

# Berechnung magnetischer Eigenschaften von $\text{LaTiO}_3$ und $\text{YTiO}_3$

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Robert Schmitz

aus Hannover

Köln 2005

Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Müller-Hartmann

Prof. Dr. M. Braden

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. A. Freimuth

Tag der mündlichen Prüfung:

1. Februar 2005

# Inhalt

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einführung</b>   | <b>7</b>  |
| 1.1      | LaTiO <sub>3</sub> . . . . .                                    | 8         |
| 1.2      | YTiO <sub>3</sub> . . . . .                                     | 12        |
| <b>2</b> | <b>Die magnetische Struktur von LaTiO<sub>3</sub></b>           | <b>17</b> |
| 2.1      | Das Modell . . . . .  | 18        |
| 2.1.1    | Das Kristallfeld . . . . .                                      | 18        |
| 2.1.2    | Der Hamiltonian . . . . .                                       | 22        |
| 2.1.3    | Die Ti-O-Hybridisierung . . . . .                               | 27        |
| 2.1.4    | Das magnetische Moment . . . . .                                | 31        |
| 2.1.5    | Vergleich mit anderen Modellen . . . . .                        | 31        |
| 2.2      | Der effektive Spin-Hamiltonian . . . . .                        | 32        |
| 2.3      | Die magnetische Ordnung des klassischen Grundzustands . . . . . | 38        |
| <b>3</b> | <b>Das Spinwellenspektrum von LaTiO<sub>3</sub></b>             | <b>46</b> |
| 3.1      | Der Spinwellen-Hamiltonian . . . . .                            | 47        |
| 3.2      | Numerische Ergebnisse für die Spinwellen-Dispersion . . . . .   | 52        |
| 3.2.1    | Vergleich der akustischen Zweige mit Neutronenstreuungs-Daten   | 53        |
| 3.2.2    | Die optischen Zweige . . . . .                                  | 59        |
| <b>4</b> | <b>Die magnetische Struktur von YTiO<sub>3</sub></b>            | <b>60</b> |
| 4.1      | Das Kristallfeld . . . . .                                      | 60        |
| 4.2      | Der effektive Spin-Hamiltonian . . . . .                        | 68        |
| 4.3      | Die magnetische Ordnung des klassischen Grundzustands . . . . . | 71        |
| <b>5</b> | <b>Das Spinwellenspektrum von YTiO<sub>3</sub></b>              | <b>75</b> |
| 5.1      | Der Spinwellen-Hamiltonian . . . . .                            | 75        |
| 5.2      | Numerische Ergebnisse für die Spinwellen-Dispersion . . . . .   | 77        |
| 5.2.1    | Vergleich des akustischen Zweigs mit Neutronenstreuungs-Daten   | 77        |
| 5.2.2    | Die optischen Zweige . . . . .                                  | 78        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>83</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>A Die Ewald-Summation</b>  | <b>86</b>  |
| <b>B Die Hüpfamplituden für die Kristallfeld-Grundzustände in <math>\text{LaTiO}_3</math></b> | <b>88</b>  |
| <b>C Explizite Berechnung der Austauschkopplungen</b>   | <b>92</b>  |
| C.1 Der Hamiltonian . . . . .   | 93         |
| C.1.1 Der Coulomb-Hamiltonian . . . . .   | 94         |
| C.1.2 Der Spin-Bahn-Hamiltonian . . . . .   | 96         |
| C.1.3 Diagonalisierung der Zwei-Elektronen-Zustände . . . . .                                 | 96         |
| C.2 Die Störungsentwicklung . . . . .   | 102        |
| <b>D Spinwellen: Die Rotations-Matrix für die lokalen Koordinaten</b>                         | <b>105</b> |
| <b>E Die Spinwellen-Dispersion</b>  | <b>107</b> |

# Abstract

We investigate the effect of the experimentally observed Jahn-Teller distortion of the oxygen octahedra in  $\text{LaTiO}_3$  on the magnetic exchange. We present a localized model for the effective hopping between nearest-neighbor Ti ions and the intra-site Coulomb interactions, based on a non-degenerate orbital ground state due to the static crystal field. The latter corresponds to an orbital order which recently has been confirmed experimentally. Using perturbation theory we calculate, in addition to the Heisenberg coupling, antisymmetric and symmetric anisotropy terms of the superexchange spin Hamiltonian which are caused by the spin-orbit interaction. Employing our superexchange Hamiltonian, we deduce the magnetic order at low temperatures, which is found to be in satisfying agreement with experiment, and calculate the spin-wave spectrum. The calculated spin-wave dispersion consists of two pairs of quasi-degenerate branches. The first pair has small zone-center gaps and is found to be in satisfying agreement with neutron-scattering experiments. The second pair has considerable zone-center gaps and has not been detected yet by neutron scattering, but these gaps are in satisfying agreement with recent Raman data.

We apply our method to  $\text{YTiO}_3$  as well. While the Heisenberg couplings we calculate for this system are found to be unrealistic for certain Ti-Ti bonds, the calculated anisotropic spin couplings might nevertheless be realistic. Using a combination of the calculated anisotropic couplings and experimentally deduced Heisenberg couplings, we calculate the classical magnetic ground state of  $\text{YTiO}_3$ , which is found to be in satisfying agreement with experiment, and the spin-wave spectrum. We obtain four highly non-degenerate spin-wave branches. The calculated spin-wave mode with the smallest zone-center gap is in satisfying agreement with neutron-scattering data. The three modes with higher energies have not yet been detected experimentally.

# Kurzzusammenfassung

Wir untersuchen die Auswirkung der experimentell beobachteten Jahn-Teller-Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder in  $\text{LaTiO}_3$  auf den magnetischen Austausch. Wir präsentieren ein lokalisiertes Modell für das effektive Hüpfen zwischen nächstbenachbarten Ti-Ionen und die intra-ionischen Coulomb-Wechselwirkungen, auf einem nicht-entarteten orbitalen Grundzustand gemäß dem statischen Kristallfeld basierend. Letzteres entspricht einer orbitalen Ordnung, die kürzlich experimentell bestätigt wurde. Mittels Störungstheorie berechnen wir, zusätzlich zur Heisenberg-Kopplung, antisymmetrische und symmetrische Anisotropie-Terme des Spin-Hamiltonians für den Superaustausch, die durch die Spin-Bahn-Kopplung verursacht werden. Unter Verwendung unseres Superaustausch-Hamiltonians leiten wir die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen ab, die wir in guter Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten, und berechnen das Spinwellen-Spektrum. Die berechnete Spinwellen-Dispersion besteht aus zwei Paaren von quasi-entarteten Zweigen. Das erste Paar weist kleine Lücken im Brillouin-Zonenzentrum auf und befindet sich in guter Übereinstimmung mit Neutronenstreuungs-Experimenten. Das zweite Paar besitzt erhebliche Lücken im Zonenzentrum und ist noch nicht per Neutronenstreuung detektiert worden, jedoch befinden sich diese Lücken in befriedigender Übereinstimmung mit aktuellen Raman-Daten.

Wir wenden unsere Methode auch auf  $\text{YTiO}_3$  an. Während die Heisenberg-Kopplungen, die wir hierfür berechnen, sich für bestimmte Ti-Ti-Bonds als unrealistisch herausstellen, sind die berechneten anisotropen Kopplungen möglicherweise realistisch. Unter Verwendung einer Kombination der berechneten anisotropen Kopplungen mit aus dem Experiment abgeleiteten Heisenberg-Kopplungen berechnen wir den klassischen magnetischen Grundzustand von  $\text{YTiO}_3$ , den wir in guter Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten, und das Spinwellen-Spektrum. Wir erhalten vier hochgradig nichtentartete Spinwellen-Zweige. Die berechnete Spinwellen-Mode mit der kleinsten Lücke im Zonenzentrum befindet sich in befriedigender Übereinstimmung mit Neutronenstreuungs-Daten. Die drei Moden mit höheren Energien sind experimentell noch nicht detektiert worden.

# Kapitel 1

## Einführung

Übergangsmetalloxide mit Perowskit-Struktur rufen bis heute in der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Festkörperphysik großes Interesse hervor, denn sie stellen Prototypsysteme für zum Teil spektakuläre Mechanismen dar, die mit der Kopplung der elektronischen Freiheitsgrade der Ladung, des Spins und der orbitalen Besetzung zusammenhängen und für die das theoretische Verständnis oft lückenhaft ist. Das gilt vor allem für die letzten drei der im folgenden genannten vier beispielhaften Phänomene, die in stark korrelierten Systemen auftreten: Supraleitung in halbleitenden Proben des kubischen Perowskits  $\text{SrTiO}_3$  [1], Hochtemperatur-Supraleitung in geschichteten Perowskit-Kupraten [2] und kolossaler negativer Magnetowiderstand bei Raumtemperatur sowie die Beobachtung eines durch ein externes Magnetfeld induzierten strukturellen Phasenübergangs in  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$  (D=Ca, Sr, Ba) [3, 4].

Gegenwärtig gelten Titanat-Verbindungen als Schlüsselmaterialien, um die Kopplung zwischen magnetischen Freiheitsgraden und Orbitalen in stark korrelierten Elektronensystemen zu verstehen [5], und haben dementsprechend eine rege Forschungstätigkeit ausgelöst.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten orthorhombischen Perowskite und Mott-Isolatoren  $\text{LaTiO}_3$  und  $\text{YTiO}_3$  haben in den letzten Jahren durch den für undotierte Isolatoren neuartigen Vorschlag eines orbitalen Flüssigkeitszustands [6], vor allen Dingen für ersteres System, verstärkte Beachtung gefunden. Dieses prinzipiell vielversprechende Modell, das auf der Grundannahme eines entarteten orbitalen Grundzustands basiert, enthält eine Reihe zweifelhafter Details, die zum einen die Anwendung auf die Titanate und zum anderen das Modell selbst betreffen. Zur Schließung der Lücken beizutragen, die es im Verständnis der Titanate bezüglich der orbitalen Konfiguration und ihres Zusammenhangs mit den magnetischen Eigenschaften gibt, ist die Zielsetzung dieser Arbeit.

Wir untersuchen eine Gegenperspektive zum orbitalen Flüssigkeitsmodell, nämlich die Auswirkung der experimentell beobachteten Jahn-Teller-Verzerrung der Sauerstoff-

Oktaeder auf den magnetischen Austausch zunächst im Antiferromagneten  $\text{LaTiO}_3$ . Wir präsentieren ein lokalisiertes Modell für das effektive Hüpfen zwischen nächstbenachbarten Ti-Ionen und die On-site-Coulomb-Wechselwirkungen, auf einem nichtentarteten orbitalen Grundzustand gemäß dem statischen Kristallfeld basierend. Dieser Grundzustand entspricht einer orbitalen Ordnung, die kürzlich experimentell bestätigt wurde. Mittels Störungstheorie berechnen wir, zusätzlich zur Heisenberg-Kopplung, antisymmetrische (Dzyaloshinskii-Moriya-) und symmetrische Anisotropien des Spin-Hamiltonians für den Superaustausch, die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen werden. Mittels unseres Superaustausch-Hamiltonians schließen wir auf die magnetische Ordnung bei niedrigen Temperaturen, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Auf der Basis des Superaustausch-Hamiltonians und der magnetischen Ordnung berechnen wir die Spinwellendispersion, die in vielen Punkten ebenfalls gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt.

Die identische Raumgruppe von  $\text{LaTiO}_3$  und  $\text{YTiO}_3$  und die Tatsache, daß in beiden Systemen die Ti-Ionen im Grundzustand ein Elektron in der  $3d$ -Schale besitzen, gestatten es, den in dieser Arbeit zunächst für  $\text{LaTiO}_3$  entwickelten Formalismus auch auf das ferromagnetische Referenzsystem  $\text{YTiO}_3$  anzuwenden. Dieses Vorgehen schließt ebenfalls eine orbitale Ordnung ein, die experimentell klar bestätigt worden ist. Wir nehmen vorweg, daß es sich für  $\text{YTiO}_3$  aufgrund des dort im Vergleich zu  $\text{LaTiO}_3$  stärkeren Wettbewerbs zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Beiträgen zum Heisenberg-Austausch als problematisch herausstellt, die Heisenberg-Kopplung mit den von uns vorgenommenen Näherungen, insbesondere der von uns verwendeten Ordnung der Störungstheorie, realistisch zu berechnen. Ein solches Problem bei  $\text{YTiO}_3$  ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden [7, 8], bezieht sich allerdings nicht notwendigerweise auf die von uns berechneten anisotropen Superaustausch-Kopplungen, über die wie in  $\text{LaTiO}_3$  auch in  $\text{YTiO}_3$  bisher wenig bekannt war. Kombinieren wir diese mit experimentell bekannten Heisenberg-Kopplungen, können wir auch für  $\text{YTiO}_3$  die magnetische Ordnung in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment bestimmen. Ebenfalls können wir einen bereits per Neutronenstreuung gemessenen Zweig der Spinwellendispersion reproduzieren.

## 1.1 $\text{LaTiO}_3$

In den Siebziger Jahren wurde das orthorhombische Perowskit  $\text{LaTiO}_3$  als typisches Beispiel für einen antiferromagnetischen Mott-Isolator betrachtet ( $T_N = 146 \text{ K}$ ) [9]. Der Grundzustand des Ti-Ions ist trivalent mit einem einzelnen Elektron in der  $3d$ -Schale, d. h. unter Zuordnung formaler Valenzen schreibt sich das System  $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{3+}(\text{O}^{2-})_3$ .  $\text{LaTiO}_3$  erhielt neue Aufmerksamkeit, als von einem geordneten magnetischen Moment



von  $0.45\text{--}0.46 \mu_{\text{B}}$  berichtet wurde [10, 11]. Dieser Wert ist überraschend niedrig für ein einzelnes Elektron mit unterdrücktem orbitalem Moment, für das man  $1 \mu_{\text{B}}$  erwartet hätte. In  $\text{LaTiO}_3$  könnte dieser Wert um etwa 15.6 % reduziert werden durch Quantenfluktuationen des dreidimensionalen Heisenberg-Modells [12, 13] und um weitere 14.1 % durch die on-site wirkende Spin-Bahn-Kopplung (in Verbindung mit dem Kristallfeld, s. u.), was zu einer Gesamt-Abschätzung von  $0.72 \mu_{\text{B}}$  führt.

Ein früherer Versuch, das unerwartete Ergebnis für das geordnete magnetische Moment zu erklären, vernachlässigte die Jahn-Teller-Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder in  $\text{LaTiO}_3$  und nahm an, die Symmetrie des Kristalls sei strikt kubisch. In einer solchen Situation ist der  $t_{2g}$ -Grundzustand des Ti-Ions dreifach entartet und das orbitale Moment nicht unterdrückt. Auf dieser Grundlage wurde vorgeschlagen,  $\text{LaTiO}_3$  als eine orbitale Flüssigkeit zu betrachten, um die Reduktion des geordneten Moments durch orbitale Fluktuationen zu erklären [6].

Jedoch weisen neuere Experimente deutlich auf die Wichtigkeit der Jahn-Teller-Verzerrung in  $\text{LaTiO}_3$  hin und ermöglichen es insbesondere, auf der Grundlage aktueller Strukturdaten [14] die Aufspaltung abzuschätzen, die diese Verzerrung in den  $t_{2g}$ -Niveaus hervorruft: Es gibt eine Kristallfeld-Lücke von etwa  $0.21\text{--}0.24 \text{ eV}$  zwischen dem nicht-entarteten Grundzustand und dem nächsten angeregten Niveau [15]. Dieser Wert ist konsistent mit einer Studie der Photoelektronen-Spektroskopie [16] und liegt mindestens eine Größenordnung über jedweder Superaustausch-Energie in  $\text{LaTiO}_3$  [17]. (Ein Vergleich der optischen Leitfähigkeit und von Raman-Daten zeigt, daß die niedrigste orbitale Anregung um etwa  $0.25 \text{ eV}$  zentriert ist [18]. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit der o. g. Abschätzung der Kristallfeld-Aufspaltung.) *Daher wird die orbitale Ordnung bei niedrigen Temperaturen nicht durch den Superaustausch hervorgerrufen. Vielmehr ist der orbitale Freiheitsgrad durch das Kristallfeld eingefroren.* Das Szenario unterdrückter orbitaler Fluktuationen ist auch durch eine aktuelle LDA+DMFT-Studie bestätigt worden [19]. Die Annahme in Referenz [8], daß die Kristallfeld-Aufspaltung, der Superaustausch und die Spin-Bahn-Kopplung alle dieselbe Größenordnung besitzen, ist inkonsistent mit der Photoelektronen-Spektroskopie nach Referenz [16]. Zudem wurde für das geordnete Moment kürzlich über einen höheren Wert ( $0.57 \mu_{\text{B}}$ ) berichtet als zuvor [14], was die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie (die  $0.72 \mu_{\text{B}}$  ergibt) verringert.

Der Jahn-Teller-Effekt in  $\text{LaTiO}_3$  wird eher durch die Verdrehung der Ti-O-Bonds gegeneinander verursacht (d. h. durch Unterschiede zwischen den O-O-Bondlängen) als durch Unterschiede zwischen den Ti-O-Bondlängen [14]. Das nichtentartete Grundzustandsorbital, das wir in der vorliegenden Arbeit berechnen, ist konsistent mit der orbitalen Ordnung, die mittels Messungen der nuklearen magnetischen Resonanz (NMR) des Ti-3d-Quadrupol-Moments gefunden wurde [20]. Auf das Vorhandensein der orbi-

talen Ordnung bei niedrigen Temperaturen wurde auch mittels Messungen der dielektrischen Eigenschaften und der dynamischen Leitfähigkeit geschlossen [21]. Umgekehrt wurde ein orbitaler Beitrag zur spezifischen Wärme, der vom orbitalen Flüssigkeitsmodell vorhergesagt wird, im Experiment nicht gefunden [22].

Daher ist aus den neueren Experimenten zu schließen, daß das orbitale Flüssigkeitsmodell für  $\text{LaTiO}_3$  nicht angemessen ist. Darüber hinaus wurde durch exakte Symmetrieargumente bewiesen, daß der in Referenz [6] benutzte Superaustausch-Hamiltonian wegen einer versteckten Symmetrie die in  $\text{LaTiO}_3$  beobachtete magnetische Ordnung nicht reproduzieren kann [23,24]. Somit ist abgesehen von der Anwendbarkeit des orbitalen Flüssigkeitsmodells auf  $\text{LaTiO}_3$  die in Referenz [6] gemachte schlichte Annahme problematisch, weil unbewiesen, daß in einem undotierten Isolator die Koexistenz eines orbitalen Flüssigkeitszustandes mit magnetischer Ordnung möglich ist.

Ein weiteres Modell zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften von  $\text{LaTiO}_3$  schlug die Aufhebung der  $t_{2g}$ -Entartung durch das Kristallfeld vor, das von den acht La-Ionen herrührt, die jeden  $\text{O}_6$ -Oktaeder umgeben, und zwar unter der Annahme unverzerrter Oktaeder, d. h. unter Vernachlässigung des Jahn-Teller-Effekts [25]. Dieses Modell sagt einen realistischen nichtentarteten orbitalen Grundzustand für jedes Ti-Ion voraus [20] und ergibt plausible Werte für die Heisenberg-Kopplungen zwischen nächstbenachbarten Ti-Ionen [17].

Jedoch fehlen zwei Punkte in den Rechnungen aus Referenz [25]. 1. Das Kristallfeld gemäß den acht La-Ionen, das ein praktisch äquidistantes Aufspaltungsschema zwischen den drei  $t_{2g}$ -Orbitalen ergibt, ist nur eine erste Näherung des vollen Kristallfeldes gemäß allen Ionen des Festkörpers. Eine genauere Behandlung des elektrostatischen Kristallfeldes mithilfe der Madelung-Summe ist zu bevorzugen. Eine entsprechende Rechnung zeigt, daß der Jahn-Teller-Effekt zu einem nichtentarteten  $t_{2g}$ -Grundzustandsorbital und zwei quasi-entarteten angeregten Orbitalen führt. 2. Terme des Austausch-Hamiltonians, die die Spin-Rotationsinvarianz brechen und die magnetische Ordnung verursachen, sind nicht betrachtet worden. Daher ist die Ursache der magnetischen Ordnung in  $\text{LaTiO}_3$  bisher nicht voll verstanden.

In der vorliegenden Arbeit bauen wir das Modell aus Referenz [25] in verschiedener Hinsicht aus.

Wir untersuchen ein Modell für den Magnetismus von  $\text{LaTiO}_3$ , dessen Ausgangspunkt eine Punktladungs-Rechnung für das statische Kristallfeld mittels einer vollen Madelung-Summe über den Festkörper ist.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit der magnetischen Struktur von  $\text{LaTiO}_3$ . Unter Verwendung der aktuellsten Strukturdaten für niedrige Temperaturen und einer Slater-Koster-Parametrisierung des Ti-O-Hüpfens berechnen wir eine effektive Hüpfmatrix zwischen den  $d$ -Orbitalen nächstbenachbarter Ti-Ionen. Wir behandeln dieses Ti-Ti-Hüpfen und die on-site wirkende Spin-Bahn-Kopplung als Störungen und berechnen störungstheore-

tisch die Superaustausch-Kopplungen zwischen den nichtentarteten Kristallfeld-Grundzuständen der  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen. Bei der Behandlung der  $\text{Ti}^{2+}$ -Ionen, die als Zwischenzustände der Austauschprozesse auftreten, berücksichtigen wir die vollen On-site-Coulomb-Korrelationen mittels Slater-Integralen und diagonalisieren den Coulomb- und den Kristallfeld-Anteil des Hamiltonians gemeinsam. Die Spin-Bahn-Kopplung ruft antisymmetrische und symmetrische Anisotropien im Spin-Hamiltonian hervor. Wir berechnen den isotropen Anteil der Austauschkopplung und beide Arten von Anisotropien in jeweils führender Störungsordnung. Mithilfe unseres Austausch-Hamiltonians bestimmen wir den klassischen Grundzustand, der die Richtungen der Spins in der geordneten Phase ergibt. Diese Grundzustands-Spinstruktur ist ein zentrales Ergebnis von Kapitel 2. Die experimentellen Daten zeigen eine antiferromagnetische G-Typ-Ordnung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse, die von einem kleinen ferromagnetischen Moment entlang der  $c$ -Achse begleitet ist [14]. Unsere Rechnung reproduziert diese Ordnung. Zusätzlich erhalten wir ein kleines A-Typ-Moment entlang der  $b$ -Achse, das bisher experimentell noch nicht gemessen wurde.

In Kapitel 3 berechnen wir analytisch das Spinwellenspektrum von  $\text{LaTiO}_3$ , das sich aus dem in Kapitel 2 gefundenen magnetischen Grundzustand ergibt. Unter Benutzung der in Kapitel 2 berechneten Werte für die Spin-Kopplungskoeffizienten untersuchen wir das numerische Verhalten der Spinwellendispersion. Weil die magnetische Einheitszelle vier Gitterplätze mit verschiedenen Magnetisierungen enthält, besteht die Spinwellendispersion aus vier Zweigen. Im Grenzfall verschwindender Spin-Bahn-Kopplung, kollabieren diese vier Zweige in zwei Zweige, eine akustische Mode und eine optische, die beide zweifach entartet sind. Entsprechend bezeichnen wir die beiden Zweige, die bei endlicher Spin-Bahn-Kopplung aus den akustischen Wellen (des Grenzfalls verschwindender Spin-Bahn-Kopplung) hervorgehen, als „akustische Moden“ und die aus den optischen Wellen hervorgehenden als „optische Moden“. Im Brillouin-Zonenzentrum verschwinden die Energien der beiden akustischen Moden nicht, sondern weisen Lücken von den Stärken 2.7 meV und 3.0 meV auf. Diese Werte liegen recht nah an der aus Neutronenstreuung abgeleiteten Lücke von etwa 3.3 meV im Zonenzentrum [17]. Zudem sind diese beiden Moden näherungsweise isotrop in der Brillouin-Zone, wiederum in guter Übereinstimmung mit dem Neutronenstreuungs-Experiment [17]. Wir erhalten das Ergebnis, daß die optischen Moden quasi-entartet sind mit einer Lücke von etwa 43.3 meV im Zonenzentrum. Diese Moden sind – möglicherweise aufgrund technischer Probleme, auf die wir in Kapitel 3 näher eingehen werden – bisher noch nicht per Neutronenstreuung gemessen worden. Sie befinden sich aber in (angesichts der vielen Näherungen, die wir in unserer Rechnung vornehmen, befriedigender) Übereinstimmung mit Raman-Daten [26], in denen sich bei niedrigen Temperaturen ein Anregungs-Peak bei etwa 37 meV zeigt, der bei  $T_N$  verschwindet.

## 1.2 YTiO<sub>3</sub>

Gegenüber LaTiO<sub>3</sub> stellt YTiO<sub>3</sub> das andere Ende der Dotierungsreihe La<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> dar, in deren Verlauf (bei  $x = 0.6$ ) ein Phasenübergang von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Kopplung beobachtet wird [27,28]. Daher ist YTiO<sub>3</sub> ein interessantes Vergleichssystem zu LaTiO<sub>3</sub>, um ebenfalls das Vorliegen orbitaler Ordnung gemäß dem Kristallfeld und deren Zusammenhang mit der magnetischen Austauschkopplung zu untersuchen.

Die formalen Valenzen von YTiO<sub>3</sub> sind analog zu LaTiO<sub>3</sub>, d. h. Y<sup>3+</sup>Ti<sup>3+</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>3</sub>. Dem kleineren Radius der Y- gegenüber den La-Ionen entsprechend ist die orthorhombische Verzerrung gegenüber der kubischen Perowskit-Struktur in YTiO<sub>3</sub> stärker ausgeprägt als in LaTiO<sub>3</sub>, d. h. die die Ti-Ionen umgebenden Sauerstoff-Oktaeder sind stärker verdreht und die Ti-O-Ti-Bonds stärker verknickt. Das führt insbesondere zu einer schwächeren Sauerstoff-vermittelten Hybridisierung zwischen benachbarten Ti-Ionen, so daß die Austauschkopplung nicht nur ein anderes Vorzeichen besitzt, sondern auch deutlich schwächer ist [7]. Die Curie-Temperatur von YTiO<sub>3</sub> beträgt  $T_C = 30$  K.

Das geordnete ferromagnetische Moment ist in YTiO<sub>3</sub> nicht in besonderem Maße reduziert und wird mit  $0.84 \mu_B$  angegeben [29]. Während beim Ferromagneten YTiO<sub>3</sub> im Gegensatz zum Antiferromagneten LaTiO<sub>3</sub> die Reduktion gegenüber  $1 \mu_B$  durch Quantenfluktuationen entfällt (bzw. praktisch entfällt, denn es gibt auch geringfügige antiferromagnetische Kopplungen, s. u.), ergibt eine Abschätzung des geordneten Moments unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung in Verbindung mit dem Kristallfeld (s. u.) ein geordnetes Moment von  $0.91 \mu_B$ , was sich in hinreichender Übereinstimmung mit dem Experiment befindet.

Während YTiO<sub>3</sub> dieselbe Raumgruppe wie LaTiO<sub>3</sub> aufweist, besteht neben der stärkeren orthorhombischen Verzerrung ein Unterschied darin, daß in YTiO<sub>3</sub> die Sauerstoff-Oktaeder nicht durch die Verdrehung der Ti-O-Bonds gegeneinander verzerrt sind, sondern durch eine tetragonale Streckung. Diese Art der Verzerrung führt – in erster Näherung des Kristallfelds durch den Anteil, der von den die Ti-Plätze umgebenden Sauerstoff-Oktaedern herrührt – zu einer Aufspaltung der drei  $t_{2g}$ -Zustände eines Ti-Ions in einen zweifach entarteten Grundzustand und einen angeregten Zustand. Die orthorhombische Verzerrung, d. h. das Kristallfeld aller Ionen des Kristalls, führt schließlich zu einem nichtentarteten orbitalen Grundzustand.

Die vom Kristallfeld induzierte orbitale Ordnung von YTiO<sub>3</sub> ist zunächst durch Hartree-Fock- und LDA+U-Rechnungen vorhergesagt worden [30, 31]. Anschließend wurde gezeigt, daß die entsprechenden Grundzustandsorbitale an den kristallographisch inäquivalenten Ti-Plätzen mit NMR-Messungen konsistent sind, d. h. diesen nicht widersprechen [32]. Eine spezielle Neutronenstreuungs-Methode ermöglichte schließlich die direkte Beobachtung des orbital geordneten Zustands, die die genannten Vorhersa-

gen eindeutig bestätigte [33].

Ein störungstheoretischer, lokalisierter Ansatz [34], um die Dotierungen  $x$  der Reihe  $La_{1-x}Y_xTiO_3$  durch die Variierung des Ti-O-Ti-Bondwinkels zu simulieren, hat hingegen Ergebnisse hervorgebracht, die den Experimenten widersprechen, indem für niedrige Dotierungen (insbesondere für  $LaTiO_3$ ) eine vornehmliche antiferromagnetische Kopplung des A-Typs (statt des beobachteten G-Typs) und für alle Dotierungen im wesentlichen derselbe Typ der orbitalen Ordnung berechnet wird, der bei beiden Endsystemen der Dotierungsreihe deutlich von den oben genannten Experimenten abweicht. Offensichtlich fehlt in Referenz [34] eine systematische Berücksichtigung der Kristallfelder in den verschiedenen Systemen.

Eine zu Referenz [34] komplementäre Hartree-Fock-Rechnung [35], die ebenfalls  $La_{1-x}Y_xTiO_3$  mithilfe der Variierung des Ti-O-Ti-Bondwinkels betrachtet, leidet unter ähnlichen Problemen wie Referenz [34], mit den Unterschieden, daß für  $LaTiO_3$  sogar eine vornehmlich ferromagnetische Kopplung berechnet, allerdings das Grundorbital für  $YTiO_3$  etwas realistischer bestimmt wird als in Arbeit [34].

In Referenz [7] wird gezeigt, daß in einer Modellrechnung in zweiter Ordnung Störungstheorie bezüglich des Ti-Ti-Hüpfens – mithilfe eines zu Referenz [6] für  $LaTiO_3$  analogen Hamiltonians unter der Annahme kubischer Symmetrie, die eine dreifache orbitale Grundzustandsentartung impliziert – die orbitale Ordnung gemäß den Referenzen [30–33] mit der Isotropie des per Neutronenstreuung gemessenen Spinwellenspektrums und den entsprechend isotropen Heisenberg-Kopplungen inkonsistent ist und stattdessen stark anisotropen Heisenberg-Kopplungen entspricht. Zur Erklärung dieser Diskrepanz werden orbitale Nullpunkts-Schwankungen vorgeschlagen. Offensichtlich handelt es sich bei dieser Diskrepanz jedoch weniger um einen Einwand gegen die experimentell beobachtete orbitale Ordnung, sondern um ein Problem, den magnetischen Austausch in  $YTiO_3$  in niedriger Ordnung Störungstheorie zu beschreiben (als ein weiteres Problem stellt es sich bei  $YTiO_3$  im Gegensatz zu  $LaTiO_3$  heraus, die  $t_{2g}$ -Aufspaltungssignatur des Kristallfelds ohne Berücksichtigung von Kovalenzeffekten realistisch zu beschreiben). Wir kommen auf diese Frage zurück, wenn wir die bereits erwähnte, sich auch in unserer Rechnung herausstellende Schwierigkeit diskutieren, die aus dem Spinwellenspektrum für  $YTiO_3$  abgeleiteten Heisenberg-Kopplungen zu reproduzieren.

Auch die Referenzen [8, 34] erhalten für  $YTiO_3$  eine deutliche Anisotropie der Austauschkopplungen, allerdings bei Referenz [8] wie für das ebenfalls dort behandelte  $LaTiO_3$  unter der Annahme, daß die Kristallfeldaufspaltung, die Spin-Bahn-Kopplung und der Superaustausch dieselbe energetische Größenordnung besitzen. Wir nehmen vorweg, daß nach unserer Kristallfeldrechnung ein nichtentarteter orbitaler Grundzustand vorliegt, der sich in Übereinstimmung mit dem Experiment befindet [32, 33].

Dieser Grundzustand ist nach unserer Abschätzung in etwas schwächerer Weise als bei  $\text{LaTiO}_3$ , nämlich bei  $\text{YTiO}_3$  um etwa 0.15 eV, vom niedrigsten angeregten Zustand separiert. Bei  $\text{YTiO}_3$  liegt diese Kristallfeldlücke eine Größenordnung über dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter und mehr als eine Größenordnung über den Heisenberg-Kopplungen [7]. Ein Vergleich der optischen Leitfähigkeit und von Raman-Daten zeigt bei  $\text{YTiO}_3$ , daß die niedrigste orbitale Anregung um etwa 0.2–0.25 eV zentriert ist [18]; die Übereinstimmung mit unserer Abschätzung ist hier nicht ganz so überzeugend wie im Fall von  $\text{LaTiO}_3$  (hierauf kommen wir später genauer zu sprechen). Im Gegensatz zu  $\text{LaTiO}_3$  ist für  $\text{YTiO}_3$  ferner keine Photoelektronen-spektroskopische Untersuchung bekannt, die ebenfalls Aufschluß über die Größe der Kristallfeldaufspaltung geben könnte (allgemein läßt sich feststellen, daß die Literatur zu  $\text{YTiO}_3$  weniger umfangreich ist als zu  $\text{LaTiO}_3$ ). Dennoch wird auch für  $\text{YTiO}_3$  der o. g. Ansatz aus Referenz [8] nicht realistisch sein, weil er die Größe der Kristallfeldaufspaltung erheblich unterschätzt.

Weitere, auf der Annahme eines dreifach entarteten  $t_{2g}$ -Grundzustands der Ti-Ionen in  $\text{YTiO}_3$  basierende Rechnungen [36,37] können die experimentell beobachtete orbitale Ordnung nicht reproduzieren.

Nach der LDA+DMFT-Studie [19], die neben  $\text{LaTiO}_3$  auch  $\text{YTiO}_3$  behandelt, sind orbitale Fluktuationen in  $\text{YTiO}_3$  noch stärker unterdrückt als in  $\text{LaTiO}_3$ , was mit unserer jeweiligen Abschätzung der geordneten magnetischen Momente gemäß Spin-Bahn-Kopplung, Kristallfeld und ggf. Quantenfluktuationen des dreidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten konsistent ist. Das Grundzustandsorbital gemäß Referenz [19] befindet sich in grober Übereinstimmung mit dem Experiment.

Wie für  $\text{LaTiO}_3$  ist im übrigen bisher für  $\text{YTiO}_3$  keine Berechnung anisotroper Spinkopplungen bekannt, die die magnetische Ordnung bestimmen, sondern allein eine Abschätzung einer symmetrischen Anisotropie aus einem Fit an die experimentell beobachtete Spinwellendispersion [7].

Neben der Tatsache, daß  $\text{YTiO}_3$  aufgrund seiner experimentell bekannten Eigenschaften ein interessantes Vergleichssystem zu  $\text{LaTiO}_3$  darstellt, liefern die genannten Schwierigkeiten, sowohl die orbitale Konfiguration als auch den Magnetismus von  $\text{YTiO}_3$  in einem konsistenten Modell zu beschreiben, für uns eine weitere Motivation, auch dieses System zu untersuchen. Weil dieselbe Raumgruppe und dieselben formalen Valenzen vorliegen, ist es ohne weiteres möglich, die Rechnungen, die in den Kapiteln 2 und 3 der vorliegenden Arbeit zunächst für  $\text{LaTiO}_3$  entwickelt werden, auf  $\text{YTiO}_3$  zu übertragen (das gilt übrigens nicht im Fall nichtganzzahliger Dotierungen  $x$  für  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ , weil dann die lokale Struktur ungeordnet und unbekannt ist). Auf  $\text{YTiO}_3$  wenden wir unser Modell in Kapitel 4 an, das beginnend mit der Kristallfeld-Rechnung über die Berechnung der Austausch-Kopplungen zur magnetischen Ordnung des klassischen Grundzustands führt, und in Kapitel 5, das sich mit der daraus resultierenden Spinwellendispersion beschäftigt.

Wie bereits erwähnt, ist es mit der von uns benutzten Methode nicht möglich, den in  $YTiO_3$  im Gegensatz zu  $LaTiO_3$  starken Wettbewerb zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Beiträgen zum Heisenberg-Austausch fein genug aufzulösen, um realistische Heisenberg-Kopplungen berechnen zu können. Unser Rechenresultat ist vielmehr eine mit dem Experiment [7] unverträgliche A-Typ-Kopplung, die ferromagnetisch in den kristallographischen  $ab$ -Ebenen und antiferromagnetisch zwischen diesen Ebenen ist. Dieses unrealistische Ergebnis muß sich allerdings nicht zwangsläufig auf die berechneten anisotropen Spin-Kopplungen beziehen. (Eine systematische Abschätzung der Konvergenz der Störungsentwicklung ist bei  $YTiO_3$  besonders schwierig, allerdings ist es z. B. anhand von Kupraten bekannt, daß störungstheoretische Methoden, die nur die niedrigste nichttriviale Ordnung des Hüpfens zwischen magnetischen Ionen betrachten, unrealistische Heisenberg-Kopplungen, aber realistische anisotrope Spin-Kopplungen ergeben können [38].) Daher untersuchen wir die Konsequenzen für die magnetische Ordnung und das Spinwellenspektrum, die sich ergeben, wenn wir die von uns berechneten anisotropen Spin-Kopplungen mit aus Neutronenstreuungs-Experimenten [7] abgeleiteten, in und zwischen den  $ab$ -Ebenen ferromagnetischen Heisenberg-Kopplungen von etwa 3 meV kombinieren.

Die Berechnung der anisotropen Spin-Kopplungen ist somit das zentrale Ergebnis von Kapitel 4. Ähnlich zu  $LaTiO_3$  zeigen die experimentellen Daten zur magnetischen Ordnung eine antiferromagnetische G-Typ-Ordnung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse, eine antiferromagnetische A-Typ-Ordnung entlang der  $b$ -Achse und ein ferromagnetisches Moment entlang der  $c$ -Achse, wobei hier allerdings die ferromagnetische Ordnung dominiert. Mithilfe unserer anisotropen Spin-Kopplungen können wir dieses Ordnungsschema gut reproduzieren. Das ist eine erste nichttriviale Konsequenz der berechneten anisotropen Spin-Kopplungen, so daß diese realistisch sein könnten, denn bei beliebigen Anisotropien im Spin-Hamiltonian könnte das ferromagnetische Moment auch entlang der  $a$ - oder  $b$ -Achse orientiert sein. Ein weiteres in nichttriviale Weise realistisches Ergebnis der beschriebenen Berechnung des klassischen magnetischen Grundzustands ist die Tatsache, daß wir die experimentell bestimmten Verkantungswinkel zwischen den Spins im magnetisch geordneten Zustand auch quantitativ gut reproduzieren können.

Die auf dem klassischen magnetischen Grundzustand basierende Berechnung des Spinwellenspektrums in Kapitel 5 zeigt ein Ergebnis, daß in stärkerem Maße als bei  $LaTiO_3$  von dem experimentell bisher Bekannten abweicht bzw. darüber hinausgeht. Wir erhalten vier in deutlicher Weise nichtentartete Zweige der Spinwellen-Dispersion, von denen ein Zweig, den wir als akustischen Zweig bezeichnen, eine sehr kleine Lücke im Brillouin-Zonenzentrum aufweist und (wenn auch quantitativ nicht ganz so gut wie die zwei akustischen Zweige, die wir für  $LaTiO_3$  berechnen) einen per Neutronenstreuung gemessenen Zweig der Spinwellen-Dispersion reproduziert, der näherungsweise iso-

trop in der Brillouinzone ist und in der Zonenmitte eine verschwindende bis sehr kleine Lücke aufweist, deren Obergrenze mit 0.3 meV angegeben wird [7]. Die übrigen drei berechneten Zweige sind, da sie allesamt merkliche Lücken im Zonenzentrum besitzen, optischer Natur und bisher weder per Neutronen- noch per Raman-Streuung im Experiment beobachtet worden. Wie bei  $\text{LaTiO}_3$  kommen auch hier technische Gründe als Erklärung infrage. Mehr noch als bei  $\text{LaTiO}_3$  stellen die berechneten optischen Zweige der Spinwellen-Dispersion eine neue Vorhersage für zukünftige Experimente dar.



# Kapitel 2

## Die magnetische Struktur von $\text{LaTiO}_3$

Im kommenden Abschnitt präsentieren wir die Details unseres Modells für  $\text{LaTiO}_3$ . Dieser Abschnitt enthält eine Beschreibung des orbitalen Grundzustands, der aus unserer Modellvorstellung resultiert, und den Modell-Hamiltonian, der darauf basiert (Abschnitte 2.1.1 und 2.1.2). Im Anschluß daran diskutieren wir bestimmte Effekte, die in  $\text{LaTiO}_3$  existieren, aber nicht in unserer störungstheoretischen Berechnung des Superaustauschs enthalten sind. Der erste Effekt ist die Ti-O-Hybridisierung oder, mit anderen Worten, die Auswirkung des kovalenten Kristallfelds (Abschnitt 2.1.3). Diese Hybridisierung führt zu einer Mischung von  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{2+}$  im Grundzustand. Insbesondere zeigen wir in Abschnitt 2.1.3, daß die Nichtberücksichtigung dieser Hybridisierung die Grundannahmen unseres Modells nicht ernsthaft beeinträchtigt. Als nächstes diskutieren wir die Stärke des geordneten magnetischen Moments (Abschnitt 2.1.4). Wie wir zeigen, reduziert eine Kombination des statischen Kristallfelds und der Spin-Bahn-Kopplung an jedem Platz das Moment um etwa 14.1 %. Wir erhalten auch das Ergebnis, daß das kovalente Kristallfeld gemäß der Ti-O-Hybridisierung sowohl zu Spin-0- als auch Spin-1- $\text{Ti}^{2+}$ -Zuständen führt. Für die Modellparameter, die wir benutzen, kommen wir zu dem Resultat, daß gemäß dem kovalenten Kristallfeld das geordnete magnetische Moment um etwa 0.5 % reduziert wird. Weil das Moment auch von anderen Faktoren beeinflusst wird (z. B. Quantenfluktuationen) und weil die Berücksichtigung all dieser Faktoren in der von uns durchgeführten Rechnung sehr kompliziert ist, entscheiden wir uns dazu, uns auf die magnetische Struktur im Grundzustand zu konzentrieren und die Diskussion der Stärke des geordneten Moments zukünftigen Arbeiten zu überlassen. Die Tatsache, daß unser Modell die beobachtete magnetische Struktur reproduziert, ergibt eine weitere Bestätigung dafür, daß  $\text{LaTiO}_3$  nicht durch ein orbitales Flüssigkeitsmodell beschrieben wird.

Abschnitt 2.1 schließen wir mit einem detaillierten Vergleich unseres Modells mit an-

deren Rechnungen für  $\text{LaTiO}_3$  ab (Abschnitt 2.1.5). Abschnitt 2.2 beschäftigt sich mit der Störungsentwicklung, die den mikroskopischen Spin-Hamiltonian für den Super-austausch ergibt. In Abschnitt 2.3 diskutieren wir den makroskopischen magnetischen Hamiltonian und die daraus resultierende magnetische Ordnung des klassischen Grundzustands.

