

6.8 Berechnung des K_2CuF_4 von Eyert und Höck

Die erste und wahrscheinlich einzige veröffentlichte numerische Berechnung des K_2CuF_4 ist von Eyert und Höck [6.52] durchgeführt worden, und zwar mit der ASW-Methode [6.53] mit Hilfe eines LSDA-Funktional. Sie benutzen die experimentellen Werte von Hidaka u.a.[6.54] und finden damit einen ferromagnetischen Isolator mit einer kleinen Lücke von etwa 0.3 eV. Das magnetische Moment für eine Formeleinheit ist $1.0 \mu_B$ und damit ganzzahlig, aber nur $0.66 \mu_B$ davon sind am Cu^{2+} -Ion konzentriert. Außerdem versuchten die Autoren zu prüfen, ob die ferromagnetische Struktur wirklich die stabilste ist, indem sie sie mit der antiferromagnetischen Struktur von K_2NiF_4 verglichen. Energieunterschiede zwischen verschiedenen magnetischen Strukturen sind immer recht klein. Für uns wichtiger ist das Resultat, daß der kooperative Jahn-Teller-Effekt für K_2CuF_4 zu einer Energieerniedrigung führte, im Gegensatz zu K_2NiF_4 , bei dem eine Änderung der symmetrischen Fluorpositionen die Energie erhöhte. Jedoch konnte keine stabile Lage für die Fluorionen gefunden werden (siehe Abb.15 in ihrer Arbeit [6.52]). Wir haben möglicherweise mit einer Variante desselben ASW-Programms Erfahrungen gesammelt, das uns Prof. J. Kübler freundlicherweise mit viel Unterstützung gegeben hat. Unser Eindruck war, daß es für die Berechnung des Jahn-Teller-Effekts nicht so geeignet ist, aber für magnetische Strukturen, bei denen die Atome fixiert bleiben, zuverlässlich arbeitet [6.53].

6.8.1 Eigene LSDA-Rechnung zum K_2CuF_4

Wir wollen zunächst die Berechnung der Zustandsdichte für K_2CuF_4 mit den Ergebnissen von Eyert und Höck [6.52] vergleichen. Mit der Raumgruppe $Bbcm$ und den experimentellen Werten von Hidaka u.a. [6.54] als Ausgangspunkt sind die Gitterkonstanten $a = b = \sqrt{2} \cdot 4.1467 = 5.8655 \text{ \AA}$ und $c = 12.734 \text{ \AA}$. Zuerst benutzen wir den fplo-Kode [6.3] ("full-potential local-orbital minium-basis code", siehe auch Kap.4.3) mit dem LSDA-Funktional von Perdew und Wang [6.18], um später bei Rechnungen mit der APW+lo-Methode [6.17] das gleiche Austausch- und Korrelationsfunktional benutzen zu können. Mit 1728 k -Punkten ist gerechnet worden und für die Ewald-Summation sind zunächst 500 Fourier-Komponenten berücksichtigt. Das magnetische Moment für das Kupferion von $0.72 \mu_B$ ist etwa so groß wie das von Eyert und Höck [6.52] von $0.66 \mu_B$ und die Lücke von 0.3 eV stimmt ebenfalls mit dem Ergebnis dieser Autoren überein. Wegen der Lücke sollte das gesamte Moment per Formel-Einheit ganzzahlig sein, weicht aber mit $0.995 \mu_B$ etwas ab. Abb.1 zeigt diese kleine Lücke von 0.3 eV für die Zustände mit Spin nach unten. Für die Zustände mit Spin nach oben hat die Fermienergie eine sehr unsymmetrischen Lage, so daß eine ganz kleine Anzahl von Zuständen mit Spin nach oben unbesetzt sind, was diese winzige Abweichung vom ganzzahligen Wert des magnetischen Moments erklären kann.

Rechnet man mit einem LSDA-Funktional, dann sind die d -Orbitale immer zur Fermikante hin verschoben. Man sieht in Abb.1, daß die besetzten t_{2g} und e_g Orbitale der Kupferionen mit Spin nach oben in der oberen Kurve mit einer großen Lücke von den

unbesetzten Zuständen des Kaliumions getrennt sind, während bei der andere Spinrichtung das e_g -Lochorbital von den besetzten t_{2g} und e_g Orbitalen des Kupferions nur durch eine kleine Lücke getrennt ist.

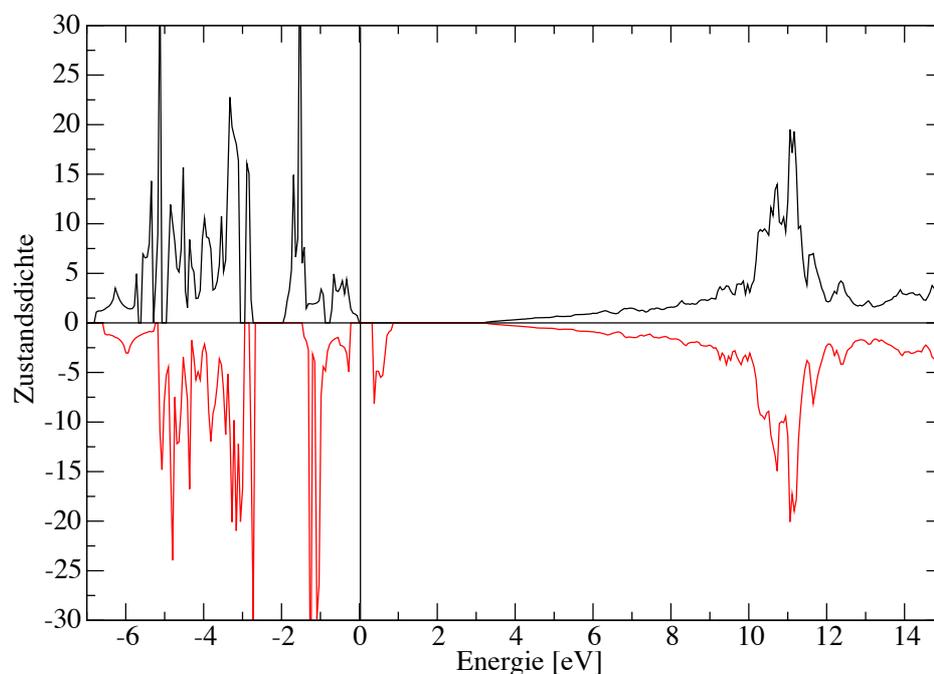


Abb.1 Die gesamte Zustandsdichte für beide Spinrichtungen des ferromagnetischen K₂CuF₄ mit der fplo-Methode berechnet.

Wir finden jedoch nur ein sehr flaches Energieminimum von 0.5 mRydberg für die Energiedifferenz zwischen der symmetrischen und der unsymmetrischen Lage der Fluorionen, die dem kooperativen Jahn-Teller-Effekt entspricht (siehe hierzu Abb.2). Auf eine mögliche Fehlerquelle bei der Benutzung des fplo-Programms hat uns Dr. Koepernik hingewiesen. Bei unsymmetrischen Kristallstrukturen braucht man meist eine größere Anzahl von Fourier-Komponenten für die Madelungsummation. In der Tat finden wir ein tieferes Energieminimum von 1.35 mRydberg für K₂CuF₄ mit fplo durch Vergrößerung der Fourier-Komponenten von 500 auf 2000, jedoch ändert eine weitere Vergrößerung darüber hinaus nichts mehr an diesem Wert, der damit immer noch zu klein ist.

K₂CuF₄ mit derselben Raumgruppe *Bbcm* und ebenfalls dem experimentellen Wert von Hidaka u.a. [6.54] soll zum weiteren Vergleich mit dem Wien2k-Kode [6.17], d.h. mit der APW+lo-Methode oder "Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals", und dem LSDA-Funktional von Perdew und Wang [6.18] berechnet werden. Wegen des größeren Zeitaufwands bei APW+lo ist nur mit 144 k -Punkten gerechnet worden. Für einen Isolator ist das aber ausreichend. Der Muffin-Tin-Radius von Cu ist 2.0 Bohr, der von K 2.5 Bohr und der von F 1.35 Bohr gewählt, was möglicherweise nicht optimal ist, aber die Ionen müssen bewegt werden und die Muffin-Tin-Kugeln dürfen niemals überlappen. Das

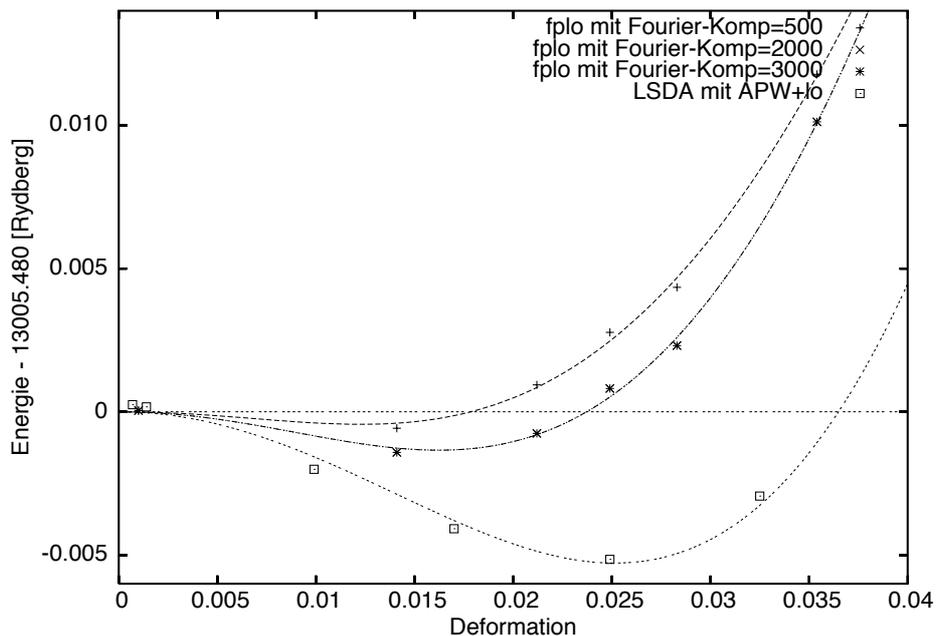


Abb.2 Die gesamte Energie für K_2CuF_4 als Funktion der Deformation, berechnet mit fpo, zum Vergleich untere Kurve mit APW+lo.

magnetische Moment ist mit $0.705 \mu_B$ für Cu^{2+} gleich dem Wert mit der fpo-Methode und das gesamte Moment per Formeleinheit ist praktisch auch $1.0 \mu_B$. Die Energie für K_2CuF_4 mit APW+lo ist tiefer als die mit fpo und das Minimum 5.27 mRydberg. Auch die Deformation am Minimum ist mit 0.026 gleich dem experimentellen Wert von 0.025, wie an der unteren Kurve in Abb.2 zu sehen ist.

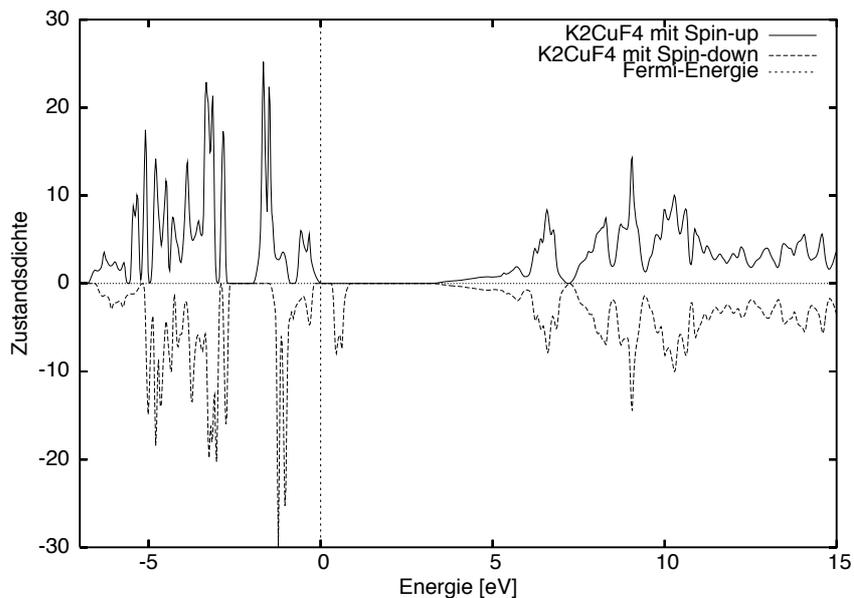


Abb.3 Die Zustandsdichten für die beiden Spinrichtungen von K_2CuF_4 mit der APW+lo-Methode gerechnet.

Die gesamte Zustandsdichte für K₂CuF₄ mit APW+lo in Abb.3 ist ähnlich der mit fplo berechneten in Abb.1. Auch die Lücke für K₂CuF₄ mit APW+lo ist 0.3 eV wie die mit fplo oder ASW. In Abb.4 ist diese Zustandsdichte aufgeschlüsselt dargestellt in die Beiträge der *d*-Orbitale der Kupferionen und die der *p*-Orbitale der Fluorionen, wobei F1 Fluorionen an den Spitzen der Oktaeder sind und F2 die durch den Jahn-Teller-Effekt verschobenen Ionen. Die Abb.4 soll die Hybridisierung zwischen *d*-Orbitalen von Kupferionen und *p*-Orbitalen von Fluorionen zeigen. Speziell die Hybridisierung zwischen *p*-Orbitalen von Fluor und dem *d*-Orbital über der Fermikante von Kupfer könnte eine Erklärung für die Reduktion des Spinnmoments des Kupferions sein. In Abb.5, wo die Spindichten mit Konturlinien gezeichnet sind, ist dieser Effekt, daß auch die Fluorionen magnetisch polarisiert sind, deutlicher zu sehen.

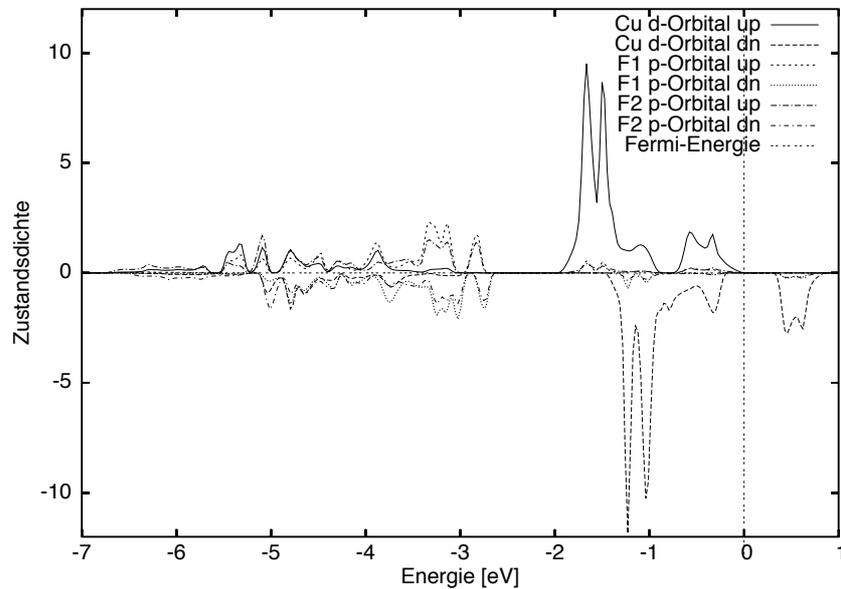


Abb.4 Zustandsdichte pro Formeleinheit der *d*-Orbitale von Cu und *p*-Orbitalen von F1 und F2 von K₂CuF₄ mit APW+lo.

Die Lochorbitale mit Spin nach unten $d_{z^2-x^2}$ oder $d_{z^2-y^2}$ sollten in Abb.5 sichtbar sein, in der die Spindichten mit Hilfe von Konturlinien, die einen Abstand von $0.1/\text{\AA}^3$ haben, dargestellt sind. Die Spindichte um das Kupferion in der Mitte der Abb.5 hat jedoch eine kleine Beule in Richtung der horizontalen Achse entlang der Jahn-Teller verzerrten Cu-F2 "Bonds". Diese Form findet man auch in Abb.18 in Kap.6.4 für antiferromagnetisches, antiferrodistortives KCuF₃. Die Abweichung von der idealen Anordnung der Orbitale wie in der Mitte der Abb.2 in Kap.5.6, kann mit einer Beimischung des $d_{2z^2-x^2-y^2}$ erklärt werden, weil diese Funktion für $z = 0$ nicht Null ist wie $d_{z^2-y^2}$, wobei die *y*-Richtung \perp zur Jahn-Teller-Richtung in der horizontalen Achse von Abb.5 ist.

Diese Aussage läßt sich in Abb.6 nachprüfen. Dort sind die Zustandsdichten für die *e_g*-Orbitale des Kupferions dargestellt, allerdings nur für $d_{x^2-y^2}$ und $d_{2z^2-x^2-y^2}$. Wäre nur

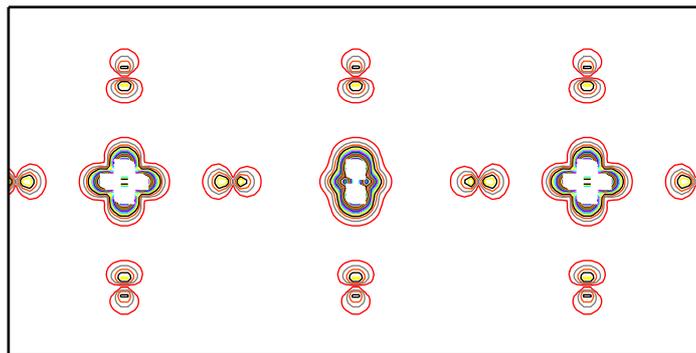


Abb.5 Die Spindichte von K_2CuF_4 zeigt die Lochorbitale $d_{z^2-x^2}$ und $d_{z^2-y^2}$ von Cu und die p -Orbitale von F1 (oben/unten) und F2 (dazwischen), die durch σ -Bindung mit Cu verknüpft sind.

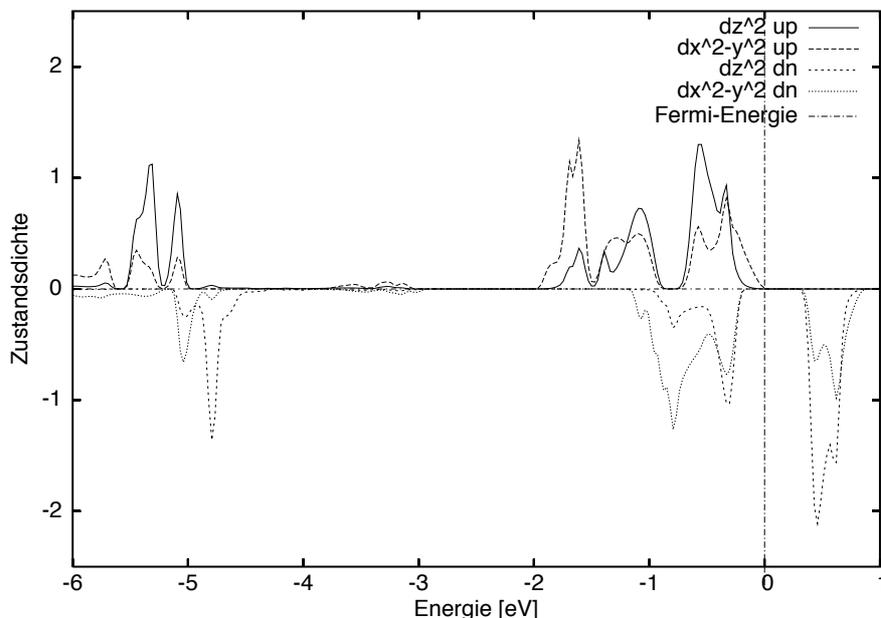


Abb.6 Zustandsdichten von Cu in K_2CuF_4 für die Orbitale $d_{z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ mit APW+lo berechnet.

