

Defektinduzierter und intrinsischer Magnetismus in Zinkoxid und Übergangsmetallfluoriden – Einfluss von Korrelationskorrekturen

Dissertation

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

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



von **Diplom-Physiker Guntram Fischer**
geboren am 19.8.1980 in Halle (Saale)

Gutachter:

- 1: Prof. Dr. Wolfram Hergert, Universität Halle-Wittenberg (Betreuer)
- 2: PD Dr. Jürgen Henk, MPI für Mikrostrukturphysik, Halle
- 3: Prof. Dr. Peter Entel, Universität Duisburg-Essen

Halle, den 21.11.2011
(Tag der Verteidigung)

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen	iv
1. Einleitung	1
2. Dichtefunktionaltheorie	3
2.1. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	3
2.1.1. Hohenberg-Kohn-Theoreme	4
2.1.2. Kohn-Sham-Ansatz	5
2.2. Methoden	6
2.2.1. Vielfachstreutheorie – KKR-Methode	7
2.2.2. Pseudopotentialmethode	9
2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie	14
2.3.1. Behandlung von stark korrelierten Systemen	14
2.3.2. Coherent Potential Approximation	21
3. Theoretische Beschreibung von Magnetismus – Das Heisenberg-Modell	25
3.1. Heisenberg-Hamiltonian	26
3.1.1. Superaustausch	26
3.1.2. RKKY-Wechselwirkung	27
3.2. Magnonen	28
3.3. Berechnung der Austauschparameter J_{ij}	30
3.3.1. Gesamtenergiedifferenzen- (ΔE -) Methode	31
3.3.2. Magnetic Force Theorem	32
3.4. Ermitteln von magnetischen Übergangstemperaturen	33
3.4.1. Mean Field Approximation	33
3.4.2. Monte-Carlo-Simulationen	34
4. Defektinduzierter Magnetismus in Zinkoxid	37
4.1. Einleitung	37
4.1.1. Motivation	37
4.1.2. Eigenschaften von Zinkoxid	39
4.2. Methodische und technische Erläuterungen	39
4.2.1. Beschreibung isolierter Defekte mittels Superezellen	39
4.2.2. Zur Defektnomenklatur	40
4.2.3. Bildungsenthalpie von Defekten	40
4.2.4. Numerische Details	41
4.3. Isolierte Defekte in ZnO	41
4.4. Defektpaare	45
4.5. Wechselwirkung zwischen magnetischen Defekten	47
4.6. Korrelationskorrekturen auf p -Zustände mittels LDA+ U	50

Inhaltsverzeichnis

4.7. Zusammenfassung	52
5. Magnetismus an polaren ZnO-Oberflächen mit Sauerstoffterminierung	54
5.1. Einleitung	54
5.2. Methodische und numerische Details	56
5.2.1. Strukturrelaxierung mittels Pseudopotentialcode	56
5.2.2. Berechnungen mit der KKR-Methode	57
5.2.3. Berechnung der kritischen Temperatur	57
5.3. Die ZnO-(0001)-h-Oberfläche	58
5.3.1. Elektronische Eigenschaften	58
5.3.2. Magnetische Wechselwirkung und Curietemperatur	62
5.4. Die ZnO-(0001)-t-Oberfläche	64
5.4.1. Elektronische Eigenschaften	65
5.4.2. Magnetische Wechselwirkung und Curietemperatur	67
5.5. Die ZnO-(000 $\bar{1}$)-Oberfläche	68
5.5.1. Elektronische Eigenschaften	68
5.5.2. Magnetische Wechselwirkung und Curietemperatur	69
5.6. Betrachtung weiterer Effekte	70
5.6.1. Magnetische Unordnung	70
5.6.2. Nichtkollineare Spinkonfigurationen	72
5.6.3. Unvollständige Sauerstoffbesetzung an der (0001)-h-Oberfläche	72
5.7. Zusammenfassung	74
6. Die Reihe der Übergangsmetallfluoride	76
6.1. Einleitung	76
6.2. Technische Details	77
6.3. Strukturelle und elektronische Eigenschaften	78
6.4. Magnetische Eigenschaften	82
6.5. Zusammenfassung und Ausblick	85
7. Resümee	87
A. Defekte im Volumenmaterial mittels CPA	89
A.1. CaO	89
A.2. MgO	90
A.3. ZnO	90
B. Ergänzungen zu den ZnO-Oberflächen	95
B.1. VASP-Rechnungen	95
B.2. Full Charge Approximation	96
Literaturverzeichnis	97
Literaturverzeichnis	109
Danksagung	110
Eigene Veröffentlichungen	111

Inhaltsverzeichnis

Lebenslauf	112
Eidesstattliche Erklärung	113

Verwendete Abkürzungen

AF	Antiferromagnet bzw. antiferromagnetisch
CPA	<i>Coherent Potential Approximation</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIM	Defektinduzierter Magnetismus
DMWW	Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung
DLM	Ungeordnete Lokale Momente (<i>Disordered Local Moments</i>)
DOS	Zustandsdichte ¹ (<i>Density of States</i>)
ES	<i>Empty Sphere</i>
FM	Ferromagnet bzw. ferromagnetisch
GF	Greensche Funktion
GGA	Verallgemeinerte Gradientennäherung (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
GMR	Riesenmagnetowiderstand (<i>Giant Magnetoresistance</i>)
KKR	Korringa, Kohn, Rostoker
LDA	Lokale Dichtenäherung bzw. Lokale Spindichtenäherung (<i>Local (Spin) Density Approximation</i>)
LDA+ <i>U</i>	LDA mit Hubbardkorrekturen
MC	Monte Carlo
MFA	<i>Mean Field Approximation</i>
MFT	<i>Magnetic Force Theorem</i>
MM	Magnetisches Moment
NN	Nächster Nachbar
OF	Oberfläche
OPW	Orthogonalisierte Ebene Wellen (<i>Orthogonalized Plane Waves</i>)
PAW	<i>Projector-Augmented Wave</i>
SI	Selbstwechselwirkung (<i>Self-interaction</i>)
SIC	Selbstwechselwirkungskorrekturen bzw. Selbstwechselwirkungskorrigiert (<i>Self-interaction Corrections</i>)
TM	Übergangsmetall (<i>Transition Metal</i>)
TMF	Übergangsmetallfluoride (<i>Transition Metal Fluorides</i>)
TMO	Übergangsmetalloxide (<i>Transition Metal Oxides</i>)
VASP	Vienna ab-initio Simulation Package
WW	Wechselwirkung

¹Sämtliche Abbildungen von Zustandsdichten in dieser Arbeit zeigen die Majoritäts-Spinzustände auf dem positiven Bereich und die Minoritäts-Spinzustände im negativen Bereich der DOS- bzw. *y*-Achse.

1. Einleitung

In den letzten 20 Jahren hat sich ein Technologiefeld entwickelt, in dem sowohl Spin als auch Ladung gemeinsam genutzt werden, die sogenannte Spintronik [1–3]. Ausgelöst wurde dies durch die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands (GMR, von *giant magnetoresistance*) durch Grünberg [4] und Fert [5] im Jahre 1988. Beide wurden dafür 2007 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Durch die Verwendung des GMR konnte die Kapazität von Festplatten enorm erhöht werden. Des Weiteren werden beispielsweise Mobiltelefone, Digitalkameras und Geräte durch den Einsatz von Spintronik-Bauteilen immer kleiner und leistungsfähiger bei geringerem Stromverbrauch. Ebenso eröffnen sich weitere Anwendungsmöglichkeiten in anderen Bereichen wie zum Beispiel der Medizintechnologie [6]. Schließlich könnten solche Bauteile aus der Spintronik zu nicht-flüchtigen RAM-Speichern und reprogrammierbaren Prozessoren führen, welche eine völlig neue Art des computergestützten Rechnens eröffnen würden. Dies hätte das Potential die Informationstechnologie in ähnlichem Maße zu revolutionieren wie die Erfindung des Transistors vor über 60 Jahren [2, 7].

Um diese Art von Anwendungen zu ermöglichen, sind jedoch neuartige Materialien nötig, die es auf noch effizientere Weise ermöglichen, den Spin- und Ladungsfreiheitsgrad von Elektronen zu nutzen, als dies bislang z.B. im Falle des GMR üblich ist. Eine in den letzten Jahren intensiv untersuchte Stoffgruppe, die hierfür in Frage kommt, sind die verdünnten magnetischen Oxide und Halbleiter [8]. Dahinter steckt die Philosophie, durch Einbringen von Fremdatomen oder Erzeugung von Gitterdefekten magnetische Momente gleichmäßig im nominell nichtmagnetischen Wirtsmaterial zu erzeugen. Das Resultat wäre ein Material, welches sich wie ein konventioneller Halbleiter verwenden lässt und zusätzlich die Möglichkeit bietet, Ströme spinempfindlich zu steuern. Essentiell hierfür ist eine langreichweitige Wechselwirkung, da im Vergleich zu herkömmlichen magnetischen Materialien die Spinmomente wesentlich weiter voneinander entfernt sind. Dies liegt an der Tatsache, dass Defekte nur in kleinen Konzentrationen in ein Volumenmaterial eingearbeitet werden können, ohne dessen Kristallstruktur zu zerstören.

In engem Zusammenhang mit der Erforschung von defektinduziertem Magnetismus und damit verbundenen möglichen Anwendungen steht die Untersuchung von Ober- und Grenzflächen. Der Grund hierfür ist einerseits, dass oben erwähnte Fremdatome und Gitterdefekte an solchen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auftreten, was wiederum an der Reduktion der Defektenergie an Grenzflächen liegt [9]. Ebenso können Defekte an Oberflächen (OF) experimentell leichter manipuliert werden. Andererseits führen Grenzflächen, insbesondere polare OF, welche formal instabil sind, zu strukturellen oder elektronischen Rekonstruktionen [10, 11]. Letztere können spontane Magnetisierung durch Selbstanordnung ungepaarter Spins ermöglichen [12, 13].

Trotz der Vielzahl von theoretischen Untersuchungen in den eben genannten Gebieten existiert bislang keine konsistente einheitliche Erklärung für die große Menge an experimentellen Beobachtungen von defektinduziertem Magnetismus (DIM). Dies liegt einerseits an der geringen Reproduzierbarkeit experimenteller Befunde, andererseits an der technisch bislang nur begrenzt möglichen genauen Analyse der experimentellen Proben, beispielsweise im Bezug auf vorkommende Defekte und deren Verteilung. Insbesondere die Tatsache, dass somit meist Un-

1. Einleitung

klarheit bezüglich der Verteilung des magnetischen Moments im Material herrscht, macht es bisher schwer, den experimentell beobachteten DIM theoretisch zu beschreiben.

Ein Hauptanliegen dieser Arbeit ist daher, mögliche Erklärungen für experimentell gefundenen DIM zu finden. Eine Möglichkeit dafür bietet die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [14, 15]. Sie hat sich in den vergangenen Jahrzehnten aufgrund ständiger Weiterentwicklungen und Verbesserungen, verbunden mit Korrekturen ihrer inhärenten Defizite, als sehr erfolgreich in der Beschreibung von Festkörpern erwiesen. Mit ihr ist es prinzipiell ohne Verwendung von Parametern möglich, sowohl experimentell beobachtete Phänomene zu erklären und Größen quantitativ wider zu geben, als auch verlässliche Vorhersagen über noch nicht im Experiment untersuchte Systeme zu machen. Somit wurde in dieser Arbeit die DFT verwendet, um ein nominell nichtmagnetisches Oxid zu betrachten. Diese Untersuchungen verteilten sich thematisch auf die zwei bereits erwähnten Gebiete; dies ist zum einen der DIM im Volumenkristall, zum anderen der durch aufgebrochene chemische Bindungen auftretende Magnetismus an polaren Oberflächen. In beiden Fällen spielen bei der Bildung des magnetischen Moments partiell besetzte p -Orbitale, die sich am Defekt oder an der OF befinden, eine entscheidende Rolle. Da diese mitunter wesentlich stärker lokalisiert sind als dies üblicherweise auf p -Elektronen zutrifft [16], wurde insbesondere der Einfluss von Korrelationskorrekturen auf diese p -Zustände untersucht. Als Material wurde dabei Zinkoxid (ZnO) gewählt, da es als einer der geeignetsten Kandidaten für zukünftige neuartige Bauteilmaterialien gilt und auch heute schon eine bedeutende Rolle in vielen technologischen Bereichen spielt [17].

Wie schon erwähnt eignet sich die DFT nicht nur zur qualitativen Vorhersage von Materialeigenschaften, sondern sie ermöglicht es auch, Observable quantitativ zu bestimmen. Dies ist einerseits von Interesse, wenn es sich dabei um Größen handelt, die experimentell nur indirekt oder schwer zugänglich sind, beispielsweise magnetische Austauschparameter. Andererseits bietet die Berechnung von solchen Größen die Möglichkeit, eine verwendete numerische Methode im Hinblick auf ihre Genauigkeit bei der Behandlung bestimmter Systeme, beispielsweise korrelierte Materialien, zu überprüfen. In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reihe der Übergangsmetallfluoride (TMF, von engl. transition metal fluorides) auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei handelt es sich um Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Nickelfluorid. Sie stellen eine Stoffgruppe mit ähnlichen strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften dar, insbesondere sind sie antiferromagnetische Isolatoren. Da diese Materialklasse aufgrund des sogenannten Exchange-Bias-Effekts, der an der Grenzfläche zwischen Ferro- und Antiferromagneten (FM und AF) auftritt, auch für technologische Anwendungen von Interesse ist, hat sich auch das Interesse an den TMF erneuert [18]. Für ein ausreichendes Verständnis der Eigenschaften solcher Anwendungen ist eine adäquate theoretische Modellierung notwendig. Aus Sicht der DFT ist dabei vor allem die Beschreibung der korrelierten $3d$ -Elektronen eine Herausforderung [19, 20].

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert. Kapitel 2 gibt einen Überblick über die Grundlagen, Methodik und Erweiterungen der DFT, die in dieser Arbeit verwendet wurden. In Kapitel 3 wird auf die Grundlagen des Heisenberg-Modells eingegangen und auf die daraus abgeleiteten Modelle und Verfahren, die nötig sind, um die in dieser Arbeit untersuchten magnetischen Systeme zu beschreiben. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse zum defektinduzierten Magnetismus in Zinkoxid als Volumenmaterial vorgestellt, Kapitel 5 widmet sich den magnetischen Eigenschaften von polaren Zinkoxidoberflächen. Die TMF und insbesondere ihre magnetischen Eigenschaften werden in Kapitel 6 behandelt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 7.

2. Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern

Die Berechnung der elektronischen Grundzustandseigenschaften von Materialien hat sich zu einem bedeutenden Teil der Festkörpertheorie entwickelt. Dies ist vor allem dem Erfolg der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [14, 15] zu verdanken. Mit deren Hilfe ist es einerseits gelungen, experimentelle Resultate qualitativ als auch quantitativ zu bestätigen. Andererseits ist es auch möglich geworden, Vorhersagen zu bestimmten Materialeigenschaften zu machen, welche wiederum prinzipiell durch Experimente bestätigt werden können. Dies sind zum Beispiel magnetische Ordnung und die zugehörige Curietemperatur, Transporteigenschaften oder mechanische oder katalytische Eigenschaften. Durch Berechnung dieser Größen kann beispielsweise der Kreis von Materialien, die für entsprechende Experimente oder technische Anwendungen in Frage kommen, vorab eingengt werden.

Auch die in dieser Arbeit erzielten Resultate basieren auf der DFT und deren Weiterentwicklungen und Ergänzungen. In diesem Kapitel sollen deshalb die Grundlagen der DFT erläutert werden. Dies sind vor allem die Hohenberg-Kohn-Theoreme und die Kohn-Sham-Gleichungen. Sie erlauben es, das Vielteilchenproblem des Festkörpers in ein effektives Ein-Teilchen-Problem zu überführen. Anschließend werden die zwei in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Lösung des effektiven Ein-Teilchen-Problems vorgestellt, nämlich die Vielfachstremethode nach Korringa, Kohn und Rostoker (KKR) unter Verwendung Greenscher Funktionen, und die Methode der Pseudopotentiale. Das Kapitel wird abgeschlossen durch eine Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Möglichkeiten, die Anwendungsgebiete der DFT zu erweitern. Dies sind zum einen Korrelationskorrekturen, die zur Beschreibung von Systemen mit stark lokalisierten Elektronen benötigt werden. Zum anderen wird mit der sogenannten Coherent Potential Approximation eine Methode vorgestellt, welche es erlaubt, Systeme mit Defekten oder Legierungen effektiv zu behandeln.