## 2.1 Das Modell

### 2.1.1 Das Kristallfeld

Die Einheitszelle von  $\text{LaTiO}_3$  enthält vier Ti-Ionen, siehe Abb. 2.1 und Tabelle 2.1. Die strukturellen Daten aus Referenz [14] (bei  $T=8\text{ K}$  gemessen) sind in Tabelle 2.2 angegeben. Der Kristall hat die Symmetrie der Raumgruppe  $Pbnm$  (Nr. 62 in Referenz [39]). Die Symmetrien dieser Raumgruppe sind in Tabelle 2.3 angegeben. Sind die Positionen jeweils eines La-, Ti-, O1- und O2-Ions gegeben (siehe Tabelle 2.1), folgen die Positionen aller anderen Ionen in der Einheitszelle aus den Raumgruppen-Symmetrien. Um diese Symmetrien komfortabel handhaben zu können, benutzen wir in unserer Rechnung die orthorhombische Orthonormal-Basis [40] für die Ti- $d$ -Orbitale

$$|xy\rangle, |2z^2\rangle, |yz\rangle, |xz\rangle, |x^2 - y^2\rangle, \quad (2.1)$$

wobei die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achsen den kristallographischen  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsen entsprechen. In einem kubischen Perowskit wären die ersten beiden Orbitale die  $e_g$ -Orbitale und die drei anderen die  $t_{2g}$ -Orbitale. [Die häufig benutzte pseudokubische Basis für die  $d$ -Orbitale erhält man aus (2.1) durch Rotation der  $x$ - und  $y$ -Achsen um  $45^\circ$  um die  $z$ -Richtung.]

Unter Verwendung der Strukturdaten aus Tabelle 2.2 bestimmen wir das Spektrum und die Eigenzustände des Ti-Ions am Platz  $(0, 1/2, 0)$  in einer Punktladungsrechnung für den statischen Kristallfeld-Hamiltonian. In dieser Rechnung ist die volle Madelung-Summe über den Kristall enthalten (diese wird als Ewald-Summe ausgewertet, siehe Anhang A), und es tritt das zweite Moment  $\langle r^2 \rangle$  sowie das vierte Moment  $\langle r^4 \rangle$  des effektiven ionischen Radius des  $\text{Ti}^{3+}$ -Ions auf. Wir verwenden die Werte  $\langle r^2 \rangle = 0.530 \text{ \AA}^2$  und  $\langle r^4 \rangle = 0.554 \text{ \AA}^4$  [41]. Die Ergebnisse der Kristallfeld-Rechnung, die in Tabelle 2.4 angegeben sind, zeigen ein typisches Jahn-Teller- $t_{2g}$ -Aufspaltungsschema, wobei ein nichtentarteter Grundzustand klar von zwei quasi-entarteten angeregten Zuständen separiert ist.

Die orbitale Ordnung gemäß dem statischen Kristallfeld ist in Abb. 2.2 gezeigt. Das Grundzustandsorbital ist im wesentlichen gegeben durch

$$|0\rangle \approx 0.770|yz\rangle \pm 0.636|x^2 - y^2\rangle. \quad (2.2)$$

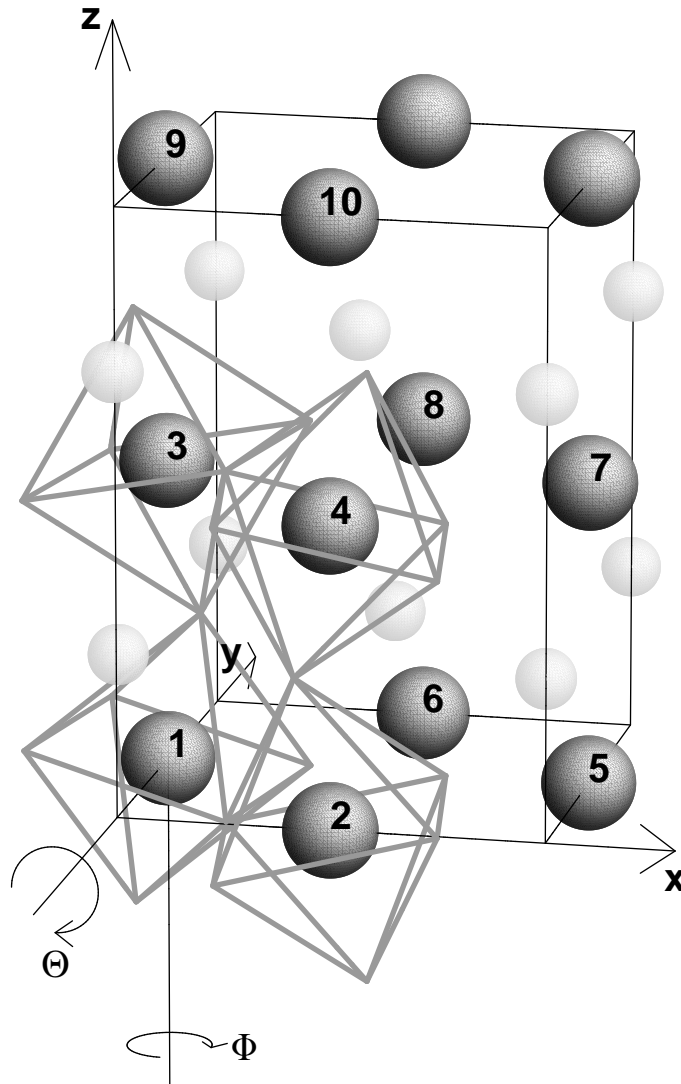


Abbildung 2.1: Die kristallographische Struktur von  $\text{LaTiO}_3$  (und  $\text{YTiO}_3$ , siehe Kapitel 4/5). Die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achsen entsprechen den kristallographischen  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsen. Die zehn Ti-Ionen, die die zwölf inäquivalenten Nächstnachbar-Ti-Ti-Bonds bilden, sind nummeriert. Der Übersichtlichkeit halber sind nur Sauerstoff-Oktaeder abgebildet, die vier Ti-Plätze umgeben. La-(Y-)Ionen aus zwei Schichten sind als kleine Kugeln abgebildet. (Zum Beispiel sind die Plätze 2 und 6 durch Bravais-Translationen ineinander überführbar, aber der Bond 61 geht aus dem Bond 12 durch eine Gleitspiegelung hervor, so daß die effektive Hüpfmatrix für den Bond 16 verschieden von derjenigen für den Bond 12, nämlich die transponierte Matrix ist, siehe Tabelle 2.5.) Wir erläutern an dieser Stelle auch, wie die orthorhombische Perowskitstruktur von  $\text{LaTiO}_3$  und  $\text{YTiO}_3$  aus der idealen, kubischen hervorgeht. Im letzteren Fall hat man für die Notation aus Tabelle 2.1  $a = b = c/\sqrt{2}$ ,  $(x_{\text{RE}}, y_{\text{RE}}) = (0, 0)$ ,  $(x_{\text{O1}}, y_{\text{O1}}) = (0, 1/2)$ ,  $(x_{\text{O2}}, y_{\text{O2}}, z_{\text{O2}}) = (1/4, 1/4, 0)$  – d. h. insbesondere liegen reguläre Sauerstoff-Oktaeder und gerade Ti-O-Ti-Bonds vor –, und die Einheitszelle enthält ein Ti-Ion. Die (entsprechend in bzw. zwischen den Ebenen alternierenden) Rotationen der regulären Sauerstoff-Oktaeder um die  $y$ -Achse (Verkippung um einen Winkel  $\Theta$ ) und die  $z$ -Achse (um den Winkel  $\Phi$ ) bezeichnet man als  $\text{GdFeO}_3$ -Verzerrung. Diese führt zur orthorhombischen Symmetrie sowie der Vervierfachung der Einheitszelle und beinhaltet die Relation  $a < b$ . Die Verdrehung der Ti-O-Bonds gegeneinander, die die Sauerstoff-Oktaeder verzerrt, führt in  $\text{LaTiO}_3$  zur Anomalie  $a > b$  [14]. In  $\text{YTiO}_3$ , das ebenfalls die Raumgruppe  $\text{Pbnm}$  besitzt, liegt eine andere Art der Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder vor und man hat  $a < b$ . Ferner ist dort die orthorhombische Verzerrung stärker ausgeprägt als in  $\text{LaTiO}_3$ ; für die von uns benutzten Strukturdaten ist für  $\text{LaTiO}_3$   $\Theta = 13.1^\circ$ ,  $\Phi = 9.6^\circ$  und für  $\text{YTiO}_3$   $\Theta = 20.0^\circ$ ,  $\Phi = 15.1^\circ$ .

Tabelle 2.1: Parametrisierung der Einheitszelle (Raumgruppe  $Pbnm$ ) in Einheiten der Gitterkonstanten  $a, b, c$ .

|    |   |
|----|---|
| La | $(x_{\text{RE}}, y_{\text{RE}}, 1/4), (1/2 - x_{\text{RE}}, 1/2 + y_{\text{RE}}, 1/4),$<br>$(-x_{\text{RE}}, -y_{\text{RE}}, 3/4), (1/2 + x_{\text{RE}}, 1/2 - y_{\text{RE}}, 3/4)$   |
| Ti | $(0, 1/2, 0), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)$  |
| O1 | $(x_{\text{O1}}, y_{\text{O1}}, 1/4), (1/2 - x_{\text{O1}}, 1/2 + y_{\text{O1}}, 1/4),$<br>$(-x_{\text{O1}}, -y_{\text{O1}}, 3/4), (1/2 + x_{\text{O1}}, 1/2 - y_{\text{O1}}, 3/4)$   |
| O2 | $(x_{\text{O2}}, y_{\text{O2}}, z_{\text{O2}}), (x_{\text{O2}}, y_{\text{O2}}, 1/2 - z_{\text{O2}}),$<br>$(-x_{\text{O2}}, -y_{\text{O2}}, -z_{\text{O2}}), (-x_{\text{O2}}, -y_{\text{O2}}, 1/2 + z_{\text{O2}}),$<br>$(1/2 - x_{\text{O2}}, 1/2 + y_{\text{O2}}, z_{\text{O2}}),$<br>$(1/2 - x_{\text{O2}}, 1/2 + y_{\text{O2}}, 1/2 - z_{\text{O2}}),$<br>$(1/2 + x_{\text{O2}}, 1/2 - y_{\text{O2}}, -z_{\text{O2}}),$<br>$(1/2 + x_{\text{O2}}, 1/2 - y_{\text{O2}}, 1/2 + z_{\text{O2}})$ |

Dieser Zustand hat näherungsweise die  $2z^2$ -Struktur in einem Koordinatensystem, dessen  $y$ - und  $z$ -Achsen um  $\pm 56^\circ$  um die  $x$ -Achse rotiert sind. Das relative Vorzeichen der Linearkombination alterniert zwischen benachbarten  $ab$ -Ebenen gemäß den Spiegelebenen  $z = \pm 1/4$ . In der Pseudospin-Sprache [42] liegt ferro-orbitale Ordnung in den  $ab$ -Ebenen und verkantet antiferro-orbitale Ordnung zwischen den Ebenen vor. Dieser Grundzustand stimmt perfekt mit dem Experiment überein [20]. Der Grundzustand aus den Referenzen [20] und [25] ist in guter Näherung gegeben durch

$$|0'\rangle = \underbrace{\sqrt{\frac{2}{3}}}_{0.816} |yz\rangle \pm \underbrace{\sqrt{\frac{1}{3}}}_{0.577} |x^2 - y^2\rangle. \quad (2.3)$$

Tabelle 2.2: Die strukturellen Parameter bei  $T=8\text{K}$  [14].

|                 |                      |                 |        |
|-----------------|----------------------|-----------------|--------|
| $a$             | $5.6435 \text{ \AA}$ | $x_{\text{O1}}$ | 0.0813 |
| $b$             | $5.5885 \text{ \AA}$ | $y_{\text{O1}}$ | 0.4940 |
| $c$             | $7.9006 \text{ \AA}$ | $x_{\text{O2}}$ | 0.7092 |
| $x_{\text{RE}}$ | 0.9930               | $y_{\text{O2}}$ | 0.2943 |
| $y_{\text{RE}}$ | 0.0491               | $z_{\text{O2}}$ | 0.0428 |

Tabelle 2.3: Die Symmetrien der Raumgruppe  $Pbnm$ .

|                        |  |
|------------------------|--|
| Inversionszentren      | Ti-Plätze und Mittelpunkte $ab$ -planarer Ti-Plaketten, d. h. $(0, 0, 0)$ , $(1/2, 1/2, 0)$ etc. |
| Spiegelebenen          | $z = \pm 1/4$  |
| Gleitspiegelungsebenen | $x = \pm 1/4$ , Translation um $(0, 1/2, 0)$   |
| Schraubenachsen        | Durch die Inversionszentren, entlang der $z$ -Achse, Rotation um $180^\circ$                     |

Tabelle 2.4: Das statische Kristallfeld für  $Ti^{3+}$  (Platz 1). Spektrum und Eigenzustände in der orthorhombischen Basis für die  $d$ -Orbitale gemäß (2.1) sind angegeben. [Die Eigenenergien  $E_i$  und die Matrix  $W(1)$ , die in Gleichung (C.6) benutzt werden, sind durch das Spektrum bzw. die Koordinaten der Eigenzustände definiert, wie sie in dieser Tabelle angegeben sind. Die erste Zeile von  $W(1)$  ist der Koordinatenvektor des Grundzustands etc.]

|           |   |
|-----------|---|
| -0.468 eV | $(-0.035, 0.016, 0.770, -0.035, 0.636)$                               |
| -0.259 eV | $(-0.052, -0.397, 0.088, 0.911, -0.049)$                              |
| -0.239 eV | $(-0.407, 0.035, -0.587, 0.086, 0.693)$                               |
| 0.452 eV  | $(0.853, 0.315, -0.197, 0.221, 0.290)$                                |
| 0.515 eV  | $(-0.319, 0.861, 0.123, 0.336, -0.169)$                               |
| Basis:    | $ xy\rangle,  2z^2\rangle,  yz\rangle,  xz\rangle,  x^2 - y^2\rangle$ |

Dieser ist praktisch identisch mit unserem Grundzustand:

$$|\langle 0|0'\rangle|^2 = 99.06\%. \quad (2.4)$$

Der Grundzustand  $|0\rangle$  des Kristallfelds, der an jedem Ti-Platz von einem einzelnen Elektron besetzt ist, bildet den Ausgangspunkt für unser Modell. Die im folgenden beschriebene Störungsrechnung wird durchgeführt, um die magnetische Superaustausch-Kopplung zwischen Ti-Ionen in diesem Zustand zu berechnen.

### 2.1.2 Der Hamiltonian

Wie in vielen Superaustausch-Rechnungen führen wir eine Störungsentwicklung nach den Hüpfmatrix-Elementen durch, mit dem Ziel, einen effektiven magnetischen Hamiltonian zu erhalten, der ausschließlich die ungestörten Kristallfeld-Grundzustände miteinander verknüpft, was zwei Spin-Zuständen des Elektrons an jedem  $Ti^{3+}$ -Ion entspricht. Der nichttriviale Beitrag niedrigster Ordnung zu diesem effektiven Hamiltonian stammt von Termen, die von zweiter Ordnung im effektiven Ti-Ti-Hüpfen sind oder, dazu äquivalent, von vierter Ordnung im Ti-O-Hüpfen. Die nächsthöhere Ordnung des Austauschprozesses wäre von sechster Ordnung im Ti-O-Hüpfen. Diese Ordnung ist gegenüber der vierten Ordnung im Ti-O-Hüpfen um einen Faktor von  $(2.4/5.5)^2=0.19$  reduziert (unter Verwendung des größeren Wertes der zwei Slater-Koster-Parameter,  $V_{pd\sigma}=2.4\text{ eV}$ , und der effektiven Ti-O-Ladungstransferenergie  $\Delta_{\text{eff}}=5.5\text{ eV}$ , s. u.; was den Heisenberg-Austausch angeht, muß der genannte Faktor 0.19 separat für die ferromagnetischen und antiferromagnetischen Beiträge betrachtet werden, hierauf kommen wir in Abschnitt 2.2 noch einmal zu sprechen). Man kann die Beiträge niedrigster Ordnung zum Austausch grundsätzlich mithilfe von virtuellen Zuständen veranschaulichen, die entstehen, wenn ein Elektron sich anfangs im Grundzustand des Ti-Ions Nr.  $m$  befindet, über das dazwischenliegende Sauerstoff-Ion zu einem benachbarten Ti-Ion Nr.  $n$  hüpfet und anschließend zurück zum Platz  $m$  tunnelt. Weil an dieser Prozedur nur zwei Ti-Ionen beteiligt sind (während alle anderen Ti-Ionen in ihrem Grundzustand verbleiben), kann die eigentliche Rechnung (ohne jeden Informationsverlust) für ein Cluster durchgeführt werden, das zwei Plätze beinhaltet, d. h. aus den beiden mit  $m$  und  $n$  bezeichneten nächstbenachbarten Ti-Ionen besteht.

Der ungestörte Hamiltonian, der auf ein solches Cluster wirkt, ist gegeben durch

$$H_{mn}^0 = H_{mn}^{\text{cf}} + H_{mn}^{\text{c}}, \quad (2.5)$$

wobei  $H_{mn}^{\text{cf}}$  das statische Kristallfeld bezeichnet und  $H_{mn}^{\text{c}}$  die intraionischen Coulomb-Korrelationen im Fall einer doppelt besetzten  $d$ -Schale. Für die Störungsrechnung wird ein ausgewählter Satz von Eigenzuständen und zugehörigen Eigenenergien von  $H_{mn}^0$

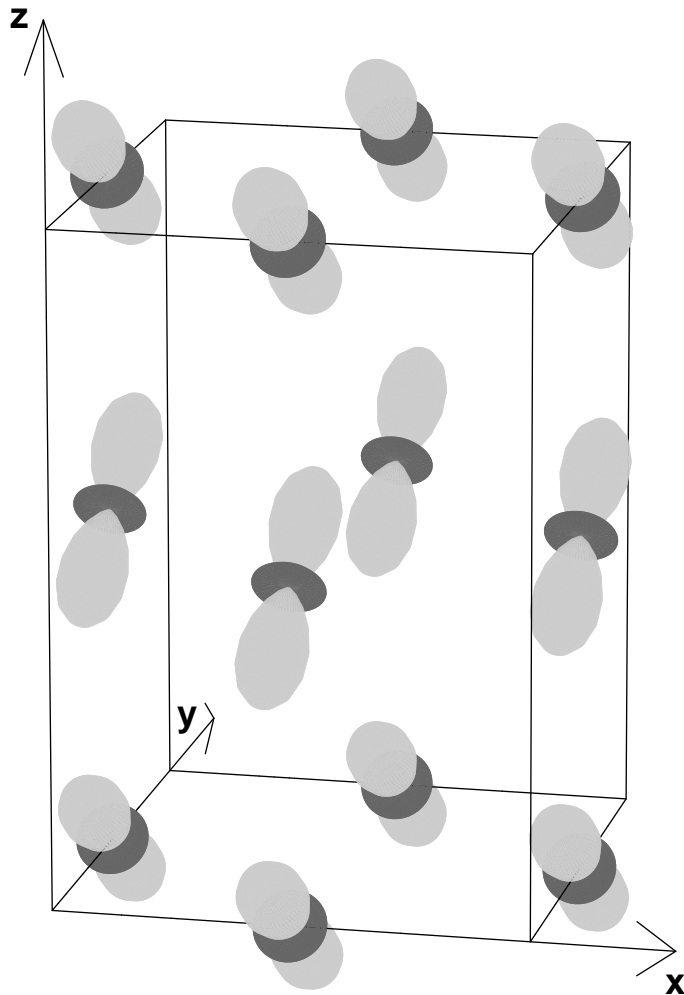


Abbildung 2.2: Die aus dem berechneten Kristallfeld resultierende orbitale Ordnung der Ti-Ionen. (Die Energieskala des Superaustauschs, der im Prinzip ebenfalls den orbitalen Freiheitsgrad beeinflussen könnte, ist etwa eine Größenordnung kleiner als die Kristallfeld-Lücke.) Die Ordnung ist ferro-orbital in den ab-Ebenen und verkantet antiferro-orbital zwischen den Ebenen.

benötigt. In unserem Fall spannen die Eigenzustände einen Hilbert-Raum auf, der aus zwei Sektoren besteht. Im ersten, dem  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor, sind beide Ti-Ionen trivalent. Im zweiten, den wir als  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektor bezeichnen, ist eines der Ti-Ionen divalent (zwei  $d$ -Elektronen sind an demselben Platz), und das andere ist tetravalent (hat eine leere  $d$ -Schale). Im Grundzustand von  $H_{mn}^0$ , der zum  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor gehört, sind beide Ti-Ionen im Einteilchen-Grundzustand von  $H_{mn}^{\text{cf}}$ , modulo Spin-Up- oder Spin-Down-Zustand an jedem Platz. Das führt zu einer vierfachen Entartung des Grundzustands des Clusters. Der vollständige  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor hat 100 Basiszustände (die sich aus fünf orbitalen und zwei Spinzuständen je Platz ergeben). Der  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektor hat 90 Basiszustände (30 Spin-Triplett- und 15 Spin-Singulett-Zustände der doppelt besetzten  $d$ -Schale sowie ein Faktor 2, weil jeweils eines der beiden Ti-Ionen doppelt besetzt sein kann, während das andere eine leere  $d$ -Schale hat).

Um das Spektrum von  $H_{mn}^0$  zu berechnen, wenden wir  $H_{mn}^{\text{cf}}$  auf den  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor und sowohl  $H_{mn}^{\text{cf}}$  als auch  $H_{mn}^{\text{c}}$  auf den  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektor an.  $H_{mn}^{\text{c}}$  wird mittels der Slater-Integrale  $F_2$  und  $F_4$  [43] sowie der effektiven Ti-Ti-Ladungstransfer-Energie  $U_{\text{eff}}$  parametrisiert. Diese Energie beschreibt den energetischen Abstand zwischen dem vierfach entarteten Grundzustand des Clusters (der dem niedrigsten Niveau des  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektors entspricht) und dem niedrigsten Niveau des  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektors (in dem  $H_{mn}^{\text{cf}}$  und  $H_{mn}^{\text{c}}$  simultan diagonalisiert werden). Wir verwenden die Werte  $F_2 = 8F_4/5 = 8.3 \text{ eV}$  nach einer atomaren Hartree-Fock-Rechnung [44] und  $U_{\text{eff}} = 3.5 \text{ eV}$  aus einer Analyse der Photoemissionspektren sowie Rechnungen im Rahmen eines Clustermodells [45].

Der Störungsanteil  $V_{mn}$  des Hamiltonians besteht aus einem effektiven Ti-Ti-Tunnelungsterm  $H_{mn}^{\text{tun}}$  und der on-site wirkenden Spin-Bahn-Kopplung  $H_{mn}^{\text{so}}$ ,

$$V_{mn} = H_{mn}^{\text{tun}} + H_{mn}^{\text{so}}. \quad (2.6)$$

Der Tunnelungs-Hamiltonian ist mittels einer effektiven Hüpfmatrix  $t_{mn}$  zwischen den Ti-Ionen Nr.  $m$  und  $n$  gegeben,

$$H_{mn}^{\text{tun}} = \sum_{ij\sigma} t_{mn}^{ij} d_{mi\sigma}^\dagger d_{nj\sigma} + \text{h. c.}, \quad (2.7)$$

wobei  $d_{mi\sigma}^\dagger$  ( $d_{mi\sigma}$ ) ein Elektron mit Spin- $z$ -Komponente  $\sigma$  im  $i$ -ten Eigenorbital von  $H_{mn}^{\text{cf}}$  am Platz Nr.  $m$  erzeugt (vernichtet), vgl. die in Tabelle 2.4 angegebenen Orbitale. Die Spin-Bahn-Kopplung ist gegeben durch

$$H_{mn}^{\text{so}} = \lambda \sum_{k=m,n} \mathbf{l}_k \mathbf{s}_k, \quad (2.8)$$

wobei  $\mathbf{l}_k$  den Bahndrehimpuls-Operator für das Ti-Ion am Platz  $k$  bezeichnet,  $\mathbf{s}_k$  den entsprechenden Spin-Operator und  $\lambda$  die Spin-Bahn-Kopplungsstärke. Wir verwenden den Wert  $\lambda = 18 \text{ meV}$  [25].



Der dominierende Hüpfprozeß zwischen zwei nächstbenachbarten Ti-Ionen wird durch das Sauerstoff-Ion vermittelt, das den beiden Ti-Plätzen am nächsten liegt. Mit  $t_m^{i\alpha}$  bezeichnen wir das Hüpfmatrixelement eines Elektrons vom  $2p$ -Orbital Nr.  $\alpha$  am Sauerstoff-Ion in den  $3d$ -Zustand Nr.  $i$  des Ti-Ions am Platz  $m$ . Das effektive Hüpfen zwischen den Ti-Ionen wird somit in Störungstheorie zweiter Ordnung beschrieben durch

$$t_{mn}^{ij} = -\frac{1}{\Delta_{\text{eff}}} \sum_{\alpha} t_m^{i\alpha} t_n^{j\alpha} = t_{nm}^{ji}. \quad (2.9)$$

Hier bezeichnet  $\Delta_{\text{eff}}$  die Ladungstransfer-Energie, die benötigt wird, um ein Elektron von einem O-Ion zu einem Ti-Ion zu bewegen – im Grundzustand ist die  $2p$ -Schale jedes O-Ions voll besetzt –, und  $\alpha$  bezeichnet eines der  $p$ -Orbitale des Sauerstoffs (in orthorhombischen Koordinaten)

$$|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle. \quad (2.10)$$

Wir vernachlässigen Veränderungen dieser Basis, die sich gemäß dem Kristallfeld ergeben, weil wir erwarten, daß die Kristallfeldaufspaltung klein gegenüber der Ti-O-Ladungstransferenergie ist.

Unter Verwendung der Strukturdaten für  $T=8$  K [14] und in Verbindung mit elementaren geometrischen Überlegungen können die Ti-O-Hüpfamplituden durch die Slater-Koster-Parameter  $V_{pd\sigma}$  und  $V_{pd\pi}$  ausgedrückt werden [46]. Wir verwenden die Werte  $V_{pd\sigma} = -2.4$  eV,  $V_{pd\pi} = 1.3$  eV und  $\Delta_{\text{eff}} = 5.5$  eV [25, 45] in Verbindung mit Gleichung (2.9), um die effektiven Hüpfmatrizen bezogen auf die Einheitszelle zu berechnen (bei den Slater-Koster-Parametern handelt es sich um mithilfe von LDA-Rechnungen gegenüber dem Ergebnis der herkömmlichen Formel [46] modifizierte Werte). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 angegeben, die auch die Symmetrieeigenschaften der Hüpfmatrizen für verschiedene Bonds enthält. Aus den vier inäquivalenten Ti-Plätzen der Einheitszelle gehen zwölf Nächstnachbar-Ti-Ti-Bonds hervor, die kristallographisch inäquivalent sind, d. h. die nicht durch Bravais-Translationen auseinander hervorgehen. Diese Bonds verbinden die in Abb. 2.1 nummerierten zehn Ti-Ionen. Mittels der Symmetrioperationen der Raumgruppe  $Pbnm$  können die acht effektiven Hüpfmatrizen zwischen Ti-Ionen, die zu derselben  $ab$ -Ebene gehören, und die vier Matrizen für Ti-Ti-Bonds entlang der  $c$ -Richtung durch je eine Matrix ausgedrückt werden. Zum Beispiel sind alle zwölf Hüpfmatrizen durch die zwei Matrizen für die Ti-Ti-Bonds  $mn = 12$  (planar) und  $mn = 13$  (inter-planar) gegeben.

Trotz der unterschiedlichen Art der orbitalen Ordnung innerhalb der  $ab$ -Ebenen (ferro-orbital) und zwischen ihnen (antiferro-orbital) sind die Hüpfamplituden zwischen den Kristallfeld-Grundzuständen in und zwischen den Ebenen von derselben Größenordnung, d. h. es gilt grob  $|t_{12}^{00}| \approx |t_{13}^{00}|$ . In strikt kubischer Symmetrie sind diese Beträge gleich (siehe Anhang B). Die Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder um die  $b$ -Achse, die

Tabelle 2.5: Die effektiven Ti-Ti-Hüpfmatrizen für die  $d$ -Eigenorbitale des Kristallfelds aus Tabelle 2.4; die Werte sind in eV angegeben. Die Zeilen und Spalten sind angeordnet beginnend mit dem Grundzustand des Kristallfelds (Index 0), fortfahrend mit dem ersten angeregten Zustand (Index 1) etc. Die Matrix  $t_{13}$  ist symmetrisch entsprechend der Spiegelebene  $z = 1/4$ . Weil die Hüpfmatrizen bezüglich der Kristallfeld-Eigenzustände angegeben sind, ist ihre Abhängigkeit von den Bonds besonders einfach. [Würden wir im Gegensatz dazu die orthorhombische Basis (2.1) benutzen, würde sich z. B.  $t_{16}$  von  $t_{12}$  zusätzlich durch Minuszeichen in manchen Einträgen unterscheiden.]

| Planar  |   |  |  |  |  |
|---|---|--|--|--|--|
| $t_{12} = t_{16}^t = t_{25} = t_{65}^t = t_{34} = t_{38}^t = t_{47} = t_{87}^t$ |   |  |  |  |  |
| =   | $\begin{bmatrix} -0.198 & -0.155 & -0.052 & -0.022 & 0.016 \\ 0.109 & 0.133 & 0.022 & -0.089 & 0.135 \\ -0.114 & 0.167 & -0.188 & -0.098 & 0.193 \\ -0.021 & 0.088 & -0.235 & 0.579 & -0.710 \\ 0.010 & -0.019 & -0.003 & 0.089 & -0.121 \end{bmatrix}$ |  |  |  |  |
| Inter-planar  |   |  |  |  |  |
| $t_{13} = t_{24} = t_{39} = t_{410}$  |   |  |  |  |  |
| =   | $\begin{bmatrix} 0.178 & 0.047 & -0.143 & 0.010 & 0.020 \\ 0.047 & 0.244 & 0.072 & 0.135 & 0.224 \\ -0.143 & 0.072 & 0.146 & -0.008 & -0.057 \\ 0.010 & 0.135 & -0.008 & -0.112 & -0.312 \\ 0.020 & 0.224 & -0.057 & -0.312 & -0.812 \end{bmatrix}$     |  |  |  |  |

Rotation um die  $c$ -Achse und die Verzerrung verursachen den Unterschied zwischen  $|t_{12}^{00}|$  und  $|t_{13}^{00}|$ .

Wie bereits erwähnt, entsprechen die Beiträge zum magnetischen Austausch von zweiter Ordnung im effektiven Ti-Ti-Hüpfen, die wir betrachten werden, der vierten Ordnung im Ti-O-Hüpfen. Wir vernachlässigen allerdings solche Prozesse, die in virtuellen Zwischenzuständen der Austauschprozesse ein doppeltes Loch am Sauerstoff-Platz aufweisen. Es handelt sich hierbei um eine etablierte Näherung, um den Superaustausch zwischen magnetischen Ionen zu beschreiben (siehe z. B. [42]). Der Fehler, den wir hierbei machen, ist schwierig abzuschätzen; hat man z. B. wie im Dreiband-Modell für  $\text{CuO}_2$ -Ebenen pro Nächst Nachbar-Bond der magnetischen Ionen nur ein relevantes  $d$ - und ein relevantes  $p$ -Orbital, sind Austauschprozesse, in die ein doppeltes  $p$ -Loch involviert ist, gegenüber denjenigen mit einfachen  $p$ -Löchern um einen Faktor  $U_{\text{eff}}/\Delta_{\text{eff}}$  unterdrückt [47]. In unserem Fall hat dieser Faktor den ungünstigen Wert 0.64. Andererseits haben wir fünf relevante  $d$ -Orbitale an jedem Ti-Platz und drei relevante  $p$ -Orbitale an jedem Sauerstoff-Platz. Wir erwarten auch hier, daß die Austauschprozesse, in die ein doppeltes  $p$ -Loch involviert ist, um einen gewissen Faktor unterdrückt sind, könnten diesen jedoch nur bestimmen, wenn wir den Heisenberg-Austausch tatsächlich direkt in vierter Ordnung des Ti-O-Hüpfens berechneten. Hiervon sehen wir ab, denn unser Hauptziel ist es, störungstheoretisch in erster und zweiter Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung antisymmetrische und symmetrische Anisotropie-Terme des Superaustausch-Hamiltonians zu bestimmen, über die bisher sehr wenig bekannt ist. Würden wir hierfür eine Störungsentwicklung bezüglich des Ti-O-Hüpfens (und nicht des effektiven Ti-Ti-Hüpfens) durchführen, müssten wir mindestens die vierte Ordnung des Ti-O-Hüpfens zusammen mit Beiträgen der Spin-Bahn-Kopplung bis zur zweiten Ordnung betrachten. Eine solche Störungsrechnung insgesamt sechster Ordnung ist für uns in dieser Arbeit angesichts der vielen relevanten Orbitale nicht zu leisten.

Der Übersichtlichkeit halber geben wir in Tabelle 2.6 eine Zusammenfassung der in unserer Rechnung benutzten Parameter an.

### 2.1.3 Die Ti-O-Hybridisierung

Unser Modell enthält nicht den kovalenten Beitrag zum Kristallfeld, der sich aus der Hybridisierung zwischen den Ti- $3d$ - und O- $2p$ -Zuständen ergibt. Dieser Mechanismus mischt dem  $\text{Ti}^{3+}$ -Grundzustand angeregte Zustände des Kristallfelds bei, d. h. es gibt eine Beimischung von  $\text{Ti}^{2+}$ -Zuständen begleitet von einer Beimischung von Löchern an den Sauerstoff-Plätzen.

Referenz [45] folgend, schätzen wir im folgenden den Effekt der  $pd$ -Hybridisierung ab. In Abwesenheit dieser Hybridisierung definiert der effektive Parameter  $U_{\text{eff}}$  die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektors und dem niedrigsten

Tabelle 2.6: Übersicht über die verwendeten Modellparameter.

|  |
|--|
| Momente des effektiven ionischen Radius für $\text{Ti}^{3+}$                           |
| $\langle r^2 \rangle = 0.530 \text{ \AA}^2, \langle r^4 \rangle = 0.554 \text{ \AA}^4$ |
| Slater-Integrale für $\text{Ti}^{2+}$  |
| $F_2 = 8F_4/5 = 8.3 \text{ eV}$  |
| Spin-Bahn-Parameter  |
| $\lambda = 18 \text{ meV}$   |
| Slater-Koster-Parameter  |
| $V_{pd\sigma} = -2.4 \text{ eV}, V_{pd\pi} = 1.3 \text{ eV}$                           |
| Effektive Ladungstransfer-Energien (Ti-Ti, Ti-O)                                       |
| $U_{\text{eff}} = 3.5 \text{ eV}, \Delta_{\text{eff}} = 5.5 \text{ eV}$                |

Zustand des  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektors in einem Cluster, das aus zwei benachbarten Ti-Ionen besteht. Diese zwei Arten von Zuständen entsprechen zwei Bändern. Daraus gehen, wenn die  $pd$ -Hybridisierung vorhanden ist, gemäß dem kovalenten Kristallfeld zwei  $pd$ -hybridisierte Bänder hervor. Im allgemeinen haben diese hybridisierten Bänder eine beträchtliche Dispersion: Ihre Peak-zu-Peak-Separation, die man den kombinierten Photoemissions- und inversen Photoemissions-Spektren entnehmen kann, ist durch die Band-Lücke  $E_{\text{gap}}=1.6\text{ eV}$  gegeben und der Abstand zwischen den Bandkanten durch die optische Lücke  $E_{\text{opt}}=0.2\text{ eV}$ , die experimentell als Mott-Lücke beobachtet wird. Die zwischen den beiden  $pd$ -hybridisierten Bändern gemittelte Bandbreite ist somit  $W = E_{\text{gap}} - E_{\text{opt}} = 1.4\text{ eV}$ .

Da die Bänder somit recht dispersiv sind, ergibt sich die Frage, ob ein lokalisiertes Bild angemessen ist, um zumindest näherungsweise das  $\text{LaTiO}_3$ -System zu beschreiben. Um diese Frage zu untersuchen, betrachten wir das kovalente Kristallfeld eines Clusters, das aus einem einzelnen Ti-Ion und den damit vornehmlich hybridisierten sechs umliegenden O-Ionen besteht (diese Rechnung haben wir für Ti-Ion Nr. 1 aus Abb. 2.1 durchgeführt). Folgender Hamiltonian wird für das  $\text{TiO}_6$ -Cluster diagonalisiert:

$$H_{pd} = H^{\text{cf}} + H^c + H_{pd}^{\text{tun}}. \quad (2.11)$$

Hier beschreibt  $H^{\text{cf}}$  das statische Kristallfeld,  $H^c$  die On-Site-Coulomb-Wechselwirkung und  $H_{pd}^{\text{tun}}$  das  $pd$ -Tunneln,

$$H_{pd}^{\text{tun}} = \sum_{ni\alpha} \tilde{t}_{1n}^{i\alpha} d_{1i}^\dagger p_{n\alpha} + \text{h. c.} \quad (2.12)$$

In dieser Gleichung vernichtet  $p_{n\alpha}$  ein Elektron im  $\alpha$ -Orbital am  $n$ -ten Sauerstoff-Platz, siehe (2.10). Wie in der Berechnung des Ti-Ti-Hüpfens werden die  $pd$ -Hüpfamplituden  $\tilde{t}_{1n}^{i\alpha}$  auf die Slater-Koster-Parameter  $V_{pd\sigma}$  und  $V_{pd\pi}$  zurückgeführt, unter Verwendung der Strukturdaten aus Referenz [14]. Der gesamte von den Basiszuständen des  $\text{TiO}_6$ -Clusters, die wir betrachten, aufgespannte Raum besteht aus einem  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor, in dem alle  $p$ -Orbitale besetzt sind, und einem  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektor, in dem sich ein Loch in einem der  $p$ -Orbitale befindet. Die Eigenzustände des Hamiltonians (2.11) haben die Form

$$|\psi\rangle = \sqrt{2 - n_d} |d^1\rangle + \sqrt{n_d - 1} |d^2\rangle, \quad (2.13)$$

wobei  $n_d$  die Besetzungszahl der Ti- $d$ -Schale ist ( $1 \leq n_d \leq 2$ ),  $|d^1\rangle$  ein Zustand mit einem einzelnen Elektron in der  $d$ -Schale sowie vollständig besetzten  $p$ -Schalen auf den umliegenden Sauerstoff-Ionen und  $|d^2\rangle$  ein Zustand mit zwei Elektronen in der  $d$ -Schale sowie einem Loch in der  $p$ -Schale eines der Sauerstoff-Ionen. Wir erhalten für den Grundzustand  $n_d = 1.343$ , d. h. ein  $p$ -Loch an einem der benachbarten Sauerstoff-Plätze tritt mit der Wahrscheinlichkeit 34.3% auf.

Tabelle 2.7: Das kombinierte statische und kovalente Kristallfeld für  $\text{Ti}^{3+}$  (Platz 1); das Spektrum und die Eigenzustände in der orthorhombischen Basis für die  $d$ -Orbitale sind angegeben. Der kovalente Beitrag ist für ein  $\text{TiO}_6$ -Cluster berechnet. Die vollen Eigenzustände sind Linearkombinationen aus  $\text{Ti}^{3+}$ - und  $\text{Ti}^{2+}$ -Zuständen (letztere begleitet von einem  $p$ -Loch an einem der Sauerstoff-Plätze). Hier sind nur die  $\text{Ti}^{3+}$ -Anteile der fünf niedrigsten Eigenzustände gezeigt, entsprechend den Zuständen  $|d^1\rangle$  aus Gleichung (2.13). Zur Koinzidenz des  $t_{2g}$ -Aufspaltungsschemas und der Eigenzustände mit dem rein statischen Fall vgl. Tabelle 2.4.

|           |   |
|-----------|---|
| -0.665 eV | (-0.029, 0.020, 0.778, -0.023, 0.627)                               |
| -0.442 eV | ( 0.087, -0.382, 0.203, 0.874, -0.204)                              |
| -0.431 eV | (-0.393, -0.091, -0.549, 0.284, 0.675)                              |
| 0.739 eV  | ( 0.856, 0.323, -0.211, 0.173, 0.297)                               |
| 0.799 eV  | (-0.323, 0.861, 0.092, 0.354, -0.144)                               |
| Basis:    | $ xy\rangle,  2z^2\rangle,  yz\rangle,  xz\rangle,  x^2-y^2\rangle$ |

Diese Rechnung gestattet die Untersuchung der Eigenzustände des kombinierten statischen und kovalenten Kristallfelds. Die Projektion der fünf niedrigsten Eigenzustände von  $H_{pd}$  auf den  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor (die den Zuständen  $|d^1\rangle$  entspricht) ergibt in sehr guter Näherung dieselben Eigenzustände wie für das statische Kristallfeld allein, man vergleiche Tabelle 2.7 mit Tabelle 2.4. Dieses Ergebnis erklärt, warum trotz der Beimischung von  $\text{Ti}^{2+}$ -Zuständen  $|d^2\rangle$  die Übereinstimmung mit dem NMR-Experiment gemäß Referenz [20] perfekt bleibt, wie aus Gleichung (2.4) ersichtlich ist. Tatsächlich mißt dieses Experiment den  $\text{Ti}^{3+}$ -Anteil  $|d^1\rangle$  des Eigenzustands des kombinierten statischen und kovalenten Kristallfelds und ist offensichtlich nicht empfindlich bezüglich der  $\text{Ti}^{2+}$ -Beimischung  $|d^2\rangle$ . Tabelle 2.7 zeigt auch, daß die  $t_{2g}$ -Aufspaltung fast dieselbe bleibt wie ohne Berücksichtigung des kovalenten Beitrags, während sich der Abstand zwischen den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Energien vergrößert.

Da es extrem kompliziert ist, in die Berechnung des magnetischen Superaustauschs das Hüpfen zwischen den  $pd$ -hybridisierten Zuständen einzubeziehen, treffen wir die Entscheidung, das Hüpfen allein zwischen den  $\text{Ti}^{3+}$ -Zuständen zu betrachten. Die in Tabelle 2.7 angegebenen Ergebnisse – die zeigen, daß die Projektionen der Eigenzustände des kombinierten statischen und kovalenten Kristallfelds auf den  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor fast dieselben sind wie im rein statischen Fall – stellen sicher, daß die  $\text{Ti}^{3+}$ -Zustände, die wir verwenden, einen angemessenen Ausgangspunkt für die Berechnung des Superaustauschs darstellen. Allerdings ist es grundsätzlich möglich, daß Rechnungen für andere Größen größere quantitative Unterschiede hervorbringen würden.

### 2.1.4 Das magnetische Moment

Die bereits erwähnte Reduktion des magnetischen Moments um 14.1 % aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungs- und Kristallfeld-Effekten erhalten wir aus einer simultanen Diagonalisierung von  $H_{mn}^{\text{cf}}$  und  $H_{mn}^{\text{so}}$  für ein einzelnes  $\text{Ti}^{3+}$ -Ion. Diese Reduktion des magnetischen Moments gemäß dem nicht vollständig unterdrückten orbitalen Moment wird wie folgt abgeschätzt. Die Spin-Komponente entlang einer ausgewählten Richtung kommutiert nicht mit  $H_{mn}^{\text{so}}$  und ergibt daher keine gute Quantenzahl für den kombinierten Hamiltonian  $H_{mn}^{\text{cf}} + H_{mn}^{\text{so}}$ . Jedoch sind die Eigenzustände dieses kombinierten Hamiltonians symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich einer Zeitumkehr. Diese Eigenschaft führt zu fünf Kramers-Dubletts für ein einzelnes  $\text{Ti}^{3+}$ -Ion. Weil das geordnete magnetische Moment hauptsächlich dem G-Typ entspricht und entlang der  $x$ -Achse ausgerichtet ist [14], benutzen wir diese Dubletts, um den Erwartungswert des magnetischen Moments zu bestimmen. Indem wir aus allen möglichen Linearkombinationen des Grundzustandsdubletts diejenige mit der größtmöglichen Polarisation des magnetischen Moments entlang der  $x$ -Achse auswählen, erhalten wir den Erwartungswert  $\langle l_k^x + 2s_k^x \rangle \mu_B = 0.859 \mu_B$ . Dieser Effekt ist nicht in unserer Störungsrechnung für den magnetischen Austausch enthalten. Jedoch erklärt er teilweise, warum das im Experiment beobachtete geordnete Moment entlang der  $x$ -Achse gegenüber  $1 \mu_B$  reduziert ist.

