

Beschreibung der elektronischen Struktur von
Übergangsmetalloxiden mittels selbstwechselwirkungskorrigierter
Dichtefunktionaltheorie: Volumenkristalle, Oberflächen und
Punktdefekte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Diplom Physiker

Diemo Ködderitzsch

geb. am 4.8.1973 in Spremberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfram Hergert (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Patrick Bruno (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle)
3. Prof. Dr. Volker Staemmler (Ruhr-Universität, Bochum)

Halle(Saale), 30. April 2003 (Tag der Verteidigung)

urn:nbn:de:gbv:3-000005008

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000005008>]

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Fremdworte und Abkürzungen	3
Notation	3
1 Einleitung	5
2 Elektronenstruktur von Festkörpern	8
2.1 Beschreibung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie	10
2.1.1 Die Hohenberg-Kohn Theoreme	10
2.1.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen	12
2.1.3 Spindichtefunktionaltheorie	13
2.1.4 Die lokale Spindichtenäherung	14
2.1.5 Bandstrukturmethoden	15
2.1.6 Die LMTO-Methode	18
Ausgangspunkt	19
Einzelstreuer	20
Mehrfachstreuung	21
<i>Lineare Muffin-Tin-Orbitale</i> (LMTO)	23
Bandstrukturrechnungen mittels der LMTO-Methode	23
TB-LMTO und <i>Downfolding</i>	24
2.2 Probleme in stark korrelierten Systemen – Lösungsansätze	25
2.3 Selbstwechselwirkungskorrektur zur lokalen Dichtenäherung	31
2.3.1 Funktional der Gesamtenergie in LSD-SIC	33
2.3.2 Die Gleichungen des selbstkonsistenten Feldes	33
2.3.3 Methode des vereinheitlichten Hamiltonians	34
2.3.4 SIC im kristallinen Festkörper	35
2.3.5 Implementation der SIC in die LMTO-Methode	38
2.4 Festkörperoberflächen	39
3 Übergangsmetalloxide	45
3.1 Kristallstruktur und Symmetrieeigenschaften	45
3.2 Elektronische Struktur - Theorie und Experiment	47
3.3 Oberflächen der Übergangsmetalloxide	50
3.4 LSD-SIC zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden	50

4 NiO	52
4.1 Elektronische Struktur von NiO	53
4.1.1 Methodische Aspekte	53
4.1.2 Ergebnisse	54
4.2 Die NiO(100) Oberfläche	57
4.2.1 Modellierung der Oberfläche	57
4.2.2 Resultate	59
4.3 Magnetische Wechselwirkungen	61
4.3.1 Direkter und indirekter Austausch	62
Indirekter Austausch - Superaustausch Mechanismus in TMO	63
Das Heisenberg-Modell	64
4.3.2 Spins auf dem Gitter – Antiferromagnetismus in <i>fcc</i> -Systemen	65
4.3.3 Makroskopische Eigenschaften	66
Die Molekularfeldnäherung	67
Die <i>Random Phase Approximation</i>	70
4.4 Austauschwechselwirkungen in NiO	72
4.5 Austauschwechselwirkungen an der NiO(100)-Oberfläche	73
4.5.1 Diskussion der Resultate	77
4.6 Resümee	78
5 Fehlstellen in Übergangsmetalloxiden	80
5.1 Einleitung	80
5.2 Gruppentheoretische Diskussion des Clustermodells	82
5.3 Methodische Aspekte	85
5.4 Fehlstelleninduziertes halb-metallisches Verhalten in Übergangsmetalloxiden	86
5.5 Zusammenfassung	91
6 Zusammenfassung und Ausblick	92
7 Anhang	95
7.1 Das effektive Einteilchenpotential	95
7.2 Das Madelung-Problem	95
7.2.1 Elektrostatische Felder - Monopolbeiträge	98
7.2.2 Multipolmomente in der LMTO-Method	99
Erweiterung des Formalismus	100
7.3 Kugelflächenfunktionen	101
7.4 Multipolentwicklungen	102
7.5 Blochsummen	102
7.6 Ein-Band-Wannierfunktionen	102
7.7 Symmetrierhaltende Orthogonalisierung von Basisfunktionen	103
Literaturverzeichnis	105
Veröffentlichungen	113

Verwendete Fremdworte und Abkürzungen

af	antiferromagnetisch
APW	<i>augmented plane wave</i> – fortgesetzte Kugelwelle
<i>bulk</i>	Synonym mit dem 3D Festkörper
BZ	Brillouinzone
CI	<i>configuration interaction</i> – Konfigurationswechselwirkung
ES	<i>empty spheres</i> – leere Kugeln
fcc	<i>face centered cubic</i> – kubisch flächenzentriert
fm	ferromagnetisch
DFT	<i>Density-functional-theory</i> – Dichtefunktionaltheorie
DMFT	<i>dynamical mean field theory</i> – Dynamische Theorie des gemittelten Feldes
DOS	<i>density of states</i> – Zustandsdichte
HF	Hartree-Fock-Methode
HMAF	halbmetallischer Antiferromagnet
IBZ	Irreduzibler Teil der Brillouinzone
IS	<i>Interstitial volume</i> – interstitielles Volumen, Zwischenraum
KKR	Kohn-Korringa-Rostoker Streumethode
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i> – Linearkombination von Atomorbitalen
LDA	<i>local density approximation</i> – lokale Dichtenäherung
LMTO	<i>linear muffin-tin orbital</i>
LSD	<i>local spin density approximation</i> – lokale Spindichtenäherung
MFA	<i>mean field approximation</i> – entspricht im dtsh. dem Begriff Molekularfeldnäherung
MO	Molekülorbital
MTO	<i>muffin-tin orbital</i> – <i>muffin-tin</i> ist die Vertiefung in einer Pralinschachtel – die Versinnbildlichung wird im Text deutlich
nn	<i>nearest neighbours</i> – nächste Nachbarn (im Gitter)
nnn	<i>next nearest neighbours</i> – übernächste Nachbarn
OF	Oberfläche
RPA	<i>random phase approximation</i>
TMO	<i>transition-metal oxide</i> – Übergangsmetalloxid
scf	<i>self-consistent field</i> – Kurzbezeichnung für die Methode des selbstkonsistenten Feldes
SIC	<i>self-interaction correction</i> – Selbstwechselwirkungskorrektur

Die dieser Arbeit zu Grunde liegende Fachliteratur ist zum größten Teil in Englisch verfaßt. Eingedeutschte Begriffe für viele verwendete Fachtermini sind selten vorhanden. Deshalb wurde in dieser Arbeit auf englische Begriffe und Abkürzungen zurückgegriffen. Die deutsche Entsprechung ist immer angegeben worden.

Verwendete Notationen

Die Menge aller Translationsvektoren des Gitters sei mit $\{\mathbf{T}\}$ bezeichnet. $\{\mathbf{B}\}$ sei die

Menge aller Vektoren der Basisatome in der Elementarzelle am Ursprung. Die Menge der Vektoren $\{\mathbf{R}\}$ bezeichne die Orte aller Atome im Kristall, d.h. $\mathbf{R} = \mathbf{B} + \mathbf{T}$.

Lokale Ortsvektoren in der Nähe von Atomen werden in Kurznotation mit $\mathbf{r}_{\mathbf{R}} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ bezeichnet, r bezeichne den Absolutbetrag eines Vektors \mathbf{r} , $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ ist ein Einheitsvektor parallel zu \mathbf{r} .

Sehr oft wird die Notation $f_L(\mathbf{r})$ verwendet, wobei f eine Funktion ist, die in einen radialen und Kugelflächenfunktionsanteil zerfällt, d.h. $f_L(\mathbf{r}) = f_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$. $L = (l, m)$ ist ein kombinierter Index aus Orbital- und Magnetquantenzahl. Weiterhin wird folgende Bezeichnung benutzt: $\bar{L} = (l, -m)$.

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit widmet sich der theoretischen Untersuchung von Übergangsmetallmonoxiden im Rahmen der selbstwechselwirkungskorrigierten Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung. Dabei steht erstens die adäquate Beschreibung der elektronischen Struktur der Oxide im Mittelpunkt, d.h. die Relation der theoretischen Studie zum Experiment. Damit ist ein Weg weg von parameterbehafteten Modellen hin zu einer wirklichen *ab initio* Beschreibung gemeint. Zweitens soll die Arbeit das prädiktive Potential, welches aus einer Bestimmung der elektronischen Struktur ausgehend von ersten Prinzipien gewonnen werden kann, zeigen. Wir haben die genannte Methode zum ersten Mal für die Beschreibung von Oberflächen, speziell von NiO(100), verwendet, und dabei Augenmerk auf magnetische Wechselwirkungen an der Oberfläche gelegt. Weiterhin untersuchten wir Leerstellen in MnO und NiO und sagen fehlerstelleninduziertes halb-metallisches Verhalten für beide Substanzen voraus. Im Falle von fehlerstellenbehaftetem NiO fanden wir einen sogenannten "halb-metallischen Antiferromagneten".

Oxide der Übergangsmetalle werden schon seit Jahrzehnten in der industriellen heterogenen Katalyse verwendet. Dabei werden insbesondere reaktive Oxidschichten auf Metallsubstraten eingesetzt.[1, 2] In jüngster Zeit hat mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops eine intensive Untersuchung von komplexen Oxidoberflächen begonnen. Dies wurde auch durch enormes industrielles Interesse an Oxiden motiviert.[3, 4]

Aufgrund ihrer Anwendung im neuen Gebiet der Spintronik,[5] welche den Spinfreiheitsgrad des Elektrons ausnutzen soll, sind Übergangsmetalloxide (TMO als Abkürzung, aus dem engl. *transition-metal oxides*) seit kurzem Gegenstand regen Interesses. Initiiert wurde diese Technologie durch die Entdeckung des GMR-Effektes 1988 durch Grünberg und Fert.[6, 7] Ein Teilziel innerhalb der Spintronik besteht im Finden von Materialien, welche hohe Spinpolarisation besitzen. Oxide der Übergangsmetalle, welche intensiv untersucht werden, sind u.a. die Perovskite gemischter Valenz, wie $\text{La}_{.70}\text{Sr}_{.30}\text{MnO}_3$ oder Magnetit (Fe_3O_4).

Speziell die *magnetischen* Oxide der Übergangsmetalle sind aufgrund ihrer vielen unterschiedlichen physikalischen Phänomene, die in ihnen komplex vereint und verwoben sind, seit Dekaden Gegenstand akademischen Interesses und waren Ausgangspunkt vieler neuer Konzepte und Modelle in der Materialwissenschaft. Die Bandtheorie des Festkörpers lehrt, daß Festkörper mit nur teilweise gefüllten Bändern Metalle sind. Jedoch sind die einfachen Übergangsmetallmonoxide (wie MnO, FeO,

CoO, NiO und CuO) nicht im Einklang mit dieser Vorstellung, denn sie sind nichtleitend, obwohl sie teilweise gefüllte Bänder besitzen. Dies führte N.F. Mott zu der Annahme, daß in diesen Substanzen (NiO als jahrzehntelang diskutierter Prototyp) starke Coulombabstoßungen der Übergangsmetall-*d*-Elektronen der Grund für dieses Verhalten sind und schuf den Begriff des Mott-Übergangs. Materialien dieser Art werden heute Mott-Hubbard-Isolatoren genannt und sind Bestandteil des großen Gebiets der Forschung zu Metall-Isolator-Übergängen (MIT).[8, 9] P.W. Anderson schuf bei der theoretischen Untersuchung von Übergangsmetalloxiden den Begriff des Superaustausches zwischen zwei magnetischen Übergangsmetallionen und einem dazwischen liegenden Sauerstoffion.[10, 11] Seine Konzepte und Motts Ideen waren eng verwoben und beide erhielten 1977 den Nobelpreis für ihre Arbeit.

Die starke Elektron-Elektron Coulombabstoßung der Übergangsmetall-*d*-Elektronen der TMO führt zu einer Situation, in welcher die Elektronen an Gitterplätzen lokalisieren, also kaum beweglich sind. Die Einteilchennäherung, also die Vorstellung, daß sich die Elektronen unabhängig voneinander in einem effektive Medium bewegen, versagt in diesem Falle und das System wird als stark korreliert bezeichnet. Typisch für diese Substanzen ist eine starke Kopplung zwischen Spin-, Ladungs- und auch Orbitalfreiheitsgraden. *Correlated-electron technology* (CET) setzt an diesem Punkt an und will gerade diese Kopplungen und die daraus resultierenden möglichen (Phasen-)Zustände des Elektronensystems (u.a. flüssigkeitsartig, kristallartig, Phasentrennung und Bildung von magnetischen Überstrukturen im Kristall) ausnutzen, um neuartige Materialien zu konstruieren.[12]

Obwohl diese Konzepte und die die Systeme regierenden Gleichungen schon längere Zeit existieren, gestaltet sich die Umsetzung, das heißt das Lösen jener, als sehr schwierig. Selbst die einfachen Monoxide sind immer noch Ausgangspunkt heftig geführter Kontroversen [2, 13, 14, 15] aufgrund von unbefriedigenden oder widersprüchlichen Ergebnissen in den Untersuchungen. Dichtefunktionaltheorie (in lokaler Dichtenäherung; Abk. LSD-DFT), als seit Jahrzehnten verlässlich eingesetztes Werkzeug zur theoretischen Untersuchung der elektronischen Struktur von Materialien, versagt vollends in der Beschreibung von TMO. Das zeigt sich z.B. darin, daß die experimentell isolierend gefundenen Oxide CoO und FeO als Metalle bestimmt werden. Andererseits ist DFT eine unverzichtbare Methode zur “billigen”, (d.h. mit vertretbarem Aufwand) und “schnellen” theoretischen Bestimmung von Materialeigenschaften. Grund dafür ist die Reduktion des hochdimensionalen Vielteilchenproblems auf ein effektives Einteilchenproblem. Heutige Computercodes, welche auf DFT beruhen, integrieren eine vollständige Beschreibung des Festkörpers und erlauben akkurate Berechnungen ausgehend von ersten Prinzipien. Sie vereinen Quantenmechanik, Symmetrieanalysen, Elektrostatik und den Vielteilchenaspekt (verborgen im Austausch-Korrelationsfunktional) in einer “Spielwiese” für theoretische Untersuchungen und werden mit sehr großem Erfolg eingesetzt. Damit erscheint es wünschenswert, *innerhalb* der DFT Methoden zu finden, welche einen Weg aus dem oben genannten Problem der schlechten Behandlung starker Korrelationen weisen. Eine dieser Methoden, welche in dieser Arbeit angewendet wurde, ist die selbstwechselwirkungskorrigierte DFT, die die starken *on-site* Coulombabstoßungen von lokalisierten Elektronen durch eine erweiterte Konstruktion des Energiefunktionals der Dichte beachtet. Diese Methode hat sich im Hinblick auf ihre Konzeption und Anwendung als sehr fruchtbar in der Beschreibung einer ganzen Reihe von stark korrelierten Systemen erwiesen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Im folgenden zweiten Kapitel erfolgt eine Hinführung zur und eine Zusammenfassung der DFT. Weiterhin wird die LMTO-Methode als Bandstrukturmethode vorgestellt, in welcher die DFT implementiert ist. Nach einer von Substanzklassen losgelösten Diskussion der Probleme stark korrelierter Systeme, welche gleichzeitig den Einsatz der SIC motivieren soll, wird eine umfassende Beschreibung der Methode gegeben. Dieses Kapitel soll ein umfassendes theoretisches Rüstzeug zum Verständnis der Arbeit bereitstellen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf eine detaillierte und konsistente Niederlegung des Formalismus gelegt.

Im dritten Kapitel wird eine umfassendere Beschreibung der Eigenschaften von TMO gegeben. Die existierende Literatur wird in Hinblick auf die Anwendung der SIC-Methode und ihrer Stellung zu anderen Verfahren dargestellt. Weiterhin werden Begriffe geklärt, die unabdingbar für das Verständnis der in den folgenden Kapiteln besprochenen Untersuchungen sind und in dieser Form nicht in der Literatur vorhanden sind.

Das vierte Kapitel stellt unsere detaillierte Untersuchungen von *bulk*-NiO und der NiO(100)-Oberfläche vor.[16] Wir analysierten eingehend die elektronische Struktur von NiO in verschiedene magnetischen Phasen. Darauf fußend charakterisierten wir die magnetischen Wechselwirkungen quantitativ durch das Abbilden auf einen Heisenberg-Hamiltonian. Dies bereite eine Untersuchung der (100) Oberfläche von NiO vor. Wir bestimmen die elektronische Struktur der Oberfläche, diskutieren sie anhand von schichtaufgelösten Zustandsdichten und bestimmen Oberflächenzustände. Anknüpfend an die *bulk*-Studie bestimmen wir die magnetischen Wechselwirkungen an der Oberfläche und setzen sie in Beziehung zum Volumenkristall. Die Resultate werden in Relation zur existierenden Kontroverse in der Literatur diskutiert.

Das fünfte Kapitel widmet sich der Studie von Fehlstellen in Übergangsmetallmonoxiden. Wir zeigen erstens, daß diese Leerstellen halb-metallisches Verhalten induzieren. Zweitens wird sich herausstellen, daß Leerstellen in NiO zu einem anti-ferromagnetischem Halbmetall führen, einem System also, welches 100% Spinpolarisation bei gleichzeitig verschwindendem makroskopischen magnetischem Moment besitzt.

Ein Teil der Arbeit bestand im Erweitern existierender Programmcodes. Viele technische und teilweise konzeptionelle Probleme wurden behandelt. Ausführlichere Erläuterungen dazu befinden sich, sofern sie nicht im Haupttext erwähnt wurden, im Anhang.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der von der DFG unterstützten Forschungsgruppe "Oxidische Grenzflächen" gefördert.

Kapitel 2

Elektronenstruktur von Festkörpern

In diesem Kapitel werden ausgehend von einer allgemeinen Darstellung des Hamiltonoperators zuerst die grundlegenden Methoden, Ansätze und Approximationen zur Beschreibung der elektronischen Struktur verschiedener Systeme skizziert. Eine der erfolgreichsten und effizientesten Methoden, beruht auf der Abbildung und Zurückführung aller elektronischen Eigenschaften auf die Elektronendichte im Dichtefunktionalformalismus (Umfassendes dazu in [17, 18, 19, 20]), welcher in dieser Arbeit angewendet wird. Inhärente Probleme dieses Formalismus liegen in einer lokalen Dichtenäherung (LDA, engl. *local density approximation*) begründet, welche zu einem Versagen dieses Verfahrens für stark korrelierte Systeme, wie seltene Erden (f -Systeme) und Übergangsmetalloxide führt. Ein Weg, dieses Problem im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) anzugehen, besteht in der sogenannten Selbstwechselwirkungskorrektur (engl. *self-interaction correction*, SIC), welche motiviert und erläutert wird. Weiterhin soll in diesem Kapitel das theoretische Rüstzeug für die Beschreibung der elektronischen Struktur von Oberflächen bereitgestellt werden.

Grundlage der Berechnung struktureller, elektronischer und magnetischer Eigenschaften des Grundzustandes von Atomen, Molekülen und Festkörpern ist die Lösungen der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator enthält die kinetische Energie der Kerne und Elektronen und die elektrostatische Kern-Kern-, Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der Form (nicht-relativistisch)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne} \\ &= -\sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 - \sum_{k=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{k=1}^{N_e} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_k|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Kerne, in deren Coulombfeld sich die Elektronen bewegen, sind um einige Größenordnungen schwerer als die Elektronen. Damit sind die Bewegungen der Kerne und Elektronen an verschiedene Zeitskalen geknüpft, die schnellen Elektronen

folgen den langsamen Kernbewegungen instantan. Diese Erkenntnis ist Grundlage der Born-Oppenheimer Näherung,[21] die den Hamiltonoperator (2.2) dahingehend vereinfacht, daß die Kernkoordinaten \mathbf{R}_α eingefroren werden. Dies ist allerdings nicht gerechtfertigt, wenn Elektron-Phonon-Kopplung eine wichtige Rolle im betrachteten System spielt (Supraleitungsphänomene). Auch nach dieser Entkopplung bleibt die quantenmechanische Beschreibung dieses Vielelektronensystems, welches unter dem Einfluß eines äußeren Potentials steht, schwierig. Das Bestimmen der Vielelektronenwellenfunktion $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ (x_i enthält Orts- und Spinkoordinate, $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$) führt in Ortsraumdarstellung auf ein System von $3N$ gekoppelten Differentialgleichungen. Dabei sind physikalische Nebenbedingungen, wie Pauliprinzip und Normierbarkeit zu berücksichtigen. Diese mathematische Aufgabenstellung wird bereits für kleine Systeme sehr komplex, so daß eine analytische oder numerisch exakte Lösung in der Regel unmöglich ist.

Eine erste Approximation besteht darin, die Vielelektronenwellenfunktion als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen zu schreiben:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi_1(x_1) \dots \psi_N(x_N), \quad (2.3)$$

welche von Hartree [22] eingeführt wurde. Dabei befriedigt jedes $\psi_i(x_i)$ eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung mit einem Potential, welches aus dem gemittelten Feld der anderen Elektronen entsteht¹:

$$[-\nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Das Coulombpotential Φ_i ist als Lösung der Poisson-Gleichung gegeben

$$\nabla^2 \Phi_i = -8\pi \sum_{j=1, \neq i}^N |\psi_j|^2, \quad (2.5)$$

V_{ext} ist das externe Kernpotential. Mit der Lösung von Gleichung (2.4) ist der Begriff des selbstkonsistenten Felds verbunden (engl. *self-consistent-field*, *scf*). Startend von einem Ansatz von Einteilchenwellenfunktionen ist ein Coulombpotential für die Schrödingergleichung (2.4) zu konstruieren, welches mit \hat{H} wiederum einen neuen Satz von Wellenfunktionen ergibt. Dieses Iterieren ist bis zur Selbstkonsistenz fortzusetzen, d. h. bis das Coulombfeld (2.5) eingesetzt in Gleichung (2.4) Lösungen ψ_i ergibt, die dieses Coulombfeld selbst erzeugten.

Berücksichtigen des Pauliprinzips fordert eine total antisymmetrische Wellenfunktion, welche als einzelne Slaterdeterminante $\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_i(x_j)|$ dargestellt werden kann und zu den Hartree-Fock-Gleichungen [23, 24] führt. Diese enthalten als Folge des Pauliprinzips einen nichtlokalen Austauschterm in der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung. Dieser Term sorgt dafür, daß sich Elektronen gleichen Spins nicht zu nahe kommen, womit die Coulombabstoßung reduziert wird. Dies entspricht bei gleichnamig geladenen Teilchen einer Absenkung der potentiellen Energie, jedoch gleichzeitig auch der Zunahme kinetischer Energie. Dies ist eine grundlegende Ursache für das Auftreten von kollektivem Magnetismus in Festkörpern. Die beiden letztgenannten Effekte konkurrieren miteinander, und falls die Absenkung der potentiellen Energie stärker als die Zunahme der kinetischen Energie ist, wird eine spontane Parallelstellung der Spins, d. h. Magnetisierung auftreten.

¹Ab jetzt werden in der Notation atomare Rydbergeinheiten benutzt: $\hbar = 2m_e = e^2/2 = 1$.

Das Hartree-Fock Verfahren erlaubt die akkurate Bestimmung der elektronischen Struktur von Atomen und Molekülen und ist für solche Systeme immer noch ein *Benchmark*-Verfahren. Die Austauschwechselwirkung wird in diesem Verfahren exakt behandelt, allerdings vermißt der Ansatz mit einer einzigen Slaterdeterminante Korrelationseffekte und führt zu schlechten Gesamtenergien. Diese können durch einen Ansatz der Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von Slaterdeterminanten einbezogen werden. Dieses “Konfigurations-Wechselwirkungs-Verfahren” (engl. *configuration interaction*, Abk. CI)[25] führt im Prinzip zur exakten Wellenfunktion, und wird als vielversprechender Ansatz intensiv verfolgt (näheres dazu im Kapitel 3.2). Die Anzahl der einzubeziehenden Konfigurationen explodiert jedoch mit der Anzahl der Elektronen im System und eine CI ist deswegen zur Zeit nur für kleine Systeme möglich (Moleküle, Cluster).

2.1 Beschreibung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie

Den vorgenannten Ansätzen ist eigen, daß die Gesamtwellenfunktion alle Teilchenkoordinaten enthält und damit einen enormen Informationsgehalt besitzt (makroskopisch 10^{23} Teilchen pro mol). Von Interesse sind jedoch oft nur bestimmte quantenmechanischen Erwartungswerte, wie Gesamtenergie, magnetisches Moment oder Elektronendichte. Es ist deswegen natürlich nach Alternativen zu suchen, um viele unnötige Freiheitsgrade aus dem Problem heraus zu integrieren. Ein erster Schritt in diese Richtung war der Ansatz von Thomas [26] und Fermi [27], die einen Formalismus vorschlugen, der allein auf der Elektronendichteverteilung basiert und damit Vorreiter für spätere Dichtefunktionaltheorien war. Betrachtet wird die Dichte

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= N \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \end{aligned} \quad (2.6)$$

die damit nur noch Funktion der drei Raumkoordinaten ist und einfacher zu behandeln ist als die Gesamtwellenfunktion, die die Koordinaten aller N Teilchen enthält. In der Thomas-Fermi Methode werden die Elektronen als unabhängige Teilchen behandelt, die nur über die elektrostatische Wechselwirkung gekoppelt sind. Die kinetische Energie in diesem Modell wird in einer lokalen Näherung als die der freien Elektronen angenommen, d. h. die funktionale Abhängigkeit variiert wie $[n(\mathbf{r})]^{5/3}$. Die Gesamtenergie als Funktional der Dichte wird mittels eines Variationsansatzes gefunden und mündet in die Thomas-Fermi-Gleichung. Diese Gleichung gibt eine grobe Orientierung für die Elektronendichte und das elektrostatische Potential. Das Modell birgt jedoch auch schwerwiegende Unzulänglichkeiten. Die Korrelation von Elektronen wird nicht einbezogen, außerdem ist in diesem Modell keine Molekül- oder Festkörperbindung beschreibbar.

Entscheidende Verbesserungen des Ansatzes und eine rigorose Basis des Dichtefunktionalformalismus wurden durch Hohenberg und Kohn [28] gefunden.

2.1.1 Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Die Theoreme von Hohenberg und Kohn [28] sind allgemein für ein Vielteilchensystem mit beliebiger Wechselwirkung gültig und insbesondere für das Elektronengas

mit der Coulombwechselwirkung im externen Potential der Kerne. Ausgehend von der Zerlegung des Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}, \quad \hat{V}_{ext} = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

in Anteile der kinetischen Energie, der Wechselwirkung der Teilchen untereinander und dem Einfluß des äußeren Potentials besagen die Theoreme:

- Alle Grundzustandseigenschaften eines Systems sind *eindeutige* Funktionale der Grundzustandsdichte n_0 eines Systems, was eine sehr weitreichende Aussage ist. Es ist klar, das alle Erwartungswerte eindeutige Funktionale des gegebenen äußeren Potentials $V_{ext}(\mathbf{r})$ sind (Erwartungswerte werden mit Wellenfunktionen als Lösung der Schrödingergleichung bestimmt und sind damit durch $V_{ext}(\mathbf{r})$ festgelegt). Das gilt dann auch für die Elektronendichte (2.6). Die grundlegende Aussage besteht darin, daß auch der Umkehrschluß gültig ist: V_{ext} ist (bis auf eine Konstante) auch eindeutiges Funktional der Elektronendichte n , d. h. $V_{ext} = V_{ext}[n]$. Schlußendlich werden über V_{ext} der Grundzustand $\Psi_0 = \Psi[n_0(\mathbf{r})]$ und damit alle Eigenschaften des Systems festgelegt.
- Das Funktional der Gesamtenergie $E[n]$ eines Systems, welches N Elektronen enthält, genügt einem Variationsprinzip, d. h. $E[n]$ wird durch die Grundzustandsdichte n_0 minimiert

$$E[n] \geq E[n_0] = E_0 \quad \implies \quad \left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} = \mu, \quad (2.8)$$

wenn die Dichten $n(\mathbf{r})$ den Bedingungen $n(\mathbf{r}) \geq 0$ und $\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N$ genügen. Hierbei ist μ ein Lagrange'scher Parameter, der mit der Teilchenzahlerhaltung assoziiert ist.

Während das erste Theorem die formale Rechtfertigung für das Arbeiten mit der Dichte n anstelle der Gesamtwellenfunktion ist, erlaubt das zweite die Grundzustandsdichte durch Variation des Energiefunktionals nach der Dichte zu finden. Zerlegt man die Gesamtenergie in die Anteile (Levy [29])

$$E[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (2.9)$$

mit der Definition

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

wobei das Minimum über alle antisymmetrischen Ψ 's genommen wird, welche die Dichte n ergeben, so ist das Funktional $F[n]$ universell in dem Sinne, daß es nur von der kinetischen Energie und der Art der Wechselwirkung im System abhängt. Bis zu diesem Punkt wurde das Vielteilchenproblem nur umformuliert. Für die praktische Anwendung ist entscheidend, ob man eine (approximative) Form für $F[n]$ finden kann. Die entscheidende Lösung ist das Abbilden des Vielteilchenproblems auf ein Einteilchenproblem in einem effektiven Potential und dies führt zu den Kohn-Sham Gleichungen.[30]

2.1.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Ein erster Schritt ist die Betrachtung eines Systems nicht wechselwirkender Elektronen, für die das Hohenberg-Kohn-Theorem natürlich auch gilt

$$E[n] = \underbrace{\langle \Psi^{nw}[n] | \hat{T} | \Psi^{nw}[n] \rangle}_{\equiv T_s[n]} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Hier ist $|\Psi^{nw}[n]\rangle$ die Wellenfunktion und $T_s[n]$ das Funktional der kinetischen Energie des Systems nicht wechselwirkender Teilchen. $|\Psi^{nw}[n]\rangle$ ist explizit durch eine Slaterdeterminante von Einteilchenzuständen $\psi_k([n], \mathbf{r})$ und die kinetische Energie durch

$$T_s[n] = -2 \sum_{\epsilon_k \leq \epsilon_F} \int d\mathbf{r} \psi_k^*([n], \mathbf{r}) \nabla^2 \psi_k([n], \mathbf{r}) \quad (2.12)$$

gegeben (ϵ_F ist die Fermienergie des Systems; der Faktor zwei berücksichtigt, dass jeder Zustand durch ein spin-auf und spin-ab Elektron besetzt ist). Da die funktionelle Abhängigkeit der $\psi_k([n])$ nicht bekannt ist, ist T_s ein implizites Dichtefunktional. Jedoch bleibt diese Betrachtung ein entscheidender Schritt um die Thomas-Fermi-Näherung zu verbessern, in welcher die kinetische Energie durch die des freien Elektronengases genähert wurde.

Mit dem Ziel die kinetische Energie des wechselwirkenden Systems exakt zu behandeln, machten Kohn und Sham nun folgenden Ansatz für die Gesamtenergie

$$E[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + U_C[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.13)$$

Hierbei ist

$$U_C[n] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.14)$$

die Hartree-Energie der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen. Diese Zerlegung von $E[n]$ definiert das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n]$, welches im Gegensatz zur üblichen Austausch-Korrelations-Energie auch die Differenz zwischen der wahren kinetischen Energie des Systems und T_s enthält. Weiterhin wird die Dichte mit Hilfe eines Satzes von Einteilchenzuständen dargestellt

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\epsilon_k \leq \epsilon_F} |\phi_k(\mathbf{r})|^2, \quad (2.15)$$

und dabei angenommen, daß ein nicht-wechselwirkendes System mit einem lokalen Einteilchenpotential V_{eff} und der Grundzustandsdichte $n(\mathbf{r})$ existiert².

Dann ist die kinetische Energie der so gebildeten (fiktiven) Zustände

$$T_s[n] = -2 \sum_{\epsilon_k \leq \epsilon_F} \int d\mathbf{r} \phi_k^*([n], \mathbf{r}) \nabla^2 \phi_k([n], \mathbf{r}) \quad (2.16)$$

und die ϕ_k 's sind eindeutige Funktionale der Dichte³.

²Hierbei ist zu beachten, daß die von den ϕ_k 's gebildete Slaterdeterminante nicht der Grundzustand des wechselwirkenden Systems ist.

³Das folgt daraus, daß die ϕ_k 's ein Einteilchenpotential spüren und somit das Hohenberg-Kohn-Theorem für nicht wechselwirkende Teilchen anwendbar ist.

Die Gesamtenergie wird nun durch Variation nach den Einteilchenzuständen minimiert, was auf die Kohn-Sham-Gleichungen führt

$$H_0\phi_k = \left\{ -\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \underbrace{2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{= V_H(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}}_{\equiv V_{xc}(\mathbf{r})} \right\} \phi_k = \epsilon_k \phi_k. \quad (2.17)$$

$$\underbrace{V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})}$$

Hierbei wurden die Lagrange'schen Multiplikatoren ϵ_k eingefügt, um der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ zu genügen. Die Gleichung (2.17) ist formal eine Einteilchen-Schrödingergleichung, die zusammen mit Gleichung (2.15) selbstkonsistent gelöst werden muß. Die Lösung ergibt die exakte Dichte $n(\mathbf{r})$ und Gesamtenergie, jedoch nicht die Grundzustandswellenfunktion $|\Phi_0\rangle$.

Mit den Kohn-Sham-Gleichungen etabliert die DFT damit eine exakte Abbildung des Vielteilchenproblems auf ein effektives Einteilchenproblem, wobei alle komplexen Vielteilchenaspekte in dem Austausch-Korrelationsterm E_{xc} absorbiert werden. Das zugrundeliegende Konzept beruht also auf der Annahme, daß die dominierenden physikalischen Effekte in den Anteilen der kinetischen Energie, der Hartree Energie und dem Einfluß des äußeren Potentials enthalten sind, welche ja im Kohn-Sham-Formalismus exakt behandelt werden. Dabei hofft man, daß Approximationen für E_{xc} zu sinnvollen Resultaten führen. Der Austausch-Korrelations Term ist damit kritisch für die Anwendbarkeit von DFT. Die Gleichungen (2.17) erinnern in ihrer Struktur an die Schrödingergleichung, sind aber im Unterschied zu diesen hoch nicht-linear, da im Hartree- und Austausch-Korrelations-Potential implizit die Lösungen enthalten sind. Die Lösung dieses Systems erfolgt deswegen typischerweise iterativ.

Die Eigenwerte ϵ_k der Kohn-Sham Gleichungen (2.17) sind strenggenommen nur Lagrange Parameter, werden jedoch oft mit Einteilchenenergien des Systems assoziiert. Dabei ist jedoch mit Sorgfalt vorzugehen. Das gilt auch für die Einteilchenwellenfunktionen, die im Formalismus nur mathematische Hilfsgrößen sind.

Die Kohn-Sham-Dichte (2.15) des Systems läßt sich auch mit Besetzungszahlen $0 \leq n_k \leq 1$ als

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_k n_k |\phi_k(\mathbf{r})|^2, \quad (2.18)$$

mit dem Aufbauprinzip

$$\begin{aligned} n_k &= 1 & \text{für} & \epsilon_k \leq \epsilon_F \\ 0 \leq n_k &\leq 1 & \text{für} & \epsilon_k = \epsilon_F \\ n_k &= 0 & \text{für} & \epsilon_k \geq \epsilon_F, \end{aligned} \quad (2.19)$$

schreiben. Es läßt sich dann zeigen, daß die Variation des Hohenberg-Kohn-Funktionalis bezüglich der Besetzungszahlen die Eigenwerte ϵ_k ergibt (Janaks Theorem [31])

$$\frac{\partial E}{\partial n_k} = \epsilon_k. \quad (2.20)$$

2.1.3 Spindichtefunktionaltheorie

Die Behandlung von Systemen, die im Grundzustand magnetische Eigenschaften haben, erfordert das Erweitern von DFT zur *Spindichtefunktionaltheorie*. Dies erlaubt

die Behandlung von Spinpolarisation in Atomen, ferro- oder antiferromagnetischen Festkörpern und das Einbeziehen externer Magnetfelder.

Dies ist grundsätzlich durch Einführen einer vektoriellen Magnetisierungsdichte $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ möglich, welche den Spin der Elektronen berücksichtigt. Damit lassen sich die Hohenberg-Kohn-Theoreme erweitern. [32] Es kann gezeigt werden, daß in diesem Falle der Grundzustand ein eindeutiges Funktional von Elektronen- und Magnetisierungsdichte ist, d. h. $|\Phi_0\rangle = |\Phi_0[n_0, \mathbf{m}_0]\rangle$ gilt. Weiterhin ist die Grundzustandsenergie ein Funktional beider Dichten, d. h. $E[n, \mathbf{m}] = \langle \Phi[n, \mathbf{m}] | \hat{H} | \Phi[n, \mathbf{m}] \rangle$.

Sind die zu behandelnden Strukturen im Festkörper kollinear, d.h. z. B. ferro- oder antiferromagnetisch, dann erfolgt die Erweiterung der DFT durch Einführen einer skalaren Magnetisierungsdichte. Anstelle der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ wird dann mit den Spindichten $n^\sigma(\mathbf{r})$, $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$, und der skalaren Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ gearbeitet

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Schreibt man jetzt analog zum nicht spinpolarisierten Fall die Spindichte mit Hilfe fiktiver Orbitale $\phi_{k\sigma}$

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_k \Theta_{k\sigma} |\phi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad \Theta_{k\sigma} = \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon_{k\sigma} \leq \epsilon_F \\ 0 & \text{für } \epsilon_{k\sigma} > \epsilon_F \end{cases} \quad (2.23)$$

$$N^\sigma = \int d\mathbf{r} n^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

und zerlegt die Gesamtenergie analog zu (2.13), so ergibt die Minimierung der Gesamtenergie einen Satz von gekoppelten Kohn-Sham Gleichungen für beide Spinrichtungen.

$$H_{0\sigma} \phi_{k\sigma} = \left\{ -\nabla^2 + V_{eff}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] \right\} \phi_{k\sigma} = \epsilon_{k\sigma} \phi_{k\sigma}. \quad (2.25)$$

Im Unterschied zu (2.13) ist jedoch die Austausch-Korrelations-Energie eine Funktion der Spindichten (2.21). Hierbei ist das effektive Potential gegeben durch

$$V_{eff} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \underbrace{V_{xc,\sigma}([n^\uparrow, n^\downarrow], \mathbf{r})}_{\equiv \frac{\delta E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})}} \quad (2.26)$$

2.1.4 Die lokale Spindichtenäherung

In der sonst formal exakten DFT ist man einzig bei der Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]$ auf Näherungen angewiesen, da keine explizite Form für diesen Term bekannt ist. Er enthält, wie oben erläutert, alle Vielteilcheneffekte.

Eine einfache und überraschend gute Näherung ist die lokale (Spin-) Dichtenäherung LDA (LSD). Hierbei wird die Austausch-Korrelations-Energie des wechselwirkenden inhomogenen Systems am Ort \mathbf{r} als die eines homogenen wechselwirkenden Elektronengases angenommen. Bei der numerischen Behandlung des Systems wird

jedem endlichen Volumenelement an \mathbf{r} der Wert der Austausch-Korrelations-Energie zugewiesen, die ein freies Elektronengas mit der Spindichte $n^\sigma(\mathbf{r})$ hätte

$$E_{xc}^{LSD}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int \epsilon_{xc}^{heg}(n^\uparrow, n^\downarrow) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

(ϵ_{xc}^{heg} ist die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron des homogenen Elektronengases). Anfangs wurde angenommen, daß diese Näherung nur für Systeme sinnvolle Resultate liefert, in denen die Dichte langsam im Ort variiert. Jedoch stellte sich heraus, daß die LSD auch für stark inhomogene Systeme anwendbar ist. Der Grund für den Erfolg der LDA liegt darin begründet, daß die LDA die korrekte Summenregel des Austausch-Korrelations-Loches befolgt, [33] d.h. in der Umgebung eines Elektrons am Ort \mathbf{r} fehlt die Ladung die einem Elektron entspricht – das Elektron gräbt sich ein Loch in das Elektronengas.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron eines spin-polarisierten homogenen Elektronengases zu berechnen und zu parametrisieren. Zu den ersten Darstellungen gehören, die von v. Barth und Hedin [32] und Moruzzi *et al.* [34], die auf einer Näherung der analytischen Lösung des Vielteilchenproblems mittels der *random phase approximation* (RPA) beruhen. Weitere Verbesserungen der Genauigkeit konnten mittels Monte-Carlo-Simulationen des homogenen Elektronengases erreicht werden, so z. B. in der Parametrisierung von Vosko, Wilk, Nussair [35] oder Perdew, Wang [36] die auf Monte-Carlo Resultate von Ceperley und Alder zurückgehen [37].

Die LDA ist eine weitreichend erprobte Näherung und ihre Stärke liegt darin, physikalische Trends gut wiederzugeben. Mittels LDA können Gleichgewichtsgitterstrukturen und -konstanten mit guter Genauigkeit vorhergesagt werden. Im Gegensatz dazu fallen absolute Werte, z. B. für die Gesamtenergie von Atomen und Molekülen schlechter als jene akkurater quantenchemischer Rechnungen aus.

In der Hartree-Fock Theorie spielt die Orbitalenergie eine zentrale Rolle, da sie gleich der Ionisierungsenergie ist (Aussage des Theorems von Koopman⁴), wenn die Relaxation der Orbitale bei der Ionisierung vernachlässigt wird. In der LSD wird Koopman's Theorem verletzt, weil die Einteilchenenergien der Kohn-Sham-Gleichungen die Ionisierungsenergien schlecht approximieren. Im Rahmen der Selbstwechselwirkungskorrektur zur LSD, die in dieser Arbeit verwendet wird (siehe Abschnitt 2.3), wird dieser Fehler der LSD korrigiert.

2.1.5 Bandstrukturmethoden

Die LSD-DFT wurde und wird, so wie sie in den letzten Abschnitten umrissen wurde, für viele Klassen von Systemen sehr erfolgreich (Moleküle, Cluster, Festkörper) angewendet und ist eine etablierte Methode in Forschung und Industrie. In den folgenden Abschnitten wird die Umsetzung der LSD-DFT in kristallinen Festkörpern näher erläutert, da diese im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen. Danach wird auf inhärente Schwierigkeiten der (LSD-)DFT für die Substanzklassen korrelierter Systeme zurückgekommen und auf Möglichkeiten eingegangen, diese Schwierigkeiten im Rahmen der DFT anzugehen.

Für den unendlich ausgedehnten periodischen Festkörper erfolgt die Implementierung der Dichtefunktionaltheorie in der effektiven Einteilchenbeschreibung mittels

⁴siehe z. B. [38]

der Kohn-Sham-Gleichungen oft im Rahmen von Bandstrukturmethoden. Ausgangspunkt ist die Translationsinvarianz des Gitterpotentials $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Dies zieht sofort Restriktionen bezüglich der Gesamtwellenfunktion des Kristalls nach sich. Diese müssen Basisfunktionen der irreduziblen Darstellung der Translationsgruppe des Kristalls sein. Diese werden mit einem Index \mathbf{k} numeriert, sind Eigenfunktionen des Translationsoperators

$$P(\mathbf{T})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

und der Schrödingergleichung

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

und werden als Blochfunktionen bezeichnet. Damit wird das Problem der Bestimmung der elektronischen Struktur des Kristalls auf eine Elementarzelle mit dem Volumen Ω beschränkt. Die Mannigfaltigkeit $E(\mathbf{k})$ stellt die Bandstruktur des Festkörpers dar. Als Funktion von \mathbf{k} haben die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und die Bänder $E(\mathbf{k})$ die Translationssymmetrie des reziproken Gitters, was erlaubt, die \mathbf{k} Vektoren auf die primitive Zelle des reziproken Gitters zu beschränken, der Brillouinzone (BZ) mit dem Volumen $\Omega_{BZ} = (2\pi)^3/\Omega$. Die Bänder $E_{\nu}(\mathbf{k})$ und Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})$ werden infolgedessen durch einen weiteren Bandindex ν charakterisiert.

Die Bandstruktur ist die Grundlage der Bestimmung vieler weiterer Größen, welche relevant für den Vergleich zu oder der Vorhersage von experimentellen Meßgrößen sind. Grundlegend ist die Anzahl der Zustände für eine gegebene Energie, die Zustandsdichte (engl. *density of states*, Abk. DOS) pro Spin (σ)

$$D_{\sigma}(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int_{BZ} d\mathbf{k} \delta(E - E_{\nu\sigma}(\mathbf{k})) \quad (2.30)$$

und die integrierte Zustandsdichte

$$N_{\sigma}(E) = \int_{-\infty}^E D_{\sigma}(E') dE'. \quad (2.31)$$

Damit bestimmt sich die Fermienergie E_F , welche besetzte von unbesetzten Zuständen trennt, über die Bedingung

$$n_{\sigma} = \int_{-\infty}^{E_F} D_{\sigma}(E) dE, \quad (2.32)$$

wobei n_{σ} die Anzahl der Elektronen pro Spin in der primitiven Zelle ist.

Die verschiedenen existierenden Methoden, das Bandstrukturproblem zu lösen, unterscheiden sich zum einen in der Basissatzdarstellung der Kristallwellenfunktion und zum anderen, in der Art der Approximationen, die verwendet werden.

Die LCAO Methode (auch Methode der starken Bindung, engl. *tight-binding method*)[39] arbeitet mit einem festen, *energieunabhängigen* Basissatz, der aus Atomorbitalen besteht, was eine transparente lokale Beschreibung zuläßt. Mittels Variation kann man daraus ein einfach zu handhabendes Eigenwertproblem der Form

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{O}) \cdot \mathbf{a} = \mathbf{0} \quad (2.33)$$

ableiten. Hierbei sind \mathbf{H} und \mathbf{O} die Matrizen des Hamiltonoperators bzw. des Überlapps der Wellenfunktionen. Im allgemeinen sind recht viele Basisfunktionen nötig, um eine hohe Genauigkeit zu erzielen, dabei liegen weitere Probleme dieser Methode in der Wahl eines *passenden* Basissatzes und der Berechnung von Mehrzentrenintegralen über Potentiale und Orbitale.

Eine weitere Methode, die Partialwellenmethode, arbeitet mit *energieabhängigen* Basisfunktionen. Lösungen der Schrödingergleichung sind dann diejenigen Wellenfunktionen, welche an den Zellengrenzen stetig differenzierbar sind. Die algebraische Formulierung dieser Bedingung mündet in ein homogenes System linearer Gleichungen der Form $\mathbf{A}(E) \cdot \mathbf{x} = \mathbf{0}$, welches jedoch im Gegensatz zu (2.33) eine komplizierte Energieabhängigkeit hat. Dies macht dieses Verfahren sehr aufwendig, jedoch ist die Anzahl der einzubeziehenden Basisfunktionen recht klein (z.B. $(l_{max} + 1)^2 = 9$ pro Atom für Kugelflächenfunktionen).

Ein Zwischenweg, welcher die Vorteile der beiden vorgenannten Methoden kombiniert, wurde mit den *linearen* Methoden [40] (ausführlicheres dazu in [41, 42]) eingeschlagen. In diesen Formalismen werden feste Basissätze aus Partialwellen konstruiert, die dann in einem Variationsansatz benutzt werden können. Dabei erfolgt eine Taylorentwicklung der Partialwellen um eine feste Energie E_μ . Diese Methode führt zu einer Standard eigenwertgleichung und erlaubt eine akkurate Beschreibung der Bandstruktur in der Umgebung von E_μ .

Eine weitere wichtige Approximation betrifft die Modellierung des Zellpotentials. Gewöhnlich ist das Zellpotential in der Nähe des Atoms in sehr guter Näherung zentralsymmetrisch, während es in den Zwischenbereichen (engl. *interstitial*, Abk. IS) relativ flach ist. Im ersteren Bereich oszilliert die Wellenfunktion stark, während sie im IS glatt ist. Im Rahmen der Streutheorie lassen sich die Atome als Einzelstreuer, charakterisiert durch Streuphasen (engl. *phase-shifts*) darstellen. Mehrere Formalismen setzen an diesem Punkt an:

- In der Pseudopotentialmethode [43] wird anstelle des richtigen Potentials ein Pseudopotential konstruiert, welches das wahre Potential und die Valenzwellenfunktionen außerhalb einer gewählten kernnahen Region gut reproduziert, jedoch sehr schwach innerhalb der Region ist. Im Sinne der Streutheorie entspricht dies einer Reproduktion der Streuphasen unter Vermeidung von in kernnaher Umgebung stark oszillierenden Valenzwellenfunktionen, welche Probleme bereiten. Die Güte eines Pseudopotentials, wird daran gemessen, wie gut es in *verschiedenen* Umgebungen elektronische Eigenschaften wiedergeben kann.
- Ausgangspunkt der Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Streumethode ist eine Aufteilung des Raumes in den Bereich von nicht-überlappenden *muffin-tin* (Abk. MT) Kugeln um die Atome und IS, was sich aus der vorgenannten Beobachtung heraus motiviert. Dabei wird das Potential als kugelsymmetrisch innerhalb der Kugel und flach im IS (siehe Abb. 2.1) modelliert

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r_{\mathbf{R}}) & \text{für } r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}} \\ V_0 & \text{für } r \in \text{IS} \end{cases} \quad (2.34)$$

($s_{\mathbf{R}}$ sei der Kugelradius der MT-Kugel am Ort \mathbf{R}). Die Wellenfunktion wird hier im gesamten Raum in sphärische Bessel/Neumannfunktionen entwickelt.

Randbedingungen werden durch Umformulierung der Schrödingergleichung in eine Integralgleichung eingebaut. Die Lösung des Problems besteht in der selbstkonsistenten Mehrfachstreuung zwischen den Kugeln. Die KKR-Methode ist Ausgangspunkt der noch weiter unten besprochenen *linear muffin-tin* Methode, kurz LMTO, welche in dieser Arbeit verwendet wurde.

