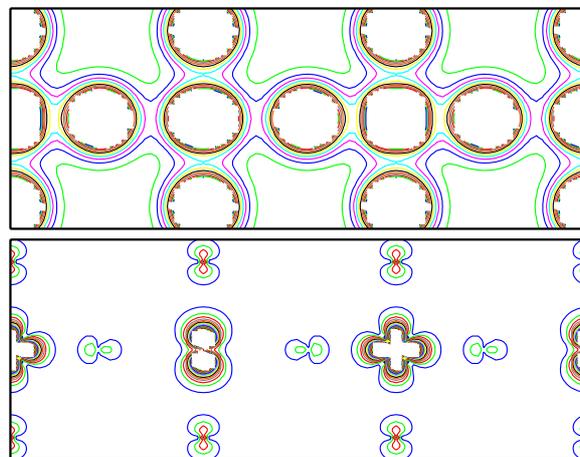


Abb.3 Elektronendichte: oben die Gesamtdichte und unten die Spindichte. Die horizontale Achse ist entlang der Jahn–Teller verzerrten Cu–F–“Bonds” und senkrecht die c -Achse. Die Konturlinien beziehen sich auf $0.2, 0.4 \dots / \text{\AA}^3$

Die zugehörige Zustandsdichte der d -Orbitale eines Kupferions, ebenfalls für die Rechnung mit den experimentell bestimmten Parametern, ist in Abb.4 gezeigt. Die gesamte Zustandsdichte der d -Orbitale, und zwar nur für Spin- \downarrow mit durchgezogener Linie gezeichnet, hat eine Lücke von fast 4 eV, was eine Konsequenz des großen Wertes von $U = 8$ eV ist (siehe Gl.(3.17) und ihre Diskussion). Alle d -Zustände für Spin- \uparrow sind besetzt und

deren Zustandsdichte wird Null an der Fermienergie, wie in Abb.5 zu sehen ist. In der Abb.4 soll die Verteilung der Lochorbitale oberhalb der Fermienergie $d_{z^2-x^2}$ oder $d_{z^2-y^2}$ sichtbar gemacht werden, die in Abb.3 deutlich zu sehen sind. Allerdings findet man in Abb.4 nur die Separation in die Dichten der Orbitale $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$. Sie sind eine Linearkombination der beiden Lochorbitale $d_{z^2-x^2}$ oder $d_{z^2-y^2}$ in Abb.3, und bei gleichem Gewicht der letzteren sollte das Verhältnis in der Abbildung $\sqrt{3} : 1$ sein, wie im Anhang 1 gezeigt wird und was auch stimmt.

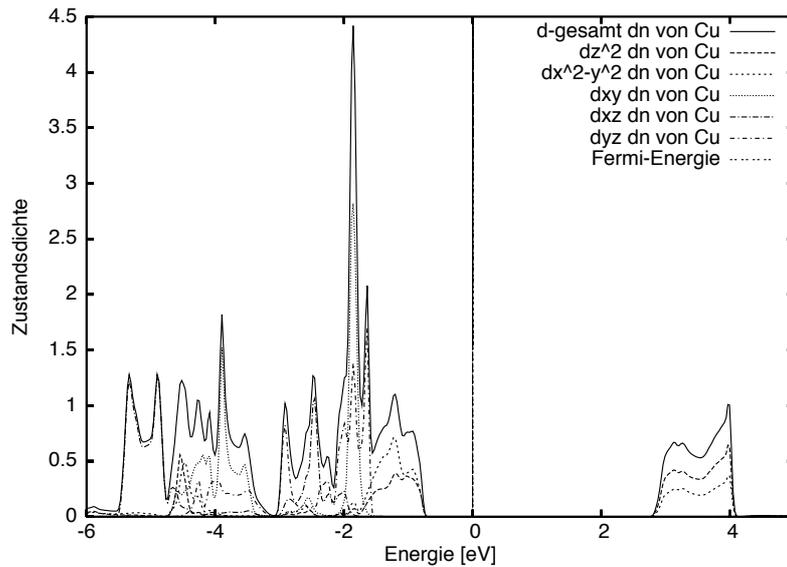


Abb.4 Die Zustandsdichte der d -Orbitale mit \downarrow von Cu des ferromagnetischen, ferrodistortiven KCuF_3 für die experimentellen Positionen. Berechnet mit $U = 0.59$ Rydberg und $J = 0.07$ Rydberg in $\text{LDA}+U$.

Die gesamte Zustandsdichte ist in Abb.5 dargestellt. Sie bezieht sich auf zwei Formel-einheiten und ist auf die beiden Spinrichtungen aufgeteilt. Da KCuF_3 als fiktiver Ferromagnet berechnet ist, sieht man die “Stoner”-Verschiebung zwischen den Dichten für Spin- \uparrow und Spin- \downarrow . Bei den unbesetzten Zuständen gibt es solch eine Verschiebung nicht, denn es sind bis auf die weiter oben diskutierten d -Lochzustände nur die unbesetzten Niveaus der Kaliumionen, die am Magnetismus nicht beteiligt sind. Auch bei den besetzten Zuständen handelt es sich nicht um eine starre Verschiebung, denn der Magnetismus der p -Niveaus von F^- ist sehr viel schwächer als der von Cu^{2+} . Am Gesamtmoment von $1 \mu_B$ ist Kupfer mit $0.87 \mu_B$ beteiligt. Es gibt also eine beträchtliche Hybridisierung, die in Abb.6 dargestellt ist. Nur für das Lochorbital ist kaum ein p -Beimischung zu sehen, weil diese Zustände energetisch zu weit weg sind, ein Effekt der $\text{LDA}+U$ -Prozedur.

Die Frage ist, ob man ohne $\text{LDA}+U$ nur mit LSDA allein ein Jahn-Teller-Minimum finden kann. Daher berechnen wir die gleiche ferrodistortive Struktur von KCuF_3 , aber zur Vereinfachung unmagnetisch, wobei dieselbe Raumgruppe $P4/mbm$ und dasselbe Dichtefunktional im WIEN2k-Kode [6.17] benutzt werden sollen. Eine fiktive ferromagnetische

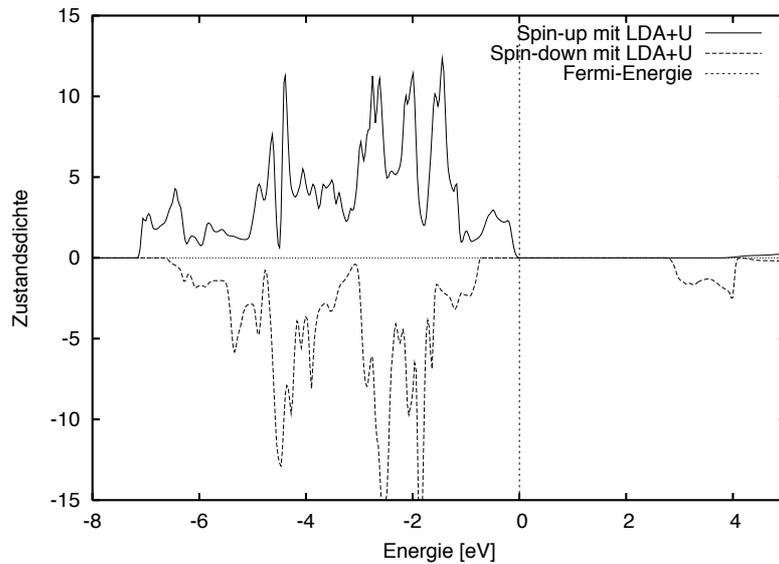


Abb.5 Die Zustandsdichte pro Einheitszelle für ferromagnetisches, ferrodistortives KCuF₃ für die experimentellen Positionen. Berechnung mit LDA+*U* und *U* = 0.59 Rydberg und *J* = 0.07 Rydberg.

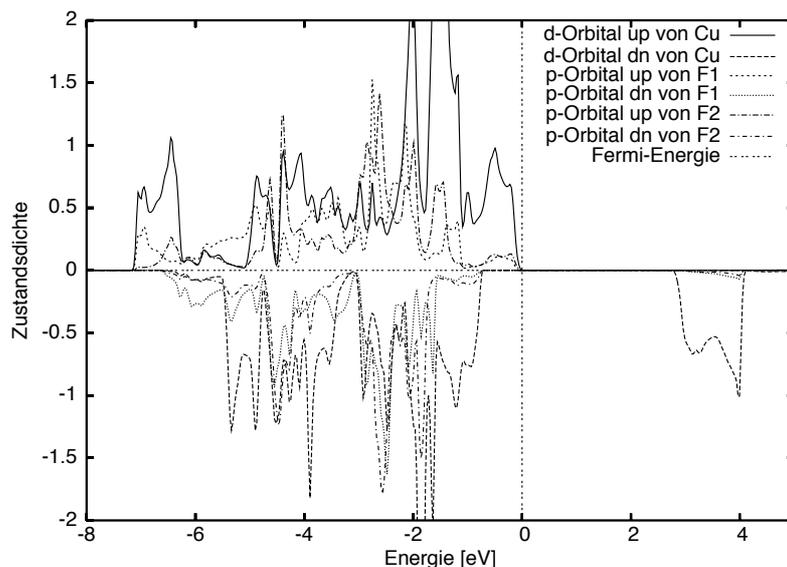


Abb.6 Die Zustandsdichte der *d*-Orbitale von Cu und der *p*-Orbitale von F des ferromagnetischen, ferrodistortiven KCuF₃ für die experimentellen Positionen, ebenfalls mit LDA+*U*, *U* = 0.59 Rydberg und *J* = 0.07 Rydberg.

Lösung wäre ohne *U* nicht stabil. Um die Jahn–Teller–Verzerrung zu bestimmen, suchen wir wie vorher nach einem Energieminimum. In Abb.7 ist die Energie als Funktion der Deformation $\sqrt{2} \cdot \delta$ gezeigt. Man sieht deutlich, daß die Kurve eine Lifschitz–Kurve ist, wie die in Abb.1b mit der LMTO–Methode in LDA+*U* [6.40] erzeugte. Sie hat nicht mehr die “spitze” Form wie die in Abb.2, die mit der Wien2k–Version von LDA+*U* berechnet wurde. Außerdem ist das Energieminimum viel flacher, 3.6 mRydberg verglichen mit

20 mRydberg in Abb.2 (pro Formeleinheit muß man noch durch 2 dividieren). Verglichen mit Liechtensteins LMTO-Rechnung mit LDA+ U ist das Minimum nur halb so groß.

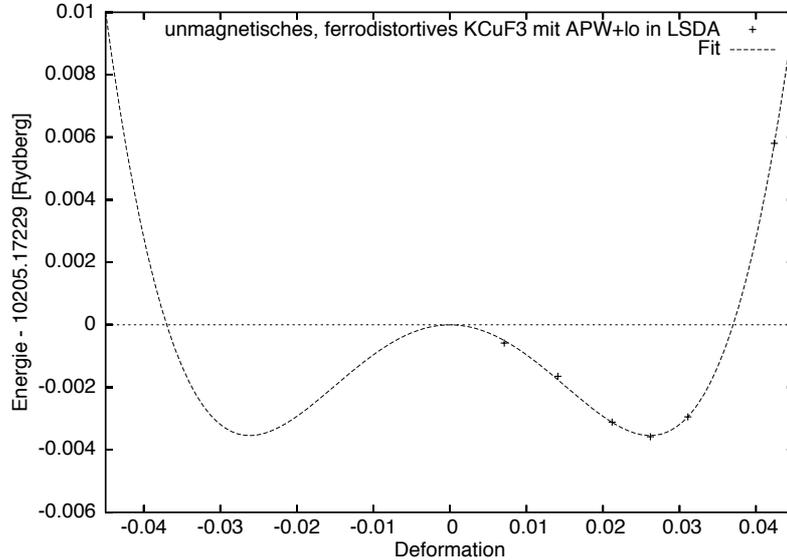


Abb.7 Die Energie des ferrodistorstiven, unmagnetischen KCuF_3 als Funktion der Deformation, berechnet mit APW+lo [6.17].

Mit dem Wien2k-Kode kann auch die Kraft auf das F^- -Ion bestimmt werden. In Abb.8 ist die x -Komponente dieser Kraft als Funktion der Deformation gezeigt. Die anderen Komponenten sind aus Symmetriegründen Null. Man sieht zwei Positionen, bei denen die Kraft Null ist. Eine ist die Symmetrieposition ohne Deformation, und die andere ist die Position beim Energieminimum, die die Jahn-Teller-Verzerrung bestimmt.

Wir haben gezeigt, daß die Berechnung des Jahn-Teller-Effekts für ferrodistorstives, unmagnetisches KCuF_3 ohne LDA+ U auch mit LDA ein qualitativ richtiges Resultat liefert. Durch Fit erhält man aus den Energiewerten die Jahn-Teller-Verzerrung $\sqrt{2}\delta = 2.62\%$. Aus der Kraftberechnung erhält man ebenso durch Fit dafür 2.89% . Die Kraftbestimmung ist sicherlich genauer und die 10% Abweichung tolerierbar und sie stimmen auch überein mit unserer LDA+ U -Rechnung vorher.

Bleibt noch die Frage, warum die Autoren Liechtenstein u.a. [6.40] kein Energieminimum für die ferrodistorstive Form von KCuF_3 mit der LMTO-Methode und der LSDA mit $U = 0$ gefunden haben. Wie in der Abb.1b weiter zu sehen ist, erhalten dies Autoren für das Energieminimum mit derselben LMTO-Methode und LDA+ U nur $50\text{ meV} = 3.7\text{ mRydberg}$. Das ist fast nur ein Drittel des Wertes von 11 mRydberg für eine Formeleinheit mit der von uns benutzten LDA+ U -Methode mit APW+lo, wie in Abb.2 dargestellt.