Die Ti-O-Hybridisierung besitzt kaum Einfluß auf das magnetische Moment. Für die hier benutzten Parameter ergibt die Beimischung der Spin-0- und Spin-1- $\text{Ti}^{2+}$ -Zustände im Grundzustand des kovalenten Kristallfelds des Clusters ein um 0.5 % reduziertes magnetisches Moment.

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, werden unsere Berechnungen im weiteren nicht diese Renormierungen der Stärke des magnetischen Moments beinhalten. Von jetzt an konzentrieren wir uns darauf, die magnetische Struktur im Grundzustand zu finden.

### 2.1.5 Vergleich mit anderen Modellen

An diesem Punkt weisen wir auf eine Reihe von Unterschieden zwischen unserem Modell und drei anderen Rechnungen hin, die in den Referenzen [19], [25] und [49] enthalten sind.

Die LDA+DMFT-Rechnung [19] ergibt einen (hier mit  $|0''\rangle$  bezeichneten) Grundzustand, dessen Projektion auf den aus dem Experiment abgeleiteten Grundzustand gemäß Gleichung (2.3)  $|\langle 0' | 0'' \rangle|^2 = 87.80\%$  liefert, während wir 99.06 % erhalten, siehe (2.4). Ein noch größerer Unterschied (der zum Teil durch den Unterschied der Grundzustands-Orbitale zu erklären ist) besteht zwischen den Nächstnachbar-Hüpfamp-

lituden, die die Ti-Ionen im Grundzustand koppeln: Die in Referenz [19] angegebenen Werte sind etwa halb so groß wie diejenigen, die wir verwenden, und beinhalten eine kleinere intra-planare Amplitude als die inter-planare.

Wie bereits erwähnt, berücksichtigt Referenz [25] nur das Kristallfeld gemäß den La-Ionen. Zudem werden die intra-ionischen Coulomb-Korrelationen mittels des Kanamori-Schemas genähert, das die Aufspaltung der Spin-Triplett-Zustände ignoriert. Im Gegensatz zu Referenz [25] berücksichtigen wir das Kristallfeld sowohl für die  $\text{Ti}^{3+}$ - als auch für die  $\text{Ti}^{2+}$ -Konfiguration sowie die vollen intra-ionischen Coulomb-Korrelationen für letztere. Dieser Punkt ist besonders wichtig: Die Spin-Triplett-Zustände als  $\text{Ti}^{2+}$ -Zwischenzustände verursachen eine ferromagnetische Kopplung, während die Spin-Singulett-Zustände eine antiferromagnetische Kopplung ergeben [48]. Das führt zu einem Wettbewerb zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Beiträgen zum magnetischen Austausch. Andererseits vernachlässigen wir die geringe  $pp$ -Hybridisierung, die in der Rechnung aus Referenz [25] enthalten ist.

Eine aktuelle Berechnung des Kristallfelds bei Raum-Temperatur unter Berücksichtigung des kovalenten Beitrags und der Spin-Bahn-Kopplung [49] ergibt im wesentlichen dasselbe  $t_{2g}$ -Aufspaltungsschema wie unsere Rechnung, wobei dort das Ergebnis für den Abstand zwischen den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zuständen um etwa 0.9 eV größer ist als in unserer Rechnung für den Fall inklusive Kovalenz. Analog zu dem Vorgehen, mit dem wir die Reduktion des magnetischen Moments gemäß der Spin-Bahn-Kopplung in Abschnitt 2.1.4 bestimmt haben, hat der in Referenz [49] berechnete Grundzustand verschränkte Spin-Up- und Spin-Down-Zustände, d. h. der orbitale Sektor ist nicht separabel vom Spin-Sektor. Der Grundzustand ist auch dort in der Form angegeben, die die größtmögliche magnetische Polarisierung entlang der Quantisierungsachse beinhaltet. Bezeichnen wir den Spin-Up-Anteil dieses Grundzustands mit  $|0'''\rangle$ , stellt sich heraus, daß das Überlappquadrat mit dem experimentell bestimmten Orbital  $|\langle 0' | 0'''\rangle|^2 = 92.47\%$  ist. Referenz [49] erhält die Reduktion des G-Typ-Moments gemäß dem Kristallfeld und der Spin-Bahn-Kopplung in einer Höhe von 9.5%, während unser Ergebnis 14.1% ist, siehe Abschnitt 2.1.4. Wir werden den Vergleich mit Referenz [49] fortsetzen, wenn wir in Abschnitt 2.3 Ergebnisse unserer Rechnung diskutieren.

## 2.2 Der effektive Spin-Hamiltonian

Unser Ziel ist es, aus dem vollen Hamiltonian  $H_{mn} = H_{mn}^0 + V_{mn}$  einen effektiven Spin-Hamiltonian zu erhalten, der innerhalb des Hilbert-Raums wirkt, der dem vierfach entarteten Grundzustand von  $H_{mn}^0$  zugeordnet ist.

Im allgemeinen besteht ein Operator, der innerhalb des Grundzustandsraums der



zwei Ti-Ionen an den Plätzen  $m$  und  $n$  wirkt, aus Linearkombinationen von Termen

$$d_{m0\sigma'_m}^\dagger d_{n0\sigma'_n}^\dagger d_{n0\sigma_n} d_{m0\sigma_m}, \quad (2.14)$$

wobei wie zuvor  $d_{n0\sigma_n}^\dagger$  ( $d_{n0\sigma_n}$ ) ein Elektron im Kristallfeld-Grundzustand am Platz  $n$  mit der Spin- $z$ -Komponente  $\sigma_n$  erzeugt (vernichtet). Weil sich an jedem Ti-Platz ein Elektron befindet, können die Erzeuger- und Vernichter-Operatoren durch am Platz wirkende Spin-1/2-Operatoren  $\mathbf{S}_n$  ausgedrückt werden,

$$\begin{aligned} d_{n0\uparrow}^\dagger d_{n0\downarrow} &= S_n^+, & d_{n0\downarrow}^\dagger d_{n0\uparrow} &= S_n^-, \\ d_{n0\uparrow}^\dagger d_{n0\uparrow} &= \frac{1}{2} + S_n^z, & d_{n0\downarrow}^\dagger d_{n0\downarrow} &= \frac{1}{2} - S_n^z. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Jeder Operator, der innerhalb des Grundzustandsraums der zwei Ti-Ionen wirkt, kann durch die folgenden 16 Operatoren dargestellt werden:

$$\begin{aligned} &1 \quad (\text{Konstante}), \\ &S_k^\alpha \quad (\text{Einzelionen-Terme}), \\ &S_m^\alpha S_n^\beta \quad (\text{Spin-Kopplungen zwischen den Plätzen}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

mit  $k = m, n$  und  $\alpha, \beta = x, y, z$ . Weil der Hamiltonian invariant unter Zeitumkehr ist, treten keine Einzelionen-Terme auf. Daher nimmt der effektive Spin-Hamiltonian (unter Vernachlässigung konstanter Terme) die Form an:

$$h_{mn} = \mathbf{S}_m \cdot A_{mn} \cdot \mathbf{S}_n, \quad (2.17)$$

wobei  $A_{mn}$  ( $= A_{nm}^t$ ) die  $3 \times 3$ -Superaustausch-Matrix ist. Diese Matrix kann in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil zerlegt werden. Die drei (nichttrivialen) Komponenten des letzteren konstituieren den Moriya-Vektor  $\mathbf{D}_{mn}$  ( $= -\mathbf{D}_{nm}$ ). Wenn wir ferner den isotropen Anteil aus  $A_{mn}$  extrahieren, d. h. die Heisenberg-Kopplung  $J_{mn}$ , hat der effektive Spin-Hamiltonian die Form:

$$h_{mn} = J_{mn} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n + \mathbf{D}_{mn} \cdot (\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n) + \mathbf{S}_m \cdot A_{mn}^s \cdot \mathbf{S}_n. \quad (2.18)$$

Hier bezeichnet  $A_{mn}^s$  die symmetrische Anisotropie. Gemäß den Raumgruppen-Symmetrien kann man alle drei Arten der magnetischen Kopplungen, die zu den acht planaren Ti-Ti-Bonds gehören, aus denen für einen einzelnen Bond erhalten; das gilt auch für die vier inter-planaren Bonds, siehe Tabelle 2.8.

Die verschiedenen magnetischen Kopplungen, die in Gleichung (2.18) auftreten, berechnen wir mittels Störungstheorie in führender Ordnung von  $V_{mn}$ , d. h. in zweiter Ordnung des Hüpfens  $t_{mn}$  sowie in erster und zweiter Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung (die mit  $\lambda$  skaliert). Um diese Rechnung durchzuführen, führen wir den

*Tabelle 2.8: Symmetrien des effektiven Spin-Hamiltonians gemäß der Raumgruppe. Die Beziehungen zwischen den anisotropen Kopplungen sind wie folgt abgekürzt.  $(+, +, +)_{12} = (-, +, +)_{16}$  bedeutet  $\mathbf{D}_{12} = (-D_{16}^x, D_{16}^y, D_{16}^z)$  etc. Gemäß der Spiegelebene  $z = 1/4$  haben die Moriya-Vektoren zwischen den ab-Ebenen verschwindende  $z$ -Komponenten und die symmetrischen Anisotropien, die verschiedene Ebenen koppeln, verschwindende  $yz$ - und  $xz$ -Einträge. Die Transformation der symmetrischen Anisotropien wird durch die off-diagonalen Koeffizienten  $(A_{mn}^{syz}, A_{mn}^{sxx}, A_{mn}^{sxy})$  charakterisiert, wobei die diagonalen Koeffizienten in bzw. zwischen den Ebenen invariant sind.*

| Heisenberg-Kopplungen   |
|---|
| $J_{12} = J_{16} = J_{25} = J_{65} = J_{34} = J_{38} = J_{47} = J_{87},$  |
| $J_{13} = J_{24} = J_{39} = J_{410}$  |
| Moriya-Vektoren   |
| $(+, +, +)_{12} = (-, +, +)_{16} = (+, -, -)_{25} = (-, -, -)_{65}$<br>$= (-, -, +)_{34} = (+, -, +)_{38} = (-, +, -)_{47} = (+, +, -)_{87},$<br>$(+, +, 0)_{13} = (+, -, 0)_{24} = (-, -, 0)_{39} = (-, +, 0)_{410}$ |
| Symmetrische Anisotropien   |
| $(+, +, +)_{12} = (+, -, -)_{16} = (+, -, -)_{25} = (+, +, +)_{65}$<br>$= (-, -, +)_{34} = (-, +, -)_{38} = (-, +, -)_{47} = (-, -, +)_{87},$<br>$(0, 0, +)_{13} = (0, 0, -)_{24} = (0, 0, +)_{39} = (0, 0, -)_{410}$ |

Projektions-Operator  $P_{mn}^0$  auf den Grundzustandsraum von  $H_{mn}^0$  ein, sowie den kombinierten Resolventen- und Projektions-Operator  $S_{mn}$  auf die angeregten Zustände von  $H_{mn}^0$  [50]. Die formalen Ausdrücke für die von uns benötigten Terme sind in Anhang C angegeben, gemäß Referenz [50]. Mithilfe der Projektions-Operatoren erhalten die verschiedenen Terme aus Gleichung (2.18) die folgende Struktur. Der isotrope Heisenberg-Austausch ist in führender Ordnung

$$J_{mn} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n = P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} P_{mn}^0. \quad (2.19)$$

Der zweite Term in Gleichung (2.18) ist die antisymmetrisch anisotrope Dzyaloshinskii-Moriya-Austauschwechselwirkung, die aus Prozessen zweiter Ordnung des Tunnel-Hamiltonians und erster Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung hervorgeht,

$$\mathbf{D}_{mn} \cdot (\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n) = P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{so}} P_{mn}^0 + P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{so}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} P_{mn}^0. \quad (2.20)$$

Tatsächlich gibt es in dieser Störungsordnung zusätzlich Terme, in denen zwei  $\text{Ti}^{2+}$ -Resolventen auftreten, z. B.  $P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{so}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} P_{mn}^0$ . Diese Terme werden gegenüber denjenigen, die wir betrachten (s. o.), um einen Faktor  $\simeq \Delta_{\text{cf}}/U_{\text{eff}} = 0.059$  unterdrückt, wobei  $\Delta_{\text{cf}} = 0.208 \text{ eV}$  die Lücke zwischen dem Grundzustand des Einteilchen-Kristallfelds und dem ersten angeregten Zustand ist, siehe Tabelle 2.4. Referenz [55] folgend, bezeichnen wir die Vektoren  $\mathbf{D}_{mn}$ , die sich auf die mikroskopischen Single-Bond-Kopplungen der Spins beziehen, als Moriya-Vektoren. Die makroskopischen antisymmetrisch anisotropen Kopplungen zwischen den Untergitter-Magnetisierungen des klassischen Grundzustands (die wir im folgenden Abschnitt diskutieren) bezeichnen wir als Dzyaloshinskii-Vektoren. Diese stehen mit den Moriya-Vektoren in Verbindung, sind aber nicht notwendig dieselben Vektoren.

Abschließend ergeben Prozesse zweiter Ordnung sowohl des Tunnelns als auch der Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} & \mathbf{S}_m \cdot A_{mn}^s \cdot \mathbf{S}_n + \mathbf{D}'_{mn} \cdot (\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n) \\ &= P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{so}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{so}} P_{mn}^0 \\ &+ P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{so}} S_{mn} H_{mn}^{\text{so}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} P_{mn}^0 + P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{so}} S_{mn} H_{mn}^{\text{so}} P_{mn}^0 \\ &- \frac{1}{2} P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{so}} S_{mn}^2 H_{mn}^{\text{so}} P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} P_{mn}^0 \\ &- \frac{1}{2} P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{tun}} S_{mn} H_{mn}^{\text{tun}} P_{mn}^0 H_{mn}^{\text{so}} S_{mn}^2 H_{mn}^{\text{so}} P_{mn}^0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Aus diesen Termen ergeben sich sowohl die symmetrischen Anisotropien  $A_{mn}^s$  als auch Korrekturen  $\mathbf{D}'_{mn}$  der Ordnung  $\lambda^2$  für die Moriya-Vektoren. Wir haben wieder Terme weggelassen, die zwei  $\text{Ti}^{2+}$ -Resolventen enthalten.

Tabelle 2.9: Die berechneten Single-Bond-Spinkopplungen (in meV). Die Moriya-Vektoren sind inklusive der Korrekturen  $\mathbf{D}'_{mn}$  der Ordnung  $\lambda^2$  angegeben. Die symmetrischen Anisotropien sind als  $\mathbf{A}_{mn}^d = (A_{mn}^{sxx}, A_{mn}^{syy}, A_{mn}^{szz})$  und  $\mathbf{A}_{mn}^{\text{od}} = (A_{mn}^{syz}, A_{mn}^{sxz}, A_{mn}^{sxy})$  für die diagonalen bzw. off-diagonalen Einträge angegeben.

|  |
|--|
| Heisenberg-Kopplungen  |
| $J_{12} = 24.616, J_{13} = 19.416$   |
| Moriya-Vektoren  |
| $\mathbf{D}_{12} = (3.254, -1.273, -1.286), \mathbf{D}_{13} = (-2.886, 0.543, 0)$  |
| Symmetrische Anisotropien  |
| $\mathbf{A}_{12}^d = (0.188, 0.066, 0.037), \mathbf{A}_{13}^d = (-0.039, -0.218, -0.190),$<br>$\mathbf{A}_{12}^{\text{od}} = (-0.035, -0.111, -0.088), \mathbf{A}_{13}^{\text{od}} = (0, 0, -0.074)$ |

Wie in den Referenzen [55, 56] gezeigt wurde, ist es für eine systematische Beschreibung der magnetischen Anisotropien gemäß der Spin-Bahn-Kopplung erforderlich, sowohl die Prozesse erster als auch zweiter Ordnung von  $\lambda$  zu berücksichtigen. Der technische Grund dafür besteht darin, daß der Erwartungswert des Kreuzprodukts im zweiten Term von Gleichung (2.18) ebenfalls von der Ordnung  $\lambda$  ist, so daß die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung insgesamt mindestens in der zweiten Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung auftritt. Als ein Ergebnis davon kann, obwohl die antisymmetrische Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung alleingegenommen eine Spin-Verkantung verursacht, das System unter bestimmten Bedingungen die Rotationsinvarianz der Spins behalten, wenn die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung zusammen mit der symmetrischen Anisotropie betrachtet wird.

Die detaillierte Berechnung der verschiedenen Terme aus den Gleichungen (2.19), (2.20) und (2.21) ist langwierig, folgt aber einfachen Prinzipien. Weitere Einzelheiten dazu sind in Anhang C angegeben. Die Werte für die magnetischen Kopplungen, die wir unter Verwendung der in Tabelle 2.6 angeführten Modellparameter erhalten, sind in Tabelle 2.9 aufgeführt.

Spin-1- $\text{Ti}^{2+}$ -Zwischenzustände führen zu einem ferromagnetischen Beitrag zum Heisenberg-Austausch und Spin-0- $\text{Ti}^{2+}$ -Zwischenzustände zu einem antiferromagnetischen [48]. Entsprechend gibt es eine Rivalität zwischen diesen beiden Arten von Beiträgen. Die Balance zwischen diesen Beiträgen hängt von den  $d^2$ -Coulomb-Korrelationen und dem Kristallfeld ab (zum entsprechenden Spektrum siehe Abb. C.1 in Anhang C.1.3), die wir, wie in Abschnitt 2.1.5 geschildert, im Gegensatz insbesondere zu Arbeit [25] so systematisch wie möglich berücksichtigen. Um diese Rivalität der Beiträge aufzuzei-

gen, geben wir an dieser Stelle separat die Werte für die Heisenberg-Kopplungen an, die sich nur unter Berücksichtigung von Singulett-Zuständen als Zwischenzuständen ergeben würden ( $J_{ij}^s$ ) bzw. unter ausschließlicher Berücksichtigung von Triplett-Zuständen ( $J_{ij}^t$ ). Wir haben insgesamt  $J_{ij} = J_{ij}^s + J_{ij}^t$ . Die Rechnung ergibt:  $J_{12}^s=38.984$  meV,  $J_{12}^t=-14.369$  meV,  $J_{13}^s=32.148$  meV,  $J_{13}^t=-12.731$  meV. Obwohl also für intra- wie auch inter-planare Bonds der rein antiferromagnetische Anteil klar dominiert, ist andererseits der ferromagnetische Anteil jeweils nicht vernachlässigbar. Die Rivalität der beiden Beiträge wird sich im Fall von  $\text{YTiO}_3$  als noch stärker herausstellen und eine erheblich empfindlichere Balance zwischen ihnen beinhalten, was dort die realistische Berechnung der Heisenberg-Kopplungen im Rahmen der von uns vorgenommenen Näherungen erschwert bzw. sogar verhindert.

Aus den Beiträgen  $J_{ij}^s$  und  $J_{ij}^t$  ist auch abzulesen, daß die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln [51–53] in den von uns untersuchten Titanaten (auf diesen Punkt kommen wir auch in der Diskussion von  $\text{YTiO}_3$  zurück) keinen zwingenden Schluß ermöglichen. Die Verknickung der Ti-O-Ti-Bonds erschwert die Anwendbarkeit dieser Regeln, nach denen tendenziell bei einer antiferro-orbitalen Kopplung eine ferromagnetische Kopplung favorisiert ist und bei einer ferro-orbitalen Kopplung eine antiferromagnetische. Die Verknickung der Bonds führt dazu, daß ein Sauerstoff-vermitteltes Hüpfen zwischen orthogonalen Orbitalen an benachbarten Ti-Plätzen vorliegt. Im Fall von  $\text{LaTiO}_3$  liegt sowohl (verkantet) antiferro-orbitale als auch antiferromagnetische Kopplung zwischen den  $ab$ -Ebenen vor.

Wie offensichtlich ist, führt die zu Beginn von Abschnitt 2.1.2 erwähnte Unterdrückung der sechsten Ordnung im Ti-O-Hüpfen gegenüber der von uns effektiv betrachteten vierten Ordnung um den Faktor 0.19 – unter separater Betrachtung der ferromagnetischen und der antiferromagnetischen Beiträge zum Heisenberg-Austausch – dazu, daß sowohl für intra- als auch interplanare Ti-Ti-Bonds die höheren Störungsordnungen die Heisenberg-Kopplung nicht so modifizieren können, daß insgesamt ein Wechsel von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Kopplung stattfände. (Die achte Ordnung im Ti-O-Hüpfen ist gegenüber der sechsten wiederum um einen Faktor von 0.19 unterdrückt etc.) Unser Modell ergibt in diesem Sinne eine klare antiferromagnetische Heisenberg-Kopplung sowohl für intra- als auch inter-planare Ti-Ti-Bonds. Wir erwarten auch nicht, daß die von uns nicht beachteten Auswirkungen einerseits der Austauschprozesse, in die in virtuellen Zwischenzuständen doppelte  $p$ -Löcher involviert sind, und andererseits der  $\text{Ti}^{2+}$ -Beimischung in den Grundzustand die Austauschkopplung erheblich modifizieren. (Zum Vergleich der von uns berechneten Spinkopplungen mit dem Experiment kommen wir im folgenden Abschnitt, wenn wir den klassischen magnetischen Grundzustand berechnen, und in Kapitel 3, wenn wir das resultierende Spinwellenspektrum untersuchen.) Bei  $\text{YTiO}_3$  hingegen, das wir in den Kapiteln 4 und 5 behandeln werden, werden wir nicht in der Lage sein, auf Grundlage unseres Mo-

dells in der von uns betrachteten zweiten Störungsordnung des Ti-Ti-Hüpfens (und im Rahmen der von uns vorgenommenen sonstigen Näherungen) eine zuverlässige Aussage über das Vorzeichen der Heisenberg-Kopplung zu machen.

## 2.3 Die magnetische Ordnung des klassischen Grundzustands

Der Spin-Hamiltonian für einzelne Bonds aus Gleichung (2.18) bildet die Basis für den makroskopischen magnetischen Hamiltonian, aus dem die magnetische Ordnung des klassischen Grundzustands folgt. Um den magnetischen Hamiltonian zu konstruieren, wird das gesamte Ti-Gitter in vier Untergitter zerlegt. Die magnetische Einheitszelle enthält also vier Ti-Ionen, genau wie die kristallographische. Die vier Untergitter werden den Nummern der vier Ti-Ionen in der kristallographischen Einheitszelle aus Abb. 2.1 entsprechend numeriert (Untergitter Nr.  $i=1$  entspricht Ti-Ion 1 und seinen Bravais-Translationen etc.). Unter Zuordnung einer Magnetisierung  $\mathbf{M}_i$  (pro Platz) von fester Größe zu jedem Untergitter summiert man über alle Bonds, die die vier Untergitter koppeln, um den *makroskopischen* magnetischen Hamiltonian zu erhalten:

$$H_M = \sum_{ij} [I_{ij} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j + \mathbf{D}_{ij}^D \cdot (\mathbf{M}_i \times \mathbf{M}_j) + \mathbf{M}_i \cdot \Gamma_{ij} \cdot \mathbf{M}_j], \quad (2.22)$$

wobei das Indexpaar  $ij$  über die vier Untergitter-Paare 12, 13, 24 und 34 aus Abb. 2.1 läuft. Dieses Summierungsverfahren führt zu den makroskopischen magnetischen Kopplungen:  $I_{ij}$  ist die makroskopische isotrope Kopplung,  $\mathbf{D}_{ij}^D$  sind die Dzyaloshinskii-Vektoren (deren führende Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung die Ordnung  $\lambda$  ist und die die makroskopischen antisymmetrischen Anisotropien darstellen), und  $\Gamma_{ij}$  sind die makroskopischen symmetrischen Anisotropie-Tensoren (der führenden Ordnung  $\lambda^2$ ). Die Beziehungen zwischen diesen makroskopischen Kopplungen und den mikroskopischen Single-Bond-Kopplungen sind in Tabelle 2.10 angeführt. Die wechselseitigen Beziehungen zwischen den makroskopischen Kopplungen, die durch die Symmetrien der Raumgruppe vorgegeben sind, sind in Tabelle 2.11 enthalten.

Unsere nächste Aufgabe ist es, den Erwartungswert von  $H_M$  zu minimieren und die verschiedenen Untergitter-Magnetisierungen zu finden. Da Ähnlichkeiten zwischen den Ti-Ionen gegeben sind (d. h. Symmetriebeziehungen, auf die wir im Detail unten zu sprechen kommen), nehmen wir als nächstes an, daß alle vier Vektoren  $\mathbf{M}_i$  denselben Betrag haben, den wir mit  $M$  bezeichnen, sich aber in ihren Richtungen unterscheiden. Weil Gleichung (2.22) quadratisch in  $M$  ist, wird die Minimierung ausschließlich in der Lage sein, die Richtungen dieser Vektoren zu ergeben und nicht den Wert von  $M$ .

Tabelle 2.10: Die makroskopischen Kopplungen der Untergitter-Magnetisierungen, ausgedrückt durch die mikroskopischen Single-Bond-Kopplungen. Zum Beispiel haben wir  $I_{12} = J_{12}$ , aber  $I_{13} = J_{13}/2$ . Das kommt daher, daß die Koordinationszahl eines Ti-Ions Vier in den Ebenen und Zwei zwischen den Ebenen ist.

|   |
|---|
| Isotrope Kopplungen   |
| $I_{12} = J_{12}, I_{13} = \frac{1}{2}J_{13}$   |
| Dzyaloshinskii-Vektoren   |
| $\mathbf{D}_{12}^D = (0, D_{12}^y, D_{12}^z), \mathbf{D}_{13}^D = \frac{1}{2}\mathbf{D}_{13}$                   |
| Makroskopische symmetrische Anisotropien  |
| $\Gamma_{12}^d = \mathbf{A}_{12}^d, \Gamma_{12}^{od} = (A_{12}^{syz}, 0, 0), \Gamma_{13} = \frac{1}{2}A_{13}^s$ |

Tabelle 2.11: Symmetrien des magnetischen Hamiltonians entsprechend der Raumgruppe. Die Beziehungen für die anisotropen Kopplungen sind abgekürzt wie in Tabelle 2.8. Gemäß den Gleitspiegelungs-Ebenen haben die Dzyaloshinskii-Vektoren für planare (Untergitter-)Bonds verschwindende  $x$ -Komponenten und die entsprechenden symmetrischen Anisotropien verschwindende  $xz$ - und  $xy$ -Einträge. Wegen der Spiegelebenen haben die Dzyaloshinskii-Vektoren für die inter-planaren Bonds verschwindende  $x$ -Komponenten und die entsprechenden symmetrischen Anisotropien verschwindende  $yz$ - und  $xz$ -Einträge.

|  |
|--|
| Isotrope Kopplungen  |
| $I_{12} = I_{34}, I_{13} = I_{24}$                                 |
| Dzyaloshinskii-Vektoren  |
| $(0, +, +)_{12} = (0, -, +)_{34}, (+, +, 0)_{13} = (+, -, 0)_{24}$ |
| Makroskopische symmetrische Anisotropien                           |
| $(+, 0, 0)_{12} = (-, 0, 0)_{34}, (0, 0, +)_{13} = (0, 0, -)_{24}$ |

Daher betrifft das Hauptergebnis dieses Kapitels die *magnetische Struktur* des Grundzustandes, die von diesen Richtungen reflektiert wird. Wie in Abschnitt 2.1.4 diskutiert, hängt der tatsächliche Wert von  $M$  von vielen Faktoren ab, deren genaue Untersuchung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. In der Tat wird dieser Wert weiter durch *Quanten-Fluktuationen* reduziert werden, die aus der Nullpunktbewegung der Spinwellen um unseren klassischen Grundzustand herum hervorgehen.

Um das Auffinden der Richtungen der Momente zu vereinfachen, benutzen wir Ergebnisse der Gruppentheorie. Im allgemeinen gibt es, den Symmetrien der Raumgruppe  $Pbnm$  entsprechend, vier Möglichkeiten für die Symmetrie der Untergitter-Magnetisierungen des klassischen Grundzustandes, wie aufgeführt in Tabelle 2.12 [11]. Durch Überprüfung jeder dieser Möglichkeiten haben wir festgestellt, daß man die niedrigste Energie für die erste Möglichkeit in dieser Tabelle erhält. Unter Verwendung dieser Symmetrie ist es möglich, alle vier Vektoren mithilfe zweier Winkel  $\varphi$  und  $\vartheta$  darzustellen, siehe Tabelle 2.13. Die Durchführung der Minimierung liefert schließlich die in Tabelle 2.14 angegebenen Winkel (diese Tabelle enthält auch die berechneten makroskopischen Kopplungskoeffizienten); die entsprechende magnetische Struktur ist in Abb. 2.3 gezeigt. Die magnetische Struktur stellt das Hauptergebnis dieses Kapitels dar. Der klassische magnetische Grundzustand besitzt die folgende Symmetrie: Die  $x$ -Komponenten der Magnetisierungen ordnen antiferromagnetisch in einer G-Typ-Struktur (in einer reinen G-Typ-Struktur reduziert sich die Zahl der vier verschiedenen Untergitter auf zwei). Die  $y$ -Komponenten ordnen ebenfalls antiferromagnetisch, allerdings in einer A-Typ-Struktur. Abschließend ordnen die  $z$ -Komponenten der Magnetisierungen ferromagnetisch. Der dominierenden Heisenberg-Kopplung entsprechend, beobachtet man, daß die magnetische Struktur des klassischen Grundzustandes vornehmlich vom G-Typ ist. Die bevorzugte Richtung entlang der  $x$ -Achse (*easy axis*) und die Verkantungs-Winkel (die beide proportional zur Spin-Bahn-Kopplung  $\lambda$  sind) resultieren aus den anisotropen Kopplungen des Modells. Diese brechen die Rotationsinvarianz der Magnetisierungen und verursachen auch die Abweichung von der reinen G-Typ-Struktur.

Diese komplexe magnetische Grundzustands-Struktur kann die Analyse der Stärke  $M$  erschweren; verschiedene Spin-Komponenten können unterschiedlich entsprechend den in Abschnitt 2.1.4 aufgeführten Faktoren und gemäß Quantenfluktuationen renormiert werden. Da jedoch die Ordnung hauptsächlich vom G-Typ ist, erwarten wir, daß es möglich sein wird, den tatsächlichen Wert von  $M$  hauptsächlich mithilfe der  $x$ -Komponente abzuschätzen.

Die magnetische Struktur, die wir erhalten, ist voll mit der experimentellen nach Referenz [14] konsistent. Aus diesem Experiment ist ersichtlich (im Gegensatz zu dem in Referenz [11] geschilderten, das offen läßt, ob es sich um die erste oder die vierte Möglichkeit aus Tabelle 2.12 handelt), daß das G-Typ-Moment tatsächlich entlang der



Tabelle 2.12: Alle Typen magnetischer Ordnung, die mit der Raumgruppe  $Pbnm$  verträglich sind. Es gibt vier Möglichkeiten, die mittels  $x^s, x^a, z^s$  und  $z^a$  bezeichnet werden. Diese sind erlaubt, weil der geordnete Zustand symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Gleitspiegel-Ebene  $x = 1/4$  bzw. der Spiegelebene  $z = 1/4$  sein kann. Die Ordnung in  $\text{LaTiO}_3$  ist vom ersten unten aufgeführten Typ. Dort bezeichnet  $G_x$  das antiferromagnetische G-Typ-Moment entlang  $x$ ,  $A_y$  das antiferromagnetische A-Typ-Moment entlang  $y$  und  $F_z$  das ferromagnetische Moment entlang  $z$ . Die anderen Möglichkeiten beinhalten auch antiferromagnetische Ordnung des C-Typs, z. B.  $C_z$  für die  $z$ -Komponenten des magnetischen Moments. Die Magnetisierungen  $\mathbf{M}_i$  der Untergitter sind in Abhängigkeit von  $\mathbf{M}_1$  gegeben.  $(+, +, +)_1 = (-, +, +)_2$  bedeutet  $\mathbf{M}_1 = (-M_2^x, M_2^y, M_2^z)$  etc.

| 1. $x^s, z^a$  | 2. $x^a, z^a$  | 3. $x^s, z^s$  | 4. $x^a, z^s$  |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $(+, +, +)_1$  | $(+, +, +)_1$  | $(+, +, +)_1$  | $(+, +, +)_1$  |
| $=(-, +, +)_2$ | $=(+, -, -)_2$ | $=(-, +, +)_2$ | $=(+, -, -)_2$ |
| $=(-, -, +)_3$ | $=(-, -, +)_3$ | $=(+, +, -)_3$ | $=(+, +, -)_3$ |
| $=(+, -, +)_4$ | $=(-, +, -)_4$ | $=(-, +, -)_4$ | $=(+, -, +)_4$ |
| $G_x A_y F_z$  | $A_x G_y C_z$  | $C_x F_y A_z$  | $F_x C_y G_z$  |

Tabelle 2.13: Die Struktur der magnetischen Ordnung (es handelt sich um die erste Möglichkeit aus Tabelle 2.12), charakterisiert durch die Untergitter-Magnetisierungen  $\mathbf{M}_i$  im klassischen Grundzustand (normiert auf den Wert  $M$ ), ausgedrückt durch die Verkantungs-Winkel  $\varphi$  und  $\vartheta$ . Jeder dieser Winkel ist proportional zum Spin-Bahn-Parameter  $\lambda$ .

|   |
|---|
| $x$ -Komponenten: G-Typ   |
| $-M_1^x = M_2^x = M_3^x = -M_4^x = M \cos \varphi \cos \vartheta$ |
| $y$ -Komponenten: A-Typ   |
| $-M_1^y = -M_2^y = M_3^y = M_4^y = M \sin \varphi \cos \vartheta$ |
| $z$ -Komponenten: ferromagnetisch                                 |
| $M_1^z = M_2^z = M_3^z = M_4^z = M \sin \vartheta$                |

Tabelle 2.14: Die Werte der makroskopischen magnetischen Kopplungen in meV, die daraus resultierenden Verkantungs-Winkel der Magnetisierungen im klassischen Grundzustand und die resultierenden Beträge der geordneten Momente (auf den Wert  $M$  normiert). Drei Koeffizienten der makroskopischen symmetrischen Anisotropien sind berücksichtigt (siehe Text).

|   |
|---|
| Isotrope Kopplungen   |
| $I_{12} = 24.616, I_{13} = 9.708$   |
| Dzyaloshinskii-Vektoren   |
| $\mathbf{D}_{12}^D = (0, -1.273, -1.286), \mathbf{D}_{13}^D = (-1.589, 0.271, 0)$ |
| Makroskopische symmetrische Anisotropien  |
| $\Gamma_{12}^{xx} = 0.188, \Gamma_{13}^{xx} = -0.020, \Gamma_{13}^{xy} = -0.037$  |
| Verkantungs-Winkel  |
| $\varphi = 1.42^\circ, \vartheta = 0.80^\circ$                                    |
| Geordnete Momente   |
| $\mathbf{M} = (\pm 0.9996, \pm 0.0248, 0.0140) M$                                 |

$x$ -Achse orientiert ist und das ferromagnetische Moment entlang der  $z$ -Achse. Weil das Experiment aus Referenz [14] bezüglich eines kleinen Moments entlang der  $y$ -Achse nicht empfindlich ist [54], widerspricht zudem unser kleines antiferromagnetisches A-Typ-Moment entlang dieser Richtung nicht den experimentellen Daten. Wir heben ausdrücklich hervor, daß die Symmetrie solch eine Ordnung erlaubt, wenn die G-Typ-Ordnung entlang  $x$  und die ferromagnetische Ordnung entlang  $z$  gegeben sind. Tatsächlich ist im System  $\text{YTiO}_3$ , das dieselbe Raumgruppe wie  $\text{LaTiO}_3$  besitzt, eine solche Ordnung  $G_x A_y F_z$  beobachtet worden [7], allerdings mit anderen Werten der Verkantungs-Winkel, so daß die ferromagnetische Ordnung dominiert.

Man beachte, daß man unter naiver Verwendung der bisher beschriebenen Prozedur, um die Energie des klassischen Grundzustands zu bestimmen, in dieser Energie unsystematische Beiträge bis zu vierter Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung  $\lambda$  erhält. Um dieses aufzuzeigen, betrachten wir den Erwartungswert von  $H_M$ , ausgedrückt durch die Winkel  $\varphi$  und  $\vartheta$  sowie (mittels der Symmetrien der Untergitter-Kopplungen) durch die

Superaustausch-Kopplungen zwischen den Untergitter-Paaren  $ij = 12$  und  $13$ ,

$$\begin{aligned}
\langle H_M \rangle = & [\lambda^0: ] - 2(I_{12} + I_{13}) \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta \\
& [\lambda^2: ] + 2(I_{12} - I_{13}) \sin^2 \varphi \cos^2 \vartheta + 2(I_{12} + I_{13}) \sin^2 \vartheta \\
& + 4(D_{12}^{Dy} + D_{13}^{Dy}) \cos \varphi \cos \vartheta \sin \vartheta + 4D_{12}^{Dz} \cos \varphi \sin \varphi \cos^2 \vartheta \\
& - 2(\Gamma_{12}^{xx} + \Gamma_{13}^{xx}) \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta \\
& [\lambda^3: ] - 4D_{13}^{Dx} \sin \varphi \cos \vartheta \sin \vartheta - 4\Gamma_{13}^{xy} \cos \varphi \sin \varphi \cos^2 \vartheta \\
& [\lambda^4: ] + 2(\Gamma_{12}^{yy} - \Gamma_{13}^{yy}) \sin^2 \varphi \cos^2 \vartheta + 2(\Gamma_{12}^{zz} + \Gamma_{13}^{zz}) \sin^2 \vartheta - 2\Gamma_{12}^{yz} \sin \varphi \cos \vartheta \sin \vartheta.
\end{aligned} \tag{2.23}$$

In dieser Gleichung haben wir den Gesamt-Faktor  $M^2$  ignoriert, der keinen Einfluß auf die Minimierung hat. Die führenden Ordnungen der einzelnen Terme sind mittels der eckigen Klammern hervorgehoben. Die unsystematischen Beiträge vierter Ordnung von  $\lambda$  entsprechen den Kopplungen  $\Gamma_{12}^{yy}$ ,  $\Gamma_{13}^{yy}$ ,  $\Gamma_{12}^{zz}$ ,  $\Gamma_{13}^{zz}$ ,  $\Gamma_{12}^{yz}$  (die alle von der Ordnung  $\lambda^2$  sind, aber mit  $\sin^2 \vartheta$ ,  $\sin^2 \varphi$  und  $\sin \vartheta \sin \varphi$  multipliziert werden, die ebenfalls von der Ordnung  $\lambda^2$  sind) und der  $\lambda^2$ -Korrektur von  $D_{13}^{Dx}$  (die mit  $\sin \vartheta \sin \varphi$  multipliziert wird). Diese Beiträge haben wir von der Berechnung der Verkantungs-Winkel *ausgeschlossen*. Andererseits haben wir bei der Minimierung von  $\langle H_M \rangle$  die Terme bis zur dritten Ordnung von  $\lambda$  berücksichtigt. Das entspricht einer systematischen Bestimmung der Verkantungs-Winkel in erster Ordnung von  $\lambda$ . (Die klassische Grundzustands-Energie haben wir, Term für Term, konsistent bis zur zweiten Ordnung von  $\lambda$  erhalten. Obwohl wir  $\Gamma_{12}^{xx}$  und  $\Gamma_{13}^{xx}$  nur in zweiter Ordnung von  $\lambda$  berechnet haben und daher nicht über den vollständigen Term dritter Ordnung der Energie verfügen, ist das von geringer Bedeutung, weil diese Terme nur gemeinsam mit  $\cos \vartheta$  und  $\cos \varphi$  auftreten und daher einfach eine Energieverschiebung in  $\langle H_M \rangle$  verursachen, die die Bestimmung der Verkantungs-Winkel nicht berührt.) Man beachte auch folgendes: Obwohl die Dzyaloshinskii- und Moriya-Vektoren selbst erstmals in linearer Ordnung von  $\lambda$  auftreten und die symmetrischen Anisotropien in quadratischer Ordnung, müssen *beide Arten von Anisotropien* berücksichtigt werden, weil sie Terme verursachen, die in derselben Ordnung von  $\lambda$  zur klassischen Grundzustands-Energie beitragen [55, 56].

Die in Tabelle 2.14 enthaltenen Werte für  $\varphi$  und  $\vartheta$  sind nach der beschriebenen Methode bestimmt. Es ist interessant, unser Ergebnis mit dem Experiment zu vergleichen. Insbesondere stimmt das schwache ferromagnetische Moment von  $0.014 M$ , wenn wir  $M$  mit der Ordnung  $1 \mu_B$  ansetzen, mit dem experimentellen Wert  $0.016 \mu_B$  [11] im Rahmen der Unsicherheit der Messungen überein, die u. a. durch Twinning verursacht wird [57]. (Wir setzen hier für die Betrachtung des ferromagnetischen Moments  $M$  mit der Ordnung  $1 \mu_B$  an, weil zum einen die Renormierung gegenüber diesem Wert durch die verschiedenen genannten Effekte in unserer Störungsrechnung nicht enthalten ist und weil wir zum anderen annehmen, daß das ferromagnetische Moment nur schwach

renormiert wird. Eine genauere Untersuchung hierzu überlassen wir zukünftigen Arbeiten.)

Kürzlich wurde der Versuch unternommen, die Beziehung zwischen der Anisotropie der Spin-Kopplungen und der paramagnetischen Suszeptibilität zu untersuchen, die ebenfalls eine gewisse Anisotropie aufweist [49]. Dort wird die Anisotropie der Spin-Kopplungen berücksichtigt, indem phänomenologisch ein  $xyz$ -Modell postuliert wird, das benachbarte Ti-Spins koppelt und in unserer Rechnung den Koeffizienten  $\mathbf{A}_{mn}^d$  aus Tabelle 2.9 entspricht. Eine Modell-Suszeptibilität, die aus dem  $xyz$ -Modell mittels einer Molekularfeld-Näherung resultiert (und aus Einzelionen- sowie Kovalenz-Effekten), wird berechnet und dann mithilfe einer Reihe freier Parameter numerisch an die gemessene Suszeptibilität angepaßt. Wie wir in diesem Abschnitt gezeigt haben, können die antisymmetrischen und die off-diagonalen symmetrischen Anisotropien – im speziellen Fall von Gleichung (2.23) bestimmte Komponenten der Dzyaloshinskii-Vektoren und  $\Gamma_{13}^{xy}$  – mindestens dieselbe konzeptionelle Bedeutung für die magnetischen Eigenschaften von  $\text{LaTiO}_3$  haben wie die  $xyz$ -Anisotropien. Anders ausgedrückt, ist im allgemeinen die  $xyz$ -Anisotropie nicht die dominierende Anisotropie. Dieses grundsätzliche Argument beschränkt sich nicht auf den Fall niedriger Temperaturen, der magnetische Ordnung beinhaltet und den wir in dieser Arbeit untersuchen, sondern bezieht sich auch auf die zugrundeliegenden Spin-Kopplungen, die Hochtemperatur-Eigenschaften wie die paramagnetische Suszeptibilität beeinflussen (wobei z. B. der Unterschied zwischen den strukturellen Parametern des Nieder- und Hochtemperatur-Falls mehr oder weniger kleinen Unterschieden der Spin-Kopplungen und des orbitalen Grundzustands entsprechen mag). Als eine Erweiterung von Referenz [49] (und der vorliegenden Arbeit) könnte die Frage interessant sein, ob es möglich ist, auch andere als die  $xyz$ -Anisotropien mittels freier Parameter in eine Modell-Suszeptibilität einzubeziehen und diese Suszeptibilität mit dem Experiment zu vergleichen.