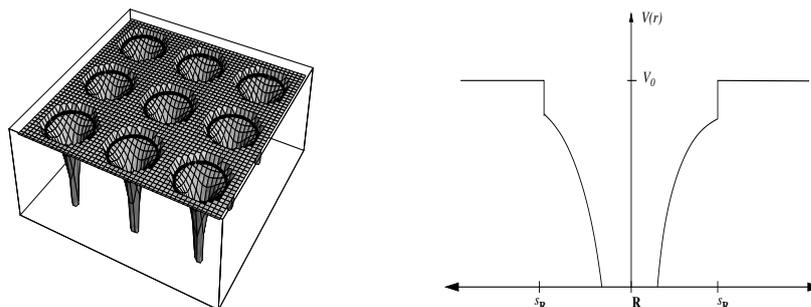


Abbildung 2.1: Veranschaulichung eines MT-Potentials. Links eine 2-dimensionale Projektion, rechts eine 1D-Darstellung des Potentials am Ort \mathbf{R} , $s_{\mathbf{R}}$ sei der Radius der Kugel.

- In der *augmented plane wave* Methode, APW, [44] sind die Wellenfunktionen innerhalb des MT-Bereiches Lösungen der radialen Schrödingergleichung, während im IS eine Entwicklung in ebene Wellen erfolgt. Dabei werden die Randbedingungen in das Anpassen der Wellenfunktionen und ihrer Ableitungen an den Kugelrändern umformuliert.

Eine wichtige Näherung ist die *atomic sphere approximation*, ASA. Hierbei werden kugelsymmetrische Potentiale innerhalb leicht überlappender raumfüllender, atomarer (Wigner-Seitz-) Kugeln verwendet, welche an den Kernorten zentriert sind. Weiterhin wird im (volumenlosen) IS die kinetische Energie der Elektronen vernachlässigt. Diese etwas grob anmutende Modellanahme ist *a posteriori* für viele Zwecke gerechtfertigt, da durch sie Gitterkonstanten, Kompressionsmodule, *etc.* gut vorhergesagt werden. Weitere Entwicklungen zielen auf die Einbeziehung des vollen (nichtsphärischen) Zellpotentials ab (*full-potential methods*, Abk. FP). Vertreter sind FP-KKR [45], FLAPW [46, 47] und FP-LMTO. [48, 49, 50]

2.1.6 Die LMTO-Methode

In diesem Abschnitt soll der in dieser Arbeit verwendete LMTO-Formalismus vorgestellt werden. Die hier untersuchten stark korrelierten Systeme werden im Rahmen einer Erweiterung der LSD-DFT, der sogenannten SIC-LSD Approximation (mehr dazu im Abschnitt 2.3), untersucht. Diese Methode ist aufgrund der Einbeziehung von Vielteilcheneffekten und lokalen Eigenschaften des Festkörpers rechentechnisch sehr anspruchsvoll. Weiterhin sind die behandelten Systeme (Oberflächen, Einheitszellen mit fünfzig und mehr Atomen) recht groß. Dies erfordert eine schnelle, transparente Bandstrukturmethode, welche mit einem minimalen Basissatz arbeitet. Diesen Anforderungen wird die LMTO-Methode gerecht.

Ausgangspunkt

Die Grundidee der linearen Methode läßt sich anhand eines zweiatomigen Moleküls illustrieren (Abb. 2.2). Geht man von einer Partialwellenmethode aus, so sind als

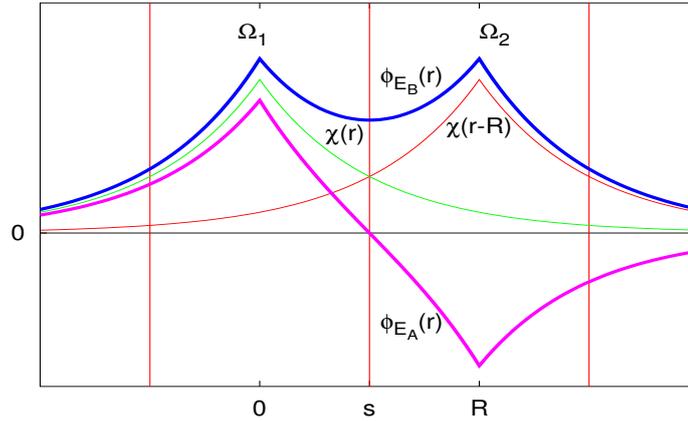


Abbildung 2.2: Beschreibung eines zweiatomigen Moleküls im Rahmen der Partialwellen ϕ_{E_B} , ϕ_{E_A} und den Atomorbitalen $\chi(r)$, $\chi(r - R)$.

Ausgangsgröße nur die Potentiale in den Gebieten Ω_1 und Ω_2 und damit *nicht-überlappende* Partialwellen zu beliebigen Energien aus der Schrödingergleichung bestimmbar. Die Gesamtlösung ergibt sich aus den resonanten Partialwellen, bei denen die Teillösungen (charakterisiert durch die entsprechende Energie der Partialwellen) der Kugeln an den Rändern stetig differenzierbar passen.

Andererseits kann man aus den an den Orten 0 und R lokalisierten energieunabhängigen atomaren *überlappenden* Wellenfunktionen $\chi(r)$ und $\chi(r - R)$ einen bindenden Zustand $\chi_B(r) = \chi(r) + \chi(r - R)$ und einen antibindenden Zustand $\chi_A(r) = \chi(r) - \chi(r - R)$ konstruieren. Die ‘‘Molekülorbitale’’ χ_A, χ_B erfüllen die korrekten Randbedingungen an s . Um mit der Partialwellenlösung identisch zu sein, muß z. B. in Ω_1 gelten

$$\chi(r) = [\phi_{E_B}(r) + \phi_{E_A}(r)]/2 \quad (2.35)$$

$$\chi(r - R) = [\phi_{E_B}(r) - \phi_{E_A}(r)]/2 \quad (2.36)$$

Für das *atomare* Orbital gibt es keinen Grund, daß der Ausläufer von $\chi(r - R)$ in Ω_1 diese spezielle Form besitzen soll. In der LCAO Methode werden nun die Orbitale so konstruiert, daß die Orbitale die korrekten Ausläufer in der anderen Zelle besitzen und innerhalb der Zelle das korrekte Verhalten zeigen. Dies wird durch die Linearkombination von Partialwellen $\phi(r, E)|_{E_\mu}$ und deren Energieableitungen $\dot{\phi}(r) = \partial\phi(E, r)/\partial E|_{E=E_\mu}$ erreicht. Im Folgenden wird diese Idee weiter ausgeführt und mündet in die LMTO Methode.

Ziel ist es, die Lösungen der Schrödingergleichung im gesamten Raum der Kugeln \mathcal{K} und IS im Rahmen der ASA zu finden⁵

$$[-\Delta + V(\mathbf{r}) - E]\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } \mathbf{r} \in \mathcal{K} \quad (2.37)$$

⁵Wie erwähnt wird die kinetische Energie $E - V_0$ im IS vernachlässigt.

$$-\Delta\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } \mathbf{r} \in \text{IS} \quad (2.38)$$

Das Potential sei durch eine Ansammlung von radialsymmetrische Potentialen zentriert an den Orten \mathbf{R} repräsentiert

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V_{\mathbf{R}}(r_{\mathbf{R}}) \quad (2.39)$$

$$V_{\mathbf{R}}(r_{\mathbf{R}}) = V_{\mathbf{R}}(|\mathbf{r}_{\mathbf{R}}|) = V_{\mathbf{R}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad \text{für } r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}}. \quad (2.40)$$

Das weitere Vorgehen besteht darin, erst das Problem für eine einzelne Kugel, eingebettet im freien Außenraum, zu lösen und dann das Problem für eine Anzahl von Streuern zu formulieren. Die Gesamtlösung ergibt sich dann im Konstruieren der Wellenfunktion dergestalt, daß die Lösungen an den Kugelrändern stetig differenzierbar ineinander übergehen.

Einzelstreuer

Die freie Lösung der Laplace Gleichung (2.38), d. h. ohne das Vorhandensein eines Streuers, separiert in das Produkt eines Radialteils und einer Kugelflächenfunktion $\psi(\mathbf{r}) = R_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, wobei der Radialteil Lösung der radialen Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\partial}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0 \quad (2.41)$$

ist. Dies führt zu den regulären und irregulären Lösungen (siehe z.B. [51])

$$J_L(\mathbf{r}) = J_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{w}\right)^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.42)$$

$$K_L(\mathbf{r}) = K_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{w}{r}\right)^{l+1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.43)$$

Hierbei ist die Konstante w eingeführt worden, um dimensionslose Funktionen zu erhalten. Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ sind im Anhang (Abschnitt 7.3) näher erläutert.

Bei Vorhandensein eines Potentials, das am Ort \mathbf{R} zentriert sei, sind die energieabhängigen Partialwellen

$$\varphi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}, E) = \varphi_{\mathbf{R}l}(r, E)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.44)$$

(\mathbf{r} notiere hier einen Ort innerhalb der Kugel bzgl. \mathbf{R}) Lösungen der Schrödingergleichung

$$[-\Delta + V_{\mathbf{R}}(r) - E]\varphi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}, E) = 0 \quad (2.45)$$

innerhalb der Kugel an \mathbf{R} , wobei die $\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E)$ Lösungen der dazugehörigen radialen Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\partial}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{\mathbf{R}}(r) - E \right] \varphi_{\mathbf{R}l}(r, E) = 0 \quad (2.46)$$

sind. Die Lösungen bestehen im Außenraum aus einer Linearkombination von J_L und K_L . Bedingung für ein stetig differenzierbares Anpassen der Wellenfunktionen am

Kugelrand $s_{\mathbf{R}}$ kann als Anpassen der logarithmischen Ableitungen der Radialteile formuliert werden:

$$D[f(r)] = \frac{\partial \ln f(r)}{\partial \ln r} = r \frac{\partial f(r)}{\partial r} = r \frac{f'(r)}{f(r)}. \quad (2.47)$$

Nützlich für die weiteren Betrachtungen ist die Einführung der Wronski-Determinante zweier Funktionen:

$$\{f_1(r), f_2(r)\} = r^2[f_1 f_2' - f_1' f_2] = r f_1 f_2 (D[f_2] - D[f_1]) \quad (2.48)$$

Um eine Funktion f stetig differenzierbar an eine Linearkombination zweier Funktionen f_1 und f_2 an einer Stelle $r = r_0$ anzupassen, muß sich $f(r)$ bei Annäherung an r_0 wie

$$f(r) \rightarrow \frac{\{f, f_2\}|_{r=r_0} f_1(r) - \{f, f_1\}|_{r=r_0} f_2(r)}{\{f_1, f_2\}|_{r=r_0}} \quad (2.49)$$

verhalten. Damit läßt sich die Anpassungsbedingung für die radiale Amplitude $\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E)$ an $s_{\mathbf{R}}$ schreiben als

$$\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E) \rightarrow \frac{2}{w} [\{\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E), J_l(r)\}|_{r=s_{\mathbf{R}}} K_l(r) - \{\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E), K_l(r)\}|_{r=s_{\mathbf{R}}} J_l(r)] \quad (2.50)$$

Mittels der Definition der Potentialfunktion

$$P_{\mathbf{R}l}(E) = \frac{\{K_l(r), \varphi_{\mathbf{R}l}(r, E)\}}{\{J_l(r), \varphi_{\mathbf{R}l}(r, E)\}} \Big|_{r=s_{\mathbf{R}}} = 2(2l+1) \left(\frac{w}{s_{\mathbf{R}}}\right)^{2l+1} \frac{D_{\mathbf{R}l}(E) + l + 1}{D_{\mathbf{R}l}(E) - l} \quad (2.51)$$

und der Normalisierungsfunktion

$$N_{\mathbf{R}l}(E) = \frac{w}{2} \frac{1}{\{\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E), \{J_l(r)\}\}} \Big|_{r=s_{\mathbf{R}}} = \left(\frac{w}{s_{\mathbf{R}}}\right)^{l+1} \frac{2l+1}{[l - D_{\mathbf{R}l}(E)] \varphi_{\mathbf{R}l}(s_{\mathbf{R}}, E)} \quad (2.52)$$

kann dies zu

$$N_{\mathbf{R}l}(E) \varphi_{\mathbf{R}l}(r, E) \rightarrow K_l(r) - P_{\mathbf{R}l} J_l(r) \quad (2.53)$$

umgeschrieben werden. Hierbei sind die $D_{\mathbf{R}l}(E)$ die logarithmischen Ableitungen von $\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E)$ am Kugelradius $s_{\mathbf{R}}$. Da die Radialfunktionen $\varphi_{\mathbf{R}l}(r, E)$ nur bis auf einen energieabhängigen Faktor bestimmt sind, ist auch $N_{\mathbf{R}l}$ im Moment noch eine Funktion der Energie.

Die Bedingung (2.53) ist Ausgangspunkt der Definition der Muffin-Tin-Orbitale, die als Basisfunktionen für die Mehrfachstreuung benutzt werden.

Mehrfachstreuung

Um die Schrödingergleichung (2.37) für eine Ansammlung von mehreren Streuern zu lösen, setzt man die Wellenfunktion als Überlagerung von \mathbf{R} -zentrierten *Muffin-Tin-Orbitalen* (Abk. MTO) $\Psi_{\mathbf{R}l}(\mathbf{r}, E)$ an:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}l} a_{\mathbf{R}l}(E) \Psi_{\mathbf{R}l}(\mathbf{r}, E). \quad (2.54)$$

Diese sind in Anlehnung an die Partialwellen konstruiert:

$$\Psi_{\mathbf{R}l}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} N_{\mathbf{R}l}(E) \varphi_{\mathbf{R}l}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}, E) + P_{\mathbf{R}l}(E) J_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}} \\ K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } r_{\mathbf{R}} \geq s_{\mathbf{R}} \end{cases} \quad (2.55)$$

Die Funktionen $K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}})$ werden als einhüllende Funktion bezeichnet. Der Teil innerhalb der Kugel an \mathbf{R} wird Kopf (engl. *head*) und der Rest Ausläufer (engl. *tail*) des MTO's genannt. Das MTO (2.55) ist glatt im ganzen Raum (siehe auch (2.53)) und erfüllt die Randbedingung, im Unendlichen zu verschwinden. Das so definierte MT-Orbital erfüllt jedoch noch nicht die Schrödingergleichung der Kugel am Orte \mathbf{R} , wo es zentriert ist.

Im folgenden wird eine Bedingung abgeleitet, die dafür sorgt, daß die Überlagerung der MTO's (2.54) eine Lösung der Schrödingergleichung (2.37) ist. Dazu entwickelt man die einhüllende $K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}})$ innerhalb der anderen Kugeln die an $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ zentriert sind mittels [42, 41]:

$$K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) = - \sum_{L'} S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}'}) \quad \text{für } r_{\mathbf{R}'} \leq s_{\mathbf{R}'} (\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}) \quad (2.56)$$

und schreibt das MTO als

$$\Psi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} N_{\mathbf{R}L}(E) \varphi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}, E) + P_{\mathbf{R}L}(E) J_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}} \\ - \sum_{L'} S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}'}) & \text{für } r_{\mathbf{R}'} \leq s_{\mathbf{R}'} (\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}) \\ K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } r_{\mathbf{R}} \in \text{IS} \end{cases} \quad (2.57)$$

Hierbei sind die kanonischen Strukturkonstanten durch

$$S_{\mathbf{R}'L', \mathbf{R}''L''} = \sum_L (-1)^{l''+1} \frac{8\pi(2l-1)!! C_{LL'L''}}{(2l'-1)!!(2l''-1)!!} K_L(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}') \quad (2.58)$$

gegeben und stellen einen Spezialfall der Neumannentwicklung (7.21) dar (siehe Anhang 7.4, dort werden auch die Gauntkoeffizienten $C_{LL'L''}$ erklärt). Sie sind nur für $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ erklärt und werden für gleiche Ortsvektoren zu Null gesetzt.

In der Kugel am Ort \mathbf{R} erfüllt $N_{\mathbf{R}L}(E) \varphi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}, E)$ schon die Schrödingergleichung (2.37), die durch das Potential am Ort \mathbf{R} bei gegebener Energie E bestimmt ist. Nun ist jedoch ein weiterer Term in der Potentialfunktion $P_{\mathbf{R}L}(E)$ präsent und damit ist das MTO selbst noch keine Lösung. Um dies jedoch zu erreichen, müssen die Ausläufer der MTO's an Orten $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$, deren Einhüllende $K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}'})$ mittels (2.56) entwickelt werden, diesen Term aufheben (*tail-cancellation theorem*). Das heißt, damit die Überlagerung der MTO's (2.54) die Gleichung (2.37) in der Kugel an \mathbf{R} erfüllt, müssen die Koeffizienten der Funktionen $J_{L'}(\mathbf{r}'_{\mathbf{R}})$ verschwinden, was auf die KKR-ASA-Gleichung führt

$$\sum_{\mathbf{R}L} a_{\mathbf{R}L}(E) N_{\mathbf{R}L}^{-1}(E) [P_{\mathbf{R}L}(E) \delta_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} - S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}] = 0. \quad (2.59)$$

Auffällig ist die Separation in strukturelle und lokale Terme. Zum einen sind die Strukturkonstanten $S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}$ bis auf eine Skalierungskonstante nur von der Kristallstruktur abhängig. Zum anderen ist davon die Information getrennt, die aus dem Lösen der Schrödingergleichung in der individuellen ASA-Kugel am Ort \mathbf{R} erhalten wird und sich in den Potentialparametern $P_{\mathbf{R}L}(E)$ niederschlägt. Das System (2.59) linearer Gleichungen ist nur dann nicht-trivial erfüllt, wenn gilt

$$\det[P_{\mathbf{R}L}(E) \delta_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} - S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}] = 0, \quad (2.60)$$

und dies legt das Eigenwertspektrum fest. Somit ist das Problem für eine Ansammlung von Streuern gelöst worden. Im nächsten Schritt wird mittels der Konstruktion

von *linearen* MTO's die KKR-ASA-Säkulargleichung (2.60) linearisiert, d. h. die weiter oben angesprochene Kombination der Partialwellenmethode mit der linearen Methode erreicht.

Lineare Muffin-Tin-Orbitale (LMTO)

Mit dem Ziel energieunabhängige Basisfunktionen zu konstruieren, die man in einem Variationsansatz benutzen kann, um eine Eigenwertgleichung (2.33) zu erhalten, geht man von einer Taylor-Entwicklung der Partialwellen $\varphi_{\mathbf{R}L}(r, E)$ in der Energie aus

$$\varphi_{\mathbf{R}L}(r, E) = \phi_{\mathbf{R}L}(r) + \dot{\phi}_{\mathbf{R}L}(r)(E - E_{\mu, \mathbf{R}l}) + \dots \quad (2.61)$$

wobei $\phi_{\mathbf{R}L}(r)$ und $\dot{\phi}_{\mathbf{R}L}(r)$ die Partialwellen und deren Energieableitung an der Stelle einer zweckmäßig gewählten Energie $E_{\mu, \mathbf{R}l}$ sind.

LMTOs werden mittels der einhüllenden Funktionen $K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}})$, die im gesamten Raum entwickelt werden

$$\begin{aligned} K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) &= K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) && \text{für } r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}} \cup \mathbf{r} \in \text{IS} \\ &= -\sum_{L'} S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}'}) && \text{für } r_{\mathbf{R}'} \leq s_{\mathbf{R}'} (\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.62)$$

mit Hilfe der Anpassungsbedingungen (2.49) so konstruiert, daß sie stetig differenzierbar an Linearkombinationen der linearisierten Partialwellen der Kugeln anliegen

$$\chi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\{K, \dot{\phi}\}_{\mathbf{R}l} \phi_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) + \{K, \dot{\phi}\}_{\mathbf{R}l} \dot{\phi}_{\mathbf{R}L}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } r_{\mathbf{R}} \leq s_{\mathbf{R}} \\ \sum_{L'} S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'} [\{J, \dot{\phi}\}_{\mathbf{R}'l'} \phi_{\mathbf{R}'L'}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}'}) \\ - \{J, \dot{\phi}\}_{\mathbf{R}'l'} \dot{\phi}_{\mathbf{R}'L'}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}'})] & \text{für } r_{\mathbf{R}'} \leq s_{\mathbf{R}'} (\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}) \\ K_L(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } \mathbf{r} \in \text{IS} \end{cases} \quad (2.63)$$

(hier sei $\{K, \dot{\phi}\}_{\mathbf{R}l} = \{K_l(r), \dot{\phi}_{\mathbf{R}l}(r)\}|_{r=s_{\mathbf{R}}}$, die anderen Ausdrücke analog). Mittels dieser energieunabhängigen Basisfunktionen lassen sich Hamiltonian und Überlappmatrix des Eigenwertproblems (2.33) ausdrücken und die Bandstruktur bestimmen.

Bandstrukturrechnungen mittels der LMTO-Methode

Die Translationsinvarianz ausnutzend konstruiert man die Kristallwellenfunktion zum ν -ten Band (hier wird zur Vereinfachung ein Basisatom pro Elementarzelle angenommen, welches am Ursprung sitzt, $\mathbf{B} = 0$)

$$\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) = \sum_L a_L^{\mathbf{k}\nu} \chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.64)$$

aus Blochsummen von LMTOs (2.63)

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \chi_{\mathbf{T}L}(\mathbf{r}_{\mathbf{T}}). \quad (2.65)$$

In dieser LMTO-Basis schreibt sich das Eigenwertproblem (2.33) als

$$\sum_L (H_{L, L'}(\mathbf{k}) - E_{\nu}(\mathbf{k}) O_{L, L'}(\mathbf{k})) a_L^{\mathbf{k}\nu} = 0. \quad (2.66)$$

Die Energieeigenwerte $E_\nu(\mathbf{k})$ konstituieren die Bandstruktur, während die Eigenvektoren $a_L^{\mathbf{k}\nu}$ orts- und dreimpuls aufgelöste Informationen enthalten. Die Wellenfunktion (2.64) läßt sich mittels der Partialwellen $\phi_L(r)$ und ihrer Ableitungen $\dot{\phi}_L(r)$ auch als

$$\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) = \sum_L \left(A_L^{\mathbf{k}\nu} \phi_L(\mathbf{r}) + B_L^{\mathbf{k}\nu} \dot{\phi}_L(\mathbf{r}) \right) \quad (2.67)$$

schreiben,[41] also als Linearkombination der ϕ_L und $\dot{\phi}_L$. Hierbei wird eine Ein-Zentren Entwicklung der Blochwellenfunktion in der Kugel am Ursprung (2.65)

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{L'} \left(A_{LL'}^{\mathbf{k}} \phi_{L'}(\mathbf{r}) + B_{LL'}^{\mathbf{k}} \dot{\phi}_{L'}(\mathbf{r}) \right) \quad (2.68)$$

genutzt. Mittels Gleichung (2.67) findet man das L -aufgelöste Gewicht der Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}\nu}$ für das Band ν am Punkt \mathbf{k} durch Integration über die ASA-Kugel

$$C_L^{\mathbf{k}\nu} = |A_L^{\mathbf{k}\nu}|^2 + |B_L^{\mathbf{k}\nu}|^2 \langle \phi_l^2 \rangle, \quad (2.69)$$

wobei die ϕ_l in der Kugel auf $\int_{r \leq s} \phi_l^2(r) dr = 1$ normiert sind und $\langle \phi_l^2 \rangle = \int_{r \leq s} \phi_l^2(r) dr$ bezeichnet. Mit diesem Ausdruck ergibt sich die dreimpuls aufgelöste Zustandsdichte zu

$$D_L(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_\nu \int_{BZ} C_L^{\mathbf{k}\nu} \delta(E - E_\nu(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (2.70)$$

und die Elektronendichte gemittelt über die Winkel

$$\begin{aligned} n(r) &= \frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{k}\nu}^{E_\nu \leq E_F} \int |\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})|^2 d\hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{k}\nu L}^{E_\nu \leq E_F} \left[|A_l^{\mathbf{k}\nu}|^2 \phi_l^2(r) + |B_l^{\mathbf{k}\nu}|^2 \dot{\phi}_l^2(r) \right. \\ &\quad \left. + \phi_l(r) \dot{\phi}_l(r) (A_l^{\mathbf{k}\nu*} B_l^{\mathbf{k}\nu} + A_l^{\mathbf{k}\nu} B_l^{\mathbf{k}\nu*}) \right]. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Mittels der Elektronendichte ergibt sich das Potential $V(r)$ und damit der Hamiltonian für den nächsten Schritt in der selbstkonsistenten Rechnung. Bei mehr als einem Basisatom pro Zelle und/oder einer spinpolarisierten Rechnung sind die vorgehenden Ausdrücke entsprechend zu modifizieren und erlauben dann auch orts- d.h. basisatomaufgelöste bzw. spinaufgelöste Details der Dichten zu analysieren.

TB-LMTO und *Downfolding*

Verbunden mit der Fouriertransformation (2.65) der LMTOs ist eine Gitterfouriertransformation der Strukturkonstanten (2.58). Die Konvergenz der Strukturkonstanten $S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}$ bzgl. der Differenz der Ortsvektoren $|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|$ ist für kleine l sehr schwach. Man benutzt dann typischerweise Ewald-Summationsmethoden (siehe auch Abschnitt 7.2.1), um die Fouriertransformation durchzuführen.

Es ist nun aber möglich durch eine Transformation, angelehnt an die Theorie abgeschirmter elektrostatischer Multipolwechselwirkungen, [52] die Strukturkonstanten und damit die LMTO's kurzreichweitig zu machen und sogenannte *tight-binding*, TB-LMTO's, zu konstruieren, die *exponentiell* mit dem Abstand $|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|$ abklingen. Ein anderes physikalisches Bild wurde im Rahmen der Greensfunktions-KKR Methode entworfen,[53] in denen ein *screening* durch repulsive Referenzpotentiale erreicht wird.

Die abgeschirmte Strukturkonstantenmatrix S^α wird über eine Dysongleichung mittels der kanonischen Strukturkonstanten S^0 (siehe auch Gleichung (2.58)) generiert, wobei α eine Diagonalmatrix mit den Elementen $\alpha_{\mathbf{R}l}$ ist:

$$S^\alpha = S^0(1 + \alpha S^\alpha). \quad (2.72)$$

Als Konsequenz dieser Transformation und dem damit verbundenen starken Abfall der $S_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}$ braucht die Strukturkonstantenmatrix nur für wenige Schalen in einem Cluster, d.h. nur für nahe Nachbarn berechnet zu werden. Dies vereinfacht auch enorm den Aufwand bei Oberflächenrechnungen im Rahmen von Greensfunktionsmethoden.[54]

Eine weitere Verbesserung der LMTO-Methode hinsichtlich des Rechenaufwandes ist das *downfolding*,[55] welches auf eine Reduktion der Dimension des Eigenwertproblems abzielt und in Anlehnung an die Löwdin-Partitionierung entwickelt wurde.[56] Ausgangspunkt ist die KKR-ASA Gleichung (2.59) in der Basis der energieabhängigen Partialwellen. Teilt man die Partialwellen in Mengen von *low-waves* $\phi_L(E, r)$ und *high-waves* $\phi_H(E, r)$ ein, wobei letztere dadurch gekennzeichnet sind, daß für jene die Potentialfunktionen wesentlich größer als die Strukturkonstanten sind, d.h. $|P_H(E)| \gg ||S_{HH}||$ kann man die KKR-ASA Gleichung in Blockmatrixweise schreiben, partitionieren

$$\begin{pmatrix} P_L - S_{LL} & -S_{LH} \\ -S_{HL} & P_H - S_{HH} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_L N_L^{-1} \\ a_H N_H^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0_L \\ 0_H \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

und anschließend entkoppeln. Grund dafür ist, daß man für große Werte der Potentialfunktion P_H die Normalisierungskonstanten N_H vernachlässigen kann. Damit ergeben sich die *low-wave*-Lösungen zu

$$[P_L(E) - S_{LL}][N_L(E)]^{-1} a_L(E) = 0_L \quad (2.74)$$

und die *high-wave* Lösungen a_H als Funktion der a_L . Durch das Wegfallen höherer Partialwellen reduziert sich damit das Eigenwertproblem. Die so partitionierte KKR-ASA Gleichung wird dann entsprechend linearisiert in die TB-LMTO Theorie umformuliert und führt zu einem algebraischen Eigenwertproblem der Form (2.66).

2.2 Probleme in stark korrelierten Systemen – Lösungsansätze

Dieser Abschnitt soll stark korrelierte Systeme näher umreißen und die Probleme vorstellen, die sie bei ihrer Behandlung mittels theoretischer Methoden aufwerfen. Schließlich werden verschiedene Ansätze vorgestellt, die diese Probleme angehen, wobei jene Herangehensweisen im Mittelpunkt stehen, die auf die Beschreibung *realistischer* Systeme abzielen. Eine effektive Methode, die elektronische Struktur realistischer Systeme zu beschreiben, ist die im Abschnitt 2.1 vorgestellte und in dieser Arbeit verwendete DFT. Deshalb wird auf die Ansätze fokussiert, die im Rahmen der DFT realisiert sind. Dies soll erlauben, den in dieser Arbeit verwendeten SIC-LSD-Formalismus einzuordnen.

Das sehr erfolgreiche Bändermodell, welches auf der Annahme nicht oder schwach wechselwirkender Elektronen beruht, konnte den Unterschied zwischen Isolatoren

und Metallen erklären. In einem Isolator ist das oberste besetzte Band vollständig gefüllt, während es in einem Metall nur teilweise gefüllt ist. Im letzteren Fall liegt also die Fermi-Energie innerhalb eines Bandes, in einem Isolator in einer Energielücke. Diese Einsicht versagt aber bei einer Reihe von Übergangsmetalloxiden (NiO als Prototyp), in denen teilweise gefüllte d -Bänder vorliegen und somit metallisches Verhalten vorhergesagt wird, obwohl sie Isolatoren sind. Einem Hinweis Peierls folgend, propagierte N.F. Mott diese Erkenntnis [57] und schuf den Begriff des Mott-Isolators und der Metall-Isolator-Übergänge, die sich in Anlehnung an folgendes Gedankenexperiment ergeben (siehe auch Abb. 2.3): In einem wasserstoff-

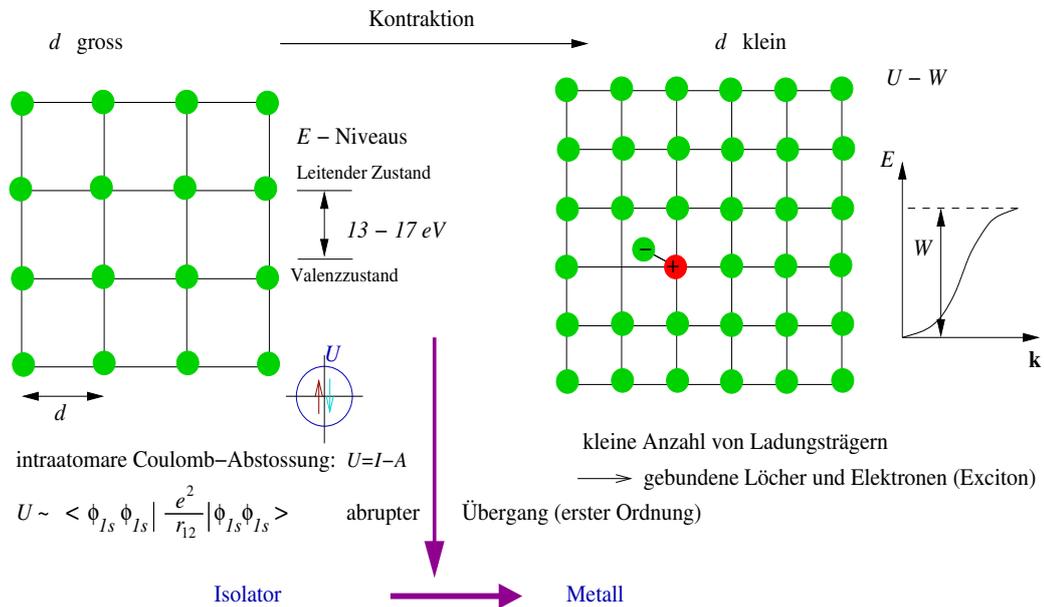


Abbildung 2.3: Mott-Übergang, schematisch.

artigen System (ein Elektron pro Gitterplatz) seien die Atome in einem Gitter mit großem Gitterabstand d angeordnet. In diesem Grenzfall ist ein *hopping* der Elektronen unterbunden. Um ein Elektron von einem Atom zu entfernen benötigt man die Ionisierungsenergie I , beim Hinzufügen zu einem neutralen Atom erhält man die Affinität A , so daß das Elektron bei einem Hüpfen auf dem Gitter die Energiebarriere $U = I - A$ zu überwinden hat. Kontrahiert man nun den Kristall, so daß sich die Wellenfunktionen überlappen, werden Bänder ausgebildet. Elektronen können durch Delokalisation kinetische Energie gewinnen. In einem ersten Schritt bilden sich Exzitonen. Elektronen, die von einem Gitterplatz zum anderen tunneln, schirmen die Coulomb-Wechselwirkung ab und befreien damit weitere Elektronen. Dies führt zu einem Lawineneffekt und zu einem abrupten Isolator-Metall-Übergang. Der kritische Bereich liegt in der Region in dem U im Bereich der Bandbreite W liegt, d. h. $U/W \approx 1$. Dies ist ein allgemeines Charakteristikum stark korrelierter Systeme, in denen die Physik in kritischer Weise durch die Wechselwirkungen bestimmt ist.

NiO wurde als Prototyp für diese Klasse von Mott-Isolatoren angesehen.⁶ In die-

⁶NiO wurde später als sogenannter *charge-transfer*-Isolator charakterisiert [58] (siehe auch Kapitel 3), in dem das Valenzband nicht von einem reinem Ni d -Band geformt wird sondern starke Sauerstoff p -Beimischung hat.

sen Systemen verhindert die starke Coulombabstoßung U das Bewegen der Kation- d -Elektronen im Gitter. Die d -Elektronen lokalisieren an den Ionenrümpfen, woraus das Bandgap und damit isolierendes Verhalten resultiert, obwohl die herkömmliche Bandtheorie metallisches Verhalten für teilweise gefüllte d -Bänder vorhersagt.

Der Mott-Übergang ist ein Beispiel für verschiedene Mechanismen von Metall-Isolator-Übergängen.[8] An ihm ist anschaulich das Wesen stark korrelierter Systeme erkennbar. Die zwei Grenzfälle, weit voneinander separierte Atome und stark überlappende Bänder werden im Realraum bzw. \mathbf{k} -Raum adäquat beschrieben, während sich die stark korrelierten Systeme weit entfernt von diesen beiden Grenzfällen befinden. Sie haben anomale Eigenschaften, die daraus resultieren, daß sie sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Lokalisierungs-Delokalisierungs-Grenze befinden.

Eines der ersten Modelle, welches das Zusammenspiel von kinetischer Energie, Coulomb-Wechselwirkung, Pauli-Prinzip und Bandstruktur in einem minimalen Hamiltonian vereint, wurde von Anderson entwickelt.[11] Das Gegenspiel von Lokalisierung und Delokalisierung von Elektronen wird hierbei über *Hopping-Integrale* t_{ij} und *On-site* Coulomb-Wechselwirkungen erfaßt. Vereinfachung durch Vernachlässigen von Orbitalentartungen führt zum Ein-Band Hubbard-Modell[59, 60, 61]

$$\hat{H} = - \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma} c_{i\sigma}^+) + \frac{1}{2} U \sum_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma}. \quad (2.75)$$

Hierbei sind $c_{i\sigma}^+$ und $c_{j\sigma}$ Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für Elektronen an Gitterplätzen i, j und die t_{ij} *Hopping-Integrale*, welche die Amplitude des Springens der Elektronen auf dem Gitter angeben. Der zweite Term beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung von Elektronen entgegengesetzten Spins (Pauli-Prinzip) am selben Gitterplatz und enthält die Besetzungszahldichteoperatoren \hat{n} . Das Hubbard-Modell stellt, obwohl es konzeptionell einfach ist, ein schwieriges Vielteilchenproblem dar und ist für realistische Systeme ohne Näherungen nicht auswertbar.

Die exakte DFT, als effizientes Mittel die Elektronenstruktur zu bestimmen, versagt in der LSD-Näherung bei der Beschreibung von stark korrelierten Systemen. Dies manifestiert sich darin, daß u. a. Bandgaps und magnetische Momente in TMO unterschätzt werden. Das vollkommene Versagen von DFT-LSD wird bei der Vorhersage metallischen Verhaltens für CoO und FeO deutlich (beides sind Isolatoren). Weitere Probleme gibt es bei der Beschreibung von f -Systemen, die Lokalisierung von Elektronen zeigen. Solche Systeme innerhalb einer Vielteilchentheorie zu beschreiben ist aussichtslos. In Hinsicht auf eine Beschreibung realistischer Systeme stellt sich damit die Frage, wie man die Erkenntnis, daß in den stark korrelierten Systemen die *On-site* Coulombabstoßungen eine kritische Rolle spielen, in sinnvollen Näherungen innerhalb der DFT umsetzen kann. Darauf soll im folgenden eingegangen werden.

Die LDA+ U Methode [62, 63, 64, 65] lehnt in ihren Ideen direkt an das Hubbard-Modell (2.75) an und ist auf heuristischem Wege entwickelt worden. Sie ist erfolgreich für verschiedene Systeme angewendet, jedoch kontrovers diskutiert worden, da sie einen Parameter U (bzw. in ihrer Erweiterung eine U -Matrix) enthält. Letztendlich erfuhr sie ihre Rechtfertigung als statischer Grenzwert der DMFT (engl. *Dynamical Mean Field Theory*). Die Methode kann anhand des folgenden Gedankenganges motiviert werden.

Perdew *et al.* [66] fanden bei der Betrachtung eines offenen Systems, welches Elektronen mit seiner Umgebung austauscht, daß bei fluktuierender sich kontinuier-

lich ändernder Elektronenzahl N die Gesamtenergie E als Funktion der Besetzungszahl bei Durchgang durch ganzzahlige Besetzungszahlen zwar stetig blieb, jedoch an diesen Stellen nicht differenzierbar ist. Dies gilt auch für das Potential, welches das Elektron spürt. Gunnarsson und Schönhammer[67] konnten zeigen, daß diese Sprünge große Beiträge zur Energielücke geben können. Im Widerspruch zu diesen Erkenntnissen zeigt die Gesamtenergie, berechnet im Rahmen der LSD-DFT, diese Diskontinuitäten nicht. In LSD-DFT sind $E(N)$ und alle Ableitungen bezüglich der Besetzungszahl stetig.

Andererseits stellt sich jedoch heraus, daß die Coulombenergie, welche in den hier besprochenen Systemen groß wird, für eine Integeranzahl $N = \sum_k n_k$, $N \in \mathbb{N}$ von d - bzw. f -Elektronen gut durch die LDA approximiert wird. Dies stimmt jedoch nicht für die einzelnen Orbitalenergien ϵ_k , genauer für die Abstände zwischen den ϵ_k (Bandlücken). Um diesen Fehler der LDA zu kompensieren und Fluktuationen innerhalb der Orbitale der d - bzw. f -Schalen zuzulassen, konstruiert man ein Funktional der Form

$$E = E^{LSD} - \frac{U}{2}N(N-1) + \frac{U}{2} \sum_{j \neq k} n_j n_k. \quad (2.76)$$

Der zweite Term subtrahiert also die gemittelte Wechselwirkung der $\binom{N}{2}$ Paare aus dem LSD-Funktional während der dritte die über Besetzungszahlen von Paaren von Orbitalen (innerhalb der Schale) wirkende Coulombwechselwirkung einsetzt und damit Orbitalpolarisationen zuläßt. Mit Janaks Theorem (2.20) ergibt sich damit sofort für die Orbitalenergie

$$\epsilon_k = \epsilon_k^{LSD} + U\left(\frac{1}{2} - n_k\right). \quad (2.77)$$

Damit wird die LDA-Energie für ein besetztes Orbital um $-U/2$ und für ein unbesetztes Orbital um $U/2$ verschoben, somit ein Hubbard-*Gap* der Größe U wie im atomaren Grenzwert des Modells (2.75) geöffnet.

In dem einfachen Funktional (2.76) ist noch keine Austauschwechselwirkung J enthalten und wird durch folgende Erweiterung berücksichtigt

$$\begin{aligned} E = & E^{LSD} - UN(N-1) + \frac{J}{2}[N^\uparrow(N^\uparrow-1) + N^\downarrow(N^\downarrow-1)] + \\ & + \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} n_{m\sigma} n_{m',-\sigma} + \frac{1}{2}(U-J) \sum_{\substack{m \neq m' \\ m',\sigma}} n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \end{aligned} \quad (2.78)$$

($N = N^\uparrow + N^\downarrow$). Somit fühlen Elektronen gleichen Spins die um die Austauschwechselwirkung J verminderte Coulombwechselwirkung, während Elektronen entgegen gesetzten Spins nur U spüren. Anisimov *et al.* [62] argumentieren nun, daß in $3d$ -Übergangsmetallsystemen der LSD Stonerparameter I mit dem Hund'schen Austauschparameter J (die atomaren, d. h. lokalisierten Eigenschaften haben in diesen Systemen starkes Gewicht) zu identifizieren ist. Aus der Tatsache, daß der Austauschparameter J in der Größenordnung von 1eV liegt, während der Hubbard-Parameter U in der Größenordnung von 10eV liegt, folgt, daß im homogenen Elektronengas (Grundlage der LSD) die Spinpolarisation durch den Hund'schen Austauschparameter verursacht wird, während in Mott-Isolatoren U diese Rolle übernimmt. Daher die Quintessenz: *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I .* [62]

Ein Problem in der ursprünglichen Formulierung der LDA+ U tritt im Zusammenhang mit der Wahl des im Funktional verwendeten Basissatzes auf, da dieses von der speziellen Wahl der Orbitale abhängt und somit mehrdeutig ist. Das wurde mit der rotationsinvarianten LDA+ U Methode,[64, 68] die im Dichtematrixkalkül formuliert ist, behoben.

In (2.78) sind die Parameter U und J nicht spezifiziert worden und deren Bestimmung bzw. deren Gebrauch hat sehr viel Kritik an dieser Methode aufgeworfen. Beide Parameter werden aus Slaterintegralen F^0 , F^2 und F^4 gewonnen, die typischerweise aus Superzellenrechnungen bestimmt werden.[69] Nun sind diese Größen jedoch renormierte Parameter, welche auch noch die Effekte der Elektronenabschirmung durch andere Elektronen (s und p) enthalten. So findet man in verschiedenen Artikeln zwar zitierte Rechnungen für die Parameter, jedoch werden dann die Parameter angepaßt, um bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten (siehe z. B. Ref. [70]). Weiterhin ist von vornherein festzulegen, für welche Orbitale die Korrekturen anzubringen sind, was meist auf Grundlage physikalischer Intuition bzw. mit Hinweisen aus anderen Quellen gewonnen werden muß. Damit sind die Elektronenstrukturechnungen mittels dieser Methode nicht mehr als *ab initio* anzusehen, da in ihnen freie Parameter stecken. Dieses Argument wird zwar etwas entkräftet, wenn die LDA+ U Methode im Lichte der unten besprochenen *Dynamical Mean Field Theory* (Abk. DMFT) besehen wird, jedoch gibt es wie erwähnt innerhalb dieser Methode kein Entscheidungsprinzip, welches die Parameter festlegt (Im Gegensatz dazu existiert in der in dieser Arbeit verwendeten SIC-Methode ein Minimumprinzip welches genau *eine* Lösung zuläßt). Folglich ist die LDA+ U Methode auch nicht prädiktiv, d. h. sie ist nicht anwendbar, wenn zwischen verschiedenen Alternativen zu entscheiden ist. Ein repräsentatives Beispiel dafür ist das Versagen für die Voraussage des antiferromagnetischen Grundzustandes des Typs A für LaMnO_3 . [71] Im Falle von seltenen Erde f -Systemen ist der U Parameter im allgemeinen zu groß, um delikate Lokalisations-Delokalisations-Übergänge von f -Elektronen zu beschreiben.

Ist andererseits der physikalische Hintergrund geklärt und ein Satz von Parametern bestimmt worden, dann ist diese Methode sehr einfach und schnell, da bei ihrer Implementation in einen LMTO-Programm nur wenige Teile geändert werden müssen und der rechentechnische Aufwand minimal ist. Dies erklärt die Popularität dieser Methode.

Ein anderer Weg wird mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen und in dieser Arbeit verwendeten *self-interaction correction*-Methode[72, 73] besprochen. Bei ihr wird das Elektronensystem in delokalisierte und lokalisierte Elektronen unterteilt. Stark lokalisierte Elektronen spüren hierbei eine nicht vernachlässigbare Selbstwechselwirkung, die einer Coulombabstoßung entspricht, wenn man sie in das obige Bild übersetzt. Im Unterschied zur LDA+ U Methode ist die SIC parameterfrei. Die selbstkonsistente Lösung wird mittels eines Minimumprinzips für die Gesamtenergie bestimmt. Der LDA+ U - und der SIC-Methode sind eigen, daß sie in einem effektiven Einteilchenbild formuliert sind.

Eine vielversprechende Theorie, an deren Implementation in DFT-Elektronenstrukturprogramme zur Zeit intensiv gearbeitet wird, ist die DMFT.[74] Dies soll die Verbindung zwischen der Bandstruktur-LSD-DFT als äußerst erfolgreiche Methode, die im Einteilchenbild formuliert ist, und der Vielteilchentheorie schaffen. Endziel soll die Beschreibung realistischer Systeme sein, wobei die Fluktuationen des Viel-

teilchenmodells in einem zusätzlichen Zwischenschritt (z.B. Quanten-Monte-Carlo Schritt) innerhalb einer selbstkonsistenten herkömmlichen Elektronenstrukturrechnung bestimmt werden sollen. Mit diesem *feed-back* werden in der selbstkonsistenten Schleife die Parameter des Hubbard-Modells im neuen Schritt bestimmt.

Entlehnt sind die Ideen der DMFT frühen klassischen *mean field*-Theorien (siehe auch Abschnitt 4.3.3) in denen die Wechselwirkung eines herausgegriffenen Gitterplatzes i mit dem Rest des Gitters als effektive Wechselwirkung dieses Teilchens mit einem Bad modelliert wird (Dieses Modell ist exakt im Grenzfall unendlich vieler Dimensionen, da dann räumliche Fluktuationen des lokalen Feldes an i vernachlässigbar werden). Im Gegensatz zum klassischen Analogon werden in DMFT lokale Quantenfluktuationen an i einbezogen, die in diesem Kontext *zeitliche* Änderungen des Quantenzustandes an einem Gitterplatz sind, d. h. z. B. Übergänge zwischen den vier Zuständen $|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$. Räumliche Fluktuationen werden in dieser Approximation dabei eingefroren (im Gegensatz dazu sind z. B. in der Hartree-Fock Methode sowohl räumliche als auch zeitliche Fluktuationen eingefroren⁷). In Abbil-

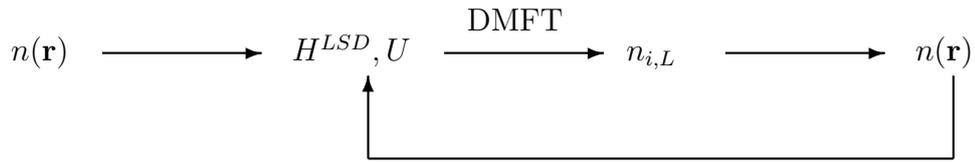


Abbildung 2.4: LSD-DMFT Implementation, schematisch.

dung 2.4 ist dargestellt, wie die DMFT in einen LSD-DFT *code* eingebunden wird. Startend von einem U -korrigierten LSD-Hamiltonian werden die DMFT Gleichungen in einem *Many-body-solver* gelöst, was die Besetzung der Bänder und damit die Elektronendichten ändert. Dies ändert beim Schließen der selbstkonsistenten Schleife die Coulomb-Wechselwirkung U , etc.

Statische Approximationen wie die LDA, die LDA+ U oder die LSD-SIC waren nicht in der Lage, den isolierenden paramagnetischen Zustand von NiO zu beschreiben. Um eine Bandlücke für dieses Material zu erhalten, mußte immer der geordnete antiferromagnetische Zustand in den Rechnungen angenommen werden. DMFT ist die erste Methode, die den nicht-leitenden paramagnetische Zustand⁸ von NiO beschreiben kann.[75] Weitere Beispiele, die stellvertretend für die Probleme stark korrelierter Systeme stehen, und deren Lösung sich mittels DMFT andeutet, ist die Beschreibung des Volumenkollapses (α - γ -Übergang) von Cerium [76]⁹ oder die Elektronenstruktur von Plutonium.[78]

Die LSD-DMFT ist wegen des integrierten Vielteilchenschrittes eine rechentechnisch sehr anspruchsvolle Methode und zur Zeit für große Systeme (Ober- und Grenzflächen) zu aufwendig.

⁷In gewissem Sinne kann man damit die LDA+ U Methode als statischen Grenzwert oder HF-Näherung von DMFT interpretieren.

⁸Unterhalb der Néel Temperatur T_N ist NiO ein antiferromagnetischer Isolator, oberhalb T_N in der paramagnetischen Phase existiert das Bandgap weiterhin. Im Widerspruch dazu lieferten *ab initio* Rechnungen bis jetzt immer einen paramagnetischen leitenden Zustand, d. h. die magnetische Ordnung stabilisierte den isolierenden Zustand (mehr dazu im Abschnitt 3).