Die Ursache dieser Differenz liegt möglicherweise darin, daß die Basis für die Wellenfunktionen bei der LMTO-Methode [6.40] geringer als bei der APW+lo-Methode ist. Die

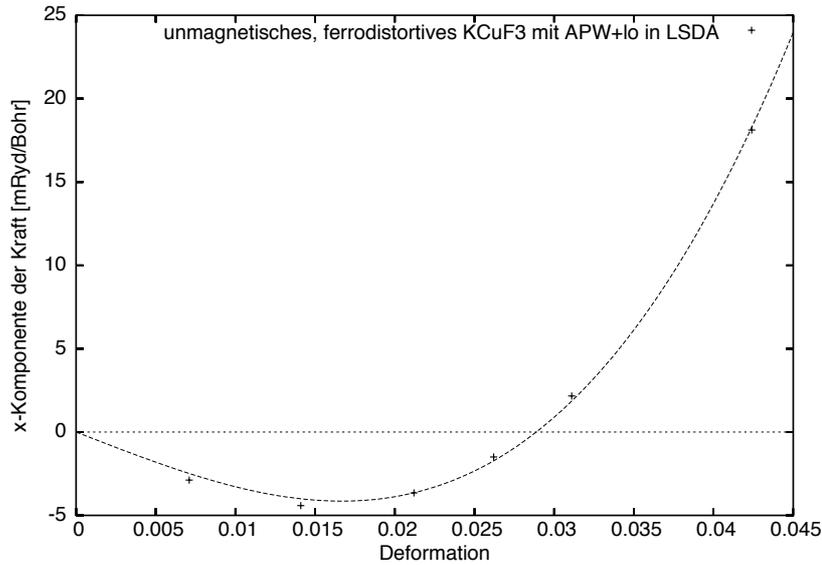


Abb.8 Die Kraft auf das Fluorion beim ferrodistorstives KCuF₃ als Funktion der Deformation, berechnet mit APW+lo [6.17].

Positionsänderungen der Fluorionen beim Jahn–Teller–Effekt erzeugen nur kleine Energieänderungen. Wenn die Basis, die ein Bandstrukturprogramm benutzen kann, zu gering oder zu grob ist, um alle Feinheiten der Elektronendichte darzustellen, dann kann das Programm keine kleine Energieänderung finden. Die elektrostatische Anziehung zwischen den Ionen und die Abstoßung der Ionenrümpfe bei der Jahn–Teller–Verzerrung sind beides große Effekte, die sich bei den Gleichgewichtslagen kompensieren. Kleine Fehler in der Berechnung beider Beiträge haben einen großen Einfluß auf dieses “Kräftegleichgewicht”. Die APW+lo [6.17] benutzt viele ebene Wellen als Basisfunktion im leeren Raum des Kristalls außerhalb der Muffin–Tin–Sphären und ist anscheinend besser für die Untersuchung des Jahn–Teller–Effekts geeignet, weil die vielen ebenen Wellen den sich ändernden “leeren” Raum besser berücksichtigen.

Wie auch in Abb.1 in Kap.5.4 zu sehen, sind zwei Strukturen für KCuF₃ vorgeschlagen worden. Deshalb untersuchen wir den kooperativen Jahn–Teller–Effekt statt mit der ferrodistorstives Struktur und der Raumgruppe $P4/mbm$ nun für die antiferrodistorstives Struktur mit der Raumgruppe $I4/mcm$. Um die Symmetrie nicht zu ändern, wird nach einem ferromagnetischen KCuF₃ Grundzustand gesucht, aber wie vorher beim ferrodistorstives KCuF₃ $P4/mbm$ bekommt man nur einen unmagnetischen Grundzustand mit LSDA mit dem Funktional von Perdew und Wang [6.18] und dem APW+lo–Programm [6.17]. Für die Rechnung sind 210 k –Punkte berücksichtigt worden und die Muffin–Tin–Radien sind dieselben wie vorher, wie auch die Gitterkonstanten $a = b = 5.8569 \text{ \AA}$, nur der Wert $c = 2 \cdot 3.92435 = 7.8487 \text{ \AA}$ verdoppelt sich für das antiferrodistorstives KCuF₃. Die

Wyckoff-Positionen wie in Tabelle 5.4.i sind

Atom	x	y	z
K(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)	x	$0.5 + x$	0.0

wobei x ein Deformationsparameter ist mit dem experimentellen Wert $x = 0.22803$ [6.44]. Auch die Anzahl von zwei Formeleinheiten ist dieselbe, weil $I4/mcm$ eine innenzentrierte tetragonale Struktur konstruiert.

Obwohl die Anfangsbedingung für Cu-Ionen mit ferromagnetischem Moment gestartet wird, liegt das lokale Moment von Cu-Ionen nach der Berechnung mit APW+lo in LSDA nur zwischen $-0.006\mu_B$ und $0.003\mu_B$ und das gesamte Moment für $KCuF_3$ pro Einheitszelle auch lediglich zwischen $-0.013\mu_B$ und $0.007\mu_B$. Die Substanz ist also sehr nahe bei einer magnetischen Lösung, so daß die Momente nicht genau Null werden. Der Abruch der Iteration wird die Konvergenz des Energiewertes gegeben. Kleine magnetische Momente haben also keinen Einfluß auf die Energie.

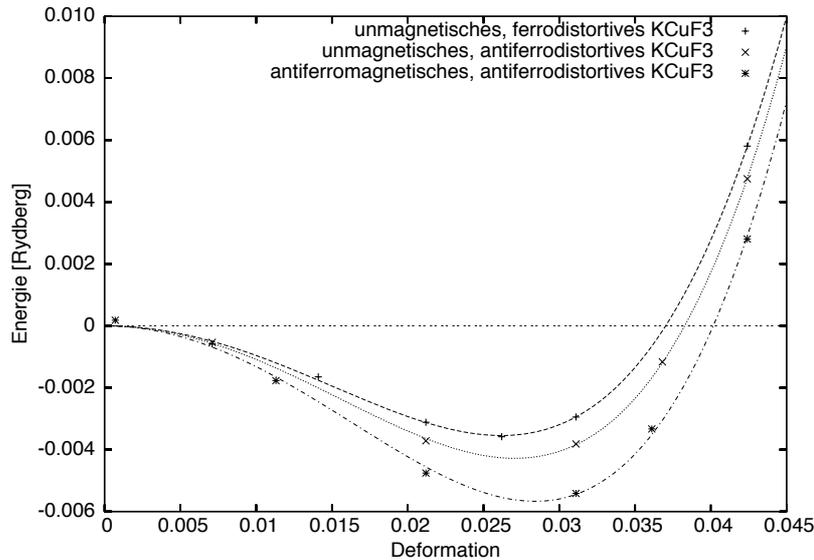


Abb.9 Die Energie von antiferrodistortivem und unmagnetischem $KCuF_3$ — mittlere Kurve, von antiferromagnetischem und antiferrodistortivem — unterste Kurve. Zum Vergleich ferrodistortives, unmagnetisches $KCuF_3$ — oberste Kurve. Alle Energiewerte als Funktion der Deformation.

Die berechnete Energie des kooperativen, antiferrodistortiven Jahn-Teller-Effekts im $KCuF_3$ als Funktion der Deformation ist in Abb.9 gezeigt. Der Unterschied zum ferrodistortiven $KCuF_3$ in der Abb.7 ist nicht groß. Das Energieminimum mit 4.4 mRydberg ist etwas tiefer als das mit 3.6 mRydberg vorher. Die Deformation, die man am Energieminimum bekommt, ist 2.7% und ebenfalls etwas zu klein, verglichen mit der experimentellen

Deformation $3.1\% = \sqrt{2} \times (0.250 - 0.228)$. Die Erniedrigung der Symmetrie durch die antiferrodistortive Bewegung der Fluorionen hilft also, den Energiegewinn gegenüber der ferrodistortiven Bewegung zu vergrößern.

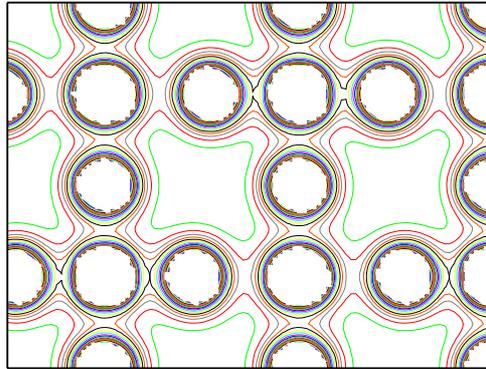


Abb.10 Elektronendichten für antiferrodistortives KCuF₃ mit den experimentellen Positionen für F⁻ in (1 1 0)-Ebene und Konturlinienabstand 0.1 Å⁻³. Die *c*-Achse ist senkrecht und die horizontale Achse entlang der Jahn-Teller-Verzerrung der Cu-F-Bindungen.

Wegen des fast unmagnetischen Moments von Cu-Ionen kann man nur die Elektronendichte sichtbar machen. In Abb.10 ist ein Konturschnitt gezeichnet, der die Cu-F-Bindungen und die Bewegung der F⁻ zeigt. Die vertikale Richtung ist die *c*-Achse. In den in dieser Richtung aufeinanderfolgenden Cu-F-Schichten haben die F⁻ eine entgegengesetzte oder antiferrodistortive Bewegung. Im Gegensatz zur Abb.3 ist die Form der Cu²⁺-Ionen fast kreisförmig, was auf eine geringe orbitale Polarisation hinweist.

Abb.11 zeigt die zugehörige totale Zustandsdichte. Die Lücke in der Fermi-Energieposition in Abb.11 öffnet sich nicht tief genug, um einen Isolator zu erzeugen. Für die vorher berechnete ferrodistortive Struktur von KCuF₃ gibt es diese Lücke nicht. Der Energiegewinn der antiferrodistortiven Struktur im Vergleich zur ferrodistortiven ist sicherlich mit dieser Lückenbildung verknüpft.

Bis jetzt haben wir keine stabile magnetische Lösung mit APW+lo in LSDA für KCuF₃ und auch keine Lücke gefunden. Allerdings haben wir nur nach ferromagnetischen Lösungen gesucht, aber KCuF₃ ist eigentlich ein Antiferromagnet. Wir haben am Anfang darauf hingewiesen, daß es eine Möglichkeit für die *d*⁹-Konfiguration des Cu²⁺-Ions auch mit LSDA gibt, einen magnetischen Isolator auszurechnen, wenn die Struktur des Kristalls eine geringe Symmetrie hat. Es wird ein größeres Kristallfeld erzeugt und zusätzliche Hybridisierungslücken entstehen, weil es mehr Formeleinheiten in der vergrößerten Einheitszelle gibt. Der Antiferromagnetismus des KCuF₃ erniedrigt die Symmetrie weiter. Ferromagnetische Schichten koppeln antiferromagnetisch entlang der *c*-Achse. Diese antiferromagnetische Schichtstruktur, die als *A*-Typ bezeichnet wird, ist mit der Raumgruppe *I4/mcm* nicht verträglich, weil sie eine innenzentrierte Struktur erzeugt. Für *G*-Typ-

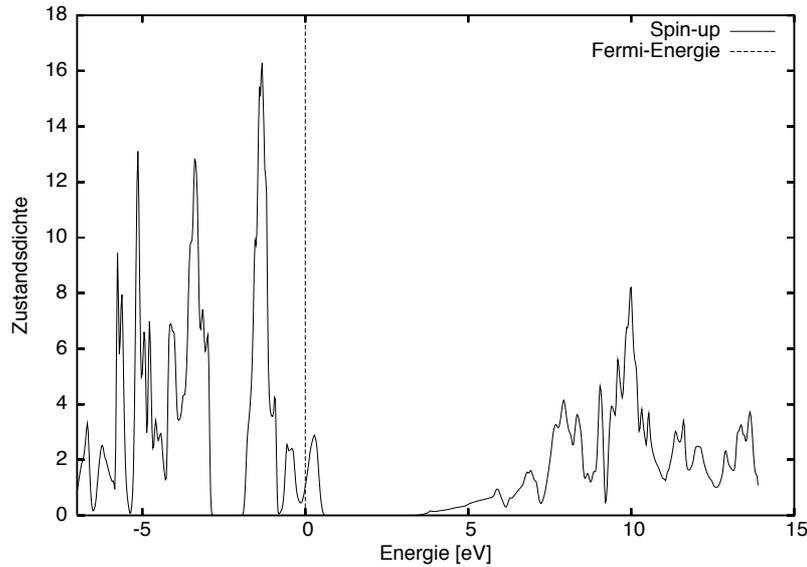


Abb.11 Die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle für antiferrodistortives, unmagnetisches KCuF_3 mit den experimentellen Positionen, berechnet mit APW+lo und LSDA.

Antiferromagnetismus wäre sie geeignet, wo der Spin eines Cu-Ions von sechs nächsten Nachbar-Cu-Ionen mit umgekehrtem Spin umgeben ist.

Die Raumgruppe $P4/mbm$ ist für den Jahn-Teller-Perowskit eines A-Typ Antiferromagnetismus geeignet. Die Wyckoff-Positionen für dieses antiferrodistortive und antiferromagnetische KCuF_3 sind mit dieser Raumgruppe:

Atom	x	y	z	
Cu1(2d)	0.0	0.5	0.0	
Cu2(2c)	0.0	0.5	0.5	
K(4e)	0.0	0.0	0.25	6.4 ii
F1(4f)	0.0	0.5	0.25	
F2(4g)	x	$0.5 + x$	0.0	
F3(4h)	y	$0.5 + y$	0.5	,

wobei x und y nur ein einziger Parameter mit $x + y = 0.5$ ist, damit man die antiferrodistortive Struktur bekommt. Wählt man sie gleich, dann bekäme man die ferrodistorptive Struktur wie in Abb.1 in Kap.5.4. Man findet diese Raumgruppe mit geringerer Symmetrie bereits in der Literatur [6.46]. Andernfalls muß man sie durch Ausprobieren suchen, wobei die Liste der Untergruppe* von $I4/mcm$ die Auswahl sehr einschränkt.

Es gibt mit $P4/mbm$ vier Formeleinheiten pro Einheitszelle, so daß weniger, d.h. 144 k -Punkte für die Rechnung genügen. Die anderen Parameter sind für die Rechnung die gleichen wie vorher. Das Ergebnis für die Energien in Abb.9 ist die untere Kurve. Das Energieminimum ist 5.88 mRydberg und damit tiefer als die antiferrodistortive unmagnetische

* Bilbao Crystallographic Server [6.33], <http://www.cryst.ehu.es>

Struktur von 4.42 mRydberg. Die zugehörige Deformation ist mit 2.7% dieselbe. Zuerst soll mit dieser $P4/mbm$ -Raumgruppe nur nach dem Antiferromagnetismus gesucht werden. Eine sehr kleine Deformation von 0.071% genügt, damit die Rechnung ohne Fehler in der Nähe der symmetrischen Position für die Fluorionen in der (a, b) -Ebene ausgeführt wird.