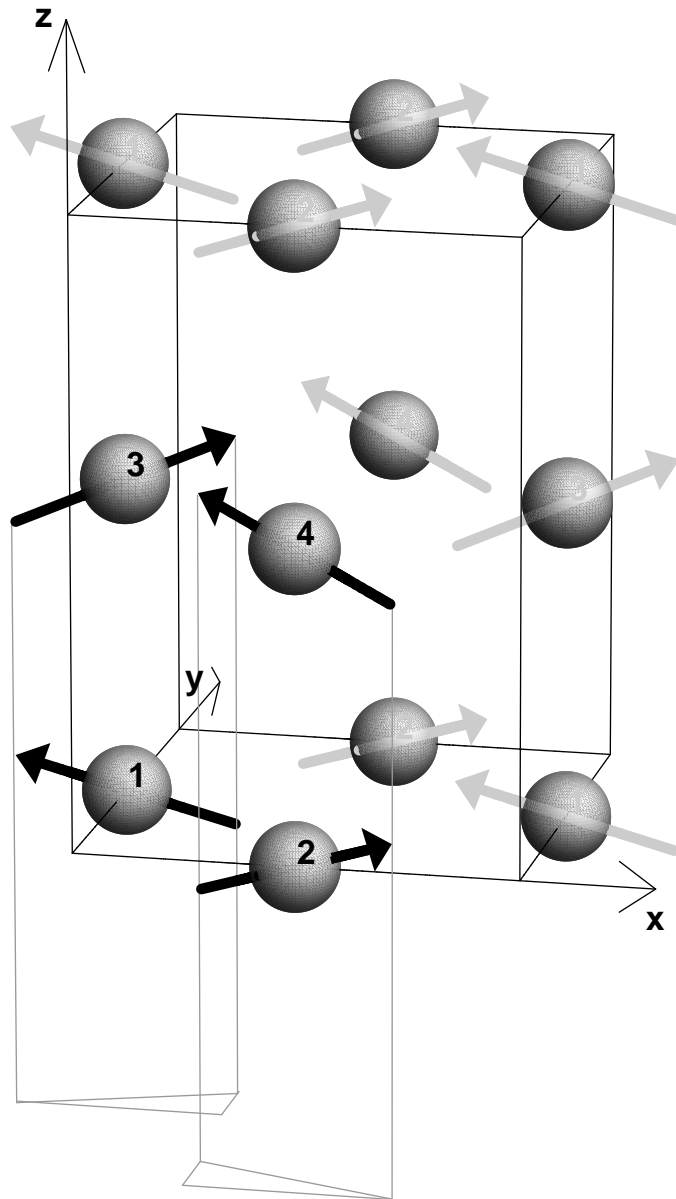


Abbildung 2.3: Die magnetische Ordnung der Ti-Ionen im klassischen Grundzustand des effektiven Spin-Hamiltonians des Gitters. Die Ionen sind gemäß dem Untergitter nummeriert, zu dem sie gehören. Die  $x$ -Komponenten der Spins ordnen antiferromagnetisch in der G-Typ-Konfiguration, die  $y$ -Komponenten ordnen antiferromagnetisch in der A-Typ-Konfiguration, und die  $z$ -Komponenten ordnen ferromagnetisch.

# Kapitel 3

## Das Spinwellenspektrum von $\text{LaTiO}_3$

Zur Berechnung des Spinwellenspektrums benutzen wir lineare Spinwellentheorie [12, 13, 58]. In Abschnitt 3.1 leiten wir analytisch den Spinwellen-Hamiltonian und die Spinwellendispersion her. Abschnitt 3.2 enthält eine numerische Untersuchung der Dispersions-Kurven inklusive eines detaillierten Vergleichs mit dem Experiment.

Wir haben im vorherigen Kapitel gängige Modellparameter-Werte benutzt (siehe Tabelle 2.6), die sich insbesondere an Referenz [25] orientieren und den Vergleich der dort vorgestellten Rechnungen mit unseren vereinfachen. Für die Analyse des Spinwellenspektrums, die wir in diesem Kapitel durchführen, verwenden wir allerdings eine *feinabgestimmte* Version der Modellparameter; wir wählen im folgenden die Modellparameter so, daß die Mittelung der Heisenberg-Kopplungen über die sechs Ti-Ti-Bonds, an denen ein herausgegriffenes Ti-Ion beteiligt ist, gut mit den aus Neutronenstreuungs-Experimenten [17] und Raman-Spektroskopie [59] bestimmten auf dem Gitter isotropen Heisenberg-Kopplungen übereinstimmt (hierauf kommen wir in Abschnitt 3.2 zurück). Die Feinabstimmung der Modellparameter besteht darin, daß wir die Werte aus Tabelle 2.6 mit einem Unterschied beibehalten: Für die effektive Ti-O-Ladungstransferenergie wählen wir nun den in einer aktuellen LDA+DMFT-Studie [60] angegebenen Wert  $\Delta_{\text{eff}}=6.6\text{ eV}$  (statt  $5.5\text{ eV}$ ). Das hat folgende Auswirkung. Die effektiven Ti-Ti-Hüpfamplituden aus Tabelle 2.5 werden mit dem Faktor  $5.5/6.6=0.833$  multipliziert. Weil diese Hüpfamplituden quadratisch in alle von uns berechneten Spin-Kopplungs-Koeffizienten eingehen, werden letztere gegenüber Tabelle 2.9 *allesamt* mit dem Faktor  $(5.5/6.6)^2 = 0.694$  multipliziert (das Ergebnis ist in Tabelle 3.1 angegeben, wobei wir ebenfalls im Unterschied zu Tabelle 2.9 diejenigen Kopplungs-Anteile weggelassen haben, die, wie in Abschnitt 2.3 erklärt, unsystematisch zur klassischen Grundzustandsenergie beitragen). Diese Multiplikation entspricht einer Renormierung der Einheiten, in denen die klassische Grundzustandsenergie gemessen wird, betrifft aber nicht die Minimierung

dieser Energie und die Grundzustands-Magnetisierung, d. h. insbesondere werden die Verkantungs-Winkel  $\varphi$  und  $\vartheta$  gegenüber dem vorherigen Kapitel *nicht* verändert.

Weil die Feinabstimmung der Modellparameter nur die Normierung der mittleren Heisenberg-Kopplung auf den experimentellen Wert betrifft, bleiben unabhängig von der Feinabstimmung Aussagen unseres Modells erhalten, die die folgenden Eigenschaften betreffen: die Richtungen der geordneten magnetischen Momente, die relative Anisotropie der Heisenberg-Kopplung je nach Richtung des betreffenden Ti-Ti-Bonds auf dem Gitter und die relativ zur mittleren Heisenberg-Kopplung vorhandene Stärke der anisotropen Kopplungen sowie deren Ausrichtungen (im Fall der antisymmetrischen Anisotropien) bzw. Hauptachsen und Eigenwerte (im Fall der symmetrischen Anisotropien).

Einen Effekt, der gleichwertig zur Änderung der effektiven Ti-O-Ladungstransferenergie  $\Delta_{\text{eff}}$  von 5.5 eV zu 6.6 eV ist, erhält man, wenn man stattdessen die Slater-Koster-Parameter  $V_{pd\sigma}$  und  $V_{pd\pi}$  ändert, wobei man ihr Verhältnis festhält. Statt des Wertes  $V_{pd\sigma} = -2.4$  eV ist in der Literatur auch der Wert  $V_{pd\sigma} = -2.2$  eV [16] verwendet worden (bei festgehaltenem Verhältnis zwischen beiden Slater-Koster-Parametern entspricht das  $V_{pd\pi} = 1.2$  eV). Diese Ersetzung entspricht, weil die Slater-Koster-Parameter quadratisch in die effektiven Ti-Ti-Hüpfamplituden eingehen, einem Faktor von  $(2.2/2.4)^2 = 0.840$  für diese Amplituden. Alle Austauschkopplungen, die wir berechnen, werden dann mit dem Faktor  $(2.2/2.4)^4 = 0.706$  multipliziert. Analog zum oben Beschriebenen, bleiben auch bei einer Feinabstimmung anhand der Slater-Koster-Parameter (oder einer entsprechend kombinierten Abstimmung der Slater-Koster-Parameter und der Ti-O-Ladungstransferenergie) wesentliche Aussagen unseres Modells erhalten. Die Slater-Koster-Parameter und die Ti-O-Ladungstransferenergie sind nach den verschiedenen in der Literatur angegebenen Werten die mit den größten Unsicherheiten behafteten Modellparameter. Wesentliche Aussagen unseres Modells sind nicht empfindlich bezüglich beträchtlicher Veränderungen dieser Parameter.

### 3.1 Der Spinwellen-Hamiltonian

Die Abweichungen der Spins von ihren Richtungen im klassischen Grundzustand können mittels bosonischer Holstein-Primakoff-Operatoren [61] beschrieben werden. In unserem Fall besteht das System aus vier Untergittern, was die Einführung von vier verschiedenen bosonischen Feldern impliziert und entsprechend das Auftreten von vier Zweigen der Spinwellen-Dispersion.

Der erste Schritt bei der standardmäßigen Berechnung von Spinwellen-Dispersionen ist die Rotation der lokalen Koordinaten auf jedem Untergitter Nr.  $i$ , so daß die neue  $z$ -Achse in die Richtung der entsprechenden Untergitter-Magnetisierung  $\mathbf{M}_i$  des klassi-

Tabelle 3.1: Feinabgestimmte Werte der Single-Bond-Austauschkopplungen (in meV). Im Unterschied zu Tabelle 2.9 ist für die Ti-O-Ladungstransferenergie der Wert  $\Delta_{\text{eff}}=6.6$  eV verwendet worden. Ferner sind hier Koeffizienten weggelassen, die unsystematisch zur klassischen Grundzustandsenergie beitragen (siehe Abschnitt 2.3). Die symmetrischen Anisotropien sind als  $\mathbf{A}_{mn}^{\text{d}} = (A_{mn}^{\text{s}xx}, A_{mn}^{\text{s}yy}, A_{mn}^{\text{s}zz})$  und  $\mathbf{A}_{mn}^{\text{od}} = (A_{mn}^{\text{s}yz}, A_{mn}^{\text{s}xz}, A_{mn}^{\text{s}xy})$  für die diagonalen bzw. off-diagonalen Einträge angegeben.

|   |
|---|
| Heisenberg-Kopplungen   |
| $J_{12} = 17.094, J_{13} = 13.484$  |
| Moriya-Vektoren   |
| $\mathbf{D}_{12} = (2.260, -0.884, -0.893), \mathbf{D}_{13} = (-2.207, 0.377, 0)$   |
| Symmetrische Anisotropien   |
| $\mathbf{A}_{12}^{\text{d}} = (0.131, 0, 0), \mathbf{A}_{13}^{\text{d}} = (-0.027, 0, 0),$<br>$\mathbf{A}_{12}^{\text{od}} = (0, -0.077, -0.061), \mathbf{A}_{13}^{\text{od}} = (0, 0, -0.052)$ |

schen Grundzustands zeigt. Diese Rotation bietet noch die Freiheit, die neuen lokalen  $x$ - und  $y$ -Achsen zu wählen, d. h. das neue Koordinatensystem um seine  $z$ -Achse zu drehen. Wir bezeichnen das neue Koordinatensystem mit  $x'_i, y'_i$  und  $z'_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) und finden, daß die für unsere Zwecke vorteilhafte (in Anhang D erklärte) Wahl der lokalen Koordinatenachsen folgende ist:

$$\hat{z}'_i = \frac{\mathbf{M}_i}{M}, \quad \hat{y}'_i = \frac{\mathbf{M}_i \times \hat{x}}{m_i}, \quad \hat{x}'_i = \hat{y}'_i \times \hat{z}'_i, \quad M = |\mathbf{M}_i|, \quad m_i = \sqrt{(M_i^y)^2 + (M_i^z)^2}. \quad (3.1)$$

Entsprechend gibt es eine lokale Drehmatrix  $U_i$ , die sich auf jedes der vier Untergitter bezieht,

$$U_i = \begin{bmatrix} m_i & -M_i^y M_i^x / m_i & -M_i^z M_i^x / m_i \\ 0 & M_i^z / m_i & -M_i^y / m_i \\ M_i^x & M_i^y & M_i^z \end{bmatrix}, \quad (3.2)$$

und die die orthorhombischen auf die lokalen Koordinaten dreht. Wir wenden diese lokale Drehung im folgenden auf den Spin-Hamiltonian (2.18) an, den wir der Bequemlichkeit halber in Kurznotation schreiben:

$$h = \sum_{\langle mn \rangle} h_{mn} = \sum_{\langle mn \rangle} \mathbf{S}_m \cdot A_{mn} \cdot \mathbf{S}_n, \quad (3.3)$$

wobei  $A_{mn}$  die  $3 \times 3$ -Superaustausch-Matrix ist, die alle drei Arten magnetischer Kopplungen beinhaltet. Im rotierten Koordinatensystem nimmt der Spin-Hamiltonian die



Form

$$h = \sum_{\langle mn \rangle} \mathbf{S}'_m \cdot A'_{mn} \cdot \mathbf{S}'_n \quad (3.4)$$

an, wobei mit den Strichen die gedrehten Größen bezeichnet sind,

$$\mathbf{S}'_m = U_m \cdot \mathbf{S}_m, \quad A'_{mn} = U_m \cdot A_{mn} \cdot U_n^t. \quad (3.5)$$

Als nächstes führen wir die Holstein-Primakoff-Boson-Felder [61] für jedes der vier Untergitter ein. Weil wir nur die Ti-Ionen betrachten, ist es bequem, ein Koordinatensystem zu benutzen, in dem die Ti-Ionen die Plätze eines einfachen kubischen Gitters besetzen, dem wir eine Einheits-Gitterkonstante zuordnen (dieses Bild ist zweckmäßig für den Vergleich mit den experimentellen Spinwellen-Daten aus Referenz [17], den wir im folgenden Abschnitt durchführen werden). Es ist insbesondere günstig, ein Koordinatensystem zu benutzen, in dem nächstbenachbarte Ti-Ionen entlang der Achsen angeordnet sind. Wir bezeichnen die Boson-Felder der Untergitter 1, 2, 3 und 4 mit  $a_{\mathbf{R}}$ ,  $b_{\mathbf{R}}$ ,  $c_{\mathbf{R}}$  und  $d_{\mathbf{R}}$ , wobei  $\mathbf{R}$  den Gitterplatz des Ti-Ions Nr. 1 (in jeder Einheitszelle) bezeichnet, siehe Abb. 2.3. Somit nimmt der Spinwellen-Hamiltonian in der harmonischen Näherung die Form an:

$$h_{SW} = h_{12}^{sl} + h_{34}^{sl} + h_{13}^{sl} + h_{24}^{sl}. \quad (3.6)$$

Der erste Term bezieht sich hier auf die untere Ebene der Einheitszelle, der zweite auf die obere, und die letzteren beiden Terme beziehen sich auf die Kopplung zwischen den Ebenen. Explizit haben wir:

$$\begin{aligned} h_{12}^{sl} &= \sum_{\mathbf{R}}' \left\{ [C_{12}(1) + C_{16}(1)] (a_{\mathbf{R}}^\dagger a_{\mathbf{R}} + b_{\mathbf{R}}^\dagger b_{\mathbf{R}}) \right. \\ &\quad + a_{\mathbf{R}}^\dagger [C_{12}(2) (b_{\mathbf{R}} + b_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_x}) + C_{16}(2) (b_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x+\mathbf{n}_y} + b_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x-\mathbf{n}_y})] \\ &\quad \left. + a_{\mathbf{R}}^\dagger [C_{12}(3) (b_{\mathbf{R}}^\dagger + b_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_x}^\dagger) + C_{16}(3) (b_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x+\mathbf{n}_y}^\dagger + b_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x-\mathbf{n}_y}^\dagger)] \right\} + \text{h. c.}, \\ h_{34}^{sl} &= \sum_{\mathbf{R}}' \left\{ [C_{34}(1) + C_{38}(1)] (c_{\mathbf{R}}^\dagger c_{\mathbf{R}} + d_{\mathbf{R}}^\dagger d_{\mathbf{R}}) \right. \\ &\quad + c_{\mathbf{R}}^\dagger [C_{34}(2) (d_{\mathbf{R}} + d_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_x}) + C_{38}(2) (d_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x+\mathbf{n}_y} + d_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x-\mathbf{n}_y})] \\ &\quad \left. + c_{\mathbf{R}}^\dagger [C_{34}(3) (d_{\mathbf{R}}^\dagger + d_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_x}^\dagger) + C_{38}(3) (d_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x+\mathbf{n}_y}^\dagger + d_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x-\mathbf{n}_y}^\dagger)] \right\} + \text{h. c.}, \\ h_{13}^{sl} &= \sum_{\mathbf{R}}' \left\{ C_{13}(1) (a_{\mathbf{R}}^\dagger a_{\mathbf{R}} + c_{\mathbf{R}}^\dagger c_{\mathbf{R}}) \right. \\ &\quad \left. + C_{13}(2) a_{\mathbf{R}}^\dagger (c_{\mathbf{R}} + c_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_z}) + C_{13}(3) a_{\mathbf{R}}^\dagger (c_{\mathbf{R}}^\dagger + c_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_z}^\dagger) \right\} + \text{h. c.}, \\ h_{24}^{sl} &= \sum_{\mathbf{R}}' \left\{ C_{24}(1) (b_{\mathbf{R}}^\dagger b_{\mathbf{R}} + d_{\mathbf{R}}^\dagger d_{\mathbf{R}}) \right. \\ &\quad \left. + C_{24}(2) b_{\mathbf{R}}^\dagger (d_{\mathbf{R}} + d_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_z}) + C_{24}(3) b_{\mathbf{R}}^\dagger (d_{\mathbf{R}}^\dagger + d_{\mathbf{R}-2\mathbf{n}_z}^\dagger) \right\} + \text{h. c.} \quad (3.7) \end{aligned}$$

Hierbei ist  $\mathbf{n}_\alpha$  ein Einheitsvektor entlang der  $\alpha$ -Richtung ( $\alpha = x, y, z$ ), und das Ti-Ion Nr. 1 aus Abb. 2.1 befindet sich am Koordinatenursprung. Die Summationen laufen

nur über die Plätze, die in jeder Einheitszelle dem Ti-Ion Nr. 1 entsprechen (dieses ist durch den Strich an den Summations-Symbolen angezeigt). Die Kopplungskoeffizienten  $C_{mn}(\ell)$  in Gleichung (3.7) sind durch Kombinationen der Superaustausch-Matrixelemente  $(A'_{mn})^{\alpha\beta}$  gegeben:

$$\begin{aligned} C_{mn}(1) &= -\frac{1}{2}(A'_{mn})^{zz}, \\ C_{mn}(2) &= \frac{1}{4}\{(A'_{mn})^{xx} + (A'_{mn})^{yy} + i[(A'_{mn})^{yx} - (A'_{mn})^{xy}]\}, \\ C_{mn}(3) &= \frac{1}{4}\{(A'_{mn})^{xx} - (A'_{mn})^{yy} + i[(A'_{mn})^{yx} + (A'_{mn})^{xy}]\}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Beim Aufschreiben von Gleichung (3.7) haben wir konstante Terme weggelassen. Die Transformation auf die Holstein-Primakoff-Operatoren ergibt auch Terme, die linear in den Boson-Feldern sind; diese Terme verschwinden nach der angemessenen Wahl des lokalen Koordinatensystems, wenn über alle Bonds summiert wird (siehe Anhang D).

Unsere magnetische Einheitszelle wird von den Vektoren  $(1, 1, 0)$ ,  $(1, -1, 0)$  und  $(0, 0, 2)$  aufgespannt, und die entsprechende magnetische Brillouin-Zone (MBZ) ist definiert durch:

$$|q_x + q_y| \leq \pi, \quad |q_z| \leq \frac{\pi}{2}. \quad (3.9)$$

Mit Einführung der Fourier-Transformierten der Operatoren,

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{R}}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{MBZ}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} a_{\mathbf{q}}^\dagger, & b_{\mathbf{R}}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{MBZ}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}+\mathbf{n}_x)} b_{\mathbf{q}}^\dagger, \\ c_{\mathbf{R}}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{MBZ}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}+\mathbf{n}_z)} c_{\mathbf{q}}^\dagger, & d_{\mathbf{R}}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{MBZ}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}+\mathbf{n}_x+\mathbf{n}_z)} d_{\mathbf{q}}^\dagger, \end{aligned} \quad (3.10)$$

wobei  $N$  die Gesamt-Anzahl der magnetischen Einheitszellen ist, nimmt der Spinwellen-Hamiltonian (3.6) die Form an:

$$h_{\text{SW}} = \sum_{\mathbf{q}} h_{\text{SW}}(\mathbf{q}) \quad (3.11)$$

mit

$$\begin{aligned} h_{\text{SW}}(\mathbf{q}) &= C_1 \left( a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + c_{\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{q}} + d_{\mathbf{q}}^\dagger d_{\mathbf{q}} \right) \\ &+ \left[ C_2^{\parallel} (\cos q_x + \cos q_y) \left( a_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + c_{\mathbf{q}}^\dagger d_{\mathbf{q}} \right) + \text{h. c.} \right] \\ &+ \left[ C_2^{\perp} \cos q_z \left( a_{\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger d_{\mathbf{q}} \right) + \text{h. c.} \right] \\ &+ \left[ (C_3^{\parallel} \cos q_x + C_3^{\parallel*} \cos q_y) \left( a_{\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger + c_{\mathbf{q}}^\dagger d_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) + \text{h. c.} \right] \\ &+ \left[ C_3^{\perp} \cos q_z a_{\mathbf{q}}^\dagger c_{-\mathbf{q}}^\dagger + C_3^{\perp*} \cos q_z b_{\mathbf{q}}^\dagger d_{-\mathbf{q}}^\dagger + \text{h. c.} \right]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Koeffizienten sind Linearkombinationen der vorherigen Koeffizienten  $C_{mn}(\ell)$  (siehe Anhang D),

$$\begin{aligned} C_1 &= 2C_{13}(1) + 4C_{12}(1) = C_1^*, & C_2^\perp &= 2C_{13}(2) = C_2^{\perp*}, & C_2^\parallel &= 2C_{12}(2), \\ C_3^\perp &= 2C_{13}(3), & C_3^\parallel &= 2C_{12}(3). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Diese stehen mit den ursprünglichen Spin-Kopplungskoeffizienten aus Gleichung (2.18) in Verbindung, aber diese Beziehungen werden hier nicht explizit reproduziert, weil die entsprechenden Ausdrücke sehr lang sind.

Die zum Hamiltonian (3.11) gehörende Spinwellen-Dispersion wird in Anhang E mittels einer linearen Transformation auf einen diagonalen Hamiltonian berechnet und hat das Ergebnis:

$$\begin{aligned} \Omega_1^2(\mathbf{q}) &= (C_1 - C_2^\perp \cos q_z)^2 - |C_3^\perp|^2 \cos^2 q_z + |C_2^\parallel|^2 (\cos q_x + \cos q_y)^2 \\ &\quad - |C_3^\parallel \cos q_x + C_3^{\parallel*} \cos q_y|^2 - (\cos q_x + \cos q_y) W(\cos q_z), \\ \Omega_2^2(\mathbf{q}) &= \Omega_1^2(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \quad \text{mit } \mathbf{Q} = (0, 0, \pi), \\ \Omega_3^2(\mathbf{q}) &= \Omega_1^2(\mathbf{q} + \mathbf{Q}') \quad \text{mit } \mathbf{Q}' = (\pi, \pi, 0), \\ \Omega_4^2(\mathbf{q}) &= \Omega_1^2(\mathbf{q} + \mathbf{Q}'') \quad \text{mit } \mathbf{Q}'' = \mathbf{Q} + \mathbf{Q}' = (\pi, \pi, \pi), \end{aligned} \quad (3.14)$$

mit

$$\begin{aligned} W^2(\cos q_z) &= 4 \left[ (C_1 - C_2^\perp \cos q_z)^2 - |C_3^\perp|^2 \cos^2 q_z \right] \left[ |C_2^\parallel|^2 - \left( \frac{C_3^\parallel + C_3^{\parallel*}}{2} \right)^2 \right] \\ &\quad + \left[ (C_3^{\perp*} C_2^\parallel + C_3^\perp C_2^{\parallel*}) \cos q_z + (C_1 - C_2^\perp \cos q_z) (C_3^\parallel + C_3^{\parallel*}) \right]^2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Jeder Zweig  $\Omega_i(\mathbf{q})$  der Spinwellen-Dispersion besitzt tetragonale Symmetrie, d. h. es gilt

$$\Omega_i(q_x, q_y, q_z) = \Omega_i(q_y, q_x, q_z) = \Omega_i(-q_x, q_y, q_z) = \Omega_i(q_x, -q_y, q_z) = \Omega_i(q_x, q_y, -q_z). \quad (3.16)$$

Die Gleichungen (3.14) enthalten unser Endergebnis für das Spinwellen-Spektrum von  $\text{LaTiO}_3$ . Offensichtlich sind die Details des Spektrums nur numerisch zugänglich: Man muß die Spinwellen-Koeffizienten aus den Gleichungen (3.13) durch diejenigen aus den Gleichungen (3.8) ausdrücken und letztere mittels der Gleichungen (3.3) und (3.5) durch die ursprünglichen Koeffizienten des Spin-Hamiltonians (2.18), unter Verwendung der Werte aus Tabelle 3.1. Diese Ergebnisse werden dann zur Konstruktion der Dispersion (3.14) benutzt. Wir führen diese Prozedur im nächsten Abschnitt durch, in dem wir uns auf die per Neutronenstreuung bzw. Raman-Spektroskopie untersuchten Wellenvektoren beziehen.

Wenn die Spin-Bahn-Kopplung  $\lambda$  gleich Null gesetzt wird, vereinfachen sich die Koeffizienten aus den Gleichungen (3.14) zu

$$C_1 = 2J_{12} + J_{13}, \quad C_2^\perp = C_2^\parallel = 0, \quad C_3^\perp = -J_{13}, \quad C_3^\parallel = -J_{12}, \quad (3.17)$$

wobei  $J_{12}$  die intra-planare Heisenberg-Kopplung ist und  $J_{13}$  die Heisenberg-Kopplung zwischen den  $ab$ -Ebenen. In diesem Fall [man hat  $\cos q_z = |\cos q_z|$  in der Brillouin-Zone, siehe Gleichung (3.9)] wird

$$\Omega_1^2(\mathbf{q}) = \Omega_2^2(\mathbf{q}) = (2J_{12} + J_{13})^2 - [J_{12}(\cos q_x + \cos q_y) + J_{13}|\cos q_z|]^2, \quad (3.18)$$

während der Ausdruck für  $\Omega_3^2(\mathbf{q}) = \Omega_4^2(\mathbf{q})$  sich hieraus durch Ersetzen von  $\cos q_x + \cos q_y$  durch  $-\cos q_x - \cos q_y$  ergibt. Im Zonenzentrum ( $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ) verschwinden  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$ , während  $\Omega_3$  und  $\Omega_4$  eine Lücke von  $\sqrt{8J_{12}J_{13}}$  aufweisen. Wie offensichtlich ist, enthält die magnetische Einheitszelle in Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung nur zwei Ionen (in diesem Fall können die Untergitter 1 und 4 zu einem einzigen Untergitter kombiniert werden, und das gilt auch für die Untergitter 2 und 3, siehe Abb. 2.3). Die Brillouin-Zone, die dieser kleineren magnetischen Einheitszelle entspricht, ist doppelt so groß wie diejenige in Gleichung (3.9). Durch „Herausfalten“ der optischen Mode in diese größere Brillouin-Zone reproduziert man die lückenlose Dispersion des reinen Heisenberg-Modells. Bei endlichen Werten der Spin-Bahn-Kopplung haben alle Spinwellen-Moden Lücken im Zonenzentrum, allerdings sind diejenigen von  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  viel kleiner als die der beiden anderen Moden. Aus diesem Grund bezeichnen wir die Zweige  $\Omega_1(\mathbf{q})$  und  $\Omega_2(\mathbf{q})$  als „akustische Moden“ und  $\Omega_3(\mathbf{q})$  und  $\Omega_4(\mathbf{q})$  als „optische Moden“. Optische Spinwellen-Moden sind zum Beispiel in Doppelschicht-Kupraten gefunden worden [62–64].

## 3.2 Numerische Ergebnisse für die Spinwellen-Dispersion

Für die von uns benutzten Modell-Parameter stellt sich heraus, daß sowohl die beiden akustischen Zweige als auch die beiden optischen Zweige fast entartet sind. Der Grund hierfür ist der geringe Wert des Winkels  $\varphi$ , der zu einer vom klassischen Grundzustand fast erfüllten, zusätzlichen Translationssymmetrie führt. Diese „Quasi“-Symmetrie entspricht der Translation um den Vektor  $\mathbf{R}_{14}$ , der die Ti-Ionen Nr. 1 und 4 verbindet (siehe die Abbildungen 2.1 und 2.3). Im Fall  $\varphi=0$  ist diese Symmetrie exakt, und die magnetische Einheitszelle enthält nur zwei Ionen. In diesem Fall besteht die Spinwellen-Dispersion aus zwei Zweigen. Weil wir eine kleine Abweichung von diesem Idealfall finden, erhalten wir zwei Paare fast entarteter Zweige.

### 3.2.1 Vergleich der akustischen Zweige mit Neutronenstreuungs-Daten

Wir beginnen unsere Diskussion, indem wir hier die experimentellen Ergebnisse aus Referenz [17] wiedergeben. Die entsprechenden Neutronenstreuungs-Daten sind numerisch an ein isotropes Spektrum mit einem einzelnen Zweig angepaßt worden,

$$\Omega(\mathbf{q}) \simeq J \sqrt{\left(3 + \frac{\Delta^2}{6J^2}\right)^2 - (\cos q_x + \cos q_y + \cos q_z)^2}. \quad (3.19)$$

Demgemäß wird eine isotrope Heisenberg-Kopplung  $J$  für das gesamte Ti-Gitter angenommen, d. h. dieselbe Kopplung für die Bonds 12 und 13 aus Abb. 2.1, und eine Spinwellen-Lücke  $\Delta$  im Zonenzentrum eingeführt. Die experimentell bestimmten Werte dieser Parameter sind

$$J = 15.5 \pm 1.0 \text{ meV}, \quad \Delta = 3.3 \pm 0.3 \text{ meV}. \quad (3.20)$$

Im folgenden vergleichen wir die ans Experiment angepaßte Funktion aus Gleichung (3.19) mit den von uns berechneten akustischen Zweigen  $\Omega_1(\mathbf{q})$  und  $\Omega_2(\mathbf{q})$ .

Obwohl gemäß der Symmetrie unseres Spinwellen-Hamiltonians zwei akustische Moden erlaubt sind, gestattet es die Auflösung der Dispersions-Messungen, die etwa 10 % an jedem Punkt  $\mathbf{q}$  in der Brillouinzone beträgt [65], nicht, die beiden Zweige aufzulösen. Um diesen Punkt aufzuzeigen und um die experimentellen Ergebnisse im Detail mit unseren Ausdrücken zu vergleichen, gehen wir wie folgt vor. Als erstes mitteln wir die zu verschiedenen Bonds gehörenden Heisenberg-Kopplungen über die sechs Bonds, an denen ein herausgegriffenes Ti-Ion teilnimmt,

$$\frac{4J_{12} + 2J_{13}}{6} = 15.89 \text{ meV}. \quad (3.21)$$

Dieser Wert stimmt klar innerhalb der Genauigkeit des Experiments mit dem experimentellen Wert überein, der in Gleichung (3.20) angegeben ist. Als zweites berechnen wir die Lücken im Zonenzentrum, wie sie sich aus unserer Rechnung ergeben. Mittels der am Ende des vorherigen Abschnitts beschriebenen numerischen Prozedur finden wir

$$\Delta_1 = \Omega_1(\mathbf{0}) = 2.71 \text{ meV}, \quad \Delta_2 = \Omega_2(\mathbf{0}) = 2.98 \text{ meV}. \quad (3.22)$$

Wir erhalten das Ergebnis, daß die Aufspaltung zwischen den beiden berechneten Zweigen ihr Maximum in der Zonenmitte erreicht, wo sie den Wert besitzt:

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 91.14 \%. \quad (3.23)$$

Diese Diskrepanz befindet sich innerhalb der etwa 10% Unsicherheit der gemessenen Spinwellen-Energien aus Referenz [17]. Abseits des Zonenzentrums ist die Fastentartung der beiden akustischen Zweige noch deutlicher.

Wir schätzen die tetragonale Anisotropie der Dispersion ab, indem wir die Spinwellen-Energien zu den Wellenvektoren  $\mathbf{q} = (\pi/2, 0, 0)$  und  $\mathbf{q} = (0, 0, \pi/2)$  vergleichen,

$$\frac{\Omega_1(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_1(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 91.34\%, \quad \frac{\Omega_2(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_2(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 91.29\%. \quad (3.24)$$

Das bedeutet, daß die tetragonale Anisotropie ebenfalls ein geringeres Ausmaß hat als die Unsicherheit der gemessenen Spinwellen-Energien. Die berechneten Dispersionen entlang ausgewählter Richtungen in der Brillouin-Zone sind in den Abbildungen 3.1 (a)–(c) gezeigt, inklusive der optischen Zweige, die wir in Abschnitt 3.2.2 diskutieren werden, und zusammen mit der experimentellen Dispersion aus Gleichung (3.19). Die Übereinstimmung zwischen den berechneten akustischen Zweigen und der experimentellen Dispersion ist gut.

Schwieriger ist es, von der gemessenen Dispersion auf den experimentell zitierten Betrag 1.1 meV [17] für die Moriya-Vektoren zu schließen (was nicht gut mit unseren Beträgen für die Moriya-Vektoren übereinstimmt, siehe Tabelle 3.1). Wir versuchen daher, die Auswirkungen der beiden Arten der anisotropen Spin-Kopplungen (der antisymmetrischen und der symmetrischen) anhand von zwei Fällen zu analysieren: 1. Abschalten aller antisymmetrischen Anisotropien (alle anderen Terme werden mit den berechneten Werten berücksichtigt, siehe Tabelle 3.1) und 2. Abschalten aller symmetrischen Anisotropien, während die Beiträge der antisymmetrischen Anisotropien berücksichtigt werden. In beiden Fällen berechnen wir die Spin-Verkantung, d. h. die Grundzustands-Konfiguration der Magnetisierung, und die Lücke der Dispersion im Zonenzentrum. (Die Dispersion abseits des Zonenzentrums wird von den Heisenberg-Kopplungen dominiert.)

1. In Abwesenheit der Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung erhalten wir das Ergebnis, daß die Verkantungswinkel fast verschwinden,

$$\varphi = -0.04^\circ, \quad \vartheta = 0.00^\circ \text{ für } \mathbf{D}_{mn} = \mathbf{0}. \quad (3.25)$$

Allerdings ist die Lücke im Zonenzentrum gegenüber dem eigentlichen Wert vergrößert, siehe Gleichung (3.22):

$$\Delta_1 = \Delta_2 = 4.73 \text{ meV für } \mathbf{D}_{mn} = \mathbf{0}. \quad (3.26)$$

2. In Abwesenheit der symmetrischen Anisotropien ist die Spin-Verkantung fast dieselbe wie in Tabelle 2.13,

$$\varphi = 1.47^\circ, \quad \vartheta = 0.80^\circ \text{ für } A_{mn}^s = 0. \quad (3.27)$$

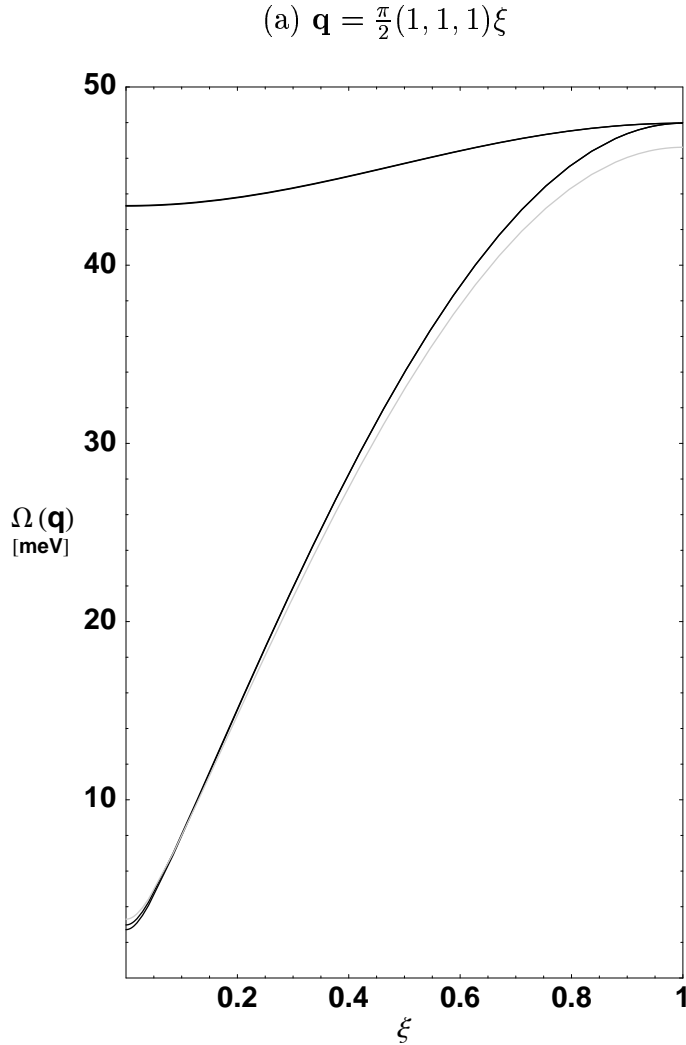
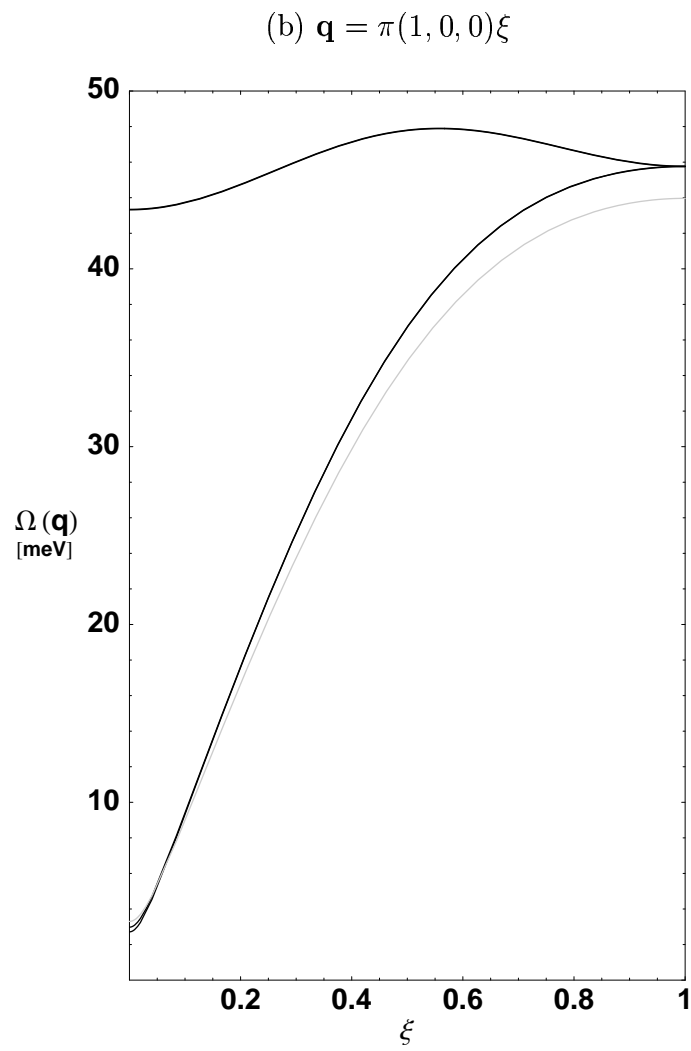
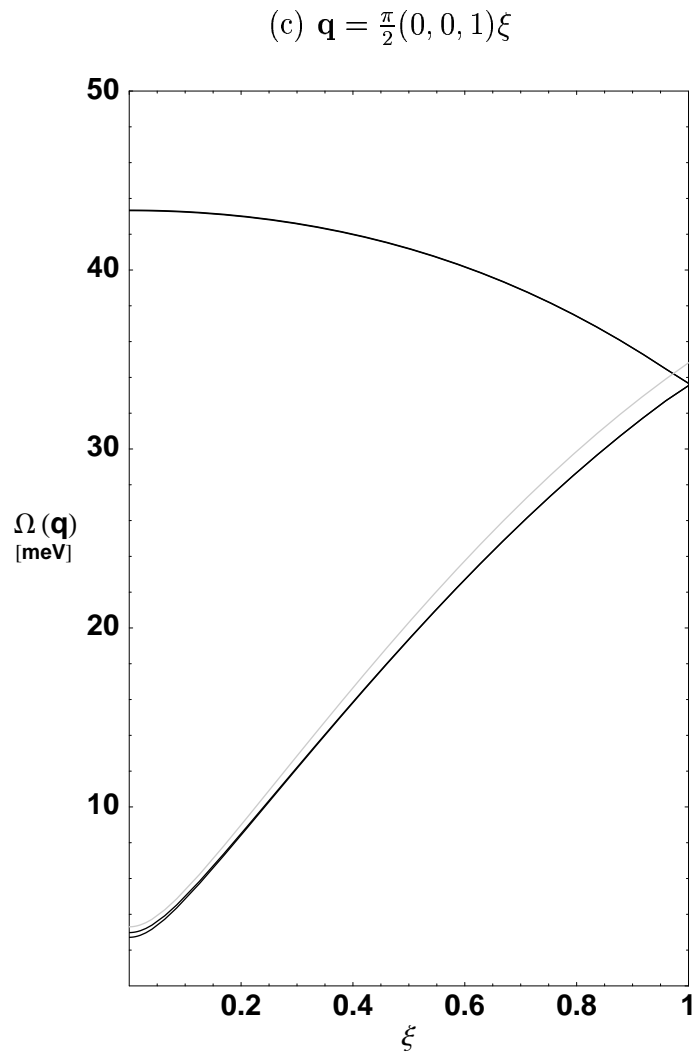


Abbildung 3.1: Die Spinwellen-Dispersion entlang ausgewählter Richtungen in der magnetischen Brillouin-Zone. Wir verwenden pseudokubische Koordinaten, in denen die Ti-Ionen Nr. 1 und 2 entlang der  $x$ -Achse angeordnet sind. Die Teilabbildungen (a)–(c), siehe auch die kommenden Seiten, zeigen (in Schwarz) die vier Zweige  $\Omega_i(\mathbf{q})$  der berechneten Dispersion und (in Grau) den einzelnen Zweig  $\Omega(\mathbf{q})$ , der numerisch an Neutronenstreuungs-Experimente angepaßt wurde, siehe Gleichung (3.19). Die akustischen Zweige  $\Omega_1(\mathbf{q})$  und  $\Omega_2(\mathbf{q})$  sind fast entartet, so daß abseits des Zonenzentrums keine Aufspaltung zwischen ihnen sichtbar ist. Die optischen Zweige  $\Omega_3(\mathbf{q})$  und  $\Omega_4(\mathbf{q})$  sind über die gesamte Brillouin-Zone praktisch ununterscheidbar. (a) Die Dispersion entlang der Richtung  $(1,1,1)$ . Diese Richtung ist gewählt, weil in der experimentellen Veröffentlichung zur Neutronenstreuung gemessene Punkte der Dispersion entlang dieser Richtung gezeigt sind [17]. Obwohl die berechneten akustischen Zweige im Zonenzentrum etwas niedrigere Energien ergeben als die experimentelle Fitfunktion und am Zonenrand etwas höhere Energien, befinden sich diese Abweichungen im Rahmen der Meßunsicherheit. Daher ist die Übereinstimmung unserer berechneten Dispersion mit den gemessenen Punkten und der Fitfunktion gut. Die Aufspaltung der berechneten akustischen Zweige im Zonenzentrum ist zu klein, um vom Experiment aufgelöst zu werden. Aus den Teilabbildungen (b) und (c) ist ersichtlich, daß die tetragonale Anisotropie der berechneten akustischen Zweige recht klein ist. Die Übereinstimmung der akustischen Zweige mit den Neutronenstreuungs-Daten ist auch entlang der  $(1,0,0)$ -Richtung [Teilabbildung (b)] und der  $(0,0,1)$ -Richtung [Teilabbildung (c)] gut.