⁹Mittels SIC konnte dieses Phänomen auch beschrieben werden.[77]

2.3 Selbstwechselwirkungskorrektur zur lokalen Dichtenäherung

Im folgenden soll die Selbstwechselwirkungskorrektur zur LSD-DFT auf Grundlage elementarer Überlegungen motiviert werden. Danach wird diese mit dem Konzept von Lokalisation/Delokalisation in Festkörpern zusammengebracht und damit eine Verbindung zu der Beschreibung stark korrelierter Elektronensysteme hergestellt.

In der Formulierung der DFT tauchen statistische Näherungen für ein wechselwirkendes Vielteilchensystem in Form der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ auf. Die Gesamtenergie (2.13) ist ein Funktional der Dichte, die in verschiedene Anteile zweckmäßig aufgeteilt wird. Die Theorie bleibt bis zu diesem Punkt exakt. Das Austausch-Korrelations-Funktional, das bei der Ableitung der Kohn-Sham-Gleichungen definiert wurde, ist exakt, jedoch nicht angebar. Die LSD nähert dieses Funktional mittels eines Modellsystems. Eine augenscheinliche Schwierigkeit der statistischen Näherung wird sofort deutlich, wenn man den Hartree-Anteil (2.14), welcher das Produkt von Dichten enthält, für ein Ein-Elektronensystem (z. B. Wasserstoffatom) betrachtet (Abbildung 2.5). Obwohl nur ein Elektron vorhanden ist, gibt es einen Coulombanteil zur Gesamtenergie; es taucht eine Selbstwechselwirkung der Dichtewolke $n(\mathbf{r})$ des Elektrons mit sich selbst auf. In der Hartree-Fock-Theorie (siehe z. B.

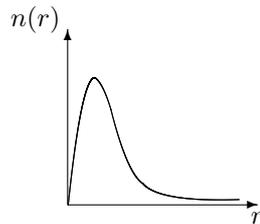


Abbildung 2.5: Radiale Dichteverteilung eines s -Elektrons beim Wasserstoff, schematisch

[38]), in der die Austauschwechselwirkung exakt behandelt wird, löscht ein Term im Austausch diese Selbstwechselwirkung im Coulombanteil aus. In der *exakten* DFT wird diese Rolle vom Austausch-Korrelations-Funktional übernommen, d. h. für die zu einem besetzten Orbital gehörige Dichte¹⁰ n_α gilt

$$U_C[n_\alpha] + E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow] = 0. \quad (2.79)$$

In der LSD-Näherung ist dies jedoch generell nicht der Fall. So werden im Falle des oben erwähnten Wasserstoffs 93% des Hartreeanteils von $E_{xc}[n]$ kompensiert.[79] Dies zeigt, daß LSD-DFT zwar eine sehr gute Näherung für dieses System ist, jedoch für andere Systeme ist ein Versagen der LSD damit vorhersehbar. Es liegt nun aber auf der Hand, wie dieser Fehler der LSD-Näherung zu beheben ist – im Energiefunktional (2.13) sind zusätzlich Korrekturterme anzubringen, welche die Relation (2.79) wieder herstellen. Dies wurde in der grundlegenden Arbeit zur SIC von Perdew und Zunger [72] behandelt. Es stellt sich heraus, daß die selbstwechselwirkungskorrigierte LSD für Atome und Moleküle wesentliche Verbesserungen der elektronischen Struktur erbringt, was sich in genaueren Gesamtenergien, Orbitalenergien, welche nahe an Ionisierungsenergien liegen, akkuraterer Beschreibung der Form des Austausch-Korrelations-Loches und einer verbesserten generellen Dichte manifestiert.[72, 80, 81, 82, 83]

¹⁰zur Definition der Orbitaldichte siehe auch Abschnitt 2.3.1

Der Selbstwechselwirkungsanteil verschwindet für ausgedehnte Zustände und wird signifikant für *lokalisierte* Zustände.¹¹ Während das Bild der SIC in Atomen und Molekülen ziemlich deutlich ist, da dort lokalisierte Elektronen vorliegen, welche die Selbstwechselwirkung spüren, muß im Festkörper das Konzept der Lokalisation von Zuständen genauer spezifiziert werden. Dies ist jedoch nicht einfach. Dies wird deutlich, wenn man sich verschiedene Ansätze der Beschreibung des Festkörpers vor Augen führt.

Das geläufigste Bild ist die Blochdarstellung, in der die Zustände über den gesamten Kristall “ausgeschmiert” sind. Eine Transformation verknüpft dies mit einer äquivalenten Darstellung in atomplatzzentrierten Wannierfunktionen, mit Wellenfunktionen also, die ihr größtes Gewicht in der Nähe der Gitterplätze haben.

Eine weitere Versinnbildlichung entsteht bei der Interpretation des Elektronensystems des Festkörpers als selbstkonsistente stationäre Mehrfachstreulösung der Schrödingergleichung. “Schnelle” Elektronen welche effektiv in einer Blochwellenbasis dargestellt werden, “sehen” wenig von den Streuzentren, wohingegen “langsame” Elektronen stark mit den Streuzentren wechselwirken und effektiv in einer lokalisierten Repräsentation dargestellt werden. Dies wird deutlich bei der Charakterisierung von Elektronen durch die Wigner-Verweilzeit,[84, 85] als Maß, wie lange ein Elektron in der Umgebung des Streuzentrum zubringt. Die Wigner-Verweilzeit wird als Energieableitung der Streuphase der Streutheorie definiert. Damit haben resonante Elektronen einen hohe Verweilzeit. Daraus resultiert auch, daß die Umgebung des Streuzentrums in der Präsenz dieser “langsamen” Elektronen relaxiert.

Die Detektion von Multiplett-Effekten in TMO oder Lanthaniden/Aktiniden ist ein Indiz dafür, daß das Bild “langsamer” lokalisierter *d*- bzw. *f*-Elektronen für diese Systeme angebracht ist. Für diese sollten aufgrund der verstärkten Wechselwirkung dieser Elektronen innerhalb ihres Teilsystems *On-site* Coulombwechselwirkungen eine besondere Rolle spielen, was die Brücke zu den korrelierten Systemen schlägt, so wie sie im vorigen Abschnitt charakterisiert worden sind. Für schnelle Elektronen ist die LDA eine gute Näherung, wie das ihr Erfolg bei der Bestimmung der Elektronenstruktur von einfachen Metallen zeigt. Insgesamt ergibt sich daraus der folgende Ansatz für stark korrelierte Systeme: das Elektronensystem kann grob in zwei Teilsysteme zerlegt werden – eines welches delokalisierte Elektronen enthält, für die die LDA eine gute Näherung ist und lokalisierte *d*- oder *f*-Elektronen, welche ein zusätzliches, durch die Selbstwechselwirkung verursachtes, orbitalabhängiges Potential spüren. Innerhalb der SIC wird die Entscheidung darüber, welche Elektronen welchem Untersystem zuzuordnen sind, durch ein Minimalprinzip in der Energie gefällt.

Diese Unterteilung beruht natürlich auf der Annahme, daß im Festkörper beide Extreme stark präsent sind, d. h. adäquat lokalisierte und delokalisierte Zustände vorliegen. Probleme werden dann auftauchen, wenn ein Zustand beide Charaktermerkmale besitzt. Ansätze dazu bestehen in einer dynamischen SIC, in der eine Mischung von Lokalisation/Delokalisation zugelassen wird. [86]

¹¹siehe auch Abschnitt 2.3.4

2.3.1 Funktional der Gesamtenergie in LSD-SIC

Die Gesamtenergie ist im SIC Formalismus ein Funktional der Orbitaldichten

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = |\phi_\alpha(\mathbf{r})|^2, \quad \sum_\alpha^{occ} n_\alpha(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}). \quad (2.80)$$

Hierbei numeriert der Index α die im Moment noch nicht spezifizierten Quantenzahlen und schließt den Spin mit ein (dabei soll σ_α den Spin des Zustands α notieren).

$$\begin{aligned} E^{SIC}[\{\phi_\alpha\}] &= E^{LSD}[n] - \underbrace{\sum_\alpha^{occ} (U_C[n_\alpha^{\sigma_\alpha}] + E_{xc}^{LSD}[n_\alpha^{\sigma_\alpha}, 0])}_{U^{SIC}(\{\phi_\alpha\})} \\ &= \sum_\alpha^{occ} \langle \phi_\alpha | -\nabla^2 | \phi_\alpha \rangle + U_{ext} + U_C[n] + E_{xc}^{LSD}[n^\uparrow, n^\downarrow] \\ &\quad - \sum_\alpha^{occ} (U_C[n_\alpha^{\sigma_\alpha}] + E_{xc}^{LSD}[n_\alpha^{\sigma_\alpha}, 0]) \end{aligned} \quad (2.81)$$

Das Funktional entsteht aus dem LSD Funktional (E^{LSD} entspricht Gleichung (2.13) mit der LSD Näherung (2.27)), indem die in jenem fälschlicherweise enthaltene Selbstcoulomb- und Selbst-Austausch-Korrelationswechselwirkung jedes einzelnen besetzten Orbitals subtrahiert wird. Man kann zeigen, daß sich das SIC Funktional (2.81) auch als Funktional der totalen Spindichten n^\uparrow und n^\downarrow schreiben läßt, [87] ganz im Sinne der Herangehensweise im Abschnitt 2.1.1. Dabei werden nur die Sätze $\{\phi_\alpha\}$ in Betracht gezogen, die die totalen Spindichten n^\uparrow, n^\downarrow ergeben.

2.3.2 Die Gleichungen des selbstkonsistenten Feldes

Um die Gleichungen des selbstkonsistenten Feldes abzuleiten wird analog dem Kohn-Sham Verfahren (siehe Abschnitt 2.1.2) die Gesamtenergie (2.81) unter der Nebenbedingung, daß die Orbitale ϕ_α ein Orthonormalsystem bilden,

$$\langle \phi_\alpha | \phi_{\alpha'}' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.82)$$

minimiert (Variationsprinzip). Das führt auf die sogenannten SIC-Gleichungen

$$H_\alpha |\phi_\alpha\rangle = (H_{0\sigma} + V_\alpha^{SIC}) |\phi_\alpha\rangle = \sum_{\alpha'} \lambda_{\alpha\alpha'} |\phi_{\alpha'}\rangle, \quad (2.83)$$

wobei die $\lambda_{\alpha\alpha'}$ die Lagrange'schen Multiplikatoren sind, mittels derer die Nebenbedingung (2.82) berücksichtigt wurde. Hierbei ist $H_{0\sigma}$ der orbitalunabhängige LSD-Hamiltonian (2.25)

$$H_{0\sigma} = -\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc,\sigma}^{LSD}([n^\uparrow, n^\downarrow], \mathbf{r}), \quad (2.84)$$

der das externe, das Hartree- und das Austausch-Korrelations-Potential enthält

$$V_H(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.85)$$

$$V_{xc,\sigma}([n^\uparrow, n^\downarrow], \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LSD}[n^\uparrow, n^\downarrow]}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.86)$$

Im Unterschied zu den Kohn-Sham-Gleichungen ist der Hamiltonian H_α orbitalabhängig, da er das orbitalabhängige SIC-Potential enthält

$$V_\alpha^{SIC}(\mathbf{r}) = -2 \int \frac{n_\alpha(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - V_{xc,\sigma_\alpha}([n_\alpha^\uparrow, n_\alpha^\downarrow], \mathbf{r}). \quad (2.87)$$

Als Folge davon entkoppeln die Einteilchengleichungen nicht, wie daß bei der Kohn-Sham Lösung der Fall war, sondern werden über die Matrix der Lagrange'schen Multiplikatoren $\lambda_{\alpha\alpha'}$ gemischt.

Weiterhin ist das SIC-Funktional im Unterschied zum LSD Funktional (2.13) nicht invariant bezüglich einer infinitesimalen unitären Rotation \mathbf{U} des Basissatzes $\{\phi_\alpha\}$. Fordert man, daß (2.81) stationär bezüglich der unitären Mischung $\mathbf{U} = \mathbf{1} + \epsilon \epsilon^\dagger = \epsilon (\epsilon_{ij} \text{ infinitesimal klein})$ zweier beliebiger Orbitale ϕ_α, ϕ_β ist, so führt dies auf die sogenannte Lokalisierungsbedingung [81]

$$\langle \phi_\beta | V_\alpha^{SIC} - V_\beta^{SIC} | \phi_\alpha \rangle = 0 \quad \forall (\alpha, \beta). \quad (2.88)$$

Diese Gleichungen garantieren, daß die Lösungen der SIC-Gleichungen (2.83) unter der Bedingung, daß E^{SIC} (Gleichung (2.81)) minimal ist, optimal lokalisiert sind. Mittels der SIC-Gleichung (2.83) läßt sich leicht zeigen, daß diese Bedingung äquivalent zu der Forderung ist, daß die Matrix der Lagrange'schen Multiplikatoren hermitesch ist

$$\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}^*. \quad (2.89)$$

Die Gleichungen (2.83) und (2.88) sind Grundlage des SIC-Formalismus und durch Iterieren bis zur Selbstkonsistenz zu erfüllen. Der Satz von Orbitalen, der diese Gleichungen erfüllt, bestimmt die selbstwechselwirkungskorrigierte elektronische Struktur des Systems.

Die Methoden die zum Lösen der SIC-Gleichungen benutzt werden, unterscheiden sich einerseits nach der Art des Basissatzes (z. B. LCAO, [88] Gaußorbitale [81] oder LMTO [73, 89, 90]), nach dem die $\{\phi_\alpha\}$ entwickelt werden und andererseits in der Herangehensweise, die Gleichungen (2.83) zu lösen. Eine Möglichkeit, besteht im direkten Minimieren des Funktionals (2.83) mittels der Methode des tiefsten Abstiegs, die von Svane und Co-Autoren verfolgt wird.[73, 91] Die Methode des vereinheitlichten Hamiltonians, die auch in dieser Arbeit benutzt wurde, wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.3.3 Methode des vereinheitlichten Hamiltonians

Wie im letzten Abschnitt erwähnt, koppeln, im Gegensatz zu den Kohn-Sham-Gleichungen, die SIC-Gleichungen über die Nichtdiagonalelemente der Matrix λ . Das ist eine Folge der Zustandsabhängigkeit des Hamiltonians H_α . Man hätte also im Prinzip für jeden Zustand ein anderes H_α und damit ein anderes Problem zu lösen. Eine Möglichkeit dies zu umgehen und einen Hamiltonoperator für *alle* Zustände zu konstruieren, wurde von Harrison *et al.* angegeben. [80]

Seien \hat{P}_α ein Projektor auf den Zustand ϕ_α und \hat{Q} ein Operator, der auf die unbesetzten Zustände projiziert

$$\hat{P}_\alpha = |\phi_\alpha\rangle\langle\phi_\alpha| \quad (2.90)$$

$$\hat{Q} = \mathbf{1} - \sum_{\alpha}^{\text{occ}} |\phi_{\alpha}\rangle\langle\phi_{\alpha}|, \quad (2.91)$$

dann läßt sich damit folgender vereinheitlichter Hamiltonian (engl. *unified Hamiltonian*) konstruieren (lasse hier vorerst den Spinindex an $H_{0\sigma}$ weg)

$$\begin{aligned} H_u &= \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \hat{P}_{\alpha} H_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} (\hat{P}_{\alpha} H_{\alpha} \hat{Q} + \hat{Q} H_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}) + Q H_0 Q \\ &= H_0 - \sum_{\alpha\alpha'}^{\text{occ}} \hat{P}_{\alpha} H_0 \hat{P}_{\alpha'} + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \hat{P}_{\alpha} V_{\alpha}^{\text{SIC}} \hat{P}_{\alpha} + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} (\hat{P}_{\alpha} V_{\alpha}^{\text{SIC}} Q + Q V_{\alpha}^{\text{SIC}} \hat{P}_{\alpha}). \end{aligned} \quad (2.92)$$

Wendet man den vereinheitlichten Hamiltonian auf einen *besetzten* Zustand ϕ_{β} an

$$\begin{aligned} H_u |\phi_{\beta}\rangle &= H_0 |\phi_{\beta}\rangle - \sum_{\alpha,\alpha'}^{\text{occ}} \hat{P}_{\alpha} H_0 \hat{P}_{\alpha'} |\phi_{\beta}\rangle + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \hat{P}_{\alpha} V_{\alpha}^{\text{SIC}} \hat{P}_{\alpha} |\phi_{\beta}\rangle \\ &\quad + \underbrace{\sum_{\alpha}^{\text{occ}} \hat{P}_{\alpha} V_{\alpha}^{\text{SIC}} Q |\phi_{\beta}\rangle + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} Q V_{\alpha}^{\text{SIC}} \hat{P}_{\alpha} |\phi_{\beta}\rangle}_{=0} \\ &= \underbrace{(H_0 + V_{\beta}^{\text{SIC}}) |\phi_{\beta}\rangle}_{\sum_{\alpha}^{\text{occ}} \lambda_{\beta\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle} - \underbrace{\sum_{\alpha(\neq\beta)}^{\text{occ}} |\phi_{\alpha}\rangle\langle\phi_{\alpha}| H_0 + V_{\beta}^{\text{SIC}} |\phi_{\beta}\rangle}_{\sum_{\alpha(\neq\beta)}^{\text{occ}} \lambda_{\beta\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle} \\ &= \lambda_{\beta\beta} |\phi_{\beta}\rangle, \end{aligned} \quad (2.93)$$

so erhält man auf direktem Wege den Diagonalwert der λ -Matrix. Damit ist gezeigt, daß die Lösungen $\{\phi_{\alpha}\}$ der SIC-Gleichungen (2.83) auch Lösungen des Eigenwertproblems $H_u |\phi_{\alpha}\rangle = \lambda_{\alpha\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle$ sind. Damit umgeht man das Lösen des gekoppelten Systems (2.83) und erhält *alle* Zustände durch Diagonalisierung *ein und desselben* Hamiltonians. Die Nichtdiagonalelemente sind durch $\lambda_{\alpha\beta} = \langle\phi_{\alpha}| H_u |\phi_{\beta}\rangle$ gegeben. Diagonalisiert man die Matrix der Lagrange'schen Multiplikatoren, kann man ihre Eigenwerte als die des Systems interpretieren. [82] Im allgemeinen sind die Nichtdiagonalelemente klein und die Eigenwerte der λ -Matrix weichen nur wenig von den Diagonalelementen $\lambda_{\alpha\alpha}$ ab, so daß eine Diagonalisierung der Matrix nicht nötig ist.

Tragen nur einige der Zustände des Systems einen Selbstwechselwirkungsanteil, so sind nur diese in den Summen in (2.92) zu berücksichtigen. Die restlichen delokalisierten LSD-Zustände sind automatisch orthogonal zu den korrigierten Zuständen und durch den LSD-Hamiltonian bestimmt.

Eine tiefere Analyse zeigt, daß die Eigenwerte der λ -Matrix tatsächlich physikalisch signifikante Größen sind, die im Sinne von Koopman's Theorem interpretiert werden können, [80, 72] d. h. nicht nur mathematische Hilfsgrößen, wie in der Kohn-Sham-Methode sind.

2.3.4 SIC im kristallinen Festkörper

Für den periodisch unendlich ausgedehnten Festkörper, charakterisiert durch das Bravaisgitter $\{\mathbf{T}\}$ ist das Blochtheorem anwendbar, und eine natürliche Darstellung

der Kristallwellenfunktion erfolgt in einer Basis von Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})$. Hierbei ist \mathbf{k} der Wellenvektor der Blochwelle und ν der Bandindex. N sei eine ganze Zahl, welche die Anzahl der Einheitszellen angibt, welche mit der Born-von Karmanschen Randbedingung assoziiert sind. Der Anteil U^{SIC} am Funktional der Gesamtenergie E^{SIC} in Gleichung (2.81) ist nicht, wie im Falle der LSD-DFT, invariant unter einer unitären Transformation der besetzten Zustände. Für ausgedehnte Zustände, wie Blochfunktionen, ist die Selbstwechselwirkungskorrektur zur Gesamtenergie positiv und geht gegen Null mit $N^{-1/3}$ für $N \rightarrow \infty$, weil der Austausch-Korrelationsanteil in U^{SIC} positiv ist und den negativen Coulombanteil $U_C = O(N^{-1})$ für große N (Abstände) dominiert.

Somit ist es notwendig, in einer lokalisierten Darstellung zu arbeiten, um E^{SIC} für den Kristall zu minimieren. Das Konzept der SIC für den unendlich ausgedehnten Festkörper ist also eine Erweiterung der LSD. Das LSD Minimum ist ein lokales Minimum von E^{SIC} und es muß bestimmt werden, ob und welcher Satz von (lokalisierten und/oder delokalisierten) Zuständen zum globalen Extremum von E^{SIC} führt. Im Falle des Festkörpers kann man eine unitäre Transformation, angelehnt an die Wanniertransformation (siehe Abschnitt 7.6) finden, die zwischen einer lokalisierten Darstellung, gekennzeichnet durch atomplatzzentrierte lokalisierte Funktionen $w_\alpha(\mathbf{r}) = w_{\mathbf{T}\nu}(\mathbf{r})$, und Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})$ vermittelt.

Im folgenden wird erläutert, wie die SIC-Gleichungen (2.83) unter dem Basiswechsel transformieren, wenn von einer lokalisierten Darstellung ($\phi_\alpha = w_{\mathbf{T}\nu}$) zur Blochdarstellung übergegangen wird. Eine Stärke der in dieser Arbeit verwendeten Methode ist es, lokalisierte und delokalisierte Zustände im selben Formalismus zu behandeln.

In den SIC Gleichungen (2.83) identifiziert man im Falle des Kristalls die Indizes $\alpha = (\mathbf{T}\nu)$ mit den an den Gitterplätzen \mathbf{T} lokalisierten Funktionen, wobei der ν -Index alle weiteren Eigenschaften zusammenfaßt (Basis, Symmetrie). Die lokalisierte Darstellung erfolgt in einer Wannierbasis

$$\phi_\alpha = w_{\mathbf{T}\nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\nu'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} M_{\nu\nu'}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}\nu'}. \quad (2.94)$$

Im Unterschied zu den herkömmlichen Wannierfunktionen (siehe Abschnitt 7.6) taucht hierbei noch eine Matrix $M_{\nu\nu'}$ auf, die die Indizes mischt. Auf die Konstruktion dieser Matrix wird später eingegangen. Für den Moment soll sie nur der Anforderung genügen, daß die entstehenden Funktionen $w_{\mathbf{T}\nu}$ stark lokalisiert sind.

Die inverse Transformation ist durch

$$\psi_{\mathbf{k}\nu'} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M^{-1}(\mathbf{k}))_{\nu'\nu} w_{\mathbf{T}\nu} \quad (2.95)$$

gegeben, was man durch Einsetzen leicht verifiziert. Um die rechte Seite der Gleichung (2.83) zu transformieren, multipliziert man mit $\frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}}{\sqrt{N}} (M^{-1}(\mathbf{k}))_{\mu\nu}$ und summiert über alle Translationsvektoren \mathbf{T} und Zustände ν . Dies ergibt für die rechte Seite rs

$$\begin{aligned} rs &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M(\mathbf{k})^{-1})_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{T}'\nu'} \lambda_{\mathbf{T}\nu, \mathbf{T}'\nu'} w_{\mathbf{T}'\nu'} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{T}'\nu'\mathbf{T}\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M(\mathbf{k})^{-1})_{\mu\nu} \lambda_{\mathbf{T}\nu, \mathbf{T}'\nu'} \sum_{\mathbf{k}'\kappa} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{T}'} M_{\nu'\kappa}(\mathbf{k}') \psi_{\mathbf{k}'\kappa} \end{aligned}$$

Nutzt man jetzt die Translationsinvarianz der Lagrange'schen Multiplikatoren $\lambda_{\mathbf{T}\nu, \mathbf{T}'\nu'} = \lambda_{\mathbf{0}\nu, (\mathbf{T}'-\mathbf{T})\nu'}$ und verschiebt den Index $\mathbf{T}'' = \mathbf{T}' - \mathbf{T}$ so erhält man

$$\begin{aligned}
rs &= \frac{1}{N} \sum_{\nu\nu'\mathbf{T}''\mathbf{k}'\kappa} (M(\mathbf{k})^{-1})_{\mu\nu} \lambda_{\mathbf{0}\nu, \mathbf{T}''\nu'} M_{\nu'\kappa}(\mathbf{k}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}''} \psi_{\mathbf{k}'\kappa} \underbrace{\sum_{\mathbf{T}'} e^{i\mathbf{T}'\cdot(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} }_{=N\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}} \text{ (siehe Gl. (7.25))} \\
&= \sum_{\nu\nu'\mathbf{T}''\kappa} (M(\mathbf{k})^{-1})_{\mu\nu} \lambda_{\mathbf{0}\nu, \mathbf{T}''\nu'} M_{\nu'\kappa}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}''} \psi_{\mathbf{k}\kappa} \\
&= \sum_{\nu'} \epsilon_{\nu\nu'}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}\nu'}
\end{aligned}$$

wobei (Umbenennung der Indizes) die Lagrange'schen Multiplikatoren der \mathbf{k} -Raum transformierten Wellengleichung durch

$$\epsilon_{\nu\nu'}(\mathbf{k}) = \sum_{\nu_1\nu_2\mathbf{T}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M(\mathbf{k})^{-1})_{\nu\nu_1} \lambda_{\mathbf{0}\nu_1, \mathbf{T}\nu_2} M_{\nu_2\nu'}(\mathbf{k}) \quad (2.96)$$

gegeben sind. Auf der linken Seite der Gleichung (2.83) geht $H_{0\sigma}$ bei der Transformation in sich selbst über und für das \mathbf{k} abhängige SIC-Potential ergibt sich

$$V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC} \psi_{\mathbf{k}\nu} = \sum_{\mathbf{T}\nu'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M^{-1}(\mathbf{k}))_{\nu\nu'} V_{\mathbf{T}\nu'}^{SIC} w_{\mathbf{T}\nu'}. \quad (2.97)$$

Damit lautet die in den Blochraum transformierte SIC-Gleichung

$$(H_{0\sigma} + V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC}) \psi_{\mathbf{k}\nu} = \sum_{\nu'} \epsilon_{\nu\nu'}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}\nu'}. \quad (2.98)$$

Konstruktion der Transformationsmatrix $M_{\nu\nu'}$

Die Matrix $M_{\nu\nu'}$ muß der Anforderung genügen, bei der Transformation (2.94) der Blochzustände optimal lokalisierte Zustände $w_{\mathbf{T}\nu}$ zu liefern. Diese Transformation ist nicht eindeutig, da die Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\nu}$ nur bis auf einen \mathbf{k} -abhängigen Phasenfaktor der Form $e^{i\theta(\mathbf{k})}$ bestimmt sind. Weiterhin ist der Grad der Lokalisierung von dieser Phase abhängig. Fixiert man jedoch die Phase zu der eines speziellen \mathbf{k} -Punktes, so kann man lokalisierte Funktionen erhalten, die exponentiell abfallen.[92]

Für die Konstruktion der Matrix werden symmetrisierte Funktionen verwendet. Um die Phasen der Blochfunktionen zu fixieren, werden diese an der des Γ -Punktes (Punkt der höchsten Symmetrie in der BZ) ausgerichtet. Dies geschieht mittels der Konstruktion einer Matrix (siehe auch [93, 94, 95])

$$M_{\nu\nu'}^{(1)}(\mathbf{k}) = N_\nu \langle \psi_{\mathbf{k}\nu'} | \psi_{\mathbf{k}=\Gamma, \nu} \rangle_{\Omega_0}. \quad (2.99)$$

Dabei erstreckt sich die Integration über die Elementarzelle am Ursprung (Ω_0) und N_ν ist eine Normierungskonstante

$$N_\nu(\mathbf{k}) = \left(\sum_{\nu'} |\langle \psi_{\mathbf{k}\nu'} | \psi_{\mathbf{k}=\Gamma, \nu} \rangle_{\Omega_0}|^2 \right)^{-1/2}. \quad (2.100)$$

Die endgültige Matrix $M_{\nu\nu'}$ ergibt sich dann aus

$$M(\mathbf{k}) = U M^{(1)}(\mathbf{k}), \quad (2.101)$$

wobei die Matrix U numerisch so bestimmt wird, daß die lokalisierten Zustände orthonormal sind und die Lokalisierungsbedingung (2.88) erfüllen. Es ist naheliegend für die Orthonormierung das Schmitt-Grams Verfahren zu verwenden. Dieses ist jedoch nicht symmetrieehaltend. Dies hat zur Folge, daß die Gesamtenergie in den Rechnungen mit einem geringen Fehler behaftet ist. Bei der Diskussion von Bandstrukturen, DOS, *etc.* ist dies unerheblich, kann jedoch wichtige Auswirkungen haben, wenn es um die geringen Energieunterschiede in magnetischen Strukturen geht, wie diese im späteren Teil der Arbeit besprochen werden. Aus diesem Grunde wurde die symmetrieehaltende Löwdin Methode [96] zur Orthonormierung von Zuständen im Rahmen dieser Arbeit in den Programmcode implementiert (siehe auch Anhang 7.7).

2.3.5 Implementation der SIC in die LMTO-Methode

Um die SIC-Gleichungen numerisch im Rahmen des Verfahrens des selbstkonsistenten Feldes zu lösen, werden die lokalisierten wie auch die delokalisierten Wellenfunktionen in LMTO-Basisfunktionen entwickelt, was letztendlich in eine Darstellung in Partialwellen $\phi_L(\mathbf{r})$ und deren Energieableitungen $\dot{\phi}_L(\mathbf{r})$ mündet. Die Koeffizienten der lokalisierten und delokalisierten Darstellung sind über verallgemeinerte Fouriertransformationen verknüpft, ganz im Sinne der Darstellung im Abschnitt 2.3.4. Damit erfolgt die Auswertung der Matrixelemente des vereinheitlichten Hamiltonians.

Die lokalisierten Zustände (2.94) lassen sich mittels der LMTO-Darstellung von $\psi_{\mathbf{k}\nu}$ (2.67) als

$$w_{\mathbf{T}\nu}(\mathbf{r}) = \sum_L \left(a_L^{\mathbf{T}\nu} \phi_L(\mathbf{r}) + b_L^{\mathbf{T}\nu} \dot{\phi}_L(\mathbf{r}) \right) \quad (2.102)$$

schreiben, wobei die Koeffizienten durch

$$a_L^{\mathbf{T}\nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\nu'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} M_{\nu\nu'}(\mathbf{k}) A_L^{\mathbf{k}\nu} \quad (2.103)$$

und $b_L^{\mathbf{T}\nu}$ entsprechend gegeben sind.

Die Matrixelemente des vereinheitlichten Hamiltonian (2.92) ergeben sich in der Basis der Blochzustände (2.65) zu (Spinindex der Übersichtlichkeit wegen weggelassen, i und j seien kombinierte Indizes, die Basisatom und L -Index zusammenfassen)

$$\begin{aligned} \langle \chi_i^{\mathbf{k}} | H_u | \chi_j^{\mathbf{k}} \rangle &= \langle \chi_i^{\mathbf{k}} | H_0 | \chi_j^{\mathbf{k}} \rangle \\ &- \sum_{\nu\nu'}' \langle \chi_i^{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\nu} | H_0 | \psi_{\mathbf{k}\nu'} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\nu'} | \chi_j^{\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \sum_{\nu} \langle \chi_i^{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\nu} | V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\nu} | \chi_j^{\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \sum_{\nu\mu} \left[\langle \chi_i^{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\nu} | V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC} | \psi_{\mathbf{k}\mu} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\mu} | \chi_j^{\mathbf{k}} \rangle \right. \\ &\quad \left. \langle \chi_i^{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}\mu} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\mu} | V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\nu} | \chi_j^{\mathbf{k}} \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Dabei notiere der Index ν die SIC-korrigierten Blochzustände während μ die nicht korrigierten meint. Mittels H_u erhält man also in *einer* Diagonalisierung alle Bänder und folglich die Ladungsdichtenanteile der lokalisierten *und* delokalisierten Zustände im \mathbf{k} -Raum.

Mit Hilfe der Gleichungen (2.67, 2.68) ergeben sich die Matrixelemente $\langle \chi_i^{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle$ (betrachte nur System mit einem Basisatom am Ursprung) zu

$$\langle \chi_L^{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle = \sum_{L'} \left(\mathcal{A}_{LL'}^{\mathbf{k}} A_{L'}^{\mathbf{k}\nu*} + \mathcal{B}_{LL'}^{\mathbf{k}} B_{L'}^{\mathbf{k}\nu*} \langle \dot{\phi}_{L'}^2 \rangle \right) \quad (2.105)$$

Hierbei sind die Orthogonalitätsrelationen für die ϕ , $\dot{\phi}$ Funktionen, $\langle \phi_l | \dot{\phi}_l \rangle = 0$, und die Kugelflächenfunktionen (7.20) benutzt worden. Die weiteren Matrixelemente bestimmen sich mit (2.97, 2.102, 2.67) zu

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}\mu} | V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC} | \psi_{\mathbf{k}\nu} \rangle &= \sum_{\mathbf{T}\nu'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M^{-1}(\mathbf{k}))_{\nu\nu'} \cdot \\ &\cdot \sum_L \left[A_L^{\mathbf{k}\mu*} a_L^{\mathbf{T}\nu'} \int \phi_L^*(\mathbf{r}) \tilde{V}_{\mathbf{T}\nu'}^{SIC}(r) \phi_L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \right. \\ &\left. + B_L^{\mathbf{k}\mu*} b_L^{\mathbf{T}\nu'} \int \dot{\phi}_L^*(\mathbf{r}) \tilde{V}_{\mathbf{T}\nu'}^{SIC}(r) \dot{\phi}_L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right], \end{aligned} \quad (2.106)$$

wobei das SIC-Potential durch seinen sphärischen Mittelwert $\tilde{V}_{\mathbf{T}\nu'}^{SIC}$ genähert wurde.

In den Abbildungen 2.6 und 2.7 ist die numerische Umsetzung der SIC in ihrem Ablauf schematisch dargestellt. Startend von einem LSD Potential werden lokalisierte Zustände und das SIC-Potential im Ortsraum konstruiert, welche nach Fouriertransformation zum Aufbau des vereinheitlichten Hamiltonians benutzt werden. Dessen Diagonalisierung ergibt die Bandstruktur und Blochzustände, die erneut zur Konstruktion der lokalisierten Zustände benutzt werden, womit sich der selbstkonsistente Zyklus wieder schließt. Dabei werden verschiedene Mischungsmethoden verwendet um die Ladungsdichte und das SIC-Potential zu konvergieren. Abbruchkriterium des *scf*-Zyklusses ist die Konvergenz der letztgenannten Größen und der Gesamtenergie.

Die SIC-Rechnungen sind wesentlich komplizierter als LSD Rechnungen, da wesentlich mehr Freiheitsgrade im Spiel sind. Wie oben erwähnt, ist der Satz von Zuständen (welcher im allgemeinen aus lokalisierten *und* delokalisierten Zuständen besteht) zu finden, welcher das SIC-Funktional minimiert und dies ist das Kriterium für die Art und Weise, in welcher die SIC-Korrekturen anzuwenden sind.

Geführt von physikalischer Einsicht in das System sind am Anfang der Rechnung die Zustände auszuwählen, für die die SIC anzuwenden ist. Die Freiheitsgrade bestehen dann in der Auswahl der Gitterplätze bzw. Orbital- und Spinquantenzahlen. So sind es im Beispiel der TMO die *d*-Wellenfunktionen der TM-Ionen, im Falle der seltenen Erden bestimmte *f*-Zustände.

2.4 Festkörperoberflächen

Das Erzeugen einer Festkörperoberfläche stellt eine starke Störung dar, da in diesem Prozeß die dreidimensionale Translationssymmetrie des Festkörpers aufgehoben wird, Bindungen gebrochen werden und geometrische Umordnungen erfolgen können (Rekonstruktionen und Relaxationen). Dies spiegelt sich in der Änderung der elektronischen Struktur an und in der Nähe von Grenzflächen wider. Auf einige dieser Aspekte, welche für diese Arbeit relevant sind soll in diesem Abschnitt eingegangen werden (Ausführlicheres findet sich in [97, 54]).

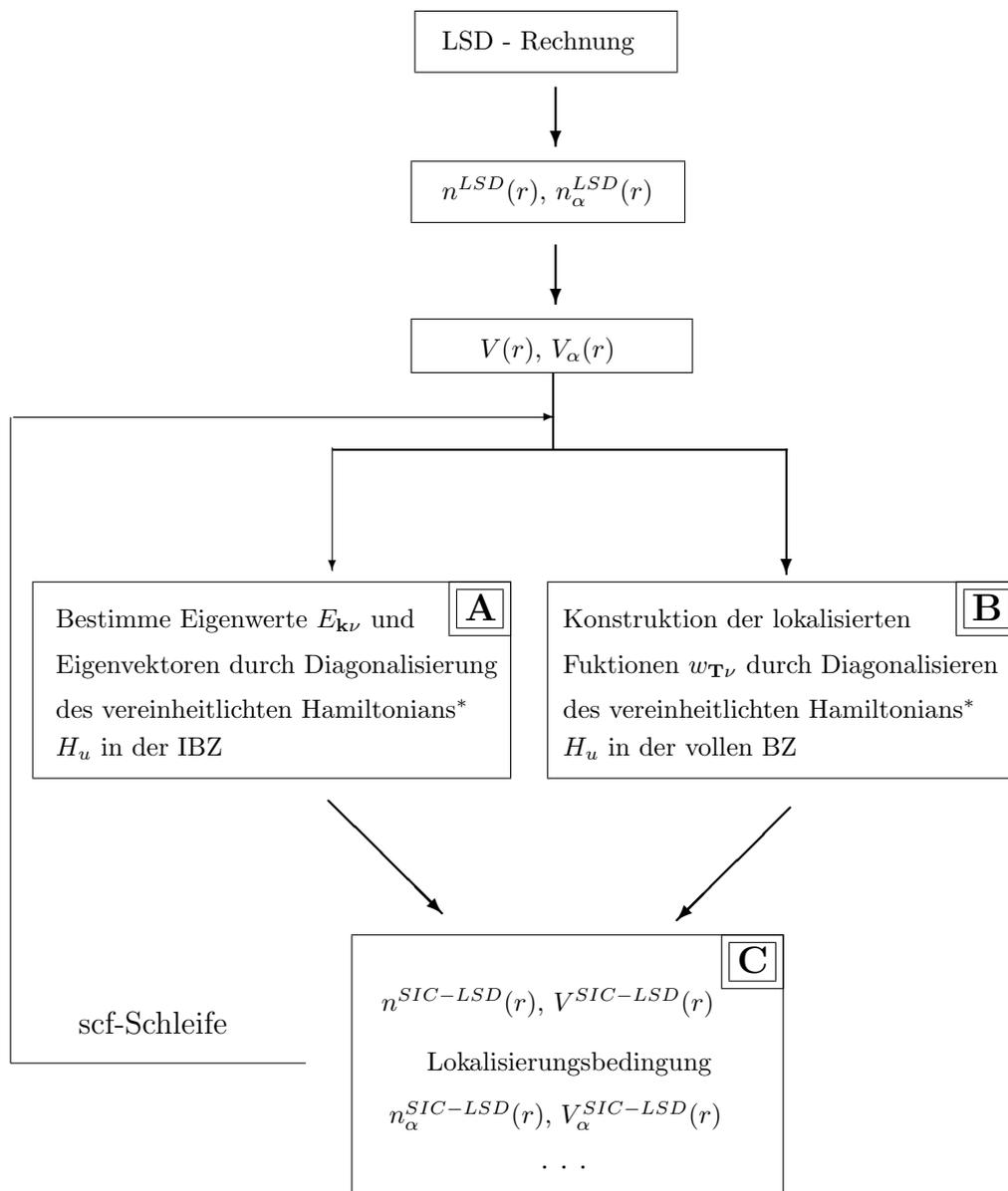


Abbildung 2.6: Übersichtsschema der Implementation der SIC. Der Index α nummeriere die lokalisierten Zustände $\alpha = (\mathbf{T}\nu)$. Die Symbole der Größen entsprechen denen im Text (* in der ersten Iteration des *scf* Zyklus wird der LSD-Hamiltonian diagonalisiert).

Schleife: $\forall \mathbf{k} \in \text{IBZ}$	Bestimme Bandstruktur $E_{\mathbf{k}\nu}$ mittels H_u	A
$H_0^{LSD}(\mathbf{k})$	$\psi_{\mathbf{k}\nu'}^{(n-1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}\nu} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M_{\nu\nu'}^{-1}(\mathbf{k}))^{(n-1)} w_{\mathbf{T}\nu}^{(n-1)}$	[2.95]
\downarrow	$V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC} \psi_{\mathbf{k}\nu'}^{(n-1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}\nu} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M_{\nu\nu'}^{-1}(\mathbf{k}))^{(n-1)} V_{\mathbf{T}\nu}^{SIC,(n-1)} w_{\mathbf{T}\nu}^{(n-1)}$	[2.97]
$H_u(\mathbf{k}) = H_0^{LSD}(\mathbf{k}) + V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC}$		[2.92,2.104]
\downarrow Diagonalisierung		
$\psi_{\mathbf{k}\nu}^{(n)}, E_{\mathbf{k}\nu}^{(n)}$		[2.98]
\downarrow		
$M_{IBZ}^{(n)}(\mathbf{k})$		[2.101]
Schleife: $\forall \mathbf{k} \in \text{full BZ}$	Konstruktion der lokalisierten Funktionen $\{w_{\mathbf{T}\nu}\}$	B
$H_0^{LSD}(\mathbf{k})$	$\psi_{\mathbf{k}\nu'}^{(n-1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}\nu} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M_{\nu\nu'}^{-1}(\mathbf{k}))^{(n-1)} w_{\mathbf{T}\nu}^{(n-1)}$	[2.95]
\downarrow	$V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC} \psi_{\mathbf{k}\nu'}^{(n-1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}\nu} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} (M_{\nu\nu'}^{-1}(\mathbf{k}))^{(n-1)} V_{\mathbf{T}\nu}^{SIC,(n-1)} w_{\mathbf{T}\nu}^{(n-1)}$	[2.97]
$H_u(\mathbf{k}) = H_0^{LSD}(\mathbf{k}) + V_{\mathbf{k}\nu}^{SIC}$		[2.92,2.104]
\downarrow Diagonalisierung		
$\psi_{\mathbf{k}\nu}^{(n)}, E_{\mathbf{k}\nu}^{(n)}$		[2.98]
\downarrow		
$M_{BZ}^{(n)}(\mathbf{k})$		[2.101]
$\{w_{\mathbf{T}\nu}^{(n)}\}$ werden aufsummiert		[2.94]
Konstruktion des SIC-Potentials $V_{\mathbf{T}\nu}^{SIC}$ im Realraum		C
\triangleright nutze $\{w_{\mathbf{T}\nu}^{(n)}\} \longrightarrow \{n_{\mathbf{T}\nu}^{(n)}\} \longrightarrow \{V_{\mathbf{T}\nu}^{SIC,(n)}\}$		[2.87]
\triangleright Befriedigung der Lokalisierungsbedingung		[2.88]
$\triangleright U^{SIC}$ Beitrag zur Gesamtenergie E^{tot}		[2.81]
\triangleright IBZ: Bestimmung der DOS aus $E_{\mathbf{k}\nu}^{(n)}$ und der Momente (Tetrahedermethode)		[2.70]
\triangleright Konstruktion der Ladungsdichten und Mischen von $n^{(n)}(r)$ mit $n^{(n-1)}(r)$		
\triangleright Berechnung von E^{tot}		

Abbildung 2.7: Detaillierte Schemata der Implementation der SIC bezogen auf Abbildung 2.6. Die Zahlen in eckigen Klammern referenzieren Formeln im Text. Hochgestellte Indizes in Klammern $^{(n)}$ beziehen sich auf Größen der n -ten Iteration der selbstkonsistenten Schleife (*scf*).

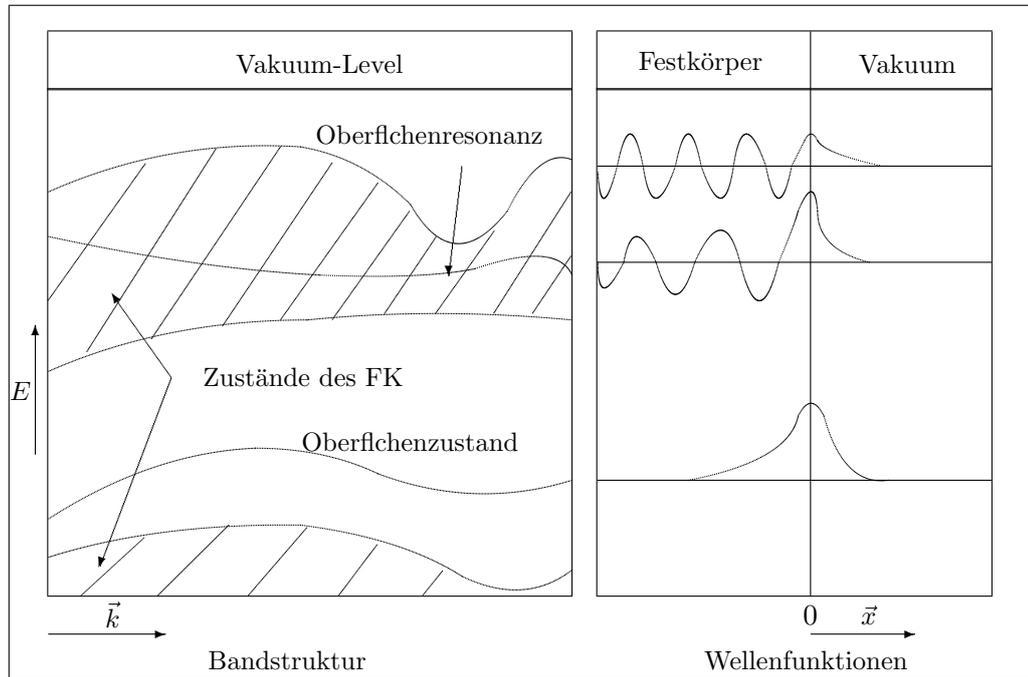


Abbildung 2.8: Charakterisierung von Oberflächenzuständen, schematisch.

Oberflächenzustände.

Ausgedehnte, im Festkörper laufende 3D-Blochzustände, werden bei Terminierung an der Oberfläche (OF) gestreut und formen stehende Wellen im Inneren des Festkörpers. In der Vakuumregion über der Oberfläche klingen sie exponentiell ab. Da die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) nicht mehr gegeben ist, kann $k_{\perp} = k_z$ nicht mehr zum Numerieren der Zustände herangezogen werden. Parallel zur Oberfläche sind die elektronischen Zustände 2D Blochwellen charakterisiert durch $(\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y))$.

Die gestreuten Blochzustände können Oberflächenzustände formen, welche auf einen Bereich nahe der Oberfläche beschränkt sind (siehe Abbildung 2.8). Diese Zustände sind durch eine hohe Amplitude der Wellenfunktion in der Oberfläche gekennzeichnet und klingen exponentiell sowohl in das Vakuum wie auch den Festkörper ab. Dieses Abklingverhalten ist nur dann möglich wenn *kein* Zustand innerhalb des Festkörpers existiert, an den dieser OF-Zustand ankoppeln kann. Dies ist in den totalen Bandlücken von Halbleitern und Isolatoren erfüllt. Aber auch an Metalloberflächen können OF-Zustände existieren, da schon eine Bandlücke zwischen Bändern gleicher Translations- und Punktgruppensymmetrie des Oberflächengitters Grund für die Bildung von OF-Zuständen sein können. Notiert man die Bandstruktur des 3D Festkörpers mit $E(\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp})$ so sieht man, daß eine 1D Bandlücke entlang k_{\perp} Grund für das Auftreten eines OF-Zustandes sein kann. Da diese Sichtweise entlang der k_{\perp} äquivalent zu einer Projektion der *bulk*-Bandstruktur auf die \mathbf{k}_{\parallel} Ebene ist, wird dies auch als Lücke in der projizierten *bulk*-Bandstruktur (PBS) bezeichnet. Dies eröffnet in Elektronenstrukturechnungen die Möglichkeit, OF-Zustände zu identifizieren und zu analysieren.

Ionische Systeme und Madelungbeiträge.

In den in dieser Arbeit betrachteten ionischen Systemen spielen Madelungbeiträge zum Potential und zur Gesamtenergie eine wichtige Rolle. Diese Beiträge können transparent in strukturelle (Gitter, Madelungmatrix) und elektronische Anteile zerlegt werden (Multipolentwicklung der Ladung an den Gitterplätzen). Dies wird im Anhang 7.2 ausführlich ausgeführt. Während im Festkörper typischerweise nur die niedrigsten Entwicklungskoeffizienten (Monopole) signifikant zum Potential und zur Gesamtenergie beitragen, ergeben sich starke Modifikationen an der Oberfläche. Unter Umständen können sogar Divergenzen auftauchen, die eine Rekonstruktion der OF erzwingen (Bsp.: die oktopolare Rekonstruktion der NiO (111) Oberfläche [98])

An Metalloberflächen tragen speziell die Beiträge in den Multipolen mit p_z - und d_{z^2} -Charakter signifikant bei. Nichtbeachtung dieser Beiträge in Rechnungen führt zu hohen Austrittsarbeiten. Die in der Nähe der Oberfläche im Festkörper befindliche Elektronendichteverteilung sieht also eine zu hohe Barriere, was sich in einer zu geringen Ladungsdichte (engl. *spill-out*) über der Oberfläche manifestiert. Dies ist besonders signifikant bei Metallen und muß bei anderen Systemen geprüft werden.