2.1. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Eines der Hauptziele in der Festkörpertheorie ist die Berechnung von Grundzustandseigenschaften verschiedenartiger Festkörper. Dies sind beispielsweise die geometrische Struktur mit samt den zugehörigen Gitterkonstanten, das Elastizitätsmodul, das Vorhandensein einer Bandlücke, das magnetische Moment und auch eine eventuell vorhandene magnetische Ordnung. Um dies zu erreichen, muss man formal die Schrödinger-Gleichung des zu untersuchenden Systems lösen. Dies setzt natürlich voraus, dass relativistische Effekte vernachlässigt werden können, eine Annahme, die für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme als erfüllt angenommen werden kann. Der spinunabhängige Vielteilchen-Hamilton-Operator für einen Festkörper

2.1. Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

aus Elektronen und Atomkernen lautet

$$\hat{H}_{\text{VT}} = \tag{2.1}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J \epsilon^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I \epsilon^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad ,$$

wobei

$$\epsilon^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

mit der Elementarladung e und der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 gilt. Des weiteren bezeichnen kleine Indizes (i) die Elektronen und große (I) die Kerne. Der erste und zweite Term beschreiben somit die kinetische Energie aller Elektronen und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen, der dritte und vierte Term die entsprechenden Beiträge der Kerne untereinander, der fünfte und letzte enthält die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen. Die zum Hamilton-Operator (2.1) gehörende Schrödinger-Gleichung ist exakt oder numerisch praktisch nicht lösbar. Neben einer Teilchenzahl der Größenordnung 10^{23} hat man es außerdem mit einem im hochgradig gekoppelten System zu tun.

Eine erste Vereinfachung des Problems erhält man durch die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung, auch adiabatische Näherung genannt. Sie basiert auf der Tatsache, dass die Kernmasse M_I sehr groß ist im Vergleich zur Elektronenmasse. Daraus folgt, dass die Kerne auf der elektronischen Zeitskala quasi statisch sind. Daher fließt bei der Beschreibung des Systems der dritte Term in (2.1) als Konstante ein, der vierte parametrisch in Abhängigkeit von den Atompositionen. Dies löst jedoch nicht das Problem der Kopplung und der hohen Teilchenzahlen. Eine Möglichkeit dafür ist jedoch durch die DFT gegeben.

2.1.1. Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme bilden die Grundlage der DFT, indem sie es erlauben, das Vielteilchenproblem in (2.1) im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung auf ein effektives Ein-Teilchen-Problem zu reduzieren. Sie lauten wie folgt:

1. In einem System wechselwirkender Teilchen in einem externen Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ist dieses bis auf eine Konstante eineindeutig durch die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ bestimmt.
2. Die Gesamtenergie $E[n]$ wird durch die Grundzustandsdichte n_0 minimiert, d.h. es gilt

$$E[n] \geq E[n_0] = E_0 \quad .$$

Dies entspricht dem Variationsprinzip mit der Randbedingung $\left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0}(\mathbf{r}) = \mu$ mit μ als Lagrangeparameter. Dabei gilt weiterhin $n(r) \geq 0$ und $\int n(r) d^3r = N$.

Aus 1. folgt, dass alle Eigenschaften des Systems vollständig durch die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ bestimmt sind. Punkt 2 besagt, dass die explizite Kenntnis von $E[n]$ ausreicht um den Grundzustand des Systems korrekt zu beschreiben.

2.1.2. Kohn-Sham-Ansatz

Um nun noch das schwierig zu handhabende Problem des wechselwirkenden Vielteilchensystems zu umgehen, wird nach Kohn und Sham [14] ein nicht-wechselwirkendes Hilfssystem betrachtet. Dies geschieht in der Annahme, dass die exakte Grundzustandsdichte durch die des nicht-wechselwirkenden Hilfssystems dargestellt werden kann. Verwendet man dazu noch Hartree-Einheiten, kann der Hamilton-Operator des Systems demzufolge so umgeschrieben werden, dass die Schrödinger-Gleichung die Form

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + u_{\text{H}}([n]; \mathbf{r}) + v_{\text{xc}}^\sigma([n_\uparrow, n_\downarrow]; \mathbf{r}) \right) \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\alpha\sigma} \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

annimmt, wobei

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \Theta(\mu - \varepsilon_{\alpha\sigma}) |\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

die zur Spinrichtung σ gehörige Dichte ist. Gleichung (2.2) heißt auch Kohn-Sham-Gleichung. Die Spinrichtung kann die Werte \uparrow und \downarrow annehmen. Die Eigenwerte $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ heißen auch Kohn-Sham-Energien und die dazugehörigen Eigenfunktionen $\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})$ Kohn-Sham-Orbitale. Ferner ist v_{ext} das externe Potential, welches die Elektronen durch die Atomkerne und eventuelle weitere externe Felder spüren, u_{H} die klassische Coulombwechselwirkung der Elektronen,

$$u_{\text{H}}([n]; \mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad , \quad (2.4)$$

und v_{xc}^σ das Austausch-Korrelations-Potential (engl. exchange-correlation, Abkürzung XC-Potential), welches sämtliche Vielteilchenbeiträge enthält. Θ ist die Heaviside-Funktion, das chemische Potential μ ergibt sich aus der Forderung, dass

$$\int n(\mathbf{r}) d^3r = N$$

mit N als Gesamtzahl der Elektronen erfüllt ist. Die Gesamtdichte ist gegeben durch

$$n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}) \quad ,$$

die Magnetisierungsdichte des Systems durch

$$m(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r}) \quad .$$

Hierzu sei folgendes angemerkt. Im Gegensatz zum Coulombterm im Hamiltonian (2.1) wird im Kohn-Sham-Ansatz, Gl. (2.2), nun auch über gleiche Elektronen summiert bzw. integriert, siehe Gleichung (2.4). Man spricht daher auch von der Selbstwechselwirkung des Elektronengases. Dieser zusätzliche Beitrag wird aber unter der Voraussetzung, dass $v_{\text{xc}}([n_\sigma]; \mathbf{r})$ genau bekannt ist, exakt kompensiert. Probleme, die durch Näherungen für dieses entstehen, und wie diese prinzipiell korrigiert werden können, werden in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt.

Der Kohn-Sham-Ansatz, Gl. (2.2), ist formal exakt unter der Voraussetzung, dass das Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}}([n_\sigma]; \mathbf{r})$ genau bekannt ist. In der Praxis jedoch kann dies nur genähert werden. Die beiden gängigsten Ansätze hierfür sind die lokale (Spin-) Dichtenäherung

2.2. Methoden

L(S)DA (engl. Local (Spin) Density Approximation)¹ und sogenannte verallgemeinerte Gradientennäherungen GGA (engl. Generalized Gradient Approximations). Die LDA wird dahingehend begründet, dass sich die Elektronenstruktur in Festkörpern in guter Näherung lokal durch das homogene Elektronengas beschreiben lässt. Diese grobe Annahme wird aber letztendlich nur durch die gute Übereinstimmung der mittels LDA erzielten Resultate mit dem Experiment gerechtfertigt. Für das freie Elektronengas sind die Effekte von Austausch und Korrelation rein lokaler Natur und zur Berechnung von $v_{xc}([n_\sigma]; \mathbf{r})$ wird die XC-Energie des homogenen Elektronengases angenommen, $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$. Die Austauschenergie für diese lässt sich analytisch ausdrücken und ist proportional zu $n_\sigma^{1/3}$, die Korrelationsenergie lässt sich durch Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen bestimmen. In der LDA hat das XC-Potential somit die Form

$$v_{xc}^{\text{LDA}}([n_\sigma]; \mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}([n_\sigma]; \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{\text{hom}}([n_\sigma], \mathbf{r})}{\partial n_\sigma(\mathbf{r})} . \quad (2.5)$$

Eine Verbesserung der LDA stellt die GGA dar. Hinter dieser verbirgt sich eine Vielzahl von Näherungen, häufig verwendet werden beispielsweise die nach Perdew und Wang [21] oder nach Perdew, Burke und Ernzerhof [22]. Die Erweiterung zu LDA-XC-Potentialen stellt die Berücksichtigung von Gradiententermen der Dichte, ∇n , dar. Ein Beispiel hierfür ist [23]

$$v_{xc}^{\text{GGA}}([n_\sigma]; \mathbf{r}) = \epsilon_{xc}([n_\sigma]; \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}([n_\sigma], \mathbf{r})}{\partial n_\sigma(\mathbf{r})} - \nabla \left(n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}([n_\sigma], \mathbf{r})}{\partial \nabla n_\sigma(\mathbf{r})} \right) . \quad (2.6)$$

Die GGA führt im Vergleich mit der LDA unter anderem zu einer niedrigeren Austauschenergie, die direkt mit der Größe der Gradiententerme zusammenhängt. Daraus folgt unter anderem, dass Bindungsenergien reduziert werden und berechnete Gitterkonstanten besser mit experimentellen Werten übereinstimmen. Dies gilt insbesondere für einzelne Atome und Moleküle, was durch die starken Oszillationen der Dichte bei diesen im Vergleich zum Festkörper bedingt ist.

Es sei nochmals angemerkt, dass, trotz der beschriebenen physikalischen Argumente, die die Verwendung der LDA als auch der GGA begründen, diese und auch weitere verwendete Näherungen letztendlich ausschließlich durch ihre Übereinstimmung mit experimentellen Befunden gerechtfertigt sind.

2.2. Methoden

Der Kohn-Sham-Ansatz stellt das Prinzip zur Lösung des Vielteilchenproblems in Festkörpern dar. Dieses kann jedoch auf vielfältige Art und Weise umgesetzt werden. Eine Unterscheidungsmöglichkeit ist beispielsweise die Einteilung in Basissatz- und Partialwellenmethoden. Basissatzmethoden wiederum werden unterschieden in solche auf Grundlage ebener Wellen und solche auf Grundlage lokalisierter Wellenfunktionen. Letztere besitzen den Vorteil anschaulich mit Atomorbitalen identifiziert werden zu können und sind daher besonders in der Chemie verbreitet. Ein Beispiel hierfür ist die LCAO-Methode (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Ebene Wellen wiederum bilden einen natürlichen Basissatz für die Beschreibung der quasifreien Bandelektronen in einem Festkörper. Einen weiteren Vorteil bildet ihre mathematische Handhabbarkeit. Ebene Wellen werden häufig im Zusammenhang mit Pseudopotentialansätzen verwendet. Dieser Ansatz umgeht das Problem, dass für die Elektronen in Kernnähe,

¹Im weiteren Verlauf dieser Arbeit bezieht sich die Abkürzung LDA stets auf die allgemeinere Formulierung, die lokale Spindichtnäherung, welche die Spinpolarisierung der Elektronen berücksichtigt.

2.2. Methoden

deren Wellenfunktionen aufgrund des dort starken Potentials stark oszillieren, eine große Anzahl ebener Wellen benötigt werden und der numerische Aufwand sehr stark ansteigt. Die Pseudopotentialmethode wurde auch in dieser Arbeit in Form der Software VASP (*Vienna ab-initio Simulation Package*) [24, 25] verwendet und wird in Abschnitt 2.2.2 näher erläutert.

Partialwellenmethoden hingegen verwenden keinen festen Basissatz, sondern einen energieabhängigen. Im Raum zwischen den Atomen werden leicht variierende Funktionen, z.B. ebene Wellen, verwendet, während unter Annahme eines kugelsymmetrischen Potentials die stark oszillierenden Wellenfunktionen in Atomnähe durch radiale Funktionen multipliziert mit den Kugelflächenfunktionen dargestellt werden. Die Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, dass durch die Randbedingungen am Übergang im Randgebiet nichtlineare Gleichungen auftreten. Beispiele für Partialwellenmethoden sind der sogenannte „Augmented-Plane Waves“-Ansatz und die in dieser Arbeit verwendete KKR-Methode.

2.2.1. Vielfachstreuungstheorie – KKR-Methode

Die KKR-Methode entstammt der Vielfachstreuungstheorie. Sie basiert auf Arbeiten von Korringa, Kohn und Rostoker (KKR) [26, 27] und wird heute allgemein unter Zuhilfenahme von Greenschen Funktionen (GF) verwendet [28]. Sie bietet verschiedene Vorteile. Zum einen werden die geometrische Struktur des betrachteten Systems und die Streueigenschaften und somit die physikalischen Eigenschaften der Atome getrennt voneinander behandelt. Außerdem lassen sich aus der GF des Systems auf direkte Weise Größen direkt berechnen wie z.B. die Ladungsdichte, die zentrale Größe in der DFT, die Zustandsdichte oder die Spektralfunktion. Auch erlaubt die Verwendung von GF, verbunden mit der Anwendung der Dyson-Gleichung, die Verwendung von Referenzsystemen. Dies eignet sich besonders für die Beschreibung von niederdimensionalen Systemen wie Oberflächen, Clustern auf Oberflächen, sowie Defekten in Volumenkristallen.

Definitionen

Die KKR-Methode basiert auf der Tatsache, dass das Eigenwertproblem

$$\hat{H} |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad (2.7)$$

durch die Resolvente

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{H}} \quad (2.8)$$

gelöst wird. Hier ist $z = E + i\eta$ eine komplexe Energie mit einem Imaginärteil, der nah an der reellen Achse liegt. Dadurch wird verhindert, dass \hat{G} für sämtliche Eigenwerte von \hat{H} singulär wird. Ebenso leicht zeigt man, dass \hat{G} und \hat{H} die gleichen Eigenfunktionen haben. Die Greensche Funktion selbst erhält man durch die Projektion der Resolvente \hat{G} in den Realraum,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \langle \mathbf{r} | \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle = \sum_i \frac{\phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r}')}{z - \varepsilon_i} \quad (2.9)$$

Der letzte Schritt folgt aus Gl. (2.8) und unter Verwendung der Eigenfunktionen von \hat{H} , $|\phi_i\rangle$. Es sei nun \hat{H}_0 ein Referenzsystem, $\hat{H}_0|\phi_0\rangle = E|\phi_0\rangle$, und \hat{G}_0 die zugehörige Resolvente. Dann erhält man die Eigenfunktionen $|\phi\rangle$ des gestörten Hamiltonians $\hat{H} = \hat{H}_0 + V$ mit dem Störpotential V aus der Lippmann-Schwinger-Gleichung

$$|\phi\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{G}_0 V |\phi\rangle \quad (2.10)$$

2.2. Methoden

Diese erhält man durch Gleichsetzen von $(E - \hat{H})|\phi\rangle = (E - \hat{H}_0)|\phi_0\rangle$, was $0 = 0$ entspricht. Anschließend wird die Definition $\hat{H} = \hat{H}_0 + V$ angewendet. Dies ergibt nach Addieren von $V|\phi\rangle$

$$(E - \hat{H}_0)|\phi\rangle = (E - \hat{H}_0)|\phi_0\rangle + V|\phi\rangle \quad .$$

Anwenden von $\hat{G}_0 = (E - \hat{H}_0)^{-1}$ und Multiplizieren mit \hat{G}_0 von links ergibt Gleichung (2.10).

Eine zentrale Bedeutung in der KKR-Methode kommt der Dyson-Gleichung zu. Man erhält sie aus der Definition der Resolvente, Gleichung (2.8),

$$(z - \hat{H})\hat{G} = (z - \hat{H}_0 - V)\hat{G} = 1 \quad , \quad (2.11)$$

woraus

$$(z - \hat{H}_0)\hat{G} = 1 + V\hat{G} \quad (2.12)$$

folgt. Mit $z - \hat{H}_0 = \hat{G}_0^{-1}$ ist die Dyson-Gleichung dann durch

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 V \hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G} V \hat{G}_0 \quad (2.13)$$

gegeben. Sie stellt die Beziehung zwischen Referenz- und gestörtem System dar und liefert eine Möglichkeit, die GF des letzteren selbstkonsistent unter der Kenntnis der GF des ersteren zu berechnen.