$d_{z^2-y^2}$ vorhanden, wie Khomskii und Kugel [6.55] annehmen, dann müßte das Verhältnis von $d_{z^2-x^2-y^2}$ zu $d_{x^2-y^2}$ gleich $\sqrt{3} : 1$ sein, wie durch "lineare Kombination" dieser beiden Funktionen in Anhang 1 gezeigt wird. Man sieht, daß das Verhältnis hier größer ist, anders als in Abb.3 und Abb.4 in Kap.6.4, wo mit LDA+ U dieses "ideale" Verhältnis erreicht wird.

Zum Schluß sollen noch einige Ergebnisse für die nichtverzerrte Struktur diskutiert werden, die eigentlich die K_2NiF_4 -Struktur wäre. Man muß jedoch immer mit derselben Raumgruppe rechnen, wenn man vergleichen möchte. Dies geht aber nur mit einer kleinen Deformation. Hier haben wir 0.071% für die Rechnungen benutzt.

Die Frage ist, ob es eine orbitale Polarisierung gibt, wie in Abb.5 zu sehen ist, wo

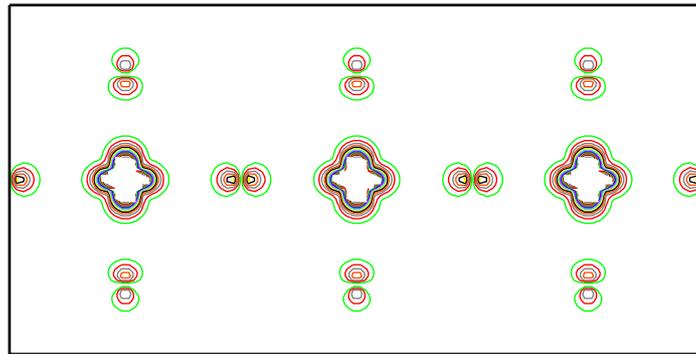


Abb.7 Spindichten der e_g -Lochorbitale von Cu und der p -Orbitale von F1 und F2 wie in Abb.5, aber für geringe Deformation von 0.071%, so daß keine orbitale Polarisation sichtbar ist.

für die Deformation 2.5%, entsprechend dem experimentellen Wert, genommen worden ist. Zunächst sieht man in Abb.8, daß die zwischen den besetzten und unbesetzten Zustandsdichten der $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale der Kupferionen mit der sehr geringen Deformation von 0.0707% keine Lücke mehr existiert wie in Abb.6 mit 2.5% Verschiebung der Fluorionen. Die Zustandsdichte nimmt jedoch sehr stark in der Nachbarschaft der Fermienergie ab, so daß der Ferromagnetismus mit einem Moment von $0.986 \mu_B$, also faktisch $1 \mu_B$ erhalten bleibt.

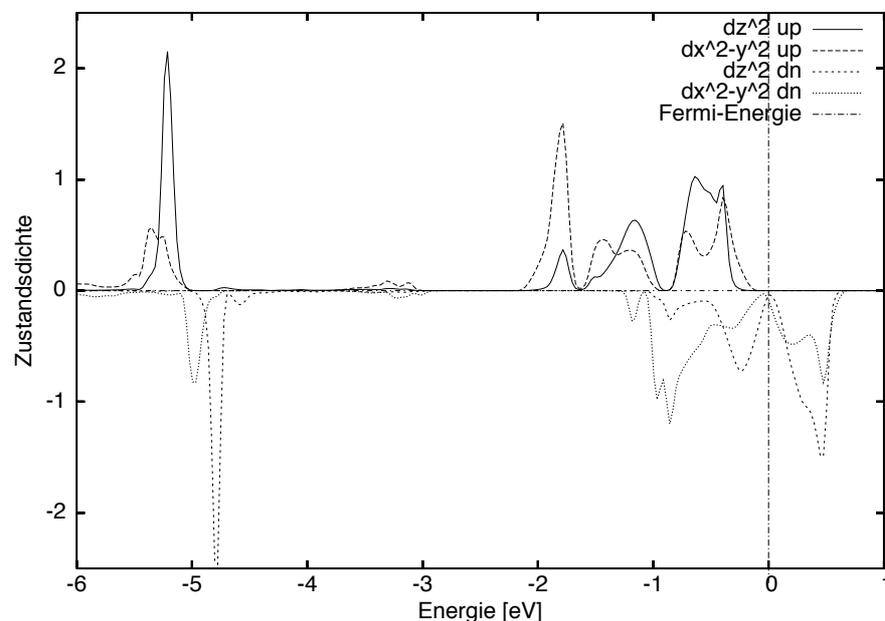


Abb.8 Zustandsdichten für $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale von Cu in K₂CuF₄ mit geringer Deformation von 0.071% und APW+lo gerechnet.

Somit können wir vorher mit Hilfe der Spindichte die e_g -Lochorbitale der Kupferionen sichtbar machen. Man sieht nun in Abb.7 keinerlei Unterschied zwischen den Spindichten

der Kupferionen. Das bedeutet, daß die Abfolge der Orbitale $d_{z^2-x^2}$ und $d_{z^2-y^2}$, wie sie von Khomskii und Kugel [6.55] benutzt worden sind, um den Ferromagnetismus des K_2CuF_4 zu erklären, nicht mehr existiert. Trotzdem findet das Bandstrukturprogramm immer noch einen stabilen ferromagnetischen Grundzustand. Wir haben nicht kontrolliert, ob ein antiferromagnetischer Zustand eventuell eine tiefere Energie aufweist. Da man dabei die Raumgruppe ändern muß und die zu erwarteten Energieunterschiede gering sind, kann man wahrscheinlich keine klaren Ergebnisse bekommen.

6.8.2 K_2CuF_4 mit LDA+ U

Die generelle Kritik an den LDA-Rechnungen ist, daß die Lücken viel zu klein berechnet werden. Im vorigen Abschnitt sind für die Lücken 0.3 eV gefunden worden, so daß der Isolator K_2CuF_4 fälschlicherweise als "narrow gap" Halbleiter erscheint. Um größere Lücken zu erzeugen, insbesondere wenn Atome oder Ionen mit offenen d oder f Schalen berücksichtigt werden müssen, ist das LDA+ U Verfahren eingeführt worden, wie im Kap.3.2 beschrieben. Für $KCuF_3$ haben wir diese Modifikation der lokalen Dichtenäherung bereits benutzt, und zwar das LDA+ U -Funktional von Czyżyk und Sawatzky [6.31]. Man braucht U und den Austausch J für die Rechnung, aber es sind zwei Parameter, deren Größe eigentlich nicht festgelegt ist. Hier werden wir U von 0.15 bis 0.59 Rydberg variieren, aber an $J = 0.07$ Rydberg festhalten. Die Parameter $U = 0.59$ und $J = 0.07$ Rydberg haben wir bereits für die Berechnung von $KCuF_3$ benutzt, wobei wir uns an Liechtensteins Rechnung [6.40] orientiert haben. Die übrigen Parameter sind dieselben wie für das LSDA ohne U im vorherigen Abschnitt. Es wird sich herausstellen, daß es mit diesen großen Werten von U für K_2CuF_4 keinen Jahn-Teller-Effekt gibt.

Abb.9 zeigt die Energieberechnung mit dem LDA+ U -Funktional [6.31] als Funktion der Deformation wie in Abb.2. Die Kurven sind verschieden für verschiedene Werte von U , wobei auch die Kurve für $U = 0$ aus Abb.2 zum Vergleich hinzugefügt worden ist. Das Energieminimum vergrößert sich mit $U = 0.15$ Rydberg auf 21 mRydberg von 5.3 mRydberg für $U = 0$. Für $U = 0.30$ Rydberg ist es am tiefsten mit 37 mRydberg, aber für $U = 0.45$ Rydberg ist das Minimum nur noch 8.1 mRydberg tief und für $U = 0.59$ Rydberg gibt es faktisch kein Minimum mehr. Die großen Werte sind sicherlich unphysikalisch, denn 1 mRydberg entspricht 158° K, so daß Jahn-Teller-Energien bzw. Temperaturen oberhalb von 1500° K zu groß erscheinen. Allerdings muß man die Werte in Abb.9 noch durch die Anzahl der Formeleinheiten oder 2 dividieren, so daß 1500° K etwa 20 mRydberg entspricht. Ein weiteres Problem mit den LDA+ U -Rechnungen ist ebenfalls in Abb.9 sichtbar, die Position der Minima ist zu groß. Das Minimum der $U = 0$ Kurve entspricht der experimentellen Position eines F2-Ions bei (0.2324, 0.2324, 0), wobei (0.2500, 0.2500, 0) die symmetrische Lage ist. Die Deformation in Abb.9 ist der Abstand des F2-Ions von dieser symmetrischen Lage, also für die experimentelle Position ist die

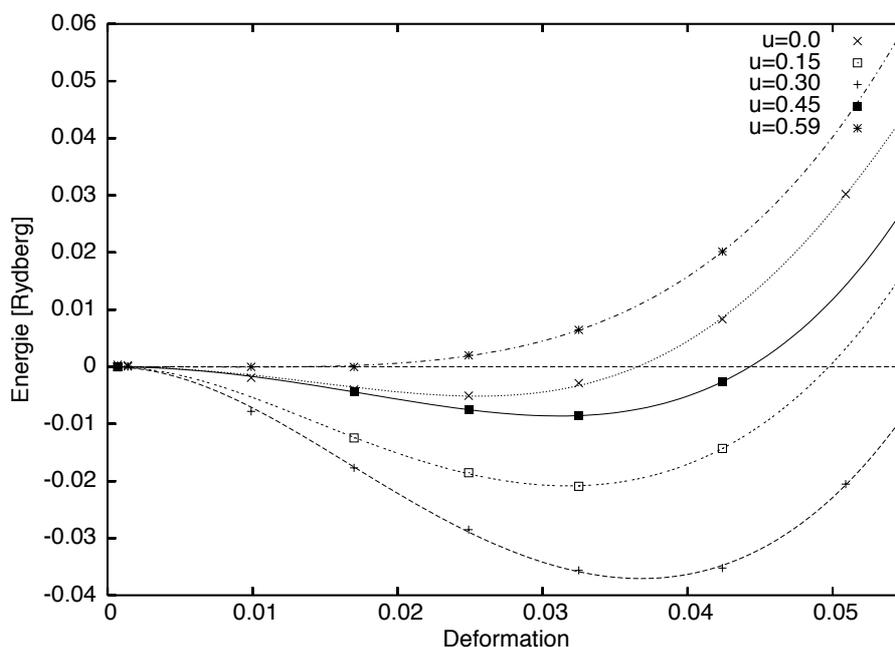


Abb.9 Die totale Energie von K_2CuF_4 mit zwei Formeleinheiten als Funktion der Jahn-Teller-Deformation mit APW+lo und LDA+ U [6.31] berechnet. $U = 0$ ist die LSDA-Kurve.

Deformation $\sqrt{2}(0.2500 - 0.2324) = 0.0249$. Für $U = 0.30$ Rydberg ist Deformation aber bereits 3.7%, verglichen mit dem experimentellen Wert von 2.5%.

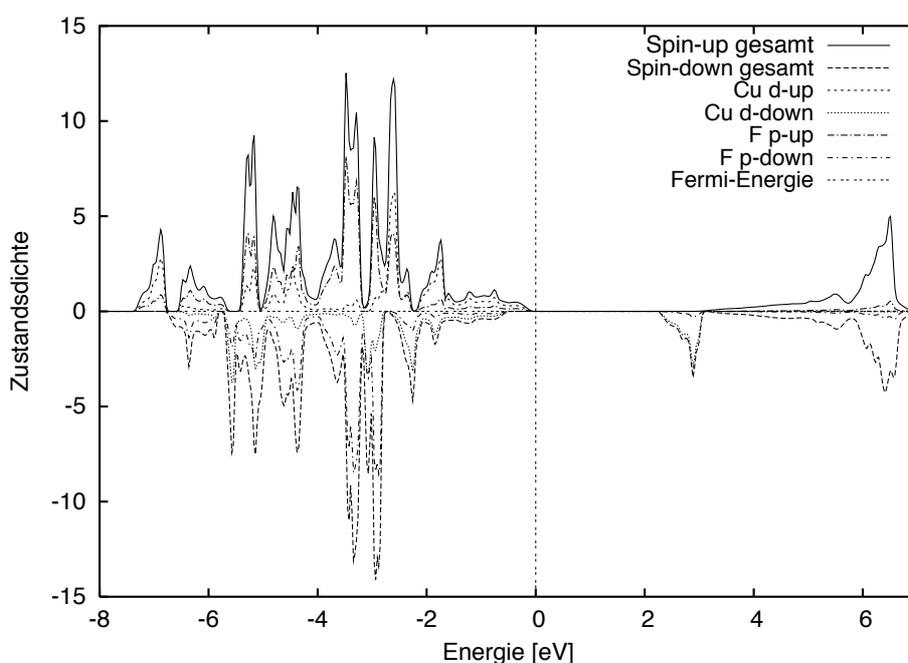


Abb.10 Zustandsdichten von K_2CuF_4 für eine Formeleinheit mit 2.5% Deformation mit LDA+ U und $U = 0.59$ & $J = 0.07$ Rydberg.

Warum hat LDA+ U [6.31] mit großen U -Werten für den kooperativen Jahn–Teller–Effekt in K_2CuF_4 ein Problem? Ein allgemeines Argument wäre, daß die Struktur von K_2CuF_4 als Schichtstruktur, wie in der Abb.1 im Kap.5.6 dargestellt, mit den Jahn–Teller–Verzerrungen und der orthorhombischen Raumgruppe $Bbcm$ mit relativ wenigen Symmetrien und nicht zuletzt wegen der magnetischen Struktur als Isolator berechnet wird. Dies ist mit LSDA allein möglich, wie Eyert und Höck [6.52] gezeigt und wie wir hier nachgeprüft haben. Um aus dem LSDA–Wert von 0.3 eV für K_2CuF_4 , berechnet für die experimentellen Daten, mit LDA+ U größere Lücken zu erzeugen, braucht man tatsächlich große Werte für U . Mit $U = 0.15, 0.30, 0.45$ und 0.59 Rydberg vergrößert sich die Lücke auf 0.484, 0.593, 1.253 eV und schließlich auf 2.21 eV für das letzte U von 8.0 eV, wie man aus den Zustandsdichten in Abb.13a,b,c und d sehen kann. Der letzte Wert ist fast so groß, daß K_2CuF_4 auch mit diesen Rechnungen ein durchsichtiger Ferromagnet bleibt. Man hat also zwei Anforderungen, einmal soll die Struktur richtig berechnet werden und andererseits sollen die Ergebnisse der Rechnungen mit optischen Eigenschaften übereinstimmen. An den Kurven der Abb.9 sieht man, daß beide Anforderungen nicht gleichzeitig erfüllt werden können.

Im folgenden soll nach der Ursache des Versagens der LDA+ U im Falle von K_2CuF_4 gesucht werden. Um weitere Details über die Ergebnisse der LDA+ U –Rechnungen für K_2CuF_4 zu erfahren, betrachten wir zuerst die Elektronendichtedifferenz zwischen dem Spin nach oben und Spin nach unten, um die d –Orbitale sichtbar zu machen, die den Jahn–Teller–Effekt verursachen. Der Schnitt in den folgenden Abbildungen ist deshalb entlang der Jahn–Teller verzerrten Cu–F–Cu “Bonds” und senkrecht dazu entlang der c –Achse gewählt. In Abb.11 sind Spindichten für verschiedene $U = 0.15, 0.30, 0.45$ Rydberg zum besseren Vergleich untereinander gezeichnet. Dabei ist im obersten Rahmen das Ergebnis für $U = 0.15$ Rydberg, und die Konturlinien sind denen für $U = 0$ in Abb.5 noch sehr ähnlich. Die Bilder darunter verändern sich in einer systematischen Weise mit wachsendem U . Die Unterschiede zwischen der Spinpolarisation des mittleren Cu–Ions und den äußeren werden geringer und gleichzeitig verschwindet die Spindichte der p –Orbitale der F–Ionen dazwischen. In Abb.12 für $U = 0.59$ Rydberg ist diese Tendenz noch ausgeprägter.

In Abb.12 ist im unteren Rahmen die Spindichte für ein symmetrisch positioniertes Fluorion F2, die Deformation ist 0.071%, dargestellt, um zu zeigen, daß der Unterschied zur oberen Spindichte für 2.5% Deformation außerordentlich gering ist. Dies bedeutet, daß es keinen Jahn–Teller–Effekt mehr gibt, weil die Verschiebung der Fluorionen keinen Einfluß auf die d –Orbitale der Kupferionen hat. Die Energie verändert sich, wie die oberste Kurve in Abb.9 zeigt, für Deformationen $< 2.5\%$ auch nur sehr wenig. Die orbitale Polarisation ist aber immer noch vorhanden, sie ist nur vom falschen Typ. Wir wollen zeigen, daß es eine mit wachsendem U systematische Entwicklung von zweifach entarteten Orbitalen $z^2 - x^2$ und $z^2 - y^2$ zum $d_{2z^2-x^2-y^2}$ –Lochorbital hin gibt. Für $U = 0.59$, wie in Abb.12 ist

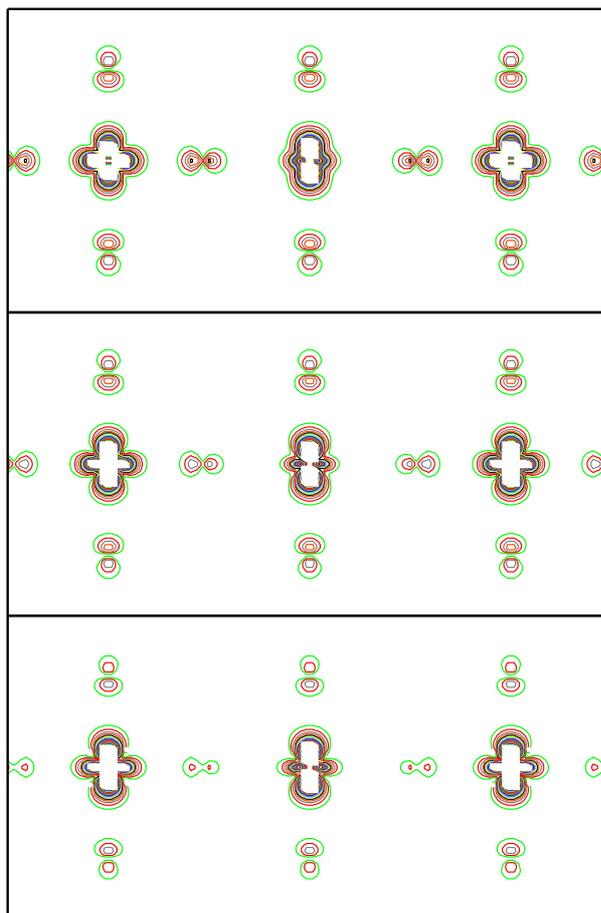


Abb.11 Spindichten mit LDA+ U für $U = 0.15$ (oben), 0.30 (Mitte), 0.45 Rydberg (unten) berechnet. Die Konturlinien bezeichnen $0.1, 0.2 \dots \text{\AA}^{-3}$ für die $(1\ 1\ 0)$ -Ebene des K_2CuF_4 -Kristalls.

das Lochorbital des Cu^{2+} fast zu 100% von diesem Typ. Die zusätzliche relativ schmale Beule in horizontaler Richtung der Spindichteverteilung ist in dieser Abbildung besonders ausgeprägt und eigentlich schon ein sicherer Hinweis auf das $d_{2z^2-x^2-y^2}$ -Lochorbital.