Die Zustandsdichte pro Einheitszelle für dieses antiferromagnetische KCuF₃ mit vernachlässigbarer Deformation ist in Abb.12 gezeigt. Man sieht an der Fermienergie einen nicht sehr ausgeprägten Einschnitt, aber keine wirkliche Lücke, so daß KCuF₃ fälschlicherweise als Metall herauskommt. In Abb.13 ist die Differenz in der Elektronendichte zwischen Spin nach oben und nach unten für einen Schnitt durch die Cu-F-Bindungen dargestellt, wobei der Abstand der Konturlinien 0.1 \AA^{-3} ist. Die senkrechte Achse ist die c -Achse des Kristalls. Im Vergleich zu Abb.3, wo dieselben Spindichtedifferenzen für eine LDA+ U -Rechnung gezeichnet sind, gibt es keine orbitale Ausrichtung. Das ist nicht sehr verwunderlich, da die Fluorionen faktisch in der Mitte zwischen den Kupferionen sind.

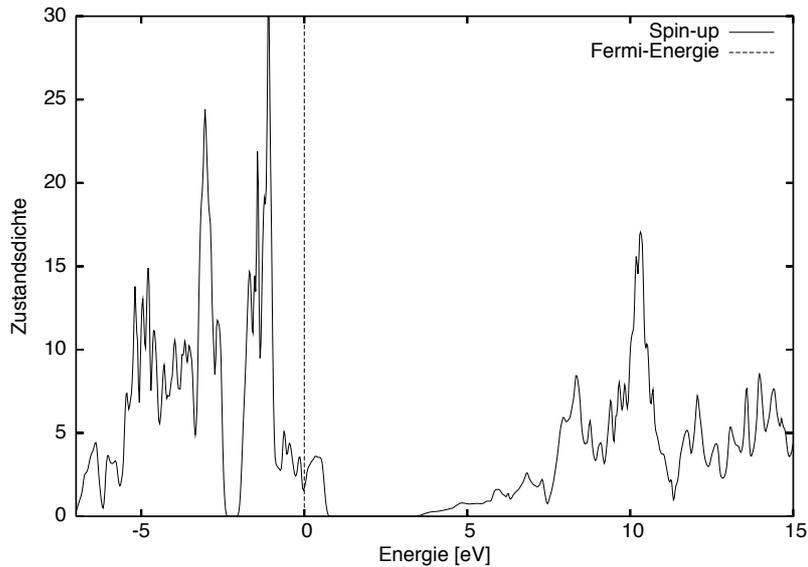


Abb.12 Die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle für antiferromagnetisches, antiferromagnetisches KCuF₃ mit einer sehr kleinen Deformation von 0.071%, berechnet mit $P4/mbm$ in LSDA mit APW+lo.

Wäre diese Abbildung farbig, dann würde man bemerken, daß die Spinpolarisation der d -Orbitale von Reihe zu Reihe die Farbe bzw. das Vorzeichen wechselt. Die Rechnung ergibt ein magnetisches Moment von $\pm 0.51 \mu_B$ und dieser Wert ist praktisch derselbe wie für die asymmetrische Position der Fluorionen, die wir anschließend betrachten wollen.

In Abb.14 kann man die Verschiebung der e_g -Spinzustandsdichten eines Cu²⁺-Ions auf Grund des Antiferromagnetismus direkt sehen. Die Zustandsdichte bei -5 eV ist dort wegen der Hybridisierung mit den p -Orbitalen der F⁻-Ionen. Aber auch bei den Zustandsdichten in der Nähe der Fermikante ist der "fluktuierende" Charakter ein Anzeichen für eine merkbare p - d -Hybridisierung.

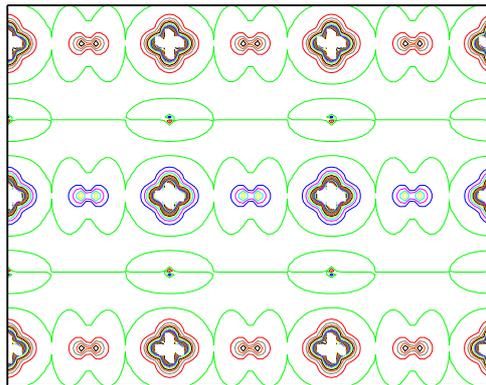


Abb.13 Die Differenz der Spindichten für KCuF_3 mit $P4/mbm$ und geringer Deformation von 0.071%. Der Konturlinienabstand ist 0.1 \AA^{-3} . Die c -Achse ist senkrecht und die horizontale Achse entlang der Cu-F-Bindungen, die Jahn-Teller-Verzerrung zeigen. Positive und negative Spindichten wechseln sich entlang der c -Achse ab.

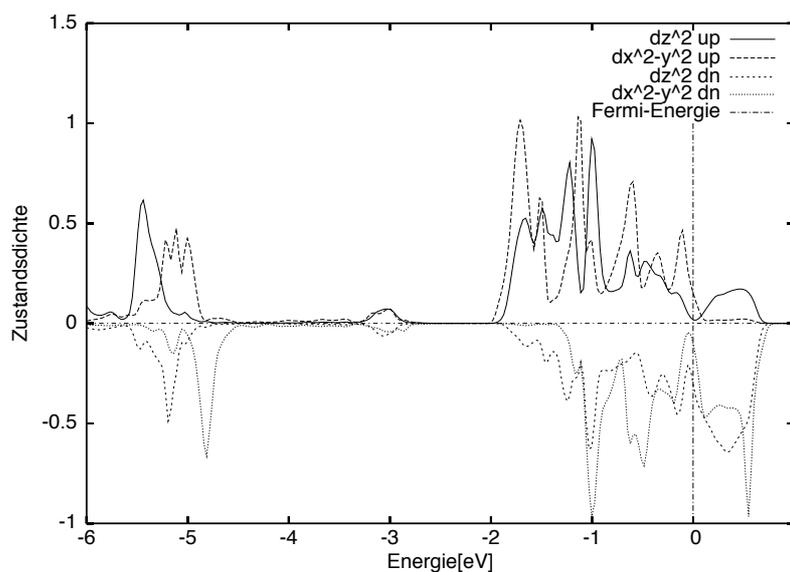


Abb.14 Die Zustandsdichten der $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (d_{z^2}) und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale eines Kupferions von KCuF_3 mit der geringen antiferrodistortiven Deformation von 0.071%, berechnet mit $P4/mbm$ in LSDA mit APW+lo.

Mit den experimentell bestimmten Jahn-Teller-Verzerrungen von 3.1%, entsprechend $x = 0.22803$ für die Fluorposition 4g, ist die Zustandsdichte in Abb.15 dargestellt. Zwar gibt es immer noch keine richtige Lücke, aber die "Pseudolücke" ist besser ausgebildet als in Abb.11. Die LSDA-Rechnung erzeugt einen Halbleiter mit verschwindender Lücke, was natürlich der Realität nicht entspricht.

In Abb.16 ist die Zustandsdichte der $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und der $d_{x^2-y^2}$ Orbitale eines Cu^{2+} mit der Wykoffposition (2d) für antiferrodistortives, antiferromagnetisches KCuF_3 mit der gleichen Deformation von 3.1% gezeigt. Man sieht deutlich die gegenseitige Verschiebung

zwischen den d -Orbitalen mit Spin nach oben und denen mit Spin nach unten. Für Cu²⁺ mit der Position (2c) sind diese Spindichteverteilungen umgekehrt, so daß sich auf diese Weise der Antiferromagnetismus sichtbar machen läßt.

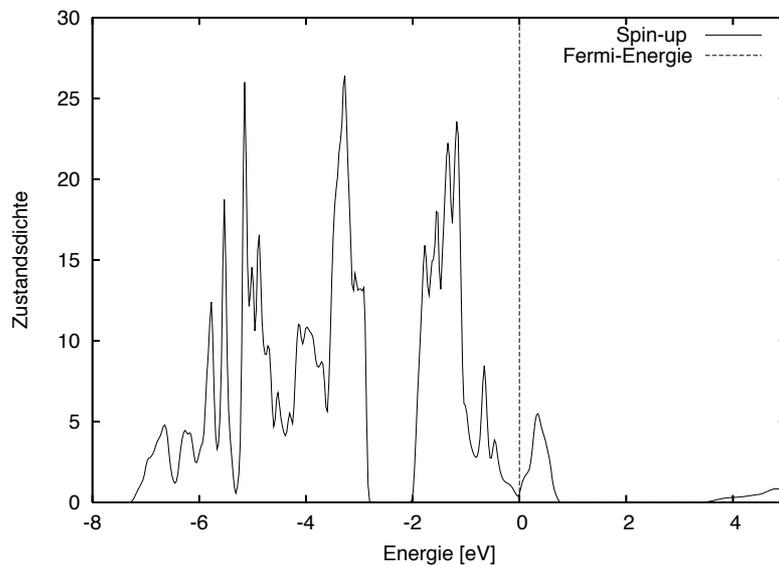


Abb.15 Die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle für antiferrodistortives, antiferromagnetisches KCuF₃ mit der Deformation von 0.03107 aus dem experimentellen Wert von Buttner a.u. [6.44], berechnet mit APW+lo in LSDA.

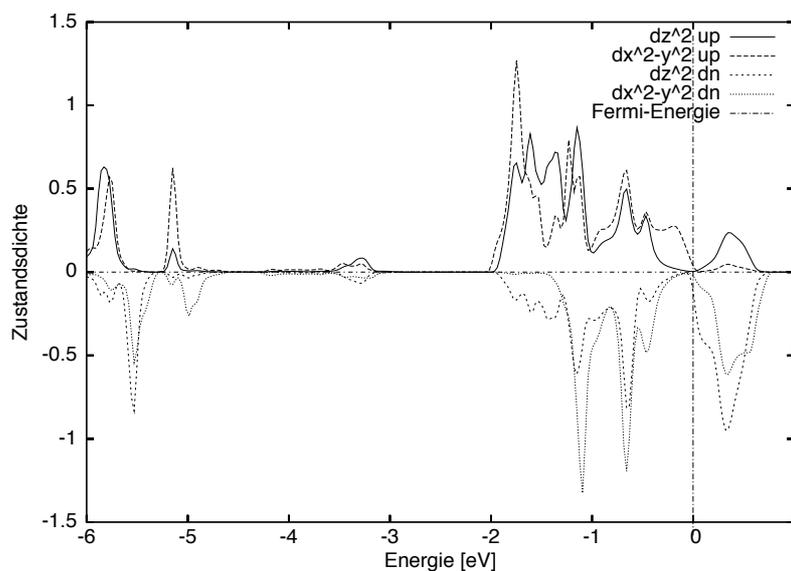


Abb.16 Die Zustandsdichte der $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (d_{z^2}) und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale eines Cu für antiferrodistortives, antiferromagnetisches KCuF₃ mit der Deformation von 0.03107 aus dem experimentellen Wert von Buttner a.u. [6.44], berechnet mit APW+lo in LSDA.

Das magnetische Moment von Cu beträgt $0.517 \mu_B$ und hat damit die Größe des experimentellen Wertes von $0.49 \mu_B$, die von Hutchings u.a. [6.43] bestimmt worden ist. Die Rechnungen mit Hartree-Fock und LDA+ U ergeben immer einen viel zu großen Wert von fast $1.0 \mu_B$, der dem Einzelionenwert entspricht. Diese Abweichung kann man auch in Abb.16 sehen. Die Lochorbitale $d_{z^2-x^2}$ bzw. $d_{z^2-y^2}$, oberhalb der Fermienergie als lineare Kombination von $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ Lochorbitalen aufgefaßt, sollten das Verhältnis $\sqrt{3}$ haben, wie weiter oben diskutiert, was aber, wie man sieht, hier nicht der Fall ist. Die hier berechnete Spinreduktion von $1 \mu_{Bohr}$ auf $\frac{1}{2} \mu_{Bohr}$ wird konventionell dadurch erklärt, daß ein dominant eindimensionaler Antiferromagnet wie $KCuF_3$ schon im Rahmen einer Spinwellennäherung solch eine große "Reduktion" ergeben würde. Eine Bandbeschreibung des Antiferromagnetismus kann also auch solche Phänomene produzieren.

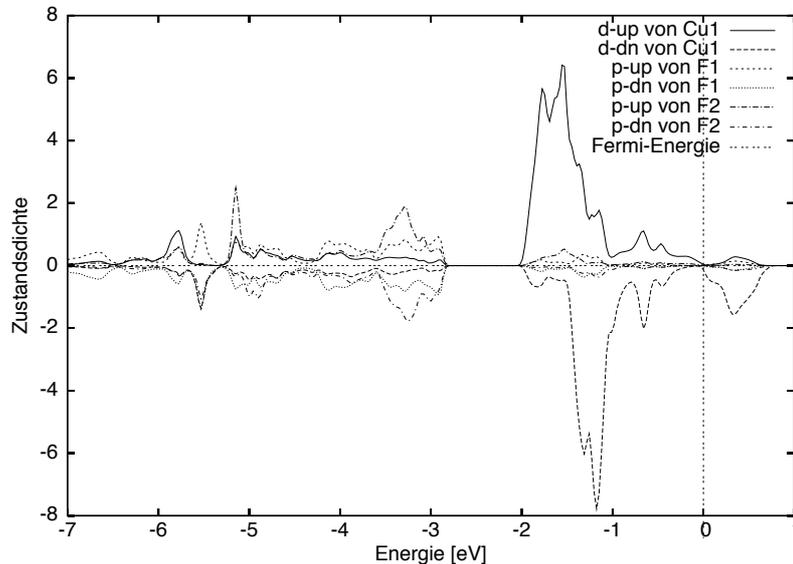


Abb.17 Die Zustandsdichte des d -Orbitals von Cu und p -Orbitals von F-Ionen des antiferromagnetischen, antiferromerodistortiven $KCuF_3$ pro Formeleinheit mit der Deformation von 3.1% aus dem experimentellen Wert von Buttner u.a [6.44], berechnet mit APW+lo in LSDA.