Streutheorie

Gl. (2.13) kann formal durch die Definition der Streumatrix \hat{T} gelöst werden,

$$\hat{T} = V + V\hat{G}_0\hat{T} \quad . \quad (2.14)$$

\hat{T} beschreibt die Streuung im gesamten System. Ziel ist es, diese durch den Beitrag der Einzelstreuer auszudrücken. Mit Gl. (2.14) erhält man für Gl. (2.13)

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{T}\hat{G}_0 \quad . \quad (2.15)$$

Da Gl. (2.14) für ein Potential der Form

$$V = \sum_i v_i \quad (2.16)$$

gelöst werden kann, ist dieses formale Umschreiben hilfreich. Dabei sind die v_i die Potentiale der Einzelstreuer. Mit (2.16) wird (2.14) zu

$$\hat{T} = \sum_j v_j + \left(\sum_j v_j \right) \hat{G}_0 \hat{T} \quad . \quad (2.17)$$

Für einen einzelnen Streuer j kann man analog zu Gl. (2.17) die Einzelstreumatrix \hat{t}_j definieren,

$$\hat{t}_j = v_j + v_j \hat{G}_0 \hat{t}_j \quad , \quad (2.18)$$

deren Elemente durch die Streuphasen $\delta(E)$ beim Streuvorgang am Streuzentrum j berechnet werden,

$$t_{LL'}(E) = -\frac{1}{\sqrt{2E}} \sin(\delta_{LL'}(E)) e^{i\delta_{LL'}(E)} \quad . \quad (2.19)$$

2.2. Methoden

Hier ist $L = (l, m)$ ein Drehimpulsmultiindex. Führt man nun noch den Streupfadoperator $\hat{\tau}_{ij}$ ein, welcher sämtliche Streueignisse zwischen den Streuern i und j beinhaltet,

$$\hat{\tau}_{ij} = \hat{t}_i + \hat{t}_i \hat{G}_0 \sum_{k \neq i} \hat{\tau}_{kj} \quad , \quad (2.20)$$

so lässt sich \hat{T} darstellen als

$$\hat{T} = \sum_{ij} \hat{\tau}_{ij} \quad . \quad (2.21)$$

Die Streupfadoperatoren werden für die Energie E in Supermatrixnotation wie folgt berechnet,

$$\hat{\tau}_{ij}(E) = \left[\left(\hat{t}^{-1}(E) - \hat{G}_0(E) \right)^{-1} \right]_{ij} \quad . \quad (2.22)$$

In Gl. (2.20) erkennt man gut die oben erwähnte Aufteilung des Problems in einen Streueigenschaftsterm, die \hat{t}_i , und einen Strukturterm, die \hat{G}_0 . Letztere heißen auch Strukturkonstanten.

Berechnung der Dichten

Mit Hilfe der obigen Gleichungen lässt sich die Greensche Funktion des betrachteten Systems berechnen. Mit dieser wiederum ist die energieaufgelöste Ladungsdichte $n(\mathbf{r}, \varepsilon)$ gegeben durch

$$n(\mathbf{r}, \varepsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \varepsilon \pm i\eta) \quad . \quad (2.23)$$

Hier ist η eine kleine positive reelle Zahl. Somit sind die Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ und die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ gegeben durch

$$n(\varepsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \int d^3r \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \varepsilon \pm i\eta) \quad (2.24)$$

$$n(\mathbf{r}) = \mp \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \varepsilon \pm i\eta) \quad . \quad (2.25)$$

2.2.2. Pseudopotentialmethode

Im Gegensatz zum KKR-Formalismus ist die Verwendung von Pseudopotentialen vom numerischen Aufwand her wesentlich effizienter. Dies liegt, wie auch weiter unten noch beschrieben werden soll, an der Ersetzung des starken realen Kernpotentials durch ein schwächeres sogenanntes Pseudopotential. In diesem Abschnitt soll lediglich ein grober Einblick in die wesentlichen Merkmale und Ideen gegeben werden, für eine tiefer gehende Beschreibung sei auf die Referenzen [23, 29] sowie auf die in diesen Werken zitierten originalen Arbeiten verwiesen.

Orthogonalisierte ebene Wellen

Die Methode der orthogonalisierten ebenen Wellen (OPW, von engl. *Orthogonalized Plane Waves*) [30] ist ein direkter Vorläufer der modernen Pseudopotentialtheorie und ebenso der Methode der Projector Augmented Waves. Aus diesem Grund soll sie hier kurz vorgestellt werden.

2.2. Methoden

Bei der OPW-Methode wird das Ziel verfolgt, Basisfunktionen für Valenzzustände der Form

$$\chi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \left[e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - \sum_j \langle u_j | \mathbf{q} \rangle u_j(\mathbf{r}) \right] \quad (2.26)$$

zu konstruieren. Dabei sind die u_j prinzipiell frei wählbar, sie erfüllen lediglich die Bedingung, an den Atomkernen lokalisiert zu sein und ein Orthonormalsystem zu bilden. Die $\langle u_j | \mathbf{q} \rangle$ sind deren Fouriertransformierten,

$$\langle u_j | \mathbf{q} \rangle = \int d\mathbf{r} u_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad . \quad (2.27)$$

Aus Gleichung (2.26) folgt, dass $\chi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ orthogonal zu allen u_j ist. Sie zerlegt zudem χ in einen ebenen und in einen lokalisierten oszillierenden Teil, falls die u_j geeignet gewählt werden. Gleichung (2.26) stellt einen sehr allgemeinen Ansatz dar. Wendet man ihn für die Valenzzustände $\psi_{lm}^v(\mathbf{r})$ eines Atoms mit den Drehimpulsquantenzahlen l und m an, ergibt sich für diese

$$\psi_{lm}^v(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_{lm}^v(\mathbf{r}) + \sum_j B_{lmj} u_{lmj}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.28)$$

wobei $\tilde{\psi}_{lm}^v$ der ebene Bereich ist. Dieser ist durch Linearkombination weniger ebener Wellen darstellbar. Ferner gilt in Gl. (2.28)

$$\psi_{lm}^v(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} c_{lm}(\mathbf{q}) \chi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \tilde{\psi}_{lm}^v(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} c_{lm}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.29)$$

sowie

$$B_{lmj} u_{lmj}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} c_{lm}(\mathbf{q}) \langle u_j | \mathbf{q} \rangle \quad . \quad (2.30)$$

Es seien noch einige Tatsachen angemerkt. Erstens, Gleichung (2.28) lässt sich auch als Transformation

$$|\psi^v\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\psi}^v\rangle \quad (2.31)$$

ausdrücken. Hierauf wird bei der Methode der Projector Augmented Waves zurück gegriffen. Zweitens, die OPWs $\chi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ sind nicht orthonormalisiert. Und drittens, setzt man Gl. (2.28) in die Schrödingergleichung für die Valenzzustände,

$$\hat{H} \psi_i^v(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_i^v(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^v \psi_i^v(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.32)$$

mit $V(\mathbf{r})$ als effektivem Gesamtpotential ein, erhält man nach Antončík [31, 32] und Phillips und Kleinman [33] für die glatten $\tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r})$

$$H^{\text{APK}} \tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{APK}}(\mathbf{r}) \right) \tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^v \tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.33)$$

Hier ist V^{APK} ein Pseudopotential,

$$V^{\text{APK}} = V + V^R \quad , \quad (2.34)$$

2.2. Methoden

wobei V^R ein repulsives Potential ist, das auf die $\tilde{\psi}_i^v$ wirkt,

$$\hat{V}^R \tilde{\psi}_i^v = \sum_j (\varepsilon_i^v - \varepsilon_j^c) \langle \psi_j^c | \tilde{\psi}_i^v \rangle \psi_j^c(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Dabei ist $\varepsilon_i^v - \varepsilon_j^c$ die Differenz zwischen den Valenz- und Kernzustandsenergien. Durch die Definition (2.35) wird V^R umso größer, je größer V und somit je tiefer ε_j^c ist. Dies bedeutet, dass V^{APK} viel schwächer als V ist, wodurch wiederum die Glattheit der $\tilde{\psi}_i^v$ gewährleistet ist.

Grundidee zur Konstruktion von Pseudopotentialen

Obiges Verfahren nach Phillips und Kleinman ist eine frühe Möglichkeit, sogenannte Pseudopotentiale zu konstruieren. Bei deren Verwendung wird die Tatsache ausgenutzt, dass die physikalischen Eigenschaften eines Systems im wesentlichen durch die Valenzelektronen bestimmt werden und die stark gebundenen Rumpfelektronen dabei nur eine untergeordnete Rolle spielen. Letztere spüren das starke Potential der Atomkerne, wodurch ihre Wellenfunktionen stark oszillieren. Bei der Entwicklung in ebene Wellen ist daher ein sehr großer Basissatz nötig, dessen Verwendung jedoch zu einem großen Rechenaufwand führt.

Um dies zu umgehen, wird ein Pseudopotential konstruiert, welches in Kernnähe, d.h. $r < R_C$, viel schwächer ist als das reale und auf die Pseudowellenfunktionen wirkt. Dabei ist R_C der Kernradius, innerhalb dessen die Effekte der Kernelektronen überwiegen. Die Pseudowellenfunktion oszilliert daher in Kernnähe kaum und hat dort idealerweise keine Knoten, wodurch sich die benötigte Anzahl an Basisfunktionen erheblich verringert. Dies ist in Abbildung 2.1 illustriert. Bildhaft entspricht das schwächere Pseudopotential dem durch die Rumpfelektronen abgeschirmten Atompotential, in welchem sich die Valenzelektronen bewegen. Außerhalb der Kerngegend ($r > R_C$) sind beide Potentiale identisch. Das Pseudopotential wird so konstruiert, dass die Streueigenschaften bzw. Streuphasen der Pseudowellenfunktionen für die Valenzelektronen gleich denen der realen Wellenfunktionen über einen möglichst großen Energiebereich sind. [23, 29]. Die Streuphase, die durch das reale Potential in der Nähe des Kerns erzeugt wird, hängt vom Drehimpuls der Valenzwellenfunktionen ab. Demnach ist auch das Pseudopotential drehimpulsabhängig. Die allgemeine Form für ein solches lautet somit [29]

$$V^{PS} = \sum_{l,m} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad . \quad (2.36)$$

Hier sind $|lm\rangle$ die Kugelflächenfunktionen und V_l ist das Pseudopotential für den Drehimpuls l . Falls $V_l = V$ für alle l gilt, heißt V^{PS} lokal.

Pseudopotentiale können auf zwei Weisen konstruiert werden. Entweder man passt empirische Potentiale an Daten von Atomen oder Festkörpern an oder aber man konstruiert sogenannte *ab-initio*-Pseudopotentiale, die an Gesamtelektronenrechnungen an isolierten Atomen gefittet werden. Letzteres geschieht immer mit Bezug auf ein bestimmtes Austausch-Korrelations-Potential. Diese zweite Methode hat sich im Zusammenhang mit sogenannten normerhaltenden (engl. *norm-conserving*) Pseudopotentialen als sehr erfolgreich erwiesen. Dabei ist das Ziel die Potentiale so zu konstruieren, dass sie eine Atomart in vielen verschiedenen Verbindungen gut beschreiben. Diese Eigenschaft wird als Übertragbarkeit, englisch *transferability*, bezeichnet. Auf den Begriff der Normerhaltung wird im nächsten Unterabschnitt näher eingegangen.

Es sei noch angemerkt, dass auch relativistische Effekte von Pseudopotentialen gut beschrieben werden können. Da diese ihren Ursprung im Kern haben, können sie direkt bei der Konstruktion der Potentiale berücksichtigt werden.

2.2. Methoden

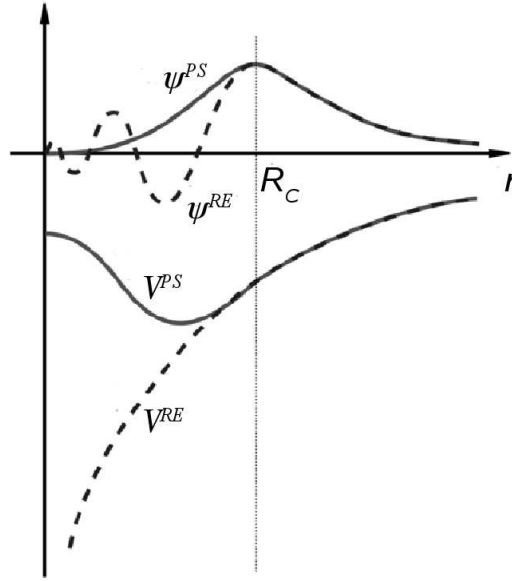


Abbildung 2.1.: Veranschaulichung der Grundidee von Pseudopotentialen nach Referenz [34]. Das starke reale Potential V^{RE} (gestrichelte), welches $\propto -Z/r$ verläuft, verursacht eine stark oszillierende Gesamtelektronwellenfunktion ψ^{RE} (ebenfalls gestrichelt). Das schwächere Pseudopotential V^{PS} innerhalb von R_C hat eine relativ glatte Pseudowellenfunktion ψ^{PS} zur Folge (durchgezogene Linie). Außerhalb von R_C sind V^{PS} und V^{RE} und damit auch ψ^{PS} und ψ^{RE} identisch.

Normerhaltung

Zur Konstruktion von übertragbaren *ab-initio*-Pseudopotentialen [35] ist die Eigenschaft der Normerhaltung essentiell. Dies bedeutet, dass die integrierte Ladung innerhalb des Rumpfes, die aus den Valenzzuständen hervorgeht, für die Gesamtelektronen- als auch für die Pseudowellenfunktionen ($\psi_l(r)$ bzw. $\psi_l^{PS}(r)$) gleich ist, d.h. [23]

$$Q_l = \int_0^{R_C} dr r^2 |\psi_l(r)|^2 = \int_0^{R_C} dr r^2 |\psi_l^{PS}(r)|^2 \quad . \quad (2.37)$$

Die Erhaltung von Q_l garantiert die Korrektheit der Gesamtladung innerhalb der Kernregion und die Gleichheit von $\psi_l(r)$ und $\psi_l^{PS}(r)$ außerhalb der Kernregion, wobei letzteres im strengen Sinn nur für lokale Pseudopotentiale gilt [23].

Beim Erzeugen von Pseudopotentialen ist es praktisch, dieses in einen lokalen l -unabhängigen und einen nichtlokalen Teil zu zerlegen,

$$V_l^{PS}(r) = V_{\text{lok}}(r) + \delta V_l(r) \quad . \quad (2.38)$$

Der lokale Teil $V_{\text{lok}}(r)$ ist für $r > R_C$ gleich dem realen Potential, welches sich für große r wie $-Z_{\text{Ion}}/r$ verhält. Daher können alle langreichweitigen Effekte in den lokalen Teil geschrieben werden und es gilt $\delta V_l(r) = 0$ für $r > R_C$.

Trotz Normerhaltung existieren noch Freiheitsgrade bei der Wahl von $V_l^{PS}(r)$. Diese werden dem entsprechenden System angepasst gewählt. Dabei treten zwei konkurrierende Aspekte auf:

2.2. Methoden

1. Eine hohe Genauigkeit und Übertragbarkeit führen im Allgemeinen zu kleinen Cutoffradien und sogenannten *harten* Potentialen, da die Wellenfunktion in Kernnähe gut beschrieben werden muss.
2. Glatte Pseudowellenfunktionen hingegen führen zu großen Cutoffradien und sogenannten *weichen* Potentialen, da eine möglichst geringe Anzahl an Basiswellenfunktionen angestrebt wird.

Ultraweiche Pseudopotentiale

Eine Methode, die sehr genau ist, dabei aber eine hohe Übertragbarkeit beibehält, ist die Verwendung der sogenannten ultraweichen (engl. *ultrasoft*) Potentiale nach Blöchl [36] und Vanderbilt [37]. Dabei wird die Bedingung der Normerhaltung (2.37) aufgeweicht. Dies geschieht durch Einführung der nicht normerhaltenden glatten Funktion $\tilde{\psi}$. Im folgenden wird der Einfachheit halber auf die Bezeichnungen PS, l und m verzichtet. Der Unterschied zu Gl. (2.37) besteht in der Größe

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_C} dr \Delta Q_{s,s'}(r) \quad , \quad (2.39)$$

mit

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r)\phi_{s'} - \tilde{\phi}_s^*(r)\tilde{\phi}_{s'} \quad . \quad (2.40)$$

Dabei gilt $\phi_s(r) = r\psi_s(r)$ bzw. $\tilde{\phi}_s(r) = r\tilde{\psi}_s(r)$ und $\psi_s(r)$ ist die Eigenfunktion zur Energie ε_s . Die Differenz $\Delta Q_{s,s'}(r)$ tritt explizit im nichtlokalen Teil $\delta V_l(r)$ des Potentials (2.38) auf. Damit die Kohn-Sham-Eigenwerte des gesamten Hamiltonians wieder mit denen aus normerhaltenden Rechnungen bzw. aus solchen, die alle Elektronen verwenden, übereinstimmen, wird er durch einen Zusatzterm im Hamiltonian wieder abgezogen. Die $\tilde{\psi}$ sind bezüglich dieses Zusatzterms normiert [23]. Die Anzahl der übereinstimmenden Eigenwerte und somit die Übertragbarkeit kann wiederum frei gewählt werden.

Der Vorteil der Normaufweichung (2.37) ist, dass die glatten Pseudowellenfunktionen $\tilde{\psi}$ lediglich die Bedingung $\tilde{\psi}(R_C) = \psi(R_C)$ erfüllen müssen. Der Cutoffradius kann dabei sehr groß sein im Vergleich zu normerhaltenden Pseudopotentialen, die hohe Genauigkeit kann wie oben erwähnt durch den Zusatzterm $\Delta Q_{s,s'}(r)$ erhalten werden.