Weiterhin können bei ionischen Systemen Multipolmomente parallel zur Oberfläche wichtige Beiträge liefern.

Modellierung von Oberflächen in Elektronenstrukturrechnungen

Den in dieser Arbeit verwendeten Programmen ist eigen, daß sie dreidimensionale Translationssymmetrie voraussetzen. Eine Oberfläche wird mittels einer sogenannten Superzelle modelliert (Abb. 2.9). Diese besteht aus einer gewissen Anzahl Schichten von *bulk*-Material die durch Vakuum getrennt werden. Sie enthält also immer zwei Oberflächen. Vakuum wird durch sogenannte leere Kugeln (engl. *empty spheres*) in regelmäßiger Anordnung repräsentiert, in denen wie in den atomaren Kugeln eine

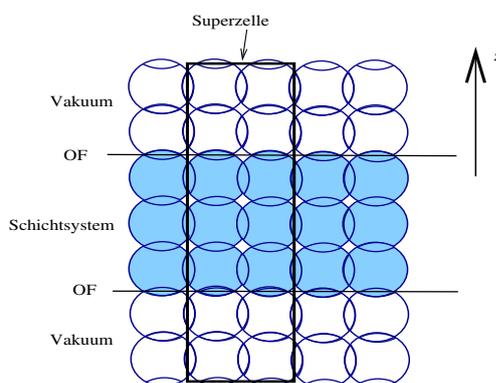


Abbildung 2.9: Superzellegeometrie

Entwicklung der Wellenfunktion vorgenommen wird. Die Anzahl der Lagen des *bulk*-Materials und des Vakuums wird nach unten durch das Kriterium beschränkt, daß die beiden Oberflächen entkoppelt sind (in positiver wie auch negativer z -Richtung). Die obere Schranke ist durch den vertretbaren Zeitaufwand und die Rechnerressourcen bestimmt (unter der Nebenbedingung, daß physikalisch vernünftige Resultate erhalten werden).

Symmetriereduktion

Einhergehend mit dem Schaffen einer Oberfläche ist eine Verminderung der Symmetrie, d. h. aus der Raumgruppe des 3D Festkörpers fallen Symmetrieelemente heraus.

Damit werden Entartungen in der Energie aufgehoben und Zustände aufgespalten. Das wird in einem späteren Teil der Arbeit anhand der NiO(100)-Oberfläche deutlich und dort diskutiert. Bei Verwendung eines *bulk* Programms und Modellieren der Oberfläche mittels einer Superzelle steigt durch die eingeschränkte Symmetrie der Rechenaufwand an, da der irreduzible Teil der Brillouinzone einer solchen Superzelle i. a. größer ist, als die des entsprechenden *bulk*-Materials. Hinzu kommt, daß die Superzellen viele Atome pro Elementarzelle haben, was den Aufwand des Eigenwertproblems (2.66) beträchtlich erhöht (Skalierung mit N^3 , N Anzahl der Atome pro Elementarzelle).

Es ist also wichtig die richtige Balance zwischen adäquater Beschreibung der Oberfläche und der Anzahl der einzubeziehenden Schichten zu finden.

Kapitel 3

Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide und unter ihnen die Monoxide (MnO bis CuO) bilden eine faszinierende Substanzklasse, deren Eigenschaften sich aus einem komplexen Wechselspiel verschiedener Freiheitsgrade der Gitter- und elektronischen Struktur ergeben, nämlich der Verwebung von Spinstruktur, Ladungstransfer und Polarisierbarkeit der Orbitale in diesen Substanzen. Nach über achtzig Jahren der Forschung existiert immer noch keine vollständige Theorie dieser Substanzklasse.[2, 13, 15]

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Eigenschaften und Probleme in der Modellierung dieser Materialien herausgestellt werden. Dies soll einerseits dazu dienen, die in dieser Arbeit verwendete SIC-LSD Bandstrukturmethode zu motivieren und andererseits sollen Begriffe und Modelle eingeführt werden, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind.

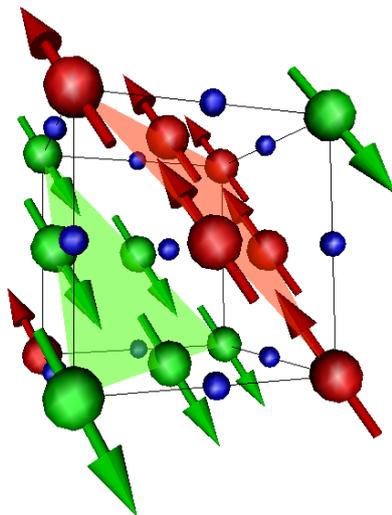


Abbildung 3.1: Die Übergangsmetalloxide kristallisieren in der NaCl-Struktur (Kationen – rot bzw. grün, Sauerstoff – blau). Im Grundzustand ordnen die Übergangsmetallionen in antiferromagnetischer Ordnung vom Typ 2 (AF2). Ebenen entgegengesetzten Spins folgen entlang der $[111]$ Richtung aufeinander. In NiO und MnO sorgen Dipolwechselwirkungen für die Ausrichtung der Momente der Kationen entlang $[11\bar{2}]$. [99, 100] Das magnetische Moment der Sauerstoffionen ist in dieser magnetischen Ordnung aus Symmetriegründen Null.

3.1 Kristallstruktur und Symmetrieeigenschaften

Die Monoxide der $3d$ -Reihe kristallisieren in der NaCl-Struktur (siehe Abbildung 3.1), die aus zwei gegeneinander verschobenen fcc Gittern besteht. Auf einem Untergitter sitzen die magnetischen Übergangsmetallionen (Abk. TM-Ionen, vom engl. *transition-metal*) auf dem anderen die Sauerstoffionen. Zwischen übernächsten Nach-

barn des TM-Untergitters sitzt jeweils ein Sauerstoffatom, welches Superaustausch zwischen diesen vermittelt (siehe auch Abschnitt 4.3.1 und Abbildung 4.8). In einem einfachen ionischen Bild geben die TM-Ionen Elektronen ab, so daß Sauerstoff die Edelgaskonfiguration $[1s^2 2s^2] 2p^6$ erhält, also formal die Konfiguration $\text{TM}^{2+} \text{O}^{2-}$ entsteht. Die TM-Ionen befinden sich dabei formal in der Konfiguration $[\text{Ar}] 3d^n 4s^0$.

Die Übergangsmetallionen (Sauerstoffionen) sind von jeweils sechs Sauerstoffionen (TM-Ionen) in oktaedrischer Koordination umgeben (siehe Abb. 3.2). Damit spalten die fünffach entarteten d -Niveaus des freien TM-Ions im Kristallfeld der Sauerstoffionen auf.¹ Die Darstellungen der O_h Punktgruppe des Oktaeders zerfällt in die irreduziblen Darstellungen t_{2g} und e_g . Basisdarstellungen für t_{2g} sind die reellen Linearkombinationen d_{xy}, d_{yz} und d_{zx} . Die Keulen dieser Orbitale zeigen zu den nächsten Nachbarn im magnetischen Untergitter. Die Keulen der e_g -Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2} \equiv d_{z^2}$ zeigen in Richtung der nächsten Nachbarn entlang der Würfelkanten (Abb. 3.1).

Unterhalb der Néel-Temperatur T_N ordnen die magnetischen Momente der TM-Ionen in einer AF2 Ordnung (siehe Abb. 3.1). Damit reduziert sich die Symmetrie weiter. Die Raumgruppe der AF2 Phase ist $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)^2$. Einhergehend mit dem Ordnen der Momente ist eine leichte Verzerrung der Zelle aufgrund von Magnetostraktionseffekten (Rhombodrale (=trigonale) Stauchung entlang der (111) Richtung, so daß eine Verkürzung des Abstandes der magnetischen Blätter erfolgt bzw. tetragonale Verzerrung entlang einer Würfelkante).[102] Diese Verzerrung ist temperaturabhängig und wird maximal mit Erreichen des Grundzustands ($T = 0$). Diese Verzerrungen wurden in unseren Rechnungen vernachlässigt.

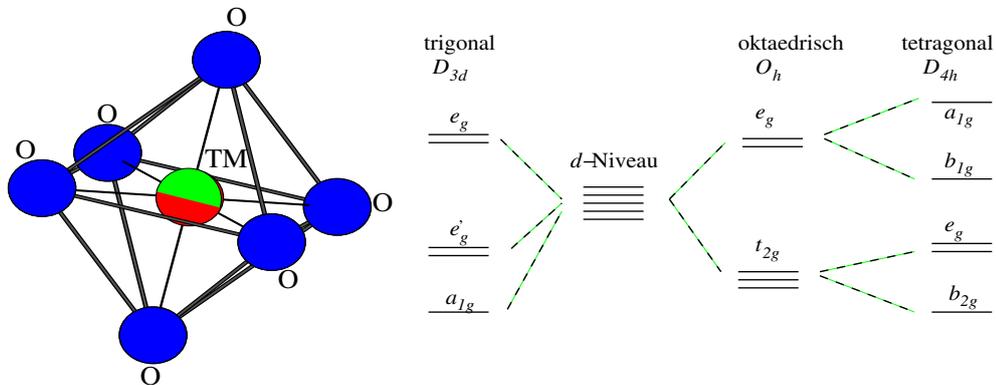


Abbildung 3.2: Kristallfeldaufspaltung des fünffach entarteten d -Niveaus des freien TM-Atoms in oktaedrischer Sauerstoff-Koordination führt zu einem zweifach entarteten e_g und einem dreifach entarteten t_{2g} Niveau ($\Gamma = e_g + t_{2g}$). Stauchen oder Strecken des Oktaeders entlang einer durch das TM-Ion laufenden Verbindungsachse zweier Sauerstoffionen (tetragonale Verzerrung) reduziert die Symmetrie weiter zu D_{4h} ($\Gamma = a_{1g} + b_{1g} = b_{2g} + e_g$). Bei einer trigonalen Verzerrung wird O_h zu D_{3d} reduziert ($\Gamma = a_{1g} + e_g + e'_g$).

¹Die Sauerstoff p -Orbitale bleiben entartet.

²Diese besitzt u.a. eine dreizählige Drehachse die senkrecht auf der Ebene der magnetischen Blätter steht, eine zweizählige Drehachse und eine Spiegelebene. Eine Diskussion der irreduziblen Darstellungen von D_{3d} ist z. B. in [101] enthalten.

3.2 Elektronische Struktur - Theorie und Experiment

In Bloch-Wilson-Bandisolatoren formieren schwach korrelierte Elektronen im Gitter Bänder und das Bandgap ergibt sich aus der einfachen Tatsache, das das oberste besetzte Band gefüllt ist und damit ein Elektronentransport unterbunden ist. Isolierende Übergangsmetallmonoxide stellen dagegen einen qualitativ anderen Zustand dar. Hier sind starke Korrelationen eines wechselwirkenden Vielteilchensystems der Grund für das Auftreten des Bandgaps. Starke *On-site* Coulombabstoßungen der Übergangsmetall d -Elektronen verhindern das Tunneln der d -Elektronen zwischen den TM-Ionen, die Elektronen kondensieren (lokalisieren) an den TM-Ionen und dies ergibt isolierendes Verhalten bei partiell gefüllten Bändern (siehe auch Abschnitt 2.2).

Die Coulombabstoßung ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron von einem TM-Platz zu einem anderen zu transferieren

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n). \quad (3.1)$$

In reinen Übergangsmetallen ist die Coulombabstoßung durch Elektronen der breiten $4s$ Bänder abgeschirmt, was U verglichen zu dem des freien Atoms stark reduziert und dazu führt, daß U kleiner als die Bandbreite W ist (Abb. 3.3 a). In Übergangs-

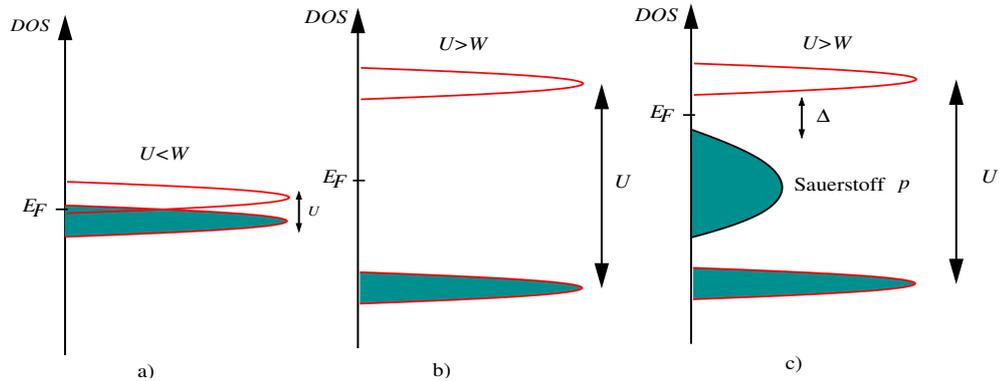


Abbildung 3.3: a) Schematische Bandstruktur eines Metalls. b) Mott-Hubbard-Isolator. c) Ladungstransfer-Isolator

metalloxiden werden diese s -Elektronen chemisch gebunden. Sie hybridisieren mit den Sauerstoff p -Niveaus. Die dabei gebildeten p -artigen bindenden Bänder liegen unterhalb der Fermi-Energie, während die $4s$ -artigen antibindenden Bänder unbesetzt bleiben. Damit ist kein effektives Abschirmen der Coulombabstoßung gegeben und es öffnet sich ein Mott-Hubbard-Gap (Abb. 3.3 b)).

Dies kann noch weiter verkompliziert werden. Die Energie um ein Elektron von einem TM-Ion zu einem Sauerstoff p -Niveau zu bringen ist durch

$$\Delta = E(d^{n-1}) - E(d^n) + E(p^{m+1}) - E(p^m) \quad (3.2)$$

gegeben. Ist diese Ladungstransferenergie kleiner als U ($U > \Delta$) dann liegt das Gap zwischen O- p Bändern und unbesetzten TM- d Bändern und das Material wird zum

Ladungstransfer-Isolator (Abb. 3.3 c)). Eine Klassifikation von Übergangsmetallverbindungen in Mott-Hubbard bzw. Ladungstransferisolatoren mittels der Parameter U , W und Δ ist im Zaanen-Sawatzky-Allen Modell erfaßt worden.[103]

Experimentelle Evidenzen für das Mott-Hubbard Szenario wurde aus *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) und *Angle Resolved Photoemission* (AR-PES) Studien gewonnen (für einen Überblick siehe [14]). Speziell NiO als Prototyp ist Zentrum des Interesses gewesen und wurde als Ladungstransfer-Isolator identifiziert.[58, 104, 105] Die magnetische Struktur der TMO wurde mittels Neutronen-Streuexperimenten, [102, 106] und Ramann-Streuung [107, 108] experimentell charakterisiert.

Mit dem Vorhandensein von starken Korrelationen stellt sich natürlich die Frage, inwieweit Methoden, die im Einteilchenbild arbeiten, potentiell dazu in der Lage sind in irgendeiner Weise den Vielteilchenaspekt einzubeziehen. DFT ist im Prinzip exakt. Vielteilcheneffekte werden in der Approximation des Austausch-Korrelations-Funktional (2.27) einbezogen. Andererseits gibt es quantenchemische Methoden, die von vornherein Vielteilchenaspekte durch Ansatz von Mehrteilchenwellenfunktionen berücksichtigen. Letztere haben aber den Nachteil, rechentechnisch sehr anspruchsvoll zu sein. Generell läßt sich sagen, daß im Moment von beiden Seiten, d. h. vom effektiven Einteilchenbild startend und vom Vielteilchenansatz ausgehend, eine adäquate Beschreibung der TMO unternommen wird, wobei teilweise auch eine Fusion beider Aspekte versucht wird (Stichwort DMFT).

Die **Hartree-Fock (HF)**-Methode, die im effektiven Einteilchenbild arbeitet, behandelt den Austausch zwar korrekt, enthält aber keine Korrelationen. Da im HF-Verfahren nur die besetzten Orbitale optimiert werden, sind Aussagen über unbesetzte Orbitale nicht vertrauenswürdig. Dies zieht unter anderem nach sich, daß die in HF-Studien zitierten Bandgaps [109] verglichen zum Experiment wesentlich zu groß ausfallen.

In der Konfigurationswechselwirkungsmethode (engl. *configuration interaction*, Abk. **CI**), die ein etabliertes Verfahren der Quantenchemie ist, versucht man die Wechselwirkungen in Molekülen oder *Clustern* mit einer expliziten Konstruktion der Wellenfunktion zu modellieren. Die Anwendung auf Festkörper setzt voraus, daß physikalische Effekte mittels eines solchen *lokalen* Modells zweckmäßig beschrieben werden können. Die in den TMO auftretende Lokalisierung von Elektronen, die sich durch schmale *d*-Bänder manifestiert, ist Grund für die Anwendung dieser Methode. Die Wechselwirkungen werden mit einem kleinen *Cluster*, z. B. $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}^{2+}$ modelliert. Dieser ist in einem Feld von Punktladungen eingebettet, um das Madelung-Potential der Festkörperionen explizit zu berücksichtigen. Im ersten Schritt werden Wellenfunktionen (Molekülorbitale) für verschiedene Zustände des Systems konstruiert. Aus diesen Einteilchenfunktionen wird eine Basis aus N -Elektronen-Slater-Determinanten angesetzt, in der schließlich die Gesamtwellenfunktion entwickelt wird. Der Satz von Besetzungszahlen der Molekülorbitale wird als Konfiguration bezeichnet. Im Gegensatz zur HF-Methode, in der nur eine einzelne Slater-Determinante einbezogen wird um den Grundzustand zu beschreiben, enthält die CI auch Ein- und Zweiteilchenanregungen. Damit wird ein großer Teil der Korrelationseffekte, der in HF überhaupt nicht berücksichtigt wird, einbezogen. Für kleine *Cluster* liegt die Anzahl der Determinanten in der Größenordnung von 10^2 - 10^3 . Diese Zahl explodiert jedoch mit der Anzahl der Atome im *Cluster* (z. B. $\approx 10^5$ Determinanten für einen Ni_2F_{11} cluster [110]) und der Rechenaufwand steigt sehr stark an bzw. es ist überhaupt nicht mehr möglich, größere Systeme zu rechnen.

Die CI behandelt die *Cluster*-Wellenfunktion im Prinzip exakt. Damit kann die elektronische Struktur in kontrollierter Art über die Einteilchenbeschreibung hinaus bestimmt werden. Dies erlaubt das Studium von angeregten Zuständen und ist eine verlässliche Methode Spektren zu deuten. Jedoch wie oben erwähnt, beruht die CI auf der Voraussetzung, daß lokale Effekte die Physik enthalten. Sobald aber der delokalisierte Aspekt wichtig wird, versagt sie. Bandstruktureffekte sind also schwer einzubeziehen.

Die Resultate von paramagnetischen **Bandstrukturrechnungen** für die *3d*-TMO die partiell gefüllte *d*-Bänder lieferten, ließen Mattheiss schlußfolgern, daß dies ein Indiz für das Zusammenbrechen der Bandtheorie in diesen Materialien sei.[111, 112] Spätere Untersuchungen von Terakura *et al.*[101, 113] im Rahmen von DFT-LSD lieferten ein Bandgap für NiO und MnO durch Austausch-Aufspaltung der *d*-Bänder, jedoch metallisches Verhalten für CoO und FeO. Die Autoren argumentieren, daß nicht die Bandtheorie versagt, sondern die LSD Näherung für Austausch und Korrelation. Damit bleibt das Problem bestehen, wie man von einem Bandbild kommend ein finites Gap erzeugen kann, welches erlaubt durch eine Coulombwechselwirkung U die Bänder zu splitten. Durch Einbeziehen von Orbitalpolarisationen konnte Norman [114] ein finites Bandgap für CoO erzeugen, jedoch versagte seine Methode für FeO. Blaha *et al.* [115] konnten durch Einbeziehung von Gradientenkorrekturen in das LSD Funktional (GGA) ein Bandgap für FeO und CoO erhalten. All diese Rechnungen jedoch zeigen die Breite der Kontroverse und sind oft auch unbefriedigend, da Bandgaps und magnetische Momente zu klein verglichen zum Experiment erhalten wurden.

Die **LDA+U** Bandstrukturmethode erlaubt Orbitalpolarisationen in den *d*-Schalen der TMO und öffnet ein Bandgap zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen mittels eines effektiven Hubbard- U (siehe auch Abschnitt 2.2). Bandgaps und magnetische Momente werden damit gut reproduziert[62, 65, 63]. Diese Methode ist breit anwendbar, jedoch ist U in allen Rechnungen ein Parameter, der je nach Gegebenheit angepaßt wird.

Die **SIC-Methode** ist ähnlich breit anwendbar und erreicht ein effektives Splitten der Bänder über ein orbitalabhängiges Potential. Dies wurde in den Abschnitten 2.2 und 2.3 ausführlich dargelegt. Für die TMO konnten mit dieser parameterfreien Methode Bandgaps und magnetische Momente über die gesamte *3d*-Reihe vorhergesagt werden, die in gutem Einklang mit dem Experiment stehen.[73, 89] Metallisches Verhalten für VO ergab sich innerhalb dieser Methode zwanglos aus dem Minimalprinzip des SIC-Energiefunktional welches delokalisierte Lösungen für die *3d*-Elektronen bevorzugte.

Die beiden letztgenannten Methoden arbeiten beide in einem effektiven Einteilchenbild. Kopplung von Bandstrukturmethoden und Vielteilchenaspekten wird mit der **DMFT** erreicht.[74]

Einen anderen Schritt in Richtung Vielteilchenbehandlung ist die **GW-Methode** in der die Selbstenergie der Elektronen als Produkt einer Wechselwirkungs-Greensfunktion und dem dynamisch abgeschirmten Coulombpotential W gegeben ist. Damit wurden in einer nicht selbstkonsistenten Rechnung ein Bandgap in NiO bestimmt, welches größer als das experimentelle ausfällt.[116] Eine selbstkonsistente Rechnung lieferte für NiO magnetische Momente, DOS und Bandgap in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.[117] Diese Rechnungen gestalten sich

jedoch sehr aufwendig und bergen viele technische Probleme.³

3.3 Oberflächen der Übergangsmetalloxide

XPS-Studien, welche zur Untersuchung der *bulk*-Eigenschaften benutzt wurden, sind zu wenig oberflächensensitiv, um die elektronische Struktur von TMO-Oberflächen zu studieren. Eine Methode, die Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Oberfläche zuläßt, ist die *Electron Energy Loss Spectroscopy* (**EELS**), [118, 119, 120] obwohl die Interpretation der Spektren nicht einfach ist.

Die Bestimmung der elektronischen Struktur mit dem Rastertunnelmikroskop (**STM**) wird durch den Umstand erschwert, daß die TMO bei Zimmertemperatur Isolatoren sind. *Elevated-Temperature*-STM ist jedoch in der Lage Daten über die elektronische Struktur von TMO zu gewinnen. [121] Ein STM-Bild stellt generell die *Elektronenstruktur* des Systems Substrat-Spitze dar, also i. a. nicht die Topografie der Oberfläche. Dies ist speziell für Isolatoren der Fall.⁴ In den letzten Jahren gewannen deswegen theoretischer Methoden bei der Interpretation von STM-Bildern immer mehr Gewicht. [123]

Neben der *Elevated-Temperature*-STM zum Mikroskopieren von Einkristallen wurden weiterhin dünne Schichten von NiO und CoO auf Metallsubstraten (Ag(100), Au(111)) untersucht. Auch in diesen Fällen ist eine Interpretation der STM-Bilder schwierig. [122, 124, 125, 126]

Speziell in den letzten Jahren wurden weitere Methoden entwickelt (*X-Ray Magnetic Linear Dichroism Spectromicroscopy* (**XMLD**), *Metastable Helium Atom Diffraction*), die die Untersuchung der magnetische Struktur von TMO-Oberflächen erlauben. [127, 128, 129, 130, 131] Ein STM, dessen Spitze spinpolarisiert ist (SP-STM), [132] könnte dazu dienen, die (anti-)ferromagnetische Struktur von TMO-Oberflächen zu untersuchen.⁵

Obwohl also in den letzten Jahren erheblicher Fortschritt bei der experimentellen Untersuchung von TMO-Oberflächen erzielt wurde, sind die theoretischen Untersuchungen zur elektronischen Struktur nicht sehr zahlreich. Grund dafür sind die oben erwähnten Probleme und Kontroversen die Elektronenstruktur der *bulk*-TMO betreffend.

3.4 LSD-SIC zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden

Die in LMTO implementierte LSD-SIC Bandstrukturmethode erlaubt die Behandlung von itineranten *und* lokalisierten Elektronen auf *ab initio* Basis in einem Formalismus. Dies erlaubt also die Bestimmung von der Bandstruktur *und* lokalen Effekten. Weiterhin arbeitet sie in einem effektiven Einteilchenbild, was den rechentechnischen Aufwand verglichen zu Vielteilchenformalismen handhabbar gestaltet.

³A. Ernst, private Mitteilungen.

⁴Ein Beispiel dafür ist die Kontrastumkehr des Tunnelbildes von NiO (100) bei Ändern des Vorzeichens der Tunnelspannung. [68] Mehr dazu in der Dissertation von I. Sebastian. [122]

⁵Mittels (SP)-STM konnte die antiferromagnetische Einheitsoberflächenzelle von Mn/W(110) sichtbar gemacht werden. [132]

Im weiteren weist die LSD-SIC Bandstrukturmethode gegenüber anderen Methoden Vorteile auf, die ihre Verwendung zum Studium der TMO(-Oberflächen) qualifizieren.

- Ihre Anwendung ist intensiv studiert worden und Erfahrungen wurden mit dieser Methode an einer Reihe unterschiedlichster Systeme gewonnen (*bulk*-TMO, *f*-Systeme, Hochtemperatursupraleiter, Materialien die *orbital ordering* zeigen [133, 91]).
- Mittels quantenchemischer *Cluster*-Rechnungen (CI) wurden lokale Anregungen und Magnetismus in TMO-Oberflächen untersucht.[134, 135, 136] Probleme dieser Methode liegen wie oben erwähnt aber darin, daß nur kleine Systeme untersucht werden können. Ein weiterer Nachteil liegt darin, daß Bandstruktureffekte nicht einbezogen werden.
- Die LDA+*U* Methode verlangt aufgrund ihrer *Mean-Field*-Behandlung und der Verwendung eines einfachen *U* bzw. *J*-Parameters in etwa denselben Aufwand, wie die LDA. Oberflächenstudien mittels dieser Methode liegen vor.[68, 137] Nun sind aber abgesehen von der Kontroverse über das *U*, u. a. die Gesamtenergien in diesem Formalismus natürlich eine Funktion von *U*. [70] Das verbietet eine eindeutige Bestimmung von Größen, die aus Gesamtenergierechnungen gewonnen werden. Eine Bestimmung von Wechselwirkungskonstanten, wie dies in der vorliegenden Arbeit getan wurde, ist also nicht eindeutig möglich.
- Die *Dynamical-Mean-Field-Methode* (siehe auch Abschnitt 2.2) ist aufgrund der Einbeziehung von Vielteilcheneffekten eine sehr aufwendige Methode. Speziell die Behandlung von Oberflächen sollte problematisch sein, weil in diesen Rechnungen sehr viele Atome pro Elementarzelle behandelt werden müssen.

Magnetische Wechselwirkungen bzw. Oberflächen von TMO wurden im Rahmen der LSD-SIC bisher (noch) nicht behandelt, woraus sich eine weitere Motivation der vorliegenden Arbeit ergibt.

Kapitel 4

NiO

NiO ist wohl einer der am meisten studierten Vertreter der Übergangsmetalloxide, nicht zuletzt deswegen, da es von N.F. Mott als Prototyp der stark korrelierten Systeme charakterisiert wurde.[13, 57, 138]

Zu NiO existieren zahlreiche Modellrechnungen, deren Parameter aus Experimenten bestimmt sind. Erst in den letzten zwei Dekaden sind *ab initio* Studien für NiO durchgeführt worden, die aber im allgemeinen Probleme mit der Beschreibung der Korrelationen in dieser Substanz hatten.

In diesem Kapitel wird eine ausführliche *ab initio* Studie von NiO und der NiO(100) Oberfläche im Rahmen der SIC-LSD vorgestellt. Dies soll zeigen, daß der SIC-LSD Formalismus, ausgehend von ersten Prinzipien, in der Lage ist, eine adäquate Beschreibung von TMO und deren Oberflächen zu liefern.

In den TMO existiert eine komplexe Verwebung von Gitter-, Spin-, und Orbitalfreiheitsgraden, was zur Folge hat, daß elektronische und magnetische Struktur eng miteinander wechselwirken. Trotzdem wird versucht, in der folgenden Darstellung eine Trennung von Elektronenstruktur und Magnetismus in NiO zu akzentuieren. Besonderes Augenmerk soll auf magnetische Wechselwirkungen, charakterisiert durch Austauschwechselwirkungskonstanten, gerichtet werden.

Theoretische Studien zeigen, daß die Symmetriebrechung an einer Oberfläche die starke Verwebung der vorgenannten Freiheitsgrade noch weiter verkompliziert und Grund zu interessanten Effekten liefern kann. So wurde zum Beispiel in dem Oxid CaMnO_3 eine magnetische Rekonstruktion der Oberfläche vorhergesagt, [139] welche mit einer dramatischen Änderung der Austauschwechselwirkungskonstanten an der Oberfläche einhergeht.

Die Kenntnis der Austauschwechselwirkungskonstanten in der Nähe der Oberfläche kann zur Bestimmung des kritischen Verhaltens im Rahmen von *Mean-Field*-Theorien genutzt werden. Für Ising-Systeme bestimmen die Austauschwechselwirkungskonstanten an der Oberfläche J^S , die Art des Übergangs, welcher beim Erniedrigen der Temperatur auftritt.¹ Deswegen ist die quantitative Bestimmung von Austauschwechselwirkungskonstanten wichtig für die Beschreibung von Phasenübergängen an der Oberfläche und *ab initio*-Studien können dabei helfen, expe-

¹Ist J^S kleiner als ein kritischer Wert J_c^S ordnet die Oberfläche forciert durch den *bulk* an der kritischen Temperatur des *bulks* T_c^b . Dieser Übergang wird gewöhnlich genannt.[140] Ein spezieller Übergang findet für $J_S = J_c^b$ statt, wenn *bulk* und Oberfläche unabhängig voneinander ordnen.[141] Für $J_S > J_c^b$ ordnet die Oberfläche schon, während der *bulk* noch in der paramagnetischen Phase ist – dieser Übergang wird als außergewöhnlich bezeichnet.[140]

rimentelle Sachverhalte auf mikroskopische Wechselwirkungen zurückzuführen.

Vorbereitend für eine Studie der NiO(100)-Oberfläche untersuchen wir sorgfältig die elektronische Struktur von *bulk*-NiO. Einem Einschub über magnetische Wechselwirkungen folgend, stellen wir eine quantitative Bestimmung der magnetischen Wechselwirkungen, so wie sie durch Austauschwechselwirkungskonstanten charakterisiert sind, sowohl für *bulk*-NiO als auch der NiO(100) Oberfläche dar.

4.1 Elektronische Struktur von NiO

4.1.1 Methodische Aspekte

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur wurde die im Abschnitt 2.3 beschriebene SIC-LSD in einer Implementation in eine LMTO-ASA-Bandstruktur-Methode (Abschnitt 2.1.6) verwendet. Die Darstellung der Strukturkonstanten erfolgte dabei in einer *tight-binding*-Form – die Wellenfunktion wird dabei in eine Kombination abgeschirmter *Muffin-Tin*-Orbitale entwickelt (SIC-LSD in TB-LMTO-ASA). Die Minimierung des SIC-LSD-Funktional E^{SIC} wird damit zu einem nichtlinearen Problem in der Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten. Bei der Konstruktion der LMTO wurde ein Energiefenster benutzt (Bereich in dem die Linearisierung der Partialwellen erfolgt; es gibt auch Verallgemeinerungen, die mehrere Energiefenster benutzen.)

Die Steinsalz-Struktur (NaCl) von NiO ist offen, d. h. bei Raumfüllung durch berührende Kugeln entsteht sehr viel Zwischenraum. In der ASA hat dies zur Folge, daß sich die Kugeln stark überlappen. Deswegen wurden in der Arbeit zwei verschiedene Modellierungen des Zellpotentials vorgenommen – in einem *Set-Up* wurden ASA-Kugeln nur auf den Plätzen des NaCl Gitters verwendet, in einem zweiten *Set-Up* wurden leere Kugeln (*empty spheres*, Abk. ES) in Zwischenräumen plaziert. Im ersten Fall wurden die ASA-Radien der Größe 2.70 a.u. und 2.16 a.u. für Ni bzw. Sauerstoffkugeln verwendet, im zweiten Radien der Größe 2.52 a.u., 2.10 a.u. und 1.41 a.u. für Ni, O und ES. Die Summe der Volumina ergibt das Zellvolumen bei der Gitterkonstante von 4.193 Å (7.924 a.u.).[142] In sämtlichen Rechnungen zu NiO wurde die trigonale Verzerrung der Einheitszelle (exp. unterhalb von T_N beobachtet [102]) vernachlässigt.

Die *Core*-Zustände in den ASA-Sphären sind Lösungen der Dirac-Gleichung. Für die Bestimmung der Valenzzustände wurde die skalar-relativistische Näherung zur Dirac-Gleichung verwendet, d. h. die Spin-Bahn-Kopplung wird vernachlässigt.

Der verwendete LMTO-Basissatz für die Valenzzustände wurde von uns optimiert, um bei minimaler Basissatzgröße die besten Ergebnisse zu liefern. Dies war auch im Hinblick auf spätere Untersuchungen der Oberfläche wichtig, da in diesen Rechnungen der Basissatz aufgrund der großen Zahl von Atomen in der Zelle den Rechenaufwand um mehrere Größenordnungen steigen läßt. Die Basisfunktionen in den Kugeln wurden für die Ni-Kugeln mit $4s$, $4p$ und $3d$ *low-waves* angesetzt, in den Sauerstoffkugeln erfolgte eine Entwicklung in $2s$, $2p$ -*low-waves* und weggefalteten $3d$ -Wellen.[55] In den ES wurden die LMTO's in $1s$ -*low-waves* und weggefaltete $1p$ -Wellen angesetzt. Alle niedriger liegenden Zustände wurden als *Core*-Zustände behandelt. In dem *Set-up* ohne Einbeziehung von ES wurden sogenannte *combined corrections* einbezogen,[41] welche den durch die ASA verursachten Fehler (Näherung des Wigner-Seitz-Polyeders durch eine Kugel) vermindern.

NiO wird im Rahmen der SIC-LSD als Isolator bestimmt, d. h. NiO hat keine Zustände an der Fermi-Kante. Dies hatte zur Folge, daß eine *k-Mesh*-Konvergenz schon mit einer relativ geringen Anzahl von *k*-Punkten in der Brillouinzone erreicht werden konnte (typischerweise reichen ≈ 100 -300 Punkte in der vollen BZ für eine Elementarzelle, die zwei Formeleinheiten NiO enthält, aus). Zustandsdichten wurden mittels der Tetraedermethode (siehe [41] und dortige Referenzen) berechnet. Für die Transformation zwischen lokalisierter und delokalisierter Darstellung, Gleichung (2.94), wird eine Summation in der vollen BZ vorgenommen, wobei 64 *k*-Punkte verwendet wurden.

Für das LSD-Austausch-Korrelations-Funktional wurde die Parametrisierung von Ceperley-Alder verwendet. [37]

4.1.2 Ergebnisse

Hier werden die Ergebnisse von Rechnungen für NiO in verschiedenen magnetischen Ordnungen vorgestellt, speziell die antiferromagnetische vom Typ 2 (AF2, Grundzustand, siehe auch Abb. 3.1), die AF1-Struktur, in der Ebenen gleichen Spins der Ni-Atome entlang der [100] Richtung gestapelt sind (Abb. 4.10(a)) und die ferromagnetische Ordnung, FM (auf magnetische Ordnungen wird im Kapitel 4.3.2 ausführlicher eingegangen).

Um das absolute Minimum des SIC-Energiefunktionals (2.81) zu finden, müssen im Prinzip alle Zerlegungen der Sätze von Zuständen in lokalisierte und delokalisierte untersucht werden. Für *bulk*-NiO stellt sich heraus, daß das Korrigieren der 8 Ni-*d* Zustände zum absoluten Minimum führt. [89] Im kubischen NiO spalten die Spin-auf und -ab *d*-Zustände durch die Austauschspaltung auf. Das Kristallfeld führt zu einer weiteren Aufspaltung in t_{2g} und e_g Zustände (siehe auch Abb. 3.2).² In allen magnetischen Ordnungen wird das SIC-Funktional durch Korrigieren der fünf Majoritätselektronen und drei Minoritäts t_{2g} Elektronen minimiert.

Man erwartet, daß die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen magnetischen Ordnungen sehr gering sind. Speziell im Hinblick auf die späteren quantitativen Betrachtungen zu den Austauschwechselwirkungen führten wir deshalb die Rechnungen zu den magnetischen Ordnungen in einer Superzelle aus, die acht Formeleinheiten NiO enthielt. In dieser konnten alle magnetischen Ordnungen realisiert werden. Mögliche Fehler infolge von Brillouinzonensummationen über geometrisch verschiedene BZ sollten damit vermieden werden. Die Ergebnisse der SIC-LSD Rechnung für die Bandgaps, die magnetischen Momente und Gesamtenergieunterschiede sind in Tabelle 4.1 angegeben. Das mittels SIC-LSD berechnete magnetische Moment auf den Ni-Sphären variiert nur schwach in den verschiedenen magnetischen Phasen. Im Falle der AF2-Struktur hat Sauerstoff (aus Symmetriegründen) kein magnetisches Moment, während es in AF1 ein kleines Moment von $0.12\mu_B$ hat. In der ferromagnetischen Ordnung ist Sauerstoff so polarisiert, daß das Gesamtmoment pro Formeleinheit $2\mu_B$ ist. Dies folgt aus der Tatsache, daß alle besetzten Bänder voll und durch eine Bandlücke von den unbesetzten getrennt sind, was zu einem ganzzahligen Moment pro Formeleinheit führt (in Einheiten μ_B).

Wie aus der letzten Spalte von Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, wird die AF2 Ordnung in SIC-LSD als Grundzustand bestimmt, gefolgt von der FM und der

²Die antiferromagnetische Ordnung erniedrigt die Symmetrie noch weiter, aber man kann die Zustände immer noch mit t_{2g} und e_g identifizieren.

	Gap in eV	ΔN_{Ni} in e	$ \mu /\mu_B$ auf Ni	$ \mu /\mu_B$ auf O	Energiedifferenz ($E - E^{AF2}$) in meV/Formeleinheit
AF2	2.78	0.000	1.56	0.00	0.00
AF1	1.36	0.016	1.69	0.12	152.93
FM	1.56	0.009	1.66	0.34	115.95
AF2 ES	3.02	0.000	1.58	0.00	0.00
AF1 ES	1.52	0.019	1.70	0.12	135.20
FM ES	1.75	0.013	1.67	0.33	106.41
AF2, LSD	0.25		1.03	0.00	

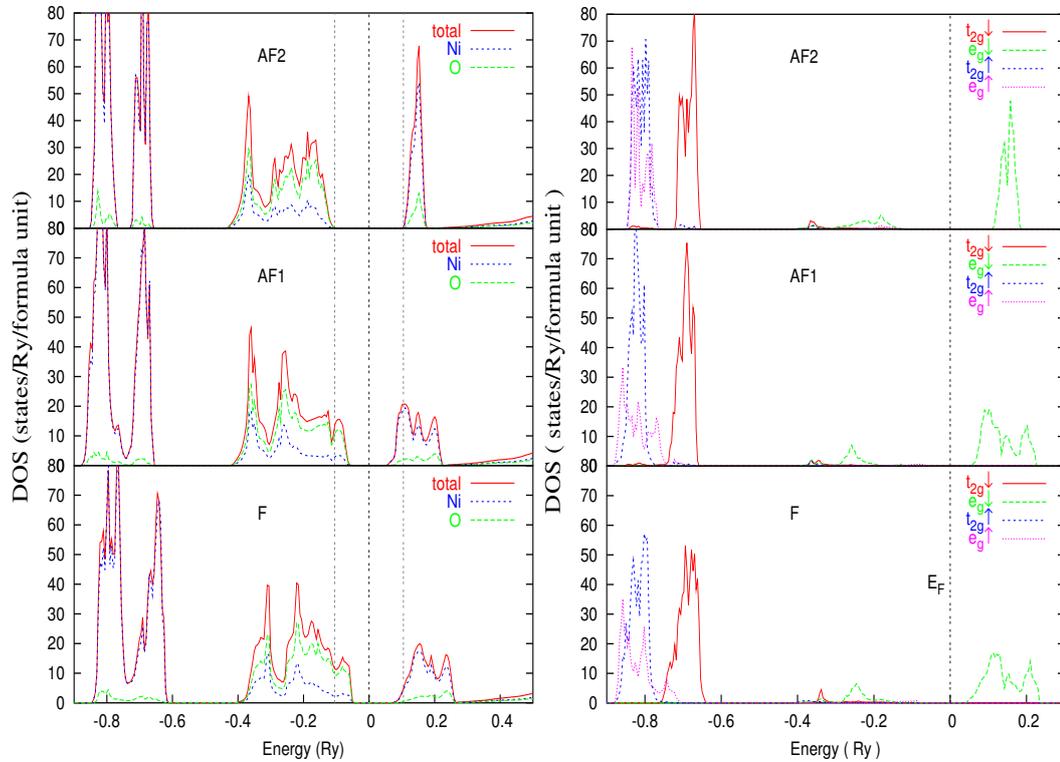
Tabelle 4.1: Vergleich der verschiedenen im Rahmen der LSD-SIC-Methode berechneten magnetischen Strukturen von NiO. $\Delta N_{Ni} = N_{Ni}(E_F) - N_{Ni}^{AF2}(E_F)$ ist die Differenz zwischen der Ladung in der Ni-ASA-Sphäre für die gegebene magnetische Ordnung relativ zur AF2 Ordnung. Im Grundzustand (AF2) wird das Bandgap und das magnetische Moment mit $4.3eV$ [58] bzw. $\approx 1.7\mu_B$ angegeben. (siehe Refs. in [73]).

AF1 Lösung. Das Verhältnis der Energiedifferenzen zwischen FM-AF1 und FM-AF2 ist rund drei. Dieselbe Abfolge der Gesamtenergien und ähnliche Verhältnisse wurden auch in einer Hartree-Fock Studie gefunden,[109] obwohl die Absolutwerte der Energieunterschiede dort geringer ausfielen.

Weiterhin zeigt Tabelle 4.1, daß kleine Ladungsumverteilungen zwischen den ASA-Kugeln von Ni und Sauerstoff auftreten, wenn sich die magnetische Ordnung ändert. Interessanterweise tragen die ES im zweiten *Set-up* unabhängig von der magnetischen Ordnung dieselbe Ladung, was zeigt, daß die Ladungsumverteilung auf der Ni-O Brücke stattfindet.

Das Bandgap variiert mit der magnetischen Ordnung und ist für die AF2-Ordnung am größten. Die Größe des Bandgaps zeigt in unseren Rechnungen eine leichte Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz und der Wahl der ASA-Radien. So erhielten wir in einem *Set-up*, welches *f*-Wellenfunktionen auf den Ni-Sphären (*Set-up* mit ES auf Zwischengitterplätzen) enthielt, ein Bandgap von 3.45 eV. Da jedoch, wie oben angesprochen, die Größe des Eigenwertproblems beim Studium der Oberfläche anwächst und wir später die Ergebnisse von Oberflächen konsistent mit den *bulk*-Resultaten vergleichen wollen, haben wir uns auf einen minimal-adäquaten Basissatz beschränkt.

In Abb. 4.1(a) ist die Zustandsdichte (DOS) von NiO dargestellt. Ihr kann man entnehmen, daß die SIC-LSD unabhängig von der magnetischen Ordnung NiO als Ladungstransferisolator bestimmt (siehe auch Abb. 3.3). Die obere Valenzbandkante hat vorwiegend Sauerstoff-*p*-Charakter mit einer kleinen Beimischung von Ni-*d* Zuständen, während der Boden des Leitungsbandes in allen magnetischen Ordnungen Ni-*d*-Charakter hat. Weiterhin ist eine Verbreiterung des Ni-*d* Leitungsbandes in AF1 und FM verglichen zu AF2 festzustellen. Auch sind die weit unten liegenden Ni *d*-Bänder im Falle von AF1 und FM nicht mehr durch die Austauschaufspaltung separiert. Das Verbreitern der Bänder und das Variieren der Bandlücke in AF1 und FM verglichen zu AF2 läßt sich anhand eines einfachen Modells der Formierung von Bändern in TMO analysieren (siehe auch Terakura *et al.* [101]). In diesem Modell



(a) Atomaufgelöste DOS für NiO.

(b) Spin- und orbitalaufgelöste Ni- d DOS.

Abbildung 4.1: Mit SIC-LSD berechnete Zustandsdichten für verschiedene magnetische Ordnungen von NiO. Energien sind bezüglich E_F angegeben. Die vertikale gestrichelte Linie für die Energie $E = E_F = 0$ markiert die Fermi-Energie. Die vertikalen Punktlinien geben die Breite des Bandgaps der AF2-Ordnung an.

schaltet man sukzessiv die Wechselwirkung in und zwischen den TM-Ionen ein (siehe Abb. 4.2).³ Die atomaren d -Niveaus der TM-Ionen spalten durch Austauschwechselwirkung und Kristallfeld auf. Weitere Kopplungen innerhalb und zwischen den antiferromagnetischen Untergittern führen zur Ausbildung von Bändern. Wichtig ist der Superaustausch zwischen den übernächsten TM-Kationen-Nachbarn über die Sauerstoff- p -Orbitale. Diese Kopplung ist vom $dd\sigma$ -Typ und verbindet e_g Orbitale. Zwei Konsequenzen bestimmen damit die Größe der Bandlücke in Abhängigkeit von der magnetischen Ordnung. Erstens sind in der AF2 Phase e_g Orbitale von TM-Ionen entgegengesetzten Spins über die Sauerstoffbrücke verbunden, während in AF1 und FM Ordnung TM-Ionen gleichen Spins gekoppelt sind. Damit ist in der AF2 Phase spinerhaltendes Hüpfen zwischen übernächsten Nachbarn unterdrückt und damit auch ein Verbreitern der Bänder, was zu einer größeren Separation der Bandkanten führt. Zweitens führt das antiferromagnetische Koppeln der zwei Untergitter im Falle von AF2 zu einem Verschieben der e_g Zustände zwischen den Majoritäts- und Minoritätsspinbändern.

Es gelang uns nicht, in einer LSD-Rechnung (ohne SIC) die AF1 oder FM Lösung

³In den folgenden Ausführungen wird das Sauerstoffuntergitter nicht betrachtet.

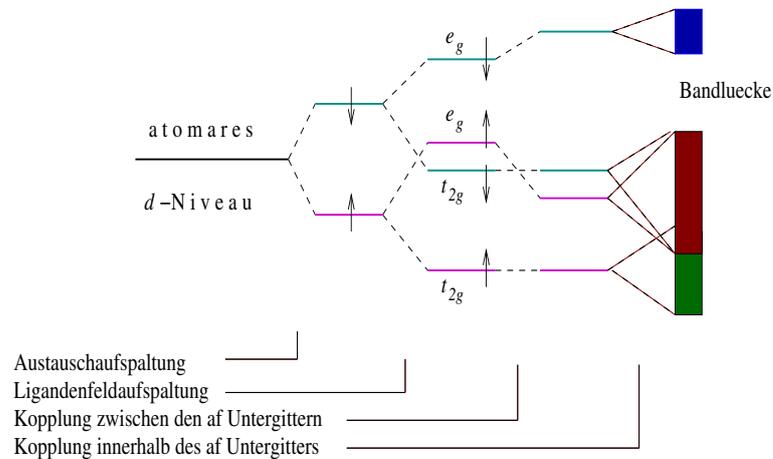


Abbildung 4.2: Formierung von Bändern in NiO (AF2). Nach Terakura *et al.*[101]

zu stabilisieren. Dies wurde auch von Terakura *et al.* beobachtet.[101] Die LSD ist nur in der AF2-Phase fähig, daß Bandgap zu stabilisieren. Im Vergleich dazu kann man in MnO für alle drei magnetischen Phasen Lösungen erhalten, jedoch ist nur die AF2 isolierend. Dies und die starke Unterschätzung des Bandgaps bzw. der magnetischen Momente auf den TM-Kationen zeigt, daß die LSD-Näherung für diese Systeme versagt.

Hier sollte noch erwähnt werden, daß ein isolierender *paramagnetischer* Zustand weder in LDA, noch in LDA+ U , noch in SIC-LSD realisiert werden kann. Methoden, wie z. B. die "Hubbard- I "-Näherung oder LDA++, welche über *Mean-Field* hinausgehende dynamische Effekte einbeziehen, sind in der Lage eine Pseudobandlücke von etwa 3.5 eV in paramagnetischem NiO zu erzeugen.[75]

4.2 Die NiO(100) Oberfläche

Low-Energy Electron Diffraction (LEED) Studien zeigen, daß die (100) Oberfläche von NiO aus einer nahezu perfekten Terminierung von *bulk*-NiO hervorgeht. Sie zeigt keine Rekonstruktionen und nur eine kleine kontrahierende Relaxation der Oberflächenschichten (kleiner als 2%).[143, 144] Frühe LEED-Untersuchungen der Oberflächenspinordnung bestimmten eine 2x1 magnetische Oberflächeneinheit, die auf eine *bulk*-Terminierung hinweist. Jüngere Experimente unter Verwendung der Methode der Beugung von metastabilem 3S Heliumatomen[129, 130] bestätigen die 2x1 Oberflächenspinstruktur, die aus einer perfekten *bulk*-Terminierung hervorgeht (siehe Abb. 4.3). Aus diesem Grunde studierten wir zuerst eine (100) Oberfläche, die diese spezielle magnetische Struktur zeigt.