In Abb.17, verglichen mit LDA+ U -Ergebnissen in Abb.6, ist auch die größere Hybridisierung zwischen d -Orbital des Kupfers und den p -Orbitalen des Fluors sichtbar. Speziell die d -Lochorbitale von Cu^{2+} über der Fermi-Kante sind mit den p -Zuständen des F^- stärker gemischt, was offensichtlich mit dem diskutierten Phänomen der Spinreduktion zusammenhängt. Die Elektronendichtedifferenz zwischen Spin nach oben und nach unten in der $[1\ 1\ 0]$ -Ebene ebenfalls für 3.1% ist in Abb.18 gezeigt, wobei der Abstand der Konturlinien 0.1 \AA^{-3} ist. Wie vorher ist die senkrechte Achse die z -Achse und die horizontale Achse ist in Richtung der Cu-F-Bindungen, so daß die Auswirkungen des Jahn-Teller-Effektes sichtbar sind. Diese Abbildung ist der Abb.3 ähnlich, wo die Dichten mit Hilfe

von LSDA+*U* berechnet worden sind. Der Unterschied ist die hier weniger ausgeprägte “Schärfe” der orbitalen Konturen vom Typ $z^2 - x^2$ und $z^2 - y^2$.

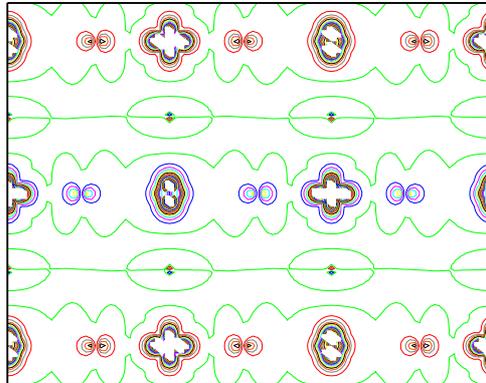


Abb.18 Die Elektronendichtedifferenz zwischen Spin nach oben und nach unten für antiferrodistortives, antiferromagnetisches KCuF₃ mit der Deformation von 3.1% auf (1 1 0)–Ebene, wo der Abstand der Konturlinien 0.1 Å⁻³ ist. Senkrecht ist die *c*–Achse und die horizontale Achse zeigt Jahn–Teller–Verzerrung der Cu–F–Bindungen. Positive und negative Ladungsverteilung entlang der *z*–Achse wechseln sich ab.

Wir konnten zeigen, daß die Struktur einen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen hat. Für KCuF₃ gibt es zwei Vorschläge für die Struktur [6.46] Typ (a) oder antiferrodistortiv verzerrt und Typ (d) oder ferrodistorativ, die beide in Abb.1 in Kap.5.4 dargestellt sind. Es ist nicht so klar, ob es nicht kleinere Abweichungen von diesen Strukturen gibt. Kürzlich haben Hidaka u.a. [6.47] eine modifizierte Struktur mit der Raumgruppe D_2^4 oder $P2_12_12_1$ für KCuF₃ vorgeschlagen, die weniger Symmetrien besitzt, so daß ein Dzyaloshinsky–Moriya–Austausch zwischen Kupferionen längs der *c*–Achse möglich ist. Mit dieser Strukturverbesserung ist die Lage für die Fluorionen zwischen zwei Kupferionen längs der *c*–Achse zwar wie vorher genau dazwischen, aber außerhalb der Verbindungslinie der beiden Kupferionen wie in Abb.19 dargestellt.

Indem wir die experimentellen Werte für die neue Struktur von Hidaka u.a. [6.47] nehmen, wobei die Gitterkonstanten mit der $P2_12_12_1$ Raumgruppe $a = b = 8.270$ Å und $c = 7.841$ Å sind, wollen wir nachprüfen, ob die so verzerrte Struktur einen günstigeren Energiewert hat als die Ausgangsstruktur vom Typ (a). Die Muffin–Tin–Radien sind für Cu 2.0, K 2.5 und F 1.35 Bohr und damit dieselben wie in den vorherigen Rechnungen mit der APW+lo–Methode [6.17], wie auch das LSDA–Funktional von Perdew und Wang [6.18]. Weil acht Formeleinheiten in der Zelle sind, alle drei Gitterkonstanten sind gegenüber der pseudokubischen Zelle mit einer Formeleinheit verdoppelt, reichen 122 *k*–Punkte für die Rechnungen.

Überraschenderweise ergibt die Vorprüfung des WIEN2k–Programms, daß die von Hidaka u.a. [6.47] angegebenen Positionen der Atome für KCuF₃ eine höhere Kristall–

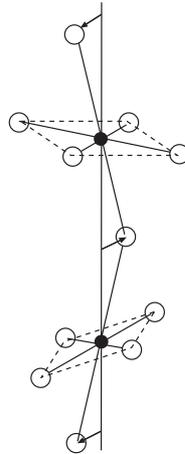


Abb.19 Der Vorschlag von Hidaka u.a. [6.47] die Cu–F–Cu entlang der c -Achse zu “knicken”, um einen Dzyaloshinsky–Moriya–Austausch zu erzeugen. Dabei bleiben die Jahn–Teller aktiven F-Ionen in der (a, b) -Ebene.

symmetrie erlauben. Der Vorschlag ist die Raumgruppe $Pbca$ statt $P2_12_12_1$. Mit den aus [6.47] umgewandelten Wyckoffpositionen sind die Rechnungen dann gemacht worden. Mit beiden Raumgruppen, $Pbca$ oder $P2_12_12_1$, läßt sich nur die richtige Struktur, aber nicht die korrekte magnetische Struktur vom A–Typ konstruieren. Gibt man den verschiedenen experimentellen Wyckoff–Positionen von Cu verschiedene Richtungen, so ist es trotzdem möglich, eine antiferromagnetische Struktur zu erzeugen. Allerdings ist sie vom G -Typ, bei dem jeder Kupferspin von Kupferspins umgekehrter Richtung umgeben ist. Mit dieser magnetischen Struktur ergibt sich ein etwas zu kleines magnetisches Moment von $\pm 0.236 \mu_B$.

Um die experimentelle antiferromagnetische Struktur vom A–Typ für $KCuF_3$ [6.43] zu bekommen, schaut man nach den Untergruppen [6.33] von $Pbca$ und findet mit $P2_1/c$ die Raumgruppe, die den A–Typ Antiferromagneten erzeugen kann (für mehr Details, siehe Anhang 3). Die Berechnung mit dieser Raumgruppe und 65 k -Punkten ergibt eine um 5.3 mRydberg tiefere Energie als vorher mit $Pbca$. Auch das magnetische Moment von $\pm 0.499 \mu_B$ für Cu–Ionen mit dem Spin nach oben bzw. nach unten ist wieder fast so groß wie bei dem A–Typ Antiferromagneten, der mit der Raumgruppe $P4/mbm$ berechnet worden ist.

Bei Änderung der Position der Fluorionen entlang der c -Achse mit Hilfe der Raumgruppe $P2_1/c$ und dem Beibehalten der verschobenen Jahn–Teller–Position der Fluorionen in der (a, b) -Ebene bestimmen wir nun die Energie. In Abb.20 sind die Ergebnisse dargestellt. Sie sind negativ, denn es gibt kein Energieminimum in der Nähe der von Hidaka u.a. [6.47] experimentell bestimmten Position der Fluorionen.

Daher versuchen wir, außer der Bewegung der F–Ionen zwischen den Cu–Ionen entlang der c -Achse auch die F–Ionen in der (a, b) -Ebene zu bewegen, so daß sich daraus eine

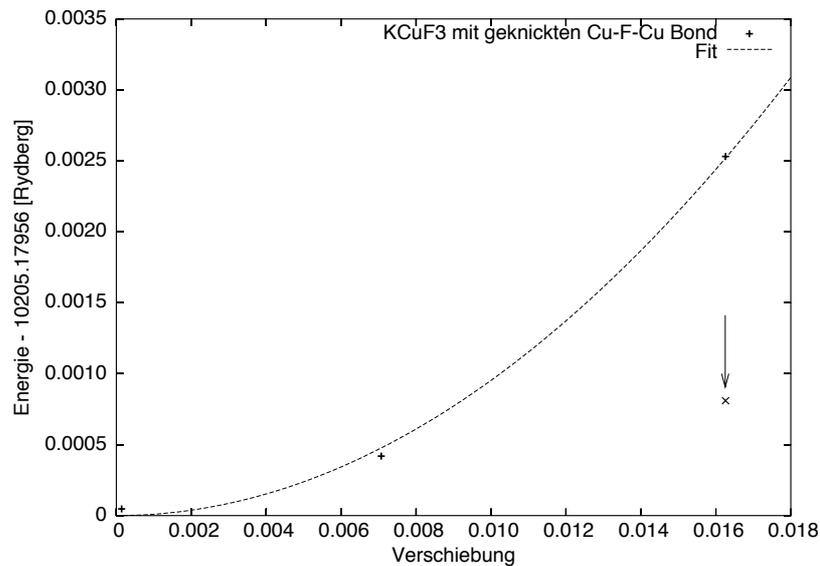


Abb.20 Die Energie des antiferrodistortiven und antiferromagnetischen KCuF₃ als Funktion der Knickung der Cu–F–Cu–Bindung, parametrisiert durch *Pbca* und berechnet mit LSDA und APW+lo.

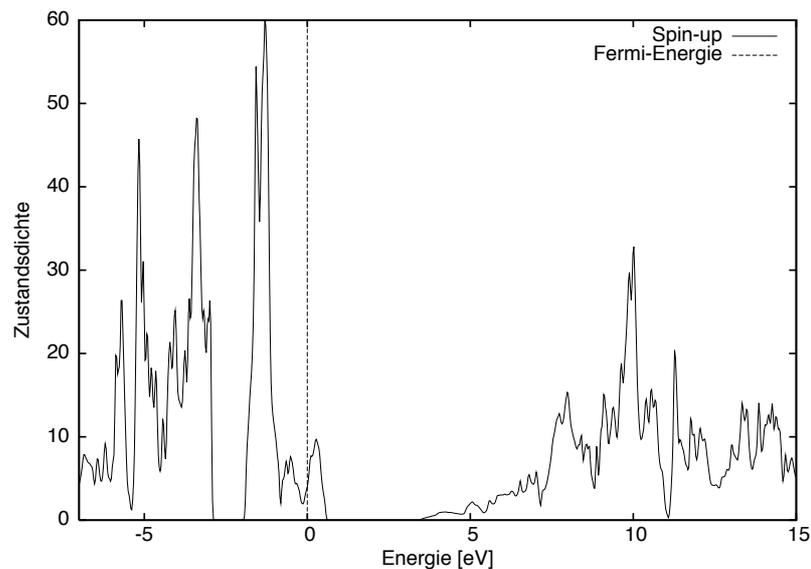


Abb.21 Die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle für antiferrodistortives, antiferromagnetisches KCuF₃ mit Raumgruppe *Pbca*, berechnet für die experimentellen Werte von Hidaka u.a. [6.47] und mit APW+lo.

Rotation der CuF₆ Oktaeder ergibt. Allerdings haben die Oktaeder durch den Jahn–Teller–Effekt nicht mehr gleich große Achsen, und deshalb können die drei Achsen nicht wirklich orthogonal bleiben. Bei dem Strukturvorschlag von Hidaka u.a. [6.47] ist diese Abweichung jedoch viel größer, weil wie in Abb.19 zwei von sechs F–Ionen bewegt werden.

Wir erhalten mit dieser Änderung eine niedrigere Energie, aber trotzdem ist sie größer als die der ungeänderten Typ (a) Struktur. Nach Glazer [6.15] gibt es viele Möglichkeiten

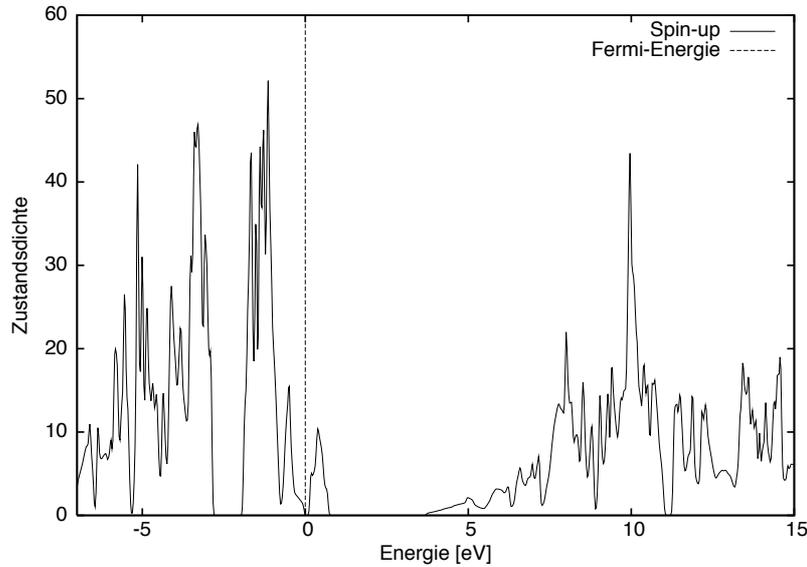


Abb.22 Die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle für antiferrodistortives, antiferromagnetisches KCuF_3 mit Raumgruppe $P2_1/c$, berechnet für die experimentellen Werte von Hidaka u.a. [6.47] und mit APW+lo.

der Rotation und außerdem müßten die Kaliumionen auch bewegt werden, um ein wirkliches Minimum der Energie zu bekommen. Ähnliche Probleme haben wir in Kap.6.2 diskutiert, in dem die verschiedenen Möglichkeiten der Rotationen der RuO_6 -Oktaeder in SrRuO_3 untersucht worden sind. Die mehr sekundären Effekte, wie Änderung der Gitterkonstanten und die Bewegung der Strontiumionen, müßte man dort eigentlich auch berücksichtigen.

Ob die Raumgruppe $P2_12_12_1$ oder die Modifikationen $P2_1/c$ mit noch weniger Symmetrieelementen geeignet sind, den Dzyaloshinsky–Moriya–Austausch für KCuF_3 zu erzeugen, bleibt also offen. Möglicherweise ist die in [6.47] vorgeschlagene Struktur aber zu einfach. NaCuF_3 hat mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ eine triklone Struktur mit der Inversion als einzigem Symmetrieelement [6.48], wobei die durch den Jahn–Teller–Effekt deformierten Oktaeder wegen der Kleinheit des Na^+ ohne Schwierigkeiten rotieren können. Zwischen dem Typ (a) ohne Rotation für KCuF_3 mit der Raumgruppe $I4/mcm$ und $P\bar{1}$ für NaCuF_3 gibt es sicherlich noch andere Möglichkeiten einer “Strukturverfeinerung” als hier diskutiert.