Um besser zu sehen, welche d -Orbitale des Kupferions wichtig sind und welche nicht, betrachten wir im folgenden die Zustandsdichte für die fünf Zustände xy , yz , zx , $2z^2 - x^2 - y^2$ und $x^2 - y^2$ einzeln, wobei die beide letzten die wichtigen für den Magnetismus und den Jahn-Teller-Effekt sind. Wie vorher ist die Deformation 2.5% und $U = 0.15, 0.30, 0.45$ und 0.59 Rydberg. Wir wollen diese Zustandsdichten hier alle zeigen, damit man sehen kann, wie sich die Details der Bandstrukturechnungen ändern, deren Zusammenwirken nicht wirklich vorauszusehen ist.

In Abb.13a sind wie in Abb.6 die e_g -Zustände $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ in der Nähe der Fermienergie. Allerdings gibt es Dichten weiter unten, aber die interessieren zunächst nicht für den Jahn-Teller-Effekt. Die Skalen sind geändert, um auch die t_{2g} -Zustände und ihre Veränderung mit wachsendem U darstellen zu können. Das wichtigste jedoch sind die

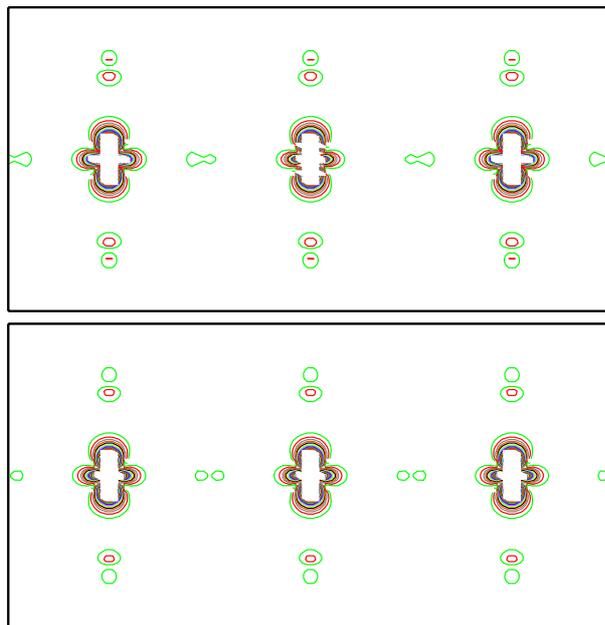


Abb.12 Spindichten für K_2CuF_4 , wie in Abb.11, aber mit $U = 0.59$ Rydberg in LDA+ U berechnet. Oberer Rahmen für die experimentelle Deformation von 2.5% und der untere für 0.07%.

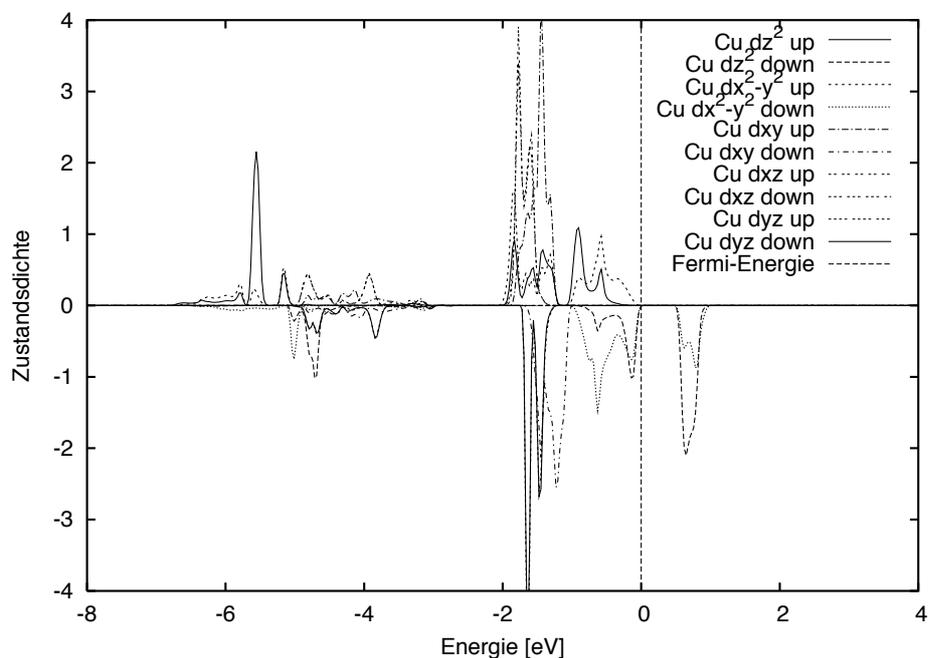


Abb.13a Zustandsdichten der verschiedenen d -Orbitale von Cu in K_2CuF_4 mit 2.5% Deformation in LDA+ U mit $U = 0.15$ und $J = 0.07$ Rydberg berechnet.

Lochzustände für Spin \downarrow kurz oberhalb der Fermienergie, die sich kaum von denen für

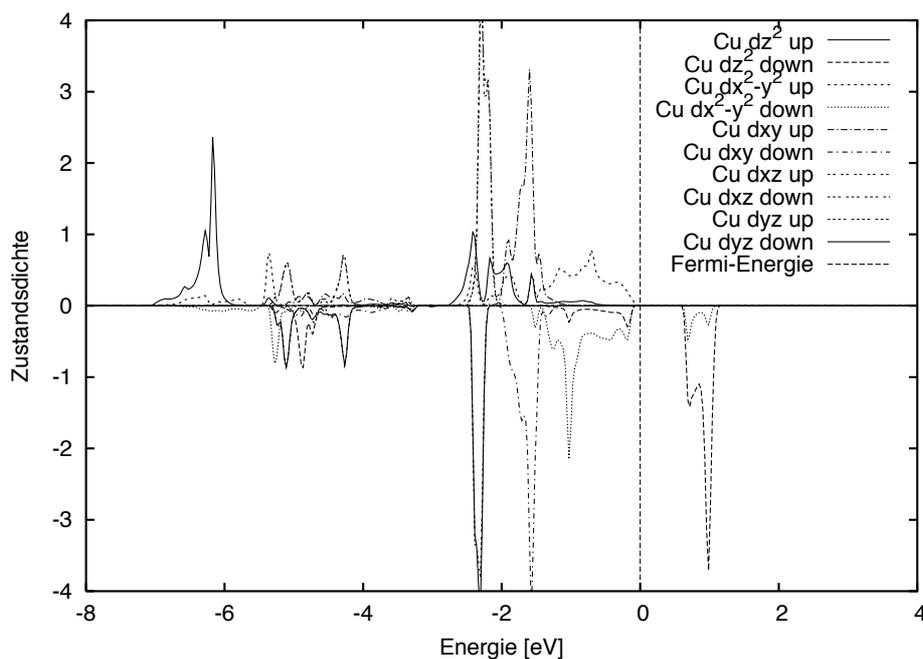


Abb.13b Zustandsdichten der verschiedenen d -Orbitale von Cu in K_2CuF_4 , wie in Abb.13a außer mit $U = 0.30$ Rydberg berechnet.

$U = 0$ in Abb.6 unterscheiden, nur sind sie etwas weiter nach höheren Energien gerückt.

In Abb.13b sind die Zustandsdichten mit $U = 0.30$ Rydberg gerechnet. Die unbesetzte Zustandsdichte für \downarrow -Spinrichtung, hat hier bereits weniger Gewicht für das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Die $d_{2z^2-x^2-y^2}$ -Zustandsdichte fehlt bei den besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie im Vergleich zu den besetzten Zuständen für $U = 0.15$ Rydberg in Abb.13a.

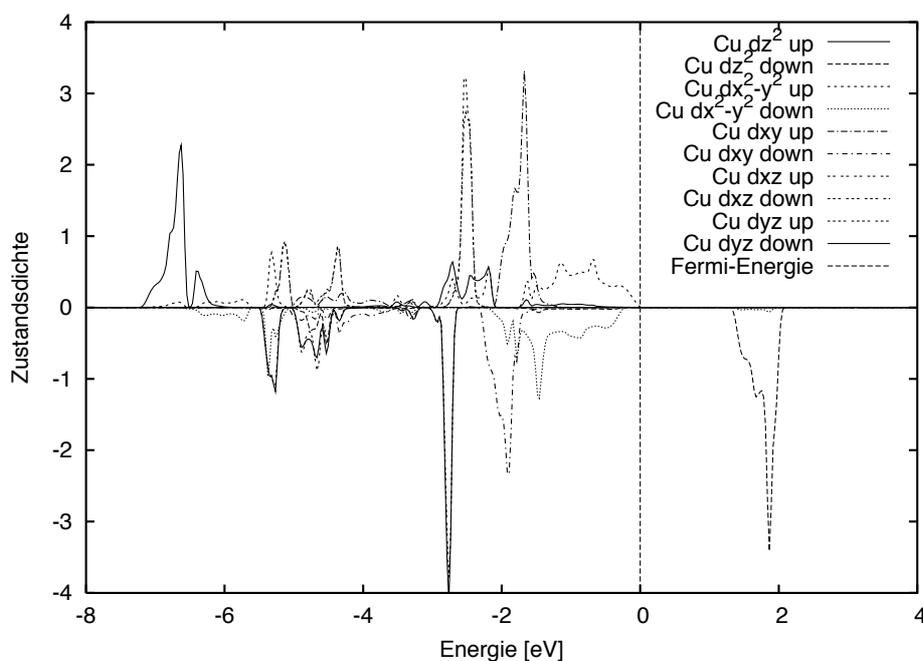


Abb.13c Zustandsdichten der verschiedenen d -Orbitale von Cu in K_2CuF_4 , wie in Abb.13a außer mit $U = 0.45$ Rydberg berechnet.

Die Lücke hat sich nur unwesentlich auf 0.6 eV vergrößert. In der nächsten Abb.13c, die mit $U = 0.45\text{ Rydberg}$ gerechnet ist, vergrößert sich diese Lücke auf 1.25 eV , und von dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist nur noch eine Andeutung in der unbesetzten Zustandsdichte für die \downarrow -Spinrichtung übrig, die dann für $U = 0.59\text{ Rydberg}$ in Abb.13d völlig verschwunden ist. Dort ist die Lücke zwischen besetzten Zuständen mit \uparrow -Spin vom $d_{x^2-y^2}$ -Typ und dem unbesetzten mit \downarrow -Spin vom $d_{2z^2-x^2-y^2}$ -Typ 2.31 eV .

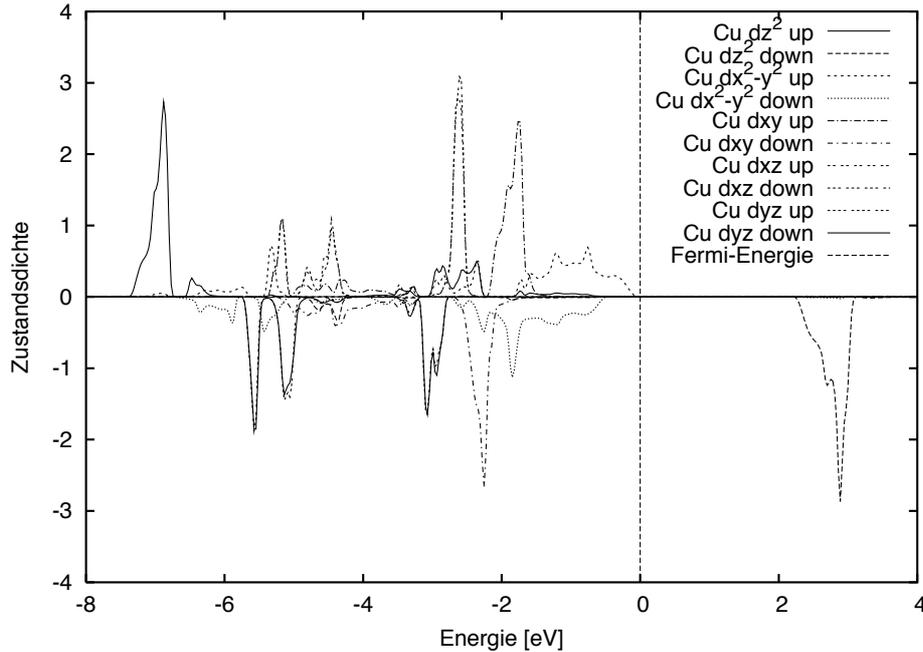


Abb.13d Zustandsdichten der verschiedenen d -Orbitale von Cu in K_2CuF_4 , wie in Abb.13a außer mit $U = 0.59\text{ Rydberg}$ berechnet.

Offensichtlich gibt es mit einem voll besetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital bei dem $U = 0.59\text{ Rydberg}$ in $\text{LDA}+U$ keinen Jahn-Teller-Effekt mehr. Die orbitale Entartung ist verschwunden, denn das $d_{2z^2-x^2-y^2}$ -Orbital ist unbesetzt und eine Verschiebung der Fluorionen ändert an diesem Zustand nichts, wie man an Abb.14 sehen kann, bei der die Fluorionen zwischen den Kupferionen fast genau in der Mitte sind. Das war bereits in Abb.12 sichtbar. Natürlich ändert sich die Energie etwas, wie auch die Zustandsdichten von Abb.13d und 14 im Detail verschieden sind. Der Abstoß bei der Annäherung der Fluorionen an die Kupferionen scheint zu dominieren, weil die orbitale Polarisation des Kupfers fixiert ist. Damit steigt die Energie an, wie die oberste Kurve in Abb.9 zeigt.

Dieses Phänomen ist bekannt von La_2CuO_4 , einem analogen Schichtperowskit, der die Ausgangssubstanz des ersten Hoch- T_c -Supraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ ist. Dort ist jedoch das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital halbbesetzt, so daß sich dessen Spins über den Superaustausch in der Schicht antiferromagnetisch ordnen. Die Anordnung der Lochorbitale ist in Abb.2 in Kap.5.6 unten dargestellt. Die Geometrie der zugehörigen CuO_6 -Oktaeder ist abgeändert, so daß die Oktaeder in c -Richtung länger sind und sich in der Oktaederschicht verkürzen.

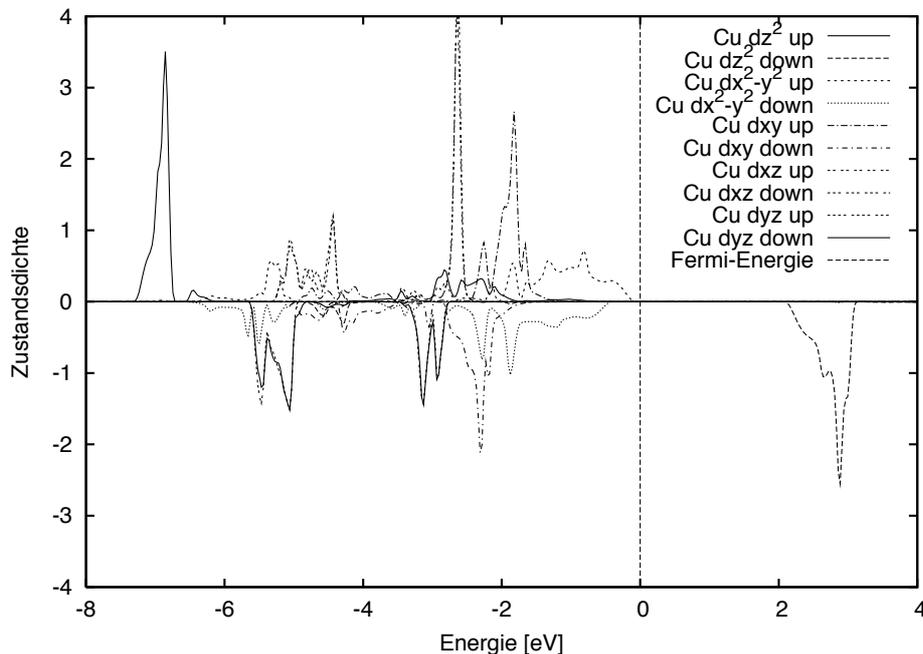


Abb.14 Zustandsdichte der verschiedenen d -Orbitale von Cu in K₂CuF₄, wie in Abb.13d, aber mit ganz geringer Abweichung von 0.07% der F-Ionen von der symmetrischen Lage.

Hier haben wir mit LDA+ U gefunden, daß das $d_{2z^2-x^2-y^2}$ -Orbital halb besetzt ist und dadurch magnetisch aktiv bleibt. Die Geometrie des CuF₆-Oktaeders sollte damit auch von der idealen Struktur abweichen, und zwar im umgekehrten Sinne. Die c -Achse sollte kürzer als die Achsen in der (a, b) -Ebene sein. Mit den Strukturdaten von Hidaka u.a. [6.54] als Ausgangspunkt sind die Cu-F1 Abstände 1.9394 Å und die Cu-F2 Abstände bei symmetrischer Lage $2.0738 \text{ \AA} = \frac{1}{2}(1.9278 + 2.2198) \text{ \AA}$, während sich mit den Strukturdaten von Grand u.a. [6.66] für Cu-O1 Abstand 2.4648 Å und für Cu-O2 Abstände 1.9072 Å ergibt. Beide Deformationen der Oktaeder sind Q_3 -Deformationen, wie sie in Abb.3 in Kap.2.2 dargestellt sind. Für Cu²⁺ ist ein gestauchter Oktaeder ungewöhnlich, wie schon Yamada [6.67] festgestellt hatte, als er bei seiner Strukturbestimmung die asymmetrische Lage der Fluorionen in der Ebene übersehen hat.