Projector-Augmented-Wave-Methode

Die Projector-Augmented-Wave-Methode (PAW) [38] kann als eine Umformulierung der OPW-Methode betrachtet werden. Analog zu den ultraweichen Pseudopotentialen werden auch hier Hilfsterme (und Projektoren) eingeführt. Der wesentliche Unterschied jedoch besteht darin, dass bei der PAW-Methode die Valenzwellenfunktion aller Elektronen in einer Form ähnlich Gleichung (2.26) beibehalten wird. Analog zur OPW-Methode wird ein glatter Teil einer Valenzelektronen-Wellenfunktion $\tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r})$ und eine zugehörige lineare Transformation \mathcal{T} mit $\psi^v = \mathcal{T}\tilde{\psi}^v$ definiert. \mathcal{T} verknüpft den Satz der Funktionen $\psi_j^v(\mathbf{r})$ mit den glatten $\tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r})$ und ist außer in an den Atomen zentrierten Kugeln gleich der Einheitstransformation \mathbf{I} , also $\mathcal{T} = \mathbf{I} + \mathcal{T}_0$. Im folgenden werden der Einfachheit halber die Indizes i und j weggelassen. Jede glatte Funktion $|\tilde{\psi}^v\rangle$ kann innerhalb jeder Kugel in Partialwellen $|\tilde{\psi}_m^v\rangle$ zerlegt werden,

$$|\tilde{\psi}^v\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m^v\rangle \quad . \quad (2.41)$$

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

Für die ψ^v gilt dann analog

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}^v\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m^v\rangle \quad (2.42)$$

und somit auch

$$|\psi^v\rangle = |\tilde{\psi}^v\rangle \sum_m c_m \left[|\psi_m^v\rangle - |\tilde{\psi}_m^v\rangle \right] \quad (2.43)$$

Dies entspricht den Gleichungen (2.28) bzw. (2.31). Da \mathcal{T} linear ist, sind die c_m innerhalb jeder Kugel durch die Projektion

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}^v \rangle \quad (2.44)$$

gegeben für einen Satz an Projektoren \tilde{p} . Falls letztere die Orthogonalitätsrelation

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}_{m'}^v \rangle = \delta_{mm'}$$

erfüllen, ist die Entwicklung um ein Kugelzentrum von $\tilde{\psi}^v$, $\sum_m |\tilde{\psi}_m^v\rangle \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}^v \rangle$, identisch $\tilde{\psi}^v$.

Die Projektionsoperatoren stellen hier das Äquivalent zur Pseudopotentialmethode dar, sie sind vergleichbar mit Projektoren, durch welche $\delta V_l(r)$ in Gleichung (2.38) dargestellt werden kann und welche wiederum die Pseudopotentiale und Pseudowellenfunktionen enthalten. Der Unterschied besteht in der Tatsache, dass in der Transformation \mathcal{T} ,

$$\mathcal{T} = \mathbf{I} + \sum_m \left[|\psi_m^v\rangle - |\tilde{\psi}_m^v\rangle \right] \langle \tilde{p}_m | \quad (2.45)$$

weiterhin die Wellenfunktionen für alle Elektronen auftauchen.

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

In diesem Abschnitt werden einige in dieser Arbeit verwendete Methoden vorgestellt, welche die Anwendungsmöglichkeiten der DFT erweitern. Dies geschieht zum Einen, wie im Abschnitt 2.3.1 gezeigt wird, durch Korrekturen systematischer Fehler, die bei der Behandlung von korrelierten Elektronensystemen auftreten. Zum anderen wird in Abschnitt 2.3.2 durch Einführen des Modells des effektiven Mediums im Rahmen der sogenannten Coherent Potential Approximation die Untersuchung von ungeordneten Materialien ermöglicht.

2.3.1. Behandlung von stark korrelierten Systemen

Ein großer Schwachpunkt der DFT in LDA oder GGA ist die falsche Beschreibung von stark korrelierten Elektronensystemen. Dies trifft auf die meisten Isolatoren mit $3d$ - bzw. $4f$ -Elektronen zu. Am auffälligsten dabei ist die mitunter dramatische Unterschätzung der Bandlücken. Ein Beispiel hierfür ist Nickelmonoxid, NiO, aus der Reihe der Übergangsmetalloxide. Dieses ist ein antiferromagnetischer Isolator mit einer Bandlücke von 4.0 ... 4.3 eV [39]. DFT-Berechnungen in der LDA jedoch ergeben einen Wert von $\simeq 0.2$ eV, d.h. sie resultieren in einer groben Unterschätzung des experimentellen Wertes [39]. Abbildung 2.2 zeigt die mittels unkorrigierter LDA erhaltene Zustandsdichte (DOS, von engl. *density of states*). Der Grund für die schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment ist, wie in Abschnitt 2.1 bereits angedeutet, die durch die Verwendung einer Näherung für das Austausch-Korrelations-Potential nicht verschwindende Selbstwechselwirkung des Elektronengases. Dieser Fehler ist klein im Falle von Systemen, in welchen die Näherung der freien Elektronen gut erfüllt ist. Er nimmt jedoch stark zu, falls die

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

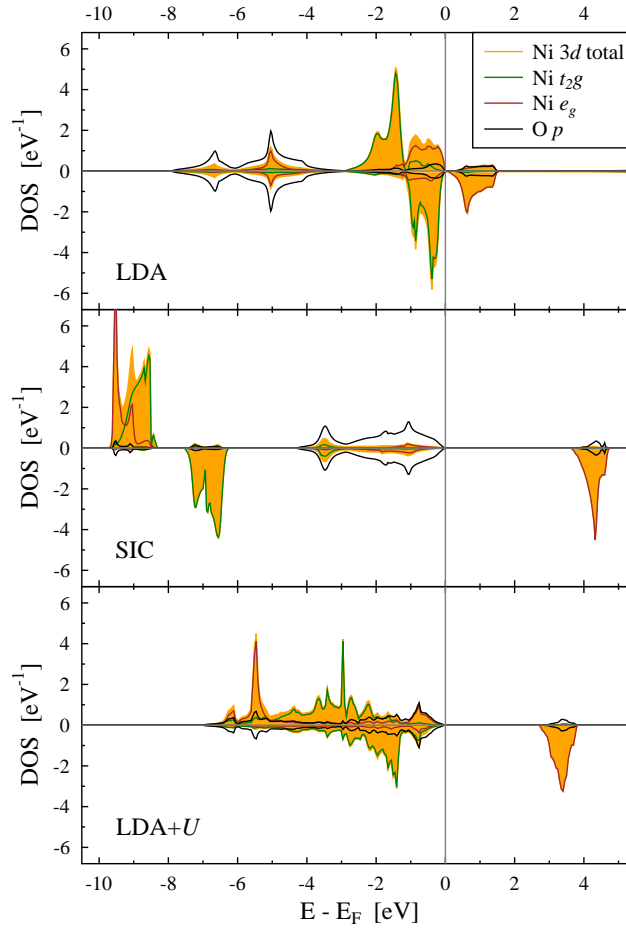


Abbildung 2.2.: Vergleich der partiellen DOS pro Atom von NiO in der AFII-Struktur [40], berechnet mittels LDA, Selbstwechselwirkungs-korrigierter LDA (SIC) und LDA+ U . Deutlich erkennbar ist die Vergrößerung der Bandlücke durch die beiden Korrekturmethoden von ca. 0.2 eV (LDA) auf 3.7 eV (SIC) bzw. 2.7 eV (LDA+ U). Für letztere wurde $U = 6.3$ eV und $J = 1.0$ eV gewählt. Gezeigt ist jeweils die DOS von einem der zwei Ni-Atome der magnetischen Einheitszelle. Die des zweiten Ni-Atoms ist symmetrisch bezüglich der Energieachse.

Elektronen stark lokalisiert sind und damit die Integration über das Produkt zweier Dichten wie zur Berechnung der Coulomb-Energie mittels Gl. (2.4),

$$U_H = \int d^3r' u_H([n]; \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.46)$$

einen signifikanten Beitrag darstellt.

Dieses Problem lässt sich durch verschiedene Ansätze umgehen. Man kann z.B. den Hartree-Fock-Ansatz verwenden, bei dem die Selbstwechselwirkungsterme vollständig durch die Austausch-Energie kompensiert werden. Der Nachteil dabei jedoch ist, dass der Austausch zu langreichweitig ist und Korrelationen nicht berücksichtigt werden. Um den oben genannten intrinsischen Fehler der LDA bzw. GGA zu korrigieren wurden mehrere Methoden vorgeschlagen. Zwei häufig verwendete und auch in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren sind die LDA+ U - (bzw. GGA+ U -) Methode und die sogenannte Methode der Selbstwechselwirkungskorrekturen

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

(SIC, von engl. *Self-Interaction Corrections*). Ihre Wirkung auf die berechnete Bandlücke von NiO ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Weitere Möglichkeiten korrelierte Systeme zu untersuchen sind z.B. durch die Methode der Optimierten Effektiven Potentiale (siehe beispielsweise Referenz [41]), durch hybride Funktionale [42] oder durch die dynamische Mean-Field-Theorie, DMFT [43], gegeben. Im Rahmen der Optimierten Effektiven Potentiale werden die orbitalabhängigen Kohn-Sham-XC-Potentiale durch ein einziges effektives Potential ersetzt. Hybride Funktionale stellen das XC-Funktional als Summe verschiedener Hartree-Fock- und Dichtefunktionale dar und waren ursprünglich vor allem in der Quantenchemie stark verbreitet, haben zuletzt jedoch auch verstärkt Anwendung in der Untersuchung von Defektsystemen gefunden [44, 45]. In der DMFT wird das Problem der Vielteilchen-Coulomb-Wechselwirkungen und des Ein-Elektron-Hoppings durch ein effektives Verunreinigungsproblem ersetzt [46]. In diesem werden die Coulomb-Wechselwirkungen nur auf dem betrachteten Gitterplatz beibehalten und auf den benachbarten durch eine Selbstenergie ersetzt. Dabei wird als Randbedingung das Hopping der Elektronen zwischen den Gitterplätzen beibehalten, die Selbstenergie wird zum lokalen Ein-Elektronenpotential addiert. Unter Verwendung eines sogenannten *Impurity Solvers* wird die Selbstenergie selbstkonsistent berechnet, aus welcher wiederum die Greensche Funktion berechnet werden kann. Ein großer Nachteil der drei zuletzt genannten Methoden besteht darin, dass sie sehr rechenaufwendig sind.

Selbstwechselwirkungskorrekturen

Die Idee der Selbstwechselwirkungskorrekturen für die LDA stammt von Perdew und Zunger [47]. Ursprünglich auf Systeme einzelner Atome angewendet, lassen sich mit dieser auch periodische Festkörper bzw. darin vorkommende lokalisierte Elektronen behandeln. Die SIC wird angewendet auf das Gesamtenergiefunktional $E^{\text{LDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$, welches sich aus Gl. (2.2) ableiten lässt zu

$$E^{\text{LDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \sum_{\alpha, \sigma} \langle \phi_{\alpha, \sigma} | -\nabla^2 | \phi_{\alpha, \sigma} \rangle + U_H + E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \quad . \quad (2.47)$$

Die Coulomb-Energie U_H ist in Gl. (2.46) gegeben, die Summe läuft über die besetzten Zustände $\alpha\sigma$. Die XC-Energie E_{XC} eines einzelnen, voll besetzten Orbitals und dessen Coulomb-Energie U_H müssen sich formal exakt aufheben [47],

$$U_H[n_{\alpha, \sigma}] + E_{\text{XC}}[n_{\alpha, \sigma}, 0] = 0 \quad . \quad (2.48)$$

Da sie das durch die im XC-Funktional verwendete Näherung, beispielsweise die LDA, nicht tun, wird dieses durch den Ansatz

$$E^{\text{SIC-LDA}}[\{n_{\alpha\sigma}\}] = \tilde{E}^{\text{LDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \sum_{\alpha\sigma} (U_H[n_{\alpha}] + E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n_{\alpha\sigma}, 0]) \quad (2.49)$$

korrigiert. Die Schlange über dem Energiefunktional E^{LDA} macht darauf aufmerksam, dass bei dessen Berechnung nach Gl. (2.47) die $\phi_{\alpha, \sigma}$ verwendet werden, die $E^{\text{SIC-LDA}}$ und eben nicht E^{LDA} minimieren. Der Ansatz (2.49) stellt die Eigenschaft (2.48) wieder her, jedoch zu dem Preis, dass $E^{\text{SIC-LDA}}$ orbitalabhängig ist. Dies führt im Allgemeinen dazu, dass die Symmetrie des Hamilton-Operators des betrachteten Systems reduziert wird.

Die SIC ist für Festkörper auf verschiedene Weisen in unterschiedlichen DFT-Methoden umgesetzt worden, Beispiele hierfür sind die sogenannte Full-SIC [48, 49] und die Pseudopotential-artige Pseudo-SIC [50, 51]. In dieser Arbeit wurde die in dem KKR-Code implementierte

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

lokale SIC [52] verwendet. Dahinter steckt die Annahme, dass die zu korrigierenden Orbitale durch ihre starke Lokalisierung ausschließlich durch die Streueigenschaften an ihrem Gitterplatz beschrieben werden können. Dies entspricht dem Grenzfall isolierter Atome, in welchem die Einzelstreumatrix \hat{t}_i , definiert in Gl. (2.18), mit dem Streupfadoperator $\hat{\tau}_{ij}$ (2.20) übereinstimmt. In diesem Fall trägt jeder Zustand auch mit der Ladung von genau einem Elektron zur Gesamtladung bei. Durch eine unitäre Transformation kann \hat{t}_i bzw. $\hat{\tau}_{ij}$ bzgl. der Drehimpulskanäle L diagonalisiert werden. Dies entspricht einer Drehung der Kugelflächenfunktionen unter Berücksichtigung der Gittersymmetrie.

Die entsprechende SIC-Ladung zu jeder Hauptquantenzahl ν und zu jeder Drehimpuls- L und Spinquantenzahl σ kann berechnet werden mittels (siehe auch Gl. (2.25))

$$n_{\nu L\sigma}^{\text{SIC}} = -\frac{1}{\pi} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} d\varepsilon \text{Im } G_{LL\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon) \quad , \quad (2.50)$$

wobei ε_1 und ε_2 knapp unterhalb bzw. oberhalb des Energiebereichs des Zustands $\nu L\sigma$ liegen. Zur Berechnung von $G_{LL\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon)$ werden wiederum die \hat{t}_i bzw. die $\hat{\tau}_{ij}$ benötigt. Dabei macht es im Falle eines Festkörpers jedoch nun einen Unterschied, ob erstere oder letztere verwendet werden. Die $\hat{\tau}_{ij}$ enthalten nämlich mit der Umgebung hybridisierte Zustände des lokalisierten Zustands. Auch sind die Integrationsgrenzen $\varepsilon_{1,2}$ nicht eindeutig definiert. In der hier vorliegenden Arbeit wurde analog zu Referenz [52] verfahren. D.h., für ε_1 wurde das untere Ende der Valenzelektronenenergie und für ε_2 die Fermi-Energie E_F angenommen. Da weiterhin zur Berechnung von $n_{\nu L\sigma}^{\text{SIC}}$ die $\hat{\tau}_{ij}$ verwendet wurden, führt dies zu einer SIC-Ladung von etwas mehr als einem Elektron aufgrund des Beitrags der hybridisierten Zustände. Es konnte aber gezeigt werden [52], dass die Wahl zwischen \hat{t}_i und $\hat{\tau}_{ij}$ und die Abweichung der SIC-Ladung von genau einem Elektron die Ergebnisse nur sehr geringfügig beeinflusst.

Die somit berechnete SIC-Ladung wird dann verwendet, um das effektive selbstwechselwirkungsfreie Potential am Platz i zu berechnen,

$$V_{\text{eff},iL\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - U_H[n_{iL\sigma}^{\text{SIC}}](\mathbf{r}) - V_{\text{XC}}[n_{iL\sigma}^{\text{SIC}}, 0](\mathbf{r}) \quad . \quad (2.51)$$

Dabei wird lediglich der kugelsymmetrische Teil der SIC-Ladungsdichte berücksichtigt, wodurch die \hat{t}_i diagonal in l und m sind. Für jeden SI-korrigierten Drehimpulskanal \tilde{L} und $\tilde{\sigma}$ wird das \tilde{L} -te Element der ursprünglichen Einzelstreumatrix \hat{t}_i durch das mit dem SI-korrigierten Potential berechnete ersetzt. Die daraus resultierende Matrix \tilde{t}_i wird dann zur Berechnung des SI-korrigierten Streupfadoperators nach Gl. (2.22) verwendet.

Gut veranschaulichen lässt sich die Wirkung der SIC durch Betrachten der Streuphase $\delta(E)$, die ein Elektron beim Streuvorgang an einem Gitterplatz erfährt, siehe auch Gleichung (2.19). Im Falle einer resonanten Streuphase liegt bei der entsprechenden Energie ein gebundener Zustand vor. Die Energieableitung von $\delta(E)$ wiederum hängt direkt zusammen mit der Wigner-Verweilzeit, welche ein Maß dafür ist, wie viel Zeit ein Elektron an einem Platz verbringt. Je abrupter die Streuphase und je größer somit die Wigner-Verweilzeit, desto stärker ist das Elektron lokalisiert und um so stärker ist seine Selbstwechselwirkung. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.3 gegeben. An der Zunahme der Resonanzschärfe erkennt man, dass die SIC die Lokalisierung eines Zustands erhöht.