Wenn wir die symmetrischen Anisotropien kontinuierlich abschalten, erhalten wir das Ergebnis, daß sich die Lücke im Zonenzentrum zunächst schließt und im weiteren sogar imaginär wird, wenn die symmetrischen Anisotropien gegen Null gehen. Dieses unphysikalische Ergebnis zeigt, daß es nicht erlaubt ist, ausschließlich die aus der Spin-Bahn-Kopplung resultierenden antisymmetrischen Anisotropien zu betrachten, d. h. ohne Berücksichtigung ebenfalls der symmetrischen Anisotropien. Tatsächlich muß, wie bereits in den Arbeiten [55, 56] aufgezeigt wurde, eine systematische Behandlung der Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf die Spin-Kopplungen beide Arten von Anisotropien berücksichtigen. Beide tragen zur magnetischen Energie Terme von derselben Größenordnung des Spin-Bahn-Parameters bei.

Aus dem Vergleich dieser fiktiven Fälle ziehen wir den Schluß, daß die Spin-Verkantung von den antisymmetrischen Anisotropien dominiert ist, während die Lücke der Dispersion im Zonenzentrum in erster Linie durch die symmetrischen Anisotropien bestimmt wird. Daher ist es eine etwas fragwürdige Vorgehensweise, die antisymmetrische Anisotropie der Spin-Kopplung aus der Spinwellen-Dispersion abzuleiten, indem man wie in Arbeit [17] nur die Moriya-Vektoren berücksichtigt. Dieses ist erneut auf die Tatsache bezogen, daß sowohl die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung als auch die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen symmetrischen Anisotropien in derselben Größenordnung in der magnetischen Energie und in der Spinwellen-Dispersion auftreten [66].

Die Art und Weise, wie die verschiedenen anisotropen Spin-Kopplungen in einem System niedriger Symmetrie wie  $\text{LaTiO}_3$  aus einer experimentell bestimmten Spinwellen-Dispersion abgeleitet werden können, bleibt daher unklar. In unserem Fall hängt der Spinwellen-Hamiltonian (3.12) von acht Parametern ab [man beachte, daß einige der Koeffizienten aus den Gleichungen (3.13) komplex sind]. Darüber hinaus reicht in unserem Fall selbst die Kenntnis dieser acht Parameter nicht aus, um den Rückschluß auf die Parameter des Spin-Hamiltonians aus Gleichung (2.18) zu ziehen. Der Grund hierfür besteht darin, daß die Koeffizienten, die die Matrixelemente  $(A'_{mn})^{xz}$  und  $(A'_{mn})^{yz}$  beinhalten [siehe Gleichung (3.8)], allesamt nicht in den Spinwellen-Hamiltonian eingehen (siehe Anhang D). Der Schluß hieraus lautet, daß es möglich ist, bestimmte numerische Werte für die verschiedenen Arten von Spin-Kopplungen zu verwenden und ihre Konsistenz mit der experimentell bestimmten Dispersion zu untersuchen (wie oben geschehen). Jedoch ist hier eine eindeutige Ableitung von Spinkopplungs-Parametern aus Spinwellen-Spektren aufgrund der niedrigen Symmetrie dieses Systems nicht möglich.

### 3.2.2 Die optischen Zweige

Die berechneten optischen Zweige, die ebenfalls in den Abbildungen 3.1 (a)–(c) gezeigt sind, sind in der gesamten Brillouin-Zone praktisch ununterscheidbar. Ihre Lücken im Zonenzentrum sind

$$\Delta_3 = \Omega_3(\mathbf{0}) = 43.32 \text{ meV}, \quad \Delta_4 = \Omega_4(\mathbf{0}) = 43.34 \text{ meV}. \quad (3.28)$$

Bis jetzt sind Zweige der Spinwellen-Dispersion mit derartig großen Lücken im Zonenzentrum nicht per Neutronenstreuung gemessen worden [17]. Mögliche Gründe hierfür sind [65]: 1. Das Signal im Energiebereich der optischen Zweige hat eine recht geringe Intensität (im Vergleich zu den niedrigeren Energiebereichen). 2. Das Spinwellen-Signal in diesem Energiebereich ist begleitet, und eventuell überlagert, von Phonon-Anregungen. Trotz dieser zwei Probleme sollte es dennoch im Prinzip möglich sein, die Dispersion der optischen Zweige mithilfe von Neutronenstreuung zu messen [65]. Unsere Vorhersage ist, daß die Dispersion der optischen Moden sich qualitativ von derjenigen der akustischen Moden unterscheiden wird. Die optischen Moden werden nicht die näherungsweise vorhandene kubische Isotropie der akustischen Moden aufweisen, sondern eine gewisse tetragonale Anisotropie zeigen. Wir erhalten

$$\frac{\Omega_3(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_3(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 70.47 \%, \quad \frac{\Omega_4(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_4(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 70.44 \%. \quad (3.29)$$

Diese Beziehungen können zu einer weiteren Überprüfung unseres Modells dienen.

Im Unterschied zur nicht vorhandenen experimentellen Evidenz für die optischen Moden nach den Neutronenstreuungs-Experimenten, zeigen Raman-Spektren [26] bei niedrigen Temperaturen einen ausgeprägten Peak, der bei etwa 37 meV zentriert ist. Diese Energie ist zumindest qualitativ konsistent mit den von uns berechneten optischen Zweigen  $\Omega_3(\mathbf{q})$  und  $\Omega_4(\mathbf{q})$ . In der Raman-Spektroskopie kann nur die Anregung der optischen Zweige beobachtet werden, die zu verschwindendem Wellenvektor gehört. Im Prinzip ist die Raman-Spektroskopie nur in bezug auf  $S_z=0$ -Anregungen empfindlich, jedoch kann diese Auswahlregel durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben werden. Der Raman-Peak verschwindet bei der Néel-Temperatur. Das ergibt eine Evidenz für einen magnetischen Ursprung dieses Peaks. Insbesondere in bezug auf die Phononen ist die Untersuchung von Spinwellen-Energien per Raman-Spektroskopie ähnlichen Problemen unterworfen wie in den Neutronenstreuungs-Experimenten. Da der ausgeprägte Peak bei etwa 37 meV eine sehr große Intensität besitzt, könnte seine Erklärung, zusätzlich zu den optischen Spinwellen-Moden, die Kopplung an Gitter-Moden zu berücksichtigen haben.

# Kapitel 4

## Die magnetische Struktur von $\text{YTiO}_3$

In diesem Kapitel übertragen wir die wesentlichen Schritte aus Kapitel 2 auf  $\text{YTiO}_3$ . Das Kapitel beginnt mit der Kristallfeldrechnung und führt über den effektiven Spin-Hamiltonian bis zur magnetischen Ordnung des klassischen Grundzustands.

### 4.1 Das Kristallfeld

Die Berechnung des statischen Kristallfelds im Punktladungsmodell wird völlig analog zu  $\text{LaTiO}_3$  ausgeführt, wie in Anhang A beschrieben. Wir verwenden aktuelle Strukturparameter für  $T=2\text{K}$  [67], siehe Tabelle 4.1.

Die berechneten Eigenenergien und Eigenzustände des statischen Kristallfelds für  $\text{YTiO}_3$  sind in Tabelle 4.2 angegeben. Den berechneten Grundzustand bezeichnen wir (bezogen auf den Ti-Platz Nr. 1) mit  $|\tilde{0}\rangle$ , siehe zu der entsprechenden orbitalen Ord-

Tabelle 4.1: Die strukturellen Parameter für  $\text{YTiO}_3$  bei  $T=2\text{K}$  [67].

|                 |                       |                 |         |
|-----------------|-----------------------|-----------------|---------|
| $a$             | $5.32260 \text{ \AA}$ | $x_{\text{O}1}$ | 0.12133 |
| $b$             | $5.69517 \text{ \AA}$ | $y_{\text{O}1}$ | 0.45702 |
| $c$             | $7.59622 \text{ \AA}$ | $x_{\text{O}2}$ | 0.69010 |
| $x_{\text{RE}}$ | 0.97762               | $y_{\text{O}2}$ | 0.30919 |
| $y_{\text{RE}}$ | 0.07398               | $z_{\text{O}2}$ | 0.05770 |

Tabelle 4.2: Das statische Kristallfeld für  $Ti^{3+}$  in  $YTiO_3$  (Platz 1). Spektrum und Eigenzustände in der orthorhombischen Basis für die  $d$ -Orbitale aus (2.1) sind angegeben.

|           |   |
|-----------|---|
| -0.458 eV | (-0.181, 0.295, 0.488, -0.542, 0.590)                               |
| -0.308 eV | (-0.081, -0.412, 0.529, 0.653, 0.343)                               |
| -0.181 eV | ( 0.444, 0.266, 0.654, -0.017, -0.552)                              |
| 0.407 eV  | ( 0.761, 0.302, -0.231, 0.222, 0.477)                               |
| 0.540 eV  | (-0.430, 0.762, -0.039, 0.480, -0.040)                              |
| Basis:    | $ xy\rangle,  2z^2\rangle,  yz\rangle,  xz\rangle,  x^2-y^2\rangle$ |

nung Abb. 4.1. Die Beziehungen zwischen den Grundzustandsorbitalen an den verschiedenen Plätzen sind durch die Raumgruppensymmetrien gemäß Tabelle 2.3 diktiert. Der Grundzustand  $|\tilde{0}\rangle$  weist in orthorhombischen Koordinaten eine erheblich kompliziertere Struktur auf als der orbitale Grundzustand für  $LaTiO_3$ , siehe Gleichung (2.2). Eine einfachere Struktur für  $|\tilde{0}\rangle$  ergibt sich in einem lokalen, an den Ti-O-Bonds orientierten Koordinatensystem, dessen Achsen wir mit  $X, Y, Z$  bezeichnen, siehe Abb. 4.2. Die  $X$ -Achse zeigt von Ti-Platz 1 zu dem O-Ion, das zwischen den Ti-Plätzen 1 und 2 liegt. Für die anderen Achsen gilt entsprechendes. Die tetragonale Streckung des den Ti-Platz 1 umgebenden Sauerstoff-Oktaeders liegt entlang der  $X$ -Achse vor, einer Ti-O-Bondlänge von  $2.08 \text{ \AA}$  entsprechend. Die Ti-O-Bondlängen entlang der  $Y$ - und  $Z$ -Achse sind  $2.02 \text{ \AA}$ .

In den lokalen Koordinaten haben wir die  $t_{2g}$ -Orbitale  $|YZ\rangle, |XZ\rangle$  und  $|XY\rangle$ , die unter Berücksichtigung des Kristallfelds des Sauerstoff-Oktaeders ohne tetragonale Verzerrung entartet sind (die  $e_g$ -Orbitale  $|X^2-Y^2\rangle$  und  $|2Z^2\rangle$  liegen energetisch höher). Durch die Streckung entlang der  $X$ -Achse sind nur noch die Orbitale  $|XZ\rangle$  und  $|XY\rangle$  entartet, und der Zustand  $|YZ\rangle$  liegt energetisch höher [68]. Das Kristallfeld der übrigen Ionen des Kristalls über den Sauerstoff-Oktaeder hinaus (das ist der Effekt der orthorhombischen Verzerrung) selektiert aus dem von den Orbitalen  $|XZ\rangle$  und  $|XY\rangle$  aufgespannten Unterraum einen eindeutigen orbitalen Grundzustand, der nach den Referenzen [30–33] die folgende experimentell bestätigte Form besitzt:

$$|\tilde{0}'\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}}|XY\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}}|XZ\rangle. \quad (4.1)$$

Dieses Grundzustandsorbital stimmt hervorragend mit dem von uns berechneten  $|\tilde{0}\rangle$  überein, so daß wir unser Orbital in sehr guter Näherung durch  $|\tilde{0}'\rangle$  ausdrücken können:

$$|\langle \tilde{0} | \tilde{0}' \rangle|^2 = 98.69 \%. \quad (4.2)$$

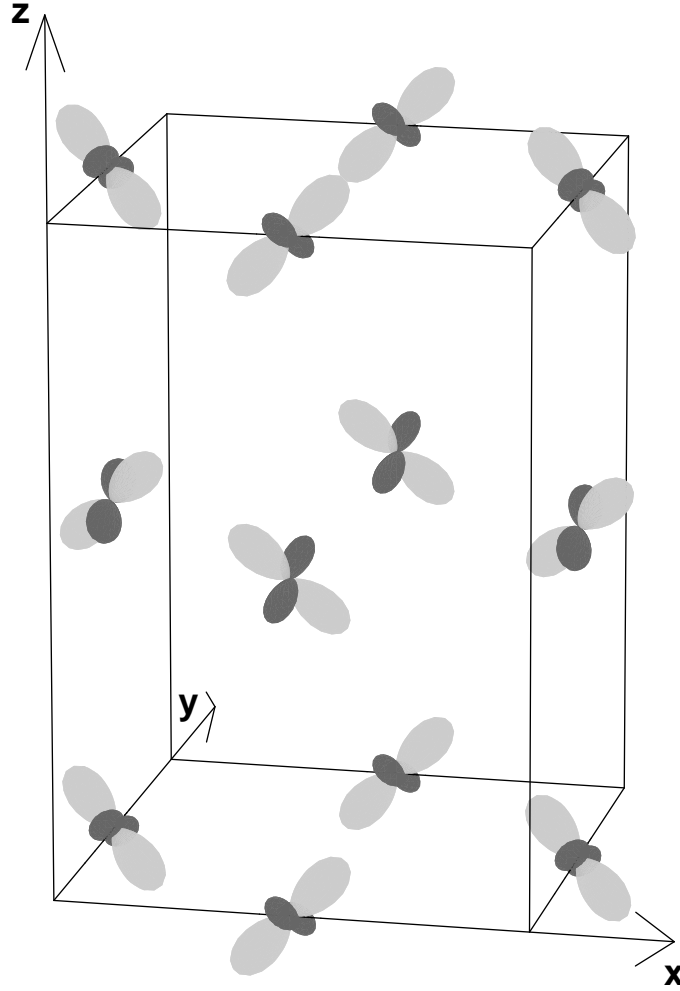


Abbildung 4.1: Die orbitale Ordnung von  $YTiO_3$ .

Das von uns berechnete Grundzustandsorbital  $|\tilde{0}\rangle$  besitzt in nochmals gegenüber  $X, Y, Z$  gedrehten Koordinaten näherungsweise eine  $x^2 - y^2$ -Struktur. Diese Drehungen geben wir hier nicht an, weil sie eine komplizierte Struktur aufweisen. Die  $x^2 - y^2$ -Struktur hebt sich von der [ebenfalls in gedrehten Koordinaten gegebenen, siehe die Bemerkung nach Gleichung (2.2)]  $2z^2$ -Form des Grundzustandsorbitals  $|0\rangle$  für  $LaTiO_3$  ab. Zwischen den Grundzustandsorbitalen von  $YTiO_3$  und  $LaTiO_3$  liegt nach unserer Rechnung, in Übereinstimmung mit den Experimenten und im Gegensatz zu Referenz [34], ein deutlicher Unterschied vor:

$$|\langle \tilde{0} | 0 \rangle|^2 = 60.94 \%. \quad (4.3)$$

Die LDA+DMFT-Studie [19] ergibt einen orbitalen Grundzustand  $|\tilde{0}''\rangle$ , der deutlich

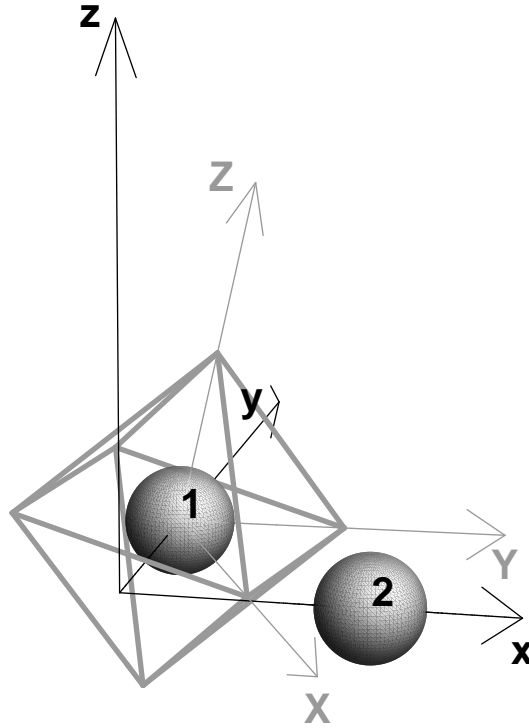


Abbildung 4.2: An den Ti-O-Bonds bezüglich Ti-Platz Nr. 1 orientiertes Koordinatensystem  $X, Y, Z$  (gezeigt sind auch die orthorhombischen Koordinaten  $x, y, z$ , vgl. Abb. 2.1). In  $YTiO_3$  liegt eine tetragonale Streckung des gezeigten Sauerstoff-Oktaeders entlang der  $X$ -Achse vor, die den Ti-Platz Nr. 1 mit dem Sauerstoff-Ion verbindet, das zwischen den Plätzen Nr. 1 und 2 liegt.

schlechter mit den Experimenten übereinstimmt als unser Grundzustand:

$$|\langle \tilde{0}'' | \tilde{0}' \rangle|^2 = 66.23 \%. \quad (4.4)$$

Um den Unterschied der vom Kristallfeld induzierten orbitalen Ordnung von  $YTiO_3$  zu  $LaTiO_3$  zu verdeutlichen, betrachten wir jeweils den Überlapp zwischen den Grundzustandsorbitalen  $|\tilde{0}_i\rangle$  an verschiedenen Ti-Plätzen  $i$ .  $|\tilde{0}_1\rangle = |\tilde{0}\rangle$  ist der Grundzustand an Platz 1 gemäß Tabelle 4.2. Der Grundzustand  $|\tilde{0}_2\rangle$  an Platz 2 geht durch die Gleit Spiegelung an der Ebene  $x = 1/4$  aus  $|\tilde{0}_1\rangle$  hervor und  $|\tilde{0}_3\rangle$  durch Spiegelung an der Ebene  $z = 1/4$ , siehe Tabelle 2.3.  $|\tilde{0}_4\rangle$  ergibt sich durch Spiegelung aus  $|\tilde{0}_2\rangle$  bzw. durch Gleit Spiegelung aus  $|\tilde{0}_3\rangle$ . Es liegen folgende Beziehungen zwischen den Grundzustandsorbitalen an den kristallographisch inäquivalenten Ti-Plätzen vor:

$$\begin{aligned} |\langle \tilde{0}_1 | \tilde{0}_2 \rangle|^2 &= |\langle \tilde{0}_3 | \tilde{0}_4 \rangle|^2 = 12.01 \% \text{ (planar)}, \\ |\langle \tilde{0}_1 | \tilde{0}_3 \rangle|^2 &= |\langle \tilde{0}_2 | \tilde{0}_4 \rangle|^2 = 0.40 \% \text{ (inter-planar)}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

d. h. es gibt in und zwischen den  $ab$ -Ebenen verkantet antiferro-orbitale Ordnung, wobei die Verkantung aus der exakt antiferro-orbitalen Ordnung heraus in den Ebenen deutlich größer ist als zwischen den Ebenen.

Gemäß Tabelle 4.2 ist die Kristallfeld-Lücke zwischen dem orbitalen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand mit etwa 0.15 eV etwas kleiner als in  $LaTiO_3$  (dort ergab die statische Kristallfeldrechnung eine Lücke von etwa 0.21 eV, siehe Tabelle 2.4). Wir werden die Übereinstimmung unserer Kristallfeld-Lücke und der  $t_{2g}$ -Aufspaltungssignatur, die wir erhalten, mit dem Experiment diskutieren, wenn wir auch den kovalenten Beitrag zum Kristallfeld charakterisiert haben. (Im Gegensatz zu Referenz [16], die sich auf  $LaTiO_3$  bezieht, ist uns für  $YTiO_3$  keine Photoelektronenspektroskopische Untersuchung bekannt, anhand derer eine experimentelle Abschätzung der Kristallfeld-Lücke möglich wäre. Wir schlagen eine solche Untersuchung vor.) Da der Superaustausch in  $YTiO_3$  eine noch kleinere Energieskala besitzt als in  $LaTiO_3$  [7] und der Spin-Bahn-Kopplungsparameter derselbe ist, ist für  $YTiO_3$  derselbe störungstheoretische Ansatz gerechtfertigt wie für  $LaTiO_3$ , d. h. wir betrachten den orbitalen Freiheitsgrad als durch das Kristallfeld eingefroren und behandeln das Ti-Ti-Tunneln  $H_{\text{tun}}$  und die Spin-Bahn-Kopplung  $H_{\text{so}}$  als Störungsterme. Wir verwenden in unserer Rechnung für  $YTiO_3$  dieselben Modellparameter-Werte wie für  $LaTiO_3$ , siehe Tabelle 2.6, mit dem Unterschied der Slater-Koster-Parameter, die in  $YTiO_3$  etwas reduziert sind. Wir benutzen hier die Werte  $V_{pd\sigma} = -2.3$  eV und  $V_{pd\pi} = 1.1$  eV [69] (dieser Referenz entnehmen wir auch, daß die effektiven Ladungstransfer-Energien  $U_{\text{eff}}$  und  $\Delta_{\text{eff}}$  in  $YTiO_3$  und  $LaTiO_3$  dieselben Werte besitzen). Bei den Slater-Koster-Parametern handelt es sich um Mittelwerte über die sechs (unterschiedlich langen) Ti-O-Bonds, an denen ein herausgegriffenes Ti-Ion beteiligt ist.

Die effektiven Ti-Ti-Hüpfmatrizen  $t_{mn}$ , die in den Tunnelungsterm  $H_{\text{tun}}$  eingehen, siehe Gleichung (2.7), sind in Tabelle 4.3 angegeben. Wie in  $LaTiO_3$  (vgl. Tabelle 2.5) besitzen die Hüpfamplituden zwischen den Grundzustandsorbitalen in und zwischen den Ebenen dieselbe Größenordnung, d. h. wir haben grob  $|t_{12}^{00}| \approx |t_{13}^{00}|$  – auf eine zu Anhang B analoge Analyse, warum dieses so ist, verzichten wir angesichts der komplizierteren Struktur des Grundzustandsorbitals von  $YTiO_3$  –, jedoch sind diese Beträge gegenüber  $LaTiO_3$  um Faktoren zwischen 2 und 3 unterdrückt. Das entspricht der in  $YTiO_3$  aufgrund der stärkeren Verknickung der Ti-O-Ti-Bonds vorhandenen geringeren Sauerstoff-vermittelten Ti-Ti-Hybridisierung (wobei die Hybridisierung zwischen benachbarten Ti- und O-Ionen in etwa dieselbe Stärke besitzt, da sich die Slater-Koster-Parameter nur wenig unterscheiden). Die geringere Ti-Ti-Hybridisierung entspricht zum einen dem schwächeren Superaustausch und ist zum anderen für geringere Bandbreiten der  $pd$ -hybridisierten Bänder verantwortlich, die durch Kovalenz aus den lokalisierten  $d$ -Zuständen hervorgehen (vgl. die Diskussion zum kovalenten Kristallfeld in Abschnitt 2.1.3). Die geringeren Bandbreiten erklären, warum die Mott-Lücke in



Tabelle 4.3: Die effektiven Ti-Ti-Hüpfmatrizen für  $YTiO_3$  für die  $d$ -Eigenorbitale des Kristallfelds aus Tabelle 4.2; die Werte sind in eV angegeben. Die Zeilen und Spalten sind angeordnet beginnend mit dem Grundzustand des Kristallfelds (Index 0), fortfahrend mit dem ersten angeregten Zustand (Index 1) etc.

| Planar  |   |
|---|---|
| $t_{12} = t_{16}^t = t_{25} = t_{65}^t = t_{34} = t_{38}^t = t_{47} = t_{87}^t$ |   |
| =   | $\begin{bmatrix} -0.062 & -0.206 & 0.033 & -0.026 & -0.012 \\ 0.007 & -0.015 & 0.006 & -0.086 & 0.114 \\ 0.130 & -0.077 & -0.125 & 0.149 & -0.203 \\ -0.202 & 0.030 & 0.092 & 0.453 & -0.632 \\ -0.036 & 0.008 & 0.024 & 0.031 & -0.044 \end{bmatrix}$  |
| Inter-planar  |   |
| $t_{13} = t_{24} = t_{39} = t_{410}$  |   |
| =   | $\begin{bmatrix} 0.086 & -0.009 & 0.101 & -0.024 & -0.085 \\ -0.009 & 0.160 & 0.043 & 0.126 & 0.227 \\ 0.101 & 0.043 & 0.119 & -0.048 & -0.159 \\ -0.024 & 0.126 & -0.048 & -0.107 & -0.263 \\ -0.085 & 0.227 & -0.159 & -0.263 & -0.607 \end{bmatrix}$ |

$YTiO_3$  mit 1.0 eV weitaus deutlicher ausgeprägt ist als in  $LaTiO_3$  mit 0.2 eV [70].

Die Analyse des kovalenten Kristallfelds nach analoger Methode wie für  $LaTiO_3$  gibt diesen Effekt kaum wieder, weil nur innerhalb eines  $TiO_6$ -Clusters die Ti-O-Nächstnachbar-Hybridisierung betrachtet wird (die Betrachtung eines ausgedehnteren Clusters wäre an dieser Stelle zu kompliziert). In Tabelle 4.4 ist das Ergebnis der Berechnung des kovalenten und statischen Kristallfelds für ein solches  $TiO_6$ -Cluster angegeben. Wie bei  $LaTiO_3$  ist sichergestellt, daß der Grundzustand des statischen Kristallfelds für  $Ti^{3+}$  einen geeigneten Ausgangspunkt zur Beschreibung des Superaustauschs darstellt. Für den Grundzustand des kombinierten statischen und kovalenten Kristallfelds erhalten wir die Besetzungszahl  $n_d = 1.330$  des Ti-Ions, d. h. mit 33.0 % Wahrscheinlichkeit liegt ein  $Ti^{2+}$ -Zustand vor, der von einem Loch auf einem der umliegenden Sauerstoff-Plätze begleitet ist. Dieses unterscheidet sich nur geringfügig von

Tabelle 4.4: Das kombinierte statische und kovalente Kristallfeld für  $Ti^{3+}$  (Platz 1) in  $YTiO_3$  – das Spektrum und die Eigenzustände in der orthorhombischen Basis für die  $d$ -Orbitale sind angegeben. Der kovalente Beitrag ist für ein  $TiO_6$ -Cluster berechnet. Die vollen Eigenzustände sind Linearkombinationen aus  $Ti^{3+}$ - und  $Ti^{2+}$ -Zuständen (letztere begleitet von einem  $p$ -Loch an einem der Sauerstoff-Plätze). Hier sind nur die  $Ti^{3+}$ -Anteile der fünf niedrigsten Eigenzustände gezeigt, entsprechend den Zuständen  $|d^1\rangle$  aus Gleichung (2.13). Zur Koinzidenz des  $t_{2g}$ -Aufspaltungsschemas und der Eigenzustände mit dem rein statischen Fall vgl. Tabelle 4.2.

|           |   |
|-----------|---|
| −0.673 eV | ( 0.187, −0.340, −0.438, 0.583, −0.564)   |
| −0.519 eV | (−0.028, −0.350, 0.573, 0.622, 0.402)   |
| −0.409 eV | ( 0.459, 0.274, 0.634, −0.050, −0.557)  |
| 0.737 eV  | ( 0.751, 0.342, −0.280, 0.188, 0.453)   |
| 0.865 eV  | (−0.435, 0.755, −0.036, 0.485, −0.072)  |
| Basis:    | $ xy\rangle$ , $ 2z^2\rangle$ , $ yz\rangle$ , $ xz\rangle$ , $ x^2 - y^2\rangle$ |

dem Ergebnis  $n_d = 1.343$  für  $LaTiO_3$  und ist in erster Linie durch die leicht modifizierten Slater-Koster-Parameter verursacht. Für das magnetische Moment finden wir 0.1 % Reduktion durch die  $Ti^{2+}$ -Beimischung.

Wir diskutieren im folgenden die Kristallfeld-Lücke und die  $t_{2g}$ -Aufspaltungssignatur gemäß dem Kristallfeld, wie sie sich aus unserer und einer alternativen Rechnung [71] ergeben und wie sie in Relation zu dem Ergebnis einer Analyse der optischen Leitfähigkeit und von Raman-Daten [18] stehen. Wie erwähnt, ist bekannt, daß unter ausschließlicher Berücksichtigung des Kristallfeldes, das von dem ein herausgegriffenes Ti-Ion umgebenden, tetragonal gestreckten Sauerstoff-Oktaeder herrührt, ein zweifach entarteter orbitaler Grundzustand vorliegt. Aus unserer statischen Kristallfeld-Rechnung (siehe Tabelle 4.2) ist ersichtlich, daß das statische Kristallfeld der übrigen Ionen die zweifache Grundzustandsentartung so aufhebt, daß ein eindeutiger orbitaler Grundzustand um etwa 0.15 eV vom ersten angeregten Zustand separiert ist und dieser wiederum vom zweiten angeregten Zustand um etwa 0.13 eV. Dieses  $t_{2g}$ -Aufspaltungsschema ist insbesondere ein Effekt der orthorhombischen Verzerrung. Anhand unserer Rechnung ist im weiteren, wenn auch nur in geringem Maße, bereits die Tendenz abzulesen, daß das kovalente Kristallfeld die Lücke zwischen erstem und zweitem angeregtem Zustand verringert (nach Tabelle 4.4 auf etwa 0.11 eV), während die Lücke zwischen Grund- und erstem angeregtem Zustand praktisch unverändert bleibt. Jedoch gibt es nach einer alternativen, präziseren Berechnung des kovalenten Kristallfelds [71], die ebenfalls für ein  $TiO_6$ -Cluster durchgeführt wurde, im Gegensatz zu  $LaTiO_3$  eine deutliche Auswir-

kung zweier von uns nicht behandelter Aspekte, der  $pp$ -Hybridisierung und der  $\text{Ti}^{1+}$ -Beimischung, insbesondere auf die  $t_{2g}$ -Aufspaltungssignatur. Die alternative Rechnung erhält unter Berücksichtigung der genannten zusätzlichen Effekte für die Lücke zwischen Grund- und erstem Anregungszustand etwa 0.19 eV und für die Lücke zwischen den ersten beiden Anregungszuständen etwa 0.03 eV. Dieses Ergebnis befindet sich gegenüber unserer Rechnung in besserer Übereinstimmung mit den Daten der optischen Leitfähigkeit und der Raman-Spektroskopie [18], die zeigen, daß die erste orbitale Anregung um 0.2–0.25 eV zentriert ist. Insbesondere überschätzt unsere Rechnung offenbar die Aufspaltung zwischen den ersten beiden angeregten Zuständen, weil in den genannten Experimenten eine entsprechende Aufspaltung von etwa 0.1 eV zu zwei klar separierten Anregungspeaks führen würde, die jedoch nicht beobachtet werden. Der Wert von 0.03 eV für die Aufspaltung zwischen den ersten beiden angeregten Zuständen ist hingegen mit der optischen Leitfähigkeit und der Raman-Spektroskopie konsistent, weil er nicht zur Beobachtung zweier klar unterscheidbarer Peaks führen würde, sondern zur Überlagerung zweier nahe beieinanderliegender, verbreiteter Peaks. Das erklärt auch, warum aus den genannten Experimenten die Energie der ersten orbitalen Anregung mit 0.2–0.25 eV ungenauer abgeschätzt wird als bei  $\text{LaTiO}_3$  mit 0.25 eV. Es ist (wie bei  $\text{LaTiO}_3$ ) im Rahmen dieser Arbeit ohnehin zu kompliziert, in die Berechnung des magnetischen Austauschs die Auswirkung der  $\text{Ti}^{2+}$ -Beimischung in den Grundzustand einzubeziehen. Daher verzichten wir darauf, unsere Analyse des kovalenten Kristallfelds so auszubauen, daß das  $t_{2g}$ -Aufspaltungsschema mit dem Experiment voll übereinstimmt, wozu bei  $\text{YTiO}_3$  im Gegensatz zu  $\text{LaTiO}_3$  offensichtlich die Berücksichtigung der  $pp$ -Hybridisierung und der  $\text{Ti}^{1+}$ -Beimischung erforderlich ist. Wir können allerdings nicht ausschließen, daß zusätzlich zu einer anderen Schwierigkeit, die sich bei der Beschreibung des magnetischen Austauschs in  $\text{YTiO}_3$  herausstellen wird (nämlich das Problem, den starken Wettbewerb zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Beiträgen zum Heisenberg-Austausch in niedriger Störungsordnung realistisch zu beschreiben), das kovalente Kristallfeld den magnetischen Austausch in  $\text{YTiO}_3$  stärker beeinflusst als in  $\text{LaTiO}_3$  und somit einen weiteren Faktor darstellt, der unser Modell im Fall von  $\text{YTiO}_3$  weniger aussagekräftig macht als für  $\text{LaTiO}_3$ .

Die zu  $\text{LaTiO}_3$  analoge simultane Diagonalisierung des statischen Kristallfelds und der Spin-Bahn-Kopplung, siehe Abschnitt 2.1.4, ergibt für  $\text{YTiO}_3$ , wie bereits in Abschnitt 1.2 vorweggenommen, ein reduziertes magnetisches Moment von  $\langle l_k^z + 2s_k^z \rangle \mu_B = 0.91 \mu_B$ , das sich in hinreichender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von  $0.84 \mu_B$  [29] befindet.

Tabelle 4.5: Die berechneten Single-Bond-Spinkopplungen für  $YTiO_3$  (in meV). Die Moriya-Vektoren sind inklusive der Korrekturen  $\mathbf{D}'_{mn}$  der Ordnung  $\lambda^2$  angegeben. Die symmetrischen Anisotropien sind als  $\mathbf{A}_{mn}^d = (A_{mn}^{sx}, A_{mn}^{sy}, A_{mn}^{sz})$  und  $\mathbf{A}_{mn}^{od} = (A_{mn}^{yz}, A_{mn}^{xz}, A_{mn}^{xy})$  für die diagonalen bzw. off-diagonalen Einträge angegeben.

|  |
|--|
| Heisenberg-Kopplungen  |
| $J_{12} = -3.870, J_{13} = 2.772$  |
| Moriya-Vektoren  |
| $\mathbf{D}_{12} = (1.776, -0.938, -0.325), \mathbf{D}_{13} = (-0.671, 0.189, 0)$  |
| Symmetrische Anisotropien  |
| $\mathbf{A}_{12}^d = (0.175, -0.011, -0.160), \mathbf{A}_{13}^d = (-0.145, -0.024, 0.010),$<br>$\mathbf{A}_{12}^{od} = (0.044, -0.131, -0.313), \mathbf{A}_{13}^{od} = (0, 0, -0.153)$ |

## 4.2 Der effektive Spin-Hamiltonian

Die Berechnung der Kopplungen des effektiven Spin-Hamiltonians in der Form aus Gleichung (2.18) geschieht für  $YTiO_3$  völlig analog zu  $LaTiO_3$ . Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Tabelle 4.5 angegeben.

Es fällt ins Auge, daß die Heisenberg-Kopplung  $J_{13}$  entlang der  $c$ -Achse mit einem positiven Vorzeichen, d. h. antiferromagnetisch, berechnet wird, was einen Gegensatz zum Experiment [7] bedeutet, aus dem die Heisenberg-Kopplungen sowohl in als auch zwischen den Ebenen mit etwa  $-3$  meV und insbesondere zweifellos ferromagnetisch abgeschätzt werden (die von uns berechnete Kopplung  $J_{12}$  befindet sich hiermit in guter Übereinstimmung; insgesamt würde unser Rechenergebnis allerdings vornehmlich auf eine A-Typ-Kopplung hinauslaufen). Wir ziehen den Schluß, daß im Fall von  $YTiO_3$  die von uns vorgenommenen Näherungen (d. h. insbesondere die Betrachtung der vierten Ordnung des Ti-O-Hüpfens unter Weglassen der Austauschprozesse, die in Zwischenzuständen doppelte  $p$ -Löcher aufweisen, sowie die Nichtbeachtung der  $Ti^{2+}$ -Beimischung in den Grundzustand durch das kovalente Kristallfeld) nicht ausreichen, um die Heisenberg-Kopplung zwischen den Ebenen realistisch zu beschreiben. Es gibt dabei folgenden Unterschied zu  $LaTiO_3$ , für das wir ein realistisches Ergebnis erhalten haben. Im Fall von  $YTiO_3$  ist die Balance zwischen den ferromagnetischen und antiferromagnetischen Anteilen des Heisenberg-Austauschs, die wie bei  $LaTiO_3$  beide vorhanden sind, erheblich empfindlicher, was sich auch im geringeren Betrag der Heisenberg-Kopplung gegenüber  $LaTiO_3$  widerspiegelt (empirisch haben wir ca.  $-3$  meV bei  $YTiO_3$  versus  $15.5$  meV bei  $LaTiO_3$ ). Variieren wir etwa den Modellparameter  $U_{\text{eff}}$ , so erhalten

wir einen Nulldurchgang von  $J_{13}$  bei  $U_{\text{eff}} \approx 1.6 \text{ eV}$ . Im Fall von  $\text{LaTiO}_3$  findet dieser Nulldurchgang beim deutlich geringeren Wert  $U_{\text{eff}} \approx 0.6 \text{ eV}$  statt.

Lösen wir für  $\text{YTiO}_3$  (wie für  $\text{LaTiO}_3$  am Ende von Abschnitt 2.2) die durch Spin-Singulets bzw. Spin-Tripletts als Zwischenzustände vermittelten Beiträge zum Heisenberg-Austausch einzeln auf, so erhalten wir:  $J_{12}^s=21.481 \text{ meV}$ ,  $J_{12}^t=-25.351 \text{ meV}$ ,  $J_{13}^s=12.008 \text{ meV}$ ,  $J_{13}^t=-9.237 \text{ meV}$ . Sowohl für intra- als auch inter-planare Bonds haben hier der rein ferromagnetische und der rein antiferromagnetische Heisenberg-Austausch grob dieselbe Stärke; auch das zeigt den Unterschied zu  $\text{LaTiO}_3$  auf, in dessen Fall der berechnete durch Singulets vermittelte Anteil erheblich stärker ist als der durch Tripletts vermittelte, vgl. Abschnitt 2.2. Wir ziehen auch aus dieser Tatsache den Schluß, daß die Balance dieser rivalisierenden Anteile in  $\text{YTiO}_3$  zu fein ist, um im Rahmen der Näherungen, die wir vornehmen, anhand unseres Modells aufgelöst werden zu können.

Die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln [51–53], deren Anwendbarkeit, wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, in den von uns untersuchten Titanaten erschwert ist, geben tatsächlich keinen genauen Aufschluß über die Balance der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Anteile des Heisenberg-Austauschs. Nach den Gleichungen (4.5) würden diese Regeln auf die Favorisierung einer ferromagnetischen Kopplung sowohl für planare als auch für inter-planare Ti-Ti-Bonds hindeuten. Allerdings berücksichtigen diese Regeln nicht den Effekt der Verknickung der Ti-O-Ti-Bonds.

Wir erwarten angesichts der besonders empfindlichen Balance der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Beiträge zu  $J_{13}$  im Fall von  $\text{YTiO}_3$  u. a. eine entsprechend größere Bedeutung der höheren Störungsordnungen im Hüpfen. Deren Berechnung würde allerdings den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen (so könnte das Hüpfen nicht auf ein effektives direktes Hüpfen zwischen den Ti-Plätzen abgebildet werden, die Sauerstoff-Orbitale wären explizit in der Störungsentwicklung mitzunehmen, und wir müßten Prozesse vierter und sechster Ordnung im Ti-O-Hüpfen miteinander vergleichen). Die Abschätzung der Relevanz der höheren Störungsordnungen ist bei  $\text{YTiO}_3$  schwieriger als bei  $\text{LaTiO}_3$ , weil insbesondere nicht klar ist, ob aus ihnen ein Vorzeichenwechsel für die Kopplung  $J_{13}$  resultiert. Die sechste Ordnung im Ti-O-Hüpfen ist bei  $\text{YTiO}_3$  um einen Faktor von  $(2.3/5.5)^2=0.17$  gegenüber der vierten Ordnung unterdrückt (für diese Abschätzung haben wir  $V_{pd\sigma}$ , den größeren der beiden Slater-Koster-Parameter, sowie die effektive Ti-O-Ladungstransferenergie  $\Delta_{\text{eff}}$  benutzt). Im Rahmen dieser Abschätzung wäre es zunächst einmal möglich (wobei wir nicht wissen, ob es tatsächlich geschieht), daß für inter-planare Ti-Ti-Bonds die sechste Ordnung des Ti-O-Hüpfens den ferromagnetischen Beitrag  $J_{13}^t$  um bis zu 17% gegenüber der vierten Ordnung erhöht, was dann  $J_{13}^t=-10.807 \text{ meV}$  entspräche, und den antiferromagnetischen Beitrag  $J_{13}^s$  um bis zu 17% verringert, was dann  $J_{13}^s=9.967 \text{ meV}$  entspräche. Es wäre also im Rahmen der Abschätzungen, die wir vornehmen können,

für die inter-planaren Ti-Ti-Bonds grundsätzlich möglich, daß die sechste Ordnung im Ti-O-Hüpfen einen Vorzeichenwechsel gegenüber der vierten Ordnung von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Kopplung herbeiführt, die dann allerdings noch zu schwach wäre, um realistisch zu sein. Wir vermuten somit, daß abgesehen von den höheren Störungsordnungen bei  $YTiO_3$  in stärkerem Maße als bei  $LaTiO_3$  zum einen die von uns nicht berücksichtigten Austauschprozesse vierter Ordnung im Ti-O-Hüpfen, an denen Zwischenzustände mit zwei  $p$ -Löchern beteiligt sind, und zum anderen die  $Ti^{2+}$ -Beimischung in den Grundzustand der Ti-Ionen die Heisenberg-Kopplung merklich modifizieren könnten.