Diese letzte geometrische Argumentation erscheint schlüssig, aber sie ist es doch nicht ganz. Im KCuF₃ sind die Abstände zwischen Kupfer und Fluor fast gleich, nämlich in c -Richtung 1.9622 Å und in den beiden anderen Richtungen 1.8888 Å und 2.2527 Å mit dem Mittelwert 2.0707 Å. Im Mittel könnte man also auch verkürzte Oktaeder mit fast gleichen Abmessungen konstruieren, falls es keinen Jahn-Teller-Effekt mehr gibt. Für das gleiche große $U = 0.59$ Rydberg bekommt man aber für KCuF₃ einen sehr stark ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt mit einem Energieminimum und einer Deformation, die recht gut stimmen, wie in Kap.6.4 beschrieben. Der Unterschied ist jedoch, daß in KCuF₃ die Oktaeder dreidimensional vernetzt sind, während es in K₂CuF₄ nur ein zweidimensionales Netzwerk

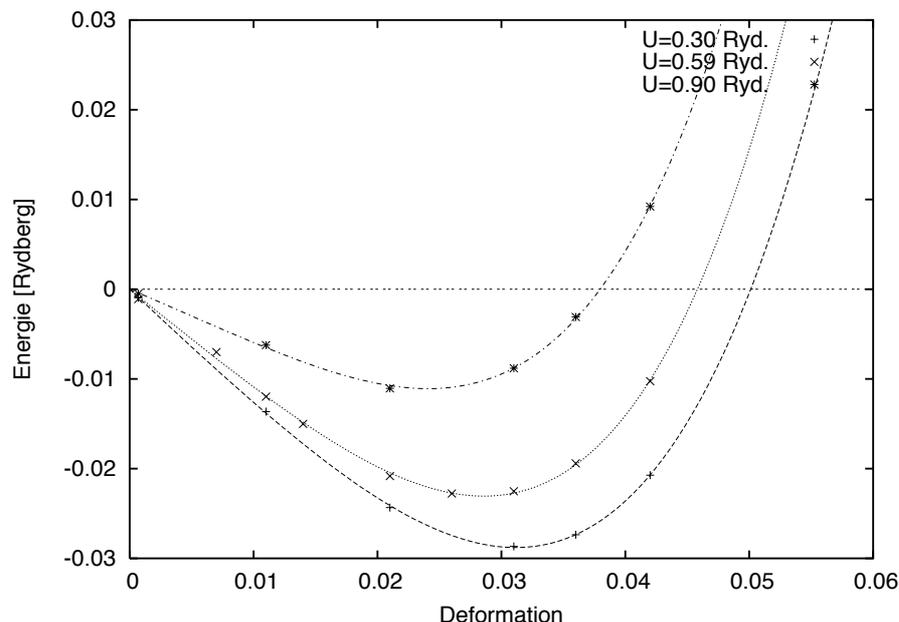


Abb.15 Die totale Energie von KCuF_3 mit zwei Formeleinheiten als Funktion der Jahn–Teller–Deformation mit APW+lo und LDA+ U für verschiedene U mit $J = 0.07$ Rydberg berechnet.

gibt. Als kooperatives Phänomen stabilisiert sich der Jahn–Teller–Effekt besser in dieser dreidimensionalen Vernetzung. Würden nur die $d_{2z^2-x^2-y^2}$ –Orbitale besetzt, dann hätte man verkürzte Oktaeder in c –Richtung übereinander gestapelt, das ist für ein dreidimensionales Netzwerk energetisch ungünstig, anscheinend auch für größere U . Für eine Schicht von verkürzten Oktaedern gibt es keine Vernetzung entlang der c –Richtung. Die Fluorionen an den Spitzen der Oktaeder gehören jeweils nur zu einer Schicht, wie in Abb.1 in Kap.5.6 zu sehen ist.

Große U erzwingen den atomaren Limes, klar zu sehen ist das beim Magnetismus. Man bekommt fast ganzzahlige lokale Momente. Für $U = 0$ ist das magnetische Moment des Kupferions K_2CuF_4 $0.70 \mu_B$ und für $U = 0.59$ Rydberg $0.86 \mu_B$. In Analogie sollte man erwarten, daß auch nur ein Orbital besetzt wird, je nach der lokalen Umgebung. Wenn also wirklich keine chemische Bindung da ist, müßte sich auch KCuF_3 für große U so verhalten wie K_2CuF_4 . Bei dreidimensionalen Vernetzungen sind die kovalenten Anteile stärker als die in einer Schichtstruktur, wo die Zwischenschichten faktisch wie Kaliumfluorid aussehen und die Überlappung der Orbitale blockieren. Wir haben deshalb die Rechnungen für LDA+ U wiederholt, um nachzuprüfen, ob es eine Abhängigkeit von U , ähnlich wie die in Abb.9 dargestellten für K_2CuF_4 gibt. In Abb.15 sind zusätzlich zu $U = 0.59$ die KCuF_3 Energiekurven für $U = 0.30$ und 0.90 Rydberg ausgerechnet worden. Die Tiefe der Minima nimmt ab und ebenso die Gleichgewichtsdeformation mit wachsendem U . Natürlich ist die Energie als Funktion der Deformation für $U = 0$, wie in

Abb.7 in Kap.6.4 dargestellt, viel kleiner. Damit hat man eine gewisse Ähnlichkeit zu den LDA+ U -Kurven in Abb.9 für K_2CuF_4 . Die orbitale Polarisation ist wie für den vorher diskutierten Fall $U = 0.90$ Rydberg dieselbe, wobei sich für $U = 0.90$ Rydberg die in Abb.3 Kap.6.4 dargestellte Form von Kugel & Khomskii ergibt, die für $U = 0.30$ weniger scharf ist.

Die Idee von LDA+ U ist die Restaurierung der Atomphysik im Bandbild, die durch das Dichtefunktional und die Überlappung zwischen e_g und p Orbitalen verlorengegangen ist. Nur die Hundsche Regel gilt noch, was durch eine Spindichten-Abhängigkeit des LSDA-Dichtefunktionals erzwungen wird. Es gibt aber keine direkt von den Orbitalen abhängigen Potentiale. Indirekt gibt es sie jedoch durch die Umgebung, selbst bei kubischer Symmetrie sind die d -Niveaus in t_{2g} und e_g aufgespalten. Die weitere Erniedrigung der kubischen zur tetragonalen Symmetrie z.B. führt zu weiteren Aufspaltungen. Allerdings werden diese Kristallfeldeffekte, die einem isolierten Ion entsprechen, durch die Überlappung der Wellenfunktionen abgeschwächt oder möglicherweise auch verstärkt wie bei einer Schichtstruktur, bei der die beiden e_g Orbitale $x^2 - y^2$ und $2z^2 - x^2 - y^2$ nicht gleich sein können. Der zusätzliche Parameter U bringt ein orbital abhängiges Potential mit sich und man sieht, daß im Fall des Schichtperowskits moderates U genügt, um einen realistischen Energiegewinn durch den Jahn-Teller-Effekt zu bekommen. Man sieht in Abb.15, daß der kleinere Wert $U = 0.3$ Rydberg auch günstiger ist, als der von Liechtenstein u.a. [6.40] propagierte doppelt so große Wert von U . Welches der beste Wert für U ist, läßt sich nicht entscheiden. Aber man sollte für die Strukturberechnung nicht zu große Werte nehmen, insbesondere für die Fälle mit niedriger Kristallsymmetrie, bei der man ohne U bereits qualitativ richtige Ergebnisse bekommt. Es bleibt damit immer noch die Diskrepanz zu den optischen Messungen, die große Lücken finden. Diese Diskrepanz taucht schon bei den Dichtefunktionalrechnungen von Halbleitern auf, bei denen nur s und p Elektronen eine Rolle spielen.

6.8.3 Druckabhängigkeit der Struktur und des Magnetismus von K_2CuF_4

Wir studieren den durch Druck induzierten Phasenübergang von K_2CuF_4 , der experimentell von Ishizuka u.a. [6.68] bei 95 kbar beobachtet wurde. In Abb.16 ist aus dieser Veröffentlichung die gemessene Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten wiedergegeben. Die Beobachtung ist, daß das Verhältnis von b/a fast konstant ist und damit gleich dem Verhältnis der kurzen CuF-Bindung zu der langen CuF-Bindung bei Druck Null, d.h. $b/a = 0.87$ wie in Abb.16. Die verzerrten CuF_6 -Oktaeder sind in der Ebene so angeordnet, daß lange und kurze Achsen abwechseln und damit K_2CuF_4 in einer tetragonalen Form mit $a = b$ kristallisiert. Streng genommen, wie vorher in Kap5.6 diskutiert, läßt sich die Kristallstruktur nur durch die orthorhombische Raumgruppe 64 mit Namen $Bbcm$ klassifizieren. In der Hochdruckform von K_2CuF_4 haben die langen und kurzen Achsen der verzerrten Jahn-Teller-Achse immer die gleiche Richtung, so daß ein echter orthorhombischer Kristall entsteht, klassifizierbar als Raumgruppe 65 oder $Ammm$. Bis zu 14 GPa oder 140 kbar sind die Gitterkonstanten bestimmt worden, wobei bei 14 GPa wie in Abb.17 $a = 3.672 \text{ \AA}$, $b = 4.189 \text{ \AA}$ und $c = 11.165 \text{ \AA}$ sind.

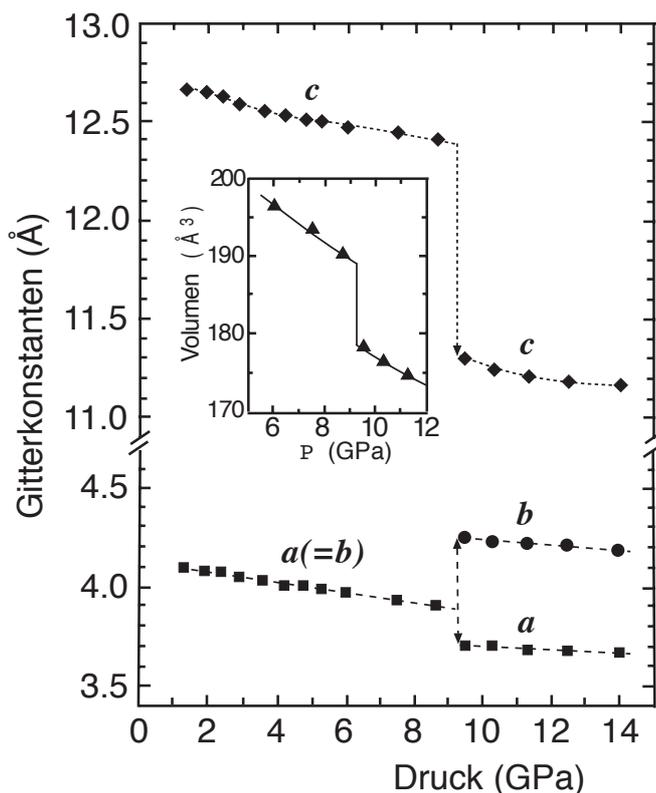


Abb.16 Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten von K_2CuF_4 nach Ishizuka [6.68].

Der wesentliche Punkt dieser kristallographischen Änderung ist die Änderung im Packen der CuF_6 -Oktaeder. Die Oktaederschichten sind in der Hochdruckphase anders übereinandergestapelt. Dies ist natürlich mit der Tatsache verknüpft ist, daß der große

Raum für das K⁺-Ion in der Tiefdruckphase in der Hochdruckphase verschwindet. Das wird offenbar in dem großen Sprung von c bei dem 9 GPa um 1.1 Å, so daß sich das Volumen um etwa 7% verringert, wie in dem Zusatz in Abb.16 zu sehen ist. Gleichzeitig geht auch die tetragonale Struktur verloren. Weil endliche Verschiebungen bei diesem Übergang geschehen, ist der Übergang sicherlich diskontinuierlich. Außerdem ist die Raumgruppe 65 keine Untergruppe von 64 oder in umgekehrter Richtung, so daß die formale Argumentation über die Unmöglichkeit eines zweiten Ordnung-Überganges hier gültig ist [6.69].

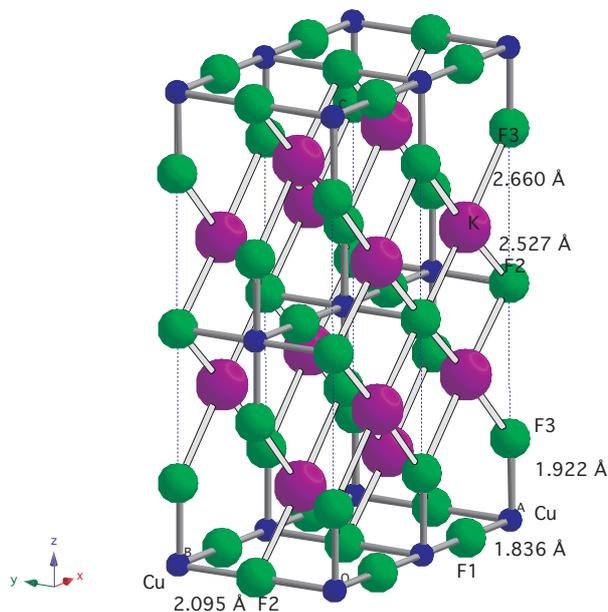
Weil die Genauigkeit der Messungen bei hohen Drucken beschränkt ist, können aus den Intensitäten die Positionen der Ionen des K₂CuF₄ nicht bestimmt werden. Nur die Abmessungen der *Ammm*-Einheitszelle ist bekannt und damit die Lage der Ionen, die durch die Symmetrien fixiert sind. Hier zunächst die Liste der Atompositionen für K₂CuF₄ mit der Raumgruppe *Ammm* nach [6.16] :

Atom	x	y	z	
Cu(2 <i>a</i>)	0.0	0.0	0.0	
F1(2 <i>b</i>)	0.0	1/2	0.0	
F2(2 <i>d</i>)	1/2	0.0	0.0	(6.8.3 i)
K(4 <i>j</i>)	1/2	0.0	z_K	
F3(4 <i>i</i>)	0.0	0.0	z_F	

Wie man sieht, hängen nur die Positionen von Kalium und Fluor-3 von einem Parameter ab. Es ist auch in der Abb.17 zu sehen, daß man K-Ion und das F3-Ion entlang der z -Richtung verschieben kann, ohne die Symmetrie zu verändern.

Die Berechnung der Kraft auf diesen Ionen mit Hilfe eines Bandstrukturprogramms kann ihre Lage bestimmen. Das K-Ion und das F3-Ion werden entlang der z -Richtung solange verschoben, bis die Kraft Null oder kleiner als die Präzision der Rechnungen ist, die hier etwa 2.0 mRydberg/Bohr ist. Auf diese Weise finden wir mit dem Wien2k-Programm für $z_K = 0.3445$ und $z_F = 0.1721$. Die Umwandlung in Å-Abständen ist in Abb.17 gegeben. Man sieht, daß das K-Ion fast in der Mitte von einem durch F-Ionen geformten Quadrat plaziert ist. Es ist in Abb.17 ein vertikales Quadrat, dessen Seiten in x - und z -Richtung nahezu gleich sind. Der Abstand der F2-Ionen ist 3.672 Å entlang der x -Richtung und 3.661 Å zwischen F3 und F2 entlang der z -Richtung. Die Anordnung von K und F ist damit dicht an der Anordnung von flächezentrierten KF, natürlich nur für eine Lage in der (x, z) -Ebene, wie in Abb.17 zu sehen. Die Gitterkonstante für KF ist 5.34 Å und durch $\sqrt{2}$ dividiert ist dies 3.78 Å und damit vergleichbar mit den 3.67 Å für die Seiten des eben diskutierten Fluorquadrates, wenn man den Einfluß des Druckes berücksichtigt. Die Abmessungen der CuF₆-Oktaeder ändern sich nicht so sehr, nur die längeren Achsen sind immer in der gleichen y -Richtung orientiert.

Die Druckabhängigkeit dieser Struktur kann ebenfalls mit dem Bandstrukturprogramm analysiert werden. Man muß die Energie als Funktion des Volumens berechnen,

Abb.17 K_2CuF_4 unter hohem Druck (14 GPa)

denn der Druck P ist durch

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad \text{oder} \quad p \approx -\frac{\Delta E}{\Delta V} \quad (1)$$

gegeben, wobei $V = a \cdot b \cdot c$ das Volumen der Einheitszelle ist und E die gesamte Energie aller Ionen dieser Zelle.¹ Bei 14 GPa ist das experimentell bestimmte Volumen der Einheitszelle 172 \AA^3 . Eine 5%ige Änderung $\Delta V/V$ dieses Volumen soll einer Änderung der Energie von ungefähr 50 mRy für 14 GPa entsprechen, wenn man den in der Fußnote gegebenen Umwandlungsfaktor berücksichtigt. Solch eine relativ große Energiedifferenz ΔE kann verlässlich berechnet werden.

Offensichtlich steigt die Energie unter Druck, weil nach (1) die Volumenänderung negativ ist. Bei Druck Null hat die Energie ein Minimum bei einem Volumen V_0 . Durch eine weitere Steigung des Volumens sollte die Energie ebenfalls steigen, so daß der Druck dann negativ wird. Das bedeutet, daß der Kristall sich zu V_0 zusammenziehen möchte. Für kleine Volumenänderungen ΔV bekommt man eine parabolische Kurve für die Energie, die ihr Minimum bei V_0 hat. Falls man zwei Strukturen zu vergleichen hat, sollte man zwei parabolische Kurven in dem E - V Diagramm wie in Abb.18 haben. Es gibt dann eine Energiekurve für die Phase 1 bei niedrigerem Druck mit kleinerer Energie E_{01} bei größerem Volumen V_{01} für das Gleichgewicht und eine andere Kurve für die Hochdruckphase 2 mit einem höheren Energieminimum $E_{02} > E_{01}$ bei einem kleineren Volumen $V_{02} < V_{01}$. Die

¹ Der Umwandlungsfaktor zwischen $\text{eV}/\text{\AA}^3$ und $\text{GPa} \equiv 10 \text{ kbar}$ ist $1 \text{ eV}/\text{\AA}^3 = 160.2 \text{ GPa}$ oder $1 \text{ mRy}/\text{\AA}^3 = 2.179 \text{ GPa}$.

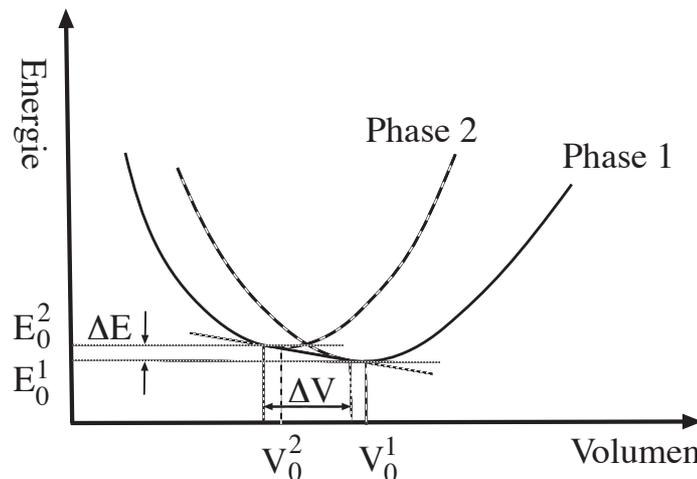


Abb.18 Energie–Volumen–Diagramm für eine Substanz mit zwei verschiedenen Kristallstrukturen.

kombinierte Energie–Volumen–Kurve ist durch die Tangenten–Konstruktion gegeben, d.h., nur die linke Kurve von Phase 2 und die rechte Kurve von Phase 1 sind gültig, wie in Abb.18 angedeutet. Die Tangente verbindet die beiden Energiekurven. Die Neigung der Tangente ergibt einen konstanten Druck, während sich das Volumen etwa zwischen den Gleichgewichtsvolumina \tilde{V}_{02} und \tilde{V}_{01} variiert, jedenfalls in der schematischen Abb.18. Dieser Tangentenbereich definiert die Diskontinuität im Volumen bei der Strukturänderung und auch den Druck, bei dem dies geschieht. Das Schema der Abb.18 kann also im Prinzip die in Abb.16 gemessene Phasenumwandlung erklären.

Die Berechnungen für die beiden Phasen sind in der nächsten Abb.19 dargestellt. Das gerade geschilderte Verfahren ist eigentlich nicht verwendbar, denn bei einem orthorhombischen Kristall gibt es drei Gitterkonstanten und noch “freie” Parameter für die Positionen einiger Ionen in den Einheitszellen, die alle im Prinzip vom Druck abhängen. Zunächst geht es aber darum zu zeigen, ob überhaupt für die Jahn–Teller–Verbindung K₂CuF₄ eine strukturelle Umwandlung durch Rechnungen gefunden werden kann. Zur Vereinfachung folgen wir der allgemein üblichen Praxis, alle Parameter zu skalieren. Siehe z.B. die Veröffentlichung von Wei und Krakauer* für eine frühe Anwendung dieser Methode.