Abb.21 zeigt die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle für antiferrodistortives KCuF_3 mit einer antiferromagnetischen Ordnung vom Typ G, berechnet mit den experimentellen Werten [6.47]. Man bekommt keine Lücke, wahrscheinlich wegen der hohen Symmetrie der Struktur, die mit der Raumgruppe $Pbca$ verknüpft ist. Abb.22 zeigt ebenfalls die gesamte Zustandsdichte pro Einheitszelle, aber für die richtige antiferromagnetische Ordnung vom Typ A. Wegen der niedrigeren Symmetrie der Struktur mit der Raumgruppe $P2_1/c$ ist eine kleine Lücke von 0.08 eV sichtbar. Das ist ein weiteres Beispiel dafür, daß eine geringe Symmetrie der Struktur nötig ist, um Lücken mit dem LSDA–Funktional mit

d-Elektronensystemen zu produzieren. Allerdings sind sie unrealistisch klein, denn KCuF₃ ist kein Halbleiter, sondern ein Isolator.

Zum Schluß wollen wir auf die wichtigen Punkte dieses Abschnitts zurückschauen. Die Energiekurven in Abb.1a, die mit dem Hartree–Fock–Verfahren [6.39] gewonnen sind, und in Abb.2, die mit LDA+*U* [6.31] zusammen mit dem Bandstrukturprogramm APW+lo berechnet worden sind, haben bei kleinen Jahn–Teller–Verzerrungen die “spitze” Form eines “mexikanischen” Huts. Bei beiden Verfahren sind die Lücken in den Zustandsdichten groß, und man erhält perfekte Isolatoren, unabhängig davon, ob die CuF₆–Oktaeder deformiert sind oder nicht. Damit beschreiben diese Rechnungen den ionischen Grenzfall, bei dem die Überlappungen zwischen den *p*–Bändern der Fluorionen und den *d*–Bändern der Kupferionen nicht mehr wichtig sind, so daß das magnetische Moment des Cu²⁺ fast den ganzzahligen Wert $1 \mu_B$ hat. Die Verzerrung des CuF₆–Oktaeders hat dann auch eine lineare Abhängigkeit der Energie des KCuF₃ von der Deformation zur Folge, wie sie in der üblichen linearen Kopplung lokaler Gitterschwingungen an ein Zweiniveausystem angenommen wird, um den Jahn–Teller–Effekt zu beschreiben [6.38].

Ist die Lücke klein oder gar nicht vorhanden, dann gibt es eine größere Hybridisierung zwischen *p* und *d* Zuständen, insbesondere in der Nähe der Fermienergie. Somit ist auch das magnetische Moment merkbar reduziert, bei den Rechnungen hier an KCuF₃ mit der LSDA auf den halben oder sogar auf ein Drittel des Wertes für ein “freies” Cu²⁺–Ion. Bei der Deformation des Fluor–Kupfer–Oktaeders gibt es keine lineare Änderung der Energie mehr, wie in Abb.7 sichtbar ist. Die in dieser Abbildung dargestellten Energiewerte sind mit der APW+lo–Methode [6.17] mit LSDA–Funktional gerechnet, und mit einem Polynom ohne linearen Term ist die Lifschitz–Kurve als Fit erzeugt worden.

Das Fehlen eines linearen Termes sind ein typisches Phänomen für Metalle. Formell ist die Ausrichtung von Spins in einem Magnetfeld und die orbitale Polarisierung, wie sie in Abb.3 gut sichtbar ist, gleich. Das elektrische Quadrupolfeld eines deformierten Oktaeders übernimmt im letzten Fall die Rolle des Magnetfelds. Spins von Metallelektronen sind aber nicht mit kleinen Magnetfeldern auszurichten. Ebensowenig können kleine Deformationen etwas bei Metallen bewirken, so daß erst in zweiter Ordnung der Deformationen eine Energieänderung sichtbar wird.

Aber der Unterschied zwischen einem mexikanischen Hut und einer Lifschitz–Kurve hat keine Bedeutung nach Ham [6.49], wenn man z.B. den dynamischen Jahn–Teller–Effekt betrachtet. Beide statischen Energiekurven haben eigentlich die gleichen Ergebnisse, außer wenn die Aufspaltung der Energie–Flächen groß im Vergleich zu der Energie $\hbar\omega$ der Phononen ist, die den Jahn–Teller–Effekt bewirken.

6.5 Berechnung des KCrF_3 mit APW+lo [WIEN2k]

Die Struktur des KCrF_3 sollte nach Cousseins und de Kozak [6.50] gleich der Struktur des KCuF_3 sein, wie sie von Hutchings u.a.[6.43] gefunden worden ist. Daher wählen wir für die antiferrodistortive Struktur des KCrF_3 dieselbe Struktur wie KCuF_3 mit der Raumgruppe $I4/mcm$. Die Gitterkonstanten von KCrF_3 sind $a = b = 6.04 \text{ \AA} = \sqrt{2} \cdot a_0$ und $c = 2 \cdot c_0 = 8.01 \text{ \AA}$, wobei die Gitterkonstanten $a_0 = b_0 = 4.271 \text{ \AA}$ und $c_0 = 4.005 \text{ \AA}$ sich auf einen simplen Perowskit mit einer Formeleinheit beziehen. Wie für KCuF_3 ist die Raumgruppe $I4/mcm$ für die magnetische Struktur mit A-Typ-Antiferromagnetismus nicht geeignet und wird durch $P4/mbm$ ersetzt. A-Typ bedeutet Ferromagnetismus in den ab -Schichten, deren Magnetisierungsrichtungen sich entlang der c -Richtung antiferromagnetisch abwechseln.

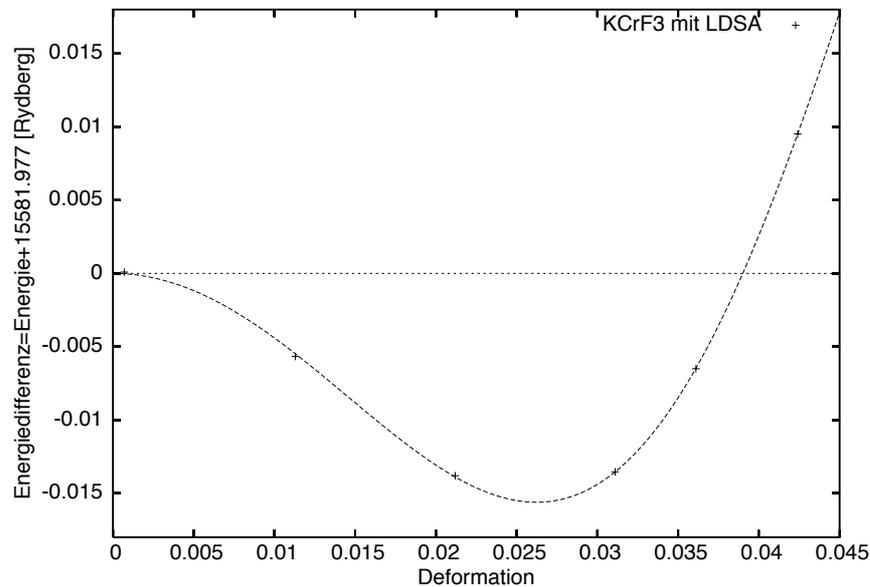


Abb.1 Die gesamte Energie von antiferrodistortivem, antiferromagnetischem KCrF_3 als Funktion der Deformation in der Berechnung mit APW+lo [6.17] in LSDA.

Tatsächlich ist die Gitterkonstante $c_0 = 4.00 \text{ \AA}$ von KCrF_3 viel kleiner als senkrecht dazu $a_0 = 4.27 \text{ \AA}$ und begünstigt damit den antiferromagnetischen Superaustausch entlang der c -Achse. Mit dem A-Typ-Antiferromagnetismus hat man eine ferromagnetische Kopplung wie für das antiferrodistortive KCuF_3 wegen der größeren Gitterkonstanten $a_0 = b_0$ in senkrechter Richtung. Die Liste für die Positionen ist gleich Tabelle 6.4.ii in Kap.6.4. Wie dort gibt es nur einen freien Parameter zu bestimmen, der die Jahn-Teller-Verzerrung der CrF_6 -Oktaeder ist. Wir finden ein Energieminimum bei einem endlichen Wert, entsprechend einem kooperativen Jahn-Teller-Effekt mit einer Deformation 2.6%, wie in Abb.1 zu sehen ist. Dieser Wert gibt die Abweichung des Fluors von seiner symmetrischen Position zwischen zwei Cr-Ionen in der (a, b) -Ebene an. Experimentell ist er

nicht bestimmt worden, aber man kann ihn aus der Gitterkonstanten erraten, wenn man annimmt, daß die kurzen Abstände von Cr und Fluor in c und in a Richtung gleich sind, d.h. $(a_0 - c_0)/(2a) = 2.2\%$, was aber nur eine grobe Abschätzung sein kann. Man sieht, daß die Jahn–Teller–Energie von 15.7 mRydberg für vier Formeleinheiten etwas dieselbe Größe hat wie die für KCuF₃.

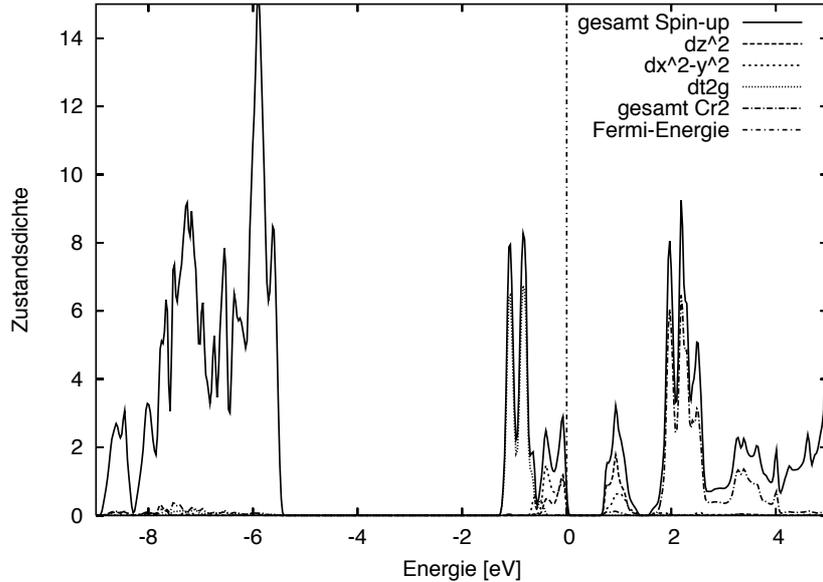


Abb.2 Die Zustandsdichte für antiferromagnetisches, antiferrodistortives KCrF₃ für eine Formeleinheit und Spinrichtung, berechnet für 3.1% Deformation mit APW+lo [6.17] in LSDA.

Die Rechnungen mit dem Wien2k–Programm sind genauso gemacht worden wie bei KCuF₃, siehe Kap.6.4 für die Details. Hier haben wir uns auf den größeren Muffin–Tin–Radius von 2.1 Bohr für Cr beschränkt, weil das Chromion auch etwas größer ist als das Kupferion.

Um ein besseres Verständnis für die Rechnungen an KCrF₃ zu bekommen, wollen wir in Abb.2 zunächst die gesamte Zustandsdichte und Teile der d –Zustandsdichte betrachten. Die Zustandsdichten sind für eine Deformation von 3.1%, und zwar für eine Formeleinheit und eine Spinrichtung. Ein Lücke von ≈ 0.6 eV ist deutlich sichtbar, und unmittelbar oberhalb und unterhalb davon sieht man die e_g –Zustände. Etwas weiter weg von der Fermikante sind die t_{2g} –Zustände, und zwar für Cr1 mit Spin– \uparrow besetzt. Die Struktur jenseits von 1.5 eV sind im wesentlichen die unbesetzten Cr2–Zustände mit Spin– \uparrow , wobei sowohl t_{2g} als auch e_g mit etwas größerer Energie zwischen 3 und 4 eV sichtbar sind.

Das berechnete magnetische Moment von Cr1 bzw. Cr2 ist $3.42 \mu_B$ bzw. $-3.42 \mu_B$. Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem idealen Wert von $4 \mu_B$ für das Spinmoment einer d^4 –Konfiguration von Cr²⁺. Die Abweichungen sind Effekte der Hybridisierungen mit den p –Orbitalen von Fluor. Sie sind nicht sehr groß, wie man in Abb.2 sehen kann, denn die

Fluorzustände unterhalb von -5.5 eV sind durch eine große Lücke von den d -Zuständen des Chroms getrennt. Das gesamte Moment pro Einheitszelle ist natürlich Null für einen antiferromagnetischen Isolator wie KCrF_3 .

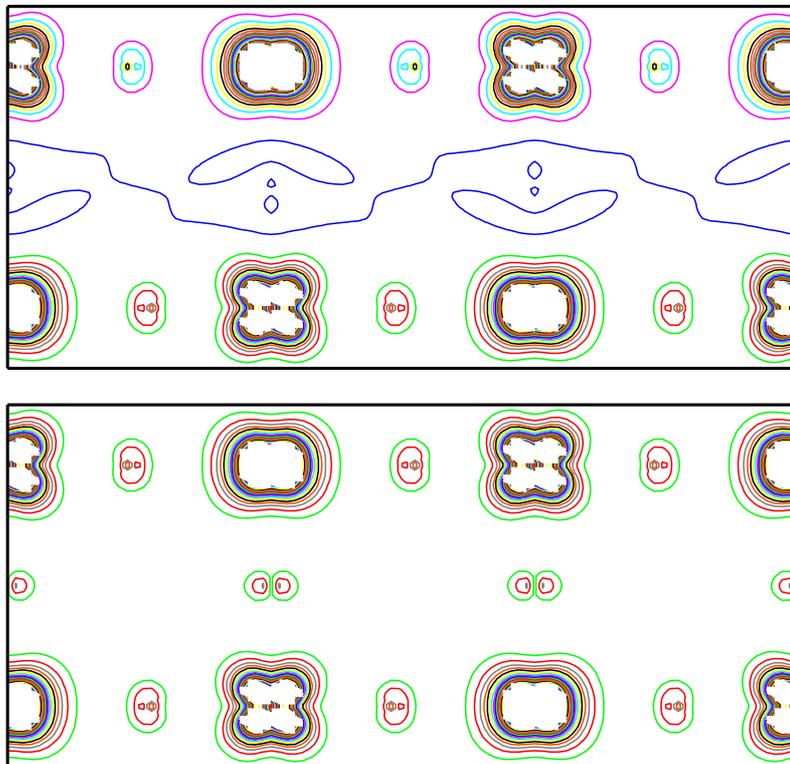


Abb.3 Spindichte für antiferromagnetisches KCrF_3 bei 3.1% Deformation in der $(1\ 1\ 0)$ -Ebene, wobei der Abstand der Konturlinien $0.1\ \text{\AA}^{-3}$ ist. Die c -Achse ist senkrecht und horizontal sind die Jahn-Teller aktiven Cr-F-Bindungen. Positive und negative Spinverteilung entlang der c -Achse wechseln sich ab. Darunter die Summe, d.h. die Ladungsdichte, statt der Differenz für die Spindichte darüber.