4.2.1 Modellierung der Oberfläche

Die Oberfläche wurde im Rahmen einer Superzellenmethode modelliert (siehe Abschnitt 2.4), d. h. mittels einer periodischen Anordnung von NiO-Slabs in z Richtung,⁴ welche durch Vakuum getrennt sind. Vakuum wird durch Lagen von ES re-

⁴Dies definiere die Oberflächennormale.

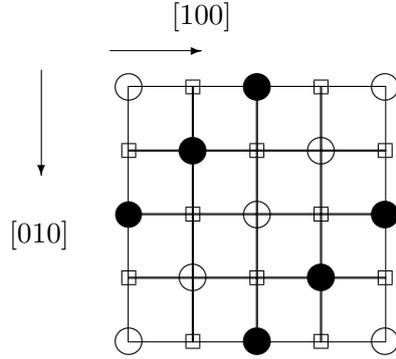


Abbildung 4.3: (100)-Oberfläche von NiO (schematisch). Rechtecke symbolisieren Sauerstoff, Kreise symbolisieren Ni. Man erkennt das *fcc*-Muster der zwei Untergitter der NaCl-Struktur. Diese Oberfläche ist nicht polar. Die AF2-magnetische Struktur ist angedeutet, wobei Ni Spin-auf bzw. Ni Spin-ab durch leere und offene Kreise bezeichnet sind.

i	k_{\parallel}	k_{\perp}	$E_T^{(i)}$ in Ryd	$E_T^{(i)} - E_T^{(4)}$ in mRyd
1	6	2	-44617.631537	7.9
2	12	2	-44617.634433	7.0
3	15	3	-44617.638566	2.9
4	64	4	-44617.639413	0.0

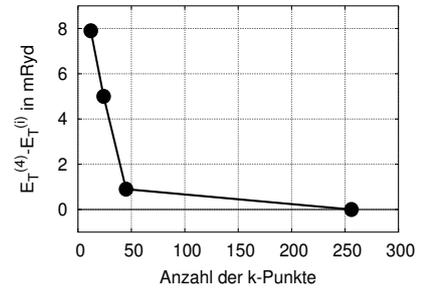


Abbildung 4.4: \mathbf{k} -Mesh Konvergenz der Gesamtenergie in den Superzellenrechnungen für die NiO(100) Oberfläche.

präsentiert, in denen LMTO-*s low-waves* und hinuntergefaltete *p-waves* angesetzt sind. In unseren Rechnungen stellte sich heraus, daß ein *Set-up*, welches aus sieben Lagen NiO und fünf Lagen ES besteht, zum Entkoppeln der beiden Oberflächen führte und in der Mitte des NiO-Slabs eine zu *bulk* vergleichbare elektronische Struktur lieferte. Im Vakuum ersetzten wir die Ni- und Sauerstoff-ASA-Kugeln durch zwei Typen von ES, deren Radius so gewählt wurde, daß die NaCl-Struktur der Gesamtanordnung bewahrt wurde. Die Flächeneinheit für die AF2 Ordnung enthält zwei Formeleinheiten NiO pro Lage, wie in Abbildung 4.16 gezeigt. Obwohl die Verwendung von ES zur Minimierung der Überlappung im Falle der *bulk*-Rechnungen wenig Einfluß auf die Ergebnisse hatte, stellte sich bei den Oberflächen heraus, daß dies speziell bei den Gesamtenergien wichtig ist. Darauf wird noch einmal bei der Behandlung der magnetischen Wechselwirkungen zurückgekommen. Die Aspekte der elektronischen Struktur, die im folgenden dargestellt werden (DOS, Oberflächenzustände) sind davon jedoch wenig beeinflusst.

Um einen möglichst konsistenten Vergleich zu den *bulk*-Rechnungen zuzulassen, wurden alle geometrieunabhängigen Parameter denen der *bulk*-Rechnungen gleichgesetzt (Entwicklung der LMTOs in den Sphären, ASA-Radien, Gitterkonstante, Austausch-Korrelationsfunktional, *etc.*).

Besondere Sorgfalt verwendeten wir auf die Konvergenz bezüglich der Brillouin-zonenintegrationen für die Superzelle. Da die laterale Ausdehnung der Superzelle wesentlich kleiner als die Ausdehnung der Zelle in der Richtung senkrecht zur Oberfläche ist, hat die Brillouinzone in Richtung $k_z = k_{\perp}$ eine deutlich kleinere Ausdehnung als senkrecht dazu. Deswegen verwendeten wir für die k_{\perp} -Unterteilung bei der Bildung des Grids wesentlich weniger Punkte als in der Oberflächenbrillouinzone (charakterisiert durch \mathbf{k}_{\parallel}). In Abb. 4.4 ist die Konvergenz bzgl. des \mathbf{k} -Grids ange-

geben. Es ist zu erkennen, daß, wie im *bulk*, schon eine relativ geringe Anzahl von \mathbf{k} -Punkten ausreicht, um verlässliche Resultate für die Gesamtenergie zu erzielen.

4.2.2 Resultate

In den Abbildungen 4.6 und 4.5 sind die schichtaufgelösten SIC-LSD-Zustandsdichten auf den Sauerstoff- und Ni-ASA-Kugeln und den ES der ersten Vakuumlage dargestellt. Zum Vergleich sind weiterhin die DOS einer entsprechenden *bulk* Rechnung dargestellt.⁵ Man erkennt, daß die zentrale Schicht des NiO-Slabs ($S - 3$) eine *bulk*-ähnliche DOS hat.⁶ Die Störung, erzeugt durch die Oberfläche, klingt sehr schnell ab. Dies zeigen auch unsere Werte für die Ladungen und Spinmomente auf den ASA-Kugeln der mittleren Schicht, die denen des *bulk*-Systems gleichen.

Weiterhin sind zwei scharfe Spitzen in den Zustandsdichten an den gegenüberliegenden Bandlückenkanten auszumachen. Diese sind Oberflächenzustände, da diese Spitzen auf die Umgebung der Oberflächenlage (S) beschränkt sind. Diese Zustände verursachen die Maxima in den DOS der ES über den Ni und Sauerstoffkugeln. Eine detailliertere Analyse zeigt, daß der Zustand am Boden des Leitungsbandes in der obersten Lage von Ni Zuständen herrührt und betonten d_{z^2} -Charakter hat. Die Zustände an der Oberkante des Valenzbandes haben Sauerstoff p_z -Charakter. Diese Zustände wurden ebenfalls in einer LDA+ U -Studie gefunden, [68] und haben ihren Grund in der Symmetrierniedrigung, die an der Oberfläche auftritt. Dort wird die Symmetrie zu C_{4v} reduziert, da die oktaedrische Koordination (siehe Abb. 3.2) durch Entfernen eines Liganden zerstört wird. Dies führt in einer Symmetrieanalyse von Ladungen in einer solchen Umgebung dazu, [145] daß die Sauerstoff p_z -Orbitale energetisch angehoben und die d_{z^2} -Orbitale abgesenkt werden (in oktaedrischer *bulk*-Koordination sind die drei Sauerstoff p - und die zwei Ni e_g -Orbitale entartet).

Weiterhin wird aus den Abbildungen 4.6 und 4.5 deutlich, daß die Größe des Bandgaps an der Oberfläche reduziert ist. Dies kann auf eine Verschiebung des Madelung-Potentials, welche durch den fehlenden Halbraum verursacht wird, zurückgeführt werden und wurde schon von Pothuizen *et al.* diskutiert. [146] Unsere Rechnungen ergaben eine Verminderung des Bandgaps um 0.27 eV, was in guter Übereinstimmung mit einer LDA+ U -Studie ist (dortige Verminderung: 0.29 eV). [68]

Eine weitere wichtige Frage, die sich stellt ist, wie verlässlich die Gesamtenergien in unseren Rechnungen sind. Zu diesem Zweck verwendeten wir die *Set-ups*, mit denen wir bis zu diesem Punkt gearbeitet hatten, und führten Spin-flips in der Oberflächenlage S auf den Ni-Atomen aus (siehe Abb. 4.7). Wenn die Gesamtenergien vertrauenswürdig sein sollten, müßte die experimentell beobachtete ideale AF2-Terminierung des *bulk* die energetisch günstigste sein, was tatsächlich ein Ergebnis unserer Rechnungen ist. Dies war der Fall in *beiden* Superzellenmodellen, d. .h. mit und ohne ES, zur Raumfüllung in der NaCl-Struktur. Für die Reihenfolge der Energien fanden wir die Beziehung

$$E_I < E_{III} < E_{II}. \quad (4.1)$$

Da die Konfiguration I (ideale AF2-Terminierung) das Modell der stark kovalenten Bindung übernächster Nachbarn in NiO, vermittelt durch Sauerstoff p -Zustände,

⁵In der AF2 Ordnung sind die spinsummierten DOS für die Atome entgegengesetzten Spins wegen der antiferromagnetischen Ordnung gleich – deswegen ist es ausreichend, nur die DOS eines Ni bzw. Sauerstoffatoms pro Lage darzustellen.

⁶Die Numerierung der Schichten erfolgt ausgehend von der Oberflächenschicht S .

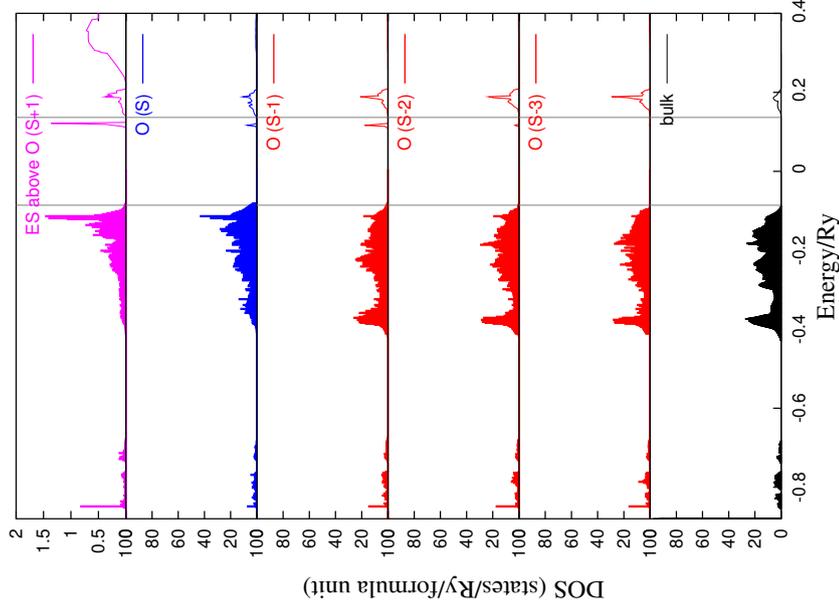


Abbildung 4.5: SIC-LSD DOS projiziert auf O-2p Zustände. Der oberste Graph zeigt die DOS projiziert auf die ES (*empty sphere*) in der ersten Vakuumlage über dem O-Ion der Oberflächen-NiO-Schicht.

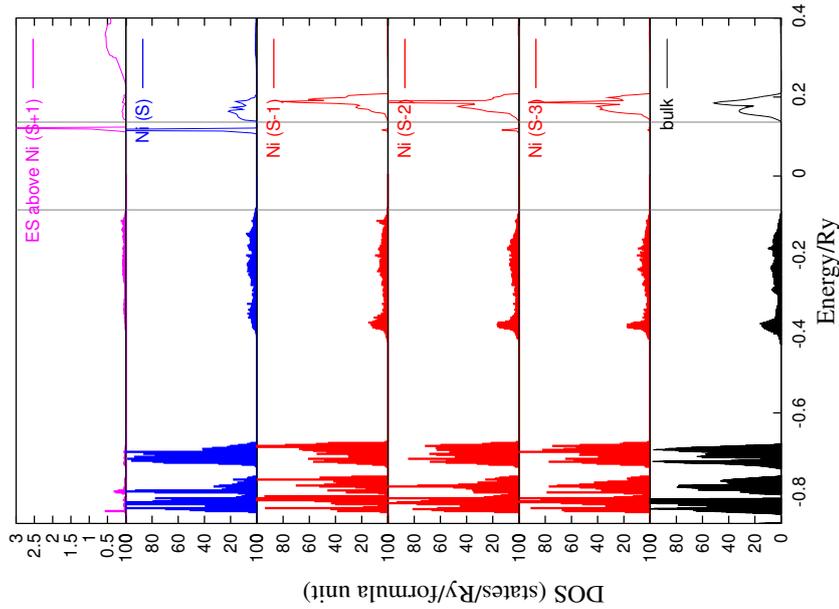


Abbildung 4.6: Schichtaufgelöste SIC-LSD DOS projiziert auf Ni-3d Zustände. Der oberste Graph zeigt die DOS projiziert auf die ES (*empty sphere*) in der ersten Vakuumlage über dem Ni-Ion der Oberflächen-NiO-Schicht. Vertikale Linien an den gegenüberliegenden Enden des Bandgaps sind Hilfslinien, um die Verringerung des Bandgaps, verglichen zum *bulk*-Bandgap zu veranschaulichen (zum Vergleich ist die *bulk*-DOS im untersten Graphen angegeben).

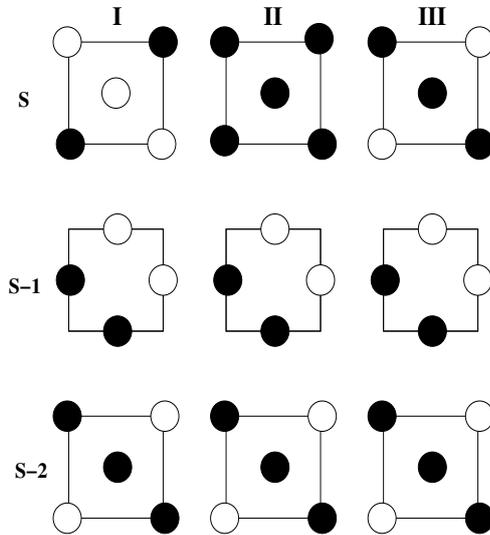


Abbildung 4.7: Verschiedene magnetische Ordnungen an der Oberfläche, schematisch (volle Kreise Ni-Spin-auf, leere Kreise Ni-Spin-ab). In der oberen Reihe sind verschiedene Terminierungen gezeigt, die das Koppeln zur Lage (S-2) zeigen. (I) korrespondiert zu einem idealen AF2 Abschluß, (II) zeigt f_m -Kopplung innerhalb der Oberflächenlage und (III) f_m -Kopplung welche eine f_m Kopplung dieser TM-Kationen in dieser Lage zu übernächsten Nachbarn in der Lage (S-2) zur Folge hat.

am wenigsten verletzt, bestätigt dies, daß selbst bei Symmetrieverminderung durch Bildung einer Oberfläche der Superaustausch der dominierende Faktor bleibt.

Angesichts der großen absoluten Gesamtenergien, verglichen mit den um Größenordnungen kleiner zu erwartenden Energieunterschieden aufgrund magnetischer Umordnungen, erlaubt dieses Ergebnis die Schlußfolgerung, daß die SIC-LSD verlässliche Gesamtenergien liefert. Dies wird in den nächsten Abschnitten, in denen Gesamtenergieunterschiede zur quantitativen Bestimmung der magnetischen Wechselwirkungen benutzt werden, noch deutlicher werden.

Zusammenfassend läßt sich also bis hierhin sagen, daß die SIC-LSD-Näherung für NiO überzeugende Resultate liefert. Magnetische Momente, die Bandlücke und der Charakter der Bandlücke (Ladungstransferisolator) werden für *bulk* in Übereinstimmung mit dem Experiment bestimmt. Die Beschreibung der elektronischen Struktur der NiO(100) Oberfläche ist konsistent mit den existierenden experimentellen und theoretischen Studien.

Vorbereitend für eine intensivere Studie der magnetischen Wechselwirkungen, werden im nächsten Abschnitt dazu die wichtigsten Vorbetrachtungen und Notationen zusammengetragen.

4.3 Magnetische Wechselwirkungen

In den zwanziger Jahren entdeckten Dirac und Heisenberg [147, 148] den Schlüssel zur Ursache des Phänomens des Ferromagnetismus in Festkörpern. Sie stellten fest, daß die Gesetze der Quantenmechanik die Existenz einer effektiven Wechselwirkung J zwischen den Spins benachbarter Atome mit überlappenden Wellenfunktionen implizieren. Diese Spinwechselwirkung ist der Schlüssel zu einer mikroskopischen Theorie des (Anti-) Ferromagnetismus und anderer kooperativer Phänomene.

In diesem Abschnitt wird kurz umrissen, wie die magnetischen Wechselwirkungen in Rahmen der Austauschkopplung modelliert werden. Obwohl der Hamiltonoperator der betrachteten Systeme spinunabhängig ist, führen das Pauli-Prinzip und der daraus resultierende antisymmetrische Ansatz für die Wellenfunktion, kombi-

nirt mit der Coulombwechselwirkung, zu einer Austauschwechselwirkung, die durch einen *effektiven* Hamiltonoperator modelliert werden kann, der explizit eine Spin-Spin-Kopplung enthält. Diese Wechselwirkung zweier Spins kann in erster Ordnung als Skalarprodukt $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ geschrieben werden, welches zum sogenannten Heisenberg-Modell der Austauschwechselwirkung führt.

Die im Heisenberg-Modell enthaltenen Austauschwechselwirkungskonstanten bestimmen makroskopische Eigenschaften, die experimentell zugänglich sind. Um eine Verbindung zwischen Experiment und Theorie vorzubereiten, wird im folgenden die Verbindung zwischen der quantenmechanischen Rechnung und makroskopischen Größen hergestellt.

4.3.1 Direkter und indirekter Austausch

Für ein Zwei-Elektronen-System (Valenzelektronen zweier benachbarter Atome im Festkörper, zweiatomiges Molekül,...) kann der Hamiltonoperator in folgender Weise geschrieben werden

$$\hat{H} = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + V_2(1, 2), \quad (4.2)$$

wobei \hat{H} spinunabhängig sein soll und \hat{H}_0 bzw. V den Einteilchen-Hamiltonoperator und den Wechselwirkungsterm bezeichnen.

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_1(\mathbf{r}) \\ V_2(1, 2) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \end{aligned}$$

Seien $|\phi_a\rangle$ und $|\phi_b\rangle$ zwei Einteilchenzustände des Spektrums von \hat{H}_0 mit den Energieeigenwerten $E_{a,b}$

$$\hat{H}_0|\phi_{a,b}\rangle = E_{a,b}|\phi_{a,b}\rangle.$$

Da \hat{H} spinunabhängig ist, faktorisiert die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ in einen Spinanteil und einen räumlichen Anteil. Weiterhin muß sie antisymmetrisch unter Vertauschung der Koordinaten $\{\mathbf{r}, \sigma\}$ der zwei Elektronen sein. Der Gesamtspin dieses Systems ist entweder $S = 0$ oder $S = 1$. Damit ist der Spinanteil als antisymmetrischer ($S = 0$) Singlett-Zustand oder symmetrischer Triplett-Zustand ($S = 1$) zu schreiben

$$\begin{aligned} |\chi_{0,0}^-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \text{für } m_S = 0 \\ |\chi_{1,m_S}^+\rangle &= \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & \text{für } m_S = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & \text{für } m_S = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & \text{für } m_S = -1 \end{cases} \end{aligned}$$

Hierbei wurde die übliche Kurzschreibweise für das Produkt von Spinfunktionen benutzt, $|\uparrow\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle$, und analog für die anderen Kombinationen. Der räumliche Anteil besteht aus (anti-) symmetrischen Kombinationen der Einteilchenzustände

$$|\varphi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\phi_a(1)\rangle|\phi_b(2)\rangle \pm |\phi_a(2)\rangle|\phi_b(1)\rangle].$$

Damit können vier antisymmetrische Lösungen für die Wellenfunktion konstruiert werden

$$|\psi_{\pm,m_S}\rangle = |\varphi_{\pm}\rangle|\chi_{S,m_S}^{\mp}\rangle,$$

wobei \hat{H} die folgenden Erwartungswerte in diesen Zuständen besitzt

$$\langle \psi_{\pm, m_S} | \hat{H} | \psi_{\pm, m_S} \rangle = E_a + E_b + U \pm J. \quad (4.3)$$

Hierbei notiert U die Coulombenergie des Systems. J resultiert aus der Ununterscheidbarkeit der zwei Elektronen (Pauli-Prinzip) und hat keine klassische Entsprechung

$$U = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_b(\mathbf{r}_2)|^2$$

$$J = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_1).$$

Mit (4.3) ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Singlett- und dem Triplett-Zustand zu $\Delta E = E^{Triplett} - E^{Singlett} = 2J$. Ersetzt man jetzt den Operator (4.2) durch einen effektiven Hamiltonian der Form

$$H_{eff} = E_a + E_b + U - 2J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2,$$

hat man einen neuen Operator konstruiert, der nur auf den Spinanteil von ψ_{\pm, m_S} wirkt und der dieselbe Differenz der Erwartungswerte wie H selbst besitzt. Nutzt man

$$\hat{\mathbf{S}}_i^2 | \uparrow \rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 | \uparrow \rangle, \quad \hat{\mathbf{S}}_i^2 | \downarrow \rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 | \downarrow \rangle$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 | \chi_{S, m_S}^{\pm} \rangle = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 | \chi_{S, m_S}^{\pm} \rangle = S(S+1) \hbar^2 | \chi_{S, m_S}^{\pm} \rangle,$$

zeigt man dies leicht mittels

$$\langle \chi_{0,0}^- | 2J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 | \chi_{0,0}^- \rangle = -\frac{3}{2} J \hbar^2$$

$$\langle \chi_{1, m_S}^+ | 2J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 | \chi_{1, m_S}^+ \rangle = \frac{1}{2} J \hbar^2.$$

Als Konsequenz des Pauli-Prinzips kann somit der spinunabhängige Operator \hat{H} durch einen Hamiltonoperator ersetzt werden, der eine effektive Spin-Spin-Kopplung enthält und welcher bei Anwendung auf die Spinzustände die Anteile der Austausch-Matrix-Elemente simuliert. Die Kopplung wird durch das Skalarprodukt $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ repräsentiert, welche auch die einfachste Form der Wechselwirkung zweier Spins darstellt. Die Kopplung ist antiferromagnetisch für $J < 0$ und ferromagnetisch für $J > 0$.

Indirekter Austausch - Superaustausch Mechanismus in TMO

Der Abstand zum übernächsten Nachbarion gleicher Art (TM-TM) liegt bei den TMO in der Größenordnung von 4-5Å. Damit ist die Überlappung der d -Wellenfunktionen vernachlässigbar und eine direkte Kopplung der magnetischen Ionen ist damit unterdrückt. Anstelle dessen sorgt ein nicht-magnetisches Sauerstoffion, welches zwischen den Metallionen sitzt, für eine indirekte Kopplung. Die TMO sind Prototypen dieser Kopplungsart, die auch als Super-Austausch der Anderson-Art bezeichnet wird.[10]

Ein einfaches Modell dieser Wechselwirkung besteht aus einem linearen Cluster, der aus zwei TM-Ionen und einem dazwischen sitzenden Sauerstoffion besteht (siehe

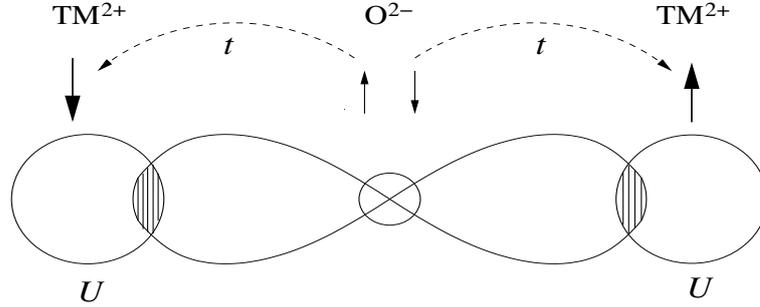


Abbildung 4.8: Schematische Veranschaulichung des Superaustauschs zwischen zwei TM-Ionen über ein vermittelndes Sauerstoff-Atom.

auch Abb. 4.8). Die p -Wellenfunktion des Anions und die d -Wellenfunktionen der Kationen überlappen stark, was elektronische Übergänge erlaubt. Sauerstoff wirkt dabei als Donator und das TM-Ion als Akzeptor für Elektronen. Elektronen, welche vom Sauerstoff zum TM-Ion übergehen, müssen den Hundschen Regeln folgen, d. h. sie stellen sich antiparallel zum Gesamtmoment am TM-Ion ein. Auch diese Austauschwechselwirkung kann man in einem Modell abbilden, was, wie im Falle des direkten Austauschs, das Produkt zweier Spinoperatoren enthält, sich also wiederum in der Form $\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$ schreiben läßt. Modelliert man die Wechselwirkung im Rahmen der vorgenannten linearen Kette (siehe z. Bsp. [149]) ergibt sich ein effektiver Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = -J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \quad \text{mit} \quad J = -\frac{t^4}{S^2U^3}. \quad (4.4)$$

wobei t ein *hopping* Integral ist und U die Coulombwechselwirkung des Sauerstoff p -Elektrons mit dem Übergangsmetallion beschreiben soll (siehe auch Abbildung 4.8).

Das Heisenberg-Modell

Die in den letzten Abschnitten dargestellten Formen des Austauschs motivieren die Einführung des sogenannten Heisenberg-Hamiltonoperators, der die Kopplung von Spins in einem Modell zusammenfaßt. In allgemeiner Form stellt sich der Hamiltonoperator mit den Austauschkonstanten J und den Spinoperatoren $\hat{\mathbf{S}}$ folgendermaßen dar:

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \sum_i \mu \mathbf{B}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (4.5)$$

$$= -\sum_{ij} J_{ij} (\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z) - \sum_i \mu \mathbf{B}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (4.6)$$

$$\hat{S}_i^\pm = \hat{S}_i^x \pm i\hat{S}_i^y \quad (4.7)$$

wobei $J_{ii} = 0$ und $J_{ij} = J_{ji}$ gilt. Mit $\hat{\mathbf{S}}$ sei der Spinoperator in der üblichen Notation bezeichnet $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$, \mathbf{B}_i sei ein äußeres Magnetfeld, an das der Spin koppelt und μ ist das Produkt aus Bohrschem Magneton und dem Landé-Faktor $\mu = \mu_B g$. Im folgenden sollen die $\hat{\mathbf{S}}_i$ Spins auf einem Gitter im kristallinen Festkörper bezeichnen.⁷

⁷ Beim Vergleich der Notation in (4.5) mit den in der Literatur existierenden muß man Vorsicht walten lassen, da diese oft sehr unterschiedlich gestaltet sind. Das Vorzeichen ist oft entgegengesetzt

Das Modell (4.5) läßt noch weitere Verallgemeinerungen zu, die auf die Einbeziehung von Anisotropien abzielen. Schreibt man

$$\hat{H} = - \sum_{ij} (J_{ij}^{xx} \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + J_{ij}^{yy} \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + J_{ij}^{zz} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z) + \sum_i \mu \mathbf{B}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (4.8)$$

so werden in der Literatur verschiedene Modelle mittels der Wahl der $J^{(\cdot)}$ und der betrachteten Dimension unterschieden u. a. (hier nur der Fall $D = 3$)⁸

- $J^{xx} = J^{yy} = J^{zz}$ isotropes Heisenberg-Modell,
- $J^{xx} = J^{yy} = 0, J^{zz} \neq 0$ Ising Modell.

Ist das Heisenberg-Modell für eine Substanz als anwendbar befunden, bestimmen die Austauschwechselwirkungskonstanten eine Reihe experimentell zugänglicher Größen, wie kritische Temperaturen, Suszeptibilitäten und Spinwellenspektren (Magnonspektren).

4.3.2 Spins auf dem Gitter – Antiferromagnetismus in *fcc*-Systemen

Beschränkt man sich in *fcc*-Gittern auf nächste (nn) und übernächste (nnn) Nachbarwechselwirkungen, die auch in TMO die dominanten Kopplungen sind, so kann man anhand einfacher Überlegungen die sich auf dem Gitter manifestierende magnetische Ordnung diskutieren. Dies veranschaulicht man sich am besten mittels des Hamiltonian (4.5), indem man die Gesamtenergie für verschiedene Spinanordnungen auf dem *fcc*-Gitter ableitet. Seien im folgenden die nn- und nnn-Wechselwirkungen mit J_1 und J_2 bezeichnet. Dann spannen J_1 und J_2 einen zweidimensionalen Parameterraum auf, der in Gebiete verschiedener magnetischer Ordnungen zerfällt.

Speziell findet man unter den gegebenen Voraussetzungen eine ferromagnetische und drei mögliche antiferromagnetische Ordnungen. Eine ganze Reihe von Substanzen lassen sich anhand dieses Phasendiagramms kategorisieren [107] und die experimentelle Bestimmung der Kopplungskonstanten zusammen mit der magnetischen Ordnung stützt oft die Annahme der Vernachlässigung höherer Kopplungskonstanten.

- Ferromagnetische Ordnung (**F**) – Die Phasengrenzen liegen an $J_1 = 0$ und $J_2 = -J_1$ (siehe auch Abbildung 4.9).
- Antiferromagnetische Ordnung des Typs 1 (**AF1**) – Das Gitter besteht aus zwei translationsinvarianten ferromagnetischen Untergittern in denen Ebenen gleichen Spins entlang der [100] Richtung gestapelt sind (siehe Abbildung 4.10(a)). Die Phasengrenzen sind durch $J_1 = 0$ und $J_2 = 0$ gegeben.
- **AF2** – Wie AF1 mit dem Unterschied, daß die Ebenen gleichen Spins entlang der [111] Richtung gestapelt sind (Abbildung 4.10(b)). Diese magnetische Ordnung ist in MnO, FeO, CoO und NiO präsent. Hier liegen die Phasengrenzen an $J_2 = -J_1$ und $J_1 = 2J_2$.

und es sind verschiedene Vorfaktoren (von 2 über 1/2 bis 1/4) zu finden. Dies schlägt sich dann in der Größe der Austauschwechselwirkungskonstanten nieder und muß im entsprechenden Fall überprüft werden, um konsistente Vergleiche zuzulassen.

⁸Für eine Nomenklatur siehe z.B. Ref. [150]

- **AF3** – Diese antiferromagnetische Ordnung besteht aus vier sich durchdringenden translationsinvarianten ferromagnetischen Untergittern (Abb. 4.11). Die Phasengrenzen sind durch $J_2 = 0$ und $J_1 = 2J_2$ gegeben.

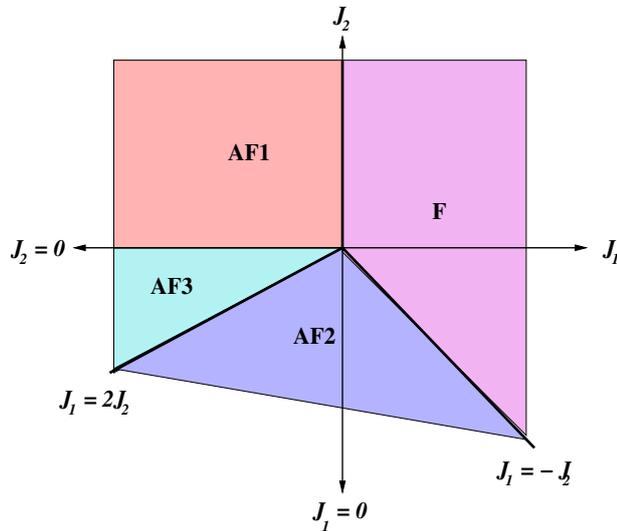
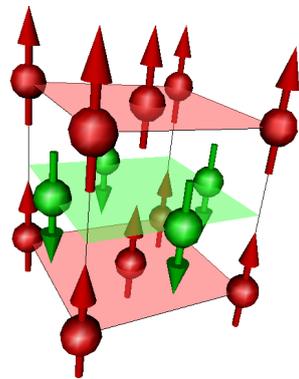
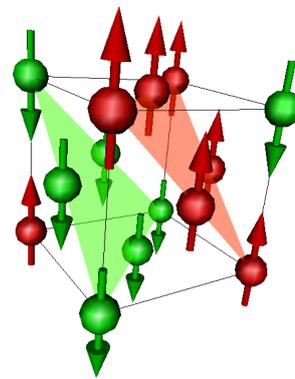


Abbildung 4.9: Phasendiagramm für (anti-)ferromagnetische *fcc*-Systeme mit nächster und übernächster Nachbarwechselwirkung.



(a) AF 1



(b) AF 2

Abbildung 4.10: Antiferromagnetische Ordnungen auf einem *fcc*-Gitter. Die Ebenen gleichen Spins sind rot bzw. grün angedeutet.

4.3.3 Makroskopische Eigenschaften

Die im vorigen Kapitel auf quantenmechanischer Grundlage charakterisierten Austauschwechselwirkungen sind Ausgangspunkt für die Beschreibung makroskopischer Eigenschaften im Festkörper, die sich aus der Dynamik der an den Gitterplätzen lokalisierten Spins ergeben.

Im nun folgenden wird auf die kritische Temperatur und die Suszeptibilität des Heisenberg-Ferromagneten eingegangen, um darauf aufbauend den antiferromagnetischen Zustand, welcher der Grundzustand der in dieser Arbeit betrachteten Übergangsmetalloxide ist, näher zu charakterisieren.

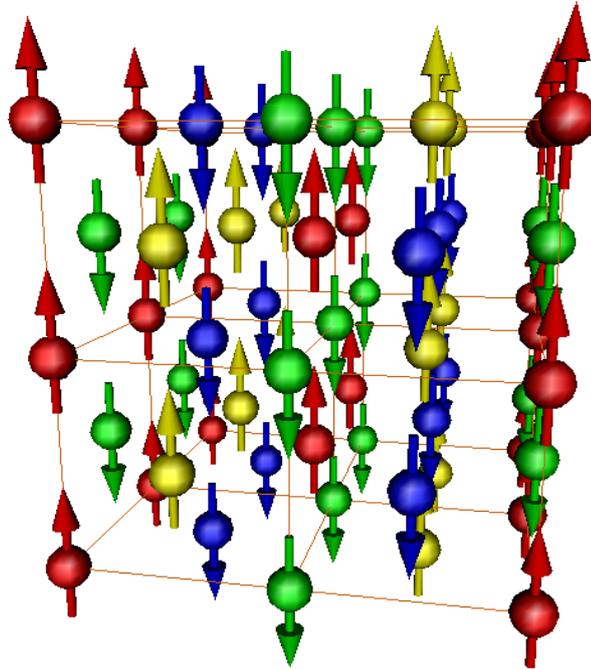


Abbildung 4.11: Antiferromagnetische Ordnung des Typs 3, bestehend aus vier translationsinvarianten ferromagnetischen Untergittern.

Die vollständige quantenmechanische Beschreibung des magnetischen Vielteilchensystems im kristallinen Festkörper ist analytisch nur in wenigen Fällen möglich, so daß man auf Approximationen angewiesen ist.

Die Molekularfeldnäherung

Eine Näherung besteht darin, die Fluktuationen der Spins um ihren thermodynamischen Mittelwert zu vernachlässigen, d. h. $\hat{\mathbf{S}} - \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle = 0$ zu setzen. Damit läßt sich das Operatorprodukt im Heisenberg-Hamiltonian (4.5) umschreiben: $\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \approx \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle + \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle$ und der Hamiltonian vereinfacht sich dann zu

$$\begin{aligned}
 H^{MFA} &= \sum_i h_i + \tilde{D} \\
 h_i &= - \underbrace{\left(\sum_j 2J_{ij} \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle + \mu \mathbf{B}_i \right)}_{\mu \mathbf{B}_i^{\text{eff}}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \equiv -\mu \mathbf{B}_i^{\text{eff}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (4.9) \\
 \tilde{D} &\equiv \sum_{ij} J_{ij} \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle .
 \end{aligned}$$

Bildlich entspricht dies der Betrachtung des Spins am Platz i im gemittelten Feld der Nachbarspins j . Dieses Modell entspricht der sogenannten Molekularfeldnäherung (engl. *mean-field approximation*, Abk. MFA). Mit (4.9) ergibt sich daraus die

Zustandsumme ($\beta = \frac{1}{k_B T}$)

$$Z = \sum_{\{\hat{\mathbf{S}}\}} e^{-\beta E(\{\hat{\mathbf{S}}\})} = e^{-\beta \tilde{D}} \prod_i Z_i \quad \text{mit} \quad Z_i = \sum_{\{\hat{\mathbf{S}}_i\}} e^{\beta \mu \mathbf{B}_i^{\text{eff}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i} \quad (4.10)$$

wobei in Z über alle Plätze und Spineinstellungen summiert wird. Der thermodynamische Mittelwert für den Spin am Platz i ist durch

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\{\hat{\mathbf{S}}\}} \hat{\mathbf{S}}_i e^{-\beta E(\{\hat{\mathbf{S}}\})} = \frac{1}{\beta \mu Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathbf{B}_i^{\text{eff}}} = \frac{1}{\beta \mu} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathbf{B}_i^{\text{eff}}} = \frac{1}{\beta \mu} \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \mathbf{B}_i^{\text{eff}}} \\ &= \frac{1}{Z_i} \sum_{\{\hat{\mathbf{S}}_i\}} \hat{\mathbf{S}}_i e^{\beta \mu \mathbf{B}_i^{\text{eff}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i} = \frac{1}{\beta \mu Z_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}_i^{\text{eff}}} \sum_{\{\hat{\mathbf{S}}_i\}} e^{\beta \mu \mathbf{B}_i^{\text{eff}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i} \end{aligned} \quad (4.11)$$

gegeben. Das läßt sich auswerten, indem man die Quantisierungsachse (z -Achse) für $\hat{\mathbf{S}}_i$ parallel zum effektiven Magnetfeld legt und berücksichtigt, daß nur $(2S + 1)$ Einstellwerte für den Spin möglich sind ($m_S = -S, \dots, S$). Dann ist⁹

$$Z_i = \sum_{m_S=-S}^S e^{\beta \mu B_i^{\text{eff}} m_S} = \frac{\sinh[\beta \mu B_i^{\text{eff}} (S + \frac{1}{2})]}{\sinh(\beta \mu B_i^{\text{eff}} / 2)} \quad (4.12)$$

und mit (4.11)¹⁰

$$\langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle = S \mathcal{B}_S(\beta \mu S B_i^{\text{eff}}) \frac{\mathbf{B}_i^{\text{eff}}}{|\mathbf{B}_i^{\text{eff}}|} \quad (4.13)$$

wobei \mathcal{B}_S die Brillouinfunktion ist

$$\mathcal{B}_S(x) = \left(\frac{2S+1}{2S} \right) \coth \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \left(\frac{1}{2S} \right) \coth \left(\frac{1}{2S} x \right) \quad (4.14)$$

Nutzt man die Translationsinvarianz des Gitters aus, d. h. $\langle \hat{\mathbf{S}}_i \rangle = \langle \hat{\mathbf{S}}_j \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{m} / \mu$ erhält man daraus eine selbstkonsistente Gleichung für den Betrag der Magnetisierung an einem Gitterplatz

$$m = m(T, B_0) = \mu S \mathcal{B}_S[\beta S (J_0 \frac{m}{\mu} + \mu B_0)] \quad \text{mit} \quad J_0 = 2 \sum_j J_{ij}. \quad (4.15)$$

Hierbei wurde das äußere Feld als homogen angenommen ($|\mathbf{B}_i(\mathbf{r})| = B_0$). Dies ist eine implizite Gleichung, die man grafisch lösen kann (siehe Fig. 4.12), um eine Bedingung für die spontane Magnetisierung zu finden, die dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Magnetisierung auch ohne äußeres Feld, d. h. $B_0 = 0$, auftritt. Schreibt man (4.15) nach der Substitution $y = \beta J_0 S m / \mu$ in der Form $\mathcal{B}_S(y) = y / (\beta J_0 S^2)$, so sieht man, daß die spontane Magnetisierung dann einsetzt, wenn der Anstieg der Brillouinfunktion bei $y = 0$ dem Anstieg der Geraden $y / (\beta J_0 S^2)$ entspricht, d. h.

$$\mathcal{B}'_S(y)|_{y=0} = \frac{S+1}{3S} = \frac{1}{\beta J_0 S^2} \quad (4.16)$$

⁹Hier nutzt man $\sum_{i=1}^m p^i = \frac{p^{m+1} - p^1}{p-1}$, (wobei ($p \neq 1$)) für die Summe der geometrischen Reihe und weiterhin $\frac{\partial f(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})}{\partial \mathbf{b}} = \mathbf{a} f'(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$ für $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$

¹⁰ $\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f(\mathbf{x}) = f'(x) \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}$

woraus man die kritische (Curie)-Temperatur des Ferromagneten erhält.

$$T_C = \frac{J_0 S(S+1)}{3k_B} \quad (4.17)$$

Die Suszeptibilität des Ferromagneten (bildlich: die Antwort der Magnetisierung auf

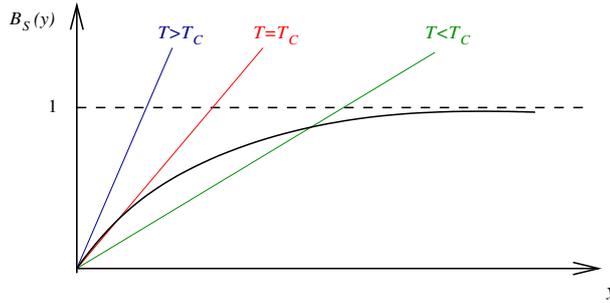


Abbildung 4.12: Zur kritischen Temperatur eines Ferromagneten im Rahmen der Molekularfeldnäherung

die Änderung des äußeren Feldes) ergibt sich dann aus:

$$\chi(T, B_0) = \left(\frac{\partial m(T, B_0)}{\partial B_0} \right)_T = \mu^2 \frac{\mathcal{B}'_S(\kappa)}{\frac{1}{\beta S^2} - J_0 \mathcal{B}'_S(\kappa)} \quad (4.18)$$

wobei die Abkürzung $\kappa = \beta S(J_0 m/\mu + \mu B_0)$ verwendet wurde.

Der bis hier verwendete Formalismus lässt sich auf antiferromagnetische Wechselwirkungen erweitern. Ein Antiferromagnet enthält zwei ferromagnetische Untergitter

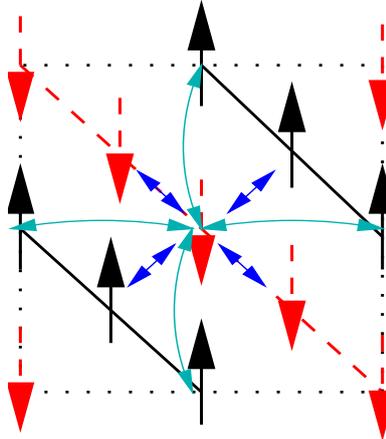


Abbildung 4.13: Magnetische Untergitter eines Antiferromagneten, veranschaulicht am Beispiel der AF2 Ordnung. Visualisiert ist ein Schnitt entlang der (100) Ebene. Die Untergitter sind mit roten bzw. schwarzen Pfeilen gekennzeichnet. Dunkelblaue bzw. hellblaue Pfeile zeigen nächste bzw. übernächste Nachbarwechselwirkungen.

G_1 und G_2 deren Magnetisierungen sich im Nullfeld aufheben¹¹ (siehe Abb.4.13), d. h.

$$m^{(1)} + m^{(2)} = 0 \quad \text{für } B_0 = 0. \quad (4.19)$$

Die Größe der Untergittermagnetisierung für das Gitter G_i erhält man in Anlehnung an Gleichung (4.15).

$$m^{(i)} = \mu S \mathcal{B}_S \left[\beta S (J_0^{(G_i)} \frac{m^{(i)}}{\mu} + \mu B_0) \right] \quad \text{für } i \in \{1, 2\}. \quad (4.20)$$

¹¹Die Verallgemeinerung auf Antiferromagneten mit mehr als zwei Untergittern (Bsp.: die AF3 Ordnung, Abschnitt 4.3.2) erfolgt analog.

Hierbei ist lediglich die Kopplungskonstante J_0 zu modifizieren, um die entgegengesetzte Magnetisierung auf den Untergittern zu berücksichtigen. Unter Verwendung von (4.9) erhält man

$$J_0^{(G_i)} = 2\left(\sum_{j \in G_i} J_{ij} - \sum_{j \notin G_i} J_{ij}\right) \quad \text{wobei} \quad J_0^{(G_1)} = J_0^{(G_2)}. \quad (4.21)$$

Der erste Summand enthält die Wechselwirkung *innerhalb* des Untergitters, während der zweite diejenige *zwischen* den Untergittern einschließt. Wegen $J_{ij} = J_{ji}$ sind die Kopplungskonstanten $J_0^{(G_i)}$ gleich groß.

Dieser Ausdruck ist für die entsprechende antiferromagnetische Struktur auszuwerten, wobei die Austauschkopplungskonstanten nur innerhalb eines gewissen Abschneideradius als ungleich Null angenommen werden. Beschränkt man sich im Falle der Steinsalzstruktur auf nächste und übernächste Nachbarwechselwirkungen, mit den Austauschkopplungskonstanten J_1 und J_2 (siehe auch Abbildungen 4.13 und 4.10(a)) so ergibt sich J_0 aus folgender Überlegung – ein magnetisches Ion, welches am Ursprung sitzt, hat zwölf nächste und sechs übernächste Nachbarn (*fcc* Struktur). Es “sieht” dabei sechs nächste Nachbarn auf seinem magnetischen Untergitter und sechs nächste Nachbarn auf dem anderen Untergitter, d. h. diese Beiträge heben sich weg. Die Kopplung zu den übernächsten Nachbarn ist antiferromagnetisch und wirkt *zwischen* den Untergittern.

Damit ergibt sich für die Steinsalzstruktur in MFA folgende kritische Temperatur, die Néel Temperatur

$$k_B T_N = -\frac{2}{3} S(S+1)(6 \cdot J_2). \quad (4.22)$$

Die Molekularfeldnäherung überschätzt im allgemeinen die experimentell gewonnenen kritischen Temperaturen. Eine Verbesserung kann im Rahmen der sogenannten RPA (engl. *Random Phase Approximation*) erreicht werden.

Die *Random Phase Approximation*

Ein weiterer Ansatz der statistischen Behandlung des Spinsystems, welcher temperaturabhängige Greensfunktionen benutzt führt zu einer Verbesserung der Beschreibung, verglichen zur einfachen MFA. In diesem Formalismus erfordert eine exakte Behandlung des Spinsystems das Lösen eines unendlichen Systems gekoppelter Gleichungen in den Greensfunktionen. Näherungen werden mittels einer Entkopplungsprozedur gewonnen, die darauf abzielt, das System auf eine endliche Dimension zu reduzieren. Eine oft benutzte Näherung, die auf Bogolyubov und Tyablikov [151] zurückgeht wird als *Random Phase* oder Tyablikov Entkopplungs-Approximation bezeichnet. Sie erlaubt eine gute Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung über einen großen Temperaturbereich.

In den Arbeiten von Lines *et al.* [152, 153, 154, 155] wird diese Näherung benutzt um kritische Temperaturen, Suszeptibilitäten, *etc.* für antiferromagnetische Systeme zu bestimmen. Für ein *fcc*-Gitter mit antiferromagnetischer Ordnung des Typs 2 (siehe Abschnitt 4.3.2), mit nächsten (J_1) und übernächsten Nachbarwechselwir-

kungen (J_2) erhält man für die Néel-Temperatur [155]¹²

$$\frac{S(S+1)}{3k_B T_N} = \left\langle \frac{\mu}{\mu^2 - \lambda^2} \right\rangle_{\mathbf{k}} \quad (4.23)$$

Hierbei bezeichnet $\langle \dots \rangle_{\mathbf{k}}$ eine Brillouinzoneintegration des in der Klammer gegebenen Ausdrucks, μ bzw. λ sind Gittersummen und ergeben sich zu

$$\mu + \lambda = -8J_1(c_x c_y + c_y c_z + c_z c_x) - 8J_2(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) \quad (4.24)$$

$$\mu - \lambda = -8J_1(s_x s_y - s_y s_z - s_z s_x) - 8J_2(s_x^2 + s_y^2 + s_z^2) \quad (4.25)$$

$$c_x = \cos(k_x a), \quad s_x = \sin(k_x a), \quad c_y, c_z, s_y, s_z \text{ entsprechend}, \quad (4.26)$$

a ist der Abstand zum *nächsten* Nachbarn. Diese Ausdrücke wurden für einen Pa-

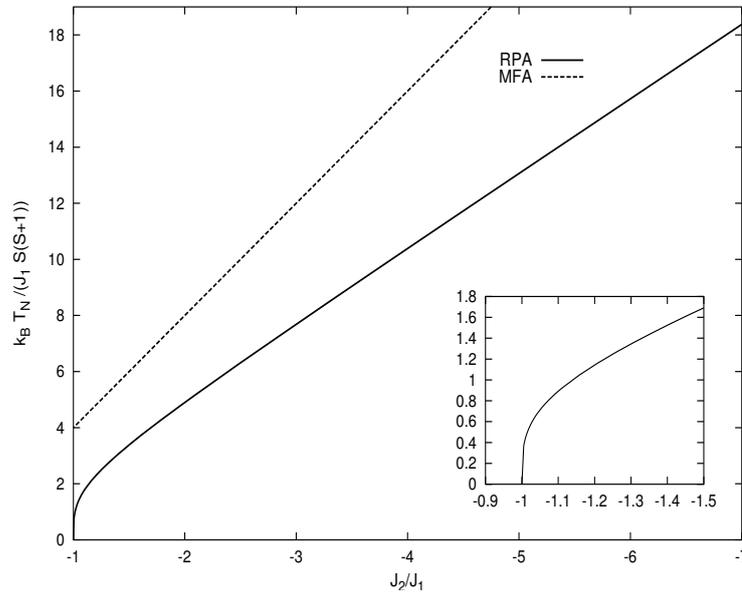


Abbildung 4.14: Die Néel Temperatur für ein fcc-Gitter mit AF2 magnetischer Ordnung berechnet mittels der RPA unter Einbeziehung nächster und übernächster Nachbarwechselwirkungen, skaliert auf J_1 . Die MFA Kurve, die sich aus Gleichung (4.22) ergibt, ist zum Vergleich gegeben.

parameterbereich, der für die weitere Diskussion von NiO relevant ist, im Rahmen dieser Arbeit berechnet (siehe Abb. 4.14). Das Verschwinden der Néel Temperatur für das Verhältnis der Kopplungskonstanten $J_2/J_1 = -1$ zeigt, daß im Rahmen der RPA die Stabilität der AF2 Phase richtig wiedergegeben wird, d. h. Übereinstimmung mit dem aus einfacheren Überlegungen gewonnenen Phasendiagramm (siehe Abb. 4.9) erreicht wird. Die MFA versagt an dieser Stelle, denn T_N ist nur von J_2 abhängig. Weiterhin fallen die im Rahmen der MFA bestimmten Werte für T_N größer als die RPA-Werte aus. Auch der Vergleich mit dem Experiment zeigt, daß die MFA die Néel Temperaturen generell überschätzt, während die RPA qualitativ und quantitativ bessere Resultate ergibt.