Wie in Abschnitt 1.2 erwähnt, sind Probleme bei der realistischen störungstheoretischen Berechnung der magnetischen Kopplungen von  $YTiO_3$  bereits in der Literatur beschrieben worden. So erhält Arbeit [8] im Gegensatz zum Experiment eine starke Anisotropie der ferromagnetischen Kopplungen, nämlich  $J_{12} = -2.0$  meV und  $J_{13} = -0.6$  meV; in Arbeit [7] werden sogar antiferromagnetische Kopplungen  $J_{12}$  und  $J_{13}$  im als realistisch erachteten Modellparameter-Bereich berechnet. Die Referenzen [7, 8] benutzen zu unserem unterschiedliche Modelle, beinhalten jedoch ebenfalls eine störungstheoretische Behandlung des Ti-Ti-Hüpfens in zweiter Ordnung. Daß je nach Methode überhaupt Probleme bei der Modellierung der magnetischen Eigenschaften der Titanate auftreten können, wird im weiteren durch die ebenfalls bereits in Abschnitt 1.2 erwähnte Tatsache unterstrichen, daß für  $LaTiO_3$  in Arbeit [34] eine dominierende A-Typ-Kopplung und in Arbeit [35] gar eine dominierende ferromagnetische Kopplung berechnet wird.

Aus der Tatsache, daß wir mit unserer Methode die Heisenberg-Kopplung zwischen den  $ab$ -Ebenen nicht realistisch berechnen können, ziehen wir im Gegensatz zu Referenz [7] nicht den Schluß, daß der Ausgangspunkt, nämlich die orbitale Ordnung, unangebracht sei und orbitale Fluktuationen zur Erklärung herangezogen werden müßten. Daß vielmehr die betrachtete Störungsordnung und die sonstigen von uns vorgenommenen Näherungen für die Berechnung des Heisenberg-Austauschs auf der Grundlage der orbitalen Ordnung nicht ausreichen, halten wir für die erheblich näherliegende Interpretation.

Die Probleme, die Heisenberg-Kopplung mit unserer Methode realistisch zu bestimmen, müssen sich nicht zwangsläufig auf die berechneten anisotropen Kopplungen beziehen. Wie bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt, gibt es z. B. Rechnungen für Kuprate, die in bezüglich des Hüpfens niedrigster nichttrivialer Ordnung der Störungstheorie unrealistische Heisenberg-Kopplungen, aber realistische anisotrope Kopplungen ergeben [38]. Inwieweit unsere anisotropen Kopplungen realistisch sind, untersuchen wir im folgenden Abschnitt anhand des klassischen magnetischen Grundzustands sowie in Kapitel 5 anhand der Spinwellendispersion. Im folgenden Abschnitt konstruieren wir zunächst den klassischen Grundzustand, der sich aus den von uns berechneten anisotro-

pen Spinkopplungen in Kombination mit realistischen Heisenberg-Kopplungen ergibt.

### 4.3 Die magnetische Ordnung des klassischen Grundzustands

Wie bereits erwähnt, ergäbe die Verwendung der von uns berechneten Heisenberg-Kopplungen eine dominierende A-Typ-Struktur der magnetischen Ordnung von  $\text{YTiO}_3$ , die nach dem Experiment [7] als unrealistisch auszuschließen ist. Da aber nicht gesagt ist, daß dieses auch für die berechneten anisotropen Spin-Kopplungen gilt, entscheiden wir uns dafür, die Konsequenzen für die magnetische Struktur zu untersuchen, die sich ergeben, wenn wir im folgenden die aus dem Experiment abgeleiteten Heisenberg-Kopplungen  $J_{12} = J_{13} = -2.75 \text{ meV}$  [7] mit den in der vorliegenden Arbeit berechneten anisotropen Spin-Kopplungen kombinieren.

Unter dieser Prämisse stellt sich in der Rechnung im Einklang mit dem Experiment [7] heraus, daß die magnetische Ordnung des klassischen Grundzustands für  $\text{YTiO}_3$ , wenn auch mit anderen Werten der Verkantungswinkel, dieselbe Struktur aufweist wie für  $\text{LaTiO}_3$ , nämlich ein geordnetes G-Typ-Moment entlang der  $x$ -Achse, ein A-Typ-Moment entlang der  $y$ -Achse und ein ferromagnetisches Moment entlang der  $z$ -Achse. Das ist ein erstes nichttriviales Ergebnis der anisotropen Spin-Kopplungen, denn allein die ferromagnetischen Heisenberg-Kopplungen vorausgesetzt, könnte das ferromagnetische Moment auch entlang der  $x$ - oder der  $y$ -Achse orientiert sein, siehe Tabelle 2.12.

Zur Charakterisierung des klassischen Grundzustands verwenden wir hier (zunächst als freien Parameter, mit dessen Hilfe wir die klassische Grundzustandsenergie minimieren) nicht wie bei  $\text{LaTiO}_3$  den Winkel  $\vartheta$  (siehe Tabelle 2.13), der dort von der Ordnung  $\lambda$  ist, sondern den Winkel  $\vartheta' = 90^\circ - \vartheta$ , der für  $\text{YTiO}_3$  aufgrund der dominierenden ferromagnetischen Kopplung von der Ordnung  $\lambda$  ist. Neben  $\vartheta'$  verwenden wir den Winkel  $\varphi$ , siehe Tabelle 4.6. Variation des Parameters  $\lambda$  zeigt, daß hier im Gegensatz zu  $\text{LaTiO}_3$  der Winkel  $\varphi$  von der Ordnung  $\lambda^0$  ist. Das kann man sich dadurch erklären, daß für ein infinitesimal kleines  $\lambda$  die ferromagnetische Ordnung entlang der  $z$ -Achse eingestellt wird. Die Verkantung der Magnetisierungen für wachsendes  $\lambda$  verursacht eine Zunahme des Winkels  $\vartheta'$ , während die Projektion der magnetischen Momente auf die  $ab$ -Ebenen mit der  $x$ -Achse einen konstanten Winkel einschließt. Das ist deshalb der Fall, weil diese Projektion im wesentlichen senkrecht zu der Drehachse ist, die effektiv die Verkantung der Magnetisierungen zwischen den Ebenen beschreibt.

In Abwandlung von Gleichung (2.23) haben wir somit für  $\text{YTiO}_3$  (unter Auslassung des Faktors  $M^2$ ) die folgenden nach Ordnungen im Spin-Bahn-Parameter  $\lambda$  sortierten

Tabelle 4.6: Die Struktur der magnetischen Ordnung in  $YTiO_3$ , charakterisiert durch die Untergitter-Magnetisierungen  $\mathbf{M}_i$  im klassischen Grundzustand (normiert auf den Wert  $M$ ), ausgedrückt durch die Verkantungswinkel  $\varphi$  und  $\vartheta'$ .  $\varphi$  ist in  $YTiO_3$  von der Ordnung  $\lambda^0$ . Statt des Winkels  $\vartheta$  wie bei  $LaTiO_3$ , siehe Tabelle 2.13, benutzen wir hier den Winkel  $\vartheta' = 90^\circ - \vartheta$ , weil in  $YTiO_3$  dieser Winkel und nicht  $\vartheta$  proportional zu  $\lambda$  ist.

|  |
|--|
| $x$ -Komponenten: G-Typ  |
| $-M_1^x = M_2^x = M_3^x = -M_4^x = M \cos \varphi \sin \vartheta'$ |
| $y$ -Komponenten: A-Typ  |
| $-M_1^y = -M_2^y = M_3^y = M_4^y = M \sin \varphi \sin \vartheta'$ |
| $z$ -Komponenten: ferromagnetisch                                  |
| $M_1^z = M_2^z = M_3^z = M_4^z = M \cos \vartheta'$                |

Beiträge zur klassischen Grundzustandsenergie:

$$\begin{aligned}
\langle H_M \rangle = [\lambda^0 : ] & \quad 2(I_{12} + I_{13}) \cos^2 \vartheta' \\
[\lambda^2 : ] & \quad -2(I_{12} + I_{13}) \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta' + 2(I_{12} - I_{13}) \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta' \\
& \quad + 4(D_{12}^{Dy} + D_{13}^{Dy}) \cos \varphi \cos \vartheta' \sin \vartheta' - 4D_{13}^{Dx} \sin \varphi \cos \vartheta' \sin \vartheta' \\
& \quad + 2(\Gamma_{12}^{zz} + \Gamma_{13}^{zz}) \cos^2 \vartheta' \\
[\lambda^3 : ] & \quad + 4D_{12}^{Dz} \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \vartheta' - 2\Gamma_{12}^{yz} \sin \varphi \cos \vartheta' \sin \vartheta' \\
[\lambda^4 : ] & \quad -2(\Gamma_{12}^{xx} + \Gamma_{13}^{xx}) \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta' + 2(\Gamma_{12}^{yy} - \Gamma_{13}^{yy}) \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta' \\
& \quad - 4\Gamma_{13}^{xy} \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \vartheta'.
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Wir nehmen erneut nur die Beiträge bis inklusive der Ordnung  $\lambda^3$  mit [siehe die Diskussion nach Gleichung (2.23)], d. h. wir schließen folgende Koeffizienten aus unserer Berechnung des klassischen Grundzustandes aus:  $\Gamma_{12}^{xx}$ ,  $\Gamma_{13}^{xx}$ ,  $\Gamma_{12}^{yy}$ ,  $\Gamma_{13}^{yy}$ ,  $\Gamma_{13}^{xy}$  und die  $\lambda^2$ -Korrektur von  $D_{12}^{Dz}$ . Wir gelangen somit zu den in Tabelle 4.7 angegebenen makroskopischen magnetischen Kopplungen, mit denen wir die ebenfalls in dieser Tabelle aufgeführten Verkantungswinkel  $\varphi$  und  $\vartheta'$  sowie die (insgesamt auf den Wert  $M$  normierten) geordneten magnetischen Momente berechnen.

Die geordneten Momente zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Nach Referenz [7] hat man, wenn man die Momente auf  $1 \mu_B$  normiert,  $\mathbf{M} = (\pm 0.149, \pm 0.085, 0.985) \mu_B$ , wobei die relativen Fehler mit etwa 15 % für das G-Typ-Moment, 25 % für das A-Typ-Moment und 2 % für das ferromagnetische Moment angegeben werden; für die entsprechende Probe wird ein Twinning ausgeschlossen. Wenn wir  $M \approx 1 \mu_B$  ansetzen, liegen unsere berechneten Werte innerhalb der



Tabelle 4.7: Die Werte der makroskopischen magnetischen Kopplungen für  $YTiO_3$  in meV, die daraus resultierenden Verkantungs-Winkel der Magnetisierungen im klassischen Grundzustand und die resultierenden Beträge der geordneten Momente (auf den Wert  $M$  normiert). Wir benutzen die von uns berechneten anisotropen Kopplungen, jedoch die aus dem Experiment abgeleiteten isotropen Kopplungen [7]. Drei Koeffizienten der makroskopischen symmetrischen Anisotropien sind berücksichtigt (siehe Text).

|   |
|---|
| Isotrope Kopplungen   |
| $I_{12} = -2.750, I_{13} = -1.375$  |
| Dzyaloshinskii-Vektoren   |
| $\mathbf{D}_{12}^D = (0, -0.938, -0.367), \mathbf{D}_{13}^D = (-0.335, 0.094, 0)$ |
| Makroskopische symmetrische Anisotropien  |
| $\Gamma_{12}^{zz} = -0.160, \Gamma_{13}^{zz} = 0.005, \Gamma_{12}^{yz} = 0.044$   |
| Verkantungs-Winkel  |
| $\varphi = -44.17^\circ, \vartheta' = 7.55^\circ$                                 |
| Geordnete Momente   |
| $\mathbf{M} = (\pm 0.094, \pm 0.092, 0.991) M$                                    |

einfachen Fehlergrenzen mit Ausnahme des G-Typ-Moments, für das wir einen etwa 37% niedrigeren Wert erhalten als Referenz [7]. Dieses ist aber immer noch eine halbwegs akzeptable Übereinstimmung, weil die etwa 37% Abweichung innerhalb des  $3\sigma$ -Vertrauensbereichs der Messung liegen.

$\varphi$  ist in  $YTiO_3$  groß, und wie bereits diskutiert, ist dieser Winkel hier von der Ordnung  $\lambda^0$ . Der berechnete Winkel  $\vartheta'$  ist zwar noch als klein zu bezeichnen, jedoch ist er deutlich größer als  $\varphi$  und  $\vartheta$  im Fall von  $LaTiO_3$ , vgl. Tabelle 2.14. In diesem Sinne ist die Verkantung der Spins in  $YTiO_3$  aus der rein ferromagnetischen Ordnung heraus stärker als die Verkantung der Spins in  $LaTiO_3$  aus der reinen antiferromagnetischen G-Typ-Ordnung heraus.

# Kapitel 5

## Das Spinwellenspektrum von $\text{YTiO}_3$

### 5.1 Der Spinwellen-Hamiltonian

Die Berechnung der Spinwellen-Dispersion für  $\text{YTiO}_3$  geschieht völlig analog zu Abschnitt 3.1. Insbesondere haben die Single-Bond-Kopplungskoeffizienten  $C_{ij}(\ell)$  der Boson-Felder dieselben Symmetrien, die wir zur Definition der Koeffizienten  $C_1, C_2^{\parallel,\perp}, C_3^{\parallel,\perp}$  benutzen. Weil wir die Ti-Ionen wieder effektiv auf einem kubischen Gitter mit einer Einheits-Gitterkonstante plazieren, ist auch die magnetische Brillouin-Zone effektiv dieselbe wie nach Gleichung (3.9). Da es bei  $\text{YTiO}_3$  keine sinnvolle Möglichkeit gibt, die von uns berechneten Kopplungen  $J_{12}$  und  $J_{13}$  (bzw. den entsprechenden Mittelwert über die sechs Ti-Ti-Bonds, an denen ein herausgegriffenes Ti-Ion teilnimmt) durch eine Veränderung unserer Modellparameter-Werte an die aus den Neutronenstreuungs-Experimenten abgeleiteten Heisenberg-Kopplungen anzupassen, verzichten wir hier im Gegensatz zu  $\text{LaTiO}_3$  auf eine Feinabstimmung der Modellparameter. Wir berechnen die Spinwellen-Dispersion mithilfe der Kopplungen, die Tabelle 4.7 zugrundeliegen, d. h. insbesondere  $J_{12} = J_{13} = -2.750 \text{ meV}$ , und somit mit dem im vorherigen Kapitel berechneten klassischen magnetischen Grundzustand konsistent sind.

Es stellt sich bei  $\text{YTiO}_3$  als zweckmäßig heraus, die verschiedenen Zweige  $\Omega_i$  der resultierenden Spinwellen-Dispersion in einer anderen Reihenfolge zu numerieren als in Gleichung (3.14), so daß der Zweig  $\Omega_1(\mathbf{q})$  die niedrigste Lücke im Zonenzentrum

aufweist,  $\Omega_2(\mathbf{q})$  die zweitniedrigste etc.:

$$\begin{aligned}\Omega_1^2(\mathbf{q}) &= (C_1 + C_2^\perp \cos q_z)^2 - |C_3^\perp|^2 \cos^2 q_z + |C_2^\parallel|^2 (\cos q_x + \cos q_y)^2 \\ &\quad - |C_3^\parallel \cos q_x + C_3^{\parallel*} \cos q_y|^2 - (\cos q_x + \cos q_y) W(-\cos q_z), \\ \Omega_2^2(\mathbf{q}) &= \Omega_1^2(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \quad \text{mit } \mathbf{Q} = (0, 0, \pi), \\ \Omega_3^2(\mathbf{q}) &= \Omega_1^2(\mathbf{q} + \mathbf{Q}') \quad \text{mit } \mathbf{Q}' = (\pi, \pi, 0), \\ \Omega_4^2(\mathbf{q}) &= \Omega_1^2(\mathbf{q} + \mathbf{Q}'') \quad \text{mit } \mathbf{Q}'' = \mathbf{Q} + \mathbf{Q}' = (\pi, \pi, \pi),\end{aligned}\tag{5.1}$$

wobei  $W$  wie in Gleichung (3.15) definiert ist. Erneut besitzen alle Zweige tetragonale Symmetrie in der magnetischen Brillouin-Zone, siehe Gleichung (3.16).

Wenn die Spin-Bahn-Kopplung  $\lambda$  gleich Null gesetzt wird, vereinfachen sich im Fall von  $YTiO_3$  die Koeffizienten aus den Gleichungen (3.14) zu

$$C_1 = -2J_{12} - J_{13}, \quad C_2^\perp = J_{13}, \quad C_2^\parallel = J_{12}, \quad C_3^\perp = C_3^\parallel = 0,\tag{5.2}$$

wobei hier  $J_{12} < 0$  die ferromagnetische intra-planare Heisenberg-Kopplung ist und  $J_{13} < 0$  die ferromagnetische Heisenberg-Kopplung zwischen den  $ab$ -Ebenen. In diesem Fall wird

$$\begin{aligned}\Omega_1^2(\mathbf{q}) &= [2J_{12} + J_{13} - J_{12}(\cos q_x + \cos q_y) - J_{13} \cos q_z]^2, \\ \Omega_2^2(\mathbf{q}) &= [2J_{12} + J_{13} - J_{12}(\cos q_x + \cos q_y) + J_{13} \cos q_z]^2, \\ \Omega_3^2(\mathbf{q}) &= [2J_{12} + J_{13} + J_{12}(\cos q_x + \cos q_y) - J_{13} \cos q_z]^2, \\ \Omega_4^2(\mathbf{q}) &= [2J_{12} + J_{13} + J_{12}(\cos q_x + \cos q_y) + J_{13} \cos q_z]^2.\end{aligned}\tag{5.3}$$

Nur  $\Omega_1$  verschwindet im Zonenzentrum und wird daher als akustische Mode bezeichnet. Die anderen Zweige haben folgende Lücken im Zonenzentrum:  $\Omega_2(\mathbf{0}) = 2|J_{13}|$ ,  $\Omega_3(\mathbf{0}) = 4|J_{12}|$ ,  $\Omega_4(\mathbf{0}) = 4|J_{12}| + 2|J_{13}|$ . Diese Zweige werden daher als optische Moden bezeichnet. Für ferromagnetische Kopplungen  $J_{12}$  und  $J_{13}$ , wie sie bei  $YTiO_3$  mit Sicherheit vorliegen, enthält die magnetische Einheitszelle in Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung nur ein einziges Ti-Ion; d. h. in diesem Fall können alle Untergitter 1, 2, 3 und 4 zu einem einzigen, dem einfach kubischen Gitter kombiniert werden. Die Brillouin-Zone, die der kleineren magnetischen Einheitszelle entspricht, ist bei  $YTiO_3$  dann viermal so groß wie diejenige aus Gleichung (3.9). Durch „Herausfalten“ der drei optischen Moden in die vergrößerte Brillouin-Zone reproduziert man die lückenlose Dispersion des (hier ferromagnetischen) Heisenberg-Modells. Bei endlichen Werten der Spin-Bahn-Kopplung haben erneut alle vier Moden endliche Lücken im Zonenzentrum, allerdings ist diejenige von  $\Omega_1$  viel kleiner als die der anderen Zweige. Daher bezeichnen wir den Zweig  $\Omega_1(\mathbf{q})$  als „akustische Mode“ und die anderen Zweige als „optische Moden“.

## 5.2 Numerische Ergebnisse für die Spinwellen-Dispersion

Alle vier Spinwellen-Moden stellen sich als über weite Bereiche der magnetischen Brillouin-Zone hochgradig nicht entartet heraus, d. h. im Fall von  $\text{YTiO}_3$  beobachten wir *nicht* zwei Paare fastentarteter Dispersions-Zweige. Der Grund hierfür ist, daß die in Abschnitt 3.2 erwähnte, bei  $\text{LaTiO}_3$  aufgrund des kleinen Verkantungs-Winkels  $\varphi$  fast erfüllte zusätzliche Translationssymmetrie bei  $\text{YTiO}_3$  nicht vorliegt, weil  $\varphi$  hier recht groß ist, vgl. Tabelle 4.7.

### 5.2.1 Vergleich des akustischen Zweigs mit Neutronenstreuungs-Daten

Mittels einer auf dem Gitter isotropen, ferromagnetischen Heisenberg-Kopplung  $J$ , einer Lücke  $\Delta$  im Zonenzentrum und eines Anisotropie-Parameters  $A$  (der den symmetrischen Anisotropien entspricht, die in kubischer Situation erlaubt sind) sind in Arbeit [7] die gemessenen Neutronenstreuungs-Daten numerisch an folgende Dispersion angepaßt worden:

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{q}) \simeq & \sqrt{|J|[3 - (\cos q_x + \cos q_y + \cos q_z)] + \Delta + A(1 - \cos q_x)} \\ & \times \sqrt{|J|[3 - (\cos q_x + \cos q_y + \cos q_z)] + \Delta + A(1 - \cos q_y)}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Hierbei wurden folgende Parameter-Werte benutzt:

$$J = -2.75 \text{ meV}, \quad A = 0.8 \text{ meV}, \quad \Delta = 0.093 \frac{A^2}{|J|} = 0.02 \text{ meV}. \quad (5.5)$$

Dieses entspricht dem Wert von  $J$ , den wir zur Berechnung des klassischen magnetischen Grundzustands und der Spinwellendispersion benutzt haben. Der Parameter  $A$  entspricht folgenden diagonalen bzw. off-diagonalen Einträgen der symmetrischen Anisotropie-Tensoren:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{12}^{\text{d}} &= \frac{1}{2}(A, A, 0) = (0.4, 0.4, 0) \text{ meV}, & \mathbf{A}_{13}^{\text{d}} &= (0, 0, A) = (0, 0, 0.8) \text{ meV}, \\ \mathbf{A}_{12}^{\text{od}} &= \frac{1}{2}(0, 0, -A) = (0, 0, -0.4) \text{ meV}, & \mathbf{A}_{13}^{\text{od}} &= (0, 0, 0). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von unseren berechneten Werten für die symmetrischen Anisotropie-Tensoren aus Tabelle 4.5. Auf diese Diskrepanz kommen wir zurück.

Zwar ist der numerisch angepaßte Wert der Lücke  $\Delta$  verschwindend gering, andererseits wird in Arbeit [7] für  $\Delta$  die Obergrenze  $0.3 \text{ meV}$  angegeben. Der von uns

berechnete akustische Zweig der Spinwellen-Dispersion befindet sich hiermit gerade noch in Übereinstimmung, denn er besitzt im Zonenzentrum die Lücke:

$$\Delta_1 = \Omega_1(\mathbf{0}) = 0.326 \text{ meV}. \quad (5.7)$$

Die tetragonale Anisotropie des von uns berechneten akustischen Dispersionszweigs fällt (vor allem wegen der als auf dem Gitter isotrop angenommenen Heisenberg-Kopplung) geringer aus als diejenige der akustischen Zweige bei  $LaTiO_3$ , vgl. die Gleichungen (3.24):

$$\frac{\Omega_1(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_1(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 97.74 \%. \quad (5.8)$$

Die Abbildungen 5.1 (a)–(c) zeigen einen Vergleich der numerisch ans Experiment angepaßten Dispersion gemäß Gleichung (5.4) mit den von uns berechneten Zweigen der Dispersion. Die Übereinstimmung des berechneten akustischen Zweigs mit der experimentellen Funktion erachten wir als befriedigend, auch wenn sie quantitativ nicht so gut ist wie im Fall von  $LaTiO_3$  die Übereinstimmung zwischen den dort berechneten akustischen Zweigen und der ans Neutronenstreuungs-Experiment angepaßten Funktion, vgl. Abschnitt 3.2.

Es gibt allerdings folgende grundlegende Einschränkung der systematischen Aussagekraft der experimentellen Fitfunktion (5.4). Gleichung (4.6) entnehmen wir, daß der in Referenz [7] eingeführte, symmetrischen Anisotropien entsprechende Parameter  $A$  in der tatsächlichen, orthorhombischen Situation nicht die führende Anisotropie sein kann, weil in derselben Ordnung des Spin-Bahn-Parameters immer sowohl antisymmetrische als auch symmetrische Anisotropien zur klassischen Grundzustandsenergie beitragen. So erklären wir uns auch die Diskrepanz zwischen den berechneten Werten für die symmetrischen Anisotropien gemäß Tabelle 4.5 und den numerisch angepaßten Werten nach den Gleichungen (5.6). Dieses ist ein analoger Punkt dazu, daß es bei  $LaTiO_3$  unseres Erachtens nicht möglich ist, aus der Spinwellendispersion direkt auf die Stärke der Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung zu schließen, siehe die Diskussion in Abschnitt 3.2.

### 5.2.2 Die optischen Zweige

Eine experimentelle Evidenz für die von uns berechneten optischen Zweige ist bisher weder aus Neutronen- noch aus Raman-Streuungs-Experimenten bekannt. Hierfür könnte es erneut technische Gründe geben, wie wir sie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben haben, mit der Einschränkung, daß hier aufgrund der im Vergleich zu  $LaTiO_3$  deutlich niedrigeren Ein-Magnon-Energien die Überlagerung durch Phononen kaum eine Rolle spielen dürfte.

Die von uns berechneten optischen Zweige weisen deutliche Lücken im Zonenzentrum auf:

$$\Delta_2 = \Omega_2(\mathbf{0}) = 5.815 \text{ meV}, \quad \Delta_3 = \Omega_3(\mathbf{0}) = 11.721 \text{ meV}, \quad \Delta_4 = \Omega_4(\mathbf{0}) = 17.214 \text{ meV}. \quad (5.9)$$

Zwei der berechneten optischen Zweige besitzen eine deutliche tetragonale Anisotropie:

$$\frac{\Omega_2(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_2(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 35.48 \%, \quad \frac{\Omega_3(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_3(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 163.29 \%, \quad \frac{\Omega_4(0, 0, \frac{\pi}{2})}{\Omega_4(\frac{\pi}{2}, 0, 0)} = 100.77 \%. \quad (5.10)$$

Experimente an  $\text{YTiO}_3$ , die gezielt nach optischen Zweigen der Spinwellendispersion suchen würden, wären unseres Erachtens hochinteressant.

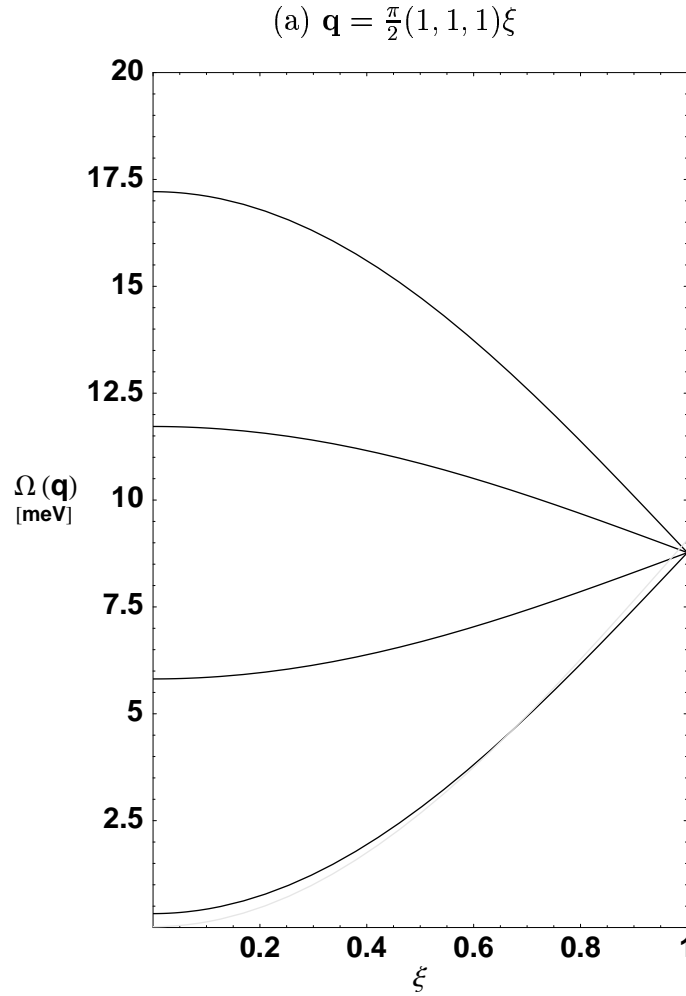
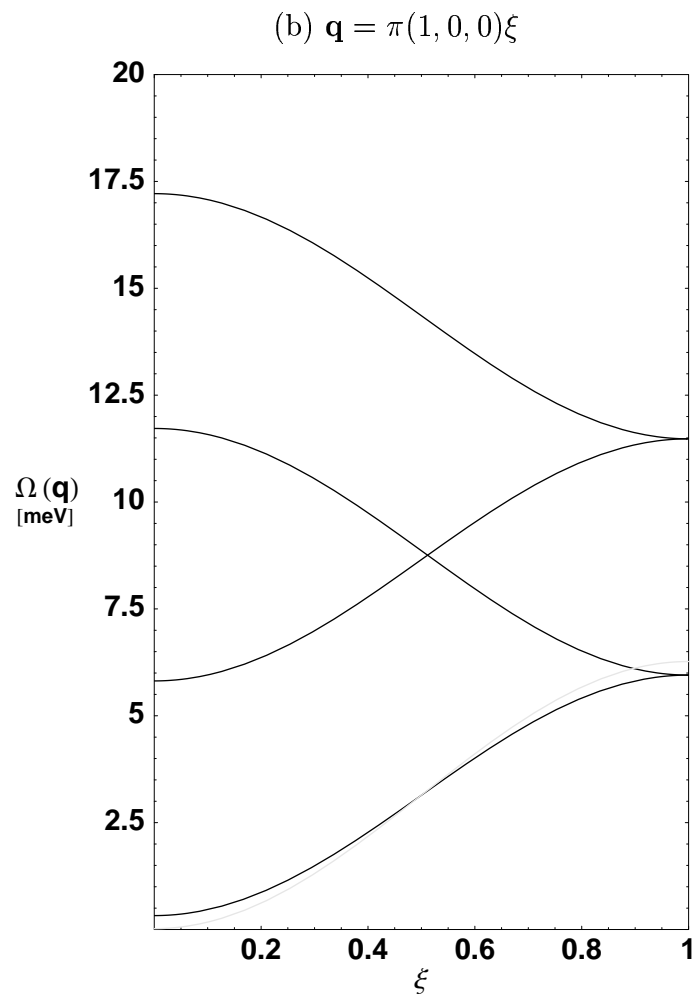
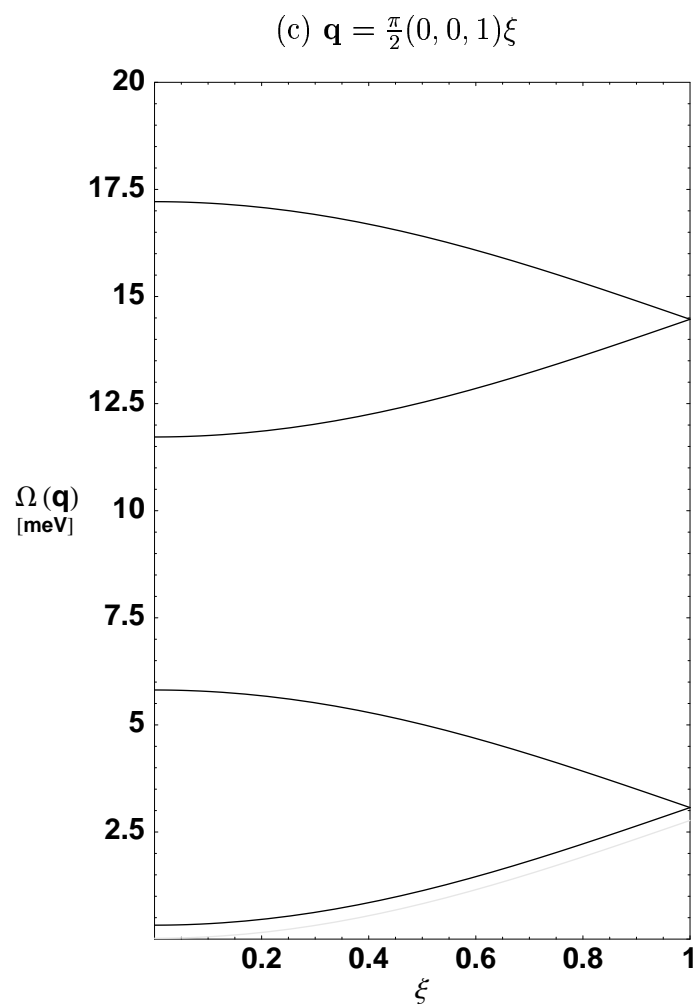


Abbildung 5.1: Die Spinwellendispersion in  $YTiO_3$  entlang ausgewählter Richtungen in der Brillouin-Zone. Wir wählen analoge Richtungen wie im Fall von  $LaTiO_3$ , vgl. Abb. 3.1. Die Teilabbildungen (a)–(c), siehe auch die kommenden Seiten, zeigen (in Schwarz) die vier Zweige  $\Omega_i(\mathbf{q})$  der berechneten Dispersion und (in Grau) den einzelnen Zweig  $\Omega(\mathbf{q})$ , der numerisch an Neutronenstreuungs-Experimente angepaßt wurde, siehe Gleichung (5.4) nach Arbeit [7]. (a) Die Dispersion entlang der Richtung  $(1,1,1)$ . Der berechnete akustische Zweig ergibt im Zonenzentrum eine deutlich größere Lücke als die experimentelle Fitfunktion und am Zonenrand eine etwas niedrigere Energie. Trotz der merklichen Diskrepanz im Zonenzentrum erachten wir die Übereinstimmung des akustischen Zweigs mit den Ergebnissen von Arbeit [7] noch als befriedigend, weil dort für die Lücke im Zonenzentrum eine Obergrenze von  $0.3 \text{ meV}$  angegeben wird, an der sich gerade die Lücke des von uns berechneten akustischen Zweigs bewegt. Aus den Teilabbildungen (b) und (c) ist ersichtlich, daß die tetragonale Anisotropie des berechneten akustischen Zweigs recht klein ist. Die Übereinstimmung des akustischen Zweigs mit den Neutronenstreuungs-Daten ist auch entlang der  $(1,0,0)$ -Richtung [Teilabbildung (b)] und der  $(0,0,1)$ -Richtung [Teilabbildung (c)] befriedigend.







# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Wir haben eine detaillierte Analyse der magnetischen Ordnung und der Spinwellenspektren von  $\text{LaTiO}_3$  und  $\text{YTiO}_3$  vorgelegt.

Der Ausgangspunkt unserer Rechnung zunächst für  $\text{LaTiO}_3$  ist die orbitale Ordnung der Ti-Ionen, die aus dem statischen Kristallfeld, insbesondere unter Berücksichtigung der Jahn-Teller-Verzerrung, resultiert. Diese orbitale Konfiguration stimmt gut mit NMR-Messungen überein, und die von uns berechnete Kristallfeld-Lücke befindet sich in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der Photoelektronen- und Raman-Spektroskopie. Die orbitale Ordnung schließt das orbitale Flüssigkeitsbild für  $\text{LaTiO}_3$  aus, das das Jahn-Teller-artige  $t_{2g}$ -Aufspaltungsschema und den resultierenden orbitalen Grundzustand ignoriert. Mittels einer Störungsentwicklung für diesen nichtentarteten Grundzustand bezüglich des effektiven Hüpfens zwischen benachbarten Ti-Ionen und der on-site wirkenden Spin-Bahn-Kopplung haben wir einen effektiven Spin-Hamiltonian hergeleitet. Dieser enthält, zusätzlich zur isotropen Heisenberg-Kopplung zwischen nächstbenachbarten Ti-Ionen, die antisymmetrische Dzyaloshinskii-Moriya-Kopplung und die symmetrisch anisotrope Kopplung. Diese drei Wechselwirkungen bestimmen zusammen die magnetische Ordnung. Durch Minimierung der magnetischen Energie des klassischen Grundzustands haben wir das Ergebnis erhalten, daß die magnetische Ordnung vornehmlich diejenige eines G-Typ-Antiferromagneten ist, mit dem entsprechenden geordneten Moment entlang der kristallographischen  $a$ -Achse, begleitet von einem schwachen ferromagnetischen Moment entlang der  $c$ -Achse. Diese Konfiguration befindet sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Zusätzlich haben wir das Ergebnis erhalten, daß es ein kleines A-Typ-Moment der Spin-Komponenten entlang der  $b$ -Achse gibt, das zwar noch nicht im Experiment beobachtet wurde, jedoch durch die Symmetrie des Systems erlaubt ist. Die berechnete magnetische Struktur ist nicht empfindlich in bezug auf beträchtliche Veränderungen der Modell-Parameter. Das ist ein nichttriviales Ergebnis, denn nach den Raumgruppen-Symmetrien von  $\text{LaTiO}_3$  hätte etwa das G-Typ-Moment auch entlang der  $b$ - oder

$c$ -Achse orientiert sein können. Anhand unseres Modells haben wir gezeigt, daß bei  $\text{LaTiO}_3$  aus der orbitalen Ordnung gemäß dem Kristallfeld zwanglos die beobachtete magnetische Ordnung folgt.

Die detaillierte Berechnung der Spinwellen-Dispersion hat eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung unseres Modells für  $\text{LaTiO}_3$  geliefert. Es handelt sich dabei um einen unabhängigen Test, denn prinzipiell bedeutet es, wenn die magnetische Struktur korrekt reproduziert wird, nicht notwendigerweise, daß auch die magnetischen Anregungen mit dem Experiment übereinstimmen. Für das Spinwellenspektrum von  $\text{LaTiO}_3$  erhalten wir das Ergebnis, daß die Dispersion aus zwei Paaren quasi-entarteter Zweige besteht. Die Moden, die einem dieser Paare entsprechen, haben recht kleine Lücken von etwa 3 meV im Brillouin-Zonenzentrum und sind näherungsweise isotrop in der Brillouin-Zone. Wir haben gezeigt, daß die Dispersionen und die Lücken dieser beiden Moden die experimentellen Daten aus der Neutronenstreuung reproduzieren. Die quasi-entarteten Moden, die zu dem zweiten Paar von Spinwellen-Zweigen gehören, haben große Lücken von etwa 43 meV im Brillouin-Zonenzentrum und ihre Dispersionen zeigen eine merkliche tetragonale Anisotropie in der Brillouin-Zone. Während diese beiden Moden noch nicht per Neutronenstreuung gemessen wurden, sind ihre Lücken im Zonenzentrum konsistent mit Raman-Daten.

Angesichts der recht guten Übereinstimmung, die wir in unserer Studie zu  $\text{LaTiO}_3$  mit Neutronen- und Raman-Streuungs-Daten erhalten haben, ziehen wir den Schluß, daß wir ein detailliertes Verständnis des Magnetismus in  $\text{LaTiO}_3$  erreicht haben. Zusätzlich haben wir recht detaillierte Voraussagen zum Verhalten der höherenergetischen Spinwellen-Moden geliefert. Wir hoffen auf eine zukünftige experimentelle Untersuchung dieser Moden und einen entsprechenden Vergleich mit unseren Rechnungen.

Im weiteren haben wir die zunächst für  $\text{LaTiO}_3$  entwickelte Methode auf das Vergleichssystem  $\text{YTiO}_3$  angewandt. Auch für  $\text{YTiO}_3$  befindet sich die aus dem Kristallfeld resultierende orbitale Ordnung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Allerdings ist die realistische Berechnung des Heisenberg-Austauschs aufgrund des in  $\text{YTiO}_3$  besonders starken Wettbewerbs zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Kopplungen in der von uns verwendeten Ordnung der Störungstheorie bzw. im Rahmen sonstiger von uns vorgenommener Näherungen nicht möglich (ähnliche Probleme sind bereits in der Literatur beschrieben worden). Dennoch sind die von uns berechneten anisotropen Spin-Kopplungen möglicherweise realistisch. Eine Kombination dieser Kopplungen mit aus dem Experiment abgeleiteten Heisenberg-Kopplungen ergibt eine gute Übereinstimmung des klassischen magnetischen Grundzustands mit dem Experiment. Ähnlich zu  $\text{LaTiO}_3$  erhalten wir ein G-Typ-Moment entlang der kristallographischen  $a$ -Achse, ein A-Typ-Moment entlang der  $b$ -Achse und ein ferromagnetisches Moment entlang der  $c$ -Achse, wobei in  $\text{YTiO}_3$  die ferromagnetische Kopplung die dominierende ist. Auch im Fall von  $\text{YTiO}_3$  ist das realistische Ergebnis für die magnetische

Ordnung, die durch die anisotropen Spin-Kopplungen induziert wird, etwas Nichttriviales, weil grundsätzlich z. B. die Raumgruppen-Symmetrie auch eine Orientierung des ferromagnetischen Moments entlang der  $a$ - oder  $b$ -Achse gestatten würde.

Das für  $\text{YTiO}_3$  berechnete Spinwellenspektrum ergibt drei Zweige mit deutlichen Lücken im Brillouin-Zonenzentrum, für die bisher keine experimentelle Evidenz besteht. Diese Zweige haben wir hinsichtlich ihrer Lücken im Zonenzentrum von etwa 6 meV, 12 meV und 17 meV und einer z. T. deutlichen tetragonalen Anisotropie charakterisiert und hoffen auch hier für die Zukunft auf eine gezielte experimentelle Untersuchung. Zudem erhalten wir einen vierten Zweig mit einer sehr kleinen Lücke von etwa 0.3 meV im Zonenzentrum, der näherungsweise isotrop in der Brillouin-Zone ist und sich in befriedigender Übereinstimmung mit entsprechenden Neutronenstreuungs-Daten befindet. Das mithilfe unseres Modells für  $\text{YTiO}_3$  erreichte Verständnis des Magnetismus geht offenbar nicht so tief wie für  $\text{LaTiO}_3$ , weil wir im Fall von  $\text{YTiO}_3$  die stark rivalisierenden Beiträge zum Heisenberg-Austausch nicht gut auflösen können, allerdings haben wir anisotrope Spin-Kopplungen berechnet, über die bisher sehr wenig bekannt war, die zur realistischen Beschreibung einiger Eigenschaften von  $\text{YTiO}_3$  führen und die Voraussagen für zukünftige Experimente liefern.