Die Hybridisierung sieht man deutlicher in Abb.3. Dort sind die Differenz und die Summe der Elektronendichten für Spin nach oben und nach unten in der $(1\ 1\ 0)$ -Ebene des KCrF_3 gezeichnet, wobei die Konturlinien $0.1\ \text{\AA}^{-3}$ Abstand haben. Entlang der senkrechten Richtung, die die c -Achse ist, wechseln die Cr-Ionen schichtweise von positiver zur negativen magnetischen Polarisierung, während sich in horizontaler Richtung die unterschiedlich verzerrten Cr-Ionen mit gleicher Magnetisierung sich abwechseln. Wegen der antiferrodistortiven Ordnung der Jahn-Teller-Verzerrungen, Typ-a wie in Abb.1 in Kap.5.4, ist auch in senkrechter Richtung dieser Wechsel der Form der Spindichten vorhanden. Die Spindichten und die Ladungsdichten, d.h. die Summe von Spin- \uparrow und Spin- \downarrow darunter, sehen ziemlich gleich aus, weil der “cut-off” für die Dichten in der großen Lücke unterhalb von -2 eV gesetzt worden ist, so daß praktisch nur die besetzten d -Zustände

zu sehen sind. Das bedeutet, daß Ladungs- und Spindichten für die Chromionen dieselbe Form haben. Daneben sieht man natürlich die Fluorionen, weil durch Hybridisierung mit den d -Zuständen des Chrms die p -Zustände in die Nähe der Fermienergie kommen.

Für die Fluorionen unterscheiden sich die Spindichten in der oberen Abb.3 von den Ladungsdichten in der unteren. Man sieht sehr klar die π -Bindung der t_{2g} -Zustände mit dem p -Orbital des Fluors zwischen zwei Chromionen entlang der c -Achse. Damit ist der antiferromagnetische Superaustausch verknüpft, der in den Verbindungen von Typ KCuF₃ immer dominant ist. Wegen dieses antiferromagnetischen Austausches sind auch in der Spindichte darüber diese Fluorionen nicht zu sehen.

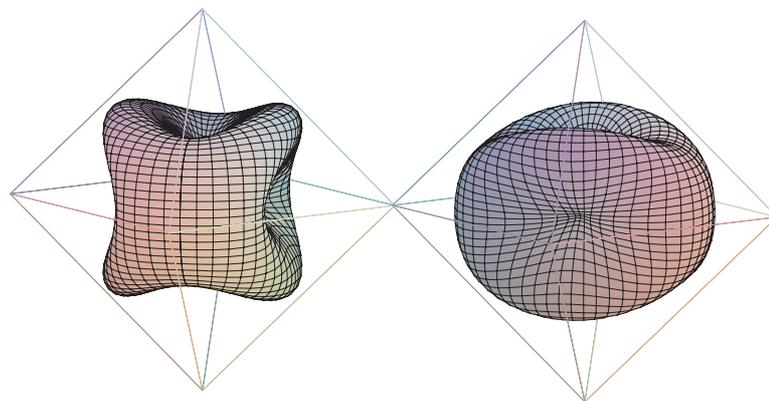


Abb.4 Veranschaulichung der orbitalen Dichte einer d^4 -Konfiguration von Cr^{2+} zweier in der (a, b) -Ebene benachbarter CrF_6 Oktaeder. $r \propto (xy)^2 + (yz)^2 + (zx)^2 + \frac{1}{12}(2x^2 - y^2 - z^2)^2$ ergibt die rechte Fläche, die linke ist um die z -Achse um 90° gedreht.

Für die waagerechte Richtung sind Spindichten und Ladungsdichten der Fluorionen wieder gleich. Sie sind als Kombination von π - und σ -Bindung zu verstehen. Beide p -Orbitale des Fluors hybridisieren mit den d -Orbitalen des Chrms, so daß sich eine elliptische Form für die Dichteverteilung ergeben sollte, die bei gleicher Stärke eine Kreisform hätte. Offensichtlich ist die π -Bindung mit den t_{2g} -Zuständen des Chrms stärker, so daß die längliche Form der Dichteverteilung wie bei den Fluorionen in der c -Richtung erhalten bleibt. Die σ -Bindung mit den e_g -Zuständen ist am stärksten für den langen Abstand zwischen Chrom und Fluor, was paradox klingt, aber mit den Abbildungen 3 sofort zu verstehen ist, denn die Ladungs- oder Spindichteverteilung des $(2x^2 - y^2 - z^2)$ -Orbitals verkürzt den Abstand zwischen den Konturen gleicher Dichte, wie auch in Abb.4 zu erkennen ist. Für den kürzeren Cr-F-Abstand ist die σ -Bindung weniger stark, so daß die Isolinien um das Fluorion die Form einer Bohne haben. Analog ist die π -Bindung über die größere Cr-F-Distanz abgeschwächt. Deshalb gibt es keine starke indirekte Überlappung der benachbarten Chromorbitale in der (a, b) -Ebene über das Fluorion dazwischen, und

der antiferromagnetische Superaustausch ist unterdrückt. Es bleibt dann die ferromagnetische Kopplung übrig, weil im Fluorion durch den inneratomaren Austausch die Spins der beiden zueinander orthogonalen p -Orbitale ferromagnetisch koppeln. Dies entspricht sinngemäß den Kanamori–Goodenough–Regeln und wörtlich denen, wie sie von Anderson formuliert worden sind.*

Die Rechnungen suggerieren, daß sich KCrF_3 analog wie KCuF_3 verhalten sollte. Experimentell [6.50] ist jedoch gefunden worden, daß der kooperative Jahn–Teller–Effekt bei etwa 450° verschwindet, während bei viel höheren Temperaturen in KCuF_3 die Jahn–Teller–Ordnung immer noch vorhanden ist. Der Minimalwert der Energiekurve in Abb.1 sagt also nicht viel über die Stabilität der Jahn–Teller–Phase aus. Cousseins und de Kozak [6.50] haben auch RbCrF_3 untersucht und keine Anzeichen für einen kooperativen Jahn–Teller–Effekt gefunden. Möglicherweise ist Zimmertemperatur, bei der die Untersuchungen durchgeführt worden sind, schon im Hochtemperaturbereich, in dem nur die symmetrische Perowskitphase stabil ist. Der Übergang selbst sollte vom Order–Disorder–Typ sein, so daß man mit Energiebetrachtungen allein keine Aussage über die Stabilität treffen kann, denn nur im Mittel befinden sich die Fluorionen in einer symmetrischen Position. Es ist ziemlich klar, daß Ergebnisse der Rechnung für RbCrF_3 ziemlich ähnlich zu KCrF_3 wären.

Wir wollen im folgenden Abschnitt nur RbCuF_3 kurz untersuchen, zumal über diese Substanz experimentell mehr bekannt ist.

* P.W. Anderson, “*Exchange in Insulators: Superexchange, Direct Exchange, and Double Exchange*” in Magnetism Bd. 1, Herausgeber G.T. Rado & H. Suhl, Academic Press 1963. Siehe dort insbesondere das Kap. “*Goodenough–Kanamori Rules*”.

6.6 Berechnung des RbCuF₃ mit APW+lo [WIEN2k]

Die Struktur von RbCuF₃ ist nach Kaiser u.a.[6.48] gleich der Struktur des antiferrodistortiven KCuF₃, wie im Kap.5.4 beschrieben. Um den beobachteten [6.43] A-Typ Antiferromagnetismus zu berechnen, muß statt der Raumgruppe $I4/mcm$ und den Wyckoffpositionen in Kap.5.5 für die antiferrodistortive Struktur die Gruppe $P4/mbm$ genommen werden, denn diese magnetische Ordnung ändert die Kristallsymmetrie. Die geänderten Wyckoffpositionen sind in der Tabelle 6.4.ii aus der in Kap.5.5 einfach zu konstruieren. Die Gitterkonstanten von RbCuF₃ sind die bereits dort erwähnten experimentellen $a = b = 6.023 \text{ \AA}$ und $c = 7.912 \text{ \AA}$. Außer dem Muffin-Tin-Radius 2.5 Bohr für Rb sind die anderen "Einstellungen" gleich denen für KCuF₃ in Kap.6.4.

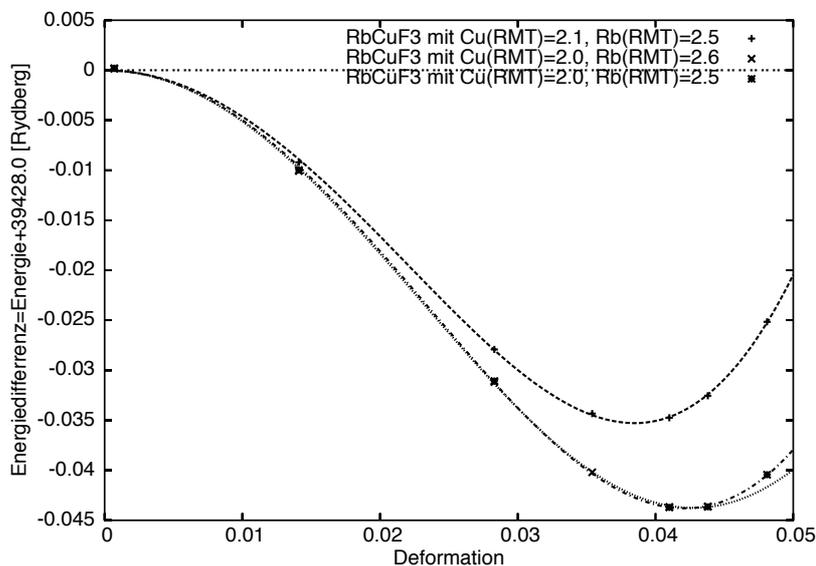


Abb.1 Die Energiedifferenz von antiferromagnetischem RbCuF₃, als Funktion der Deformation mit APW+lo[6.17] in LSDA berechnet. Die beiden Kurven zeigen den Einfluß verschiedener Muffin-Tin-Radien für Cu.

Wie vorher suchen wir nach dem Minimum der Energie, indem wir die Position von F2 und F3 wie in der Tabelle 6.4.ii variieren. Umgerechnet auf die Deformation, d.h. die relative Abweichung von der symmetrischen Lage, erhalten wir, wie in Abb.1 zu sehen ist, 4.3% und damit einen klein wenig größeren als den experimentellen Wert von 4.1% für den kooperativen Jahn-Teller-Effekt. Dieser Wert ist größer als 3.1% für KCuF₃. Auch der Energiewert am Minimum mit 43.4 mRydberg ist deutlich größer, als der von 11.8 mRydberg ausgerechnete für KCuF₃. Vergrößert man den Muffin-Tin Radius für Cu von 2.0 auf 2.1 Bohr, dann berechnen wir einen etwas flacheren Verlauf der Energiekurve mit einem Minimum von 35.5 mRydberg bei 3.9%, entsprechend der oberen Kurve in Abb.1. Die Vergrößerung des Muffin-Tin-Radius für Rb von 2.5 auf 2.6 Bohr hat dagegen keinen merkbaren Einfluß.

An sich ist die Diskrepanz zwischen den beiden Kurven unschön, aber sie ist auch ein Test der Verlässlichkeit solcher Rechnungen. Sicherlich ist ein größerer Radius für Cu besser. Da man die Positionen der Fluorionen verändert, muß man aber einen kleinen Kupferradius wählen, denn der Muffin–Tin–Radius für Fluor von 1.35 Bohr läßt sich auch nicht merklich verkleinern. Das tiefe Energieminimum für RbCuF_3 ist auf die größeren Gitterkonstanten $a = b = 6.023 \text{ \AA}$ und $c = 7.912 \text{ \AA}$ von RbCuF_3 zurückzuführen, verglichen mit $a = b = 5.8569 \text{ \AA}$ und $c = 7.8487 \text{ \AA}$ für KCuF_3 . Ursache für diesen Unterschied ist der größere Ionenradius von Rb^+ . Wegen größerer Gitterkonstanten von RbCuF_3 sinkt die Energie von RbCuF_3 stärker bei der Verschiebung der F–Ionen von der instabilen symmetrischen Lage bis zum Energieminimum. Es ist erreicht, wenn die Abstoßung zwischen F^- und Cu^{2+} merkbar wird, um die elektrostatische Anziehung zu kompensieren. Aus den Strukturdaten für KCuF_3 und RbCuF_3 bekommt man folgende Abstände:

Abstand	KCuF_3	RbCuF_3
$\text{Cu} \rightarrow \text{F1}$	1.9622 \AA	1.9780 \AA
$\text{Cu} \rightarrow \text{F2}$	1.8888 \AA	1.8824 \AA
$\text{Cu} \rightarrow \text{F2}$	2.2527 \AA	2.3765 \AA

Dabei sind die kürzeren Abstände CuF2 in der mittleren Zeile fast gleich, aber die längeren darunter differieren. Auch die Abstände CuF1 in c –Richtung unterscheiden sich nicht sehr. Anscheinend muß sich in der (ab) –Ebene bei einer Änderung der Gitterkonstanten der größere Abstand zwischen Kupfer und Fluor ändern, denn dasselbe Fluorion gehört ja einem benachbarten CuF_6 –Oktaeder an, wo sein kurzer Abstand zum Kupferion festliegt.