¹²Bemerkung: der in dem zitierten Artikel [155] verwendete Heisenberg-Hamiltonian unterscheidet sich von dem in dieser Arbeit um einen Faktor -1 , was sich in den weiteren Formeln niederschlägt.

	SIC-LSD	SIC-LSD(ES)	LSD[159]	Exp.[158]
J_1^b	2.3	1.8	5.3	0.7 (-1.4)
J_2^b	-12	-11	-106	-9.5 (19.0)

Tabelle 4.2: Austauschwechselwirkungskonstanten (in meV) für NiO. Für SIC-LSD sind zwei Werte angegeben, welche zu den vorgenannten *Set-ups* korrespondieren, d. h. in einem wurden ES zur Verringerung der Überlappung der ASA-Kugeln verwendet. Bei den experimentellen Daten sind in Klammern die in der Originalarbeit angegebenen Werte zitiert. Der dort angesetzte Heisenberg-Hamiltonian unterscheidet sich jedoch von dem hier verwendeten um den Faktor $-1/2$.

4.4 Austauschwechselwirkungen in NiO

In den TMO befinden sich lokalisierte Momente auf den TM-Kationen, was eine Modellierung der Wechselwirkung in Rahmen des Heisenberg-Modells nahelegt.

Im folgenden bestimmen wir die Austauschwechselwirkungskonstanten mittels einer Abbildung des Systems auf einen Heisenberg-Hamiltonian und anschließend Auswerten von berechneten Gesamtenergien verschiedener magnetischer Konfigurationen. Zur Modellierung der Austauschwechselwirkung verwenden wir den Heisenberg-Spin-Hamiltonian (4.5) mit klassischen Spins und schreiben diese Gleichung als

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S^2 \sigma_i \sigma_j, \quad (4.27)$$

wobei mit S der Gesamtspin des Ni-Ions (hier gilt $S=1$) bezeichne und $\sigma_i \in \{-1, 1\}$ nur zwei Werte annimmt. In (4.27) seien nur nächste ($J_{i,i+1} \equiv J_1^b$) und übernächste Nachbarwechselwirkungen der Ni-Ionen ($J_{i,i+2} \equiv J_2^b$) einbezogen. Wie schon erwähnt, ist die kubische Einheitszelle von NiO verzerrt, was zu leicht voneinander abweichenden Kopplungen J_1^\pm unterhalb der Néel-Temperatur führt.[156, 157] Dies wurde von uns jedoch vernachlässigt, wir betrachten in unseren Rechnungen nur die ideale Steinsalzstruktur.¹³ Für die Rechnungen verwendeten wir die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen *Set-ups*.

Unter Verwendung von Gleichung (4.27) können die *bulk*-Kopplungskonstanten über die Auswertung von Gesamtenergieunterschieden pro Formeleinheit in verschiedene magnetischen Ordnungen bestimmt werden

$$\begin{aligned} J_1^b &= \frac{1}{16}(E^{AF1} - E^F) \\ J_2^b &= \frac{1}{48}(4E^{AF2} - 3E^{AF1} - E^F). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Die sich daraus ergebenden SIC-LSD J_1^b - und J_2^b -Werte sind zusammen mit den LSD Ergebnissen und den experimentellen Resultaten in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Kopplung zu nächsten Nachbar-TM-Ionen wird als ferromagnetisch, die zu übernächsten Nachbarn als antiferromagnetisch bestimmt. Vergleicht man die berechneten mit den zitierten LSD- und experimentellen Werten, so wird deutlich, daß

¹³Experimentelle Daten zeigen, daß die Differenz zwischen J_1^+ und J_1^- sehr gering ist.[158]

SIC-LSD einen Großteil des Fehlers der LSD korrigiert. Für die übernächste Nachbarwechselwirkung reproduziert SIC-LSD J_2 sehr gut. Die nächste Nachbarwechselwirkung, d. h. J_1 , wird unterschätzt. Die große Überschätzung der Austauschwechselwirkungskonstanten im Rahmen der Standard-LSD ist auf deren Versagen bei der Beschreibung lokalisierter Elektronen zurückzuführen.

Die verwendete Zellengeometrie ließ andere magnetische Ordnungen neben AF2, AF1 und FM zu, als jene, die wir oben zur Bestimmung von $J_{1,2}^b$ verwendeten. Damit erhält man natürlich andere Systeme von Gleichungen als in (4.28) angegeben. Jedoch gaben alle Systeme von möglichen Gleichungen fast dieselben Werte für die Kopplungskonstanten. Dies bestätigt wiederum die Verlässlichkeit der Gesamtenergien. Weiterhin zeigt dies, daß eine Beschreibung dieses Systems im Rahmen des Heisenberg-Modells unter Einbeziehung von nächster und übernächster Nachbarwechselwirkung sinnvoll ist.

Berechnet man mittels der bestimmten Werte der Austauschwechselwirkungskonstanten für das *Set-up*, welches ES besitzt, die Néel-Temperaturen so erhält man in Molekularfeldnäherung mittels Gleichung (4.22) $T_N^{MFA} \approx 1100$ K, d. h. diese Näherung überschätzt die experimentell bestimmte Néel-Temperatur von $T_N^{exp} = 523.6$ K [130] grob. Andererseits liest man für die RPA-Näherung aus Abb. 4.14 für die Néel-Temperatur einen Wert von $T_N^{RPA} \approx 673$ K ab, was näher am *bulk*-Wert liegt, ihn jedoch immer noch überschätzt.

4.5 Austauschwechselwirkungen an der NiO(100)-Oberfläche

Zur Vereinfachung der Betrachtung schreiben wir unter Berücksichtigung der Schichtgeometrie des NiO-Slabs die Gesamtenergie der m -ten magnetischen Konfiguration als

$$E^{(m)} = \sum_i^{sites} E^i - \sum_{ij}^{\parallel} J_{\parallel}^{ij} S^i S^j - \sum_{ij}^{\perp} J_{\perp}^{ij} S^i S^j. \quad (4.29)$$

Hierbei wurde die Gesamtenergie in drei Anteile zerlegt: (i) einen Term der die *On-*

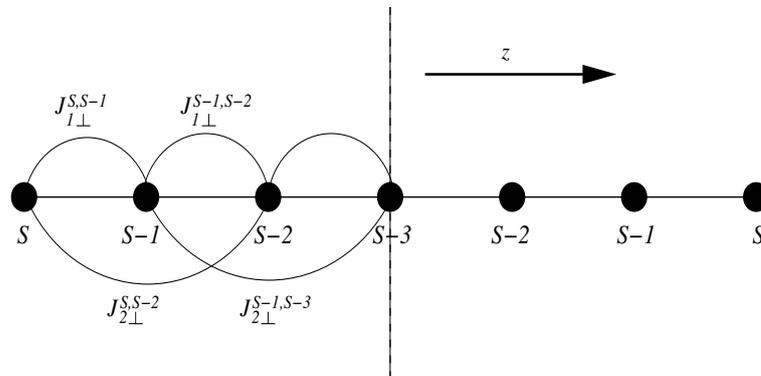


Abbildung 4.15: Slab-Geometrie (schematisch). Das Bestimmen der Austauschwechselwirkungskonstanten zwischen den Lagen $J_{1,2\perp}$ vereinfacht das Modell zu einer linearen Kette mit Wichtungsfaktoren vor den Wechselwirkungskonstanten, die die Lagen koppeln.

site Energien E^i zusammenfaßt, (ii) ein Term der die Kopplung innerhalb den Lagen beschreibt (J_{\parallel}^{ij}) und (iii) einen Summanden der Energiebeiträge zusammenfaßt, die von der Kopplung der Lagen herrühren (siehe auch Abb. 4.15).

Um die Austauschwechselwirkungskonstanten aus berechneten SIC-LSD Gesamtenergien der Slabs zu extrahieren, müssen magnetische Konfigurationen so gefunden werden, daß mit diesen und anschließendem Einsetzen in den Heisenberg-Hamiltonian ein nichttrivial lösbares System linearer Gleichungen entsteht. Folgende Ideen helfen, systematischer und transparenter an das Problem heranzugehen. Greift man in einer gegebenen magnetischen Konfiguration einen Gitterplatz heraus und dreht den dortigen Gesamtspin um, so werden alle Terme davon beeinflusst, die die Kopplung zu diesem Platz beinhalten. Mit anderen Worten, wenn man die magnetische Ordnung innerhalb einer Lage festhält und nur die magnetische Ordnung Lage für Lage ändert, sammelt man Informationen zur Bestimmung der Wechselwirkungskonstanten J_{\perp}^{ij} , Gleichung (4.29), die zwischen den Lagen vermitteln. Dieser Idee folgend stellt man fest, daß sich die Terme in E^i und J_{\parallel}^{ij} aufheben, wenn man die Gesamtenergie als Differenz von Gesamtenergien $E^{(m)}$ berechnet. Auf diese Weise kann man von allen möglichen Gleichungen für magnetischen Konfigurationen des Slabs jene extrahieren, welche im Ende exklusiv die Austauschwechselwirkungskonstanten zwischen den Lagen bestimmen (J_{\perp}^{ij}). Dies ist sehr wichtig für die numerische Umsetzung, da dies erlaubt, Slabs zu verwenden, die nur eine Formeleinheit NiO pro Lage enthalten.¹⁴ Dies reduziert den Aufwand erheblich, da man pro zu bestimmendem J^{ij} eine Rechnung durchzuführen hat (zur Bestimmung von N J^{ij} benötigt man N Energien $E^{(m)}$).

In einem ersten Schritt betrachteten wir also die Kopplungen zwischen den Lagen. Dabei betrachteten wir nur magnetische Konfigurationen, welche symmetrisch bezüglich der Mittellage des Slabs sind (siehe auch Abb. 4.15) und ferromagnetische Kopplung innerhalb der Lagen zeigen. Damit gibt es für einen Slab aus sieben Lagen NiO acht verschiedene Konfigurationen. Diese sind zusammen mit der Koeffizientenmatrix¹⁵ für die Wechselwirkungskonstanten in Tabelle 4.3 angegeben. In Vektorschreibweise gilt dann also $\mathbf{E} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{J}$, wobei \mathbf{A} die Matrix der Koeffizienten ist. Da nur fünf Austauschwechselwirkungskonstanten zu bestimmen sind, hat man die Freiheit verschiedene Systeme von Gleichungen zur Berechnung der J s auszuwählen. Dies gibt die Möglichkeit die Resultate gegeneinander zu vergleichen. Um uns der Konvergenz bezüglich der Dicke des Slabs zu versichern, bezogen wir unseren Rechnungen Slabs mit elf Lagen NiO ein.

Da die Energien, welche die magnetischen Wechselwirkungen charakterisieren, um Größenordnungen kleiner sind, als die der gesamten Superzelle, hat man Konvergenz bezüglich der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte und der Anzahl der Atome zur Berechnung der *tight-binding*-Strukturkonstanten abzusichern. Es stellt sich jedoch heraus, daß die Energiedifferenzen, die zur Bestimmung der Austauschwechselwirkungskonstanten benutzt werden, viel rascher bezüglich der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte konvergieren, als die Gesamtenergien selbst. Dies wurde von uns ausgenutzt. Wir benutzten 25 \mathbf{k} -Punkte in der vollen Oberflächenbrillouinzone und zwei entlang der Richtung senkrecht zur Oberfläche.

¹⁴Die Ni-Ionen koppeln dann also ferromagnetisch innerhalb jeder Lage.

¹⁵Da die Ausdrücke für die Gesamtenergie ziemlich unübersichtlich werden, entwickelten wir ein *Mathematica*-Algebra Paket, was für eine gegebene magnetische Konfiguration die Gesamtenergie in den Kopplungskonstanten berechnet.

m	Spin-Konfig.	$E^{(m)}$	$J_{1\perp}^{S,S-1}$	$J_{1\perp}^{S-1,S-2}$	$J_{1\perp}^{S-2,S-3}$	$J_{2\perp}^{S,S-2}$	$J_{2\perp}^{S-1,S-3}$
1	++++++		-32	-32	-32	-8	-8
2	-+-+--		32	32	32	-8	-8
3	--++--		-32	32	-32	8	8
4	-++-+-		32	-32	32	8	8
5	-++++-		32	-32	-32	8	-8
6	---+---		-32	-32	32	-8	8
7	-+----+-		32	32	-32	-8	8
8	--+-+--		-32	32	32	8	-8

Tabelle 4.3: Magnetische Konfigurationen und Koeffizienten der Austauschwechselwirkungskonstanten für einen Slab mit 7 Schichten NiO in verschiedenen magnetischen Konfigurationen.

An dieser Stelle ist zu bemerken, daß das Einfügen von ES auf Zwischengitterplätzen der NaCl Struktur zur Verminderung des Überlapps der Kugeln äußerst wichtig für die Bestimmung der Gesamtenergien und damit der J im Falle der Slabrechnungen war. Unser Kriterium zur Bestimmung der J war die Vergleichbarkeit der Austauschwechselwirkungskonstanten in der Mitte des Slabs zu denen des *bulk*. Im *Set-up* ohne ES wichen die bestimmten Austauschwechselwirkungskonstanten bis auf einen Faktor zwei von denen des *bulk* ab. Dies führen wir auf die schlechte Modellierung der elektronischen Struktur der Oberfläche im Rahmen der ASA zurück.¹⁶

In Tabelle 4.4 sind die berechneten Werte für die Austauschwechselwirkungskonstanten des sieben- und des elf-Lagen-Slabs angegeben. Die Resultate zeigen, daß die Kopplungskonstanten zwischen den Lagen, welche die Oberflächenlage (S) an ($S-1$) bzw. ($S-2$) koppeln ($J_{1\perp}^{S,S-1}$, $J_{2\parallel}^{S,S-2}$) um etwa 20-30% größer sind, verglichen zu denen in der Mitte des Slabs und den entsprechenden *bulk*-Werten von 1.8 bzw. -11 meV. Alle tiefer liegenden Austauschwechselwirkungskonstanten, die *zwischen* den Lagen vermitteln, sind unbeeinflusst und denen des *bulk* vergleichbar. Daraus zogen wir den Schluß, daß Abweichungen der Wechselwirkungskonstanten innerhalb der Lagen (J_{\parallel}) von den *bulk*-Werten nur in der Oberflächenlage zu erwarten sind.

Für den sieben-Lagen-Slab bezogen wir mehr magnetische Konfigurationen zur Bestimmung der Wechselwirkungskonstanten ein, als für die fünf zu bestimmenden nötig gewesen wären. Damit konnten wir die Konsistenz der Ergebnisse überprüfen. Dies ist der Fall, wie in Tabelle 4.4 zu sehen ist. Die angegebenen Resultate für einen Slab, der aus elf Lagen NiO besteht, zeigt außerdem, daß Konvergenz bezüglich der Slab-Dicke in unseren Superzellenrechnungen erreicht wurde.

Für die Bestimmung der Austauschwechselwirkungskonstanten J_{\parallel} in den Lagen, benötigt man zwei Formeleinheiten NiO pro Lage, um gegenseitige Spin-Flips innerhalb der Lage zuzulassen. Zur gleichzeitigen Bestimmung von nächster *und* übernächster Nachbarwechselwirkung in den Lagen würde eine Oberflächeneinheits-

¹⁶Im *bulk* gaben ja beide *Set-ups* in etwa dieselben Werte für die Austauschwechselwirkungskonstanten (siehe auch Tabelle 4.2). Damit scheint erst an der Oberfläche das Einfügen von ES von entscheidender Wichtigkeit zu sein.

	7 layer (1)	7 layer (2)	11 layer
$J_{1\perp}^{S,S-1}$	2.10	2.08	2.08
$J_{1\perp}^{S-1,S-2}$	1.69	1.67	1.69
$J_{1\perp}^{S-2,S-3}$	1.67	1.66	1.71
$J_{1\perp}^{S-3,S-4}$			1.74
$J_{1\perp}^{S-4,S-5}$			1.66
$J_{2\perp}^{S,S-2}$	-15.60	-15.54	-14.71
$J_{2\perp}^{S-1,S-3}$	-11.23	-11.31	-11.31
$J_{2\perp}^{S-2,S-4}$			-11.57
$J_{2\perp}^{S-3,S-5}$			-11.74

Tabelle 4.4: Austauschwechselwirkungskonstanten $J_{1,2\perp}$ in meV für einen sieben- und elf-Lagen-slab. Für den sieben-Lagen-Slab sind jeweils zwei Werte angegeben, die zu verschiedenen Systemen von ausgewählten Gleichungen korrespondieren (siehe Text), welche zur Bestimmung der Wechselwirkungskonstanten herangezogen wurden.

zelle vonnöten sein, welche mindestens vier Formeleinheiten NiO enthält. Dies hätte die Größe der Eigenwertproblems in unseren Rechnungen dramatisch erhöht. Stattdessen verwendeten wir zwei spezielle *Set-ups*, die wir mit OF-AF1 und OF-AF2 bezeichnen wollen (siehe auch Abb. 4.16). Diese enthalten jeweils zwei Formeleinheiten pro Oberflächeneinheit und wurden von uns verwendet, um die nächste und übernächste Nachbarwechselwirkung in der Oberflächenlage (S) zu bestimmen.

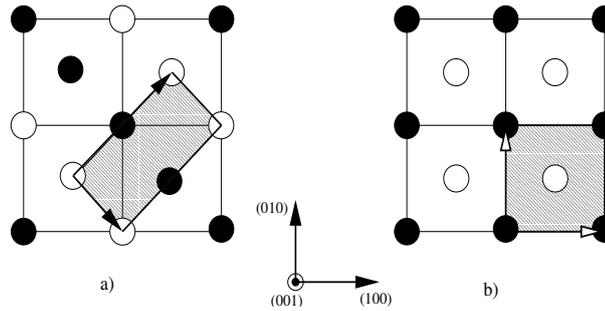


Abbildung 4.16: Oberflächeneneinheiten der Slabs. Schwarze und weiße Kreise repräsentieren Ni Spin-auf Spin-ab. Sauerstoff ist in der Abbildung fortgelassen. In Verbindung mit dem Text bezeichnen wir die Linke als OF-AF2-Geometrie, die Rechte als OF-AF1-Geometrie.

Um $J_{1\parallel}^S$ zu bestimmen, verwendeten wir einen Slab der OF-AF1-Geometrie. Zusätzlich zu den Konfigurationen $E^{(1)}$ und $E^{(5)}$ der Tabelle 4.3 bestimmten wir die Gesamtenergie einer Superzelle, welche sich von Konfiguration 1 ($E^{(1)}$) dadurch unterscheidet, daß einer der zwei Ni-Spins in der Oberflächeneinheit gedreht wird. In dieser Konfiguration ($E^{(9)}$) koppeln die Ni-Ionen antiferromagnetisch (Typ 1) in S und ferromagnetisch in allen anderen Lagen. Damit ergibt sich $J_{1\parallel}$ für einen sieben-

Lagen-Slab zu

$$J_{1\parallel}^S = \frac{1}{64}(2E^{(9)} - E^{(1)} - E^{(5)}). \quad (4.30)$$

Um $J_{2\parallel}^S$ zu bestimmen, verwendete wir drei *Set-ups* in OF-AF2-Geometrie. Eine bestand in der idealen AF2 terminierten *bulk*-Struktur, zwei gingen aus der vorgenannten durch Verändern der Spinordnung in der Oberflächenlage S hervor. In einer wurde die Spin-Ordnung so verändert, daß die Ni-Ionen ferromagnetisch in S koppeln (E^{fm}) in der anderen koppeln sie antiferromagnetisch in S (E^{af}) und ferromagnetisch zu $(S - 2)$. Daraus bestimmt sich $J_{2\parallel}^S$ zu

$$J_{2\parallel}^S = \frac{1}{64}(E^{AF2} + E^{af} - 2 \cdot E^{fm}) - \frac{1}{4}J_{1\parallel}^S \quad (4.31)$$

Mit diesen Gleichungen und den bestimmten Gesamtenergien erhielten wir für die in der Oberflächenlage liegenden Austauschwechselwirkungskonstanten die Werte

$$\begin{aligned} J_{1\parallel}^S &= 1.66\text{meV} \\ J_{2\parallel}^S &= -9.52\text{meV} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die im Rahmen der SIC-LSD bestimmten Austauschwechselwirkungskonstanten für die NiO(100)-Oberfläche folgendes Verhalten, verglichen zum *bulk*, zeigen:

- Die Austauschwechselwirkungskonstanten, die in den Slab koppeln, sind an der Oberfläche um 20-30% erhöht.
- Innerhalb der Oberflächenlage sind die Austauschwechselwirkungskonstanten leicht vermindert.

4.5.1 Diskussion der Resultate

Hier sollen die Ergebnisse vor dem Hintergrund vorliegender Resultate diskutiert werden. Bis jetzt sind verschiedene Szenarien in der Literatur diskutiert worden. Pothuizen *et al.*[146] argumentieren auf Grundlage eines Ionen-Modells, dem Zaanen-Sawatzky-Allen-Modell, [103] (siehe auch Abschnitt 3.2) daß die Austauschwechselwirkungskonstanten an der Oberfläche um 50% erhöht sein sollten. Sie behaupten, daß die Reduktion des Madelungpotentials an der Oberfläche, welche zu einem verminderten Ladungstransfer Δ führt, die Austauschwechselwirkungskonstanten an der Oberfläche für *alle* TMO um den Faktor 1.5 erhöht.

CI (*configuration interaction*)-Rechnungen sagten entgegengesetztes Verhalten für die übernächste Nachbarwechselwirkung voraus.[136] In diesen Rechnungen wurde ein *Cluster*-Modell benutzt, in dem ein linearer Ni₂O bzw. ein Ni₂O₉ *Cluster* in dem Feld eines Halbraums von Punktladungen eingebettet wurde. Diese Rechnungen ergaben eine Verminderung der Kopplungskonstante J_2 um 20% verglichen zum entsprechenden *bulk*-Wert. Weitere Analyse zeigte, daß die reduzierte Koordinationszahl der Ni-Kationen an der Oberfläche die Schlüsselrolle bei der Verminderung der effektiven Wechselwirkungskonstante inne hat, während der Effekt der Verminderung des Madelungpotentials dagegen vernachlässigbar ist. Unsere Rechnungen, die eine leichte Reduktion von $J_{2\parallel}^S$ verglichen zum entsprechenden *bulk*-Wert zeigen, bestätigen dies. *Cluster*-CI-Rechnungen werden sehr aufwendig, wenn die Anzahl

der Atome im *Cluster* die übersteigt, welche in diesen Rechnungen verwendet wurden (letztendlich wird mit dem verwendeten Ansatz in mehreren Determinanten die Wellenfunktion eines Vielteilchensystems gesucht¹⁷). Dies schränkt den Übergang zu größeren Systemen ein. Unsere Methode bietet die Möglichkeit, die gesamte Umgebung der Oberfläche zu untersuchen, d.h. auch die Kopplung zu tiefer liegenden Schichten, mit Oberflächeneinheitenzellen, die mehr als eine Formeleinheit NiO besitzen.

Mit den bestimmten Austauschwechselwirkungskonstanten J_{\parallel} und J_{\perp} kann das in Abschnitt 4.2.2 gefundene Resultat, daß die ideal terminierte AF2-*bulk* Struktur energetisch favorisiert ist, quantitativ erfaßt werden. Setzt man nämlich die erhaltenen Werte für die Wechselwirkungskonstanten in den Heisenberg-Hamiltonian Gleichung (4.27) ein, so wird dies sofort deutlich. Man gelangt zur selben Schlußfolgerung, wenn man die Absolutwerte der Austauschwechselwirkungskonstanten an der Oberfläche mit denen des *bulk* vergleicht (siehe auch Abschnitt 4.3.2, in dem die Stabilität verschiedener magnetischer Ordnungen diskutiert wird.).

Um die Stabilität der magnetischen Ordnung an der Oberfläche genauer zu analysieren, wollen wir nun den magnetischen Anteil an der Gesamtenergie via Gleichung (4.27) von Atomen, die an der Oberflächen sitzen, zu denen im *bulk* befindlichen vergleichen. Der AF2 Grundzustand wird durch Erhöhen der ferromagnetischen nächsten Nachbarwechselwirkung (charakterisiert durch ein positives J_1) destabilisiert. Durch eine Erhöhung des Absolutwertes der antiferromagnetischen übernächsten Nachbarwechselwirkung, die durch ein negatives J_2 charakterisiert ist, wird die AF2 Ordnung stabilisiert (siehe Abschnitt 4.3.2). Folglich repräsentiert das Verhältnis dieser zwei Energiebeiträge ein Maß für die Stabilität dieser speziellen Ordnung in einer gegebenen Geometrie bei $T = 0$. Greift man ein TM-Ion, welches auf dem *fcc*-Gitter sitzt heraus, dann hat dies zwölf nächste Nachbarwechselwirkungen via J_1 und sechs übernächste Nachbarwechselwirkungen via J_2 . Das Verhältnis dieser Energiebeiträge ist dann gegeben durch $\frac{6J_1^b}{12J_2^b} = -3.54$, wenn man zu diesem Zweck die repräsentativen Wert für nächste und übernächste Nachbarkopplung in der Mitte des elf-Lagen-slabs verwendet ($J_{1\perp}^{S-4,S-5} = 1.66$ meV und $J_{2\perp}^{S-3,S-5} = -11.74$ meV). Ein TM-Ion, welches an der Oberfläche sitzt, hat vier nächste und vier übernächste Nachbarwechselwirkungen in der Oberflächenlage, außerdem vier nächste und eine übernächste Kopplung in den Slab hinein. Damit ist das Verhältnis für dieses Ion $\frac{4J_{1\perp}^{S,S-1} + 4J_{1\parallel}^S}{J_{2\perp}^{S,S-2} + 4J_{2\parallel}^S} = -3.53$, wenn man hierfür die Werte (4.32) und die in Tabelle 4.4 für den elf-Lagen-Slab gegebenen benutzt. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem zuvor bestimmten Wert für den *bulk*. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, warum die Oberflächen-Néel-Temperatur von 529 K nur wenig von der des *bulk*-Materials ($T_N = 523.6$ K) abweicht. Für weitergehende Schlußfolgerungen müßten jedoch Monte-Carlo-Simulationen in einem Parameterraum der Austauschwechselwirkungskonstanten durchgeführt werden.

4.6 Resümee

Wir haben in diesem Kapitel eine umfangreiche Studie von NiO und der NiO(100) Oberfläche dargelegt. Dabei verwendeten wir Dichtefunktionaltheorie in der selbst-

¹⁷Siehe auch Abschnitt 3.2, in dem die CI kurz angerissen wird.

wechselwirkungskorrigierten lokalen Spindichtenäherung (DFT-LSD-SIC), welche in der Lage ist, eine adäquate Beschreibung dieses stark korrelierten Systems zu liefern. Neben der elektronischen Struktur des *bulk* und der Oberfläche untersuchten wir die magnetischen Wechselwirkungen und bestimmten *ab initio* die Parameter eines Heisenberg-Modells. Die gefundenen Werte für die Austauschwechselwirkungskonstanten wurden in Relation zu experimentellen und theoretischen Studien gesetzt.

Kapitel 5

Fehlstellen in Übergangsmetalloxiden

5.1 Einleitung

Herkömmliche elektronische Bauelemente beruhen auf der Konstruktion von Ladungsreservoirs und dem Fließen elektrischer Ladung zwischen jenen. Im neuen Feld der Spintronik soll das Elektron nicht nur als Träger von Ladung fungieren, sondern zusätzlich der Spinfreiheitsgrad der Elektronen benutzt werden.[5, 160] Damit ergeben sich neue Perspektiven. Diese Technologie soll es erlauben, stark erhöhte Arbeitsgeschwindigkeiten bei wesentlich kleineren Abmessungen sowie Leistungsumsetzung der Bauelemente zu erhalten.

Wichtig für die Realisierung von Spintronik-Konzepten sind unter anderem Materialien, welche bei Raumtemperatur eine hohe Spinpolarisation aufweisen. Zu möglichen Kandidaten, welche diese Eigenschaft haben, gehören die sogenannten halbmetallischen Ferromagnete, die im folgenden besprochen werden.[161, 162, 163]

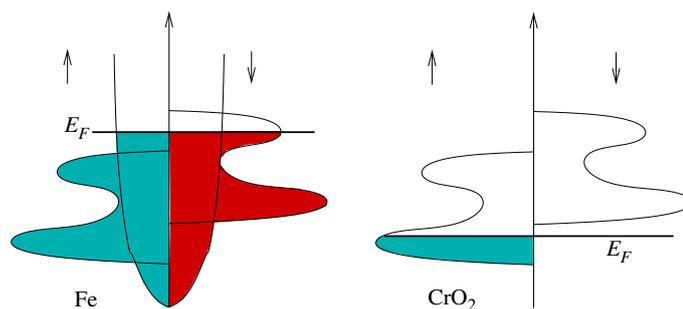


Abbildung 5.1: Zustandsdichte eines Metalls (links) und eines halbmetallischen Ferromagneten (rechts), schematisch.

Vor zwei Dekaden charakterisierten de Groot *et al.* [161] eine neue Substanzklasse mit äußerst ungewöhnlichen Eigenschaften - die Halbmetalle. Bandstrukturrechnungen für Heusler-Verbindungen zeigten, daß in NiMnSb die Majoritätselektronen metallisches Verhalten zeigen, während die Minoritätselektronen halbleitend sind. In Abbildung 5.1 sind vergleichend die Zustandsdichten (DOS) für ein Metall und ein Halbmetall (CrO₂) gezeigt. Letzteres zeichnet sich dadurch aus, daß in einer Spin-

richtung an der Fermienergie (E_F) eine endliche Zustandsdichte vorliegt, während in der anderen Spinrichtung die DOS Null ist. Daraus folgt sofort die erstaunliche Tatsache, daß für stöchiometrische Halbmetalle das magnetische Moment pro Einheitszelle ganzzahlig, also in gewisser Weise “quantisiert” ist. Weiterhin ist die Spinsuszeptibilität (Ableitung der Magnetisierung bezüglich des angelegten kodirektionalen Feldes) Null, da ein angelegtes Magnetfeld den Spinzustand des Halbmetalls nicht ändert.

Halbmetallisches Verhalten resultiert aus einem intrigierenden Wechselspiel von elektronischer Struktur und Kristallstruktur. In Metallen mit nur einem Atom pro Elementarzelle sind Elementaranregungen in der Nähe der Fermienergie durch Übergänge zwischen Zuständen, die Bestandteil einer kontinuierlichen Abfolge von Zuständen sind, möglich. Elektronen können leicht von Elementarzelle zu Elementarzelle “hüpfen”, da in diesem Falle immer der gleiche Nachbar vorliegt. Liegen mehrere Atomsorten pro Elementarzelle vor, so konstituieren sich die Bänder aus den freien Niveaus verschiedener Sorten. Damit können Lücken in der Abfolge kontinuierlicher Zustände auftreten. Bei Einbeziehung von Spinfreiheitsgraden können die Bänder zwei Spinkanälen zugeordnet werden (Relativistische Effekte sollen hier außer Betracht gelassen werden.) Magnetische Wechselwirkungen können die Zustandsdichten der beiden Kanäle gegeneinander verschieben, wobei die Austauschwechselwirkung treibende Kraft ist. Fällt die Fermikante dann in nur einem Spinkanal in ein Gap, entsteht ein Halbmetall. Damit sind Niedrigenergieanregungen von Elektronen in einem Kanal unterdrückt. Symmetriebrechungen unterstützen dieses Verhalten.[161] Bis jetzt sind die Mechanismen der Formierung des halbmetallischen Zustands jedoch nicht vollständig geklärt.

Halbmetallisches Verhalten wurde in Oxiden (CrO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$), den obengenannten Heusler-Legierungen und in semimagnetischen Halbleitern (engl. *diluted magnetic semiconductors*) vorausgesagt bzw. mittels experimenteller Untersuchungen bestätigt (für einen Überblick, siehe [163]).

Eine besondere Herausforderung ist die Konstruktion eines Halbmetalls, welches keinerlei makroskopische Magnetisierung aufweist. van Leuken *et al.* nannten ein solches System einen “halbmetallischen Antiferromagneten”¹ (HMAF).[164] Da solch ein System, welches spinpolarisierten Transport ermöglicht, relativ gering suszeptibel bezüglich angelegter Magnetfelder sein sollte, könnten HMAF zu einem neuen Forschungsgebiet innerhalb der Spintronik werden.[163] Eine weitere Anwendung wäre ein Rastertunnelmikroskop mit einer HMAF-Spitze, welche spinpolarisiertes Abtasten der Oberfläche ermöglichen würde, ohne selbst von dem Magnetfeld der Probe beeinflusst zu sein. Eine zusätzliche Perspektive für HMAF könnte die Konstruktion eines Supraleiters aus diesem Material sein. Der supraleitende Zustand bricht ab einer gewissen Magnetfeldstärke zusammen. Auf Basis des verschwindenden makroskopischen Spinnmoments eines HMAF wies W.E. Pickett auf die Möglichkeit hin, mittels eines HMAF einen neuen Typ des supraleitenden Zustands zu konstruieren, welcher auf der Formation eines Triplett-Zustands in dem leitenden Spinkanal des HMAF beruht.[165]

Elfimov *et al.* [166] haben mittels Cluster- und Bandstrukturrechnungen gezeigt,

¹Die Namensgebung ist etwas unglücklich, da ein Antiferromagnet als System mit translationsinvarianten Untergittern mit sich auslöschendem Gesamtmoment definiert ist. Im hiesigen Zusammenhang bezieht sich dieser Begriff nur auf des verschwindende Gesamtmoment des magnetischen Systems.

daß diamagnetische Monoxide mit NaCl-Struktur durch Einbau von Vakanzen ferromagnetisch werden (siehe auch Abb. 5.2). Dabei führten Kationen-Leerstellen zu halbmetallischem Verhalten. Castell *et al.* haben bei *Elevated Temperature STM* an NiO(100) Vakanzen im Ni Untergitter festgestellt. In diesem Kapitel wollen

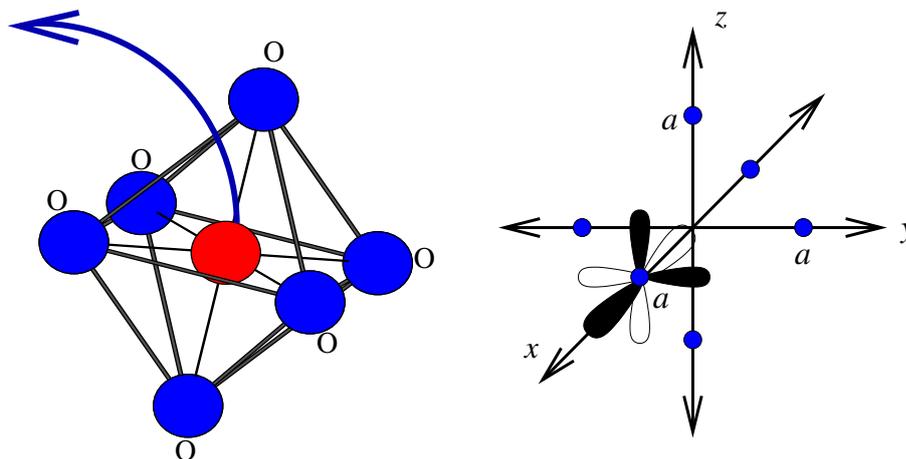


Abbildung 5.2: Schaffen einer Leerstelle in der NaCl-Struktur durch Entfernen eines Kations, schematisch (links). Geometrie des Clusters um die Leerstelle (rechts). An den Positionen des Oktaederkomplexes sitzen p_x , p_y und p_z Orbitale.

wir zeigen, daß isolierende Übergangsmetalloxide der $3d$ -Reihe durch Einbringen von Kationfehlstellen in Halbmetalle transformiert werden können. Speziell wollen wir zeigen wie ein halbmetallischer Antiferromagnet konstruiert werden kann. Dazu wird zunächst der Mechanismus des Entstehens eines ferromagnetischen Zustands im Rahmen eines Clustermodells erklärt.

5.2 Gruppentheoretische Diskussion des Clustermodells

Übergangsmetallmonoxide haben nominal die Konfiguration $\text{TM}^{2+}\text{O}^{2-}$. In diesem Bild nimmt Sauerstoff dabei Elektronen auf, um eine volle p -Schale zu haben. Entfernt man nun in einem Kristall ein TM-Kation, werden damit zwei Löcher in das p -Band geschlagen. Hier soll nun mittels einer gruppentheoretischen Analyse gezeigt werden, wie die Formation eines metallischen Zustands des die Vakanz umgebenden Clusters zustande kommt. Dabei wird mit einem *tight-binding*-Ansatz gearbeitet, der voraussetzt, daß die von der Vakanz induzierten Zustände lokalisiert sind. Die gewonnenen Einteilchenwellenfunktionen werden zur Produktdarstellung einer Zweiteilchenbasis (Elektronen, Löcher) benutzt. Das zentrale Ergebnis ist, daß der Grundzustand für zwei Löcher (im Sauerstoff p -Band) *magnetisch* ist, d.h. ein lokales magnetisches Moment formiert wird.

Die Vakanz befindet sich in oktaedrischer Koordination, d.h. sie ist entlang der positiven wie negativen Achsen im Abstand a von Sauerstoffionen umgeben (siehe Abbildung 5.2). Dies entspricht einer O_h -Kristallfeldsymmetrie. Zur Konstruktion von Molekülorbitalen (Abk. MO) werden die an diesen Plätzen sitzenden jeweiligen p_x , p_y und p_z Orbitale herangezogen. Die Wechselwirkung wird in der Slater-Koster-Darstellung [167] angesetzt, einem *tight-binding*-Modell in Zwei-Zentren-Form, wo-

bei mit $(pp\sigma)$ und $(pp\pi)$ die Überlappwechselwirkung nächster Nachbarn im Cluster bezeichnet sei. In dieser Darstellung ist die Wechselwirkung durch die Matrix

$$\begin{pmatrix} (1-l^2)(pp\pi) + l^2(pp\sigma) & lm[(pp\sigma) - (pp\pi)] & ln[(pp\sigma) - (pp\pi)] \\ lm[(pp\sigma) - (pp\pi)] & (1-m^2)(pp\pi) + m^2(pp\sigma) & mn[(pp\sigma) - (pp\pi)] \\ ln[(pp\sigma) - (pp\pi)] & mn[(pp\sigma) - (pp\pi)] & (1-n^2)(pp\pi) + n^2(pp\sigma) \end{pmatrix}$$

gegeben, wobei mit l, m und n der jeweilige Richtungscosinus der Verbindungsachse zweier Orte bezeichnet seien. Mit diesen Blöcken und den *on-site*-Wechselwirkungen ϵ_{pp} ergibt sich ein 18x18 Hamiltonian, dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen (MO's) zu bestimmen sind. Durch Anwendung aller Punktgruppenoperationen der O_h Gruppe erhält man eine wahre Darstellung Γ der O_h Gruppe, die achtzehndimensional und deswegen natürlich reduzibel ist. Die O_h Gruppe zerfällt dann folgendermaßen in irreduzible Darstellungen

$$\Gamma = a_{1g} + e_g + 2t_{1u} + t_{1g} + t_{2u} + t_{2g}, \quad (5.1)$$

d.h. in eine eindimensionale symmetrische gerade Darstellung a_{1g} , eine zweidimensionale gerade e_g -Darstellung und vier dreidimensionale t -Darstellungen, wobei t_{1u} zweimal auftaucht. Damit lassen sich mit Hilfe der Charaktertafel der O_h Gruppe und Charakterprojektionsoperatoren die Basisfunktionen (entsprechen MO's) der Darstellungen finden, welche (bis auf t_{1u}) den Cluster-Hamiltonian sofort diagonalisieren. Linearkombinationen der Basisfunktionen der zwei t_{1u} -Darstellung bilden dann die restlichen Eigenlösungen. Somit sind die Molekülorbitale des Clusters gefunden. In Tabelle 5.1 sind die nach Symmetrie klassifizierten Eigenwerte des Clusterhamiltonians gegeben. Die Molekülorbitale lassen sich in zwei Gruppen ein-

Darstellung	Energie	Typ
$a_{1g}(1)$	$2[(pp\pi) - (pp\sigma)] + \epsilon_{pp}$	σ
$e_g(2)$	$(pp\sigma) - (pp\pi) + \epsilon_{pp}$	σ
$t_{1u}(3+3)$	$(pp\pi) \pm \sqrt{3(pp\pi)^2 + 4(pp\pi)(pp\sigma) + 2(pp\sigma)^2} + \epsilon_{pp}$	σ, π
$t_{1g}(3)$	$(pp\sigma) - (pp\pi) + \epsilon_{pp}$	π
$t_{2g}(3)$	$(pp\pi) - (pp\sigma) + \epsilon_{pp}$	π
$t_{2u}(3)$	$-2(pp\pi) + \epsilon_{pp}$	π

Tabelle 5.1: Irreduzible Darstellungen und Energien im Rahmen des Clustermodells. In Spalte eins sind in Klammern die Entartungen der Energie der jeweiligen Darstellungen gegeben. Die Basisfunktionen der Darstellungen lassen sich in σ - und π -MO's einteilen. Der jeweilige Typ ist angegeben.

teilen – σ - und π -MO's. Erstere sind aus p -Orbitalen aufgebaut, deren Keulen in Richtung der Vakanz zeigen, während letztere in einer Richtung senkrecht zur Vakanz liegen. Die Entartungen in Tabelle 5.1 werden nun dahingehend aufgehoben, daß die beiden Arten von Orbitalen energetisch gegeneinander verschoben werden, und zwar in solcher Weise, daß für Löcher im p -Orbital-Komplex die Energien der σ -Orbitale nach unten geschoben werden.² Benutzt man weiterhin die Beziehung $0 < (pp\sigma) \approx -1/4(pp\pi)$ [168] ist der e_g Zustand der niedrigste für Löcher. Bei fehlender Wechselwirkung wird dieser Zustand also von Löchern besetzt.

²Siehe z. B. [145]

Um die Zustände für *zwei* Löcher zu konstruieren, ist ein Produktansatz zu wählen, der das Pauli-Prinzip berücksichtigt. Um weiterhin die Symmetrien zu beachten, müssen Linearkombinationen der Produktwellenfunktionen gebildet werden, die sich wie irreduzible Darstellungen der O_h -Gruppe transformieren. Dazu sind die direkten Produkte der Einteilchenlochzustände auszureduzieren. Man erhält

$$e_g \times e_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g \quad (5.2)$$

Einbeziehung des Spins erfordert das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen für den halbzahligen Spindrehimpuls

$$D^{(1/2)} \times D^{(1/2)} = D^{(0)} + D^{(1)}, \quad (5.3)$$

wobei $D^{(j)}$ die irreduzible Darstellung zum Drehimpuls j der Rotationsgruppe ist. Damit ergibt sich also eine direkte Summe aus Singlett und Triplet-Zustand.³ Zweiteilchenwellenfunktionen des Clusters sind dann diejenigen Linearkombinationen von Produkten von Einteilchenzuständen, die die Symmetrien

$${}^1A_{1g}(1), {}^1A_{2g}(1), {}^1E_g(2), {}^3A_{1g}(3), {}^3A_{2g}(3), {}^3E_g(6) \quad (5.4)$$

haben (in Klammern sind die Entartungen angegeben). Diese erfüllen jedoch nicht alle das Pauliprinzip, welches gewisse Zustände verbietet. Mit einer Clebsch-Gordon Darstellung lassen sich die verbotenen Terme ermitteln (siehe z.B. [169]). Erlaubt sind dann in (5.4) die Terme ${}^1A_{1g}$, 1E_g und ${}^3A_{2g}$, welche bei fehlender Wechselwirkung entartet sind. Schaltet man die Wechselwirkung ein, so ist wichtig, daß im Spin-Triplett-Zustand beide Löcher denselben Spin haben. Dies hat aufgrund des Pauliprinzips zur Folge, daß sie sich ausweichen, was zu einer Verminderung der Coulomb-Abstoßung führt. Diese *on-site*-Coulombabstoßung sollte⁴ dominierend sein und den Triplet Zustand gegenüber dem Singlett-Zuständen energetisch absenken. Das heißt aber, daß der Grundzustand **magnetisch** ist. Dies ist die zentrale Aussage in Referenz [166].

Führt man dieselbe Argumentationskette für Elektronen durch (z. B. für eine Sauerstoffleerstelle in einem TMO-NaCl Gitter) so ist der Grundzustand ein Singlett, und damit nicht-magnetisch.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß sich in Oxiden mit NaCl-Struktur, in denen Kationenvakanzen mit gebundenen Löchern vorliegen, lokale magnetische Momente bilden sollten. Ausstehend ist die Frage, wie diese Vakanzen koppeln. In [166] wurde gezeigt, daß der diamagnetische Isolator CaO zum Halbmetall wird, wenn man ihn mit Kalzium-Leerstellen versieht. Dabei formiert sich um die Leerstelle ein ganzzahliges Moment von $2\mu_B$, welches sich über die Sauerstoffatome um die Vakanz verteilt.

Die obige Argumentation bezieht sich allgemein auf Oxide in NaCl-Struktur, also sollte sie auch auf die in dieser Arbeit diskutierten TMO anwendbar sein. Dabei sollte die komplexe elektronische und magnetische Struktur der TMO Anlaß zu weiteren interessanten Resultaten geben. Insbesondere ergibt sich die Frage, wie der Spin des Triplet-Zustands der Sauerstoff-*p*-Orbitals, so er im Falle der TMO existieren sollte, an das magnetische Gitter der TM-Ionen ankoppelt.

³Siehe auch Kapitel 4.3.1

⁴Siehe auch die Bemerkungen zum Hubbard-Modell (2.75) .

5.3 Methodische Aspekte

Um die Kopplung der Übergangsmetallfehlstellen zu studieren, bestimmten wir die elektronische Struktur von NiO und MnO im Rahmen der SIC-LSD Methode. Wir verwendeten eine Superzelle mit den Dimensionen $(2 \times 2 \times 2)a^3$, wobei a die Gitterkonstante einer kubischen Einheitszelle des TMO ist (siehe auch Abb. 5.3). In der Superzelle wurde eine Vakanz eingefügt, so daß im TM-Untergitter 3.125% Leerstellen vorhanden sind. Die Parameter der Rechnung (LMTO-Basissatz, Struktur-

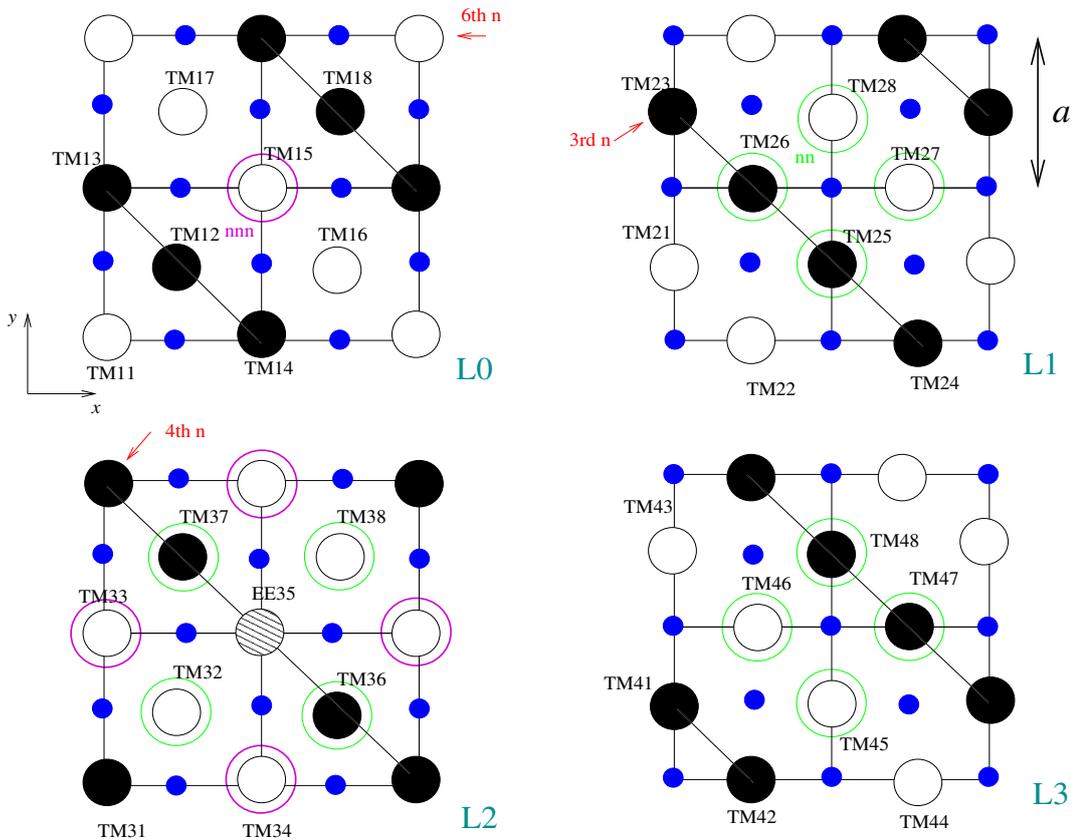


Abbildung 5.3: Geometrie der verwendeten Elementarzelle, bestehend aus vier Lagen TMO (AF2 magnetische Ordnung). Volle bzw. leere Kreise symbolisieren TM Spin-auf und TM Spin-ab Atome, Blaue Kreise bezeichnen Sauerstoff (die Sauerstoffpositionen ergeben sich durch Addition von $(0,0,5,0)$ Gitterlängen zu den TMO Positionen). Nächste und übernächste Nachbarn der TM-Vakanz sind eingekreist und grün bzw. rot markiert. Die Leerstelle befindet sich in Lage L3 im Zentrum. Inäquivalente Atome sind durchnummeriert.

konstanten, etc.) sind in Abschnitt 4.1.1 dargelegt. Im folgenden soll nur auf die Modifikationen und zusätzlichen Aspekte eingegangen werden.