Es sei abschließend erwähnt, dass die SIC-Konfiguration, d.h. die zu korrigierenden Orbitale, nicht von vornherein eindeutig festgelegt ist. Um sie zu ermitteln müssen alle möglichen Konfigurationen der lokalisierten Zustände berechnet werden. Diejenige mit der kleinsten Gesamtenergie stellt dann das Optimum der zu korrigierenden (l, m) -Kanäle dar.

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

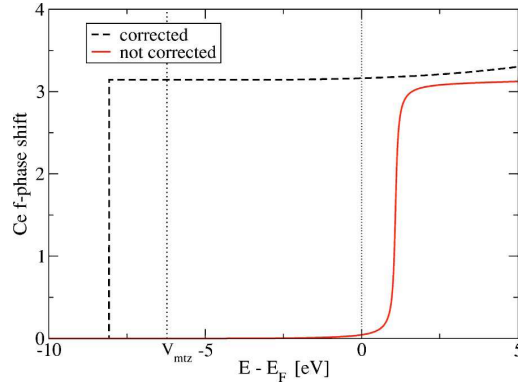


Abbildung 2.3.: Streuphase eines f -Zustands in Cer. Der unkorrigierte Zustand (rot) weist bereits eine relativ scharfe Resonanz auf und ist dementsprechend gut lokalisiert. Im korrigierten Fall nimmt die Lokalisierung noch zu; der Zustand wird außerdem gebunden, er liegt unterhalb des Bezugswerts des Potentials, V_{mtz} . Die Abbildung ist Referenz [52] entnommen.

LDA+ U

Der Begriff LDA+ U repräsentiert heutzutage im Allgemeinen Methoden, in denen LDA- oder GGA-Rechnungen mit orbitalabhängigen Wechselwirkungen kombiniert werden [23]. Entwickelt wurde die Methode jedoch wie auch die SIC als Korrektur zur LDA, um stark korrelierte Systeme adäquat beschreiben zu können [53, 54]. Sie basiert auf der Annahme, dass in solchen Systemen die korrelierten (d - oder f -) Elektronen so stark lokalisiert sind, dass sie sich durch quasiatomare Wechselwirkungen an ihrem Gitterplatz beschreiben lassen. Von diesen Wechselwirkungen ist der Hubbard-Parameter U ,

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad , \quad (2.52)$$

der wichtigste. Er enthält die Information darüber, wie viel Coulomb-Energie es kostet, zwei (d -) Elektronen auf den gleichen Gitterplatz zu setzen. In Modellen, die solche korrelierten Systeme beschreiben, wird nur ein kleiner Satz an elektronischen Freiheitsgraden und mit diesen assoziierten Parametern berücksichtigt. Dies kann man sich dadurch plausibel machen, dass andere Freiheitsgrade, wie z.B. Metall- d - s -Übergänge, schnell sind im Vergleich zu Fluktuationen der d - oder f -Elektronen und sich somit zeitlich ausmitteln. Die verwendeten Parameter werden dadurch renormalisiert, was auch *Abschirmen*, engl. *screening*, genannt wird. Sie können mit Hilfe von LDA-Rechnungen unter Nebenbedingungen (engl. *constraints*) berechnet werden. Die aus dieser constrained-LDA gewonnenen Parameter beschreiben korrelierte Systeme relativ genau, was erstaunlich ist, da die (Standard-)LDA dazu nicht in der Lage zu sein scheint. Der Hauptgedanke der LDA+ U -Methode ist daher, die Ergebnisse der constrained-LDA in die LDA zu integrieren. Der Hauptgrund für deren Versagen bei der Beschreibung stark lokalisierter Elektronen kann auch derart erklärt werden, dass im homogenen Elektronengas und somit in der LDA die Lokalisierung nicht durch U bestimmt wird, sondern durch den Austausch J , der durch die Hundschen Regeln verursacht wird. U ist aber in Systemen mit stark korrelierten Elektronen, z.B. Mott-Isolatoren, entscheidend, da es dort ungefähr um den Faktor 10 größer als J ist [53].

Um dies zu korrigieren wird das System in lokalisierte d - (oder f -) und delokalisierte s - und p -Elektronen unterteilt [54, 55]. Letztere werden durch das orbitalunabhängige LDA-Funktional

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

adäquat beschrieben, für die lokalisierten Elektronen wird die Coulomb-Wechselwirkung durch den Term

$$E_1 = \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.53)$$

mit den d -Orbitalbesetzungen n_i berücksichtigt. Dies ist ein Hubbard-Term. Unter der Annahme, dass die LDA die Zahl der d -Elektronen $N = \sum_i n_i$ in guter Näherung wider gibt, ist die Coulomb-Energie der d -Elektronen durch

$$E_2 = UN(N-1)/2 \quad (2.54)$$

gegeben. Diese ist bereits in der LDA-Energie enthalten, so dass die korrigierte Energie durch

$$E = E_{\text{LDA}} - E_2 + E_1 = E_{\text{LDA}} - \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.55)$$

gegeben ist. Nach Janak [56] gilt dann für die orbitalen Energien

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_{\text{LDA}} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.56)$$

Dabei wird $N = \sum_i n_i$ berücksichtigt. Diese Formel senkt die besetzten ($n_i = 1$) und hebt die unbesetzten ($n_i = 0$) Orbitale um $U/2$. Eine schematische Darstellung dafür ist in Abbildung 2.4 gegeben. Man sieht außerdem in Gl. (2.56), dass sich für $U = 0$ die Korrekturen weg

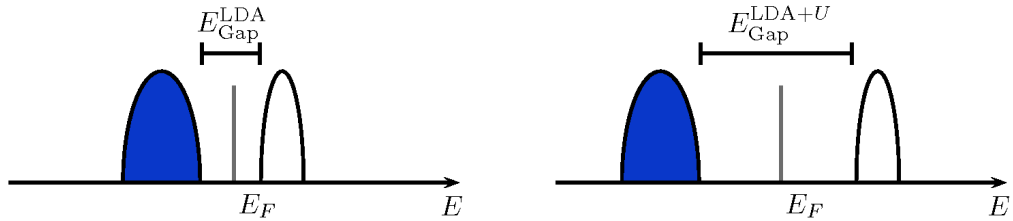


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Wirkung von Hubbard-Korrekturen zur LDA, kurz LDA+ U . Durch Hinzufügen des Hubbard-Terms U wird die energetische Aufspaltung $E_{\text{Gap}}^{\text{LDA}}$ zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen der korrelierten Elektronen vergrößert.

heben und $\varepsilon_k = \varepsilon_k^{\text{LDA}}$ gilt. Analog zu Gl. (2.56) erhält man unter Variation nach der Dichte eines bestimmten Orbitals i für orbitalabhängige Potentiale

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{\text{LDA}}(\mathbf{r}) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.57)$$

Das LDA+ U -Energiefunktional hängt nach [57] sowohl von der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ als auch von deren Besetzung, also der Dichtematrix $\{n^\sigma\}$ (nicht zu verwechseln mit der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ aus vorherigen Abschnitten sowie mit den Besetzungszahlen n_i) mit der Spinquantenzahl σ , ab,

$$E_{\text{LDA}+U}[\rho^\sigma, \{n^\sigma\}] = E_{\text{LDA}}[\rho^\sigma] + E_U[\{n^\sigma\}] - E_{\text{dc}}[\{n^\sigma\}] \quad (2.58)$$

Die Elemente der Dichtematrix wiederum sind gegeben durch

$$n_{mm'}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \int^{E_F} dE \text{Im} G_{\alpha\nu l m, \alpha\nu l m'}^\sigma(E) \quad (2.59)$$

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

mit der Greenschen Funktion

$$G_{\alpha\nu lm, \alpha\nu lm'}^\sigma(E) = \langle \alpha\nu lm\sigma | (E - \hat{H}) | \alpha\nu lm\sigma \rangle . \quad (2.60)$$

Die Indizes stehen für den Gitterplatz (α) und für die Haupt- (ν), Drehimpuls- (l) und Magnetquantenzahl (m), der Hamiltonian \hat{H} wird im weiteren Verlauf definiert. In Gl. (2.58) steht dc im dritten Term auf der rechten Seite für double counting, E_{dc} verhindert das doppelte Zählen der d -Beiträge und ist gegeben durch

$$E_{\text{dc}}[\{n^\sigma\}] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J \left[N^\uparrow(N^\uparrow - 1) + N^\downarrow(N^\downarrow - 1) \right] , \quad (2.61)$$

wobei $N^\sigma = \text{Tr} n_{mm'}^\sigma$ und $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ gilt. U und J sind abgeschirmte Coulomb- bzw. Austauschparameter. Das Funktional der Coulomb-Wechselwirkung $E_U[\{n^\sigma\}]$ berechnet sich nach

$$\begin{aligned} E_U[\{n^\sigma\}] &= \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle mm'' | V_{ee} | m' m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle mm'' | V_{ee} | m' m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle mm'' | V_{ee} | m''' m' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma . \end{aligned} \quad (2.62)$$

Die V_{ee} sind abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den νl -Elektronen. Dies führt schließlich zu einem erweiterten effektiven Einteilchenhamiltonian [54],

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{LDA}} + \sum_{mm'} |\alpha\nu lm\sigma\rangle V_{mm'}^\sigma \langle \alpha\nu lm'\sigma| , \quad (2.63)$$

mit effektiven Einteilchenpotentialen

$$\begin{aligned} V_{mm'}^\sigma &= \sum_{\{m\}} [\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m''m'''}^{-\sigma} \\ &\quad - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{m''m'''}^\sigma] \\ &\quad - U \left(N - \frac{1}{2} \right) + J \left(N^\sigma - \frac{1}{2} \right) . \end{aligned} \quad (2.64)$$

Die Matrixelemente der V_{ee} lassen sich mit Hilfe von constrained-LDA berechnen und sind gegeben durch

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_{k=0}^{2l} a_k(m, m', m'', m''') F^k , \quad (2.65)$$

wobei die F^k Slaterintegrale [58] darstellen und die a_k wie folgt definiert sind,

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle . \quad (2.66)$$

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

Die Y_{kq} repräsentieren die Kugelflächenfunktionen. Ebenso können U und J in Gl. (2.64) prinzipiell auf die F^k zurückgeführt werden.

Die LDA+ U -Methode vereinfacht sich durch Verwendung einer rotationsinvarianten Formulierung [59]. Mit dieser ergibt sich für Gleichung (2.58)

$$E_{\text{LDA}+U}[\rho^\sigma, \{n^\sigma\}] = E_{\text{LDA}}[\rho^\sigma] + \frac{\bar{U} - \bar{J}}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_m n_{mm}^\sigma \right) - \sum_{m,m'} n_{mm'}^\sigma n_{m'm}^\sigma \right]. \quad (2.67)$$

Dabei sind \bar{U} und \bar{J} die sphärisch gemittelten Matrixelemente der abgeschirmten Coulomb-Potentiale U und J . Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets die Formulierung nach Gleichung (2.67) verwendet.

Wie bereits erwähnt können die abgeschirmten Coulomb-Potentiale prinzipiell über die Slaterintegrale F^k berechnet werden. Da letztere jedoch von nicht abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkungen abhängen, sind ihre resultierenden Werte zu groß. Deshalb werden U und J im Allgemeinen als Parameter verwendet, die dem jeweiligen System angepasst werden. Dazu werden eine oder mehrere charakteristische Größen des Systems, häufig Bandlücke, magnetisches Moment oder Gitterkonstante, mit ihren experimentellen Werten verglichen. Wenn die Übereinstimmung zwischen letzteren und den mit U und J theoretisch ermittelten Werten gut ist, werden diese beibehalten und nicht weiter verändert. In den LDA+ U -Rechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde ebenfalls auf diese Weise verfahren.

Die LDA+ U -Methode hat somit in der Praxis den Nachteil parameterbehaftet zu sein und damit streng genommen nicht als *ab initio* bezeichnet werden zu können. Selbst der double-counting-Term (2.61) kann im Prinzip als ein Parameter aufgefasst werden, welcher verhindert, dass die Energie der korrelierten Orbitale zu groß wird [60]. Ein generelles Problem des Anpassens von Parametern an experimentelle Ergebnisse ist, dass die Rechnungen, in die diese Parameter einfließen, abhängig von der Genauigkeit des Experiments sind. Dennoch ist die Erweiterung der LDA durch den Hubbard-Term U sehr erfolgreich in der Beschreibung korrelierter Systeme. So wurden nicht nur Systeme, in denen die Aufteilung zwischen stark lokalisierten und daher langsamen und itineranten schnellen Leitungselektronen ohne Einschränkung gültig ist, z.B. 4*f*-Orbitale der Seltenen Erden, korrekt beschrieben, sondern auch Systeme, in denen langsame mit schnellen Elektronen hybridisieren, z.B. die Übergangsmetalloxide, in denen die 3*d*-Elektronen der Übergangsmetallatome mit den 2*p*-Elektronen des Sauerstoffs Bindungen formen.

2.3.2. Coherent Potential Approximation

Oftmals sind in der Physik nicht perfekte periodische Kristalle von Interesse, sondern Materialien mit Defekten oder auch Legierungen. Die Behandlung solcher Systeme erfordert spezielle Methoden. Eine Gruppe solcher Methoden lässt sich unter dem Begriff *Effektive Medien* zusammenfassen. In diesen wird über alle möglichen Konfigurationen, d.h. Defekt- oder Legierungsverteilungen, des betrachteten Systems gemittelt. Dieses Prinzip ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Eine weit verbreitete und in dieser Arbeit verwendete Theorie, die auf einem effektiven Medium beruht, ist die sogenannte Coherent Potential Approximation (CPA). Die in Abschnitt 2.2.1 beschriebene KKR-Methode eignet sich aufgrund der darin verwendeten Greenschen Funktionen besonders gut, da die zu berechnenden gemittelten Größen wie z.B. $n(\mathbf{r}, \varepsilon)$ formal ganz analog zu ihren Pendants im reinen geordneten System berechnet werden. Der Unterschied besteht in der Greenschen Funktion, im Falle des ungeordneten Systems wird sie

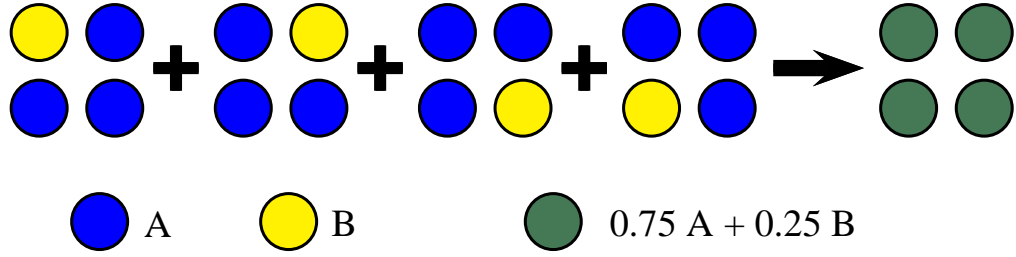


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Prinzips von effektiven Medien am Beispiel einer binären Legierung aus Stoffen A und B mit den Konzentrationen $c_A = 0.75$ und $c_B = 0.25$. Die Legierung wird dargestellt durch ein effektives Gitter, dessen Gitterplätze anteilmäßig aus den Stoffen A und B belegt sind.

durch die konfigurationsgemittelte Greensche Funktion ersetzt. Dies erleichtert die Berechnung von Größen im effektiven Medium. So ergibt sich z.B. $n(\mathbf{r}, \varepsilon)$ aus Gl. (2.23) im Falle der CPA zu

$$n(\mathbf{r}, \varepsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \langle G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \varepsilon \pm i\eta) \rangle \quad . \quad (2.68)$$

Dabei steht $\langle \dots \rangle$ für die Konfigurationsmittelung. Die Aufgabe ist nun eine Methode zur Berechnung von $\langle G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \varepsilon \pm i\eta) \rangle$ zu finden.

Gegeben sei ein mehrkomponentiges System aus Atomsorten α , $\alpha = A, B, C, \dots$ der jeweiligen Konzentration c_α mit der Gesamtzahl $N = \sum_\alpha N_\alpha$ an Atomen und $N_\alpha = c_\alpha N$. Für dieses lässt sich leicht zeigen [28], dass für die konfigurationsgemittelten Greenschen Funktionen

$$\sum_\alpha c_\alpha \langle G^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \varepsilon) \rangle_{(0=\alpha)} = \langle G^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \varepsilon) \rangle \quad (2.69)$$

gelten muss. Dabei heißt $\langle G^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \varepsilon) \rangle_{(0=\alpha)}$ bedingter Ensemblemittelwert (engl. *restricted ensemble average*) und bedeutet, dass in Zelle 0 die Besetzung zu α festgelegt ist und die Mittelung über alle verbleibenden $N - 1$ Zellen durchgeführt wird. Durch Einführung der Mittelung wird auch klar, dass es sich bei der CPA um eine Mean-Field-Theorie handelt.