# A

## Die Ewald-Summation

Die Madelung-Summe für das Coulomb-Potential ist im Punktladungs-Modell gegeben durch

$$V(\mathbf{r}) = -e \sum'_{\mathbf{l}, n} \frac{q_n}{|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|}, \quad (\text{A.1})$$

wobei  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  ein Punkt auf dem Ti-Ion Nr. 1 ist, dessen Zentrum den Koordinatenursprung definiert. In Gleichung (A.1) sind  $\mathbf{l}$  die Bravais-Translationen,  $\mathbf{a}_n$  die Basisvektoren der Einheitszelle, und  $q_n$  die zugehörigen Punktladungen [gemäß der Zuordnung formaler Valenzen  $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{3+}(\text{O}^{2-})_3$ ]. Der Strich an der Summe zeigt an, daß das Ion am Ursprung, für das  $\mathbf{l} = \mathbf{a}_n = \mathbf{0}$  gilt, ausgelassen wird. Für die Konvergenz dieser Summe ist die Neutralitätsbedingung

$$\sum_n q_n = 0 \quad (\text{A.2})$$

erforderlich, die in unserem Fall erfüllt ist. Die Summe (A.1) konvergiert nicht absolut. Daher benutzt man die Ewald-Summation [72] (siehe auch Referenz [73]), bei der die Summe (A.1) auf zwei Summen abgebildet wird, die absolut und schnell konvergieren und die mit hoher numerischer Genauigkeit ausgerechnet werden können. Unter Verwendung der Ewald-Summation kann das Madelung-Potential ausgedrückt werden in der Form

$$V(\mathbf{r}) = -e \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{V_e g^2} e^{-\frac{g^2}{4G^2} + i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \sum_n q_n e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_n} - e \sum'_{\mathbf{l}, n} \frac{q_n}{|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|} \operatorname{erfc}(G|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|) + e \frac{q_1}{r} \operatorname{erf}(Gr). \quad (\text{A.3})$$

Hier sind  $\mathbf{g}$  die Vektoren des reziproken Bravais-Gitters, dessen Basisvektoren durch  $(2\pi/a, 0, 0)$ ,  $(0, 2\pi/b, 0)$  und  $(0, 0, 2\pi/c)$  gegeben sind,  $V_e = abc$  ist das Volumen der

Einheitszelle und  $G$  eine Abschneide-Frequenz. Der Wert von  $V(\mathbf{r})$  ist selbstverständlich unabhängig von  $G$ . Diese Abschneide-Frequenz wird so gewählt, daß die Summierung über das Gitter im realen Raum und die Summe über das reziproke Gitter nach ungefähr derselben Anzahl von Gitterplätzen abgebrochen werden können, wenn die erforderliche numerische Präzision erreicht ist. In Gleichung (A.3) sind erf und erfc die Error-Funktionen

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (\text{A.4})$$

Um das Spektrum und die Eigenzustände des statischen Kristallfelds zu bestimmen, haben wir das Potential  $V(\mathbf{r})$  durch das Pseudo-Potential  $V_{\text{ps}}(\mathbf{r})$  ersetzt, das dessen Taylor-Entwicklungs-Termen in der zweiten und der vierten Ordnung von  $\mathbf{r}$  entspricht. Dieses sind genau die Taylor-Ordnungen, die nichttriviale Matrixelemente bezüglich der  $d$ -Orbitale besitzen [74]. Zum Beispiel enthält die zweite (vierte) Taylor-Ordnung auch Terme, die proportional zu  $xy$  ( $x^3y, x^2y^2$ ) sind. Für die Taylor-Entwicklung benutzen wir ( $r = |\mathbf{r}|$ )

$$\frac{1}{r} \operatorname{erf}(Gr) = \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \left[ 1 - \frac{(Gr)^2}{3} + \frac{(Gr)^4}{10} + \dots \right]. \quad (\text{A.5})$$

Das Potential  $V_{\text{ps}}(\mathbf{r})$  ist eine harmonische Funktion und invariant unter Inversion der Koordinaten. Die Diagonalisierung der Matrix  $\langle \gamma | V_{\text{ps}}(\mathbf{r}) | \gamma' \rangle$ , wobei  $\gamma$  und  $\gamma'$  die orthorhombischen  $d$ -Orbitale bezeichnen, führt zu den in Tabelle 2.4 für das statische Kristallfeld aufgeführten Ergebnissen. Für diese Rechnung werden das zweite und das vierte Moment des effektiven ionischen Radius benötigt, definiert durch

$$\int f^2(r) r^{2+n} dr = \langle r^n \rangle, \quad n = 2, 4, \quad (\text{A.6})$$

wobei mit  $f(r)$  der radiale Anteil des  $d$ -Orbitals bezeichnet ist [40].

# B

## Die Hüpfamplituden für die Kristallfeld-Grundzustände in LaTiO<sub>3</sub>

Wie im Text erwähnt, haben die effektiven Ti-Ti-Hüpfmatrixelemente zwischen den Kristallfeld-Grundzuständen innerhalb der  $ab$ -Ebenen dieselbe Größenordnung wie zwischen den Ebenen, d. h.  $|t_{12}^{00}| \approx |t_{13}^{00}|$ . Das ist ein etwas überraschendes Ergebnis angesichts der Tatsache, daß ferro-orbitale Ordnung in den Ebenen und (verkantet) antiferro-orbitale Ordnung zwischen den Ebenen vorliegt. Allerdings hat man, wie wir hier zeigen, in strikt kubischer Symmetrie  $|t_{12}^{00}| = |t_{13}^{00}|$ . Die Abweichungen von der kubischen Symmetrie verursachen den leichten Unterschied zwischen den Beträgen dieser beiden Hüpfamplituden.

Wir betrachten den kubischen Fall mithilfe des Koordinatensystems  $x', y', z$ , in dem die Ti-Plätze 1 und 2 auf der  $x'$ -Achse liegen (siehe Abb. 2.1; diese Koordinaten sind um  $45^\circ$  gegenüber den orthorhombischen rotiert). Die Kristallfeld-Grundzustände sind nun Linearkombinationen der drei entarteten  $t_{2g}$ -Orbitale

$$|y'z\rangle, |x'z\rangle, |x'y'\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Der Einfachheit halber betrachten wir die Grundzustandsorbitale aus Gleichung (2.3), d. h.

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} ( |y'z\rangle - |x'z\rangle + |x'y'\rangle ), \\ |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} ( -|y'z\rangle + |x'z\rangle + |x'y'\rangle ), \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

wobei mit 1, 2 und 3 die relevanten Ti-Ionen bezeichnet sind (siehe Abb. 2.1).

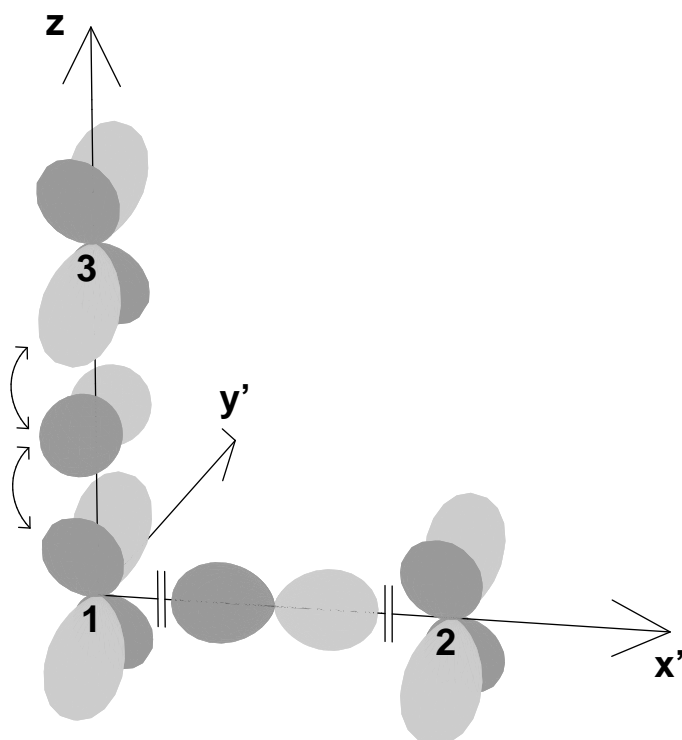
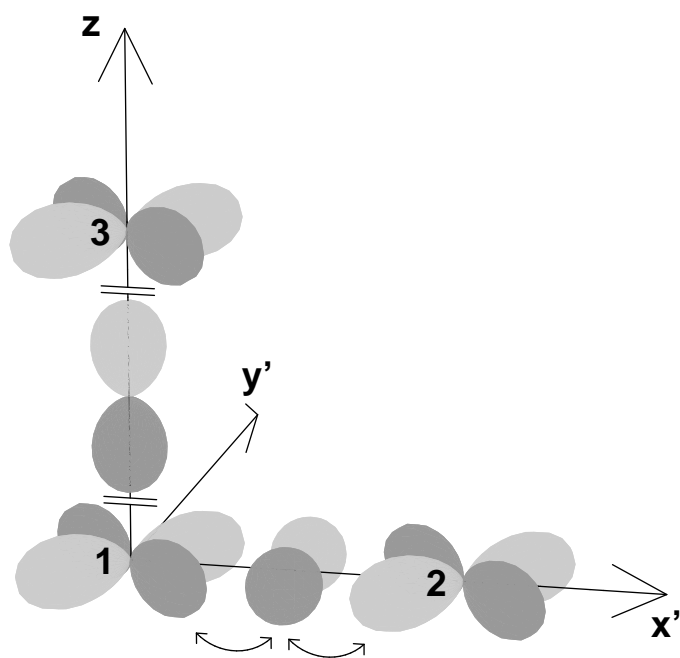
Das effektive Ti-Ti-Hüpfen, das wir betrachten, wird durch die Sauerstoff-Ionen vermittelt, die zwischen den Ti-Ionen angeordnet sind. Dann kann in strikt kubischer



Symmetrie für jedes Paar von Ti-Ionen jeweils eines der drei  $t_{2g}$ -Orbitale nicht an der Hybridisierung teilnehmen. Diese „Inaktivität“ eines der Orbitale [6] ist eine direkte Konsequenz der kubischen Symmetrie, wie in den Abbildungen B.1 (a)–(c) gezeigt, und ist die Ursache versteckter Symmetrien im kubischen Hamiltonian [23, 24]. In unserem Beispiel ist das Orbital  $|y'z\rangle$  inaktiv für den 12-Bond, während für den Bond 13 das inaktive Orbital  $|x'y'\rangle$  ist. Durch den Effekt der dazwischenliegenden Sauerstoff-Ionen hat für den Bond 12 die  $3\times 3$ -Hüpfmatrix zwischen den  $t_{2g}$ -Orbitalen nur zwei nichtverschwindende Einträge (siehe auch Referenz [6]). Diese sind identisch,  $\langle x'z|H|x'z\rangle = \langle x'y'|H|x'y'\rangle =: t$  (mit  $H$  ist der Kristall-Hamiltonian bezeichnet). Für den 13-Bond hat die  $t_{2g}$ -Hüpfmatrix die beiden nichtverschwindenden Einträge  $\langle y'z|H|y'z\rangle = \langle x'z|H|x'z\rangle = t$ . Daher haben wir

$$\begin{aligned} t_{12}^{00} &= \langle 1|H|2\rangle = \frac{1}{3}(-\langle x'z| + \langle x'y'|)H(-|x'z\rangle + |x'y'\rangle) = \frac{2}{3}t, \\ t_{13}^{00} &= \langle 1|H|3\rangle = \frac{1}{3}(\langle y'z| - \langle x'z|)H(-|y'z\rangle + |x'z\rangle) = -\frac{2}{3}t, \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

was zu  $|t_{12}^{00}| = |t_{13}^{00}|$  führt.

(a) Das Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|y'z\rangle$ (b) Das Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|x'y'\rangle$ 

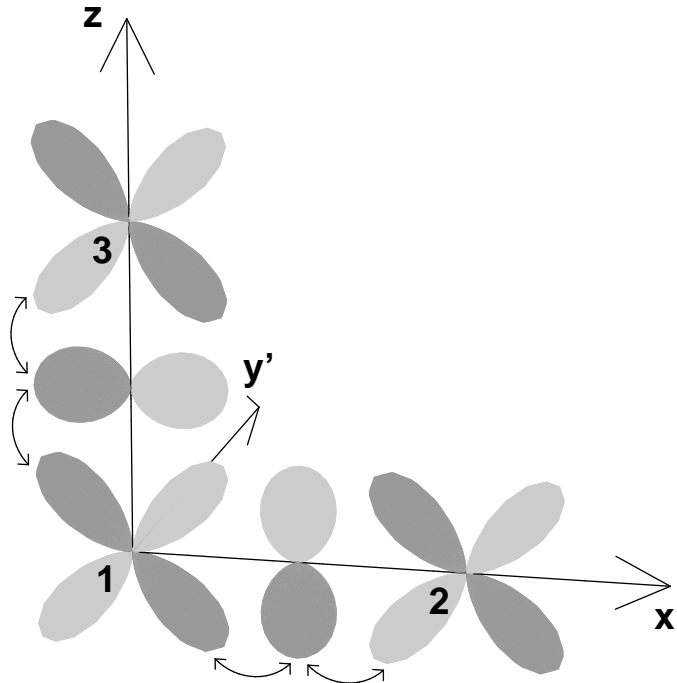
(c) Das Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|x'z\rangle$ 

Abbildung B.1: In kubischer Symmetrie gibt es ein  $t_{2g}$ -Orbital pro Ti-O-Ti-Bond, das aufgrund der Parität der O-2p-Orbitale nicht am Hüpfen zwischen den Ti- und O-Ionen teilnehmen kann. Das wird anhand der Fälle (a)–(c) für jedes der drei  $t_{2g}$ -Orbitale gezeigt. (a) Das Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|y'z\rangle$  auf den Plätzen 1 und 2 ist nicht möglich, weil es auf dem dazwischenliegenden Sauerstoff-Platz kein p-Orbital mit einer Parität gibt, die ein solches Hüpfen erlauben würde. Aus demselben Grund kann ein Elektron nicht aus dem p-Orbital  $|x'\rangle$ , das zwischen den Ti-Plätzen 1 und 2 abgebildet ist, in eines der  $t_{2g}$ -Orbitale auf den Ti-Plätzen hüpfen. Andererseits ist das Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|y'z\rangle$  auf den Plätzen 1 und 3 möglich, das durch das Orbital  $|y'\rangle$  auf dem dazwischenliegenden Sauerstoff-Platz vermittelt wird. (b) Analog zum Fall (a) ist das Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|x'y'\rangle$  auf den Ti-Plätzen 1 und 3 nicht erlaubt, weil es auf dem dazwischenliegenden Sauerstoff-Platz kein passendes p-Orbital gibt. Entsprechend kann ein Elektron nicht aus dem p-Orbital  $|z\rangle$ , das zwischen den Ti-Plätzen 1 und 3 gezeigt ist, in eines der  $t_{2g}$ -Orbitale auf den Ti-Plätzen hüpfen. Das (erlaubte) Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|x'y'\rangle$  an den Ti-Plätzen 1 und 2 wird durch das Orbital  $|y'\rangle$  auf dem dazwischenliegenden Sauerstoff-Platz vermittelt. (c) Das Orbital  $|z\rangle$  (bzw.  $|x'\rangle$ ) auf dem dazwischenliegenden Sauerstoff-Platz vermittelt das Hüpfen zwischen den Orbitalen  $|x'z\rangle$  an den Ti-Plätzen 1 und 2 (bzw. 3).

# C

## Explizite Berechnung der Austauschkopplungen

In diesem Anhang dokumentieren wir die technischen Details der Störungsrechnung, die den effektiven Spin-Hamiltonian ergibt. Unsere formalen Ausdrücke basieren auf den Ergebnissen von Referenz [50], und der Vollständigkeit halber reproduzieren wir diese hier. Mit dem Projektions-Operator  $P^0$  auf den Grundzustandsraum des ungestörten Hamiltonians und dem kombinierten Resolventen- und Projektions-Operator  $S$  haben wir (der Kürze halber unter Auslassung der Indices  $mn$ )  $P^0VSV P^0$  für die zweite Ordnung von  $V$ ,

$$P^0VSVSV P^0 - \frac{1}{2}P^0VS^2VP^0VP^0 - \frac{1}{2}P^0VP^0VS^2VP^0 \quad (\text{C.1})$$

für die dritte Ordnung und

$$\begin{aligned} P^0VSVSVSV P^0 &- \frac{1}{2}P^0VSV P^0VS^2VP^0 - \frac{1}{2}P^0VS^2VP^0VSV P^0 \\ &- \frac{1}{2}P^0VP^0VSVS^2VP^0 - \frac{1}{2}P^0VS^2VSV P^0VP^0 \\ &- \frac{1}{2}P^0VP^0VS^2VSV P^0 - \frac{1}{2}P^0VSVS^2VP^0VP^0 \\ &+ \frac{1}{2}P^0VS^3VP^0VP^0VP^0 + \frac{1}{2}P^0VP^0VP^0VS^3VP^0 \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

für die vierte Ordnung. (Man beachte, daß in unserem Fall  $P^0VP^0 = 0$  gilt.)

Wie in Abschnitt 2.1 erklärt, betrachten wir ein Cluster aus zwei nächstbenachbarten Ti-Ionen. Der Hamiltonian dieses Clusters, der in den Gleichungen (2.5) und (2.6) gegeben ist, wird mithilfe der Operatoren  $d_{k i \sigma}^\dagger$  ( $d_{k i \sigma}$ ) ausgedrückt, die am Ti-Ion am Platz Nr.  $k$  ein Elektron im Kristallfeld-Eigenorbital Nr.  $i$  mit der Spin- $z$ -Komponente  $\sigma$  erzeugen (vernichten). Allerdings ist es bequemer, die Zwei-Elektronen-Zustände (die als Zwischenzustände der Störungsentwicklung auftreten) mithilfe der orthorhombischen Basis aus (2.1) auszudrücken. Wir bezeichnen die auf diese Basis bezogenen Operatoren mit  $c_{k \gamma \sigma}^\dagger$  ( $c_{k \gamma \sigma}$ ), wobei  $\gamma$  die orthorhombischen Orbitale numeriert. Der erste Teil dieses

Anhangs beschäftigt sich mit der Transformation des Hamiltonians zwischen diesen zwei Schemata und der Diagonalisierung der Zwei-Elektronen-Zustände. Im zweiten Teil fassen wir die detaillierten Ausdrücke für die verschiedenen Terme zusammen, die aus der Störungsentwicklung resultieren.

## C.1 Der Hamiltonian

Unter Bezeichnung der Matrix des Kristallfeld-Hamiltonians in der orthorhombischen Basis mit  $V(k)$  haben wir

$$H^{\text{cf}} = \sum_{k\gamma_1\gamma_2\sigma} V_{\gamma_1\gamma_2}(k) c_{k\gamma_1\sigma}^\dagger c_{k\gamma_2\sigma}. \quad (\text{C.3})$$

Die Matrizen  $V(k)$  sind reell und symmetrisch. Als nächstes führen wir die (orthogonale) Matrix  $W(k)$  ein, die den Kristallfeld-Hamiltonian diagonalisiert, was diesen in die Form

$$H^{\text{cf}} = \sum_{k\sigma} E_i d_{k\sigma}^\dagger d_{k\sigma} \quad (\text{C.4})$$

bringt, wobei  $E_i$  die in Tabelle 2.4 aufgeführten Kristallfeld-Eigenwerte sind. Diese Einteilchen-Energien sind verschoben, so daß gilt:  $E_0 = 0 \text{ eV}$ ,  $E_1 = 0.209 \text{ eV}$  etc. Die Beziehungen zwischen den Operatoren  $d_{k\sigma}^\dagger$  und  $c_{k\gamma\sigma}^\dagger$  sind daher durch

$$d_{k\sigma}^\dagger = \sum_{\gamma} W_{i\gamma}(k) c_{k\gamma\sigma}^\dagger, \quad c_{k\gamma\sigma}^\dagger = \sum_i W_{\gamma i}^t(k) d_{k\sigma}^\dagger \quad (\text{C.5})$$

gegeben, so daß sich

$$W(k)V(k)W^t(k) = E \quad (\text{C.6})$$

mit  $E = \text{diag } E_i$  ergibt. Die auf Platz 1 bezogene diagonalisierende Matrix  $W(1)$  ist in Tabelle 2.4 angegeben. Alle anderen  $W(k)$  und  $V(k)$  folgen daraus mithilfe der Symmetrieeigenschaften der Einheitszelle und sind gegeben durch

$$\begin{aligned} W(2) &= \begin{bmatrix} - & + & + & - & + \\ - & + & + & - & + \\ - & + & + & - & + \\ - & + & + & - & + \\ - & + & + & - & + \end{bmatrix} \otimes W(1), & V(2) &= \begin{bmatrix} + & - & - & + & - \\ - & + & + & - & + \\ - & + & + & - & + \\ + & - & - & + & - \\ - & + & + & - & + \end{bmatrix} \otimes V(1), \\ W(3) &= \begin{bmatrix} + & + & - & - & + \\ + & + & - & - & + \\ + & + & - & - & + \\ + & + & - & - & + \\ + & + & - & - & + \end{bmatrix} \otimes W(1), & V(3) &= \begin{bmatrix} + & + & - & - & + \\ + & + & - & - & + \\ - & - & + & + & - \\ - & - & + & + & - \\ + & + & - & - & + \end{bmatrix} \otimes V(1), \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

wobei die Notation  $A = B \otimes C$  als elementweises Produkt der Matrizen zu interpretieren ist, d. h.  $A_{ij} = B_{ij}C_{ij}$ .

### C.1.1 Der Coulomb-Hamiltonian

Der Coulomb-Hamiltonian ist in der orthorhombischen Basis durch

$$H^c = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k\sigma_1\sigma_2 \\ \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4}} U_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4} c_{k\gamma_1\sigma_1}^\dagger c_{k\gamma_2\sigma_2}^\dagger c_{k\gamma_3\sigma_2} c_{k\gamma_4\sigma_1} \quad (\text{C.8})$$

gegeben. Um dessen Matrix-Elemente im  $3d^2$ -Sektor zu spezifizieren (die wir Referenz [43] entnehmen), konstruieren wir die Triplet- und Singulett-Zwei-Teilchen-Zustände ( $\Psi_T^{\gamma\gamma'}$  bzw.  $\Psi_S^{\gamma\gamma'}$ ) in der orthorhombischen Basis,

$$\begin{aligned} \Psi_T^{\gamma\gamma'}(k; \sigma\sigma') &= \sqrt{\frac{1}{2}}(c_{k\gamma\sigma}^\dagger c_{k\gamma'\sigma'}^\dagger + c_{k\gamma\sigma'}^\dagger c_{k\gamma\sigma}^\dagger) = -\Psi_T^{\gamma'\gamma}(k; \sigma\sigma'), \\ \Psi_S^{\gamma\gamma'}(k; \sigma\sigma') &= \sqrt{\frac{1}{2}}(c_{k\gamma\sigma}^\dagger c_{k\gamma'\sigma'}^\dagger - c_{k\gamma\sigma'}^\dagger c_{k\gamma\sigma}^\dagger) = \Psi_S^{\gamma'\gamma}(k; \sigma\sigma'), \\ \Psi_S^{\gamma\gamma}(k; \sigma\sigma') &= c_{k\gamma\sigma}^\dagger c_{k\gamma\sigma'}^\dagger. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Insgesamt gibt es 10 Triplets und 15 Singulets (im Sektor  $\sigma' = -\sigma$ ). Unter Numerierung der Triplets in der folgenden Reihenfolge (wobei die Operatoren  $\Psi$  angewandt auf einen Vakuumzustand zu verstehen sind),

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \Psi_T^{52}, \quad |2\rangle = \Psi_T^{53}, \quad |3\rangle = \Psi_T^{41}, \quad |4\rangle = \Psi_T^{23}, \quad |5\rangle = \Psi_T^{54}, \\ |6\rangle &= \Psi_T^{13}, \quad |7\rangle = \Psi_T^{24}, \quad |8\rangle = \Psi_T^{21}, \quad |9\rangle = \Psi_T^{34}, \quad |10\rangle = \Psi_T^{51}, \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

ergibt sich der Coulomb-Hamiltonian im Triplet-Sektor als

$$\begin{aligned} U_T &= \begin{bmatrix} A-8B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A-5B & 3B & 3B\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3B & A-5B & 3B\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3B\sqrt{3} & 3B\sqrt{3} & A+B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A-5B & 3B & -3B\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3B & A-5B & -3B\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3B\sqrt{3} & -3B\sqrt{3} & A+B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A-8B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A-5B & -6B \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -6B & A+4B \end{bmatrix} \\ &= U_T^t. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Hier sind  $A$ ,  $B$  und  $C$  die Racah-Parameter, die durch Kombinationen der Slater-Integrale  $F_2$  und  $F_4$  gegeben sind,

$$A = A_0 - \frac{49}{441}F_4, \quad B = \frac{1}{49}F_2 - \frac{5}{441}F_4, \quad C = \frac{35}{441}F_4. \quad (\text{C.12})$$

Der Parameter  $A_0$  wird so bestimmt, daß bei simultaner Diagonalisierung des Coulomb- und Kristallfeld-Hamiltonians der niedrigste Zustand die Energie  $U_{\text{eff}}$  besitzt, wie in Abschnitt 2.1.2 erklärt. Unter Numerierung der Singulettts in der Reihenfolge

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \Psi_S^{55}, & |2\rangle &= \Psi_S^{22}, & |3\rangle &= \Psi_S^{33}, & |4\rangle &= \Psi_S^{44}, & |5\rangle &= \Psi_S^{11}, \\ |6\rangle &= \Psi_S^{52}, & |7\rangle &= \Psi_S^{51}, & |8\rangle &= \Psi_S^{34}, & |9\rangle &= \Psi_S^{21}, & |10\rangle &= \Psi_S^{41}, \\ |11\rangle &= \Psi_S^{53}, & |12\rangle &= \Psi_S^{23}, & |13\rangle &= \Psi_S^{13}, & |14\rangle &= \Psi_S^{54}, & |15\rangle &= \Psi_S^{24} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

ergibt sich der Coulomb-Hamiltonian im Singulett-Sektor als

$$U_S = \begin{bmatrix} U_{S1} & 0 & 0 \\ 0 & U_{S2} & 0 \\ 0 & 0 & U_{S3} \end{bmatrix} = U_S^t \quad (\text{C.14})$$

mit

$$U_{S1} = \begin{bmatrix} A+4B+3C & 4B+C & 3B+C & 3B+C & C & 0 \\ 4B+C & A+4B+3C & B+C & B+C & 4B+C & 0 \\ 3B+C & B+C & A+4B+3C & 3B+C & 3B+C & -B\sqrt{6} \\ 3B+C & B+C & 3B+C & A+4B+3C & 3B+C & B\sqrt{6} \\ C & 4B+C & 3B+C & 3B+C & A+4B+3C & 0 \\ 0 & 0 & -B\sqrt{6} & B\sqrt{6} & 0 & A+2C \end{bmatrix},$$

$$U_{S2} = \begin{bmatrix} A+4B+2C & 0 & 0 \\ 0 & A+B+2C & 2B\sqrt{3} \\ 0 & 2B\sqrt{3} & A+2C \end{bmatrix},$$

$$U_{S3} = \begin{bmatrix} A+B+2C & 3B & -B\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 3B & A+B+2C & B\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ -B\sqrt{3} & B\sqrt{3} & A+3B+2C & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A+B+2C & -3B & -B\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & -3B & A+B+2C & -B\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & -B\sqrt{3} & -B\sqrt{3} & A+3B+2C \end{bmatrix}.$$

(C.15)

### C.1.2 Der Spin-Bahn-Hamiltonian

In der orthorhombischen Basis geschrieben, lautet der Spin-Bahn-Hamiltonian

$$H^{\text{so}} = \frac{\lambda}{2} \sum_{\substack{\alpha\gamma\gamma' \\ k\sigma\sigma'}} L_{\gamma\gamma'}^{\alpha} \sigma_{\sigma\sigma'}^{\alpha} c_{k\gamma\sigma}^{\dagger} c_{k\gamma'\sigma'}, \quad (\text{C.16})$$

wobei  $\alpha$  die Werte  $x$ ,  $y$  und  $z$  annimmt,  $\sigma^{\alpha}$  die Pauli-Matrizen sind und die Bahndrehimpuls-Matrizen  $L_{\gamma\gamma'}^{\alpha}$  gegeben sind durch

$$L^x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad L^y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \quad L^z = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 2i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ -2i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{C.17})$$

Transformiert auf die Kristallfeld-Eigenzustände nimmt der Spin-Bahn-Hamiltonian die Form

$$H^{\text{so}} = \frac{\lambda}{2} \sum_{\substack{\alpha i i' \\ k\sigma\sigma'}} L_{ii'}^{\alpha}(k) \sigma_{\sigma\sigma'}^{\alpha} d_{ki\sigma}^{\dagger} d_{ki'\sigma'} \quad (\text{C.18})$$

an, mit

$$L_{ii'}^{\alpha}(k) = \sum_{\gamma\gamma'} W_{i\gamma}(k) L_{\gamma\gamma'}^{\alpha} W_{\gamma'i'}^t(k). \quad (\text{C.19})$$

Die Beziehung  $L_{\gamma'\gamma}^{\alpha} = -L_{\gamma\gamma'}^{\alpha}$  impliziert  $L_{ii'}^{\alpha}(k) = -L_{i'i}^{\alpha}(k)$ .

### C.1.3 Diagonalisierung der Zwei-Elektronen-Zustände

Wenn sich zwei Elektronen an demselben Ti-Ion befinden (am Platz  $k$ ) wird ihr Zustand beschrieben durch  $d_{ki\sigma}^{\dagger} d_{kj\sigma'}^{\dagger}$ . Unter Benutzung der Gleichungen (C.5) und (C.9) schreiben wir diesen Zustand mithilfe der Singulett- und Triplett-Zustände,

$$\begin{aligned} d_{ki\sigma}^{\dagger} d_{kj\sigma'}^{\dagger} &= c_{k\gamma\sigma}^{\dagger} c_{k\gamma'\sigma'}^{\dagger} W_{i\gamma}(k) W_{j\gamma'}(k) \\ &= W_{i\gamma}(k) W_{j\gamma'}(k) \left\{ \Psi_S^{\gamma\gamma'}(k; \sigma\sigma') \delta_{\gamma\gamma'} + \sqrt{\frac{1}{2}} [\Psi_T^{\gamma\gamma'}(k; \sigma\sigma') + \Psi_S^{\gamma\gamma'}(k; \sigma\sigma')] (1 - \delta_{\gamma\gamma'}) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

wobei wir der Kürze halber die Summationen weggelassen haben. Unter Verwendung der Numerierungs-Konventionen der Gleichungen (C.10) und (C.13) kann dieser Zustand bequemerweise in die Form gebracht werden

$$d_{ki\sigma}^{\dagger} d_{kj\sigma'}^{\dagger} = \sum_{\mu=1}^{10} w_T^{\mu}(k; ij) \Psi_T^{\mu}(k; \sigma\sigma') + \sum_{\mu=1}^{15} w_S^{\mu}(k; ij) \Psi_S^{\mu}(k; \sigma\sigma'). \quad (\text{C.21})$$



Hier haben wir den 10-dimensionalen Vektor  $w_T$  eingeführt,

$$\begin{aligned}
w_T(k; ij) = \sqrt{\frac{1}{2}} [ & W_{i5}(k)W_{j2}(k) - W_{i2}(k)W_{j5}(k), \\
& W_{i5}(k)W_{j3}(k) - W_{i3}(k)W_{j5}(k), \\
& W_{i4}(k)W_{j1}(k) - W_{i1}(k)W_{j4}(k), \\
& W_{i2}(k)W_{j3}(k) - W_{i3}(k)W_{j2}(k), \\
& W_{i5}(k)W_{j4}(k) - W_{i4}(k)W_{j5}(k), \\
& W_{i1}(k)W_{j3}(k) - W_{i3}(k)W_{j1}(k), \\
& W_{i2}(k)W_{j4}(k) - W_{i4}(k)W_{j2}(k), \\
& W_{i2}(k)W_{j1}(k) - W_{i1}(k)W_{j2}(k), \\
& W_{i3}(k)W_{j4}(k) - W_{i4}(k)W_{j3}(k), \\
& W_{i5}(k)W_{j1}(k) - W_{i1}(k)W_{j5}(k)], \tag{C.22}
\end{aligned}$$

und den 15-dimensionalen Vektor  $w_S$ , mit

$$w_S(k; ij) = [W_{i5}(k)W_{j5}(k), W_{i2}(k)W_{j2}(k), W_{i3}(k)W_{j3}(k), W_{i4}(k)W_{j4}(k), W_{i1}(k)W_{j1}(k)] \tag{C.23}$$

für die Einträge  $\mu = 1, \dots, 5$  und

$$\begin{aligned}
w_S(k; ij) = \sqrt{\frac{1}{2}} [ & W_{i5}(k)W_{j2}(k) + W_{i2}(k)W_{j5}(k), \\
& W_{i5}(k)W_{j1}(k) + W_{i1}(k)W_{j5}(k), \\
& W_{i3}(k)W_{j4}(k) + W_{i4}(k)W_{j3}(k), \\
& W_{i2}(k)W_{j1}(k) + W_{i1}(k)W_{j2}(k), \\
& W_{i4}(k)W_{j1}(k) + W_{i1}(k)W_{j4}(k), \\
& W_{i5}(k)W_{j3}(k) + W_{i3}(k)W_{j5}(k), \\
& W_{i2}(k)W_{j3}(k) + W_{i3}(k)W_{j2}(k), \\
& W_{i3}(k)W_{j1}(k) + W_{i1}(k)W_{j3}(k), \\
& W_{i5}(k)W_{j4}(k) + W_{i4}(k)W_{j5}(k), \\
& W_{i2}(k)W_{j4}(k) + W_{i4}(k)W_{j2}(k)] \tag{C.24}
\end{aligned}$$

für die Einträge  $\mu = 6, \dots, 15$ .

Um die Zweiteilchenzustands-Energien zu erhalten, müssen wir den Coulomb-simultan mit dem Kristallfeld-Hamiltonian diagonalisieren. Wir haben die Matrix des Coulomb-Hamiltonians bereits mithilfe der Triplets und Singulets geschrieben. Der nächste Schritt ist es, den Kristallfeld-Hamiltonian mithilfe dieser auszudrücken. Unter

Auslassung des Platz-Index  $k$  ist die Matrix des Kristallfeld-Hamiltonians im Triplet-Sektor

$$V_T = \begin{bmatrix} V_{22}+V_{55} & V_{23} & 0 & -V_{35} & V_{24} & 0 & -V_{45} & -V_{15} & 0 & V_{12} \\ V_{23} & V_{33}+V_{55} & 0 & V_{25} & V_{34} & V_{15} & 0 & 0 & -V_{45} & V_{13} \\ 0 & 0 & V_{11}+V_{44} & 0 & -V_{15} & -V_{34} & -V_{12} & V_{24} & -V_{13} & V_{45} \\ -V_{35} & V_{25} & 0 & V_{22}+V_{33} & 0 & V_{12} & V_{34} & V_{13} & -V_{24} & 0 \\ V_{24} & V_{34} & -V_{15} & 0 & V_{44}+V_{55} & 0 & V_{25} & 0 & V_{35} & V_{14} \\ 0 & V_{15} & -V_{34} & V_{12} & 0 & V_{11}+V_{33} & 0 & -V_{23} & -V_{14} & -V_{35} \\ -V_{45} & 0 & -V_{12} & V_{34} & V_{25} & 0 & V_{22}+V_{44} & V_{14} & V_{23} & 0 \\ -V_{15} & 0 & V_{24} & V_{13} & 0 & -V_{23} & V_{14} & V_{11}+V_{22} & 0 & V_{25} \\ 0 & -V_{45} & -V_{13} & -V_{24} & V_{35} & -V_{14} & V_{23} & 0 & V_{33}+V_{44} & 0 \\ V_{12} & V_{13} & V_{45} & 0 & V_{14} & -V_{35} & 0 & V_{25} & 0 & V_{11}+V_{55} \end{bmatrix}$$

$$= V_T^t.$$

(C.25)

Wir sind nun in der Lage, den Resolventen-Operator im Triplet-Sektor zu erhalten. Unter Bezeichnung der (orthogonalen) Matrix, die den Triplet-Anteil von  $H^{\text{cf}} + H^{\text{c}}$  diagonalisiert, mit  $B$  und der zugehörigen Eigenenergien mit  $E_T^\mu$  haben wir

$$\frac{1}{\Delta\mathcal{E}}\Psi_T^\mu(k; \sigma\sigma') = \sum_{\mu'} X_T^k(\mu, \mu')\Psi_T^{\mu'}(k; \sigma\sigma'), \quad (\text{C.26})$$

wobei  $1/\Delta\mathcal{E}$  der Resolventen-Operator ist [50] und

$$X_T^k(\mu, \mu') = - \sum_{\mu_1=1}^{10} \frac{B_k(\mu, \mu_1)B_k^t(\mu_1, \mu')}{E_T^{\mu_1}}. \quad (\text{C.27})$$

Aufgrund von  $B_k(\mu, \mu') = B_k^t(\mu', \mu)$  sind die Matrizen  $X_T^k$  symmetrisch:

$$X_T^k(\mu, \mu') = X_T^k(\mu', \mu). \quad (\text{C.28})$$

Im Singulett-Sektor geben wir zunächst die Matrix des Kristallfeld-Hamiltonians an:

$$V_S = \begin{bmatrix} V_{S1} & V_{S2} & V_{S3} \\ V_{S2}^t & V_{S4} & V_{S5} \\ V_{S3}^t & V_{S5}^t & V_{S6} \end{bmatrix} = V_S^t, \quad (\text{C.29})$$

mit

$$V_{S1} = \begin{bmatrix} 2V_{55} & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}V_{25} \\ 0 & 2V_{22} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}V_{25} \\ 0 & 0 & 2V_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2V_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2V_{11} & 0 \\ \sqrt{2}V_{25} & \sqrt{2}V_{25} & 0 & 0 & 0 & V_{22} + V_{55} \end{bmatrix}, \quad V_{S2} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}V_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}V_{12} \\ 0 & \sqrt{2}V_{34} & 0 \\ 0 & \sqrt{2}V_{34} & 0 \\ \sqrt{2}V_{15} & 0 & \sqrt{2}V_{12} \\ V_{12} & 0 & V_{15} \end{bmatrix},$$

$$V_{S3} = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2}V_{35} & 0 & 0 & \sqrt{2}V_{45} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}V_{23} & 0 & 0 & \sqrt{2}V_{24} \\ 0 & \sqrt{2}V_{35} & \sqrt{2}V_{23} & \sqrt{2}V_{13} & 0 & 0 \\ \sqrt{2}V_{15} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}V_{45} & \sqrt{2}V_{24} \\ \sqrt{2}V_{14} & 0 & 0 & \sqrt{2}V_{13} & 0 & 0 \\ 0 & V_{23} & V_{35} & 0 & V_{24} & V_{45} \end{bmatrix},$$

$$V_{S4} = \begin{bmatrix} V_{11} + V_{55} & 0 & V_{25} \\ 0 & V_{33} + V_{44} & 0 \\ V_{25} & 0 & V_{11} + V_{22} \end{bmatrix}, \quad V_{S5} = \begin{bmatrix} V_{45} & V_{13} & 0 & V_{35} & V_{14} & 0 \\ V_{13} & V_{45} & V_{24} & V_{14} & V_{35} & V_{23} \\ V_{24} & 0 & V_{13} & V_{23} & 0 & V_{14} \end{bmatrix},$$

$$V_{S6} = \begin{bmatrix} V_{11} + V_{44} & 0 & 0 & V_{34} & V_{15} & V_{12} \\ 0 & V_{33} + V_{55} & V_{25} & V_{15} & V_{34} & 0 \\ 0 & V_{25} & V_{22} + V_{33} & V_{12} & 0 & V_{34} \\ V_{34} & V_{15} & V_{12} & V_{11} + V_{33} & 0 & 0 \\ V_{15} & V_{34} & 0 & 0 & V_{44} + V_{55} & V_{25} \\ V_{12} & 0 & V_{34} & 0 & V_{25} & V_{22} + V_{44} \end{bmatrix}. \quad (\text{C.30})$$

Als nächstes führen wir die (15×15-) Matrix  $C$  ein, die  $H^{\text{cf}} + H^{\text{c}}$  diagonalisiert, und die zugehörigen Eigenenergien  $E_S^\mu$ . Analog zu Gleichung (C.27) ist es vorteilhaft, hier ebenfalls zu definieren:

$$X_S^k(\mu, \mu') = - \sum_{\mu_1=1}^{15} \frac{C_k(\mu, \mu_1) C_k^t(\mu_1, \mu')}{E_S^{\mu_1}} = X_S^k(\mu', \mu). \quad (\text{C.31})$$

Analog zu Gleichung (C.26) haben wir

$$\frac{1}{\Delta \mathcal{E}} \Psi_S^\mu(k; \sigma \sigma') = \sum_{\mu'} X_S^k(\mu, \mu') \Psi_S^{\mu'}(k; \sigma \sigma'). \quad (\text{C.32})$$

In den Abbildungen C.1 (a) und (b) ist für LaTiO<sub>3</sub> und YTiO<sub>3</sub> das Spektrum von  $H^{\text{cf}} + H^{\text{c}}$  für den Fall der von uns verwendeten Modellparameter-Werte gezeigt. Dieses Spektrum entspricht den Eigenenergien  $E_T^\mu$  und  $E_S^\mu$ .