Bei den Rechnung sind die experimentellen Daten von Hidaka u.a. [6.54] für K₂CuF₄ bei Druck Null für die Niederdruckphase mit der Raumgruppe *Bbcm* genommen worden, und in der Hochdruckphase mit der Raumgruppe *Ammm* sind wir von den experimentellen Gitterkonstanten von Ishizuka u.a. [6.68] und unseren weiter oben beschriebenen Berechnungen der Atompositionen bei 14 GPa ausgegangen.

In Abb.19 sind für beide Phasen die Energiewerte eingetragen und mit einer Parabel angepaßt worden. Man sieht, daß die Ergebnisse der Erwartung qualitativ entsprechen.

* *Local–density–functional calculation of the pressure–induced metallization of BaSe and BaTe*, S.–H. Wei & H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **55**, 1200 (1985)

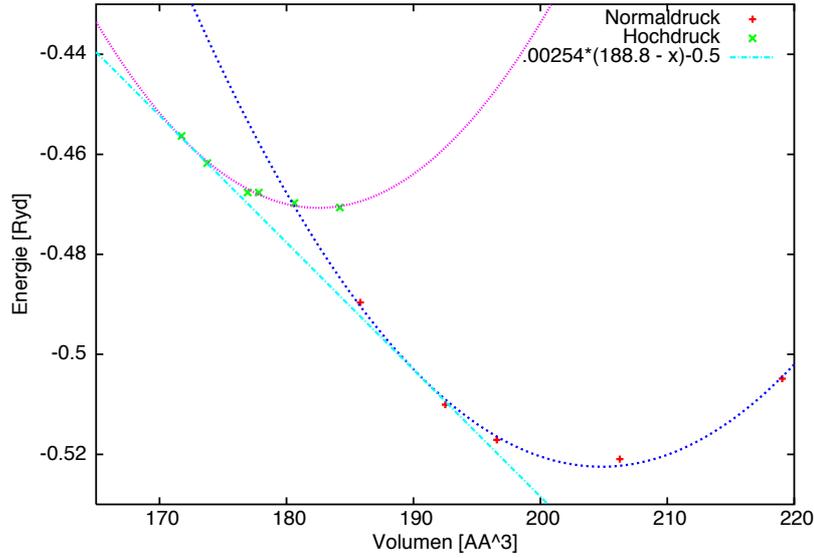


Abb.19 Energie für K_2CuF_4 als eine Funktion von Volumen.

Im Detail gibt es Differenzen. Der experimentelle Nulldruck-Wert von Hidaka u.a. [6.54] hat das Volumen von 219 \AA^3 , während die Rechnung das Minimum der Energie bei 205 \AA^3 hat. Das LSDA-Bandstrukturprogramm [6.17] unterschätzt das Volumen um 6.4 % bzw. um 2.2 % in den Gitterkonstanten, was kein schlechtes Ergebnis ist. Bei der Hochdruckphase mit 183 \AA^3 wird solch eine Verschiebung auch auftreten. Mit der Tangentenkonstruktion bekommen wir die beiden Volumina 173.5 und 188.8 \AA^3 . Im Vergleich mit dem experimentellen Struktur-Phasenübergang in Abb.16 sollten sie 178.0 und 188.7 \AA^3 sein.

Mit der Tangente in Abb.19 und der Formel $0.00254 \times (188.8 - x) - 0.5$ ist die Steigung 0.00254 Ry/\AA^3 . Mit dem Umwandlungsfaktor zwischen ev/\AA^3 und $\text{GPa} \equiv 10 \text{ kbar}$ in der Fußnote bekommen wir den Druck $0.00254 \times 10^3 \times 2.179 \times 10 = 55 \text{ kbar}$. Der Vergleich mit dem experimentellen Wert von 95 kbar für den strukturellen Phasenübergang (siehe Abb.16) zeigt, daß man nur etwa $\approx 60 \%$ des erwarteten Wertes bekommt.

Die Steigung der Tangente in Abb.19 haben wir nur durch Ausprobieren ermittelt. Man kann sie natürlich auch ausrechnen, wozu man aber die Formeln für die Energiekurven der beiden Phasen braucht. Die Formeln zum Fitten sind Parabeln, $i = 1, 2$,

$$E = E_{0i} + \frac{k_i}{2}(V - V_{0i})^2 \quad (1)$$

oder explizit

$$E_1 = -0.522 + 0.0889 \cdot 10^{-3} (V - 204.8)^2 \quad (2a)$$

$$E_2 = -0.471 + 0.1211 \cdot 10^{-3} (V - 182.5)^2 \quad (2b)$$

Da der Druck $p = -\partial E / \partial V$, ergibt die Legendre-Transformation der Energie $E + pV$ eine Funktion des Drucks allein. Formell ist es die Enthalpie, die ebenso eine quadratische

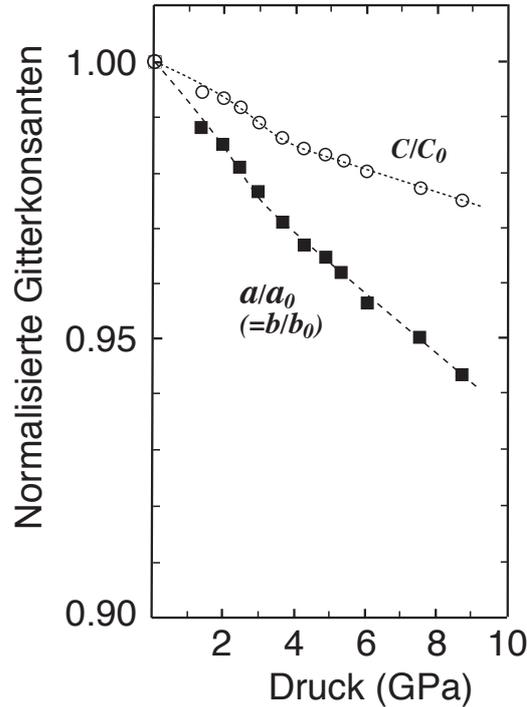


Abb.20 Abnahme der Gitterkonstanten der Niederdruckphase, die eine Anomalie zeigen, nach Ishizuka [6.68]

Form in p ist wie E in V nach Gl.(1). Setzt man die “Enthalpien” der beiden Phasen gleich, dann bekommt man den Druck, bei dem sie gemeinsam existieren. Die Lösung der quadratischen Gleichung bestimmt dann den Druck p_0 für den Phasenübergang

$$p_0 = \frac{\Delta V - \sqrt{(\Delta V)^2 + 2\Delta E \Delta k}}{\Delta k} \quad (3)$$

mit $\Delta E = E_{01} - E_{02}$, $\Delta V = V_{01} - V_{02}$ und $\Delta k = \frac{1}{2k_1} - \frac{1}{2k_2}$ gegeben. Benutzt man die Werte von (2a) und (2b), dann ergibt sich mit (3) ebenfalls 55.3 kbar.

Die Frage, warum man eine so große Abweichung für den Druck erhält, läßt sich nicht beantworten. Eine Fehlerquelle ist die grobe Skalierungsmethode, aber es bedeutet einen beträchtlichen numerischen Aufwand, Gitterkonstanten und Positionen für den jeweiligen hydrostatischen Druck zu bestimmen. Möglicherweise kann man auch keine besseren Ergebnisse erwarten, denn bei Verbindungen mit Übergangionen arbeitet die LDA in einem Grenzbereich und man sollte mit diesen Ergebnissen zufrieden sein.

Wenn man die Abb.20 betrachtet, sieht man, daß die Kompressibilität in der (a, b) -Ebene größer ist als senkrecht dazu. Bei niedrigen Drucken bis etwa 4 GPa gibt es Abweichungen vom linearen Verhalten der beiden Gitterkonstanten a und c bei höheren Drucken. Die Anomalie sieht aus wie ein sehr verwaschener Phasenübergang, bei dem die stufenförmige Änderung der Gitterkonstanten kaum noch sichtbar ist. Mit Rechnungen, wie sie hier durchgeführt worden sind, kann man diese Feinheiten nicht erklären,

zumal experimentell auch kein Hinweis auf Auffälligkeiten in den Röntgenintensitäten in diesem Druckbereich gefunden worden sind.

6.9 Berechnung des Rb_2CuF_4 mit APW+lo [WIEN2k]

Der Berechnung der Schichtperowskite Rb_2CuF_4 und Cs_2CuF_4 und dem Vergleich mit den Ergebnissen für K_2CuF_4 ist dieser Abschnitt gewidmet. Die experimentellen Untersuchungen an diesen Substanzen, die vorher im Kap.5.7 kurz referiert worden sind, folgen einer ähnlichen Strategie. Die Frage ist, in welchen Grenzen der Jahn–Teller Effekt und der damit verbundene Ferromagnetismus noch existiert. Experimentell stellt sich heraus, daß K_2CuF_4 , Rb_2CuF_4 und Cs_2CuF_4 ziemlich die gleichen Eigenschaften haben, obwohl sich die Gitterkonstante merkbar unterscheiden:

Substanz	a	c
K_2CuF_4	4.1475 Å	12.73 Å
Rb_2CuF_4	4.2380 Å	13.29 Å
Cs_2CuF_4	4.4026 Å	14.03 Å

Unter Druck bei 90 kbar reduzieren sich die Gitterkonstanten von K_2CuF_4 weiter auf $a = 3.90$ Å und $c = 12.40$ Å. Das ist die Grenze der Stabilität dieser Jahn–Teller verzerrten orthorhombischen Struktur $Bbcm$ [6.54]. Für diese Raumgruppe müßten ebenfalls die Gitterkonstanten $a = b$ mit $\sqrt{2}$ multipliziert werden, denn es sind in der Tabelle noch die Gitterkonstanten der tetragonalen Struktur, vergleichbar mit denen für einen kubischen Perowskit, eingetragen.

Über die Struktur von Rb_2CuF_4 gibt es nur zwei Arbeiten [6.70] [6.71], in denen aber nur die Gitterkonstanten $a = 4.23$, $c = 13.2$ Å [6.70] und die Raumgruppe $I4/mmm$ angegeben werden. Wir benutzen diese Information, um zunächst die fehlenden Positionen zu berechnen. Es handelt sich um die Wyckoff–Positionen Rb (4e) und F1 (4e) in der folgenden Tabelle

Atom		x	y	z
Cu	(2a)	0.0	0.0	0.0
Rb	(4e)	0.0	0.0	z_{Rb}
F1	(4e)	0.0	0.0	z_F
F2	(4c)	0.5	0.0	0.0 ,

wobei die anderen Fluorionen in der (a, b) –Ebene eine Symmetrieposition F2 (4c) innehaben. Die Idee dabei ist, daß die günstige Lage von Rb und F1 in z –Richtung nicht sehr vom Jahn–Teller–Effekt beeinflußt werden kann. Für die Bandstrukturechnung bedeutet dies eine wesentliche Vereinfachung, denn es gibt nur eine Formeleinheit und eine größere Symmetrie ohne Jahn–Teller–Effekt. In der Tabelle sind zwar zwei Formeleinheiten angegeben, weil die tetragonale Struktur innenzentriert ist, aber in der Rechnung wird nur eine reduzierte Zelle genommen.

Um die Positionen von Rb und F1 zu bestimmen, wird die Kraft auf diese Ionen berechnet, und zwar mit der APW+lo-Methode [6.72]. Das Programm ändert selbständig die z -Positionen dieser Ionen, bis die Kraft kleiner als ein Grenzwert von ≈ 1 mRydberg/Å ist. Als Resultat dieser Prozedur ergab sich für $z_{Rb} = 0.3567$ und für $z_{F1} = 0.1415$. Bei diesen Rechnungen ist das LSDA-Funktional von Perdew und Wang [6.18] benutzt worden und für den Muffin-Tin-Radius von Cu ist 2.0 Bohr, von Rb 2.8 Bohr und von F 1.35 Bohr genommen worden. Es wurde mit 100 k -Punkten gerechnet.

Mit diesen Positionen von Rb und von F1 und der Symmetrie-Position von Cu und von F2 berechnen wir die Energie für Rb₂CuF₄ mit der Raumgruppe $Bbcm$

Atom		x	y	z
Cu	(4a)	0.0	0.0	0.0
Rb	(8d)	0.0	0.0	0.3567
F1	(4e)	0.0	0.0	0.1452
F2	(8f)	$.25 - \delta$	$.25 - \delta$	0.0

und variieren δ , um die Energie für den kooperativen Jahn-Teller-Effekt zu bestimmen. Für die Rechnung selber muß man $Cmca$ nehmen, die mit $Bbcm$ verknüpft ist, wenn man die Kristallachsen von abc zu bca permutiert [6.16]. Die Gitterkonstanten sind dann für die $Cmca$ Raumgruppe $a = 13.2$ Å und $b = c = \sqrt{2} \cdot 4.23$ Å = 5.982 Å. Bei der Rechnung sind 144 k -Punkte berücksichtigt, sonst ist die Rechnung wie vorher, nur der Muffin-Tin-Radius von Rb ist auf 2.5 Bohr verkleinert worden, weil der größere von 2.8 Bohr die Rechnung instabil machte.

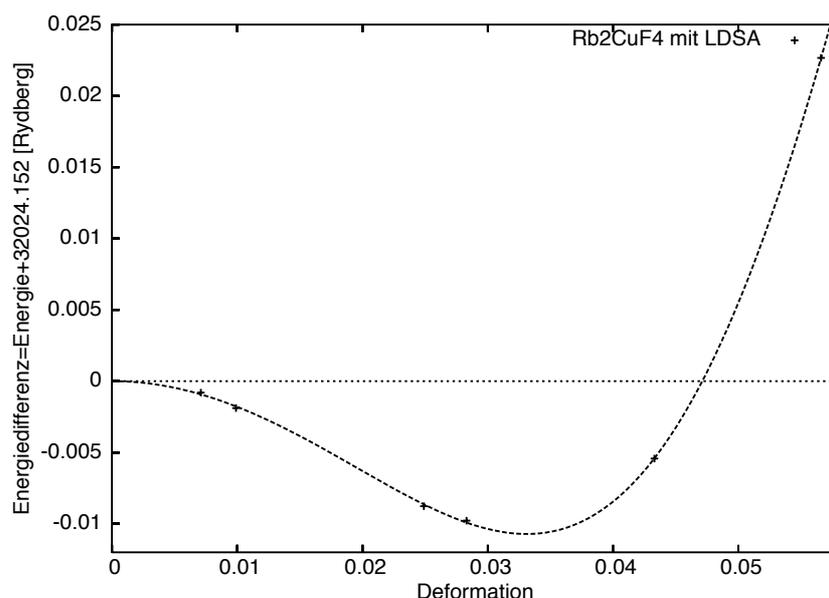


Abb.1 Die Energie des ferromagnetischen Rb₂CuF₄ als Funktion der Jahn-Teller-Verzerrung, berechnet mit LSDA und APW+lo.

Wie vielleicht zu erwarten, bekommt man auch für Rb_2CuF_4 ein Energieminimum und damit einen kooperativen Jahn–Teller–Effekt wie bei K_2CuF_4 . Die Deformation beim Energieminimum ist 3.3%, wie in Abb.1 zu sehen ist, wobei dieser Wert $\sqrt{2} \cdot \delta$ ist. Sie ist größer als der experimentelle Wert von 2.5% für K_2CuF_4 [6.54] und auch unsere rechnerischen Ergebnisse in Abb.2 in Kap.6.8.1. Vergleicht man die beiden Abbildungen, dann ist sofort sichtbar, daß die Jahn–Teller–Energie für Rb_2CuF_4 mit 10.1 mRydberg zweimal so groß als die von 5.1 mRydberg für K_2CuF_4 ist. Beide Energiekurven sind mit derselben APW+lo und LSDA–Methode berechnet worden. Wir folgern, daß die größeren Gitterkonstanten von Rb_2CuF_4 im Vergleich zu K_2CuF_4 den kooperativen Jahn–Teller Effekt begünstigen. Deshalb berechnen wir noch Cs_2CuF_4 , um zu sehen, ob diese Tendenz sich dort fortsetzt.

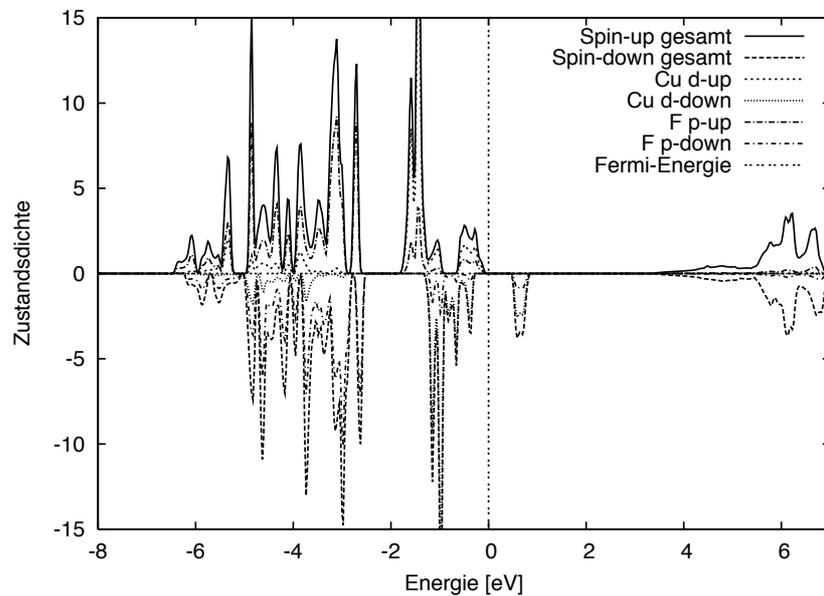


Abb.2 Die Zustandsdichte einer Formeleinheit des ferromagnetischen Rb_2CuF_4 mit der Deformation von 3.3%, berechnet mit APW+lo.

Nicht nur der Jahn–Teller–Effekt, sondern auch die Lücken folgen einem Trend. In Abb.2 ist die totale Zustandsdichte pro Einheitszelle für Rb_2CuF_4 mit der Deformation von 3.3% dargestellt. Grob betrachtet sieht diese Zustandsdichte so aus wie die von K_2CuF_4 in Abb.3 in Kap.6.8. Die Zustandsdichten sind aber merkbar höher wegen der größeren Gitterkonstanten von Rb_2CuF_4 , so daß die Dispersion der Energiebänder geringer wird. In Abb.2 soll die Hybridisierung zwischen den d –Orbitalen von Kupfer und den p –Orbitalen von Fluor sichtbar gemacht werden, wobei die Ionen F1 bzw. F2 längs der c –Achse bzw. in der ab –Ebene sind. Man sieht, daß die Beimischung von F –Zuständen zu den d –Zuständen des Kupfers in der Nähe der Fermienergie sehr gering ist.

In Abb.3 findet man die Zustandsdichte der d –Orbitale allein und im vergrößerten Maßstab. Das unbesetzte e_g –Orbital mit nach unten gerichtetem Spin in der unteren

Hälfte der Abbildung ist durch eine Lücke von 0.6 eV gut von den anderen d -Zuständen separiert. Gegenüber von K₂CuF₄ mit 0.3 eV hat sich die Lücke verdoppelt, wenn man Abb.4 in Kap.6.8 vergleicht. Die Aufteilung in eine Zustandsdichte für $d_{z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ für das Lochorbital mit \downarrow -Spinrichtung ist sicher nicht $\sqrt{3}$ wie für einen z^2-x^2 oder z^2-y^2 , entsprechend dem Kugel-Khomschii Vorschlag [6.55]. Direkter sieht man das in Abb.4, in der die Differenz der Elektronendichte für die beiden Spinrichtungen dargestellt ist. Dabei ist mit einer Deformation von 3.3% gerechnet worden, und der Schnitt ist in die (1 1 0)-Ebene des Rb₂CuF₄-Kristalls gelegt, so daß die Jahn-Teller-Verzerrung und die orbitale Polarisation der Kupferionen sichtbar sind.