Es ist dann auch zu verstehen, daß man durch die Verkleinerung des Muffin–Tin–Radius für Cu einen etwas zu kleinen Abstand zwischen Kupfer und Fluor bekommt, so daß das Energieminimum tiefer wird. Das ist eigentlich nur ein Effekt der numerischen Ungenauigkeit, der durch eine Vergrößerung der Anzahl ebener Wellen kompensiert werden könnte, allerdings auf Kosten einer langen Rechenzeit.

Die elektronische Zustandsdichte für eine Formeleinheit RbCuF_3 oder genauer die Zustandsdichte eines Kupferions, aufgeteilt in die einzelnen d –Orbitale, ist in der Abb.2 dargestellt. Dabei handelt es sich um die Beiträge mit Spin nach oben im oberen Teil und nach unten im unteren. Die Summe der Zustandsdichten mit umgekehrten Spin muß kleiner sein, denn das magnetische Moment ist $0.49 \mu_B$. Deutlicher zu sehen ist dies an den unbesetzten Zuständen, die für die falsche Spinrichtung erheblich größer sind. Sie bestehen aus $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ Anteilen, d.h. nur aus e_g –Anteilen. Sie sind von den besetzten Zuständen durch eine kleine Lücke getrennt. Im Falle von KCuF_3 mit kleinerer Gitterkonstante konnte mit LSDA–Näherung keine Lücke ausgerechnet werden.

In der folgenden Abb.3 ist die gesamte Zustandsdichte einer Einheitszelle mit vier Formeleinheiten beschränkt auf den Lückenbereich dargestellt. Bei einem Antiferromagneten gibt es keinen Unterschied für diese Zustandsdichte, weil beide Spinrichtungen gl-

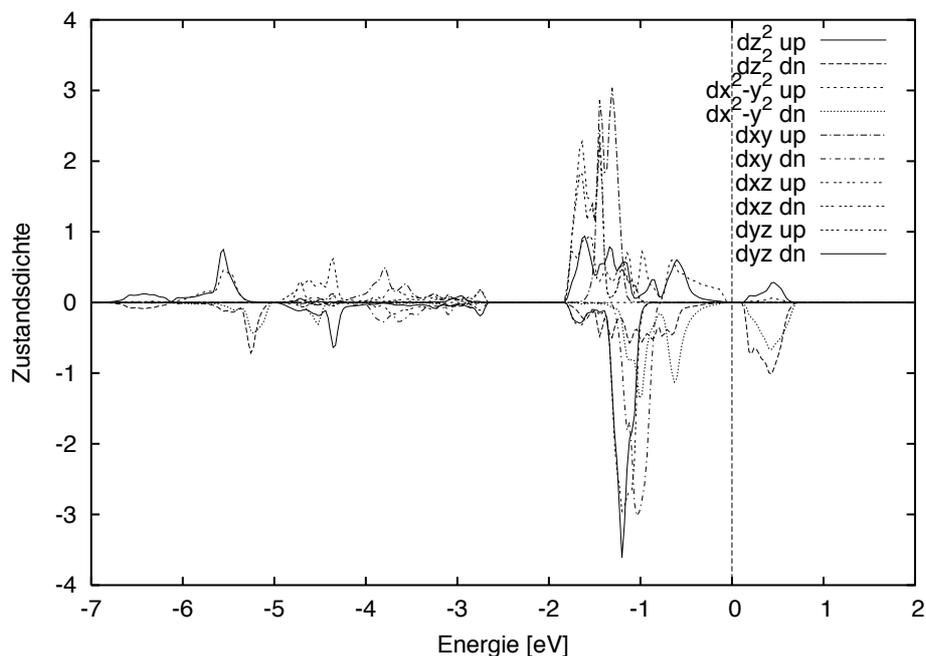


Abb.2 Die Zustandsdichten der $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (d_{z^2}), $d_{x^2-y^2}$ und t_{2g} Orbitale für Cu mit Spin nach oben im antiferromagnetischen RbCuF₃, berechnet mit Muffin-Tin-Radius von 2.1 Bohr für Cu mit APW+lo [6.17] und LSDA.

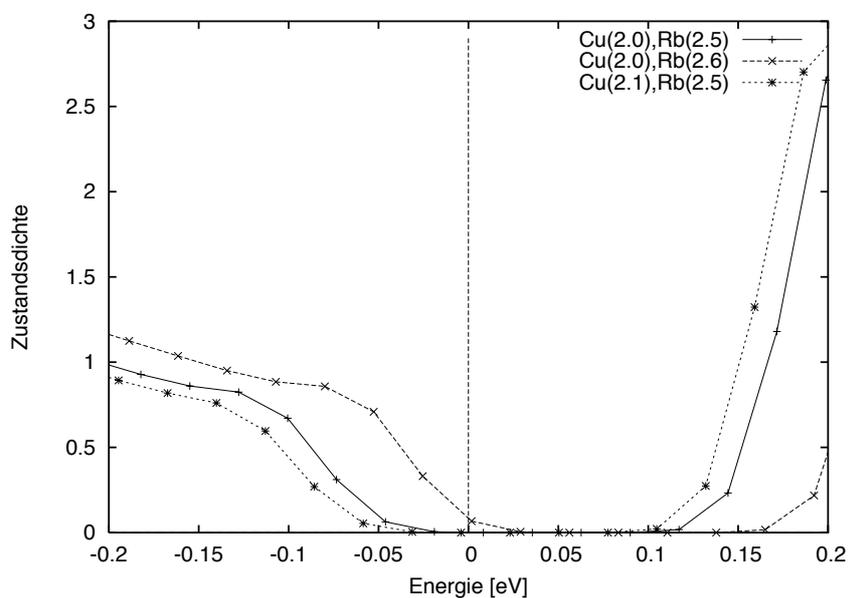


Abb.3 Die gesamte Zustandsdichte (zwei Formeleinheiten) für antiferromagnetisches RbCuF₃ in der Nachbarschaft der Fermienergie. Die Punkte bedeuten die Beiträge einzelner k -Werte und die Fermienergie (senkrechter Strich) ist Null.

eich sind, so daß eine Spinrichtung die Zustandsdichte für zwei Formeleinheiten ist. Ebenso

wie vorher ist die Rechnung dazu für die experimentellen gefundenen Positionen der Atome [6.48] und der Deformation von 4.1% gerechnet. Wie in Abb.1 kann hier ein Einfluß auf die Lücke der verschiedenen Muffin–Tin–Radien von Cu und Rb gesehen werden. Die verwendeten Radien sind in der Figur angegeben. Da das verwendete Bandstrukturprogramm die Fermienergie gleich Null setzt, erscheinen die Kurven in Abb.3 versetzt. Jede der drei Kombinationen mit zwei verschiedenen Muffin–Tin–Radien von Cu und Rb hat eine Lücke von 0.12 eV. Mit größerem Muffin–Tin–Radius von Cu sind die besetzten d –Orbitale weiter nach unten weg von der Fermi–Energie verschoben, weil weniger Ladung des Kerns von Cu nach außen ausläuft, und umgekehrt sind mit größerem Muffin–Tin Radius von Rb die besetzten d –Orbitale weiter nach oben, ein bißchen über die Fermi–Energie verschoben. Denkt man sich diese Verschiebungen weg, so sind die Zustandsdichtekurven jedoch gleich.

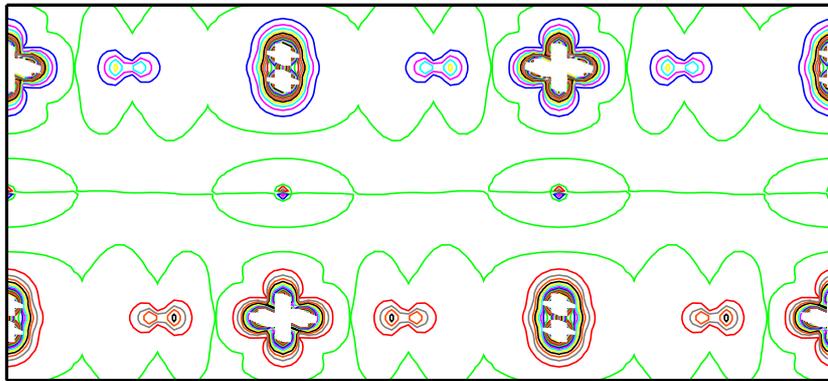


Abb.4 Die Spindichte des antiferromagnetischen RbCuF_3 mit 4.1% Deformation für einen $(1, 1, 0)$ –Schnitt, wobei der Konturlinienabstand 0.1 \AA^{-3} ist. Senkrecht ist die c –Achse, und die horizontale Achse ist entlang der Jahn–Teller verzerrten Cu–F–Bindungen. Positive und negative Spindichten entlang der c –Achse wechseln sich ab.

Die Elektronendichtedifferenz zwischen Spin nach oben und nach unten auf der $(1, 1, 0)$ –Ebene für antiferromagnetisches RbCuF_3 in Abb.4 sieht man neben dem d –Orbital von Cu sowie auch das p –Orbital der F–Ionen in der ferromagnetischen Schicht. Die Hybridisierung durch eine σ –Bindung überträgt die Magnetisierung von den e_g –Orbitalen auf den Sauerstoff. Senkrecht dazu entlang der c –Richtung, weil die Magnetisierung wechselt, kann man die Hybridisierung in dieser Abbildung nicht sehen. Die d –Orbitale weichen etwas, wie vorher bei KCuF_3 , von der idealen Form $d_{z^2-x^2}$ oder $d_{z^2-y^2}$ ab, was in Abb.2 nicht unmittelbar zu sehen ist. Mit dem LDA+ U –Verfahren wäre es möglich, die Bandlücke zu vergrößern und damit auch Kupferorbitale zu erzeugen, die der idealen Gestalt entsprächen. Allerdings wäre das magnetische Moment damit auch $1 \mu_B$, und man müßte einen zusätzlichen Mechanismus der “Spinreduktion” benutzen, um etwa auf den mit LSDA berechneten Wert zu kommen.

6.7 Berechnung des NaCuF₃ mit APW+lo [WIEN2k]

Am Anfang haben wir schon festgestellt, daß die Bandstrukturprogramme mit LDA bzw. LSDA eine Lücke bei der Fermienergie erzeugen können, wenn der Perowskit mit Cu²⁺ eine sehr niedrige Symmetrie hat. Wir haben schon gesehen, daß die größeren Gitterkonstanten von RbCuF₃ [6.48], verglichen mit KCuF₃ [6.44], ebenfalls die Ausbildung von Lücken begünstigen. NaCuF₃ hat eine triklinen Struktur [6.48], weil Na⁺ wegen seines kleinen Radius, der einen zu kleinen Toleranzfaktor [6.51] zur Folge hat, einen großen freien Raum zwischen den CuF₆-Oktaedern in einer kubischen oder orthorhombischen Struktur lassen würde. Eine große Kippung der nur an den Ecken verbundenen Oktaeder von F-Ionen ist deshalb möglich und die Gitterkonstanten von NaCuF₃ [6.48] werden kleiner als die von KCuF₃ [6.44]. Außerdem wird eine triklinen Struktur $P\bar{1}$ erzeugt, bei der nur die Inversionssymmetrie der Oktaeder erhalten bleibt. Es gibt also zwei gegenläufige Effekte für die Berechnung einer Isolatorlücke bei NaCuF₃, zum einen die große Drehung der CuF₆-Oktaeder mit einer Verringerung der Symmetrie und zum anderen die Verkleinerung der Gitterkonstanten.

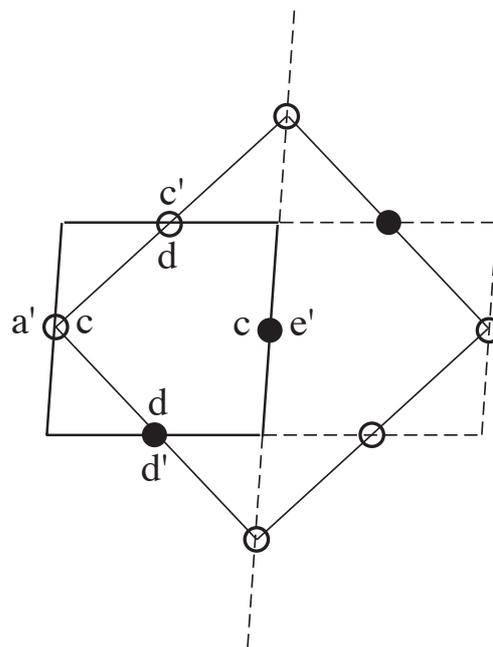


Abb.1 Die kleinere strukturelle Einheitszelle und die um $\approx 45^\circ$ in der ab -Ebene gedrehte größere magnetische Zelle. Nur Cu⁺⁺ ist dargestellt: Spin \uparrow volle Kreise und Spin \downarrow leere Kreise.

Experimentell ist nach Kaiser u.a.[6.48] NaCuF₃ ein antiferromagnetisches Material vom A-Typ entlang der $[1 \bar{1} 0]$ -Richtung festzustellen. Die von diesen Autoren experimentell bestimmten Wyckoff-Positionen, die in Kap.5.5 aufgelistet sind, sind nur für die Struktur gültig, aber auch für die antiferromagnetische Ordnung vom G-Typ geeignet. Um auch den Antiferromagnetismus vom A-Typ zu berechnen, muß man die Einheitszelle

verändern, wie in Abb.1 angedeutet ist. Die alten (x, y, z) -Koordinaten sind:

Atom	x	y	z
Na1	0.5097	0.5527	0.2430
Na2	-.0219	0.0551	0.2566
F1	0.6778	0.2763	0.0528
F2	0.2015	0.2058	-.0625
F3	0.7203	0.3210	0.4407
F4	0.196	0.1981	0.5472
F5	0.3935	-.0404	0.2720
F6	0.1051	0.4581	0.2279

Experimentell sind folgende Gitterkonstanten und Winkel bestimmt worden [6.48]

$$\begin{array}{cccccc} a & b & c & \alpha & \beta & \gamma \\ 5.391 \text{ \AA} & 5.552 \text{ \AA} & 7.928 \text{ \AA} & 90.66^\circ & 92.05^\circ & 86.95^\circ \end{array} .$$

In der Raumgruppe $P\bar{1}$ gibt es acht Wyckhoffpositionen. Hier braucht man nur vier für Kupfer

$$\begin{array}{cccc} c & d & f & g \\ 0, \frac{1}{2}, 0; & \frac{1}{2}, 0, 0; & \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; & 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \end{array}$$

Die anderen Positionen sind doppelt, d.h. mit x, y, z sind die Positionen mit negativen Koordinaten $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ zu berücksichtigen. Es gibt deshalb noch acht verschiedene Koordinaten, zwei für Natrium und sechs für Fluor. Mit der Inversion sind es 16 Positionen, also zusammen 20 mit Cu^{2+} oder vier Formeleinheiten. Soweit die Struktur, die antiferrodistortiv ist, wie auch eine Modifikation von KCuF_3 .