CPA-Bedingung

Die gemittelte Resolvente $\langle G(z) \rangle$ des Hamilton-Operators lautet formal

$$\langle G(z) \rangle = \langle (z - H)^{-1} \rangle = [z - H_0 - \Sigma(z)]^{-1} \quad . \quad (2.70)$$

$\Sigma(z)$ ist der sogenannte Selbstenergie-Operator. Falls dieser ein translationsinvariantes effektives Medium beschreibt, gilt auch

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + V - W(z) + W(z) = \tilde{H} + V - W(z) \\
 &\text{mit } \tilde{H} = H_0 + W(z) \quad . \quad (2.71)
 \end{aligned}$$

Hier ist V ein Potential und $W(z)$ eine energieabhängige translationsinvariante Größe. Beide sind Überlagerungen aus lokalen Größen, d.h. $V = \sum_i V_i$ und $W(z) = \sum_i W_i(z)$. Es wird weiterhin noch $\tilde{V}(z)$ als Näherung für $\Sigma(z)$ eingeführt,

$$\tilde{V}(z) = \sum_i \tilde{V}_i(z) = \sum_i V_i - W_i(z) \quad , \quad (2.72)$$

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

wodurch $G(z)$ durch

$$G(z) = [z - \tilde{H}(z) - \tilde{V}(z)]^{-1} \quad (2.73)$$

ausgedrückt werden kann. Sei nun $\tilde{G}(z)$ die Resolvente von $\tilde{H}(z)$,

$$\tilde{G}(z) = [z - \tilde{H}(z)]^{-1} = [z - H_0 - W(z)]^{-1}, \quad (2.74)$$

dann erhält man für $G(z)$

$$G(z) = \tilde{G}(z) + \tilde{G}(z)T(z)\tilde{G}(z) \quad (2.75)$$

mit der entsprechenden Streumatrix $T(z)$

$$T(z) = \tilde{V}(z) + \tilde{V}(z)\tilde{G}(z)\tilde{V}(z) \quad . \quad (2.76)$$

Der Zusammenhang zwischen $\langle G(z) \rangle$, $\Sigma(z)$ und den anderen bzgl. des translationsinvarianten Referenzmediums $W(z)$ definierten Größen ist durch

$$\langle G(z) \rangle = [z - H_0 - \Sigma(z)]^{-1} = [z - \tilde{H} - \langle T(z) \rangle [1 + \tilde{G}(z)\langle T(z) \rangle]^{-1}]^{-1} \quad (2.77)$$

gegeben [28]. Sei nun $\langle T(z; W(z)) \rangle$ die gemittelte Streumatrix für ein bestimmtes Medium $W(z)$ und $\tilde{G}(z; W(z))$ die entsprechende Resolvente, so gilt nach Gl. (2.75)

$$\langle G(z) \rangle = \tilde{G}(z; W(z)) \quad \text{genaudann, wenn} \quad \langle T(z; W(z)) \rangle = 0 \quad . \quad (2.78)$$

Physikalisch bedeutet dies, dass die gemittelte Resolvente $\langle G(z) \rangle$ tatsächlich gleich der translationsinvarianten Resolvente $\tilde{G}(z; W(z))$ ist, falls durch $W(z)$ keine zusätzliche Streuung auftritt. Der zweite Teil von Gl. (2.78) heißt CPA-Bedingung.

Single-Site-Näherung und CPA-Gleichungen

Die Streumatrix T kann auch durch

$$T(z) = \sum_i Q_i(z) \quad (2.79)$$

ausgedrückt werden, wobei i wiederum über die Gitterplätze läuft und

$$Q_i(z) = t_i(z) + \sum_{j \neq i} t_i(z) G_0(z) Q_j(z) \quad (2.80)$$

gilt. Wird $Q_i(z)$ gemittelt, erhält man

$$\begin{aligned} \langle Q_i(z) \rangle &= \langle t_i(z) \rangle \left[1 + \tilde{G}(z) \sum_{j \neq i} \langle Q_j(z) \rangle \right] \\ &+ \left\langle [t_i(z) - \langle t_i(z) \rangle] \tilde{G}(z) \sum_{j \neq i} [Q_j(z) - \langle Q_j(z) \rangle] \right\rangle . \end{aligned} \quad (2.81)$$

Lässt man hier den zweiten Term auf der rechten Seite weg und beschränkt sich auf den ersten,

$$\langle Q_i(z) \rangle = \langle t_i(z) \rangle \left[1 + \tilde{G}(z) \sum_{j \neq i} \langle Q_j(z) \rangle \right] , \quad (2.82)$$

2.3. Erweiterungen zur Dichtefunktionaltheorie

so nennt man man dies Single-Site-Näherung. Die CPA-Bedingung (2.78) vereinfacht sich damit zu

$$\langle t_i(z); W(z) \rangle = 0 \quad \forall i \quad . \quad (2.83)$$

Unter Verwendung des Streupfadoperators (2.20) erhält man für Gl. (2.83)

$$\langle \tau_{ii}(z); W(z) \rangle = 0 \quad \forall i \quad . \quad (2.84)$$

Analog zu Gl. (2.69) gilt für die Streupfadoperatoren dann

$$\sum_{\alpha} \langle \tau^{ii}(z; W(z)) \rangle_{i=\alpha} = \langle \tau^{ii}(z; W(z)) \rangle \quad \forall i \quad . \quad (2.85)$$

Da dies für alle Gitterplätze i gilt, genügt es, sich auf einen einzigen, z.B. $i = 0$, zu beschränken.

Es müssen nun noch die Streupfadoperatoren berechnet werden. Mittels der beschränkten Ensemblemittelwerte erhält man die sogenannten CPA-Gleichungen,

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} \tau_{\alpha}^{00}(z) = \bar{\tau}^{00} \quad . \quad (2.86)$$

Diese werden selbstkonsistent gelöst.

Es sei angemerkt, dass durch die Single-Site-Näherung sämtliche kurzreichweitigen Effekte von der Berücksichtigung ausgeschlossen werden. Dies ist ein großer Nachteil insbesondere für die Anwendung der CPA auf Defektsysteme, in denen oftmals lokale kurzreichweitige und keine mittleren Effekte eine Rolle spielen, z.B. bei der Bildung von unvollständig besetzten Orbitalen um eine Kationenvakanz.

3. Theoretische Beschreibung von Magnetismus – Das Heisenberg-Modell

Zur Beschreibung von magnetischen Erscheinungen in der Natur gibt es verschiedene Möglichkeiten. So lassen sich beispielsweise mit der im vorigen Abschnitt erläuterten DFT Aussagen über die magnetische Konfigurationen eines Systems gewinnen. Eine detaillierte Behandlung von magnetischen Phänomenen und Kenngrößen, beispielsweise Magnetisierung, magnetische Suszeptibilität oder kritische Temperatur, sowie ein besseres Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen lässt sich jedoch konzeptionell besser mit anderen Theorien erreichen. Die DFT wiederum kann dann prinzipiell verwendet werden, um die in solche Ansätze einfließenden Parameter zu bestimmen. Die beiden hierfür am häufigsten verwendeten sind zum einen das Heisenberg-Modell und zum anderen das Hubbard-Modell. Beide haben prinzipiell völlig verschiedene Grundvoraussetzungen. Beim Heisenberg-Modell wird angenommen, dass verschiedene lokalisierte magnetische Momente existieren und durch elektronische Kopplung miteinander wechselwirken, egal ob direkt oder indirekt. Es eignet sich daher vor allem zur Beschreibung von magnetischen Isolatoren, wie zum Beispiel den Übergangsmetallmonoxiden. Die Voraussetzung lokalisierter magnetischer Momente bzw. Elektronen trifft jedoch nicht auf alle magnetischen Materialien zu, insbesondere nicht auf Metalle oder generell auf sogenannte Bandmagnete. Diese werden im Allgemeinen durch das Hubbard-Modell beschrieben, können jedoch unter der Annahme langreichweitiger Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten auch auf das Heisenberg-Modell abgebildet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien, Zinkoxid mit magnetischen Defekten und die antiferromagnetischen (AF) Übergangsmetallfluoride, erfüllen die Voraussetzungen des Heisenberg-Modells sehr gut und lassen sich deshalb auch gut durch dieses beschreiben. Daher soll dieses Modell in diesem Kapitel etwas näher erläutert werden. Es soll zunächst gezeigt werden, dass verschiedene Austauscharten immer zu einem effektiven Heisenberg-Hamiltonian führen. Anschließend sollen kurz die magnetischen Grundanregungen, die sogenannten Magnonen erläutert werden. Abschließend werden zwei Methoden vorgestellt, die es erlauben, die Hauptkenngrößen des Heisenberg-Modells, die Austauschparameter J_{ij} , aus Grundzustandsrechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zu berechnen.

Zum Hubbard-Modell sei angemerkt, dass es, obwohl in der Formulierung mathematisch ähnlich simpel wie das Heisenberg-Modell, weitaus schwieriger ist, für dieses konkrete Aussagen, z.B. zur Curie-Temperatur T_C , abzuleiten. Des Weiteren sind die durch Näherungen gewonnenen Aussagen mitunter sehr grob bzw. auch unrealistisch. So wird beispielsweise im Stonermodell, welches als Molekularfeldnäherung des Hubbard-Modells interpretiert werden kann, T_C von Bandmagneten überschätzt und die magnetische Suszeptibilität zeigt im Gegensatz zum Experiment kein Curie-Weiß-Verhalten [61].

3.1. Heisenberg-Hamiltonian

Ein an sich spinunabhängiger Hamiltonian H^0 , welcher nur auf den Ortsteil und nicht auf den Spinteil einer faktorisierten Mehrelektronen-Wellenfunktion $|\psi\rangle$ wirkt, kann allein unter Berücksichtigung des Pauliprinzips unterschiedliche Energien für unterschiedliche Spinkonfigurationen liefern, d.h. magnetische Ordnung erzeugen (siehe z.B. [61]). Es ist dann auch möglich, einen anderen Hamiltonian H zu konstruieren, welcher ausschließlich auf die Spinkomponente von $|\psi\rangle$ wirkt und dabei aber die gleichen Eigenwerte und Eigenfunktionen wie H^0 liefert. Letzterer heißt deshalb auch *effektiver* Hamilton-Operator. In einem Vielelektronensystem sieht ein solcher Operator im klassischen Heisenberg-Modell in seiner einfachsten Form wie folgt aus,

$$H = - \sum_{i,j} \tilde{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \quad . \quad (3.1)$$

Dabei sind die \mathbf{S}_i (\mathbf{e}_i) (Einheits-)Vektoren der Länge S bzw. 1, welche den als klassisch angenommenen Spinmoment am Gitterplatz i repräsentieren. Die J_{ij} beschreiben die Art und Stärke der Wechselwirkung und es gilt $S_i S_j \tilde{J}_{ij} = J_{ij}$. Je nach Art der Wechselwirkung werden sie unterschiedlich interpretiert. Der quantenmechanische Heisenberg-Hamiltonian hat die gleiche Struktur wie Gl. (3.1),

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} \tilde{J}_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad , \quad (3.2)$$

mit dem Unterschied, dass die Vektoren \mathbf{S} durch die Spinoperatoren $\hat{\mathbf{S}}$ ersetzt werden.

Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten \mathbf{S}_i kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Grundsätzlich unterteilt man diese in direkten und indirekten Austausch. Direkter Austausch liegt vor, falls die Orbitale der lokalisierten Elektronen zweier verschiedener Gitterplätze in einem Festkörper eine Überlappregion haben. Dies setzt eine gewisse räumliche Nähe der magnetischen Atome voraus, welche in vielen Systemen nicht existiert. In solchen findet der Austausch auf indirekte Weise über ein vermittelndes Medium statt. Dies können z.B. die Präsenz eines nichtmagnetischen Atoms wie beim sogenannten Superaustausch oder frei bewegliche Elektronen wie im Falle der RKKY-Wechselwirkung sein. Die Natur dieser beiden Arten soll in den folgenden Abschnitten theoretisch skizziert werden. Beide Austauschprinzipien führen zu einem effektiven Hamiltonian wie in Gl. (3.1).

3.1.1. Superaustausch

Superaustausch [62] wird durch ein im Allgemeinen nichtmagnetisches Atom bzw. Ion vermittelt, z.B. durch ein Sauerstoffatom. Zur Skizzierung der Herleitung des Heisenberg-Hamiltonians wird angenommen, dass sich ein solches auf der Verbindungslinie zwischen zwei magnetischen Atomen befindet, siehe auch Abb. 3.1. Die beiden Spins \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 an den magnetischen Gitterplätzen werden als klassisch angenommen und sind gleicher konstanter Länge S . Da die Entfernung zwischen ihnen für ein direktes Überlappen ihrer d -Orbitale zu groß ist, wirkt das p -Orbital des Sauerstoff-Ions als Kopplung zwischen diesen. Berücksichtigt man ferner noch die in Abb. 3.1 definierten Größen t und U , mit t als Hopping-Term und U der on-site Coulomb-Abstoßung, sowie die Erfüllung der Hundschen Regeln bei einem Elektronentransfer, so lässt sich nach [61] die resultierende Wechselwirkung in den bekannten Hamilton-Operator (3.1), $H_{12} = -J_{12} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, überführen. Dabei gilt $J_{12} = -t^4/S^2U^3$. Da die beiden Elektronen des Sauerstoffs sich im gleichen p -Orbital befinden, haben sie unterschiedlichen Spin, so dass zu

3.1. Heisenberg-Hamiltonian

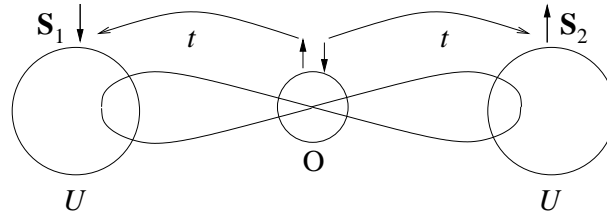


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Superaustauschs. Zwischen den zwei magnetischen Atomen (z.B. Übergangsmetallatome) mit den Spins \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 liegt das unmagnetische Ion O, z.B. Sauerstoff. Ein Elektron springt mit der Wahrscheinlichkeit t von letzterem zu einem der ersteren Plätze, wo es die Coulombabstoßung U spürt.

erwarten ist, dass eine antiferromagnetische Ausrichtung von \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 begünstigt wird. In der Tat ist es so, dass viele Materialien, in denen Superaustausch dominant ist, antiferromagnetisch sind.

3.1.2. RKKY-Wechselwirkung

Die sogenannte RKKY-Wechselwirkung erhält ihre Bezeichnung aus den Anfangsbuchstaben ihrer Entdecker Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida. Sie ist, wie auch der Superaustausch, indirekter Natur und setzt bei der Herleitung lokalisierte magnetische Momente voraus, wird aber im Gegensatz zu jenem durch freie Elektronen vermittelt. Somit ist sie in Metallen und anderen leitenden Materialien vorzufinden. Anschaulich lässt sie sich erklären [61], indem man annimmt, dass lokalisierte magnetische Momente an den Atomen die sie umgebenden freien Ladungselektronen magnetisch polarisieren. Aufgrund des Pauliprinzips muss es dann aber nach der Anreicherung an der entsprechenden Spinrichtung innerhalb eines bestimmten Abstands von dem Atom zu einer Verarmungszone kommen. Diese sollte dann wiederum, in schwächerer Form, durch eine weitere Anreicherungszone umgeben sein. Man kann also als Wechselwirkung eine Art oszillatorisches Verhalten erwarten. Im folgenden soll die Herleitung des effektiven Hamiltonians kurz skizziert werden.