Die Vakanz wurde durch eine leere Kugel (ES) simuliert, deren Radius der entfernten ASA-Sphere gleich war. Als Basissatz wurden auf der ES *s*, *p*-low und *d*-intermediate waves angesetzt.

Für NiO wurden die Gitterparameter und ASA-Radien aus Abschnitt 4.1.1 verwendet. Für MnO wählten wir die experimentell bestimmte Gitterkonstante von

8.38 a.u.(4.44 Å).[99] Für die Radien der ASA-Kugeln wurde für Mn 2.99 a.u. und für Sauerstoff 2.04 a.u. verwendet.⁵

Mn hat mit fünf Elektronen eine halbgefüllte d -Schale. Das SIC-Energiefunktional, Gleichung (2.81), wird durch Korrigieren dieser fünf Elektronen, also von drei t_{2g} und zwei e_g Majoritätselektronen, minimiert.

5.4 Fehlstelleninduziertes halb-metallisches Verhalten in Übergangsmetalloxiden

In den Abbildungen 5.4 und 5.6 sind die Zustandsdichten (DOS) der Superzellenrechnungen (Vakanz) für NiO bzw. MnO jeweiligen *bulk*-DOS gegenübergestellt. Dabei wurden zusätzlich zur AF2 magnetischen Struktur (Grundzustand für beide Substanzen) die DOS der ferromagnetischen Ordnung bestimmt. In *allen* Fällen führt das Einfügen der Kationen-Leerstelle in das NaCl Gitter zur Formation eines ferromagnetischen Grundzustands, der nur auf einen Spinkanal beschränkt ist – wir finden also halbmetallisches Verhalten. Eine einzelne Vakanz würde nur einen einzelnen scharfen Peak in der DOS geben, welcher aus dem Energiezustand des Sauerstoffcluster-MO's resultiert. Bei der Kopplung von Fehlstellen, wie dies in den hiesigen Rechnungen simuliert wurde, bilden sich Vakanzbänder, welche in das Valenzband mischen. Diese Vakanzbänder sind als einzelne Gruppe an der Oberkante des Valenz-DOS-Bereiches sichtbar (siehe Abbildungen 5.4(a), 5.4(c), 5.5(a) und 5.5(c)). Dies wird auch dadurch belegt, daß der größte Anteil der DOS in der Nähe der Fermi-Energie von den sechs der Vakanz am nächsten liegenden Sauerstoffatome stammt.

Vergleicht man entsprechende Zustandsdichten von MnO und NiO, so ist eine größere energetische Separation der Valenzbandoberkante der Majoritätselektronen und Minoritätselektronen in MnO festzustellen, welche auf die stärkere Austauschaufspaltung in MnO zurückzuführen ist.

		Gesamtmoment in μ_B	Zustand
NiO	AF2 <i>bulk</i>	0	IS
	AF2 mit Vakanz	0	HM
	FM <i>bulk</i>	64(= 32·2)	IS
	FM mit Vakanz	60	HM
MnO	AF2 <i>bulk</i>	0	IS
	AF2 mit Vakanz	3	HM
	FM <i>bulk</i>	160(= 32·5)	IS
	FM mit Vakanz	153	HM

Tabelle 5.2: Magnetische Momente der Superzelle mit und ohne Vakanz. IS und HM bezeichnen isolierendes bzw. halbmetallisches Verhalten. In Klammern ist angegeben, wie sich das Gesamtmoment im Falle einer Superzelle konstituiert.

In Tabelle 5.2 sind die Gesamtmomente der Superzellen für MnO und NiO angegeben. Zusätzlich sind die Gesamtmomente entsprechender *bulk*-Rechnungen ge-

⁵Da unsere Rechnungen in Kapitel 4 zeigten, daß eine Rauffüllung der offenen NaCl Struktur mittels ES nur für die Gesamtenergie von Bedeutung ist, ließen wir ES in diesen Rechnungen weg, um den Rechenaufwand zu minimieren.

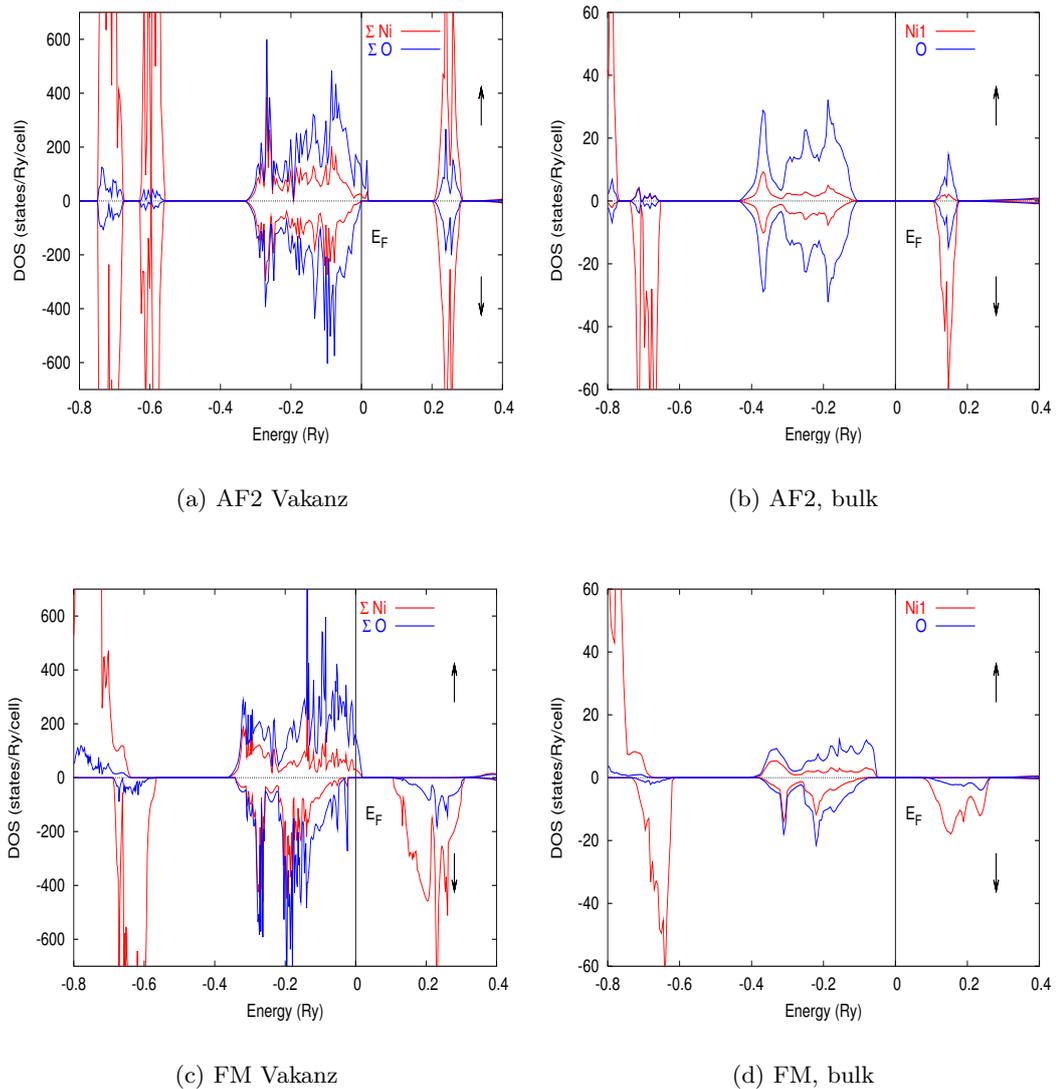


Abbildung 5.4: Zustandsdichte der Superzellenrechnungen für die Vakanz in NiO (links 5.4(a), 5.4(c)), verglichen zu entsprechenden *bulk*-Rechnungen (rechts 5.4(b), 5.4(d)). In der oberen Reihe ist DOS für die AF2-magnetische Ordnung gezeigt (Grundzustand für *bulk*-NiO), unten eine künstliche ferromagnetische Ordnung. In 5.4(a) und 5.4(c) wurde die DOS jeweils über alle Ni- bzw. Sauerstoffatome der Superzelle summiert. NB: In den gezeigten DOS für die eingebetteten Vakancen (5.4(a) und 5.4(c)) existiert nur in einem Spinkanal ein Bandgap.

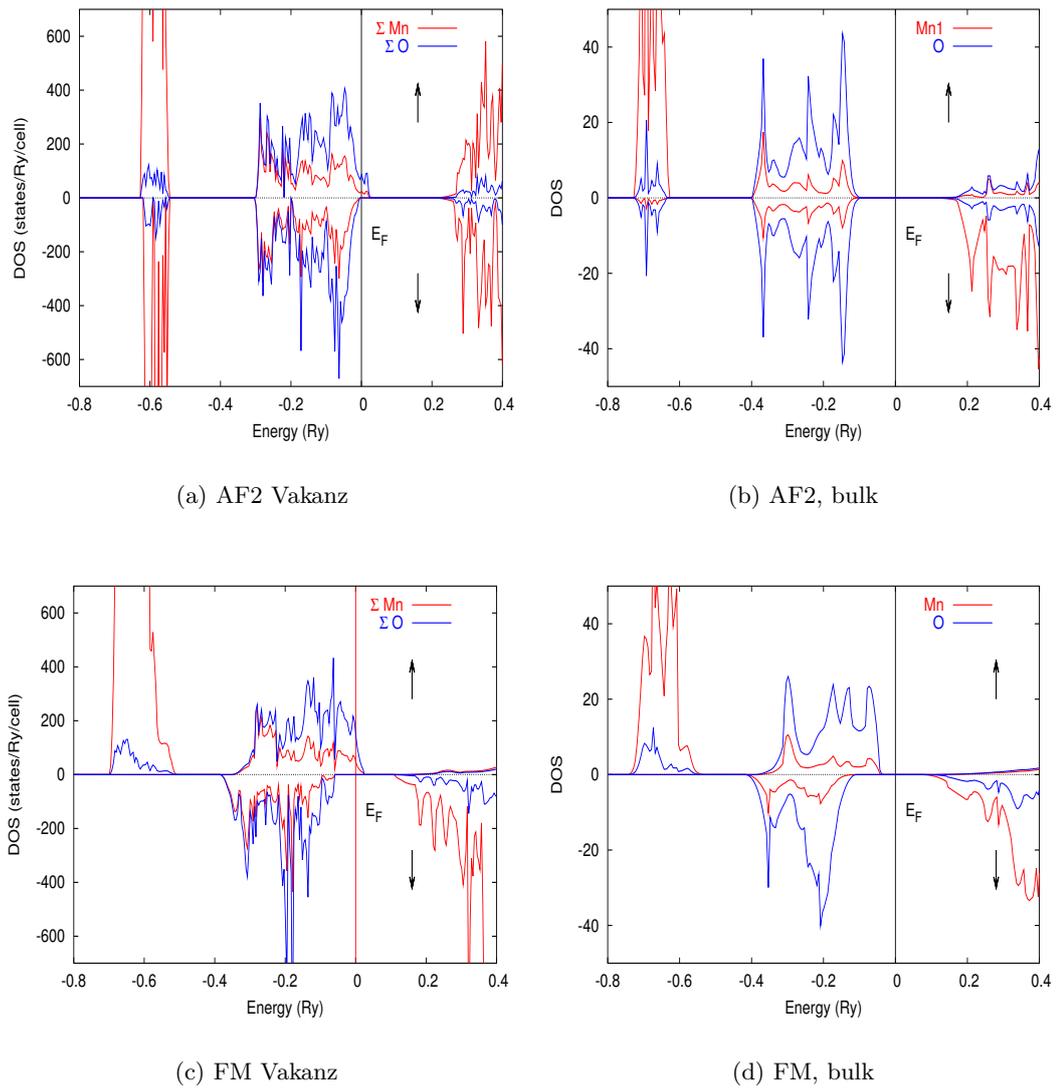


Abbildung 5.5: Zustandsdichte der Supercellenrechnungen für die Vakanz in MnO. Alle Bezeichnungen sind analog zu denen von Abbildung 5.4

genüberegestellt. MnO und NiO sind in der AF2-magnetischen Ordnung Isolatoren; das Gesamtmoment pro Elementarzelle ist Null. Unsere SIC-LSD-Rechnungen bestimmen letztgenannten Zustand nicht nur für NiO (siehe auch Abschnitt 4.1.2), sondern auch für MnO als Grundzustand. Auch in ferromagnetischer Ordnung werden *bulk*-MnO und *bulk*-NiO im Rahmen von SIC-LSD als Isolatoren bestimmt, wobei das Gesamtmoment pro Elementarzelle ganzzahlig ist, da alle Bänder vollständig besetzt sind. Für NiO ergibt sich ein Moment von $2\mu_B = (5-3)\mu_B$ pro Formeleinheit während es für MnO $5\mu_B$ beträgt (Mn hat eine halbgefüllte *d*-Schale).

Bei eingefügter Vakanz sind die Gesamtmomente pro Superzelle ganzzahlig (halbmetallisches Verhalten), wobei im Falle von NiO die Vakanz, eingebettet in eine AF2 magnetische Ordnung, ein Moment von exakt(!) $0\mu_B$ ergibt. Somit ist NiO mit der eingebetteten Vakanz also ein halbmetallischer Antiferromagnet (HMAF), ein Halbmetall also, welches keinerlei makroskopisches Moment aufweist. Die Vakanz eingebettet in ferromagnetisches NiO läßt verglichen zu einer entsprechenden *bulk*-Rechnung ein Restmoment von $4\mu_B$. Dies entspricht dem Entfernen des Ni-Ions plus einem zusätzlichen Moment von $-2\mu_B$. Dafür gibt es nur eine Erklärung – der Spin des Triplettzustandes des von den Sauerstoff-*p* Zuständen gebildeten Molekülorbitals koppelt in beiden genannten Fällen antiferromagnetisch.

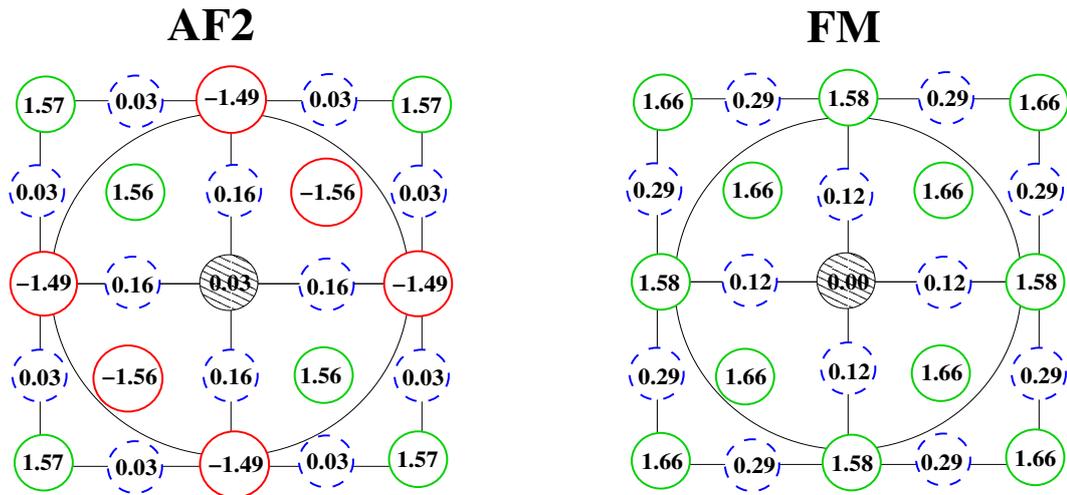


Abbildung 5.6: Magnetische Momente auf den ASA-Sphären der Superzelle mit Vakanz in einer Ebene durch die Vakanz parallel zu einer der kubischen Achsen. Links ist die Vakanz in ein magnetisches Gitter der AF2 Ordnung eingebettet, rechts sind alle Spinnmomente auf den Ni-Sphären ferromagnetisch ausgerichtet. Blaue Kreise bezeichnen Sauerstoff, die grünen (roten) Kreise bezeichnen Ni Spin-auf(ab). Die eingezeichneten großen Kreise symbolisieren die Schale der übernächsten Nachbarn im TM-Gitter.

In Abbildung 5.6 sind die magnetischen Momente in den ASA-Kugeln in der Umgebung der Vakanz wiedergegeben. Es wird deutlich, wie der Triplettzustand koppelt. Im Falle von AF2 sind die Sauerstoffatome in unmittelbarer Umgebung der Vakanz leicht polarisiert (in *bulk*-AF2-NiO ist das Moment auf den Sauerstoffatomen aus Symmetriegründen Null). Weiterhin ist das magnetische Moment auf den übernächsten Nachbarn der Vakanz im TM-Untergitter gegenüber dem *bulk*-Moment

($m_{Ni}^{bulk-NiO} \approx 1.56\mu_B$) leicht vermindert. Diese Plätze sind auch diejenigen, welche im *bulk*-Kristall über Superaustausch wechselwirken. Nächste Nachbarn zur Vakanz im TM-Untergitter zeigen ein magnetisches Moment, das dem des *bulk* entspricht. Dies weist darauf hin, daß der Superaustausch dominierendes Phänomen auch beim Vorliegen der Vakanz ist. Weiterhin wird damit deutlich, daß die Störung durch die Vakanz sehr lokal wirkt.

Betrachtet man Abbildung 5.6 rechts, die Einbettung der Vakanz in ferromagnetisches NiO, so erkennt man analoges Verhalten zum Vorgenannten. Die Polarisation der Sauerstoffatome in unmittelbarer Umgebung der Vakanz ist, verglichen zu *bulk* ($m_O^{bulk-NiO} = 0.34\mu_B$, siehe auch Tabelle 4.1), erniedrigt. Übernächste Nachbarn im TM-Untergitter zeigen eine verminderte Größe des magnetischen Moments. Damit koppelt der Triplettzustand bei Einbettung in AF2- **und** FM-Untergitter also *antiferromagnetisch*. Dabei erhalten die zur Vakanz nächstliegenden Sauerstoffatome eine zusätzliche Polarisation von etwa $0.16 \dots 0.22\mu_B$.

In den Rechnungen wurde die Ausrichtung der Momente auf den ASA-Sphären der TM-Ionen durch Auswahl der entsprechenden SIC-Zustände fixiert. Die Ausrichtung der Momente auf den Sauerstoffkugeln relaxiert frei. Da nun auch im Falle der ferromagnetischen Ordnung der Triplettzustand des Sauerstoffmolekülorbitals antiferromagnetisch koppelt, läßt dies den Schluß zu, daß diese Kopplung gegenüber einer ferromagnetischen Kopplung favorisiert ist. Bildlich gesprochen, koppelt der vom Sauerstoff-MO geformte Triplett-Zustand wie ein TM-Ion, welches, wenn es frei drehbar gelassen wird, sich in den antiferromagnetischen (Superaustausch) Grundzustand begibt.

Alle vorgenannten Schlußfolgerungen gelten für MnO analog (siehe auch Tabelle 5.2). Der Triplettzustand koppelt auch hier antiferromagnetisch mit einem Moment, was verteilt auf die Umgebung die Größe von $2\mu_B$ hat ($S = 1$).

Beim Vergleich der Gesamtenergien der Superzellen in den Vakanzrechnungen in ferromagnetischer und antiferromagnetischer Ordnung stellten wir fest, daß die Zelle mit antiferromagnetischer Struktur die niedrigere Energie hatte. Dies ist im Rahmen naiverer Überlegungen, die den lokalen Charakter der Störung und die Größe der Austauschkopplungskonstanten (siehe Abschnitt 4.4) in Betracht ziehen, einleuchtend.

Für die Formierung des Triplettzustandes sind im Rahmen der obengenannten gruppentheoretische Diskussion des Clustermodells einzig und allein die Symmetrie und das Vorhandensein der zwei Löcher in den Sauerstoff-MO's entscheidend. Offen bleibt natürlich die Frage ob der halbmetallische Zustand robust gegen Deformationen des Clusters ist. Der in dieser Arbeit verwendete Programmcode erlaubt keine Strukturoptimierung. Es ist nun aber anzunehmen, daß die in nächster Nähe zur Vakanz liegenden Sauerstoffatome in Richtung der Vakanz relaxieren. Um dies näher zu untersuchen, bestimmten wir die elektronische Struktur einer Superzelle, in welcher die sechs nächsten Nachbarsauerstoffatome um zehn Prozent der Gitterkonstante von NiO in Richtung der Vakanz verschoben wurden (isotrope Deformation). Dabei wurde eine AF2-magnetische Struktur angenommen. Selbst unter dieser isotropen Deformation blieb das halbmetallische Verhalten bestehen.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluß von Kationen-Leerstellen in der Steinsalzstruktur von Übergangsmetalloxiden untersucht. Ausgehend von einer gruppentheoretischen Analyse für Oxide in Steinsalzstruktur und der Formierung eines lokalen magnetischen Zustandes wurden die Implikationen des Einbettens von Leerstellen in *magnetische* Untergitter der antiferromagnetischen Übergangsmetalloxide MnO und NiO detailliert ermittelt. Nach der Bestätigung von fehlerstellen-induziertem halbmetallischen Verhalten der Übergangsmetalloxide wurde insbesondere die Kopplung des ferromagnetischen Triplettzustandes in das magnetische Untergitter untersucht. In allen Fällen koppelt der lokale Sauerstoff-Molekülorbitalzustand antiferromagnetisch. Dies führt im Falle von fehlerstellenbehaftetem NiO zu einem Halbmetall mit makroskopisch verschwindendem magnetischem Moment (“halbmetallischer Antiferromagnet”), was wichtige technologische Bedeutung haben könnte.

Das Problem einer sicherlich in der Nähe der Vakanz vorliegenden Deformation wurde untersucht und die Robustheit des halbmetallischen Verhaltens bestätigt.

Als Ausblick und Anregung können folgende Punkte genannt werden:

- Der Mechanismus der antiferromagnetischen Kopplung des Triplett-Zustandes wurde hier nicht näher untersucht. Quantitativ könnte dieses Verhalten mittels Austauschwechselwirkungskonstanten, wie im Kapitel 4 beschrieben werden.
- Ein mögliche weitere Untersuchung könnte darauf abzielen, die Robustheit des halbmetallischen Verhaltens unter dem Einfluß von Unordnung zu untersuchen. Typischerweise kann der Einfluß von Unordnung im Rahmen von CPA [54, 170, 171] (engl. *Coherent Potential Approximation*) Rechnungen bestimmt werden. Da die CPA jedoch in einem Greensfunktionsformalismus formuliert ist, müßte die SIC in eine solche Methode implementiert werden.⁶
- Die Rolle von Symmetrierniedrigungen und der Einfluß möglicher Jahn-Teller-Verzerrungen wurden hier nicht behandelt und könnten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

⁶z.B. in eine KKR-Greensfunktionsmethode (private Mitteilungen, W.M. Temmerman)

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist eine theoretische Studie von stark korrelierten $3d$ -Übergangsmetallmonoxiden mittels selbstwechselwirkungskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (SIC-LSD-DFT). Speziell wurden die elektronische Struktur des Volumenkristalls von NiO, der NiO(100)-Oberfläche und Fehlstellen in MnO und NiO bestimmt. Dies ist unseres Wissens die erste Arbeit, welche Oberflächen und Fehlstellen in solchen Systemen mittels der genannten Methode untersucht.

In $3d$ -Übergangsmetalloxiden sind starke *On-site-Coulomb*-Abstoßungen der Grund für isolierendes Verhalten bei partiell gefüllten Energiebändern: $3d$ -Übergangsmetall-oxide gehören zu den stark korrelierten Systemen. Herkömmliche DFT in lokaler Dichtenäherung (LDA) versagt in der Beschreibung dieser Systeme, was sich drastisch unter anderem darin manifestiert, daß FeO und CoO innerhalb dieser Näherung als Metalle bestimmt werden und für NiO eine viel zu kleine Bandlücke an der Fermi-Kante bestimmt wird.

Die verwendete SIC-LSD-Methode, so wie sie im ersten Teil der Arbeit umfassend dargelegt ist, erlaubt eine verbesserte Beschreibung stark korrelierter Systeme. Die SIC-LSD Methode wurde vor dem Hintergrund anderer existierender Methoden (quantenchemische Methoden, LDA+ U , many-body-DMFT) motiviert und ihre Vor- und Nachteile gegen jene abgewogen. Ihre Vorteile liegen in einer parameterfreien *ab-initio* Beschreibung stark korrelierter Systeme innerhalb einer DFT-Bandstrukturmethode.

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur wurde eine existierende SIC-LSD-Implementation in eine LMTO-ASA-Bandstrukturmethode verwendet. Die Darstellung der Strukturkonstanten erfolgte in einer *tight-binding*-Form – die Wellenfunktion wird dabei in eine Kombination abgeschirmter *Muffin-Tin*-Orbitale entwickelt (SIC-LSD in TB-LMTO-ASA). Der Basissatz wurde für das entsprechende System optimiert. Die Minimierung des SIC-Funktional erfolgte durch eine entsprechende Selbstwechselwirkungskorrektur der Übergangsmetall- $3d$ -Zustände. Dabei wurde die Methode des vereinheitlichten Hamiltonians verwendet, welche die simultane Behandlung lokalisierter *und* delokalierter Zustände erlaubt.

Zur Untersuchung von magnetischen Strukturen, Oberflächen und Fehlstellen wurden Superzellen (bis zu 100 Atome pro Superzelle) verwendet. Der Programmcode wurde für diese Zwecke parallelisiert. Weitere Punkte waren die Einbeziehung von nicht-sphärischen Madelung-Beiträgen zum Ein-Elektronenpotential und die Integration eines Löwdin-Orthonormalisierungs-Verfahrens in den Programmcode, was

im Anhang ausführlich dargelegt ist.

Mittels der SIC-LSD Methode bestimmten wir die elektronische Struktur von *bulk*-NiO. Neben dem experimentell gefundenen antiferromagnetischen Grundzustand des Typs AF2 untersuchten wir weitere magnetische Ordnungen, u.a. den ferromagnetischen und den antiferromagnetischen Zustand des Typs AF1. In allen Fällen ergibt SIC-LSD für NiO einen Ladungstransferisolator, d.h. die Oberkante des Valenzbandes hat dominanten Sauerstoff-*p*-Charakter, während das Leitungsband von Ni-*d*-Zuständen geformt wird. Die Formierung der Bandstruktur in Abhängigkeit von der magnetischen Ordnung wurde von uns ausführlich diskutiert.

Die magnetischen Momente auf den Ni-Plätzen variieren nur wenig und liegen für NiO/AF2 im Bereich der experimentell gefundenen Werte. Frühere DFT-LSD-Rechnungen waren nicht in der Lage, andere magnetische Ordnungen, als die des Typs AF2, zu stabilisieren. Diese magnetische Ordnung und das Auftreten eines kleinen Bandgaps bedingen sich in dieser Näherung. Die geringe Variation der magnetischen Momente stützt die Annahme lokalisierter Momente und motiviert die Anwendung eines Heisenbergmodells für die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten Spins an den Übergangsmetalloxidplätzen. Wir modellierten die Wechselwirkung im Rahmen eines Heisenberg-Modells mit nächster und übernächster Nachbarwechselwirkung (der Kationen) und bestimmten die Austauschkopplungskonstanten durch Abbilden von Gesamtenergien auf einen entsprechenden Heisenberg-Hamiltonian. Wir fanden ferromagnetische nächste und antiferromagnetische übernächste Nachbarwechselwirkung in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die von uns bestimmten absoluten Werte der Kopplungskonstanten reproduzieren die experimentellen Werte sehr gut, während in der Literatur angegebene Kopplungskonstanten, welche im Rahmen von LSD-DFT bestimmt worden sind, jene grob überschätzen.

Weiterhin untersuchten wir mittels SIC-LSD in einer Superezellenmethode die elektronische Struktur der NiO(100)-Oberfläche. In einem ersten Schritt nahmen wir die experimentell gefunden AF2-*bulk*-Terminierung der Oberfläche an. Die zentralen Aussagen dieser Untersuchung sind

- Die Störung der elektronischen Struktur des Volumenkristalls durch Schaffen einer Oberfläche klingt rasch ab. Dies wird an *bulk*-ähnlichen Ladungsdichten und magnetischen Momenten auf den ASA-Sphären in der Mitte des NiO-Slabs der Superezelle, bestehend aus sieben Lagen NiO, deutlich.
- Bedingt durch die Symmetriebrechung treten Oberflächenzustände auf. Ein Zustand an der Oberkante des Valenzbandes hat Sauerstoff-*p_z*-Charakter, während ein zweiter als Ni-*d_{z²}* identifiziert werden kann. Der Typ der Oberflächenzustände ist in Übereinstimmung mit einem einfachen Punktladungsmodell.
- In der Nähe der Oberfläche ist eine Verringerung des Bandgaps zu verzeichnen, welche in Übereinstimmung mit Modellrechnungen ist.

Wir untersuchten die Stabilität der AF2-*bulk*-Terminierung der Oberfläche gegenüber anderen magnetischen Ordnungen. In Übereinstimmung mit dem Experiment wird dabei die AF2-Terminierung als energetisch favorisiert bestimmt. In unseren Rechnungen konnten wir die Energieunterschiede zwischen verschiedenen magnetischen Ordnungen sauber auflösen. Darauf und die bestimmten *bulk*-Werte

stützend, untersuchten wir in einem weiteren Teil der Arbeit die Austauschwechselwirkungskonstanten an einer NiO(100) Oberfläche.

Für die Oberfläche modellierten wir die Austauschwechselwirkung im Rahmen eines Heisenberg-Modells mit nächster und übernächster Nachbarwechselwirkung. Dabei unterscheiden wir Kopplungen innerhalb und zwischen den Schichten. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte wiederum durch Abbilden auf einen Heisenberg-Hamiltonian. Für die Trends an der Oberfläche fanden wir:

- Die Austauschwechselwirkungskonstanten, die in den Slab koppeln, sind an der Oberfläche um 20-30% erhöht.
- Innerhalb der Oberflächenlage sind die Austauschwechselwirkungskonstanten leicht vermindert (etwa 15%).

Weiterer Inhalt der Arbeit ist die Untersuchung von Fehlstellen in Übergangsmetalloxiden. Ausgangspunkt ist die gruppentheoretische Analyse von oktaedrischen Clustern, welche die Fehlstelle umgeben. Werden in einem Monoxid in Steinsalzstruktur (NaCl) im Kationen-Untergitter Leerstellen erzeugt, entstehen zwei Löcher im Sauerstoff- p -Band. Analysiert man im Rahmen eines *tight-binding*-Modells die Molekülorbitale des die Leerstelle umgebenden Sauerstoffclusters, so findet man einen energetisch favorisierten *magnetischen* Triplett-Zustand ($S=1$). Ziel unserer weiteren Untersuchungen war es, zu klären, ob dieses vereinfachte Modell von einer *ab initio* Elektronenstrukturrechnung für stark korrelierte Oxide mit NaCl-Struktur bestätigt wird. Weiterhin ergibt sich die Frage nach der Art der Kopplung eines solchen magnetischen Zustands in ein magnetisches Gitter, so wie es in den Übergangsmetallmonoxiden vorliegt.

Im Rahmen der SIC-LSD-DFT-Methode untersuchten wir fehlstellenbehaftetes Manganoxid (MnO) und Nickeloxid (NiO). Dabei modellierten wir die Leerstelle mittels einer Superzellenmethode. Die magnetische Ordnung wurde dabei als die des Grundzustands angenommen, d.h. für beide Systeme die AF2-magnetische Ordnung. Zusätzlich dazu untersuchten wir für beide Systeme eine ferromagnetische Ordnung. Unsere Rechnungen zeigten, daß der antiferromagnetische Zustand energetisch günstiger ist.

In allen Fällen ergaben unsere Rechnungen einen Triplett-Zustand. Weiterhin wurde jeweils ein halbmetallischer Zustand des Systems gefunden, d.h. nur in einem Spinkanal existiert eine finite DOS an der Fermi-Kante. Damit einhergehend ist ein ganzzahliges magnetisches Moment (in μ_B) der Superzelle.

Die Störung, welche die Fehlstelle in das System induziert, klingt schnell ab. Weiterhin bleibt der Superaustausch die dominierende magnetische Wechselwirkung in dem System.

Unsere weitere Analyse ergab, daß der Triplett-Zustand in allen Fällen antiferromagnetisch in das darunter liegende magnetische System koppelt. Im Falle von NiO führt dies dazu, daß das Gesamtmoment pro Superzelle exakt Null ist, d.h. unsere Rechnungen sagen ein "antiferromagnetisches" Halbmetall voraus, ein System also, welches hundert Prozent Spinpolarisation bei verschwindendem makroskopischen Moment zeigt. Dies könnte wichtige technologische Bedeutung besitzen.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Das effektive Einteilchenpotential

Bei gegebenem Gitter $\{\mathbf{T}\}$ sei ein Ortsvektor in der \mathbf{T} -ten Zelle mit $\mathbf{R} + \mathbf{r}$ bezeichnet (siehe auch Fig. 7.1) wobei \mathbf{R} zu einer Atomplatzposition zeige und \mathbf{r} einen Punkt in der Kugel an \mathbf{R} bezeichne. Dann kann das Potential an \mathbf{R} als

$$V_{\mathbf{R}\sigma}(\mathbf{r}) = V_{\mathbf{R}\sigma}^{inter}(\mathbf{r}) + V_{\mathbf{R}\sigma}^{intra}(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

geschrieben werden wobei eine Aufteilung in inter-atomare und intra-atomare Beiträge erfolgt

$$V_{\mathbf{R}\sigma}^{intra}(\mathbf{r}) = -\frac{2Z_{\mathbf{R}}}{r} + \int_{(\mathbf{R})} \frac{2\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc,\mathbf{R}\sigma}(\mathbf{r}), \quad (7.2)$$

$$V_{\mathbf{R}\sigma}^{inter}(\mathbf{r}) = \sum'_{\mathbf{R}'} \int_{(\mathbf{R}')} \frac{2\rho_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}'|} d^3\mathbf{r}' - \sum'_{\mathbf{R}'} \frac{2Z_{\mathbf{R}'}}{|\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}'|}. \quad (7.3)$$

Ein Strich an den Summenzeichen bedeutet $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$.

7.2 Das Madelung-Problem

In diesem Abschnitt erfolgt eine Entwicklung des inter-atomaren Teils des Potentials. Zuerst wird einer allgemeingültiger Ausdruck abgeleitet der keinerlei Approximationen an das Potential stellt. Erst im letzten Schritt wird eine sphärische Mittelung der Madelung-Beiträge vorgenommen, so wie sie im Falle der ASA benötigt wird.

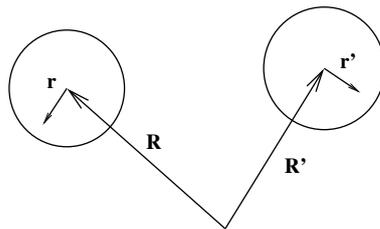


Abbildung 7.1: Muffin-tin spheres at \mathbf{R} and \mathbf{R}'

Der inter-atomare Beitrag (7.3) zum Einteilchenpotential (7.1) an $\mathbf{R} + \mathbf{r}$, verursacht durch die Gesamtheit aller Ladungsdichten an $\mathbf{R}' + \mathbf{r}'$, wird als Madelung-Potential bezeichnet und soll mit $V_{M,\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ notiert werden.

Nun erfolgt eine Multipolentwicklung dieser Beiträge zum Einteilchenpotential. Unter Benutzung von (7.23) und (7.21) ergibt sich für den ersten Term in (7.3):

$$\begin{aligned} & \sum'_{\mathbf{R}'} \int_{(\mathbf{R}')} \frac{2\rho_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}'|} d^3\mathbf{r}' = \\ &= 8\pi \sum'_{\mathbf{R}'} \sum_L \int_{(\mathbf{R}')} \frac{\rho_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R} + \mathbf{R}'|^{l+1}} \frac{r'^l}{2l+1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\widehat{\mathbf{r}' - \mathbf{R} + \mathbf{R}'}) d^3\mathbf{r}' \\ &= 8\pi \sum'_{\mathbf{R}'} \sum_{LL'} 4\pi \frac{r'^l}{2l+1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \frac{Y_{L''}^*(\widehat{\mathbf{R} - \mathbf{R}'})}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^{l''+1}} C_{LL'L''}^* \frac{(-1)^l (2l'' - 1)!!}{(2l - 1)!! (2l' + 1)!!} \cdot \\ & \quad \cdot \int_{(\mathbf{R}')} r'^l Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) \rho_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \end{aligned}$$

wobei die Summen auf die Terme mit $l'' = l' + l$ und $m'' = m' - m$ beschränkt sind. Definiert man jetzt ein Multipolmoment $Q_{\mathbf{R}L}$ welches sich aus der vollen Ladungsdichte mittels

$$Q_{\mathbf{R}L} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int_{(\mathbf{R})} r^l Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (7.4)$$

ergibt, so kann dies als

$$8\pi \sum'_{\mathbf{R}'} \sum_{LL'} \frac{4\pi r'^l}{2l+1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \frac{Y_{L''}^*(\widehat{\mathbf{R} - \mathbf{R}'})}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^{l''+1}} C_{LL'L''}^* \frac{(-1)^l (2l'' - 1)!!}{(2l - 1)!! (2l' + 1)!!} \sqrt{\frac{2l' + 1}{4\pi}} Q_{\mathbf{R}'L'}$$

geschrieben werden. Nutzt man jetzt (7.23), kann der zweite Term in (7.3) folgendermaßen entwickelt werden ($Y_L(-\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^l Y_L(\hat{\mathbf{r}})$):

$$-\sum'_{\mathbf{R}'} \frac{2Z_{\mathbf{R}'}}{|\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}'|} = -\sum'_{\mathbf{R}'} \sum_L \frac{8\pi Z_{\mathbf{R}'}}{2l+1} \frac{(-r)^l}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^{l+1}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\widehat{\mathbf{R} - \mathbf{R}'})$$

Damit ergibt sich schließlich für das Madelung-Potential:

$$\begin{aligned} V_{M,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= 8\pi \sum'_{\mathbf{R}'} \sum_{LL'} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(-r)^l}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^{l''+1}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}^*(\widehat{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}) C_{LL'L''}^* \cdot \\ & \quad \cdot \frac{(2l'' - 1)!!}{(2l - 1)!! (2l' + 1)!!} \sqrt{\frac{2l' + 1}{4\pi}} Q_{\mathbf{R}'L'} \\ & \quad - \sum'_{\mathbf{R}'} \sum_L \frac{8\pi Z_{\mathbf{R}'}}{2l+1} \frac{(-r)^l}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^{l+1}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\widehat{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}) \end{aligned}$$

Definiert man

$$q_{\mathbf{R}L} = Q_{\mathbf{R}L} - Z_{\mathbf{R}} \delta_{L,0}, \quad (7.5)$$

reduziert sich dies zu

$$V_{M,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = 8\pi \sum'_{\mathbf{R}'} \sum_{LL'} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(-r)^l}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^{l''+1}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}^*(\widehat{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}) C_{LL'L''}^* \cdot \frac{(2l''-1)!!}{(2l-1)!!(2l'+1)!!} \sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} q_{\mathbf{R}'L'}. \quad (7.6)$$

In der ASA wird nur der sphärisch symmetrische Teil ($l=0$) des Potentials benutzt, welchen man aus (7.6) durch sphärische Mittelung erhält:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{M,\mathbf{R}}(r) &= \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbf{R}} V_{M,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) d^2\hat{\mathbf{r}} = \int_{\mathbf{R}} \frac{V_{M,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) Y_{00}(\hat{\mathbf{r}})}{\sqrt{4\pi}} d^2\hat{\mathbf{r}} = \\ &= \sum'_{\mathbf{R}'L'} M_{\mathbf{R},s,\mathbf{R}'L'} q_{\mathbf{R}'L'} = \text{const}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Hierbei wurde folgende Definition der Madelung-Matrix benutzt

$$M_{\mathbf{R},s,\mathbf{R}'L'} = 2\sqrt{\frac{4\pi}{2l'+1}} Y_{L'}^*(\widehat{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}) |\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^{-l'-1}. \quad (7.8)$$

Der sphärisch symmetrische Teil des Madelung-Potentials an \mathbf{R} wird also von Potentialen erzeugt, die sich aus L -Multipolen konstituieren, die sich an den Positionen \mathbf{R}' ungleich \mathbf{R} befinden. Dies ist eine Konstante für eine gegebene Kugel an \mathbf{R} . Mit Gleichung (7.7) ist das Problem in einen strukturellen Teil, repräsentiert durch die Madelung-Matrix und einen elektronischen Anteil, charakterisiert durch Multipole, zerlegt worden.

Den Madelung-Anteil zur Gesamtenergie des Kristalls erhält man durch Summieren aller Wechselwirkungen der Dichteverteilungen (Elektronendichte plus Kerne) und Madelung-Potentiale (7.6) an den Orten \mathbf{R} .

$$\begin{aligned} E^{Mad} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \int_{(\mathbf{R})} [\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) - Z_{\mathbf{R}}\delta(\mathbf{r})] V_{M,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{L,L'} q_{\mathbf{R}L}^* M_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'} q_{\mathbf{R}'L'} \end{aligned} \quad (7.9)$$

wobei die volle Madelung-Matrix durch

$$M_{\mathbf{R}L,\mathbf{R}'L'} = \sum_{L''} \frac{8\pi(-1)^l(2l''-1)!! C_{LL'L''}^*}{(2l-1)!!(2l'+1)!! \sqrt{(2l+1)(2l'+1)}} \frac{Y_{L''}^*(\widehat{\mathbf{R}-\mathbf{R}'})}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^{l''+1}}. \quad (7.10)$$

gegeben ist. Hierbei sind die Summen auf die Terme mit $l'' = l+l'$ beschränkt. Für $l=0$ führt dies auf den Spezialfall (7.8). Gleichung (7.10) beschreibt die Wechselwirkung zweier (Einheits-)Multipole.

Repräsentiert man einen Atomplatz durch $\mathbf{R} = \mathbf{B} + \mathbf{T}$ (\mathbf{B} sei der Vektor der zu einem Basisatom in der Elementarzelle am Ursprung zeigt) so kann Gleichung (7.9) weiter unter Benutzung der Regeln

$$\sum'_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \{\dots\} \longrightarrow \sum_{\mathbf{B}\mathbf{B}'\mathbf{T}\mathbf{T}'} (1 - \delta_{\mathbf{B}\mathbf{B}'}\delta_{\mathbf{T}\mathbf{T}'}) \{\dots\}$$

transformiert werden. Das ergibt:

$$\begin{aligned}
E^{Mad} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{B}\mathbf{B}'\mathbf{T}\mathbf{T}'} \sum_{LL'} q_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})L}^* M_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})L, (\mathbf{B}'+\mathbf{T}')L'} q_{(\mathbf{B}'+\mathbf{T}')L'} (1 - \delta_{\mathbf{B}\mathbf{B}'} \delta_{\mathbf{T}\mathbf{T}'}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{B}\mathbf{B}'\mathbf{T}\mathbf{T}'} \sum_{LL'} q_{\mathbf{B}L}^* M_{\mathbf{B}L, (\mathbf{B}'+\mathbf{T}'-\mathbf{T})L'} q_{\mathbf{B}'L'} (1 - \delta_{\mathbf{B}\mathbf{B}'} \delta_{\mathbf{T}\mathbf{T}'}) \\
&= \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{B}\mathbf{B}'} \sum_{LL'} q_{\mathbf{B}L}^* \left[\sum_{\mathbf{T}} M_{\mathbf{B}L, (\mathbf{B}'+\mathbf{T})L'} (1 - \delta_{\mathbf{B}\mathbf{B}'} \delta_{\mathbf{T}\mathbf{T}'}) \right] q_{\mathbf{B}'L'}
\end{aligned}$$

Definiert man jetzt

$$\widetilde{M}_{\mathbf{B}L, \mathbf{B}'L'} = \sum_{\mathbf{T}} M_{\mathbf{B}L, (\mathbf{B}'+\mathbf{T})L'} (1 - \delta_{\mathbf{B}\mathbf{B}'} \delta_{\mathbf{T}\mathbf{T}'}), \quad (7.11)$$

was die Fouriertransformierte von $M_{\mathbf{R}L, \mathbf{R}'L'}$ am Punkt $\mathbf{k} = 0 = \Gamma$ ist, so erhält man für die Madelungenergie pro Einheitszelle des Kristalls

$$\frac{E^{Mad}}{N} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{B}\mathbf{B}'} \sum_{LL'} q_{\mathbf{B}L}^* \widetilde{M}_{\mathbf{B}L, \mathbf{B}'L'} q_{\mathbf{B}'L'}.$$

Da die auftauchenden Summen für niedrige l, l' -Werte ($l+l' < 4$) nur bedingt konvergent sind, muß die Madelung-Matrix (7.11) unter Verwendung von Ewaldverfahren bestimmt werden, was im Abschnitt 7.2.1 ausgeführt wird.

In der numerischen Umsetzung ist die Berechnung von Ewaldsummen in Gleichung (7.11) sehr zeitaufwendig. Außerdem skaliert die Größe der Matrix (7.11) wie $(n_a l^2)^2$, wobei n_a die Anzahl der Atome der Einheitszelle und l die Maximalzahl der Drehimpulsentwicklung in den Kugeln ist. Beide Nachteile lassen sich umgehen, indem man die Ewaldsummen (7.12) vor Beginn der selbstkonsistenten Schleife berechnet und die Elemente der vollen Madelung-Matrix (7.11) in jeder Iteration der Rechnung neu aufstellt.

$$S_{\mathbf{B}, \mathbf{B}', L''} = \sum_{\mathbf{T}} \frac{Y_{L''}^*(\widehat{\mathbf{B} - \mathbf{B}' - \mathbf{T}})}{|\mathbf{B} - \mathbf{B}' - \mathbf{T}|^{L''+1}} \quad (7.12)$$

7.2.1 Elektrostatische Felder - Monopolbeiträge

Beim Versuch, das elektrostatische Feld am Punkt \mathbf{r} der Einheitszelle zu berechnen, welches durch Monopole der Ladung q , die an Gitterplätzen \mathbf{T} sitzen, erzeugt wird, ergibt sich ein Problem, da Summen der Form

$$\sum_{\mathbf{T}} \frac{q}{|\mathbf{r} - \mathbf{T}|} \quad (7.13)$$

divergent sind (das kann man sich am leichtesten mit der Divergenz der harmonischen Reihe $\sum_n \frac{1}{n}$ klar machen). Der Trick besteht darin, einen divergenten Term in (7.13) abzuspalten, welcher einen anderen Term auslöscht, der auftaucht, wenn man Ladungsneutralität fordert.

Summen der Art (7.13) lassen sich für translationsinvariante Systeme mit einer Methode auswerten, die auf Ewald [172] zurückgeht und auf einer Fourieranalyse basiert (siehe auch Ham und Segall[173]).

Damit ergibt sich für das elektrische Feld an \mathbf{r} , welches von Punktladungen an Gitterplätzen \mathbf{T} herrührt als:

$$\varphi_3(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} \frac{\text{erfc}(\eta|\mathbf{r} - \mathbf{T}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{T}|} - \frac{\pi}{\Omega\eta^2} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{G \neq 0} \frac{e^{-\frac{G^2}{4\eta}} - i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}{G^2} + A(G \rightarrow 0) \quad (7.14)$$

Dieses hat Singularitäten an $\mathbf{r} = \mathbf{T}$. Der reguläre Teil an $\mathbf{r} = \mathbf{T}$ ist durch

$$\varphi_3(\mathbf{r} = \mathbf{T}) = -\frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} + \sum_{\mathbf{T} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\eta|\mathbf{T}|)}{|\mathbf{T}|} - \frac{\pi}{\Omega\eta^2} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{G \neq 0} \frac{e^{-\frac{G^2}{4\eta}}}{G^2} + A(G \rightarrow 0) \quad (7.15)$$

gegeben.