Wenn wir die obigen Ergebnisse zusammenfassen, ist der Resolventen-Operator angewandt auf die Zwei-Teilchen-Zwischenzustände der Störungsentwicklung gegeben in der Form

$$\frac{1}{\Delta \mathcal{E}} d_{ki\sigma}^\dagger d_{kj\sigma'}^\dagger = \sum_{\mu\mu'=1}^{10} w_T^\mu(k; ij) X_T^k(\mu, \mu') \Psi_T^{\mu'}(k; \sigma \sigma') + \sum_{\mu\mu'=1}^{15} w_S^\mu(k; ij) X_S^k(\mu, \mu') \Psi_S^{\mu'}(k; \sigma \sigma'). \quad (\text{C.33})$$

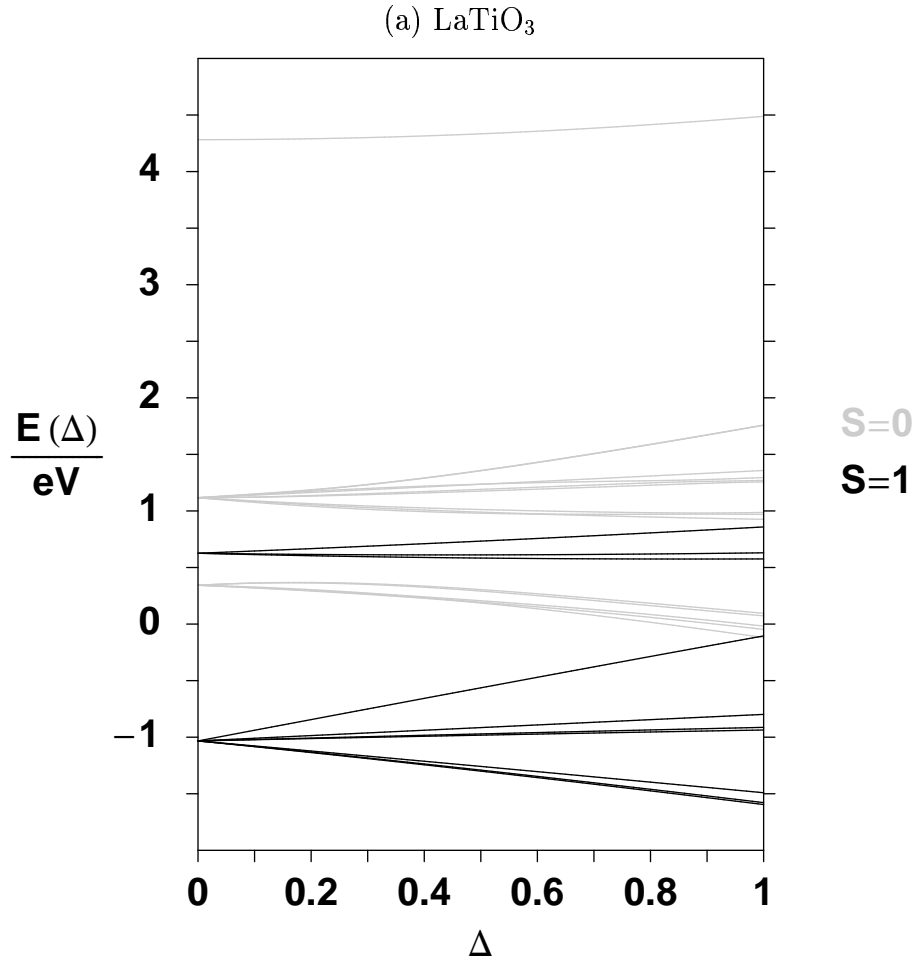
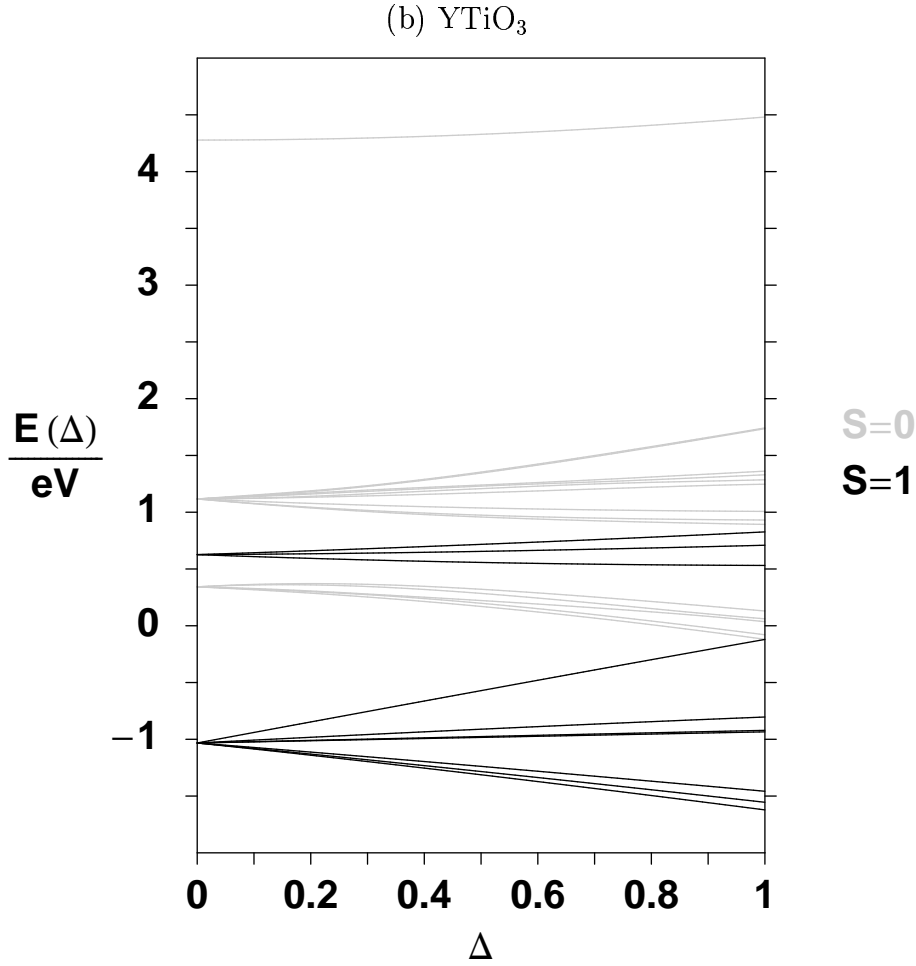


Abbildung C.1: Das Spektrum des kombinierten Coulomb- und Kristallfeld-Hamiltonians im  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektor in der Form  $H^{\text{cf}}\Delta + H^{\text{c}}$ , d. h. das Kristallfeld wird mit dem Parameter  $\Delta$  eingeschaltet, so daß man seinen Effekt gegenüber dem Fall  $\Delta=0$  reiner On-site-Coulomb-Korrelationen sieht. Die Teilabbildung (a) bezieht sich auf  $\text{LaTiO}_3$ , (b) auf  $\text{YTiO}_3$ . Die Eigenenergien von  $H^{\text{cf}}\Delta + H^{\text{c}}$  sind mit  $E(\Delta)$  bezeichnet. Der Grundzustand von  $H^{\text{cf}} + H^{\text{c}}$  ist hier noch nicht auf den Wert  $U_{\text{eff}}$  normiert. Man kann zeigen, daß die Spin-Triplett-Zustände, deren Energien schwarz dargestellt sind, als Zwischenzustände der Störungsentwicklung einen ferromagnetischen Beitrag zur Heisenberg-Kopplung ergeben und die grau dargestellten Spin-Singulets einen antiferromagnetischen Beitrag [48]. Im Fall von  $\text{YTiO}_3$  ist der Wettbewerb zwischen diesen beiden Arten von Beiträgen zwar erheblich stärker als in  $\text{LaTiO}_3$ , siehe Abschnitt 4.2, allerdings sind auch in  $\text{LaTiO}_3$  beide Arten von Beiträgen nicht vernachlässigbar, siehe Abschnitt 2.2. Anhand der beiden Teilabbildungen ist ersichtlich, daß es bei beiden Systemen eine merkliche Modifikation des Spektrums gegenüber dem Fall  $\Delta=0$  gibt.



Im letzten Schritt werden  $\Psi_T$  und  $\Psi_S$  zurück auf die  $d$ -Operatoren transformiert. Als Beispiel betrachten wir  $\Psi_T^{\mu'}$  mit  $\mu' = \gamma_1\gamma_2$ . Unter Benutzung der Gleichungen (C.5) und (C.9) erhalten wir (wobei wir der Kürze halber die Summationsnotationen weglassen):

$$\begin{aligned}
\Psi_T^{\gamma_1\gamma_2}(k; \sigma\sigma') &= \sqrt{\frac{1}{2}} W_{i_1\gamma_1}(k) W_{i_2\gamma_2}(k) (d_{ki_1\sigma}^\dagger d_{ki_2\sigma'}^\dagger + d_{ki_1\sigma'}^\dagger d_{ki_2\sigma}^\dagger) \\
&= d_{ki_1\sigma}^\dagger d_{ki_2\sigma'}^\dagger \times \sqrt{\frac{1}{2}} [W_{i_1\gamma_1}(k) W_{i_2\gamma_2}(k) - W_{i_2\gamma_1}(k) W_{i_1\gamma_2}(k)] \\
&= d_{ki_1\sigma}^\dagger d_{ki_2\sigma'}^\dagger w_T^{\mu'}(k; i_1 i_2).
\end{aligned} \tag{C.34}$$

Eine analoge Rechnung gilt für die Singulets. Daher können wir schreiben:

$$\frac{1}{\Delta\mathcal{E}} d_{ki\sigma}^\dagger d_{ki'\sigma'}^\dagger = Z_k(ii'; i_1 i_2) d_{ki_1\sigma}^\dagger d_{ki_2\sigma'}^\dagger, \tag{C.35}$$

mit

$$Z_k(ii'; i_1 i_2) = \sum_{\mu\mu'=1}^{10} w_T^\mu(k; ii') X_T^k(\mu, \mu') w_T^{\mu'}(k; i_1 i_2) + \sum_{\mu\mu'=1}^{15} w_S^\mu(k; ii') X_S^k(\mu, \mu') w_S^{\mu'}(k; i_1 i_2). \quad (\text{C.36})$$

Weil die Matrizen  $X$  symmetrisch sind, folgt

$$Z_k(ii'; i_1 i_2) = Z_k(i_1 i_2; ii'). \quad (\text{C.37})$$

Wegen  $w_S^\mu(k; ii') = w_S^\mu(k; i'i)$  und  $w_T^\mu(k; ii') = -w_T^\mu(k; i'i)$  hat man auch

$$Z_k(ii'; i_1 i_2) = Z_k(i'i; i_2 i_1). \quad (\text{C.38})$$

## C.2 Die Störungsentwicklung

Unsere formalen Ausdrücke für die verschiedenen Terme in der Störungsentwicklung – Gleichungen (2.19), (2.20) und (2.21) – beinhalten die Projektions-Operatoren  $P_{mn}^0$  und  $S_{mn} = (1 - P_{mn}^0)/\Delta\mathcal{E}$ . Hier geben wir deren explizite Ausdrücke mithilfe der im ersten Teil dieses Anhangs hergeleiteten Größen an. Der Projektor auf den ungestörten Grundzustandsraum ist

$$P_{mn}^0 = \sum_{\sigma\sigma'} d_{m0\sigma}^\dagger d_{n0\sigma'}^\dagger |0\rangle \langle 0| d_{n0\sigma'} d_{m0\sigma}, \quad (\text{C.39})$$

wobei  $|0\rangle$  den Vakuumzustand bezeichnet. Auf ähnliche Weise ist der Projektor auf den  $\text{Ti}^{3+}$ -Sektor der angeregten Zustände

$$P_{mn}^1 = \sum_{\substack{\sigma\sigma' \\ i_1 i_2 (\neq 00)}} d_{mi_1\sigma}^\dagger d_{ni_2\sigma'}^\dagger |0\rangle \langle 0| d_{ni_2\sigma'} d_{mi_1\sigma}. \quad (\text{C.40})$$

Es folgt, daß der auf  $P_{mn}^1$  angewandte Resolventen-Operator gegeben ist durch

$$\frac{1}{\Delta\mathcal{E}} P_{mn}^1 = - \sum_{\substack{\sigma\sigma' \\ i_1 i_2 (\neq 00)}} \frac{1}{E_{i_1} + E_{i_2}} d_{mi_1\sigma}^\dagger d_{ni_2\sigma'}^\dagger |0\rangle \langle 0| d_{ni_2\sigma'} d_{mi_1\sigma}. \quad (\text{C.41})$$

Der Projektor auf den  $\text{Ti}^{2+}$ -Sektor der angeregten Zustände lautet

$$P_{mn}^2 = \frac{1}{2} \sum_{k\sigma\sigma'} \left[ \sum_{\mu=1}^{10} \Psi_T^\mu(k; \sigma\sigma') |0\rangle \langle 0| \Psi_T^{\mu\dagger}(k; \sigma\sigma') + \sum_{\mu=1}^{15} \Psi_S^\mu(k; \sigma\sigma') |0\rangle \langle 0| \Psi_S^{\mu\dagger}(k; \sigma\sigma') \right], \quad (\text{C.42})$$

was unter Anwendung des Resolventen-Operators ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta\mathcal{E}} P_{mn}^2 = \frac{1}{2} \sum_{k\sigma\sigma'} \left[ \sum_{\mu\mu'} X_T^k(\mu, \mu') \Psi_T^{\mu'}(k; \sigma\sigma') |0\rangle \langle 0| \Psi_T^{\mu\dagger}(k; \sigma\sigma') \right. \\ \left. + \sum_{\mu\mu'} X_S^k(\mu, \mu') \Psi_S^{\mu'}(k; \sigma\sigma') |0\rangle \langle 0| \Psi_S^{\mu\dagger}(k; \sigma\sigma') \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.43})$$

Der kombinierte Resolventen- und Projektions-Operator auf die angeregten Zustände ist

$$S_{mn} = \frac{1}{\Delta\mathcal{E}} (P_{mn}^1 + P_{mn}^2). \quad (\text{C.44})$$

Wenn man diese Ergebnisse zusammenfaßt und die Produkte von  $d$  mithilfe der Grundzustands-Spinoperatoren ausdrückt [siehe die Gleichungen (2.15)], erhält man die magnetischen Austauschkopplungen. Diese sind im folgenden aufgeführt.

a. *Die Heisenberg-Kopplungen.* Diese sind gegeben durch

$$J_{mn} = - \sum_{i_1 i_2} [t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i_1 0; 0 i_2) t_{nm}^{0 i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i_1 0; 0 i_2) t_{mn}^{0 i_2}]. \quad (\text{C.45})$$

b. *Die Moriya-Vektoren.* In erster Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung sind diese gegeben durch

$$D_{mn}^\alpha = 2i\lambda \sum_{\substack{i(\neq 0) \\ i_1 i_2}} \frac{1}{E_i} \left\{ \begin{aligned} &L_{i_0}^\alpha(m) [t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i_1 i_2; 0 i_2) t_{nm}^{0 i_2} + t_{nm}^{i_1 i_2} Z_n(i_1 0; 0 i_2) t_{mn}^{0 i_2}] \\ &- L_{i_0}^\alpha(n) [t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i_1 0; 0 i_2) t_{nm}^{i_1 i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i_1 0; i_2 i_2) t_{mn}^{0 i_2}] \end{aligned} \right\}. \quad (\text{C.46})$$

c. *Die symmetrischen Anisotropien und die  $\lambda^2$ -Korrektur der Moriya-Vektoren.* Diese Terme sind von zweiter Ordnung von  $\lambda$  und haben eine kompliziertere Struktur. Um diese Terme in einer knappen Weise anzugeben, schreiben wir die linke Seite von Gleichung (2.21) in der Form

$$\mathbf{S}_m \cdot A_{mn}^s \cdot \mathbf{S}_n + \mathbf{D}'_{mn} \cdot (\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n) = J'_{mn} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n + \sum_{\substack{\alpha\beta l \\ i(\neq 0) \\ i'(\neq 0)}} \frac{1}{E_i E_{i'}} C_{mn}^{\alpha\beta}(i, i', l) I_{mn}^{\alpha\beta}(l), \quad (\text{C.47})$$

wobei  $J'_{mn}$  und  $\mathbf{D}'_{mn}$  die  $\lambda^2$ -Korrekturen der Heisenberg-Kopplung bzw. der Moriya-Vektoren darstellen. In Gleichung (C.47) numeriert  $l$  vier Spin-Invarianten:

$$\begin{aligned} I_{mn}^{\alpha\beta}(1) &= S_m^\alpha S_n^\beta, & I_{mn}^{\alpha\beta}(2) &= S_m^\alpha S_n^\beta + S_m^\beta S_n^\alpha - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n, \\ I_{mn}^{\alpha\beta}(3) &= \delta_{\alpha\beta} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n + \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n)^\gamma, & I_{mn}^{\alpha\beta}(4) &= I_{mn}^{\beta\alpha}(3), \end{aligned} \quad (\text{C.48})$$

wobei  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  der total antisymmetrische Tensor ist. Die in Gleichung (C.47) auftretenden Koeffizienten sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
J'_{mn} &= -J_{mn} \frac{\lambda^2}{4} \sum_{i(\neq 0)} \frac{1}{E_i^2} [ |L_{i0}^\alpha(m)|^2 + |L_{i0}^\alpha(n)|^2 ], \\
C_{mn}^{\alpha\beta}(i, i', 1) &= 2\lambda^2 \sum_{i_1 i_2} L_{i_0}^\alpha(m) L_{0i'}^\beta(n) [ t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i i_1; 0 i_2) t_{nm}^{i' i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i' i_1; 0 i_2) t_{mn}^{i i_2} \\
&\quad - t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i_1 0; i_2 i) t_{nm}^{i' i_2} - t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i_1 0; i_2 i') t_{mn}^{i i_2} ], \\
C_{mn}^{\alpha\beta}(i, i', 2) &= -\lambda^2 \sum_{i_1 i_2} \left\{ \frac{1}{2} L_{i_0}^\alpha(m) L_{0i'}^\beta(n) [ t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i' i_1; i_2 i) t_{nm}^{0 i_2} + t_{nm}^{i_1 i'} Z_n(i_1 0; 0 i_2) t_{mn}^{i i_2} ] \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} L_{i_0}^\alpha(n) L_{0i'}^\beta(m) [ t_{mn}^{i_1 i} Z_m(i_1 0; 0 i_2) t_{nm}^{i' i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i i_1; i_2 i') t_{mn}^{0 i_2} ] \right. \\
&\quad \left. - L_{i_0}^\alpha(m) L_{0i'}^\beta(n) [ t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i_1 0; i i_2) t_{nm}^{i' i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i_1 0; i' i_2) t_{mn}^{i i_2} ] \right\}, \\
C_{mn}^{\alpha\beta}(i, i', 3) &= -\lambda^2 \sum_{i_1 i_2} \left\{ \frac{1}{2} L_{i_0}^\alpha(m) L_{0i'}^\beta(n) [ t_{mn}^{i_1 i'} Z_m(i_1 0; i i_2) t_{nm}^{0 i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i' i_1; i_2 0) t_{mn}^{i i_2} ] \right. \\
&\quad \left. + L_{i_0}^\alpha(m) L_{i' i}^\beta(n) [ t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i_1 0; i' i_2) t_{nm}^{0 i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i_1 0; 0 i_2) t_{mn}^{i' i_2} ] \right\}, \\
C_{mn}^{\alpha\beta}(i, i', 4) &= -\lambda^2 \sum_{i_1 i_2} \left\{ \frac{1}{2} L_{i_0}^\beta(m) L_{0i'}^\alpha(n) [ t_{mn}^{i_1 i'} Z_m(i_1 0; i i_2) t_{nm}^{0 i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i' i_1; i_2 0) t_{mn}^{i i_2} ] \right. \\
&\quad \left. + L_{i_0}^\alpha(n) L_{i' i}^\beta(m) [ t_{mn}^{i_1 0} Z_m(i_1 0; 0 i_2) t_{nm}^{i' i_2} + t_{nm}^{i_1 0} Z_n(i_1 0; i' i_2) t_{mn}^{0 i_2} ] \right\}.
\end{aligned} \tag{C.49}$$



# D

## Spinwellen: Die Rotations-Matrix für die lokalen Koordinaten

Wie im Haupttext erwähnt, ist das in Gleichung (3.1) angegebene lokale Koordinatensystem, dessen lokale  $z$ -Achse jeweils entlang der Richtung des magnetischen Moments im klassischen Grundzustands orientiert ist, nicht eindeutig, weil es noch beliebig um seine  $z$ -Achse gedreht werden kann. Hier zeigen wir, daß unsere Wahl aus den Gleichungen (3.1) und (3.2) zu einer erheblichen Vereinfachung der Berechnung des Spinwellen-Hamiltonians führt.

Wir nehmen im folgenden an, daß das lokale Koordinatensystem nach Gleichung (3.1) für jedes der vier Untergitter zusätzlich um seine lokale  $z$ -Achse gedreht wird, um einen Winkel  $\rho_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ). Die Rotations-Matrizen  $U_i$  aus Gleichung (3.2) werden dann ersetzt durch

$$U_{i\rho_i} = \begin{bmatrix} \cos \rho_i & -\sin \rho_i & 0 \\ \sin \rho_i & \cos \rho_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot U_i, \quad (\text{D.1})$$

und die entsprechenden Superaustausch-Matrizen gemäß Gleichung (3.5) werden entsprechend transformiert auf

$$A'_{mn\rho_m\rho_n} = U_{m\rho_m} \cdot A'_{mn} \cdot U_{n\rho_n}^t, \quad (\text{D.2})$$

wobei

$$A'_{mn00} \equiv A'_{mn} \quad (\text{D.3})$$

die Superaustausch-Matrix aus Gleichung (3.5) ist.

Die obigen beliebigen Rotationen werden die Koeffizienten  $C_{mn}(\ell)$  aus den Gleichungen (3.8) modifizieren, die im Spinwellen-Hamiltonian auftreten. Unter Bezeichnung dieser modifizierten Koeffizienten mit  $C_{mn\rho_m\rho_n}(\ell)$ , so daß  $C_{mn00}(\ell) \equiv C_{mn}(\ell)$

gilt, finden wir die folgenden Beziehungen (wobei wir die in Tabelle 2.11 angegebenen Symmetrien verwenden):

$$\begin{aligned}
C_{12\rho_1\rho_2}(1) &= C_{34\rho_3\rho_4}(1) = C_{16\rho_1\rho_2}(1) = C_{38\rho_3\rho_4}(1) = C_{12}(1) = C_{12}^*(1), \\
C_{13\rho_1\rho_3}(1) &= C_{24\rho_2\rho_4}(1) = C_{13}(1) = C_{13}^*(1), \\
C_{12[16]\rho_1\rho_2}(2) &= C_{12[16]}(2)e^{i(\rho_2-\rho_1)}, \quad C_{34[38]\rho_3\rho_4}(2) = C_{34[38]}(2)e^{i(\rho_4-\rho_3)}, \\
C_{12\rho_1\rho_2}(2) &= C_{16\rho_1\rho_2}(2) = C_{34\rho_3\rho_4}(2) = C_{38\rho_3\rho_4}(2) \text{ für } \rho_4 - \rho_3 = \rho_2 - \rho_1, \\
C_{13\rho_1\rho_3}(2) &= C_{24\rho_2\rho_4}(2) = C_{13}(2) = C_{13}^*(2), \\
C_{12[16]\rho_1\rho_2}(3) &= C_{12[16]}(3)e^{-i(\rho_1+\rho_2)}, \quad C_{34[38]\rho_3\rho_4}(3) = C_{34[38]}(3)e^{-i(\rho_3+\rho_4)}, \\
C_{12\rho_1\rho_2}(3) &= C_{16\rho_1\rho_2}^*(3) = C_{34\rho_3\rho_4}(3) = C_{38\rho_3\rho_4}^*(3) \text{ für } \rho_1 + \rho_2 = \rho_3 + \rho_4, \\
C_{13\rho_1\rho_3}(3) &= C_{13}(3)e^{-i(\rho_1+\rho_3)}, \quad C_{24\rho_2\rho_4}(3) = C_{24}(3)e^{-i(\rho_2+\rho_4)}, \quad C_{13}(3) = C_{24}^*(3).
\end{aligned} \tag{D.4}$$

Daraus läßt sich ablesen, daß man mit der in Gleichung (3.1) vorgenommenen Wahl, nämlich  $\rho_i = 0$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ), folgende Beziehungen erhält:

$$\begin{aligned}
C_{12}(1) &= C_{16}(1) = C_{34}(1) = C_{38}(1), \quad C_{13}(1) = C_{24}(1), \quad 2C_{12}(1) + C_{13}(1) \equiv \frac{1}{2}C_1, \\
C_{12}(2) &= C_{16}(2) = C_{34}(2) = C_{38}(2) \equiv \frac{1}{2}C_2^{\parallel}, \quad C_{13}(2) = C_{24}(2) \equiv \frac{1}{2}C_2^{\perp} = \frac{1}{2}C_2^{\perp*}, \\
C_{12}(3) &= C_{34}(3) = C_{16}^*(3) = C_{38}^*(3) \equiv \frac{1}{2}C_3^{\parallel}, \quad C_{13}(3) = C_{24}^*(3) \equiv \frac{1}{2}C_3^{\perp}.
\end{aligned} \tag{D.5}$$

Hier haben wir die Koeffizienten  $C_1$ ,  $C_2^{\parallel,\perp}$  und  $C_3^{\parallel,\perp}$  eingeführt, die in unserem Spinwellen-Hamiltonian (3.12) benutzt werden.

Wie im Haupttext erwähnt, bringt die Holstein-Primakoff-Transformation (für einzelne Bonds) Terme hervor, die linear in den Boson-Feldern sind. Die Koeffizienten dieser Terme sind

$$C_{mn}(4) = \frac{1}{4}[(A'_{mn})^{xz} + i(A'_{mn})^{yz}]. \tag{D.6}$$

Wenn über alle Single-Bond-Beiträge summiert wird, verschwinden diese Koeffizienten. Zum Beispiel ist der Betrag des Koeffizienten des Boson-Operators  $a_{\mathbf{R}}^{\dagger}$

$$\begin{aligned}
2|C_{12}(4) + C_{16}(4) + C_{13}(4)| &= \frac{1}{2}\sqrt{(A'_{12}{}^{xz} + A'_{16}{}^{xz} + A'_{13}{}^{xz})^2 + (A'_{12}{}^{yz} + A'_{16}{}^{yz} + A'_{13}{}^{yz})^2} \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{D.7}$$

Unter Verwendung der Gleichungen (3.5) haben wir jeden der Terme, die in der Quadrat-Wurzel auftreten, explizit ausgewertet und verifiziert, daß beide Quadrate verschwinden. Ein analoges Argument gilt für die anderen Koeffizienten der linearen Terme.

# E

## Die Spinwellen-Dispersion

Um die aus dem Hamiltonian (3.12) resultierende Spinwellen-Dispersion zu erhalten, ist es zweckmäßig, zunächst eine Kurznotation für diesen Hamiltonian einzuführen. Hierzu schreiben wir

$$h_{\text{SW}}(\mathbf{q}) = \sum_{\mu\nu} \left[ \mathcal{H}_{\mu\nu}^a(\mathbf{q}) \xi_{\mu}^{\dagger}(\mathbf{q}) \xi_{\nu}(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \mathcal{H}_{\mu\nu}^b(\mathbf{q}) \xi_{\mu}^{\dagger}(\mathbf{q}) \xi_{\nu}^{\dagger}(-\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \mathcal{H}_{\mu\nu}^{b*}(\mathbf{q}) \xi_{\mu}(\mathbf{q}) \xi_{\nu}(-\mathbf{q}) \right], \quad (\text{E.1})$$

mit

$$\boldsymbol{\xi}(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} a_{\mathbf{q}} \\ b_{\mathbf{q}} \\ c_{\mathbf{q}} \\ d_{\mathbf{q}} \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\xi}^{\dagger}(\mathbf{q}) = [a_{\mathbf{q}}^{\dagger}, b_{\mathbf{q}}^{\dagger}, c_{\mathbf{q}}^{\dagger}, d_{\mathbf{q}}^{\dagger}], \quad (\text{E.2})$$

und die Hamiltonian-Matrizen werden bequemerweise in der Form geschrieben

$$\mathcal{H}^a(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} \mathcal{H}_1 & \mathcal{H}_2 \\ \mathcal{H}_2 & \mathcal{H}_1 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{H}_1 = \begin{bmatrix} C_1 & C_2^{\parallel}(\cos q_x + \cos q_y) \\ C_2^{\parallel*}(\cos q_x + \cos q_y) & C_1 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{H}_2 = C_2^{\perp} \cos q_z \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{E.3})$$

und

$$\mathcal{H}^b(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} \mathcal{H}_3 & \mathcal{H}_4 \\ \mathcal{H}_4 & \mathcal{H}_3 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{H}_3 = (C_3^{\parallel} \cos q_x + C_3^{\parallel*} \cos q_y) \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{H}_4 = \cos q_z \begin{bmatrix} C_3^{\perp} & 0 \\ 0 & C_3^{\perp*} \end{bmatrix}. \quad (\text{E.4})$$

[Man beachte, daß  $C_1$  und  $C_2^{\perp}$  reell sind, siehe Anhang D.]

Wir bezeichnen nun die Boson-Felder, mit denen der Hamiltonian (3.12) diagonalisiert wird, mit  $\tau_\ell(\mathbf{q})$ ,  $\ell = 1, 2, 3, 4$ . Diese Felder stehen in Beziehung zu den ursprünglichen Operatoren  $\xi_\ell(\mathbf{q})$  über die allgemeine lineare Transformation

$$\tau_\ell(\mathbf{q}) = \sum_j P_{\ell j}(\mathbf{q})\xi_j(\mathbf{q}) - \sum_j Q_{\ell j}(\mathbf{q})\xi_j^\dagger(-\mathbf{q}) \quad (\text{E.5})$$

mit

$$\begin{aligned} \sum_j \left[ P_{\ell j}(\mathbf{q})P_{nj}^*(\mathbf{q}) - Q_{\ell j}(\mathbf{q})Q_{nj}^*(\mathbf{q}) \right] &= \delta_{n\ell}, \\ \sum_j \left[ P_{\ell j}(\mathbf{q})Q_{nj}(-\mathbf{q}) - Q_{\ell j}(\mathbf{q})P_{nj}(-\mathbf{q}) \right] &= 0, \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

damit die  $\tau$ -Felder die bosonischen Vertauschungsrelationen erfüllen. Damit die  $\tau$ -Felder Normalmoden darstellen, müssen sie der Bedingung

$$\left[ \tau_\ell(\mathbf{q}), h_{\text{SW}}(\mathbf{q}) \right] = \Omega_\ell(\mathbf{q})\tau_\ell(\mathbf{q}) \quad (\text{E.7})$$

genügen, wobei  $\Omega_\ell(\mathbf{q})$ ,  $\ell = 1, 2, 3, 4$ , die Eigenfrequenzen unseres Spinwellen-Hamiltonians sind. Indem wir die Gleichung (E.5) in Gleichung (E.7) einsetzen und auf beiden Seiten die Koeffizienten von  $\xi$  und  $\xi^\dagger$  auswerten, erhalten wir

$$\begin{aligned} \Omega_\ell(\mathbf{q})P_{\ell j}(\mathbf{q}) &= \sum_n \left[ P_{\ell n}(\mathbf{q})\mathcal{H}_{nj}^a(\mathbf{q}) + Q_{\ell n}(\mathbf{q})\mathcal{H}_{nj}^{b*}(\mathbf{q}) \right], \\ -\Omega_\ell(\mathbf{q})Q_{\ell j}(\mathbf{q}) &= \sum_n \left[ Q_{\ell n}(\mathbf{q})\mathcal{H}_{nj}^{a*}(\mathbf{q}) + P_{\ell n}(\mathbf{q})\mathcal{H}_{nj}^b(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Indem wir  $P_{\ell j} \equiv v_j^\ell$  als „Vektor Nummer  $\ell$  mit den Einträgen der Nummern  $j$ “ identifizieren (analog für  $Q_{\ell j} \equiv u_j^\ell$ ), erhalten wir die Gleichungen

$$\Omega_\ell v^\ell = \mathcal{H}^{a*} v^\ell + \mathcal{H}^{b*} u^\ell, \quad -\Omega_\ell u^\ell = \mathcal{H}^a u^\ell + \mathcal{H}^b v^\ell, \quad (\text{E.9})$$

wobei wir der Kürze halber die explizite  $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit weggelassen haben. Aus der ersten der Gleichungen (E.6) haben wir

$$|v^\ell|^2 - |u^\ell|^2 = 1, \quad (\text{E.10})$$

wobei  $u^\ell$  und  $v^\ell$  vierdimensionale Vektoren sind.

Als nächstes schreiben wir die vierdimensionalen Vektoren  $u^\ell$  und  $v^\ell$  mittels zweidimensionaler Vektoren,  $u^\ell = (u_1^\ell, u_2^\ell)$ ,  $v^\ell = (v_1^\ell, v_2^\ell)$ , und geben explizit die Gleichungen

(E.9) an, unter Benutzung der Definitionen (E.3) und (E.4). Die resultierenden Gleichungen können in der Form

$$\begin{aligned}
-\Omega(u_1 - u_2) &= (\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2)(u_1 - u_2) + (\mathcal{H}_3 - \mathcal{H}_4)(v_1 - v_2), \\
\Omega(v_1 - v_2) &= (\mathcal{H}_1^* - \mathcal{H}_2)(v_1 - v_2) + (\mathcal{H}_3^* - \mathcal{H}_4^*)(u_1 - u_2), \\
-\Omega(u_1 + u_2) &= (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)(u_1 + u_2) + (\mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4)(v_1 + v_2), \\
\Omega(v_1 + v_2) &= (\mathcal{H}_1^* + \mathcal{H}_2)(v_1 + v_2) + (\mathcal{H}_3^* + \mathcal{H}_4^*)(u_1 + u_2)
\end{aligned} \tag{E.11}$$

arrangiert werden, wobei wir der Kürze halber auch den Index  $\ell$  weggelassen haben. Daraus ist zu sehen, daß es zwei Arten von Lösungen gibt: Entweder  $u_1 = u_2$  und  $v_1 = v_2$  (in diesem Fall ist das erste Paar von Gleichungen auf triviale Weise erfüllt, und man muß nur das zweite Paar von Gleichungen lösen) oder *umgekehrt*:  $u_1 = -u_2$  und  $v_1 = -v_2$ , und das erste Paar von Gleichungen ist zu lösen. Allerdings besteht der einzige Unterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Gleichungspaar in den Vorzeichen, die vor  $\mathcal{H}_2$  und  $\mathcal{H}_4$  auftreten. Nach den Gleichungen (E.3) und (E.4) sind diese Vorzeichen gerade durch  $\cos q_z$  bestimmt. Daher genügt es, ein einziges Gleichungspaar zu lösen und die Lösung des anderen durch Wechseln des Vorzeichens von  $\cos q_z$  zu erhalten. Indem wir uns an das erste Gleichungspaar halten, finden wir, daß zwei der Eigenfrequenzen bestimmt sind durch

$$\begin{vmatrix}
C_1 + C_2^\perp \cos q_z + \Omega & C_2^\parallel (\cos q_x + \cos q_y) & C_3^\perp \cos q_z & C_3^\parallel \cos q_x + C_3^{\parallel*} \cos q_y \\
C_2^{\parallel*} (\cos q_x + \cos q_y) & C_1 + C_2^\perp \cos q_z + \Omega & C_3^\parallel \cos q_x + C_3^{\parallel*} \cos q_y & C_3^{\perp*} \cos q_z \\
C_3^{\perp*} \cos q_z & C_3^{\parallel*} \cos q_x + C_3^\parallel \cos q_y & C_1 + C_2^\perp \cos q_z - \Omega & C_2^{\parallel*} (\cos q_x + \cos q_y) \\
C_3^{\parallel*} \cos q_x + C_3^\parallel \cos q_y & C_3^\perp \cos q_z & C_2^\parallel (\cos q_x + \cos q_y) & C_1 + C_2^\perp \cos q_z - \Omega
\end{vmatrix} = 0.
\tag{E.12}$$

Die Moden  $\Omega_2(\mathbf{q})$  und  $\Omega_4(\mathbf{q})$  [siehe die Gleichungen (3.14)] sind die positiven Wurzeln des durch Gleichung (E.12) gegebenen Polynoms vierter Ordnung in  $\Omega$ . Die anderen beiden Eigenfrequenzen erhält man durch Wechseln des Vorzeichens von  $\cos q_z$ .

# Referenzen

- [1] J. F. Schooley, W. R. Hosler und M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **12**, 474 (1964).
- [2] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [3] R. von Helmolt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [4] A. Urushibara *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
- [5] M. Mochizuki und M. Imada, cond-mat/0410650 (2004).
- [6] G. Khaliullin und S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **85**, 3950 (2000).
- [7] C. Ulrich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 167202 (2002).
- [8] I. V. Solovyev, Phys. Rev. B **69**, 134403 (2004).
- [9] M. Imada *et al.*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [10] J. P. Goral und J. E. Greedan, J. Magn. Magn. Mat. **37**, 315 (1983).
- [11] G. I. Meijer *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 11832 (1999).
- [12] P. W. Anderson, Phys. Rev. **86**, 694 (1952).
- [13] R. Kubo, Phys. Rev. **87**, 568 (1952).
- [14] M. Cwik *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 060401 (2003).
- [15] Die in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Methoden schätzen die Kristallfeld-Lücke mit 0.21 eV ab im Fall des statischen Kristallfelds und mit 0.22 eV unter zusätzlicher Berücksichtigung des kovalenten Kristallfelds, das für ein TiO<sub>6</sub>-Cluster diagonalisiert wird. Mit einer anderen, störungstheoretischen Methode zur Bestimmung des kovalenten Beitrags zum Kristallfeld erhält man eine Kristallfeld-Lücke von 0.24 eV [14].
- [16] M. Haverkort *et al.*, cond-mat/0405516 (2004).
- [17] B. Keimer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3946 (2000).

- [18] M. Grüninger und R. Rückamp, private Mitteilung.
- [19] E. Pavarini *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 176403 (2004).
- [20] T. Kiyama und M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **91**, 167202 (2003).
- [21] P. Lunkenheimer *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 245108 (2003).
- [22] V. Fritsch *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 212405 (2002).
- [23] A. B. Harris *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 087206 (2003).
- [24] A. B. Harris *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 035107 (2004).
- [25] M. Mochizuki und M. Imada, Phys. Rev. Lett. **91**, 167203 (2003).
- [26] A. Gößling, M. Grüninger, B. Keimer und C. Ulrich, private Mitteilung.
- [27] J. P. Goral, J. E. Greedan und D. A. MacLean, J. Solid State Chem., **43**, 244 (1982).
- [28] Y. Okimoto *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 9581 (1995).
- [29] J. D. Garret und J. E. Greedan, Inorg. Chem. **20**, 1025 (1981).
- [30] T. Mizokawa und A. Fujimori, Phys. Rev. B **54**, 5368 (1996).
- [31] H. Sawada und K. Terakura, Phys. Rev. B **58**, 6831 (1998).
- [32] M. Itoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2783 (1999).
- [33] J. Akimitsu *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3475 (2001).
- [34] M. Mochizuki und M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1777 (2001).
- [35] M. Mochizuki, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2039 (2002).
- [36] G. Khaliullin und S. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **89**, 167201 (2002).
- [37] G. Khaliullin und S. Okamoto, Phys. Rev. B **68**, 205109 (2003).
- [38] T. Yildirim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 2919 (1994).
- [39] T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetries* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995).

- [40] Die in Gleichung (2.1) angegebenen  $d$ -Orbitale sind bezüglich der Integration über die Einheitskugel normiert, d.h. inklusive der Radialfunktion  $f(r)$ , die  $\int f^2(r)r^2dr = 1$  genügt, haben wir die folgenden Darstellungen im Ortsraum:  
 $\langle \mathbf{r} | xy \rangle = f(r) \times \sqrt{15/4\pi} xy/r^2$ ,  $\langle \mathbf{r} | 2z^2 \rangle = f(r) \times \sqrt{5/16\pi} (2z^2 - x^2 - y^2)/r^2$ ,  
 $\langle \mathbf{r} | yz \rangle = f(r) \times \sqrt{15/4\pi} yz/r^2$ ,  $\langle \mathbf{r} | xz \rangle = f(r) \times \sqrt{15/4\pi} xz/r^2$ ,  
 $\langle \mathbf{r} | x^2 - y^2 \rangle = f(r) \times \sqrt{15/16\pi} (x^2 - y^2)/r^2$ .
- [41] S. A. Altshuler und B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements* (London: Wiley, 1974).
- [42] K. I. Kugel und D. I. Khomskii, JETP Sov. Phys. **37**, 725 (1973).
- [43] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. II* (Amsterdam: McGraw-Hill, 1960).
- [44] R. E. Watson, Phys. Rev. **118**, 1036 (1960).
- [45] T. Saitoh *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 7934 (1995).
- [46] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (New York: Dover, 1989).
- [47] E. Müller-Hartmann und A. Reischl, Eur. Phys. J. B **28**, 173 (2002).
- [48] E. Müller-Hartmann, *Theoretische Festkörperphysik II*, Vorlesungsskript, Köln (2003).
- [49] R. M. Eremina *et al.*, cond-mat/0407264 (2004).
- [50] M. Takahashi, J. Phys. C **10**, 1289 (1977).
- [51] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [52] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [53] P. W. Anderson, Solid State Phys. **14**, 99 (1963).
- [54] M. Cwik, private Mitteilung.
- [55] L. Shekhtman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69**, 836 (1992).
- [56] T. A. Kaplan, Z. Phys. B **49**, 313 (1983).
- [57] M. Braden, private Mitteilung.
- [58] P. W. Anderson, Phys. Rev. **83**, 1260 (1951).
- [59] M. N. Iliev *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 172301 (2004).



- [60] L. Craco *et al.*, cond-mat/0309370 (2003).
- [61] T. Holstein und H. Primakoff, Phys. Rev. **58**, 1098 (1940).
- [62] D. Reznik *et al.*, Phys. Rev. B **53**, R14741 (1996).
- [63] S. M. Hayden *et al.*, Phys. Rev. B **54**, R6905 (1996).
- [64] S. Pailhes *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 237002 (2003).
- [65] B. Keimer, private Mitteilung.
- [66] L. Shekhtman, A. Aharony und O. Entin-Wohlman, Phys. Rev. B **50**, 3068 (1994).
- [67] A. Komarek, Diplomarbeit, Köln (in Vorbereitung).
- [68] D. Reinen und C. Friebel, Structure and Bonding **37**, 1 (1979).
- [69] A. E. Bocquet *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 1161 (1996).
- [70] T. Arima, Y. Tokura und J. B. Torrance, Phys. Rev. B **48**, 17006 (1993).
- [71] M. Haverkort, private Mitteilung.
- [72] P. P. Ewald, Ann. Phys. Leipzig **64**, 253 (1921).
- [73] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge at the University Press, 1964).
- [74] D. J. Newman, Adv. Phys. **20**, 179 (1971).

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Erwin Müller-Hartmann für die souveräne Betreuung sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit und Prof. Dr. Ora Entin-Wohlman für die lehrreiche Zusammenarbeit.

Für fruchtbare Zusammenarbeit bedanke ich mich auch bei Prof. Dr. Amnon Aharony und Prof. Dr. Brooks Harris.

Für aufschlußreiche Diskussionen bedanke ich mich bei Prof. Dr. Markus Braden, Dr. Luis Craco, Matthias Cwik, Alexander Gößling, Priv.-Doz. Dr. Markus Grüninger, Maurits Haverkort, Prof. Dr. Bernhard Keimer, Prof. Dr. Daniil Khomskii, Alexander Komarek, Reinhard Rückamp und Prof. Dr. Hao Tjeng.

Für angenehme Büroatmosphäre in wechselnder Besetzung danke ich Michal Karski, Carsten Raas und (auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit) Carsten Aits sowie den neben mir für die Gründung der Musikformation unter dem Arbeitstitel „Die Knirschers“ verantwortlichen Herren Sebastian Kirschner und Thomas Koethe.

# Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Erwin Müller-Hartmann betreut worden.

Köln, den 2. Dezember 2004

Robert Schmitz

## Teilpublikationen

- M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann und M. Braden, *Crystal and magnetic structure of  $LaTiO_3$ : Evidence for nondegenerate  $t_{2g}$  orbitals*, Phys. Rev. B **68**, 060401 (2003)
- R. Schmitz, O. Entin-Wohlman, A. Aharony, A. B. Harris und E. Müller-Hartmann, *The magnetic structure of the Jahn-Teller system  $LaTiO_3$* , cond-mat/0407524 (2004), eingereicht bei Phys. Rev. B
- R. Schmitz, O. Entin-Wohlman, A. Aharony, A. B. Harris und E. Müller-Hartmann, *The spin-wave spectrum of the Jahn-Teller system  $LaTiO_3$* , cond-mat/0411583 (2004), eingereicht bei Phys. Rev. B

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

|                     |                                  |
|---------------------|----------------------------------|
| Name                | Robert Friedrich Wilhelm Schmitz |
| Geburtsdatum        | 29. Oktober 1972                 |
| Geburtsort          | Hannover                         |
| Familienstand       | ledig                            |
| Staatsangehörigkeit | deutsch                          |

## Schulbildung

|           |   |
|-----------|---|
| 1978–82   | Integrierte Gesamtschule Roderbruch, Hannover |
| 1982–84   | Orientierungsstufe Lüerstraße, Hannover       |
| 1984–87   | Kaiser-Wilhelm-Gymnasium, Hannover            |
| 1987–91   | Altes Gymnasium, Bremen                       |
| Juni 1991 | Abitur (Note: 1,6)                            |

## Zivildienst

Oktober 1991 bis Dezember 1992 Pflegehilfskraft, Deutsches Rotes Kreuz Bremen

## Hochschulbildung

|                   |   |
|-------------------|---|
| 1992–95           | Studium der Physik (Diplom),<br>Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg  |
| Oktober 1994      | Vordiplom (Note: Sehr gut)  |
| 1995–2000         | Studium der Physik (Diplom), Universität zu Köln  |
| September 2000    | Diplom (Note: Sehr gut)   |
| Seit Oktober 2000 | Studium der Physik (Promotion), Universität zu Köln,<br>Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter<br>Anleitung von Prof. Dr. E. Müller-Hartmann |

## Arbeitsverhältnisse

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Oktober–Dezember 2000 | Wissenschaftliche Hilfskraft,  |
| Seit Januar 2001      | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für<br>Theoretische Physik, Universität zu Köln |
| 2001–04               | Stipendiat der German-Israeli Foundation for<br>Research (GIF)                             |