Ausgangspunkt sind zwei nicht direkt wechselwirkende lokalisierte Spins \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j an den Orten \mathbf{R}_i und \mathbf{R}_j im unendlich ausgedehnten Volumenmaterial. Ebenso sind nicht-wechselwirkende Leitungselektronen präsent, sie werden durch einen Hamiltonian für freie Teilchen beschrieben. Die einzige Kopplung, die in dem System existiert, ist die zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten Elektronen. Diese wird störungstheoretisch betrachtet. Ausgehend vom unmagnetischen Grundzustand des Systems erhält man in Störungsrechnung zweiter Ordnung (die erste Ordnung liefert keinen Beitrag) schließlich einen Term, welcher nach Umformen wieder dem Hamiltonian (3.1) entspricht. Dabei ergeben sich die J_{ij} im Fall der Dimension $D = 3$ zu

$$J_{ij}^{\text{RKKY}}(R_{ij}) \propto \frac{g^2 k_F^4}{2m^*} F(2k_F R_{ij}). \quad (3.3)$$

Hier ist k_F der Betrag des Fermi-Wellenvektors, R_{ij} der Abstand zwischen den beiden wechselwirkenden Momenten, g das gyromagnetische Verhältnis und m^* die effektive Masse der Leitungselektronen. Weiterhin gilt in Gleichung (3.3)

$$F(x) = \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^4}. \quad (3.4)$$

3.2. Magnonen

Ein typischer Verlauf der $J_{ij}(r)$ ist in Abb. 3.2 gezeigt. Die Wechselwirkung fällt somit mit R_{ij}^{-3}

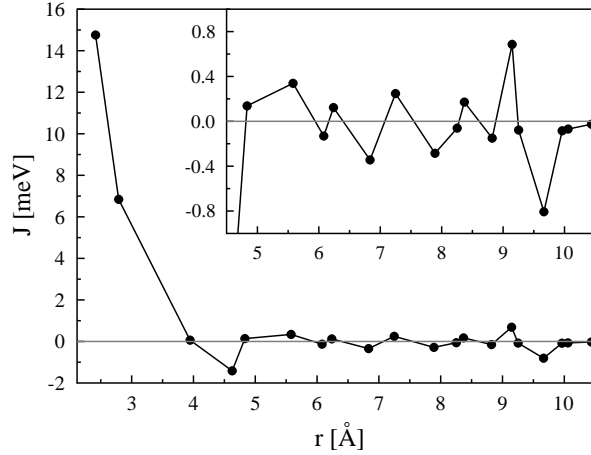


Abbildung 3.2.: Austauschparameter J , markiert durch Punkte, in Abhängigkeit vom Abstand für bcc Fe. Die Linien dienen der besseren Kenntlichmachung des Verlaufs. Der Innenbereich vergrößert den Abschnitt für die Entfernungen $r > 4.7 \text{ \AA}$. Erkennbar ist das oszillatorische Verhalten, welches typisch für die RKKY-Wechselwirkung ist. Die Rechnung wurde für die experimentelle Gitterkonstante mit Muffin-Tin-Potentialen in der KKR-Methode unter Anwendung des Magnetic Force Theorems, Abschnitt 3.3.2, durchgeführt.

ab und ist daher recht langreichweitig. Allgemein gilt für den RKKY-Austausch in Systemen der Dimension D [63]

$$J_{ij}^{\text{RKKY}}(R_{ij}) \propto \frac{\cos(kR_{ij} + \phi)}{R_{ij}^D}, \quad (3.5)$$

mit ϕ als Phasenwinkel. Hieraus folgt insbesondere, dass das Mermin-Wagner-Theorem nicht für Systeme mit RKKY-Wechselwirkung gilt, da für dieses

$$\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{R}^2 |J(\mathbf{R})| < \infty \quad (3.6)$$

gefordert ist [63, 64]. Das Mermin-Wagner-Theorem besagt, dass in einem 1- und 2-dimensionalen anisotropen Heisenberg-System mit endlicher Wechselwirkungsreichweite, also Bedingung (3.6), für Temperaturen $T > 0$ keine magnetische Ordnung existieren kann.

3.2. Magnonen

Ein Magnon ist ein Quasiteilchen, welches eine elementare magnetische Anregung darstellt. Eine solche Anregung ist formal nötig um einen Spin umzuklappen. Die dem magnetischen System zugeführte Energie verteilt sich jedoch auf das ganze Gitter, so dass, klassisch gesprochen, sämtliche Spins aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden und sich jeweils um einen bestimmten Phasenvektor voneinander unterscheiden. Dies führt zu einer Spinwelle, die durch einen Wellenvektor \mathbf{q} beschrieben wird. Eine 1-dimensionale Spinwelle ist in Abbildung 3.3 veranschaulicht. Das Magnonenspektrum bzw. die Spinwellendispersion beschreibt somit die

3.2. Magnonen

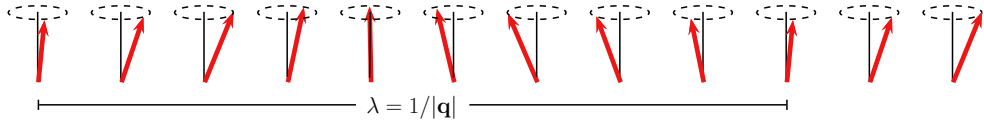


Abbildung 3.3.: Klassische Veranschaulichung des Prinzips einer Spinwelle der Wellenlänge λ .

Anregungen des magnetischen Grundzustandes eines Materials. Experimentell ist es z.B. mit Neutronenstreuung als meistverwendete Methode (siehe z.B. [65–67]) zugänglich. Es sind jedoch auch neuere Methoden entwickelt worden wie z.B. Spinwellenanregungen durch Injektion hochenergetischer Elektronen in die Probe mittels eines Rasterelektronenmikroskops [68]. Ebenso ist das Magnonenspektrum von theoretischer Seite aus gut zugänglich und mit relativ wenig Aufwand zu berechnen. Da es somit eine geeignete Möglichkeit zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment darstellt und ebenso zur Interpretation experimenteller Befunde dienen kann, sollen die Grundzüge dessen Herleitung an dieser Stelle skizziert werden.

Da es sich bei Spinwellen um einen quantenmechanischen Effekt handelt, muss man vom Hamiltonian (3.2) ausgehen. Zunächst werden die Komponenten der $\hat{\mathbf{S}}_i = (\hat{S}_i^x, \hat{S}_i^y, \hat{S}_i^z)$ ausgetauscht durch Leiteroperatoren

$$\hat{S}^\pm = \hat{S}^x \pm i \hat{S}^y, \quad (3.7)$$

wobei \hat{S}^z unverändert bleibt. Entscheidend für die Diskussion von Magnonen und Spinwellen ist jedoch eine weitere Darstellung der Spinoperatoren, welche man durch die Holstein-Primakoff-Transformation,

$$\frac{1}{\hbar} \hat{S}_i^z = -S + \hat{n}_i, \quad \frac{1}{\hbar} \hat{S}_i^- = \sqrt{2S} \varphi(\hat{n}_i) \hat{a}_i, \quad \frac{1}{\hbar} \hat{S}_i^+ = \sqrt{2S} \hat{a}_i^+ \varphi(\hat{n}_i) \quad (3.8)$$

erhält. Hier erzeugen bzw. vernichten \hat{a}_i bzw. \hat{a}_i^+ eine Spinanregung. Ferner gilt

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \quad \text{und} \quad \varphi(\hat{n}_i) = \sqrt{1 - \frac{\hat{n}_i}{2S}} \quad (3.9)$$

mit dem Teilchenzahloperator \hat{n}_i . Dies in Gl. (3.2) eingesetzt führt zu einem Auftreten der Quadratwurzel in $\varphi(\hat{n}_i)$, was wiederum eine Reihenentwicklung von \hat{H} nach \hat{n}_i zur Folge hat. Bricht man nach dem linearen Teil ab und führt eine Fouriertransformation zur Diagonalisierung durch, erhält man den Hamiltonian in der Spinwellennäherung,

$$\hat{H}_{SW} = -\nu \hbar^2 S^2 J(0) + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}}^+ \hat{a}_{\mathbf{q}}. \quad (3.10)$$

Dabei ist ν die Anzahl der wechselwirkenden magnetischen Momente und $J(0)$ die Fouriertransformierte der J_{ij} ,

$$J(\mathbf{q}) = \frac{1}{\nu} \sum_{j,k} J_{jk} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)}, \quad (3.11)$$

zu $\mathbf{q} = 0$. \mathbf{R}_j bezeichnet den Ortsvektor zum Gitterplatz j . Gleichung (3.10) beschreibt ein System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren mit den Energien

$$\hbar \omega_{\mathbf{q}} = 2S \hbar^2 (J(0) - J(\mathbf{q})), \quad J(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} J_{ij} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (3.12)$$

3.3. Berechnung der Austauschparameter J_{ij}

Die von \mathbf{q} abhängige Energie in Gl. (3.12) ist die Energie der Magnonen, i.e. das Magnonenspektrum. Aus dem Hamiltonian (3.10) lassen sich die Eigenfunktionen und -werte und sämtliche weitere Eigenschaften des Ferromagneten ableiten. Es ist aber anzumerken, dass dieser nur eine Näherung darstellt, die für kleine \hat{n}_i , also für wenige Anregungen gilt. Die Spinwellennäherung ist somit eine Tieftemperaturnäherung. Man kann auch zeigen, dass die Spinwellentheorie exakt ist für genau ein Magnon [61].

Die Spinwellentheorie hat sich bei der Beschreibung von Tieftemperatureigenschaften von sowohl Ferromagneten als auch Antiferro- oder Ferrimagneten als sehr erfolgreich erwiesen. Bei der Anwendung auf Antiferromagneten muss aber erwähnt werden, dass es dabei ein prinzipielles Problem gibt. Dieses besteht darin, dass der völlig geordnete antiferromagnetische Zustand nicht der Grundzustand ist. Letzterer weist für die jeweils ferromagnetischen (FM) Untergitter eine gewisse Abweichung von der vollständigen perfekten Magnetisierung auf, welche klassisch jedoch nicht gedeutet werden kann. Somit werden faktisch Anregungen zu einem Grundzustand diskutiert, welcher nicht genau bekannt ist.

Magnonenspektrum für mehrere magnetische Untergitter

Im Falle von mehreren magnetischen Untergittern erhält man analog zum Phononenspektrum eines Materials verschiedene Zweige. Um diese zu berechnen, muss ein erweiterter Ansatz vorgenommen werden. In dieser Arbeit präsentierte Magnonenspektren wurden mit dem Ansatz von Ruzs *et al.* [69] berechnet. Sie ergeben sich aus den Eigenwerten der Matrix $\mathbf{N}(\mathbf{q})$ mit den Elementen

$$N_{AB}(\mathbf{q}) = \delta_{AB} \sum_C J_{AC}(0) \langle e_C^z \rangle - \langle e_A^z \rangle J_{AB}(\mathbf{q}), \quad (3.13)$$

wobei die A, B und C über die verschiedenen magnetischen Untergitter laufen und die fouriertransformierten Austauschparameter analog zu Gleichung (3.11) nach

$$J_{AB}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\nu} \sum_{j,k} J_{jk} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \gamma_j^A \gamma_k^B \quad (3.14)$$

definiert sind. In Gl. (3.14) $\gamma_j^A = 1$, falls sich der Gitterplatz j auf dem magnetischen Untergitter A befindet, andernfalls gilt $\gamma_j^A = 0$. Ein Beispiel für den positiven Ast eines Magnonenspektrums eines antiferromagnetischen Materials ist in Abbildung 3.4 gegeben.

3.3. Berechnung der Austauschparameter J_{ij}

Wie in den beiden vorangegangenen Abschnitten klar wurde, sind die Austauschparameter J_{ij} die essentiellen Kenngrößen im Heisenberg-Modell. Ihre Kenntnis erlaubt die Berechnung verschiedener charakteristischer Größen des Systems. Beispiele dafür sind neben dem oben aufgeführten Magnonenspektrum die Art der magnetischen Ordnung des Materials (Ferro-, Ferri-, Antiferromagnetismus oder Spinspiralen) und insbesondere auch die kritische Temperatur T_C , unterhalb welcher die magnetische Ordnung einsetzt.

Es ist daher von großem Interesse, die J_{ij} im Rahmen von Untersuchungen der elektronischen Struktur parameterfrei berechnen zu können. In dieser Arbeit wurde dies auf zwei verschiedene Arten getan, welche in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden sollen. Die erste und konzeptionell einfache, in der Anwendung jedoch oft problematische Methode ist die Verwendung von Gesamtenergiedifferenzen verschiedener magnetischer Konfigurationen eines Materials, die

3.3. Berechnung der Austauschparameter J_{ij}

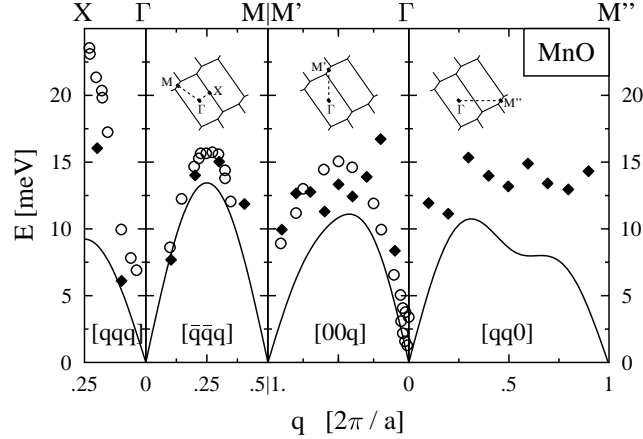


Abbildung 3.4.: Magnonenspektrum von MnO aus Referenz [40]. Die schwarzen Diamanten [67] und Kreise [70] sind experimentelle Werte. Im oberen Bereich sind die jeweiligen Pfade in der Brillouinzone der AFII-Struktur von MnO angegeben.

zweite ist das sogenannte *Magnetic Force Theorem* (MFT), welches Energieänderungen durch infinitesimal kleine Rotationen zweier klassischer magnetischer Momente auf den Heisenberg-Hamiltonian (3.1) projiziert.

3.3.1. Gesamtenergiedifferenzen- (ΔE -) Methode

Hierbei handelt es sich wie erwähnt um einen anschaulichen und methodisch einfachen Ansatz. Um die J_{ij} zu berechnen, wird der Grundzustand des untersuchten Systems für verschiedene magnetische Konfigurationen selbstkonsistent berechnet. Die verschiedenen Gesamtenergien können auf Heisenberg-Hamiltonians wie in Gl. (3.1) abgebildet werden. Durch die verschiedenen Konfigurationen hat man verschiedene Koeffizienten vor den J_{ij} und man erhält somit ein lineares Gleichungssystem für diese. Bei geeigneter Wahl der magnetischen Konfigurationen bekommt man die J_{ij} durch Lösen des Gleichungssystems. Ein Beispiel für die Berechnung der WW in einem System bestehend aus zwei magnetischen Atomen 1 und 2 ist in Abbildung 3.5 gegeben. Der Austauschparameter zwischen diesen berechnet sich in diesem Fall zu

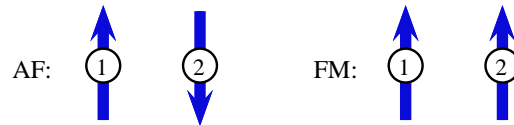


Abbildung 3.5.: Beispiel für die magnetischen Konfigurationen, die zur Berechnung der magnetischen WW mittels Gesamtenergiedifferenzen zwischen zwei Gitterplätzen 1 und 2 verwendet werden.

$J_{12} = 1/4(E_{\text{AF}} - E_{\text{FM}})$, wobei E_{AF} bzw. E_{FM} die mittels DFT selbstkonsistent ermittelte Grundzustandsenergie des Systems in der entsprechenden magnetischen Konfiguration ist und $J_{12} = J_{21}$ gilt.¹

¹Der Faktor 1/4 ergibt sich aus der Tatsache, dass entsprechend Hamiltonian (3.1) über die Atome summiert und daher jede WW-Paar zweimal gezählt wird. Daraus folgt, dass $E_{\text{FM}} = E_0 - 2J_{12}$ und $E_{\text{AF}} = E_0 + 2J_{12}$, wobei E_0 sämtliche weiteren energetischen Beiträge des Systems enthält.

3.3. Berechnung der Austauschparameter J_{ij}

Zur ΔE -Methode sei noch folgendes angemerkt. Zunächst muss man für jedes J_{ij} bzw. für jedes J_i mit i als Schalenindex eine magnetische Konfiguration selbstkonsistent berechnen. Dies ist für $i = 1, 2$ im Allgemeinen kein Problem, kann jedoch bei langreichweitigen Wechselwirkungen über die nächsten und übernächsten Nachbarn hinaus dazu führen, dass die nötigen magnetischen Einheitszellen sehr groß werden. Auch ist es mitunter nicht trivial, geeignete magnetische Konfigurationen zu finden. Ebenso muss erwähnt werden, dass (zumindest im Falle kollinearere) Spin-DFT streng genommen auf einen Ising- und nicht auf einen Heisenberg-Hamiltonian abgebildet wird. Dabei ist nicht klar, dass $J_{ij}^{\text{Ising}} = J_{ij}^{\text{Heisenberg}}$ gilt. Des Weiteren kann die Tatsache, dass verschiedene magnetische Konfigurationen des Materials verwendet werden, zu einem Problem werden, denn beim Vergleich der Konfigurationen wird implizit vorausgesetzt, dass sich die magnetischen Momente betragsmäßig nicht verändern. Dies ist aber im Allgemeinen nicht der Fall [40].