Der Term A soll den Grenzwert der Summe im reziproken Raum bezeichnen, der für G gegen Null auftaucht. Dieser Term rührt vom langreichweitigen Charakter des Coulombpotentials her (präziser formuliert ist es die $G = 0$ Singularität der Fouriertransformierten des Coulombpotentials). Man sieht leicht, daß dieser Term für *jedes* feste \mathbf{r} wie $1/G^2$ gegen unendlich geht. Berechnet man jetzt das elektrostatische Feld am Punkt \mathbf{r} , indem man alle Beiträge der Gitterplätze überlagert

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{B}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{B})q_{\mathbf{B}s}, \quad (7.16)$$

ist sofort klar, daß sich diese Terme wegen der geltenden Ladungsneutralität $\sum_{\mathbf{B}} q_{\mathbf{B}} = 0$ auslöschen. Folglich können diese Beiträge in den Summen (7.14,7.15) weggelassen werden.

7.2.2 Multipolmomente in der LMTO-Method

Die Multipolmomente (7.4) werden durch die Elektronendichte, gegeben durch

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}j}^{\text{occ}} |\psi^{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mathbf{k}j} |\psi^{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})|^2 \theta(E_F - E_j(\mathbf{k}))$$

ausgedrückt, wobei $\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$ die Kristallwellenfunktion ist. Von nun an verwenden wir die Notation von Skriver.[41] In diesem Abschnitt werden reelle Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen benutzt (siehe Abschnitt 7.3). Zuerst wird der Fall behandelt, daß ein Atom pro Elementarzelle vorhanden ist, welches am Ursprung sitzt (später erfolgt eine Erweiterung). Die nach Drehimpulsen entwickelte Wellenfunktion ergibt sich damit zu:

$$\psi^{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \sum_L \psi_L^{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \sum_L [A_L^{\mathbf{k}j} \phi_{\nu L}(\mathbf{r}) + B_L^{\mathbf{k}j} \dot{\phi}_{\nu L}(\mathbf{r})] \quad (7.17)$$

mit $\phi_{\nu L}(\mathbf{r}) = Y_L(\hat{\mathbf{r}})\varphi_{\nu L}(r)$ und $\dot{\phi}_{\nu L}(\mathbf{r}) = Y_L(\hat{\mathbf{r}})\dot{\varphi}_{\nu L}(r)$. Der Subskript ν bezeichnet die linearisierte Partialwelle $\phi_{\nu L} = \phi_L(E, \mathbf{r})|_{E=E_\nu}$. Für das Betragsquadrat der Wellenfunktion erhält man damit

$$|\psi^{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{L'L''} \{ A_{L'}^{\mathbf{k}j*} A_{L''}^{\mathbf{k}j} \phi_{\nu L'}^* \phi_{\nu L''} + A_{L'}^{\mathbf{k}j*} B_{L''}^{\mathbf{k}j} \phi_{\nu L'}^* \dot{\phi}_{\nu L''} + \\ + B_{L'}^{\mathbf{k}j*} A_{L''}^{\mathbf{k}j} \dot{\phi}_{\nu L'}^* \phi_{\nu L''} + B_{L'}^{\mathbf{k}j*} B_{L''}^{\mathbf{k}j} \dot{\phi}_{\nu L'}^* \dot{\phi}_{\nu L''} \},$$

womit sich die Multipolmomente (7.4)

$$Q_L = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{\mathbf{k}j} \sum_{L'L''} \theta(E_F - E_j(\mathbf{k})) \int_{sphere} r^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \{ \dots \} d^3\mathbf{r}$$

ergeben. Nutzt man jetzt

- $\int_{(\mathbf{R})} d^3\mathbf{r} \{ \dots \} = \int_{(\mathbf{R})} dr r^2 \int_{\Omega} d^2\hat{\mathbf{r}} \{ \dots \}$ und
- die Definition der Gaunt-Koeffizienten (hier werden reelle Linearkombinationen benutzt): $C_{LL'L''} = \int_{\Omega} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) d^2\hat{\mathbf{r}}$,

erhält man für die Multipolmomente

$$Q_L = \sum_{\mathbf{k}j} \sum_{L'L''} C_{LL'L''} \int_{sphere} \{ A_{L'}^{\mathbf{k}j*} A_{L''}^{\mathbf{k}j} \varphi_{\nu l'}^* \varphi_{\nu l''} + A_{L'}^{\mathbf{k}j*} B_{L''}^{\mathbf{k}j} \varphi_{\nu l'}^* \dot{\varphi}_{\nu l''} + B_{L'}^{\mathbf{k}j*} A_{L''}^{\mathbf{k}j} \dot{\varphi}_{\nu l'}^* \varphi_{\nu l''} + B_{L'}^{\mathbf{k}j*} B_{L''}^{\mathbf{k}j} \dot{\varphi}_{\nu l'}^* \dot{\varphi}_{\nu l''} \} r^{l+2} \theta(E_F - E_j(\mathbf{k})) dr$$

Erweiterung des Formalismus

Hier soll der bis oben aufgeführte Formalismus weiterentwickelt werden, so daß mehrere Atome pro Elementarzelle berücksichtigt werden und Symmetrioperationen zur Reduktion von Integrationen auf den irreduziblen Teil der Brillouinzone einbezogen werden.

Der Ausdruck für die Wellenfunktion (7.17) wird mit einem weiteren Index versehen, welcher die Basisatome numeriert:

$$\psi^{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \sum_{L\mathbf{B}} [A_{L\mathbf{B}}^{\mathbf{k}j} \phi_{\nu L\mathbf{B}}(\mathbf{r}_{\mathbf{B}}) + B_{L\mathbf{B}}^{\mathbf{k}j} \dot{\phi}_{\nu L\mathbf{B}}(\mathbf{r}_{\mathbf{B}})] \Theta(s_{\mathbf{B}} - r_{\mathbf{B}}) \quad (7.18)$$

Dabei ist $\mathbf{r}_{\mathbf{B}} = \mathbf{r} - \mathbf{B}$ ein Vektor in der Kugel an \mathbf{B} und $s_{\mathbf{B}}$ sei der Radius der Kugel.

Sei $g = \{p|\mathbf{v}\}$ eine Symmetrioperation der Raumgruppe G des Kristalls, wobei p eine Punktgruppenoperation des Gitters $\{\mathbf{T}\}$ bezeichne. \mathbf{v} sei ein Vektor, der nicht in der Menge $\{\mathbf{T}\}$ enthalten sei, jedoch ergebe ein ganzzahliges Vielfaches von \mathbf{v} einen Vektor des Gitters ($\mathbf{v} = 0$ für symmorphe Raumgruppen). Sei eine Brillouinzone (BZ) gegeben; dann existiert eine Untermenge von Punkten Ω_{IBZ} so, daß $\sum_p \{p|\mathbf{0}\} \Omega_{IBZ}$ gleich der Punktmenge der ganzen BZ ist. Dies nutzend kann man Summen über die volle BZ mit folgender Regel umschreiben:

$$\sum_{\mathbf{k}}^{BZ} f(\mathbf{k}) \longrightarrow \frac{1}{N^{so}} \sum_p \sum_{\mathbf{k}}^{IBZ} f(p\mathbf{k})$$

wobei N^{so} die Anzahl der Symmetrioperationen der Punktgruppe ist. Dann kann das L -te Moment an \mathbf{B} folgendermaßen geschrieben werden

$$Q_{\mathbf{B}L} = \frac{1}{N^{so}} \sum_p \sum_{\mathbf{k}j}^{IBZ} \int_{(\mathbf{B})} dr_{\mathbf{B}} \int d\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{B}} r_{\mathbf{B}}^{l+2} Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{B}}) |\psi^{(p\mathbf{k})j}(\mathbf{r})|^2.$$

Wendet man die Raumgruppenoperation $\{p|\mathbf{v}\}$ auf eine Bloch-Wellenfunktion an, so erhält man (siehe z. B. [174])

$$\{p|\mathbf{v}\} \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^{p\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^{\mathbf{k}}(p^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{v}). \quad (7.19)$$

In Gleichung (7.18) wurde die Kristall-Wellenfunktion in atomzentrierte Wellenfunktionen entwickelt, die am Kugelrand abgeschnitten werden. Für eine gegebene Kugel wurde der \mathbf{r} -Vektor als $\mathbf{r} = \mathbf{B} + \mathbf{r}_B$ geschrieben. Damit und mit Gleichung (7.19) erhält man

$$\psi^{p\mathbf{k}}(\mathbf{B} + \mathbf{r}_B) = \psi^{\mathbf{k}}(p^{-1}\mathbf{r}_B - p^{-1}\mathbf{B} - \mathbf{v}),$$

was nichts anderes als der Wert der Blochwelle mit dem Index \mathbf{k} in einer Kugel zentriert an $\mathbf{B}' = p^{-1}\mathbf{B} + \mathbf{v}$ am rotierten Punkt \mathbf{r}_B ist. Folglich ergibt sich für das Integral über die Kugel

$$\int_{(\mathbf{B})} d\mathbf{r}_B \int d\hat{\mathbf{r}}_B r_B^{l+2} Y_L(\hat{\mathbf{r}}_B) \sum_{L'L''} [A_{L'B}^{j\mathbf{k}} A_{L''B}^{j\mathbf{k}*} \phi_{\nu(p^{-1}\mathbf{B}-\mathbf{v})L'}(\mathbf{p}^{-1}\mathbf{r}_B) \phi_{\nu(p^{-1}\mathbf{B}-\mathbf{v})L''}^*(\mathbf{p}^{-1}\mathbf{r}_B) + \dots],$$

wobei die Auslassungspunkte die anderen Terme des Produkts der Blochwellen andeuten. Nutzt man jetzt folgende Relation für das Integrieren über den Winkelanteil

$$\int_{\Omega} d\hat{\mathbf{r}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(p^{-1}\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(p^{-1}\hat{\mathbf{r}}) = \int_{\Omega} d\hat{\mathbf{r}} Y_L(p\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{L'''} D_{LL'''}^p C_{L''L'L''''},$$

kann das L -te Moment an \mathbf{B} als

$$Q_{\mathbf{B}L} = \sum_p \sum_{L'} D_{LL'}^p Q_{(p^{-1}\mathbf{B}-\mathbf{v})L'}^{irr}$$

ausgedrückt werden. Hierbei ist $Q_{\mathbf{B}L}^{irr}$ das Multipolmoment, welches aus der Integration über die irreduzible BZ erhalten wurde. Die Wigner-Funktionen werden in 7.3 näher erläutert.

7.3 Kugelflächenfunktionen

Die Definition der komplexen Kugelflächenfunktionen kann man in [175] finden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Phasenkonvention von Condon und Shortley [176] benutzt. Definiert man den kombinierten Index $L = (l, m)$ und $\bar{L} = (l, -m)$, so gilt:

$$Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^m Y_{\bar{L}}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\int_{\Omega} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) d^2\hat{\mathbf{r}} = \delta_{LL'} \quad (\text{Orthonormierung}) \quad (7.20)$$

$$Y_L(-\hat{\mathbf{r}}) = Y_L(\pi - \vartheta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{Inversion})$$

Reelle Kugelflächenfunktionen werden durch die üblichen Linearkombinationen komplexwertiger Kugelflächenfunktionen gebildet $(Y_L + Y_{\bar{L}})/\sqrt{2}$, $-i(Y_L - Y_{\bar{L}})/\sqrt{2}$.

Unter einer Rotation des Koordinatensystems transformieren sich die komplexen Kugelflächenfunktionen gemäß [177]

$$\hat{D}(p) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m'} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) D_{lm,lm'}^p$$

wobei $D_{lm,lm'}^p$ eine Wigner D -Funktion ist und p eine Rotation, spezifiziert durch die Euler-Winkel.

7.4 Multipolentwicklungen

Basierend auf der Neumann-Entwicklung, kann die folgende Multipolentwicklung angegeben werden [41, 177]:

$$\frac{Y_L(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^{l+1}} = 4\pi \sum_{L'} r^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) C_{LL'L''} \frac{(-1)^l (2l''-1)!!}{(2l-1)!!(2l'+1)!!} \frac{Y_{L''}^*(\hat{\mathbf{R}})}{R^{l''+1}} \quad \text{für } R > r, \quad (7.21)$$

wobei die Summation auf die Terme : $l'' = l + l'$ and $m'' = m' - m$ begrenzt ist. Die Doppelfakultät ist rekursiv definiert: $(2l+1)!! = (2l+1)(2l-1)!!$, $(-1)!! = 1$. Die Gaunt-Koeffizienten sind durch:

$$C_{LL'L''} = \int_{\Omega} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) d^2\hat{\mathbf{r}} \quad (7.22)$$

gegeben. Hier ist $C_{LL'L''}$ nur dann nicht Null, wenn $l + l' + l''$ gerade ist und gilt $|l' - l''| \leq l \leq |l' + l''|$ (Dreiecksregel).

NB: Es existieren verschiedene Definitionen der Gaunt-Koeffizienten in der Literatur, welche sich durch das Plazieren des Konjugiert-komplexen an der Kugelflächenfunktion unterscheiden. Wenn reelle Kugelflächenfunktionen benutzt werden, gibt es keine Mehrdeutigkeit.

Für $l = 0$ ergibt Gleichung (7.21):

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} = \sum_L \frac{4\pi}{2l+1} r^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) R^{-l-1} Y_L^*(\hat{\mathbf{R}}) \quad \text{für } R > r \quad (7.23)$$

(dabei wurde $C_{0LL} = 1/\sqrt{4\pi}$ und $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ benutzt).

7.5 Blochsummen

Es gilt

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}^{1.BZ} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{T}-\mathbf{T}')} = \delta_{\mathbf{T},\mathbf{T}'} \quad (7.24)$$

wobei die Summation alle \mathbf{k} -Vektoren der ersten Brillouin-Zone einschließt. N ist die Anzahl der Zellen im Realraum und \mathbf{T} sind die Translationsvektoren des Gitters.

Analog gilt

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{T}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \quad (7.25)$$

7.6 Ein-Band-Wannierfunktionen

Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, die üblicherweise zur Beschreibung des kristallinen Festkörpers genutzt werden, sind delokalisierte Funktionen, welche über den gesamten Kristall ausgedehnt sind. Eine äquivalente Beschreibung mit Hilfe lokalisierter Funktionen ist jedoch auch möglich. Eine unitäre Transformation, die zwischen beiden Darstellungen vermittelt, wurde von Wannier [178] angegeben. Die sogenannten Wannierfunktionen gehen aus Blochfunktionen mittels der Transformation

$$w_{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) \equiv w(\mathbf{r}-\mathbf{T}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{T})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.26)$$

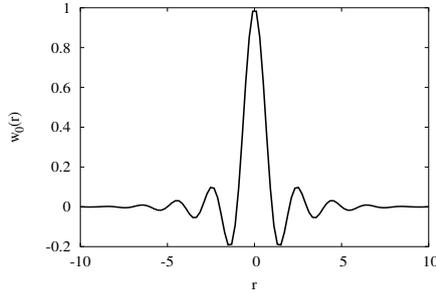


Abbildung 7.2: Wannierfunktion die am Ursprung zentriert ist (schematisch).

hervor (hierbei wird nur ein einzelnes isoliertes Band betrachtet). Im Gegensatz zu den Blochfunktionen, die durch den Wellenvektor \mathbf{k} charakterisiert sind, werden die Wannierfunktionen durch den Gitterplatz \mathbf{T} numeriert. Man sieht an Gleichung (7.26), daß die Wannierfunktion $w_{\mathbf{T}}$ am Gitterplatz \mathbf{T} lokalisiert ist, d.h. sie nimmt ihren größten reellen Wert für $\mathbf{r} = \mathbf{T}$ an. Hier ist zu bemerken, daß die Wannierfunktionen $w_{\mathbf{T}}$ alle dieselbe funktionelle Form besitzen, d. h. an den Gitterplätzen \mathbf{T} sitzen Kopien der Wannierfunktion w_0 .

Die inverse Transformation ist durch

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} w_{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) \quad (7.27)$$

gegeben, was sich durch Einsetzen unter Benutzung von Gleichung (7.24) bzw. (7.25) leicht zeigen läßt. Mit Hilfe dieser Beziehungen zeigt man ebenfalls, daß Wannierfunktionen ein Orthonormalsystem bilden

$$\int_V d\mathbf{r} w_{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) w_{\mathbf{T}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{T}\mathbf{T}'}. \quad (7.28)$$

7.7 Symmetrieerhaltende Orthogonalisierung von Basisfunktionen

Gegeben sei eine Menge von nichtorthogonalen Basisfunktionen

$$|\phi_{n\mathbf{k}} \rangle$$

Dann kann man daraus einen Satz von orthogonalen Orbitalen $|\tilde{\phi}_{n\mathbf{k}} \rangle$ mittels

$$|\tilde{\phi}_{n\mathbf{k}} \rangle = \sum_m (S^{-\frac{1}{2}})_{mn} |\phi_{m\mathbf{k}} \rangle$$

konstruieren, wobei $S_{mn} = \langle \phi_{m\mathbf{k}} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle$ die Überlappmatrix der Ausgangsorbitale ist. Diese Orthonormalisierung bewahrt die Symmetrie der Orbitale, im Gegensatz zur Grams-Schmitt Methode und wird als Löwdin-Orthogonalisierung bezeichnet.[96]

Um $S^{-\frac{1}{2}}$ zu bestimmen ist S zu diagonalisieren. Setzt man $S = E + D$, $\|D\| \ll \|E\|$ (*) wobei E eine Einheitsmatrix ist, kann man $S^{-\frac{1}{2}}$ und $S^{\frac{1}{2}}$ folgendermaßen nähern:

$$S^{-\frac{1}{2}} = E - \frac{1}{2}D + \frac{3}{4} \frac{D^2}{2!} - \frac{15}{8} \frac{D^3}{3!} \pm \dots \quad (7.29)$$

$$S^{\frac{1}{2}} = E + \frac{1}{2}D - \frac{1}{4} \frac{D^2}{2!} + \frac{3}{8} \frac{D^3}{3!} \pm \dots \quad (7.30)$$

Im Programmcode haben wir dies mittels der $A_L^{k\nu}$ - und $B_L^{k\nu}$ -Koeffizienten (siehe auch Gleichung) in drei Schritten durchgeführt:

1. Ausfalten der Koeffizienten, da in der LMTO Method eine spezielle Orthogonalisierung verwendet wird (siehe auch Gleichung (2.69))

$$|A_L|^2 + |B_L|^2 <\phi^2> .$$

Das ergibt Vektoren der Form $A_1 = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \sqrt{\langle \phi^2 \rangle} \end{pmatrix}$, $A_2 = \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \sqrt{\langle \phi^2 \rangle} \end{pmatrix}$, \dots

2. Loewdin-Orthogonalisierung (in einer Subroutine) auf der Menge der Vektoren A_1, A_2, \dots
3. Zurückfalten der Koeffizienten.

Die Genauigkeit der Methode hängt von folgenden Faktoren ab:

- Dem Grad der Nichtorthonormalität der Ausgangsorbitale, siehe auch Bedingung (*).
- In Abhängigkeit des Grades der Nichtorthonormalität von der Ordnung, an der die Entwicklungen (7.29,7.30) abgebrochen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. A. Van Santen, editor. *Theoretical heterogeneous catalysis*. World scientific publishing Co, Singapore, 1991.
- [2] V. E. Henrich and P. A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [3] H.-J. Freund. Oxide surfaces. *Faraday Discuss.*, 114:1–31, 1999.
- [4] H.-J. Freund. Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics. *Surf. Sci.*, 500:271–299, 2002.
- [5] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnr, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science*, 294:1488, Nov 2001.
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472, 1988.
- [7] G. Binasch, P. Grnberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange. *Phys. Rev. B*, 39:4828, 1989.
- [8] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70:1039, 1998.
- [9] F. Gebhard. *The Mott Metal-Insulator Transition*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- [10] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Phys. Rev.*, 79:350, 1950.
- [11] P. W. Anderson. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. *Phys. Rev.*, 115:2, 1959.
- [12] Y. Tokura. Correlated Electrons: Science to Technology. *JSAPI*, (2):12, July 2000.
- [13] B. H. Brandow. Electronic Structure of Mott insulators. *Adv. Phys.*, 26(5):651 – 808, 1977.
- [14] S. Hüfner. Electronic structure of NiO and related 3d-transition-metal compounds. *Adv. Phys.*, 43:183, 1994.
- [15] P. A. Cox. *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties*. Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [16] D. Ködderitzsch, W. Hergert, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Ernst, and H. Winter. Exchange interactions in NiO and at the NiO(100) surface. *Phys. Rev. B*, 66:64434, 2002.
- [17] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its application and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689, 1989.
- [18] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [19] H. Eschrig. *The Fundamentals of Density Functional Theory*. Teubner Texte, 1996.
- [20] R. G. Parr and W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford Univ. Press, 1989.
- [21] M. Born and J. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [22] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24:89, 1928.

- [23] J. C. Slater. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.*, 35:210, 1930.
- [24] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik*, 61:126, 1930.
- [25] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1982.
- [26] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23:542, 1927.
- [27] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik*, 48:73, 1928.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B 864, 1964.
- [29] M. Levy. Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev A*, 26:1200, 1982.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A 1133, 1965.
- [31] J. F. Janak. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$. *Phys. Rev. B*, 18:7165, 1978.
- [32] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.
- [33] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, 13:4274, 1976.
- [34] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated electronic properties of Metals*. Pergamon, New York, 1978.
- [35] S. H. Vosko, L. Wilk, and N. Nusair. *Can. J Phys.*, 58:1200, 1980.
- [36] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [37] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [38] W. Jones and N. H. March. *Theoretical Solid State Physics, Volume I, Perfect Lattices in Equilibrium*. Dover Publications, Inc., New York, 1985.
- [39] H. Eschrig. *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*. Akademie-Verlag Berlin, 1988.
- [40] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060, 1975.
- [41] Hans L. Skriver. *The LMTO Method*. Springer-Verlag, 1984.
- [42] O.K. Andersen. Linear Methods in Band Theory. In P. Phariseau and W. M. Temmerman, editors, *The Electronic Structure of Complex Systems*, page 11. Plenum Publishing Corporation, 1984.
- [43] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [44] J. C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys. Rev*, 51:846, 1937.
- [45] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller, and P. H. Dederichs. Vacancy formation energies of fcc transition metals calculated by a full potential green's function method. *Solid State Commun.*, 79(31), 1991.
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey. Full-Potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comput. Phys. Commun.*, 59:399, 1990.
- [47] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. *Phys. Rev. B*, 24, 1981.
- [48] M. Methfessel. Elastic constants and phonon frequencies of Si calculated by a fast full-potential linear-muffin-tin orbital method. *Phys. Rev. B*, 38(2):1537, 1988.
- [49] S. Yu. Savrasov and D. Yu. Savrasov. Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. *Phys. Rev. B*, 46:12181, 1992.

- [50] S. Y. Savrasov. Linear - response theory and lattice dynamics: A muffin - tin -orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23):16470, 1996.
- [51] M. Abramowitz and I.A. Stegun, editors. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications Inc., New York, 1972.
- [52] O. K. Andersen and O. Jepsen. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2571, 1984.
- [53] R. Zeller, P. H. Dederichs, B. Újfalussy, L. Szunyogh, and P. Weinberger. Theory and convergence properties of the screened Korringa-Kohn-Rostoker method. *Phys. Rev. B*, 52:8807, 1995.
- [54] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovsky, M. Sob, and P. Weinberger. *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces*. Kluwer Academic Publishers Boston/London/Dordrecht, 1997.
- [55] W. R. C. Lambrecht and O. K. Andersen. Minimal basis sets in the linear muffin-tin orbital method: Application to the diamond-structure crystals C, Si and Ge. *Phys. Rev. B*, 34:2439, 1986.
- [56] P.O. Löwdin. A note on the quantum-mechanical perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 19(11):1396, 1951.
- [57] N. F. Mott. *Proc. R. Soc. London*, Ser. A 62:416, 1949.
- [58] G. A. Sawatzky and J. W. Allen. Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO. *Phys. Rev. Lett.*, 53(24):2339, 1984.
- [59] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. London*, Ser. A 276:238, 1963.
- [60] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands II. *Proc. R. Soc. London*, Ser. A 277:237, 1964.
- [61] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands III. *Proc. R. Soc. London*, Ser. A 281:401, 1964.
- [62] I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys. Rev. B*, (44):943, 1991.
- [63] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48(23):16929, Oct 1993.
- [64] A. I. Liechtenstein, I. Anisimov, and J. Zaanen. DFT and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467, 1995.
- [65] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein. First - principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:767 – 808, 1997.
- [66] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J.J. Balduz. DFT for fractional particle numbers. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1691, 1982.
- [67] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1968, 1986.
- [68] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton. Surface states on NiO(100) and the origin of contrast reversal in atomically resolved STM images. *Phys. Rev. B*, 56:4900, 1997.
- [69] I. Anisimov and O. Gunnarsson. Density-functional calculations of effective Coulomb interactions in metals. *Phys. Rev. B*, (43):7570, 1991.
- [70] S.L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Phys. Rev B*, 57:1505, 1997.
- [71] H. Sawada and K. Terakura. Orbital and magnetic orderings in localized t_{2g} systems, YTiO_3 and YVO_3 : Comparison with a more itinerant eg system LaMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 58:6831, 1998.
- [72] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.

- [73] A. Svane and O. Gunnarsson. Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1148, 1990.
- [74] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68:13, 1996.
- [75] A. I. Liechtenstein and M. I. Katnelson. *Ab initio* calculations of quasiparticle band structure in correlated systems: LDA++ approach. *Phys. Rev. B*, 57:6884, 1998.
- [76] K. Held, A. K. McMahan, and R. T. Scalettar. Cerium Volume Collapse: Results from the Merger of Dynamical Mean-Field Theory and Local Density Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 87:276404, 2001.
- [77] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter. Self-interaction Corrected, Local Spin Density Description of the $\gamma \rightarrow \alpha$ Transition in Ce. *Phys. Rev. Lett.*, 72(8):1244, 1994.
- [78] S. Y. Savrasov and G. Kotliar. Ground State Theory of δ -Pu. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3670, 2000.
- [79] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, and J. W. Wilkins. Contribution to the cohesive energy of simple metals: Spin-dependent effect. *Phys. Rev. B*, 10:1319, 1974.
- [80] J.G.Harrison, R. A. Heaton, and C.C. Lin. Self-interaction correction to the local density Hartree-Fock atomic calculations of excited and ground states. *J. Phys. B*, 16:2079, 1983.
- [81] M. R. Pederson, R. A. Heaton, and C. C. Lin. Local-density Hartree-Fock theory of electronic states of molecules with self-interaction correction. *J. Chem. Phys.*, 80:1972, 1984.
- [82] M. R. Pederson, R. A. Heaton, and C. C. Lin. Density-functional theory with self-interaction correction: Application to the lithium molecule. *J. Chem. Phys.*, 82:2688, 1985.
- [83] M. P. Pederson and C. C. Lin. Localized and canonical atomic orbitals in self-interaction corrected local density functional approximation. *J. Chem. Phys.*, 88:1807, 1988.
- [84] E. P. Wigner. Lower Limit of the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift. *Phys. Rev.*, 98:145, 1955.
- [85] P. Ziesche, G. Lehmann, and H. Eschrig. *Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle*. Akademie Verlag Berlin, 1983.
- [86] W.M. Temmerman and Z. Szotek. Dynamical SIC. Private Mitteilungen.
- [87] A. Svane. Comment on "Self-interaction-corrected density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, 51:7924, 1995.
- [88] R. A. Heaton, J. G. Harrison, and C. C. Lin. Self-interaction correction for density-functional theory of electronic energy bands of solids. *Phys. Rev. B*, 28:5992, 1983.
- [89] Z. Szotek, W. M., Temmerman, and H. Winter. Application of self-interaction correction to transition-metal oxides. *Phys. Rev. B*, 47(7):4029, 1993.
- [90] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter. On the Self-Interaction Correction of Localized Bands: Application to Rare Gas Solids. *Solid State Communications*, 74:1031, 1990.
- [91] W. M. Temmerman, A. Svane, Z. Szotek, H. Winter, and S. V. Beiden. In H. Dreyse, editor, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [92] W. Kohn. Construction of Wannier Functions and Application to Energy Bands. *Phys. Rev. B*, 7(10):4388, 1973.
- [93] Jaques Des Cloizeaux. Orthogonal Basis and Generalized Wannier Functions. *Phys. Rev.*, 129:554, 1963.
- [94] Jaques Des Cloizeaux. Analytical Properties of n -dimensional Energy Bands and Wannier Functions. *Phys. Rev.*, 135:A685, 1964.
- [95] Jaques Des Cloizeaux. Energy Bands and Projection Operators in a Crystal: Analytical and Asymptotic Behaviour. *Phys. Rev.*, 135:A698, 1964.
- [96] O. P. Löwdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, 18:365, 1950.
- [97] M.C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*. Springer Verlag, 1993.

- [98] A. Barbier, C. Mocuta, H. Kuhlenbeck, K. F. Peters, B. Richter, and G. Renaud. Atomic structure of the polar NiO(111) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ surface. *Phys. Rev. Lett.*, 84:2897, 2000.
- [99] Landolt-Börnstein. *Monoxides of 3d transition elements*, volume III/27g of *New Series*.
- [100] T. Yamada. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 31:664, 1967.
- [101] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler. Band theory of insulating transition-metal oxides: Band-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 30(8):4734, 1984.
- [102] W. L. Roth. Magnetic structure of the transition metal oxides. *Phys. Rev.*, 110:1333, 1958.
- [103] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 55:418, 1985.
- [104] Z.-X. Shen, C. K. Shih, O. Jepsen, W. E. Spicer, I. Lindau, and J. W. Allen. Aspects of the correlation effects, antiferromagnetic order, and translational symmetry of the electronic structure of NiO and CoO. *Phys. Rev. Letters*, (64):2442, 1990.
- [105] Z. X. Shen, R. S. List, D. S. Dessau, B. O. Wells, O. Jepsen, A. J. Arko, R. Bartlett, C. K. Shih, F. Parmigiani, J. C. Huang, and P. A. P. Lindberg. Electronic structure of NiO: Correlation and band effects. *Phys. Rev. B*, 44:3604, 1991.
- [106] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan. Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances. *Phys. Rev.*, 83:333, 1951.
- [107] Mohindar S. Seehra and T. M. Giebultowicz. Magnetic structures of fcc systems with nearest-neighbor and next-nearest-neighbor exchange interactions. *Phys. Rev. B*, 38:11898, 1988.
- [108] G. Srinivasan and M.S Seehra. Magnetic Susceptibilities, their Temperature Variation and Exchange Constants in NiO. *Phys. Rev. B*, 29:6295–6298, 1984.
- [109] M. D. Towler, N. L. Allan, N. M. Harrison, V. R. Saunders, W. C. Mackrodt, and E. Apra. Ab initio study of MnO and NiO. *Phys. Rev. B*, 50:5041, Oct 1994.
- [110] F. Illas, J. Casanovas, M. A. Garca-Bach, R. Caballol, and O. Castell. Towards an *ab initio* description of magnetism in ionic solids. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3549, 1993.
- [111] L. F. Mattheiss. Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. I. Energy-Band Results. *Phys. Rev. B*, 5:290, 1972.
- [112] L. F. Mattheiss. Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. II. Interpretation. *Phys. Rev. B*, 5:306, 1972.
- [113] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler. Transition metal oxides: Band or Mott Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 53(20):1831, 1984.
- [114] M. R. Norman. Orbital Polarization and the Insulating Gap in the TMO. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1162, 1990.
- [115] P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko, and K. Schwarz. Generalized-Gradient-Approximation Description of Band Splittings in Transition-Metal Oxides and Fluorides. *Phys. Rev. B*, 49:10170, 1994.
- [116] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson. Electronic Structure of NiO in the *GW* Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3221, 1995.
- [117] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi. Quasiparticle energy bands of transition-metal oxides within a model *GW* scheme. *Phys. Rev. B*, 55:13494, 1997.
- [118] A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C. A. Ventrice Jr., K. Al Shamery, H. Kuhlenbeck, and H.-J. Freund. Electronic surface states of NiO(100). *Chem. Phys. Lett.*, 210:10, 1993.
- [119] A. Gorschlüter and H. Merz. Localized *d-d* excitations in NiO (100) and CoO (100). *Phys. Rev. B*, 49:17293, 1994.
- [120] B. Fromme, M. Müller, Th. Anschutz, C. Bethke, and E. Kisker. Electron-Exchange Processes in the Excitations of NiO(100) Surface *d* States. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1548, 1996.
- [121] M. R. Castell, P. L. Wincott, N. G. Condon, C. Muggelberg, G. Thornton, S. L. Dudarev, A. P. Sutton, and G. A. D. Briggs. Atomic-resolution STM of a system with strongly correlated electrons: NiO(001) surface structure and defect sites. *Phys. Rev. B*, 55:7859, 1997.
- [122] I. Sebastian. *Rastertunnelmikroskopie zur Keimbildung und zum Wachstum dünner CoO-Schichten auf Ag(100) und Au (111)*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.

- [123] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt, editors. *Scanning Tunneling Microscopy III*. Springer Verlag, 1993.
- [124] Th. Bertrams, A. Brodde, H. Hannemann, Jr C. A. Ventrice, G. Wilhelmi, and H. Neddermeyer. STM of manipulated structures: Characterization of metal oxide films. *Appl. Surf. Sci.*, (75):125, 1994.
- [125] T. Bertrams and H. Neddermeyer. Growth of NiO (100) layers on Ag (100): Characterisation by STM. *J. Vac. Sci. Technol.*, B(14):1141, 1996.
- [126] M. Heiler, A. Chasse, K. M. Schindler, M. Hollering, and H. Neddermeyer. Electronic and geometric structure of thin CoO(100) films studied by angle-resolved photoemission spectroscopy and Auger electron diffraction. *Surf. Science*, (454-456):36, 2000.
- [127] J. Stöhr, A. Scholl, T. J. Regan, S. Anders, J. Lüning, M. R. Scheinfein, H. A. Padmore, and R. L. White. Images of the Antiferromagnetic Structure of a NiO (100) surface by Means of X-Ray Magnetic Linear Dichroism Spectromicroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83(9):1862, 1999.
- [128] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, S. Anders, F.U. Hillebrecht, and J. Stöhr. Spin Reorientation of the Antiferromagnetic NiO(001) Surface in Response to an Adjacent Ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2878–2881, 2001.
- [129] M. El-Batanouny. Magnetic structure and dynamics of surface-spin systems of the 3d transition metal monoxides studied by metastable helium beam scattering. *J.Phys.: Condens. Matter*, 14:6281, 2002.
- [130] M. Marynowski, W. Franzen, M.El-Batanouny, and V. Staemmler. Observation of an extraordinary antiferromagnetic transition on the NiO(100) surface by metastable helium atom diffraction. *Phys. Rev. B*, 60(8):6053, 1999.
- [131] F. U. Hillebrecht, H. Ohldag, N. B. Weber, C. Bethke, U. Mick, M. Weiss, and J. Bahrdt. Magnetic Moments at the Surface of Antiferromagnetic NiO(100). *Phys. Rev. Lett.*, 86:3419, 2001.
- [132] S. Heinze, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, S. Blügel, and R. Wiesendanger. Real Space Imaging of Two-Dimensional Antiferromagnetism on Atomic Scale. *Science*, 288:1805, 2000.
- [133] W. M. Temmerman, A. Svane, Z. Szotek, and H. Winter. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. Plenum Press, New York, 1998.
- [134] C. de Graaf, F. Illas, R. Broer, and W. C. Nieuwpoort. On the magnetic coupling in NiO. *J. Chem. Phys.*, 106(8):3287, 1997.
- [135] Cornelius de Graaf. *Local Excitations and Magnetism in Late Transition Metal Oxides*. PhD thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 1998.
- [136] C. de Graaf, R. Broer, and W.C. Nieuwpoort. Comparison of the superexchange interaction in NiO and in a NiO[100] surface. *Chem. Phys. Lett.*, 271:372, 1997.
- [137] M. R. Castell, S. L. Dudarev, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton. Unexpected difference in the surface electronic structure of NiO and CoO observed by STM and explained by first-principles theory. *Phys. Rev. B*, 59(11):7342, 1999.
- [138] N. F. Mott. *Metal-Insulator-Transitions*. Taylor and Francis, London, 1974.
- [139] A. Filippetti and Warren Picket. Magnetic Reconstruction at the CaMnO₃ Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 83(20):4184, 1999.
- [140] T.C. Lubensky and M.H. Rubin. Critical phenomena in semi-infinite systems. II. Mean-field theory. *Phys. Rev. B*, 12:3885, 1975.
- [141] A.J. Bray and M.A. Moore. *J. Phys. A*, 10:1927, 1977.
- [142] W. B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon, New York, 1958.
- [143] M. R. Welton-Cook and M. Prutton. LEED calculations for the NiO (100) surface: extension to lower energies. *J. Phys C*, 13:3993, 1980.
- [144] C. G. Kinniburgh and J. A. Walker. LEED calculations for the NiO (100) surface. *Surf. Sci.*, 63:274, 1977.

- [145] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York, 1970.
- [146] J. J. M. Pothuizen, O. Cohen, and G. A. Sawatzky. Surface band gaps and superexchange interaction in transition metal oxides. In J. S. Speck, D. K. Fork, R. M. Wolf, and T. Shiosaki, editors, *Epitaxial Oxide Thin Films II*, volume 401 of *Materials Research Society Symposia Proceedings*, page 501, 1996.
- [147] P. A. M. Dirac. On the theory of quantum mechanics. *Proc. Roy. Soc.*, 112A:661, 1926.
- [148] W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 38:441, 1926.
- [149] W. Nolting. *Quantentheorie des Magnetismus, Bd. 1*. B. G. Teubner Stuttgart, 1986.
- [150] F. Boersma, W. J. M. de Jonge, and K. Kopinga. Anisotropic classical chain: Numerical calculations of thermodynamic properties. *Phys. Rev. B*, (23):186, 1981.
- [151] N. N. Bogolyubov and S. V. Tyablikov. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 126:53, 1959.
- [152] M.E. Lines and E.D. Jones. Antiferromagnetism in the Face-Centered Cubic Lattice. II. Magnetic Properties of MnO. *Phys. Rev.*, 139:A1313–A1327, 1965.
- [153] M. E. Lines. Antiferromagnetism in the Face-Centered Cubic Lattice. I. The Random-Phase Green's Function Approximation. *Phys. Rev.*, 139:A 1304, 1965.
- [154] M. E. Lines. Antiferromagnetism in the Face-Centered Cubic Lattice. II. Magnetic Properties of MnO. *Phys. Rev.*, 139:A 1313, 1965.
- [155] M. E. Lines. Green Functions in the Theory of Antiferromagnetism. *Phys. Rev.*, 135:A 1336, 1964.
- [156] H.P. Rooksby. A note on the structure of nickel oxide at subnormal and elevated temperatures. *Acta Cryst.*, 1:226, 1948.
- [157] G.A. Slack. empty. *J. Appl. Phys.*, 31:1571, 1960.
- [158] M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen. Measurement of Spin-Wave Dispersion in NiO by Inelastic Neutron Scattering and Its Relation to Magnetic Properties. *Phys. Rev. B*, 6(9):3447, 1972.
- [159] T. Oguchi, K. Terakura, and A. R. Williams. Band Theory of the magnetic interaction in MnO, MnS and NiO. *Phys. Rev. B*, 28(11):6443, 1983.
- [160] Michael Ziese and Martin J. Thornton, editors. *Spin Electronics*. Springer Verlag, 2001.
- [161] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50:2024, 1983.
- [162] C. Yu. Irkhin and M.I. Katnelson. Half-metallic Ferromagnets. *Physics-Uspekhi*, 37:659, 1994.
- [163] Warren E. Pickett and Jagadeesh S. Moodera. Half Metallic Magnets. *Physics Today*, 54(5), May 2001.
- [164] H. van Leuken and R. A. de Groot. Half-Metallic Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1171, 1995.
- [165] Warren E. Pickett. Single Spin Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3185, 1996.
- [166] I. S. Elfimov, S. Yunoki, and G. A. Sawatzky. Possible Path to a New Class of Ferromagnetic and Half-Metallic Ferromagnetic Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 89:216403, 2002.
- [167] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [168] Walter A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Dover Publications, Inc., NY, 1989.
- [169] B. S. Tsukerblat. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy: A Simple Guide to Advanced Usage*. Academic Press, 1997.
- [170] W. Jones and N. H. March. *Theoretical Solid State Physics, Volume II, Non-equilibrium and disorder*. Dover Publications, Inc., New York, 1985.
- [171] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik, Vielteilchentheorie*, volume 7. F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 1997.

-
- [172] P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Physik*, 64:253–287, 1921.
- [173] F. S. Ham and B. Segall. Energy Bands in Periodic Lattices-Green's Function Method. *Phys. Rev.*, 124:1786, 1961.
- [174] Simon L. Altmann. *Band Theory of solids - An introduction from the Point of View of Symmetry*. Clarendon Press - Oxford, 1995.
- [175] J.D.Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons (WIE), 1998.
- [176] E.U.Condon and G.H.Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. University Press, Cambridge, 1935.
- [177] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, 1988.
- [178] G. H. Wannier. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Phys. Rev.*, 52:191, 1937.

Veröffentlichungen

Vorträge/Posterbeiträge

- D. Ködderitzsch, W. Hergert, Z. Szotek, W.M. Temmerman. Poster contribution on 4th International Symposium on Metallic Multilayers (MML'01). Title: *Ab initio study of the electronic and magnetic structure of NiO (001)*, June 24 - 29, 2001, Aachen, Germany.
- D. Ködderitzsch, W. Hergert, Z. Szotek, W.M. Temmerman, Poster contribution on Conference on Computational Physics, Title: *Electronic and magnetic structure of NiO (001) and NiO/Ag(001)*, September 5 - 8, 2001, Aachen, Germany.
- D. Ködderitzsch, W. Hergert, Z. Szotek, W.M. Temmerman Talk on: 1st Annual meeting of the Research Training Network Computational Magnetoelectronics. Title: *Ab initio study of the NiO (100) surface*, September 27-30, 2001, Budapest.
- D. Ködderitzsch, W. Hergert, A. Ernst, H. Winter, Z. Szotek, W.M. Temmerman, International Workshop on "Oxidic Interfaces", Talk on: *Electronic structure and magnetic properties of the NiO(100) surface within SIC-LSDA*, February 14 - 17, 2002, Leucorea, Lutherstadt Wittenberg, Germany.
- M. Bouhassoune, A. Ernst, P. Bruno, D. Ködderitzsch, W. Hergert, Z. Szotek, W.M. Temmerman, International Workshop on "Oxidic Interfaces", Poster contribution: *Electronic structure of surfaces and interfaces of transition metal oxides*, February 14 - 17, 2002, Leucorea, Lutherstadt Wittenberg, Germany
- D. Ködderitzsch, W. Hergert, Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Ernst, H. Winter, Poster contribution on the Condensed Matter and Materials Physics Conference of the Institute of Physics at The Physics Congress, CMMP 2002, Title: *Ab initio study of the electronic and magnetic structure of the NiO (100) and NiO (110) surface*, 7 - 11 April 2002, Brighton, UK.
- M. Bouhassoune, A. Ernst, J. Henk, P. Bruno, M. Däne, D. Ködderitzsch, W. Hergert, I. Mertig, Z. Szotek, W.M. Temmerman, Computational Magnetoelectronics – 2nd Annual Meeting and Midterm Review, Poster contribution: *Electronic structure and tunnel magnetoresistance of Fe/MgO/FeO*, October 5 - 9 2002, Oleron Island, France.

Publikationen

- K. Kokko, R. Laihia, M. Alatalo, P. T. Salo, M.P.J. Punkkinen, I.J. Väyrynen, W. Hergert, D. Ködderitzsch, *From x-ray-absorption near-edge structures to the d-hole population in Pd-Ag alloys*, Phys. Rev. **B 60**, pp. 4659 (1999).
- A. Ernst, P. Bruno in cooperation with D. Ködderitzsch, M. Lüders, W. Temmerman, B. Györffy, *Ab-initio electronic structure of materials used in the TMR*, Annual Report 52, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle (2000).

-
- D. Ködderitzsch, W. Hergert, Z. Szotek, W.M. Temmerman. *Ab initio study of the electronic and magnetic structure of NiO (001)*. J. Magnetism and Magnetic Materials, **240** (1-3), pp. 439-441 (2002).
 - D. Ködderitzsch, W. Hergert, Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Ernst, H. Winter. *Exchange interactions in NiO and at the NiO(100) surface*. Phys. Rev. **B 66**, pp. 64434 (2002).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Wolfram Hergert meinen Dank für die Hilfe bei meiner Arbeit aussprechen. Nicht nur war er mir ein Lehrer, was die Wissenschaft betraf, sondern er brachte mir auch wichtige Dinge des akademischen Alltags bei. Die Freiräume, die er mir bei der Bearbeitung des Themas einräumte, sehe ich als besonders wichtig an, da sie die Kommunikation mit anderen Kollegen förderten. Seine Unterstützung, die er mir zur Vorbereitung und Stützung von Studienaufenthalten an anderen Instituten gewährte, war außerordentlich großzügig und ich kann mich glücklich schätzen, meine Arbeit unter seiner Betreuung angefertigt zu haben.

Meinen Eltern möchte ich danken für die selbstlose Unterstützung meiner Arbeit, für ihr Verständnis in allen Lebenslagen, ohne welche das Unterfangen, eine Promotionsarbeit zu schreiben, viel schwieriger gewesen wäre. Danke für alles, für den Kuchen, den Most, das Verständnis, die Wärme und Ausdauer.

The work presented here was carried out in strong collaboration with my colleagues in the Daresbury Laboratory (UK). There, Prof. Walter Temmerman and Dr. Dzikka Szotek have inspired and helped me in every possible way. I will always remember the familiar atmosphere in my days in “Sunny Daresbury”. Sincere thanks are given to both of them.

Thanks also to all the other chickens on the “Chicken Farm” in Daresbury for helpful discussions, merry meetings and the conversations at the coffee breaks. Thanks to Rik Tyer, Paul Strange, Hermann Winter, Cery Jenkins, Martin Lüders, Leon Petit and Grzegorz Banach. This is also in memory of our jolly hours in the Daresbury pub. Cheers!

Dr. Arthur Ernst möchte ich für seine Offenheit und Bereitschaft danken, wissenschaftliche Fragen zu diskutieren und mir zu zeigen, wie man konzeptionell reinen und guten Fortran-Code schreibt.

Frau Professor Ingrid Mertig kam erst vor kurzen an Bord, ich lernte aber schnell ihre Bereitschaft Wissenschaft zu diskutieren und mich bei meiner Arbeit zu unterstützen, zu schätzen. Auch ihr hier ein Dankeschön.

Markus Däne möchte ich danken für die professionelle Hilfe, was die Technik betraf und die unermüdliche Bereitschaft, über meine Arbeit zu diskutieren. Jemandem ein Problem zu erklären hilft schon oft, es zu lösen.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Staemmler und Frau Dr. Karin Fink, von der Ruhruniversität Bochum, für die fruchtbaren Diskussionen über die Übergangsmetalloxide und dafür, daß sie mich ein wenig die Sichtweise des theoretischen Chemikers gelehrt haben.

Vielen Dank auch an Herrn Dr. Michael Hengst für die Hilfe und Unterstützung mit der Groß- und Kleinrechentechne, auch wenn die Eigenzeiten in unseren persönlichen Universen manchmal unterschiedlich liefen.

Ein Dankeschön hier auch an Silke Roether und Angelika Chassé für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich danke im weiteren auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen der Forschergruppe “Oxidische Grenzflächen”.

Wissenschaftliche Arbeit benötigt für mich einen Gegenpol, etwas, was sich außerhalb des Campus abspielt. Und dies ist auch eine treibende Kraft für die Ausdauer

bei und dem Spaß an der Wissenschaft. Deswegen hier mein Dank an Katja, Rico, Matthias, Annegreth, Anne, Itchy, Daniel, Dom, Alf, Mona, Mandy, Charlotte, Jana, J.R.R. Tolkien, Sandra (3x), Annusch, Christine, Marko, Gunnar und all die anderen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß 5 Abs. 2b der Promotionsordnung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Bereiches der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 8.4.1997, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle/Saale, 14.1.2003

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Diemo Ködderitzsch
Geburtsdatum: 4.8.1973
Geburtsort: Spremberg
Eltern: Karl-Heinz Ködderitzsch und Heidrun Ködderitzsch,
geb. Eckert
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1980 - 1990 13. Polytechnische Oberschule Zeitz
1990/1991 Spezialklasse der Martin-Luther-Universität Halle
Wittenberg mit Ausrichtung auf naturwissenschaftliche
Richtung
1991/1992 Georg-Cantor-Gymnasium Halle (Ausrichtung auf na-
turwissenschaftliche Richtung)
Juni 1992 Abitur (sehr gut)

Wehrpflicht

1992/1993 in Lehnin, später in Beelitz

Studium

Okt. 1993 Immatrikulation an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg, Physik
Sept. 1995 Vordiplom in Physik
Okt. 1995 – Juli 1996 Hauptstudium an der MLU, Physik
Sept. 1996 – März 1997 Studium an der UMIST (University of Manchester In-
stitute of Science and Technology)
ab April 1997 Hauptstudium an der MLU, Physik
Apr. 1999 Diplom (sehr gut) – Physik, MLU Halle-Wittenberg

Promotion

ab Apr. 1999 Doktorand am FB Physik der MLU, Fachgrup-
pe Theoretische Physik, Elektronenstruktur fester
Körper

Halle/Saale, 14.1.2003