

## Kapitel 7

### Zusammenfassung

Wir haben in dieser Arbeit versucht, den kooperativen Jahn–Teller–Effekt von Perowskiten zu berechnen, die Übergangsmetallionen enthalten. Für einzelne Jahn–Teller aktive Zentren ist es vielleicht nicht notwendig, solche Rechnungen durchzuführen. Aber für  $\text{KCuF}_3$  z.B. mit vernetzten Jahn–Teller aktiven  $\text{CuF}_6$ –Oktaedern ist es schwierig, eine realistische Parametrisierung der Wechselwirkungen zu erraten. Eine rein numerische Analyse sollte besser sein. Das hierzu benutzte Werkzeug ist ein konventioneller Bandstruktur–Kode. Aus der Literatur war bekannt, daß dies im Prinzip möglich sein sollte [1.8]. Die Voraussetzung ist natürlicherweise, daß asphärische Ladungsverteilung und damit nicht rotationssymmetrische Potentiale der Ionen berechenbar sind. Im Jargon heißt dies “full potential”, und die meisten Programme können solche “full–potentials” konstruieren.

Es ist jedoch der Literatur zu entnehmen, daß der Jahn–Teller–Effekt von  $\text{KCuF}_3$  z.B. nicht mit einer konventionellen LDA–Rechnung gefunden werden kann [1.9]. Nur mit der Ergänzung LDA+ $U$  scheint es möglich, ein Minimum der Energie für eine asymmetrische Lage der Fluorionen zu bekommen. Außerdem war gezeigt worden, daß mit dem Hartree–Fock–Verfahren das durch den Jahn–Teller–Effekt verzerrte Gitter des  $\text{KCuF}_3$  die günstigere Energie hat [1.10].

Wir haben gefunden, daß mit der traditionellen LDA–Bandstruktur der kooperative Jahn–Teller–Effekt berechnet werden kann. Es ist jedoch oft besser, mit LDA+ $U$  und mit moderaten Werten für  $U$  von einigen eV zu rechnen. Die Schichtstrukturen wie  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  lassen sich mit LDA zufriedenstellend analysieren, während die dreidimensionalen Oktaederstrukturen wie  $\text{KCuF}_3$  meist eine  $U$ –Ergänzung brauchen.

Die einfache “Local Density Approximation” hat Schwierigkeiten, Substanzen mit Ionen, die offene Schalen wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  usw. haben, richtig zu berechnen. Die Ursache sind die vielen, aber nicht vollständig besetzten entarteten Einteilchenniveaus, die durch die Hybridisierung mit den Nachbarionen verbreitert werden, so daß das Fermienergielevel durch deren Zustandsdichte gehen muß. Mit anderen Worten, die LDA berechnet fälschlicherweise einen metallischen Zustand. Diese Schwierigkeiten werden geringer, wenn die Umgebung dieser Ionen unsymmetrisch ist, so daß diese Einteilchenniveaus ihre Entartung verlieren. In einer Schichtstruktur verliert man außerdem die Dispersion der Einteilchenenergie in der zur Oktaederschicht senkrechten Richtung, so daß sich Lücken in der Zustandsdichte leichter ausbilden können.

Beide Effekte, die Aufhebung der Entartung durch “Kristallfelder” und die Reduktion der Dispersion oder des Überlappens der Wellenfunktionen, werden durch den Jahn–Teller Effekt verstärkt. Wir haben versucht zu zeigen, daß es deshalb immer möglich sein sollte, mit der einfachen LDA–Näherung den Jahn–Teller–Effekt zu “sehen”. Unterschiede in

der numerischen Effizienz der Programme können, um es positiv auszudrücken, mit dem Jahn–Teller–Effekt getestet werden. *Wien2k* [4.5] war für unsere Untersuchungen das beste Programm.

Jedoch ist es notwendig, mit  $\text{LDA}+U$  zu rechnen, wenn man verschiedene magnetische Strukturen vergleichen, wenn man insbesondere die  $d$ –Orbitale und die magnetische Kopplung analysieren möchte. Der zusätzliche Parameter  $U$  stabilisiert den LDA–Zustand. Ein zu großer  $U$ –Wert kann zu falschen Resultaten führen, wie wir zeigen konnten.

Wir haben die Erfahrung gewonnen, daß die LDA–Prozedur oft nur kleine Korrekturen braucht, um eine einigermaßen realistische Beschreibung dieser Jahn–Teller–Festkörper zu erreichen. Wir können dies natürlich nur für die wenigen Substanzen behaupten, die in dieser Arbeit untersucht worden sind. Dabei sind die Fluoride einfacher zu behandeln und zu analysieren als die Oxyde, die jedoch physikalisch interessanter sind und wo derartige Rechnungen helfen könnten, genauere Informationen und damit bessere Einsichten in die Physik der Jahn–Teller–Substanzen zu bekommen.

### Summary

In this investigation the cooperative Jahn–Teller–effect of perovskites containing transition metal ions has been analyzed numerically. For isolated Jahn–Teller active centers a numerical study may not be necessary. For the perovskite  $\text{KCuF}_3$  for example with a network of Jahn–Teller active  $\text{CuF}_6$ –octahedra it would be difficult to find a parametrization describing the strength and the cooperative nature of their interactions. A purely numerical approach using band structure code seems to be better suited and its feasibility has been shown [1.8–1.10]. The condition is naturally that aspherical corrections to the potential of the transition metal ions can be calculated. We use here such “full potential” programs, mostly the program *Wien2k* [4.5].

The most common “**Local Density Approximation**” used in the calculations has difficulties with transition metal compounds containing Jahn–Teller ions like  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  etc. In their open  $d$ –shell not all of the many levels are occupied and since they are broadened by hybridization effects the Fermi level cuts right through the continuum of  $d$ –states. As a result one obtains wrongly a metal instead of an insulator.

Reducing the local symmetry lifts the degeneracy and also the hybridization with the neighboring ion states favoring the development of gaps in the density of states. Both mechanisms are present in Jahn–Teller substances and therefore the defects of the LDA–calculations are less severe for Jahn–Teller substances  $\text{KCuF}_3$  and  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  for example.

We show for these cases and also for closely related compounds that with the LDA the Jahn–Teller distorted structures have always the lowest energy. It is necessary to use  $\text{LDA}+U$  instead if one wants to compare different magnetic structures. The additional parameter  $U$  stabilizes the LDA–state. A too big value of half a Rydberg can, however, lead to wrong results.