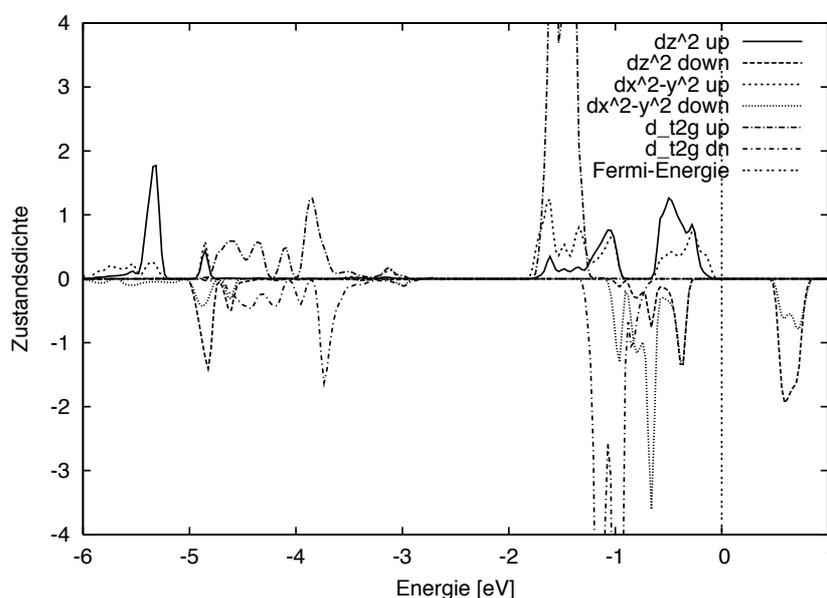


Abb.3 Zustandsdichten der verschiedenen d -Orbitale eines Kupferions des ferromagnetischen Rb₂CuF₄. Berechnet für eine Deformation von 3.3% mit LSDA und APW+lo [3].

Der Wechsel vom Lochorbital $d_{z^2-x^2}$ zum $d_{z^2-y^2}$ der Kupferionen mit den Fluorionen dazwischen, wie für K₂CuF₄ von Kugel und Khomschii [6.55] vorgeschlagen, ist in Abb.4 deutlich zu sehen. Bei der Annäherung eines Fluorions an ein Kupferion weichen dessen d -Elektronen aus, oder anders ausgedrückt, dem Fluorion kommen bei der Annäherung die $d_{z^2-x^2}$ bzw. die $d_{z^2-y^2}$ Lochorbitale entgegen. Die kleine Beule in der Mitte der Kupferionen entsteht aus der nicht vollständigen orbitalen Polarisation, auf die schon weiter oben an Hand der spinabhängigen Zustandsdichten hingewiesen worden ist.

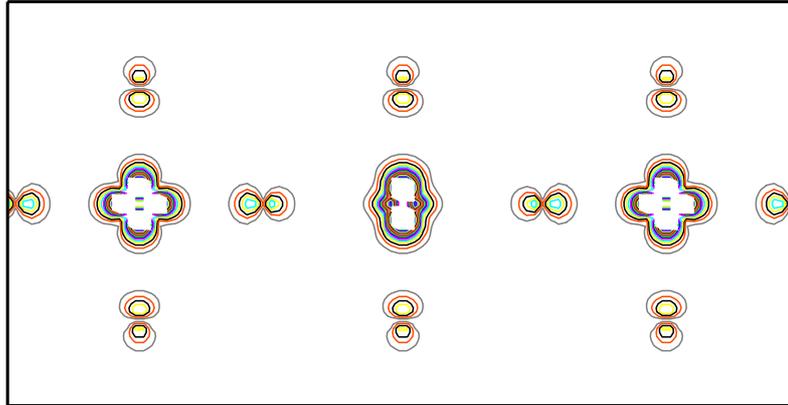


Abb.4 Die Spindichten für ferromagnetisches Rb_2CuF_4 mit 3.3% Deformation. Der Abstand der Konturlinien ist 0.1 \AA^{-3} . Die c -Achse ist senkrecht und horizontal die Richtung der Jahn-Teller verzerrten Cu-F-Bindungen.

6.10 Berechnung des Cs_2CuF_4 mit APW+lo [WIEN2k]

Für Cs_2CuF_4 ist die Struktur von Kissel und Hoppe [6.73] bestimmt worden, allerdings als tetragonal mit der Raumgruppe $I4/mmm$. Aus ihrer Split-Atom-Analyse für Fluor in der (a, b) -Ebene, vergleiche hierzu die Liste der Atompositionen in Kap.5.7, findet man

$$\text{F2} \quad (8i) \quad 0.4388 \quad 0.0 \quad 0.0$$

und damit für die Jahn-Teller-Verzerrung $4.3\% = (0.5 - 0.4388)/\sqrt{2}$. Wir wollen nachschauen, ob dieser relativ große Wert reproduziert werden kann. Für die Rechnung benutzen wir die orthorhombische Raumgruppe $Cmca$ wie vorher für Rb_2CuF_4 , so daß die Liste für die Atompositionen nach einigen Umstellungen der Liste in Kap.5.7 die folgende Form hat:

Atom	x	y	z
Cs(8d)	0.3544	0.0	0.0
Cu(4a)	0.0	0.0	0.0
F1(8d)	0.1399	0.0	0.0
F2(8f)	0.0	$0.25 - \delta$	$0.25 - \delta$

Die Gitterkonstanten sind $a = 14.032 \text{ \AA}$, $b = c = \sqrt{2} \times 4.4026 \text{ \AA} = 6.2261 \text{ \AA}$ und dieser Faktor $\sqrt{2}$ ist weiter oben schon benutzt worden, um die Splitatom-Position in eine Jahn-Teller-Verzerrung für die orthorhombische Struktur umzurechnen. Alle "Einstellungen" für die Bandstrukturechnungen mit dem APW+lo-Programm sind dieselben wie für Rb_2CuF_4 außer dem Muffin-Tin-Radius von 2.1 Bohr für Cäsium.

Wir finden ein Energieminimum für den kooperativen Jahn-Teller-Effekt, wie in Abb.1 zu sehen ist. Die untere Energiekurve hat ihr Minimum bei 35 mRydberg und liegt damit beträchtlich unter dem Wert von 10.1 mRydberg für Rb_2CuF_4 . Besonders groß ist der Unterschied zu K_2CuF_4 mit nur 5.1 mRydberg. Auch die Deformation beim Minimum

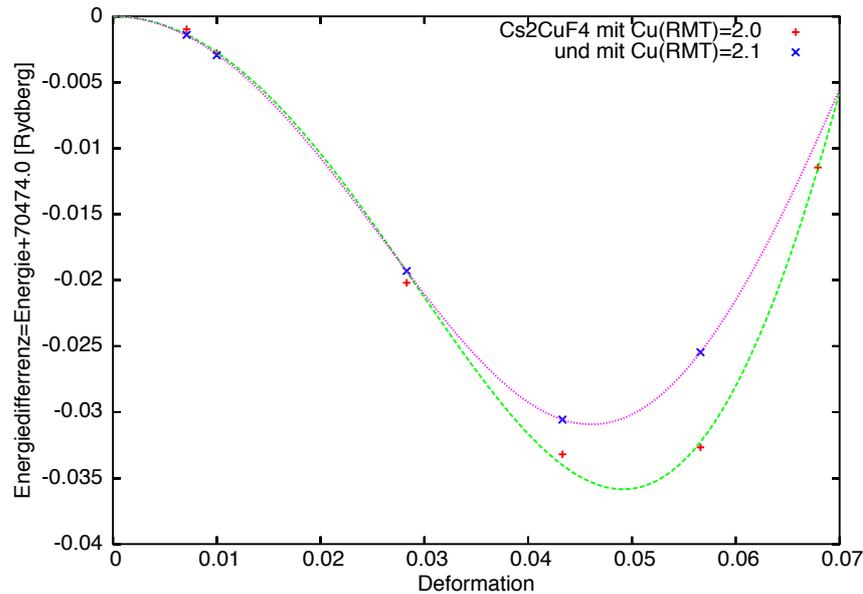


Abb.1 Die Deformationsabhängigkeit der Energie des Cs₂CuF₄, berechnet mit LSDA und APW+lo für zwei Muffin–Tin–Radien 2.0 bzw. 2.1 Bohr von Cu.

von $\approx 5.0\%$ ist größer als die experimentelle von 4.3% .

Der Jahn–Teller–Effekt wird von den Bandstrukturprogrammen als eine orbitalabhängige Ladungsverteilung und damit als nichtsphärisches Potential analysiert. Deshalb sollte die Ladungsverteilung um das Kupferion einen großen Einfluß haben. Wir wollen an dieser Stelle nachprüfen, wie die Wahl des Muffin–Tin–Radius für Cu die berechneten Energien beeinflusst. Diesen Test haben wir schon mit RbCuF₃ gemacht, weil dort die Jahn–Teller–Energie auch sehr groß ist und damit kleine Änderungen in den Rechnungen leichter zu sehen sind. Wie in Abb.1 in Kap.6.6 dargestellt ist, verringert eine Vergrößerung des Muffin–Tin–Radius von Kupfer die Jahn–Teller–Energie und damit auch die Deformation. Außerdem hat dort die Änderung des Muffin–Tin–Radius für das Rubidiumion keinen Einfluß auf die Jahn–Teller–Energie.

Wegen der ebenfalls großen Jahn–Teller–Energie von Cs₂CuF₄ probieren wir auch hier den Muffin–Tin–Radius von 2.1 Bohr für Kupfer anstelle von 2.0 Bohr. Weiter vergrößern kann man den Radius nicht, weil dann die Muffin–Tin–Kugeln von Cu und F bei größeren Jahn–Teller–Verschiebungen überlappen würden. Beim Wien2k–Programm ist eine Überlappung “verboten”. In Übereinstimmung mit den Resultaten für RuCuF₃ finden wir ebenfalls eine geringere Jahn–Teller–Energie von 31 mRydberg für den größeren Kupferradius. Siehe dazu die obere Kurve in Abb.1, die auch ein Minimum bei einer kleineren Deformation von etwa 4.5% hat. Die Frage, welcher Radius der bessere ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. In Abb.1 unterscheiden sich die Energiewerte für kleine Deformationen nicht sehr. Es sind die großen Deformationen, wo die Unterschiede sichtbar werden. Der Unterschied ist aber nur 5 mRydberg für zwei Formeleinheiten. Für RbCuF₃

ist der Unterschied etwa doppelt so groß (siehe Abb.1 in Kap.6.6), aber dort wird auch mit vier Formeleinheiten gerechnet. Die Genauigkeit der Rechnungen sollte 1 bis 2mRydberg sein. Möglicherweise läßt sich dies auch für den Jahn–Teller mit viel mehr ebenen Wellen erreichen, aber das ist nur hypothetisch, denn das würde sehr viel Rechenzeit kosten.

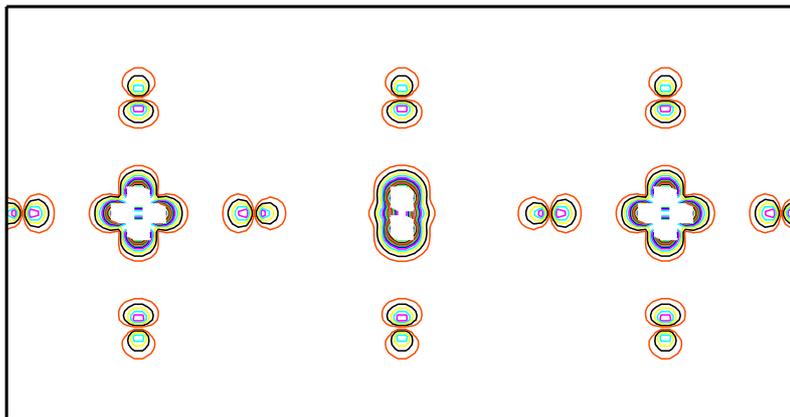


Abb.2 Spindichten für ferromagnetisches Cs_2CuF_4 mit 4.33% Deformation in der (1, 1, 0)–Ebene. Der Abstand der Konturlinien ist 0.1 \AA^{-3} . Senkrecht ist die c –Achse und horizontal die Jahn–Teller aktiven Cu–F–Bindungen.

Die anderen Muffin–Tin–Radien von Cs und F haben wir nicht geändert. Bei Cäsium wird es keinen Einfluß haben, wie vorher für die Änderung des Radius von Rubidium. Interessanter wäre eine Änderung bei Fluor. Qualitativ kann das unterschiedliche Verhalten der beiden Energiekurven in Abb.1 verstanden werden. Bei einem größeren Muffin–Tin–Radius für Cu ist mehr Ladung in der Kupferkugel. Bewegt man das Fluorion auf Cu zu, dann überwiegt schließlich die Abstoßung, auch wenn die Ladungen auf die verschiedenen Orbitale transferiert werden, wie in Abb.2 zu sehen ist. Ist der Ionenradius kleiner, dann verliert man elektrische Ladung an den Zwischengitterplatz. Dort kann die Ladung leichter hin und her geschoben werden. Die Abstoßung wird geringer, so daß für große Deformation die Energie nicht so stark ansteigt, was an der unteren Kurve von Abb.1 gut sichtbar ist.

Abb.3 zeigt die Zustandsdichte für Cs_2CuF_4 mit dem Muffin–Tin–Radius von 2.1 Bohr für Cu und der Deformation von 4.33%, die der Abstand des Fluors von der Symmetrieposition ist. Die Lücke mit 0.6 eV ist nicht wesentlich größer als die von Rb_2CuF_4 , wie in Abb.2 in Kap.6.9 zu sehen ist. Im Prinzip sind die beiden Zustandsdichten gleich, aber die Zustandsdichte für Cs_2CuF_4 ist viel “spitzer”, eine leicht einsehbare Konsequenz der größeren Gitterkonstanten, die die Dispersion der Energiebänder verringert. In dieser Abb.3 ist auch die Hybridisierung zwischen den d –Orbitalen von Cu und den p –Orbitalen von F zu sehen. Bei dem unbesetzten e_g –Orbital mit Spin nach unten kann man auch einen kleinen Anteil von Fluorzustandsdichten sehen, so daß der Kupferanteil am magnetischen Moment reduziert ist. Besser sichtbar ist dieser Hybridisierungseffekt vielleicht in Abb.2,

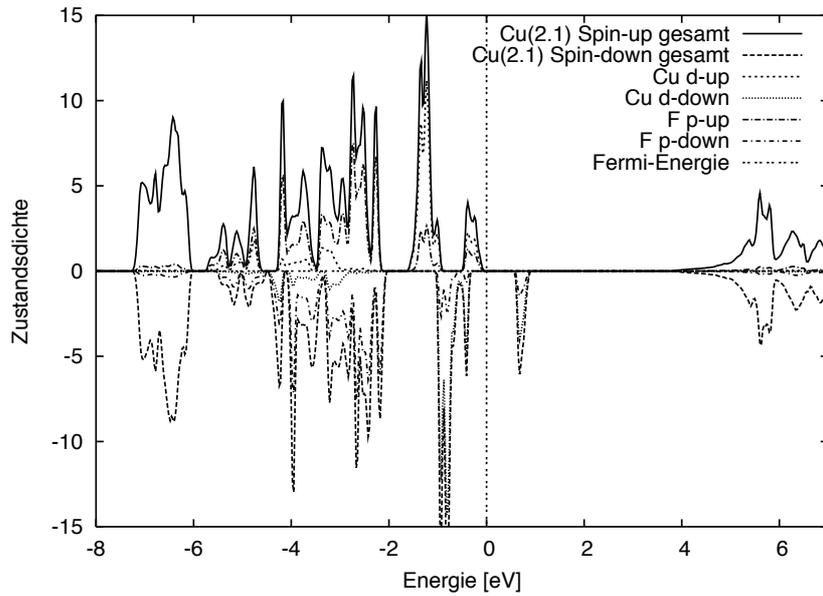


Abb.3 Die gesamte Zustandsdichte einer Formeleinheit von Cs_2CuF_4 , aufgeteilt in Cu- und F-Anteile, berechnet mit LSDA für 4.33% Deformation.

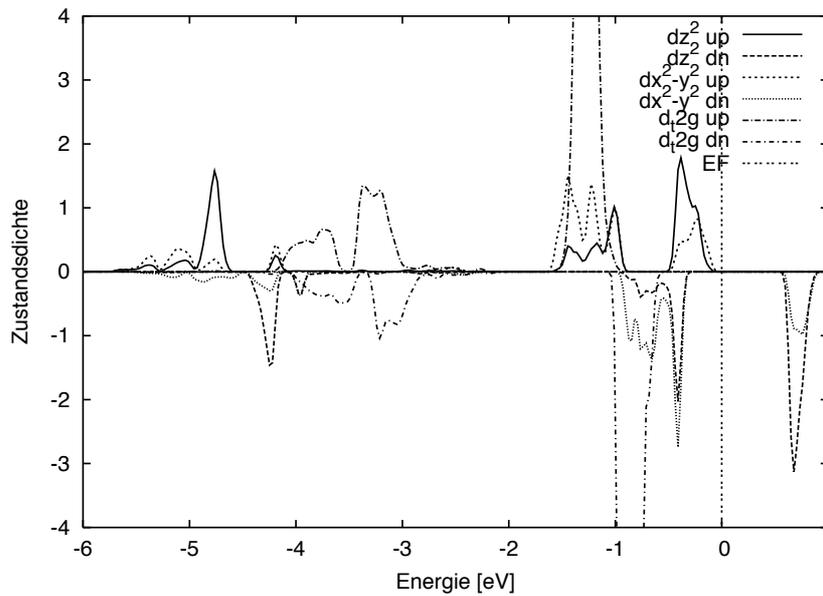


Abb.4 Die Zustandsdichte der $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (d_{z^2}), $d_{x^2-y^2}$ und der Summe der t_{2g} Orbitale für ein Kupferatom des Cs_2CuF_4 mit $\delta = 4.33\%$ und einen Cu-Muffin-Tin Radius von 2.1 Bohr.

in der auch die Spindichten der Fluorionen dargestellt sind.

Die Zustandsdichten der verschiedenen e_g -Orbitale des Kupferions $d_{2z^2-x^2-y^2}$, $d_{x^2-y^2}$ und die t_{2g} -Orbitale sind in Abb.4 dargestellt. Hier ist die Lücke besser sichtbar als in Abb.3. Man sieht die typischen "Bonding" und "Antibonding" Effekte der σ -Bindung von Fluor p - und Kupfer e_g -Zuständen, aber auch weniger ausgeprägt der t_g -Zustände, deren

Hauptgewicht weiter entfernt von der Fermikante ist. Das Verhältnis zwischen $d_{2z^2-x^2-y^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ Lochorbitalen ist sicher größer $\sqrt{3}$, was aber besser sichtbar in Abb.2 ist, denn dort ist die Spindichte für das mittlere Kupferion zu breit für ein reines $d_{z^2-y^2}$ -Orbital.

Das Phänomen mit immer größeren Jahn–Teller–Energien in den Rechnungen für K_2CuF_4 , Rb_2CuF_4 zu Cs_2CuF_4 ist offensichtlich mit der Vergrößerung der Gitterkonstante verbunden, deren genaue Werte in der Tabelle des vorigen Abschnittes Kap.6.9 zu finden sind. Die %-Angaben für die Deformation haben auch diesen Trend. Rechnet man die wirklichen Abstände aus, dann bemerkt man, daß die kurzen Abstände zwischen Kupfer und Fluor immer dieselben sind. Nur die großen Distanzen zwischen Cu und F vergrößern sich mit der Vergrößerung der Gitterkonstanten von Kalium zu Cäsium.