Da es acht verschiedene Wyckoff-Positionen gibt, läßt sich dies mit derselben Raumgruppe erreichen, so daß man die Inversionssymmetrie nicht verliert. Die Kupferpositionen sind dann bei

$$\begin{array}{cccccccc} a & b & c & d & e & f & g & h \\ 0, 0, 0; & 0, 0, \frac{1}{2}; & 0, \frac{1}{2}, 0; & \frac{1}{2}, 0, 0; & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; & \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; & 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \end{array} ,$$

wobei die neuen Kristallachsen etwa um 45° gedreht sind. Außerdem sind die Gitterkonstanten a und b etwa um $\sqrt{2}$ vergrößert und der Nullpunkt verschoben, wie man der Abb.1 entnimmt, in der die Lagen der Kupferionen bei $z = 0$ eingezeichnet sind. Bei $z = \frac{1}{2}$ sind die Lagen gleich, nur die Wyckoffpositionen haben die Buchstaben b, f, g, h , wie aus der Liste weiter oben zu entnehmen ist. Die neuen Gitterkonstanten ergeben sich aus

$$a_{neu} = |\vec{a} - \vec{b}| = \sqrt{a^2 - 2ab \cos \gamma + b^2}, \quad b_{neu} = |\vec{a} + \vec{b}| = \sqrt{a^2 + 2ab \cos \gamma + b^2}$$

und der neue Winkel γ

$$\cos \gamma_{neu} = \frac{(\vec{a} - \vec{b}) \cdot (\vec{a} + \vec{b})}{|\vec{a} - \vec{b}| |\vec{a} + \vec{b}|} = \frac{a^2 - b^2}{a_{neu} b_{neu}} .$$

Die anderen neuen Winkel sind durch

$$\cos \beta_{neu} = \frac{(\vec{a} - \vec{b}) \cdot \vec{c}}{a_{neu} c} = \frac{a}{a_{neu}} \cos \beta - \frac{b}{a_{neu}} \cos \alpha$$

$$\cos \alpha_{neu} = \frac{(\vec{a} + \vec{b}) \cdot \vec{c}}{b_{neu} c} = \frac{a}{b_{neu}} \cos \beta + \frac{b}{b_{neu}} \cos \alpha$$

definiert. Somit liegen die Positionen der acht Kupferionen *a* bis *f* und die neuen Gitterparameter

$$\begin{array}{cccccc} a_{neu} & b_{neu} & c & \alpha_{neu} & \beta_{neu} & \gamma_{neu} \\ 7.532 \text{ \AA} & 7.942 \text{ \AA} & 7.928 \text{ \AA} & 91.85^\circ & 90.98^\circ & 91.64^\circ \end{array}$$

fest. Bleibt noch die Umschreibung der 12 anderen Koordinaten auf 24 neue.

Die *z*-Koordinate ändert sich nicht, nur die *x*- und *y*-Koordinaten müssen verändert werden, und zwar in folgender Weise

$$x_{neu} = \frac{1}{2} (x - y + \frac{1}{2}) , \quad y_{neu} = \frac{1}{2} (y - \frac{1}{2} + x) .$$

Wegen der Verlagerung des Nullpunktes, wie in der Abb.1 dargestellt, muß zuerst $\frac{1}{2}$ von der alten *y*-Koordinate subtrahiert werden. Dann bildet man Differenz und Summe der alten Koordinaten:

$$x_{neu} (\vec{a} - \vec{b}) + y_{neu} (\vec{a} + \vec{b}) = x \vec{a} + (y - \frac{1}{2}) \vec{b} .$$

Daß diese Prozedur, die Normierung mit $\frac{1}{2}$ eingeschlossen, richtig ist, überprüft man einfacher, indem man die alten Cu-Wyckoffpositionen in die neuen umrechnet. Aus der Wyckoffposition *d* : ($\frac{1}{2}$, 0, 0) ergibt sich die Formel *d'* : ($\frac{1}{2}$, 0, 0) und von *c* : (0, $\frac{1}{2}$, 0) ergibt sich *a'* : (0, 0, 0) wie in der Abb.1. Geht man von der äquivalenten *c*-Position *c* : (1, $\frac{1}{2}$, 0) aus, dann bekommt man mit der obigen Formel *e'* : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0). Es gibt damit wirklich zwei neue Positionen *a'* und *e'* für strukturell gleiche, aber mit unterschiedlicher Spinrichtung (in der Figur leere und volle Kreise).

Durch die Transformation ($\frac{1}{2}(x + \frac{1}{2} - y)$, $\frac{1}{2}(x - \frac{1}{2} + y)$, *z*) sind die neuen Wyckoff-Positionen dann schließlich

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na1(2i)	0.2285	0.2812	0.2430	Na3(2i)	-0.2715	0.7812	0.2430
Na2(2i)	-0.2885	0.2666	0.2566	Na4(2i)	-0.7885	0.7666	0.2566
Cu1(1c)	0.0	0.5	0.0	Cu5(1d)	0.5	0.0	0.0
Cu2(1a)	0.0	0.0	0.0	Cu6(1e)	0.5	0.5	0.0
Cu3(1g)	0.0	0.5	0.5	Cu7(1f)	0.5	0.0	0.5
Cu4(1b)	0.0	0.0	0.5	Cu8(1h)	0.5	0.5	0.5
F1(2i)	-0.0493	0.7271	0.0528	F7(2i)	-0.5493	0.2271	0.0528
F2(2i)	-0.2521	0.4536	-0.0625	F8(2i)	-0.7521	0.9536	-0.0625
F3(2i)	-0.0503	0.7707	0.4407	F9(2i)	-0.5503	0.2707	0.4407
F4(2i)	-0.251	0.447	0.5472	F10(2i)	-0.751	0.947	0.5472
F5(2i)	-0.0331	0.4266	0.2720	F11(2i)	-0.5331	0.9266	0.2720
F6(2i)	0.0735	0.0316	0.2279	F12(2i)	0.5735	0.5316	0.2279

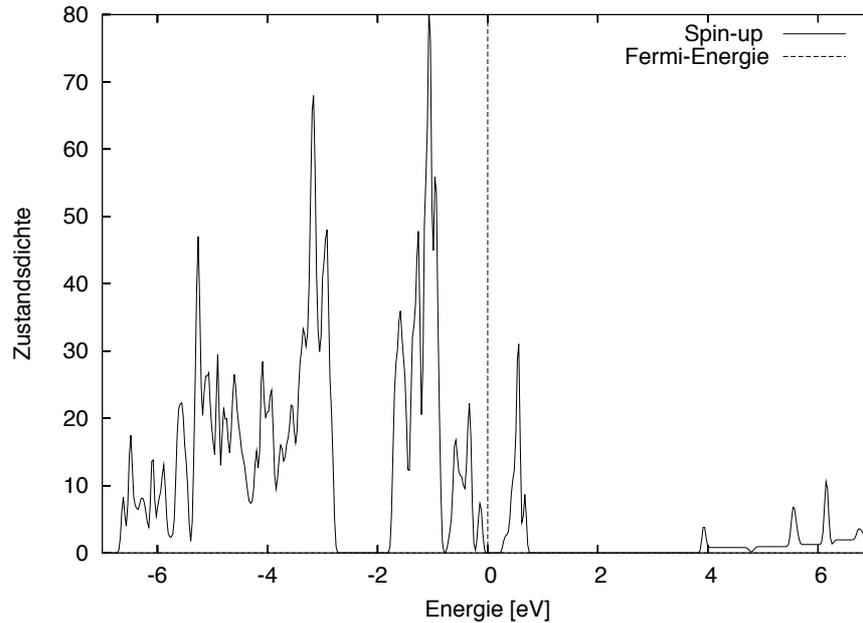


Abb.2 Die totale Zustandsdichte für NaCuF_3 mit antiferromagnetischer A-Typ-Ordnung mit APW+lo und LSDA für eine Spinrichtung berechnet.

Diese etwas ermüdenden kristallographischen Überlegungen sind schon wichtig, denn ohne Inversionssymmetrie zum Beispiel müssen alle Rechnungen komplex sein, was Rechenzeit und Speicherplatz kostet. Wir berechnen zuerst NaCuF_3 mit der G-Typ Ordnung und neuen Gitterkonstanten, Winkeln und der oben neu berechneten Tabelle und LSDA. Der Muffin-Tin-Radius von Cu ist 2.0 Bohr, der von Na 2.5 Bohr und der von F 1.35 Bohr. Wegen geringerer Symmetrie sind nur 28 k -Punkte berechnet mit dem Funktional für LSDA wie vorher. Die Rechnung konvergiert jedoch nicht selbst nach 30 Iterationen. Dann berechnen wir die elektronische Struktur für NaCuF_3 mit der A-Typ Ordnung. Die Gitterkonstanten, Winkel und die Koordinaten der Atome sind weiter oben bereits angegeben. Wie vorher sind es nur 28 k -Punkte. Die anderen Parameter sind die gleichen wie die bei der Rechnung für den G-Typ. Das Ergebnis für den A-Typ ist ein etwas größeres magnetisches Moment $\approx 0.59 \mu_B$ pro Cu und auch eine größere Lücke von $\approx 0.3 \text{ eV}$. Damit ist unsere Vermutung bestätigt, daß eine Struktur mit geringer Symmetrie wie die von NaCuF_3 zusammen mit einem Antiferromagnetismus niedriger Symmetrie wie dem A-Typ genügt, um eine Lücke selbst bei einem Übergangszion wie Cu^{2+} nur mit LSDA-Rechnungen zu erzeugen. Die berechneten Lücken sind jedoch für das Natriumkupferfluorid viel zu klein, denn diese Substanz ist ein Isolator und kein Halbleiter. Auch die Instabilität der Rechnungen für den Antiferromagnetismus vom G-Typ weist darauf hin, daß die Abspaltung der e_g Zustände kurz oberhalb der Fermienergie, wie sie in Abb.2 sichtbar ist, nicht wirklich stabil ist.

Daß es sich tatsächlich um Zustände $d_{x^2-y^2}$ und $d_{2z^2-x^2-y^2}$ handelt, sieht man am

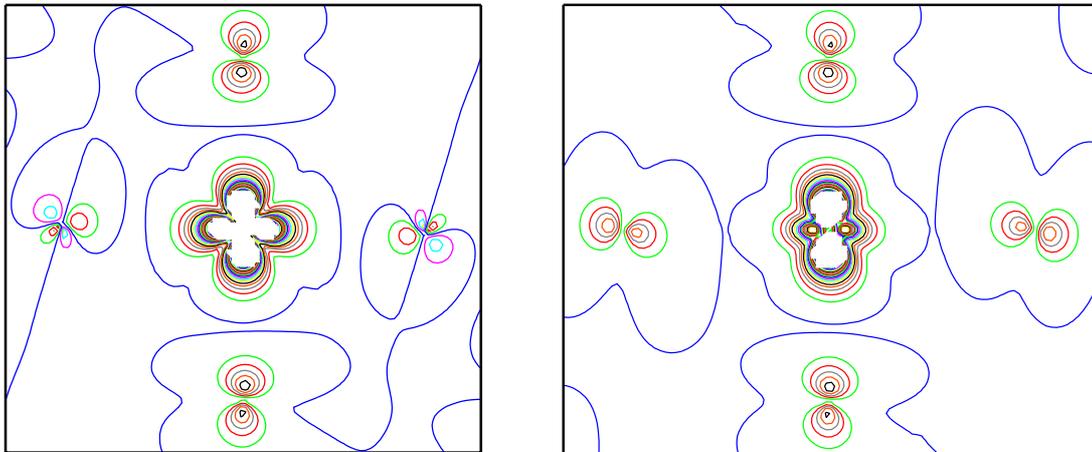


Abb.3 Spindichte für NaCuF₃ mit antiferromagnetischer A-Typ-Ordnung in einem CuF₆-Oktaeder.

besten an den Spindichtekonturen für einen CuF₆-Oktaeder, wie sie in Abb.3 dargestellt sind. Es ist dabei darauf geachtet worden, daß man bei den Schnitten vier benachbarte Sauerstoffionen sieht. Die senkrechte Richtung entspricht etwa der c -Richtung des Kristalls. Abb.1 in Kap.5.5 zeigt den hier benutzten CuF₆-Oktaeder in der unteren rechten Ecke. In der (x, y) -Ebene sind kurze $2 \times 1.986 \text{ \AA}$ und lange $2 \times 2.2424 \text{ \AA}$ Achsen und die kürzeste Distanz zwischen Cu und F ist mit 1.8875 \AA in c -Richtung. In der linken Figur von Abb.3 sind nur kurze Abstände von Kupfer und Sauerstoff zu erkennen, so daß wie bei Khomskii und Kugel [6.55] das Orbital $d_{z^2-x^2}$ mit der Kleeblattform erscheint. In der y -Richtung mit der Jahn-Teller-Verzerrung sieht man in der rechten Figur einen kleinen Beitrag des $d_{2y^2-x^2-z^2}$ -Orbitals.

Im Prinzip ist die orbitale Polarisation oder der Jahn-Teller-Effekt in NaCuF₃ gleich der bei KCuF₃, wenn man z.B die Abb.3 mit Abb.18 in Kap.6.4 vergleicht. Wie dort könnte man mit LDA+ U "schönere" Orbitalpolarisationen produzieren und auch die Iterationen für den Antiferromagneten vom G-Typ stabil bekommen, um die Energien für den G-Typ mit denen für den A-Typ zu vergleichen. Diese Idee hat für YTiO₃ und LaTiO₃ funktioniert, wie in Kap.6.3 beschrieben. Mit LDA+ U können wir die Energie des Ferromagneten mit der des Antiferromagneten für YTiO₃ oder LaTiO₃ vergleichen.