Abstand	K_2CuF_4	Rb_2CuF_4	Cs_2CuF_4
$\text{Cu} \rightarrow \text{F1}$	1.9394 Å	1.9297 Å	1.9631 Å
$\text{Cu} \rightarrow \text{F2}$	1.9278 Å	1.9214 Å	1.9319 Å
$\text{Cu} \rightarrow \text{F2}$	2.2198 Å	2.3163 Å	2.4707 Å

In der Tabelle sind die Abstände zusammengestellt, wobei für die Kalium- und Cäsiumverbindung die experimentell bestimmten Positionen und für Rb_2CuF_4 die berechneten Fluorpositionen genommen worden sind. An dieser Tabelle ist auch auffallend, daß der Abstand $\text{Cu} \rightarrow \text{F1}$ zu den Fluorionen in c -Richtung und der kurze Abstand $\text{Cu} \rightarrow \text{F2}$ in der (a, b) -Ebene fast gleich sind. Das entspricht den Vorstellungen von Kugel & Khomskii, wie in Abb.2 in Kap.5.6 oder hier in Abb.2 dargestellt, bei der die Gleichheit der c -Richtung mit einer der a - oder b -Richtungen durch den Typ des Lochorbitals des Kupferions garantiert ist. Die Annäherung in den beiden günstigen Richtungen muß deshalb für die Fluorionen gleich sein. Die Größe des längeren Abstands zwischen Cu und F2 scheint kein Problem für die Stabilität der Schichtperowskite zu sein. Allerdings ist die von der Rechenmaschine berechnete Cs_2CuF_4 mit einer symmetrischen Lage der F2-Ionen energetisch sehr ungünstig, so daß ein Vergleich mit der unsymmetrischen Jahn–Teller–Position wie in Abb.1 einen sehr großen Energieunterschied ergibt. In der symmetrischen Position wird das Fluorion deshalb kaum zu finden sein, sondern, wie experimentell bestimmt, in einer “Split-Position” [6.73].

Was passiert, wenn die Gitterkonstanten immer kleiner werden? Bei einer Gitterkonstanten von zweimal dem minimalen Abstand, also etwa bei $a = b = \sqrt{2} \cdot 3.85 \text{ \AA}$, entspricht das etwa der experimentellen Beobachtung eines Phasenübergangs für K_2CuF_4 bei 90 kbar [6.68]. Die Messung der Gitterabstände als Funktion der Drücke ist in Abb.16 in Kap.6.8.3 reproduziert und 90 kbar entsprechen 3.85 \AA .

6.11 Berechnung des La₂CuO₄ mit APW+lo [WIEN2k]

Rechnungen zu La₂CuO₄ als Ausgangsmaterial für die Hoch-T_c-Supraleitung gibt es viele, wie man sich denken kann. In diesem Kapitel geht es dabei also im wesentlichen darum, die hier verwendete Technik mit den aus der Literatur bekannten Resultaten zu vergleichen.

Mattheiss [6.27] lieferte nach der Veröffentlichung von Bednorz und Müller [6.74] über den damals neuen Supraleiter von Ba_xLa_{5-x}Cu₅O_{5(3-y)} die erste Berechnung der Bandstruktur von La₂CuO₄ mit der LAPW-Methode [6.22]. Er benutzt die Raumgruppe *I4/mmm* der K₂NiF₄-Struktur. Mit dieser hohen Symmetrie der Raumgruppe *I4/mmm* ist La₂CuO₄ ein Metall und die von ihm bestimmte Fermifläche hat etwa die Form, wie sie auch heute experimentell für das dotierte Material bestimmt worden ist.

Eigentlich ist La₂CuO₄ ein antiferromagnetischer Isolator mit einer Lücke von 2.0 eV [6.75]. Deshalb hat Svane [6.76] später die elektronische Struktur von La₂CuO₄ mit der SIC-LSD [6.77]-Approximation berechnet. Er bekam mit dieser Methode eine Lücke von 1.0 eV und das magnetische Moment von 0.47 μ_B pro Cu hatte damit etwa die Größe des experimentell magnetischen Momentes von ≈ 0.5 μ_B für Cu [6.78].

Czyżyk und Sawatzky [6.31] studierten die elektronische Struktur von La₂CuO₄ mit der "the localized spherical waves" (LSW)-Methode, die eine Version von ASW [6.53] ist, in LSDA und LDA+*U*. Sie ignorierten die orthorhombische Verzerrung und Kippung von CuO₆-Oktaedern. Mit der benutzten orthorhombischen Raumgruppe *Ammm* läßt sich nur Antiferromagnetismus des La₂CuO₄ berücksichtigen. Mit LSDA bekamen sie eine unmagnetische Struktur und keine Lücke, d.h. ein unmagnetisches Metall wie Mattheis [6.27]. Mit LDA+*U* und *U* = 7.42 eV wie Grant und McMahan [6.79] und *J* = 1.35 eV für die 3*d*-Elektronen von Cu und *U* = 11 eV und *J* = 0.68 eV für die 4*f*-Elektronen von La erhielten sie eine Lücke von 1.65 eV und ein magnetisches Moment von 0.62 μ_B pro Cu größer als das experimentell magnetische Moment von 0.5 μ_B [6.78].

Weil diese Rechnungen mit *Ammm* eine Lücke kleiner als die experimentelle von 2.0 eV ergaben, schlagen sie vor, mit *U* = 8.6 ~ 9.6 eV noch etwas größere Lücken zu produzieren. Wie wir zeigen wollen, führt dieser Vorschlag in die falsche Richtung. Rechnungen mit der wirklichen Struktur von La₂CuO₄ mit geringerer Symmetrie als *Ammm* können mit kleineren *U*-Werten auskommen, um die experimentellen Werte zu reproduzieren.

Für unsere Rechnungen ist die Raumgruppe *Abma* für die Struktur von La₂CuO₄ mit der magnetischen Struktur vom A-Typ nicht geeignet. Mit der Raumgruppe *Pcma*, einer Untergruppe von *Abma* [6.33], lassen sich die räumliche Struktur und die antiferromagnetische von La₂CuO₄ in Übereinstimmung bringen. Die Gitterkonstanten für La₂CuO₄ mit der Raumgruppe *Pcma* und *Abma* sind gleich: *a* = 5.406 Å, *b* = 5.37 Å und *c* = 13.15 Å [6.66]. Es gibt jedoch mehr Wyckoff-Positionen für La₂CuO₄ mit der Raumgruppe *Pcma*

zu berücksichtigen:

Atom	x	y	z
La(4 <i>g</i>)	0.007	0.0	0.362
La(4 <i>h</i>)	0.493	0.5	0.362
Cu1(2 <i>a</i>)	0.0	0.0	0.0
Cu2(2 <i>d</i>)	0.5	0.5	0.0
O1(8 <i>i</i>)	0.25	0.25	0.007
O2(4 <i>g</i>)	0.969	0.0	0.187
O2(4 <i>h</i>)	0.531	0.5	0.187

Diese Liste ersetzt die *Abma*-Liste in Kap.5.8, wo auch der dazugehörige Kristall in Abb.1 dargestellt ist.

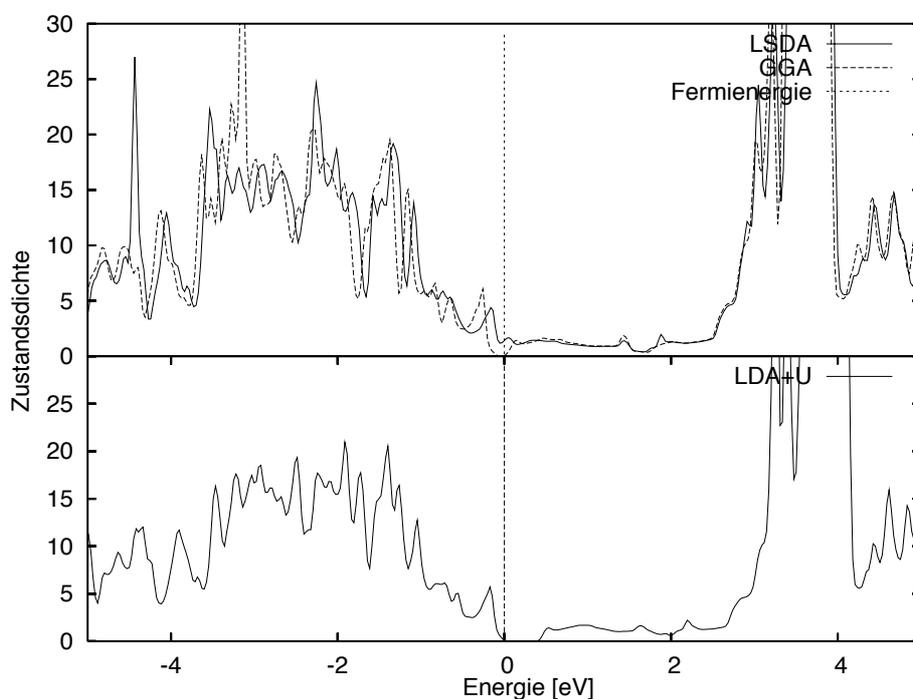


Abb.1 Die gesamte Zustandsdichte für eine Spinrichtung für La_2CuO_4 mit *Pcms*. Berechnung mit APW+lo [6.17] in LSDA, GGA und LDA+U.

Für die Rechnungen mit APW+lo [6.17] ist der Muffin-Tin-Radius von Cu 1.9 Bohr, der von La 2.0 Bohr und der von O 1.65 Bohr. Es werden 140 k -Punkte berücksichtigt und die anderen "Einstellungen" wie das LSDA-Funktional von Perdew und Wang [6.18] sind dieselben. Die Iterationen für La_2CuO_4 mit der Raumgruppe *Pcms* in LSDA konvergieren zu dem gewünschten antiferromagnetischen Grundzustand, aber die magnetischen Momente für Cu1/Cu2 mit $\pm 0.12 \mu_B$. Die gesamte Zustandsdichte für eine Spinrichtung ist in Abb.1 dargestellt, und man sieht, daß sie metallisch und ohne Lücke bei der Fermienergie ist. Das kleine magnetische Moment des Kupferions hängt damit zusammen, daß sich mit LSDA allein keine Lücke öffnet, aber die realistische Struktur erzeugt zumindest Magnetismus.

Statt der einfachen LSDA versuchen wir mit GGA ("generalized gradient approximation") [6.30] La₂CuO₄ zu berechnen. Wir finden damit ein etwas größeres magnetisches Moment für Cu1 mit $0.29 \mu_B$ für Cu2 mit $-0.29 \mu_B$. Die gesamte Zustandsdichte mit einer kleinen Lücke von 0.08 eV ist ebenfalls in Abb.1 dargestellt, so daß La₂CuO₄ als antiferromagnetischer Halbleiter ausgerechnet worden ist.

Um die Lücke an der Fermienergie für La₂CuO₄ zu vergrößern, nehmen wir die LDA+*U*-Prozedur [6.31], wobei recht kleine Werte $U = 0.15$ Rydberg und $J = 0.0$ verwendet werden. Damit vergrößert sich das magnetische Moment von Kupfer auf $\pm 0.39 \mu_B$ und kommt damit in die Nähe des experimentellen Wertes $0.5 \pm 0.1 \mu_B$ von Vaknin u.a.[6.78]. Die gesamte Zustandsdichte für eine Spinrichtung ist in Abb.1 unten dargestellt, wo eine Lücke von etwa 0.4 eV sichtbar ist, die allerdings noch viel kleiner als die von Ginder u.a.[6.75] bestimmte Lücke von 2.0 eV ist. Eine Vergrößerung von U könnte diese Diskrepanz verkleinern, aber das magnetische Moment würde dann auch größer werden als "erwünscht". Es ist sicher nicht ein so großes $U = 7.42 \text{ eV} = 0.546$ Rydberg für LDA+*U* nötig wie bei Czyżyk und Sawatzky [6.31], um eine Lücke von 1.5 eV zu erzeugen.

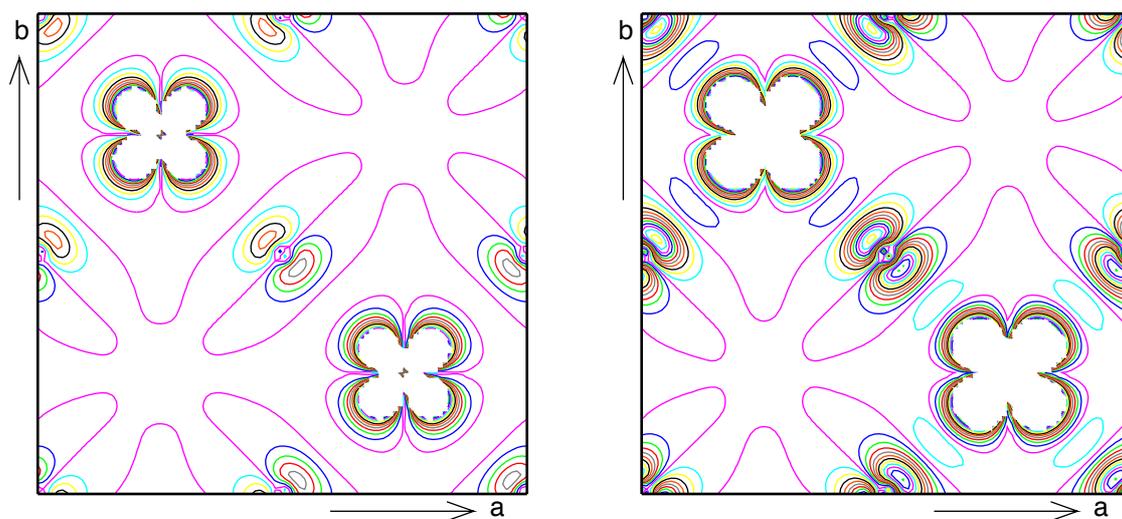


Abb.2 Spindichte für die (0, 0, 1)-Ebene des La₂CuO₄, wobei die Orbitale zweier Cu-Ionen sichtbar werden. Der Abstand der Konturlinien ist $.01 \text{ \AA}^{-3}$. Rechts LSDA und links LDA+*U*, so daß die O-Ionen besser sichtbar werden. Die langen Null-Linien trennen positive und negative Spindichten.

Die mit LSDA berechnete Spindichte, d.h. die Differenz der Ladungsdichten mit Spin nach oben und Spin nach unten in der *c*-Ebene ist in Abb.2 dargestellt. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist einfach besetzt und mit einer σ -Bindung mit dem dazwischenliegenden Sauerstoffion verknüpft. In der rechten Abb.2 ist der Mechanismus des Superaustauschs zu erkennen. Neben den Majoritätsspin des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals ist das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital der Minoritätsspins als Oval zwischen Sauerstoff und Kupfer zu sehen. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital der Minoritätsspins

ist weniger stark gebunden und hat deshalb eine größere Ausdehnung, so daß es trotz seines geringeren Gewichts im Außengebiet sichtbar wird. Durch das Sauerstoffion läuft die Nulllinie der magnetischen Polarisation. Von einem Cu-Ion zum nächsten kehrt sich die Spinrichtung mehrmals um: Cu + Cu - O + O - Cu + Cu - . Es gibt keinen großen Unterschied zwischen LDA links und LDA+ U rechts, wo die Spindichte natürlich größer ist.

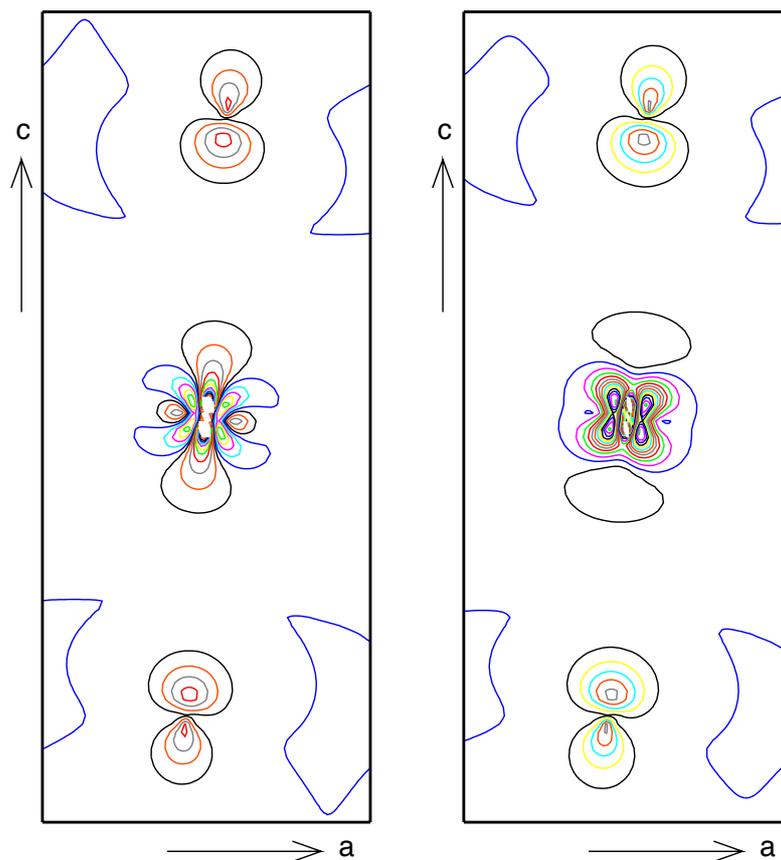


Abb.3 Spindichte für die (0, 1, 0) Ebene La_2CuO_4 , bei der Cu-Ionen die gleiche positive Spinrichtung haben. Der Abstand der Konturlinien ist 0.01 \AA^{-3} . Die violetten Linien sind Null-Linien, die positive und negative Spindichten trennen.

Anders und interessanter sind senkrechte Schnitte, die die a - und b -Achsen als Normale haben. Sie sollten Hinweise über den Kopplungsmechanismus zwischen den antiferromagnetischen Schichten geben. Der Antiferromagnetismus in einer Schicht mit c -Achse als Normale, verknüpft mit dem Superaustausch über die σ -Bindungen des Sauerstoffs, ist in Abb.2 rechts unmittelbar zu sehen. In Abb.3 ist die Spindichte des Cu-Ions in der Mitte mit seinen benachbarten O-Ionen oben und unten dargestellt. Die Spindichte der Sauerstoffionen in c -Richtung ist negativ. Ebenfalls negativ ist die Spindichte des

$d_{2z^2-x^2-y^2}$ Orbitals des Cu-Ions, das mit einer σ -Bindung mit dem p_z Orbital des Sauerstoffs verknüpft ist. Positiv ist das $d_{x^2-y^2}$ Orbital des Kupferions. In Abb.3 ist links die LDA-Spindichte und rechts die LDA+ U -Spindichte gezeichnet. Die in einer Farbdarstellung violett erscheinenden Nullkonturen haben rechts für LDA+ U eine einfachere Form als für die LDA links. Der relative Anteil des $d_{2z^2-x^2-y^2}$ Orbitals an die Spindichte nimmt ab, so daß der Anteil des "Äquatorialen" dieses Orbitals klein ist. Da die Spinpolarisation des Cu-Ions zunimmt, bleibt die Polarisation des Sauerstoffs etwa die gleiche.

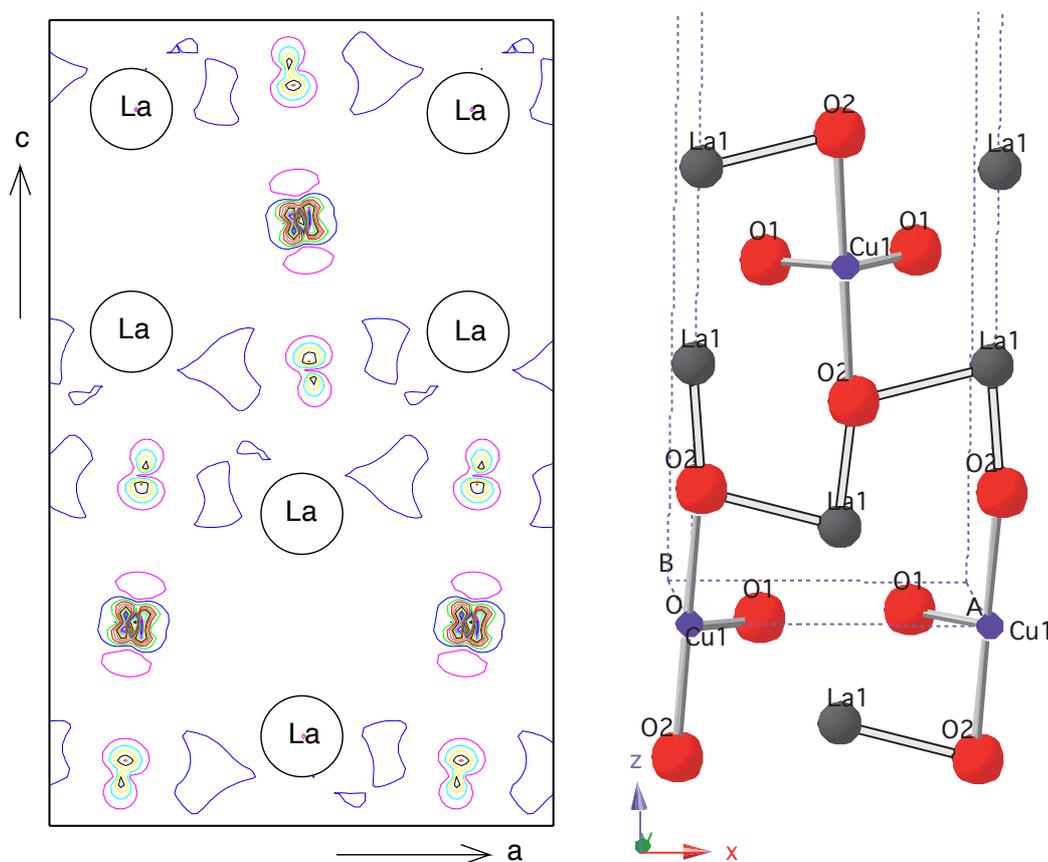


Abb.4 Konturlinien mit 0.01 \AA^{-3} Abstand für die Spindichte in LDA+ U für die $(0, 1, 0)$ Ebene La₂CuO₄, bei der Cu-Ionen die gleiche positive Spinrichtung haben und die O-Ionen eine negative. Die violetten Linien sind Null-Linien, die positive und negative Spindichten trennen.

In Abb.4 links ist derselbe Schnitt wie in Abb.3 für die Spindichte dargestellt, so daß man drei Cu-Ionen mit ihrer Umgebung sehen kann. Rechts ist die Anordnung der Atome in der (x, z) -Ebene dargestellt, um links die Spindichte verständlich zu machen. Die La-Ionen sind in der Spindichte leider nicht sichtbar und O1-Ionen liegen außerhalb der (x, z) -Ebene. Die Cu1-Ionen haben gleiche Spinrichtung, während alle O2-Ionen umgekehrte Spinrichtung haben. Die magnetische Kopplung muß, weil die Distanz der Sauerstoffionen

zwei verschiedener Cu1–O2 Komplexe zu groß ist, indirekt über Lathanionen vermittelt werden, etwa wie rechts durch die “Bond” Cu1–O2–La1–O2–Cu1. Die Spindichte ist mit LDA+ U ausgerechnet worden, mit LDA sind abgesehen vom Kupfer die Spindichten gleich.

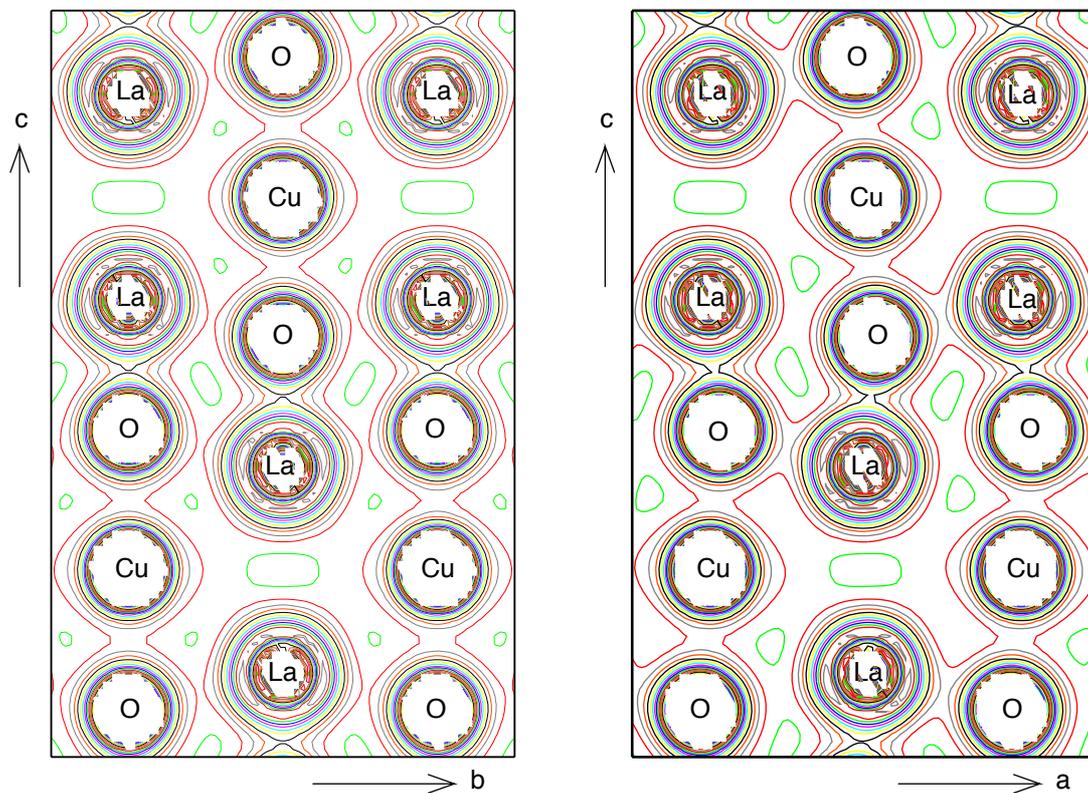


Abb.5 Ladungsdichte für die $(1, 0, 0)$ und $(0, 1, 0)$ Ebene des La_2CuO_4 , wobei durch die Kippung der bessere “Kontakt” über die La–Ionen bei der $(0,1,0)$ –Schicht rechts entsteht. Der Abstand der Konturlinien ist 0.1 \AA^{-3} .

Um den Mechanismus der Kopplung besser zu verstehen, sind in Abb.5 rechts die Ladungsdichten in derselben (a, c) –Ebene und zum Vergleich links in der (b, c) –Ebene dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Dichtekonturen entsteht aus der Kippung der CuO_6 –Oktaeder. Durch Kippung ist links die Elektronendichte zwischen Lathanion und Sauerstoff größer oder kleiner, je nachdem, wie sich die sonst gleichen Abstände im rechten Bild ändern. Durch diesen engeren Kontakt entsteht der Ferromagnetismus in der (a, c) –Schicht, während in der (b, c) –Ebene die Kopplung schwach bleibt gegenüber dem dominanten Antiferromagnetismus der Cu–O–Cu “Bonds” in der (a, b) –Ebene.

Wir haben noch nicht diskutiert, wie die antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Kupferspin und den Sauerstoffspins entlang der c –Richtung zustande kommt, die in den beiden Abb.3 gut sichtbar ist. Im gewissen Sinne ist es eine ferromagnetische Kopplung der Sauerstoffspins mit den Kupferspins der nächsten Nachbarn in der (a, b) –Ebene

und nicht mit dem benachbarten Kupferspin. Nach einer der Kanamori–Goodenough–Regeln ist wegen des 90°–Winkels zwischen Cu1–O2 und Cu1–Cu2 die Kopplung ferromagnetisch. Genauer gesagt hat ein p_z –Orbital des Sauerstoffs nur eine Überlappung mit dem $d_{2z^2-x^2-y^2}$ –Orbital des Kupfers darüber oder darunter wie in Abb.3. Die Orbitale p_x oder p_y können überhaupt nicht koppeln, weder mit $d_{2z^2-x^2-y^2}$ noch mit $d_{x^2-y^2}$ und sie sind deshalb auch nicht zu sehen. Die Frage ist dann, warum das $d_{2z^2-x^2-y^2}$ –Orbital ferromagnetisch zum $d_{x^2-y^2}$ des benachbarten Kupferion koppelt. Es ist der Mechanismus des Superaustauschs wie zwischen den $d_{2z^2-x^2-y^2}$ an benachbarten Kupferionen, der erzwingt, daß der Minoritätsspin eines Ions die gleiche Richtung hat wie der Majoritätsspin am benachbarten Ion. Das $d_{2z^2-x^2-y^2}$ –Orbital hat ebenso wie das $d_{x^2-y^2}$ eine σ –Bindung über den Sauerstoff zum $d_{x^2-y^2}$ –Orbital des Nachbarions. Dominant sind die $d_{x^2-y^2}$ –Orbitale, die zum Antiferromagnetismus in der (a, b) –Ebene führen, aber dieselbe Kopplung mit den $d_{2z^2-x^2-y^2}$ –Orbitalen ist wichtig für die magnetische Kopplung der (a, b) –Schichten.

Literatur für Kapitel 6

- [6.1] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 2, Inorganic Compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3 , Interscience Publ. (1964).
- [6.2] H. Fujitani and S. Asano, *Full-potential band calculations on YTiO₃ with a distorted perovskite structure*, Phys. Rev. **B51**, 2098 (1995).
- [6.3] K. Koepernik and H. Eschrig, *Full-Potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*, Phys. Rev. **B59**, 1743 (1999); I. Opahle, K. Koepernik, and H. Eschrig, Phys. Rev. **B60**, 14035 (1999).
- [6.4] D. Adler and J. Feinleib, *Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials*, Phys. Rev. **B2**, 3112 (1970).
- [6.5] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen, *Band Gaps and Electronic Structure of Transition–Metal compounds*, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [6.6] M.D. Towler, R. Dovesi and V.R. Saunders, *Magnetic interactions and the cooperative Jahn–Teller–effect in KCuF₃*, Phys. Rev. **B52**, 10150 (1995).
- [6.7] D.J. Singh, *Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO₃* J. App. Phys. **79**, 4818 (1996).
- [6.8] D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, (Kluwer, Boston, 1994).
- [6.9] G. Santi and T. Jarlborg, *Calculation of the electronic structure and the magnetic properties of SrRuO₃ and CaRuO₃*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9563 (1997).
- [6.10] O.K. Andersen, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [6.11] T. Jarlborg and G. Arbman, J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 1635 (1977).
- [6.12] I.I. Mazin and D.J. Singh, *Electronic structure and magnetism in Ru–based perovskites*, Phys. Rev. **B56**, 2556 (1997).

- [6.13] J.P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. **B23**, 5048 (1981).
- [6.14] C.W. Jones, P.D. Battle, P. Lightfoot and W.T. Harrison, *The Structure of SrRuO₃ by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction*, Acta Cryst. **C45**, 365 (1989).
- [6.15] A.M. Glazer, *The Classification of Tilted Octaedra in Perovskites*, Acta Crystallogr. **B28**, 3384 (1972).
- [6.16] International Tables for x-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham (1969).
- [6.17] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties*, (Karlheinz Schwarz, Techn. Univ. Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001), siehe auch P. Novák, \$WIENROOT/SRC/novak_lecture_on_ldau.ps (2001).
- [6.18] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. **B45**, 13244 (1992).
- [6.19] L. Stixrude and R.E. Cohen, *Stability of orthorhombic MgSiO₃ perovskite in the Earth's lower mantle*, Nature **364**, 613 (1993).
- [6.20] H. Fujitani and S. Asano, *Full-potential band calculation on YTiO₃ with a distorted perovskite structure*, Phys. Rev. **B51**, 2098 (1995).
- [6.21] H.J.F. Jansen and A.J. Freeman, Phys. Rev. **B30**, 561 (1984).
- [6.22] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. **B33**, 823 (1986).
- [6.23] D.A. MacLean, H.N. NG, and J.E. Greeden, J. Solid State Chem. **30**, 35 (1979).
- [6.24] T. Mizokawa, D.I. Khomskii, and G.A. Sawatzky, *Interplay between orbital ordering and lattice distortions in LaMnO₃, YVO₃, and YTiO₃*, Phys. Rev. **B60**, 7309 (1999).
- [6.25] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W.H. Freeman and Company (1980).
- [6.26] Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, and Y. Tokura, *Variation of Mott-Hubbard gap features with change of electron correlation and band filling*, Phys. Rev. **B51**, 9581 (1995).
- [6.27] L.F. Mattheiss, *Electronic Band Properties and Superconductivity in La_{2-y}X_yCuO₄*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
- [6.28] H. Sawada and K. Terakura *Orbital and magnetic orderings in localized t_{2g} systems, YTiO₃ and YVO₃: Comparison with a more itinerant e_g system LaMnO₃*, Phys. Rev. **B58**, 6831 (1998).
- [6.29] J.R. Hester, K. Tomimoto, H. Noma, F.P. Okamura and J. Akimisu,
- [6.30] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [6.31] M.T. Czyżyk and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. **B49**, 14211 (1994).
- [6.32] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. Anderé, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, E. Müller-Hartmann, and M. Braden, Phys. Rev. **B68**, 060401(R) (2003).
- [6.33] E. Kroumova, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo, S. Ivantchev, G. Madariaga, H. Wondratschek (1998) *The Bilbao Crystallographic Server: a web site with crystallogra-*

- physic tools using the International Tables for Crystallography*, 18th European Crystallographic Meeting, Praha, Czech Republic.
- [6.34] G.I. Meijer, W. Henggeler, J. Brown, O.S. Becker, J.G. Bednorz, C. Rossel, and P. Wachter, *Phys. Rev.* **B59**, 11832 (1999).
- [6.35] 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*”.
- [6.36] B. Keimer, D. Casa, A. Ivanov, J.W. Lynn, M.V. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3946 (2000).
- [6.37] G. Khaliullin and S. Maekawa, *Orbital Liquid in Three–Dimensional Mott Insulator: LaTiO₃*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3950 (2000).
- [6.38] M.D. Sturge, *Solid State Physics vol.20* (1967).
- [6.39] M.D. Towler, R. Dovesi and V.R. Saunders, *Magnetic interactions and the cooperative Jahn–Teller–effect in KCuF₃*, *Phys. Rev.* **B52**, 10150 (1995).
- [6.40] A.I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, *Density– functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott–Hubbard insulators*, *Phys. Rev.* **B52**, R5467 (1995).
- [6.41] M. Takahashi, M. Usuda and J-I Igarashi, *Magnetic Resonant x–Ray Scattering in KCuF₃*, cond–mat/0210396 v1 18 Oct 2002.
- [6.42] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A.I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [6.43] M.T. Hutchings, E.J. Samuelsen, G. Shirane, and K. Hirakawa, *Phys. Rev.* **188**, 919 (1969).
- [6.44] R.H. Buttner, E.N. Malsen and N. Spadaccini, *Acta Cryst. Structure, Electron Density and Thermal Motion of KCuF₃*, **B46**, 131 (1990).
- [6.45] K.I. Kugel and D.I. Khomskii, *Crystal structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy*, *Sov. Phys. JETP* **37**, 725 (1973).
- [6.46] A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Japan.* **26**, 876 (1961); **27**, 518 (1969).
- [6.47] M. Hidaka, T. Eguchi and I. Yamada, *New Superlattice Crystal Structure in KCuF₃ Revealed by x–Ray Diffraction Experiments*, *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2488 (1998).
- [6.48] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder und D. Babel, *Z. anorg. allg. Chem.* **585**, 93 (1990).
- [6.49] F.S. Ham, in “*Electron Paramagnetic Resonance*”, ed. by S. Geschwind, Plenum Press, New York–London (1972).
- [6.50] J.C. Cousseins et A. de Kozak, *Acad. Sci. Serc.* **263** 1533 (1966).
- [6.51] V.M. Goldschmidt, *Geometrische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1927/28).
- [6.52] V. Eyert and K-H Höck, *Electronic Structure, itinerant magnetism and orbital ordering of K₂NiF₄–type compounds*, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2987 (1993).

- [6.53] A.R. Williams, J. Kübler and C.D. Jr. Gelatt, Phys. Rev. **B19**,6094 (1979), und J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, Clarendon Press (2000).
- [6.54] M. Hidaka, K. Inoue, I. Yamada and P.J. Walker, Physica **B 121**, 343 (1983).
- [6.55] D.I. Khomskii and K.I. Kugel, Solid State Commun.**13**, 763 (1973).
- [6.66] B. Grande, HK. Müller–Buschbaum und M. Schweizer, Z. anorg. allg. Chem. **428**, 120 (1977).
- [6.67] I. Yamada, J. Phys. Soc. Japan, **33**, 979 (1972).
- [6.68] M. Ishizuka, M. Hidaka, S. Endo, I. Yamada and O. Shimonura, *Pressure induced structural phase transition in the two-dimensional Heisenberg ferromagnet K_2CuF_4* , Phys. Rev. **B57**, 64 (1998).
- [6.69] L.D. Landau and E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik: Statische Mechanik*, Bd. **V**, Akademie–Verlag.Berlin (1971).
- [6.70] W. Rüdorff, G. Lincke und D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. **320**,150 (1963).
- [6.71] C. Dekker, A.F.M. Arts, and H.W. de Wijn, *Magnetic order in the two–dimensional randomly mixed ferromagnet–antiferromagnet $Rb_2Cu_{1-x}Co_xF_4$* , Phys. Rev. **B38**, 11512 (1988).
- [6.72] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, and C. Ambrosch–Draxl, *Force calculation and atomic–structure optimization for the full–potential linearrized augmented plane–wave code WIEN*, Comp. Phys. Commun.**94**, 31 (1996).
- [6.73] D. Kissel und R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. **540/541**, 135 (1986).
- [6.74] J.K. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. **64**, 189 (1986).
- [6.75] J.M. Ginder, M.G. Roe, Y. Song, R.P. McCall, J.R. Gaines, and E. Ehrenfreund, Phys. Rev. **B37**, 7506 (1988).
- [6.76] A. Svane, *Electronic Structure of La_2CuO_4 in the Self– Interaction–Corrected Density Functional Formalism*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1900 (1992).
- [6.77] A. Zunger, J.P. Perdew, and J.W. Oliver, Solid State Commun. **34**, 933 (1980); J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. **B23**, 5048 (1981).
- [6.78] D. Vaknin, S.K. Sina, D.E. Moncton, D.C. Johnston, J.M. Newsam, C.R. Safinya, and H.E. King. Jr., Phys. Rev. Lett. **58**, 2802 (1987).
- [6.79] J.B. Grant and A.K. McMahan, Phys. Rev. **B46**, 8440 (1992).