Trotz dieser Nachteile ist das ΔE -Verfahren aufgrund seiner geringen methodischen Voraussetzungen und seiner Einfachheit eine weit verbreitete Methode, die bei Anwendung auf adäquate Systeme zu Resultaten führt, welche gute Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten aufweisen (siehe z.B. [40] und darin enthaltene Referenzen für die Reihe der Übergangsmetallmonoxide).

3.3.2. Magnetic Force Theorem

Eine weitaus effektivere und auch elegantere Methode zur Berechnung der Austauschparameter als das ΔE -Verfahren ist durch das sogenannte Magnetic Force Theorem (MFT) [71] gegeben. Dessen Grundidee ist wie schon erwähnt, die Energieänderung δE_{ij} , hervorgerufen durch infinitesimal kleine, relativ zueinander stattfindende Rotationen zweier magnetischer Momente, repräsentiert durch die klassischen Einheitsvektoren \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_j , auf den Heisenberg-Hamiltonian in (3.1) abzubilden. Es ergibt sich näherungsweise

$$\delta E_{ij} \simeq \frac{1}{2} J_{ij} \theta^2 . \quad (3.15)$$

Unter Verwendung des sogenannten Local Force Theorems [71, 72] und der Lloydschen Formel lässt sich die Energiedifferenz auch durch den Streupfadoperator und die Streumatrix ausdrücken (siehe Kap. 2.2.1),

$$\delta E = \frac{1}{\pi} \int^{\epsilon_F} d\epsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \ln (1 + \delta \hat{t}^{-1} \cdot \hat{\tau}) . \quad (3.16)$$

Zieht man jetzt noch die Spinorschreibweise der Streumatrix hinzu,

$$\hat{t}_i = \frac{1}{2} (\hat{t}_{i\uparrow} + \hat{t}_{i\downarrow}) I + \frac{1}{2} (\hat{t}_{i\uparrow} - \hat{t}_{i\downarrow}) (\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}) , \quad (3.17)$$

und definiert die Rotationsachsen der Spinmomente adäquat, so erhält man durch Vergleich der Energiedifferenzen (3.15) und (3.16) schließlich das MFT,

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int^{\epsilon_F} d\epsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr} {}_L \Delta_i \hat{\tau}_{\uparrow}^{ij} \Delta_j \hat{\tau}_{\downarrow}^{ji} . \quad (3.18)$$

Hier ist $\Delta_i = \hat{t}_{i\uparrow}^{-1} - \hat{t}_{i\downarrow}^{-1}$. Das MFT bietet somit die Möglichkeit, durch Kenntnis der Streugrößen des Grundzustands des untersuchten Systems die Wechselwirkung zwischen sämtlichen magnetischen Momenten mit einer Rechnung zu finden. Ein Beispiel ist mit den Austauschparametern von bcc-Eisen in Abb. 3.2 gegeben.

Anwendung in CPA-Medien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Defektsysteme auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Prinzipiell ist es möglich, das MFT (3.18) auch für Defekte zu verwenden. Hierfür müssen lediglich hinreichend große Superzellen konstruiert und selbstkonsistent berechnet werden. Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch, dass man die Austauschparameter dann nur für genau diese eine Defektgeometrie erhält, ganz abgesehen von dem numerischen Aufwand der KKR-Methode für große Systeme. Eine Alternative hierfür bietet zumindest zum Teil die CPA (siehe Kap. 2.3.2), in diese lässt sich das MFT einbetten [73, 74]. Man erhält für die Wechselwirkung zwischen dem Atom der Sorte α am Gitterplatz i und dem der Sorte β am Gitterplatz j

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi} \int^{\epsilon_F} d\epsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr}_L \Delta_i^{\alpha \hat{\tau}_{\uparrow}^{ij, \alpha\beta}} \Delta_j^{\beta \hat{\tau}_{\downarrow}^{ji, \beta\alpha}}. \quad (3.19)$$

Die Δ_i^{α} sind analog zu denen in Gl. (3.18) definiert, die $\hat{\tau}$ entsprechen den gemittelten Streupfadoperatoren, die mittels der CPA-Gleichungen (2.86) berechnet werden. Physikalisch gesehen untersucht man also die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen an den Gitterplätzen i und j . Deshalb ergeben sich die Einzelstreubeiträge aus denen der jeweiligen Atomsorte α bzw. β . Da sämtliche anderen Streuprozesse zwischen den betrachteten Atomen im effektiven Medium stattfinden, findet man die gemittelten $\hat{\tau}$ vor.

3.4. Ermitteln von magnetischen Übergangstemperaturen

Unter Kenntnis der Austauschparameter J_{ij} kann man auf verschiedene Art und Weise die kritischen Temperatur T_C des untersuchten Systems ermitteln. Zum einen bieten sich Näherungen wie die Mean Field Approximation (MFA) oder Random Phase Approximation an. Diese haben den Vorteil, dass T_C durch Auswerten analytischer Ausdrücke einfach gewonnen werden kann, und stellen somit eine bequeme und effiziente Art und Weise zur Bestimmung von kritischen Temperaturen dar. Ihr Nachteil ist zum einen, dass sie Vereinfachungen enthalten, welche das Ergebnis verfälschen. So vernachlässigt beispielsweise die MFA Fluktuationen der Magnetisierung, was sich in einer allgemeinen Überschätzung der Werte für T_C äußert. Zum anderen jedoch sind Näherungen mitunter nicht mehr ohne weiteres anwendbar, wenn es um die Beschreibung von nicht perfekten und nicht unendlichen Volumenkörpern geht. Dies trifft beispielsweise auf Oberflächen oder auf Materialien mit Defekten zu. In solchen Fällen hat man dann oft nur die Möglichkeit, auf Monte-Carlo-(MC-)Simulationen zurück zu greifen. Diese haben den Vorteil, dass das betrachtete und durch den Heisenberg-Hamiltonian in Gleichung (3.1) beschriebene System ohne weitere Bedingungen und Näherungen, welche für eine analytische Betrachtung im Allgemeinen nötig sind, untersucht werden kann.

In dieser Arbeit wurden sowohl MFA als auch MC-Simulationen verwendet. Beide sollen deshalb kurz erläutert werden.

3.4.1. Mean Field Approximation

Im Allgemeinen existieren im kristallinen Volumenmaterial verschiedene magnetische Untergitter. Im Falle eines einfachen Ferromagneten wie Cobalt liegt genau eins vor, in einfachen Antiferromagneten bereits zwei. Die verschiedenen Untergitter werden bei der Bildung der Fouriertransformierten der Austauschparameter berücksichtigt, siehe auch Gleichung (3.14).

3.4. Ermitteln von magnetischen Übergangstemperaturen

Die kritische Temperatur des Systems erhält man nun mit Hilfe der Matrix Θ , deren Elemente wie folgt definiert sind [62, 75],

$$\Theta_{AB} = \frac{2}{3k_B} J_{AB}(0) . \quad (3.20)$$

Die J_{AB} sind hierbei die fouriertransformierten J_{ij} aus Gleichung (3.14) für $\mathbf{q} = 0$. T_C ist durch den größten Eigenwert von Θ gegeben.

Die Definitionen (3.14) und (3.20) können formal nur auf periodische Systeme angewendet werden. Auf Schwierigkeiten stößt man somit, sobald Defekte im System auftreten. Dies kann umgangen werden, wenn das Defektsystem mittels CPA als effektives periodisches Medium behandelt werden kann und somit effektive J_{ij} nach Gleichung (3.19) berechnet werden können. Letztere sind wiederum periodisch und können prinzipiell für die MFA verwendet werden. Dieses Vorgehen wird aber insbesondere für geringe Konzentrationen magnetischer Momente problematisch, da auf diese Weise die Frage, ob die Defektkonzentration c die Perkolationsschwelle c_P überschreitet, nicht beachtet wird [76]. Die Perkolationsschwelle ist die Defektkonzentration, die nötig ist, um sicher zu stellen, dass alle Defekte über die J_{ij} , welche eine endliche Reichweite besitzen, miteinander wechselwirken können und kein Paramagnetismus vorliegt. Sie hängt unter anderem von der Reichweite der magnetischen Wechselwirkung und von der Gitterart des Wirtsmaterials ab. Von daher kann die mittels Gleichung (3.20) ermittelte Curie-Temperatur durchaus relativ hohe Werte aufweisen, mitunter sogar im Bereich der Raumtemperatur, obwohl die mittlere Entfernung zwischen den Momenten größer ist als die effektive Reichweite der WW. Da beispielsweise Konzentrationen magnetischer Gitterplätze im zweistelligen Prozentbereich in Systemen, die defektinduzierten Magnetismus aufweisen, thermodynamisch instabil sind, ist es notwendig, Perkulationsphänomene explizit zu berücksichtigen [77].

3.4.2. Monte-Carlo-Simulationen

Ein Vorteil der MC-Simulationen liegt darin, dass sie Perkulationsphänomene berücksichtigen. Sie eignen sich zur Untersuchung einer Vielzahl von Systemen, die sich gar nicht oder nur schwer analytisch beschreiben lassen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein klassisches MC-Programm zur Ermittlung magnetischer Übergangstemperaturen von verschiedenen Systemen entwickelt. Da dieses in dieser Arbeit mehrfach eingesetzt wurde, soll hier kurz der prinzipielle Ablauf einer MC-Simulation dargestellt werden. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf andere Arbeiten verwiesen, beispielsweise auf ein Werk von Landau und Binder [78].

Zu Beginn wird ein Gitter konstruiert, welches die Struktur des untersuchten Systems repräsentiert. Dabei muss eine Ausgangskonfiguration gewählt werden, dies kann z.B. ein ferromagnetisch geordneter oder auch ein ungeordneter Zustand sein. Ein magnetisches Moment auf Gitterplatz i wechselwirkt mit seinen Nachbarn über die J_{ij} entsprechend Gleichung (3.1). Ein elementarer Vorgang wird durch folgendes Schema beschrieben.

1. Wahl eines Gitterplatzes j mit dem magnetischen Moment als klassischen Vektor \mathbf{e}_j .
2. An Platz j Erstellen eines neuen Vektors \mathbf{e}'_j in zufällige Richtung.
3. Berechnung der Energiedifferenz ΔE zwischen dem System mit altem Vektor \mathbf{e}_j und dem mit \mathbf{e}'_j ; $\Delta E = E(\mathbf{e}'_j) - E(\mathbf{e}_j)$.

3.4. Ermitteln von magnetischen Übergangstemperaturen

4. Erstellen einer Zufallszahl z , $0 \leq z < 1$. Falls $z < \exp(-\Delta E/(k_B T))$, wird \mathbf{e}'_j als neuer Vektor an j akzeptiert. Falls nicht, wird er verworfen und \mathbf{e}_j beibehalten. k_B ist die Boltzmannkonstante, T die Temperatur.

Wird dieser Ablauf auf einem Gitter mit N Plätzen N -mal wiederholt, spricht man von einem (1) MC-Schritt. Die Anzahl ν an MC-Schritten, die nötig ist um gute statistische Mittelwerte zu erhalten hängt vom betrachteten System ab, im Allgemeinen gilt $10^3 \leq \nu \leq 10^5$. Da das System während einer Simulation nicht alle möglichen Konfigurationen annehmen kann, muss Sorge dafür getragen werden, dass die Konfigurationen, die angenommen werden, physikalisch relevant sind. Dies wird durch das sogenannte Importance-Sampling, frei übersetzt „Auswahl nach Relevanz“, erreicht. Es wird bei der Entscheidung über das Annehmen oder Verwerfen des neuen Vektors angewendet, also in Schritt 4 im obigen Schema. Das dort explizit beschriebene Kriterium entspricht dem sogenannten Metropolis-Algorithmus [79] und wurde in den Simulationen für diese Arbeit verwendet.

Eine MC-Simulation mit ν MC-Schritten besteht aus zwei Phasen. In der ersten wird das System ins thermische Gleichgewicht gebracht, in der zweiten finden die „Messungen“ und deren Mittelung statt. Die gemessenen Größen sind die Magnetisierung \mathbf{M} ,

$$\mathbf{M} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{e}_i, \quad (3.21)$$

und die Gesamtenergie E nach Gleichung (3.1). Aus diesen lassen sich weitere Größen ableiten. Dies sind die magnetische Suszeptibilität χ ,

$$\chi = \frac{N^2}{k_B T} \left(\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2 \right), \quad (3.22)$$

die Wärmekapazität C ,

$$C = \frac{N^2}{k_B T^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right), \quad (3.23)$$

und die Kumulante 4. Ordnung der Magnetisierung U_4 [80], oft auch Binder-Kumulante genannt,

$$U_4 = 1 - \frac{\langle \mathbf{M}^4 \rangle}{3 \langle \mathbf{M}^2 \rangle^2}. \quad (3.24)$$

Dabei ist $\langle \dots \rangle$ die Mittelung über die Anzahl der Messungen pro Temperaturschritt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Größen χ , C und U_4 und, mit Abstrichen, auch aus der von \mathbf{M} bzw. $|\mathbf{M}|$ und E lässt sich die kritische Temperatur ablesen. Abbildung 3.6 zeigt die entsprechenden Verläufe für eine digitale Legierung des Typs Ge/Fe. Diese Art von Systemen wurde in Zusammenarbeit mit M. Otrokov, Tomsk, Russland, untersucht. Dabei wurden Halbleiter betrachtet, die Defektschichten, bestehend aus Übergangsmetallatomen, in regelmäßigen Abständen enthalten. Weitere Informationen zu diesen und einige Resultate der Untersuchungen sind in Referenz [81] veröffentlicht.

3.4. Ermitteln von magnetischen Übergangstemperaturen

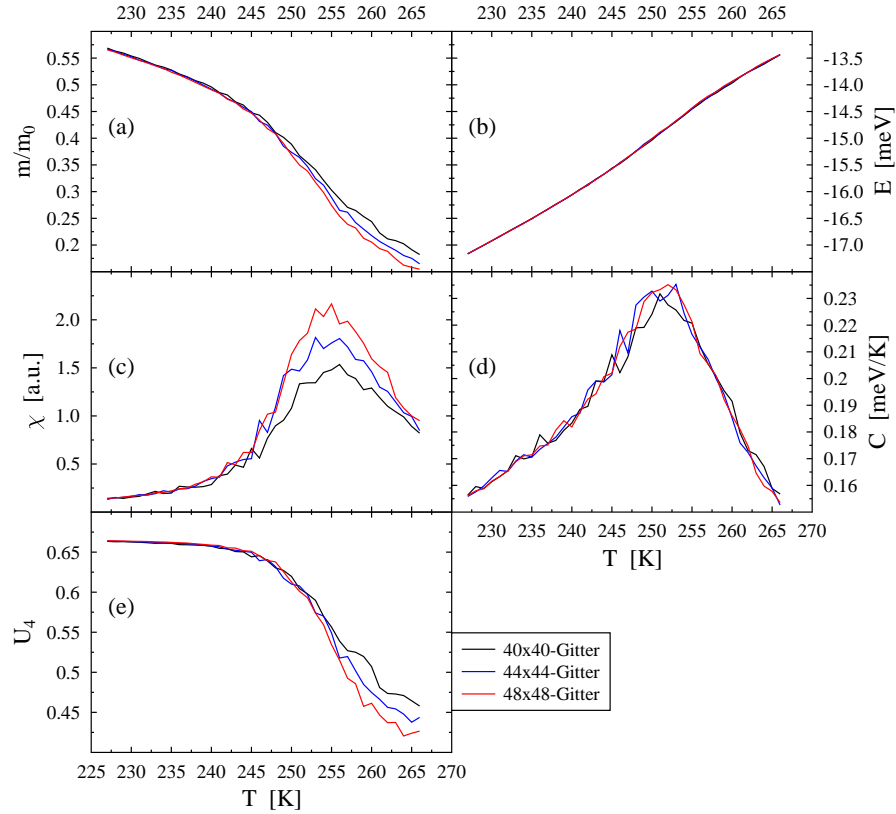


Abbildung 3.6.: Temperaturabhängige Verläufe der Magnetisierung $m/m_0 = |\mathbf{M}|/|\mathbf{M}_0|$ (a), inneren Energie E (b), magnetischen Suszeptibilität χ (c), spezifischen Wärme C (d) und der Binder-Kumulante U_4 (e). Im Falle eines ferromagnetischen Systems kreuzen sich die Verläufe von U_4 verschiedener Gittergrößen bei T_C , in vorliegendem Beispiel gilt $T_C \simeq 250$ K. C und, im Falle eines Ferromagneten, χ haben Maxima bei $T = T_C$, deren genaue Position aber durch *finite-site*-Effekte bzw. die jeweilige Gittergröße beeinflusst wird.

4. Defektinduzierter Magnetismus in Zinkoxid

4.1. Einleitung

4.1.1. Motivation

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt ist Zinkoxid ein besonders interessanter Kandidat für die Verwendung als Material in der Spintronik. Schon heutzutage in vielen Bereichen genutzt, ist es nicht nur durch seine optische Transparenz und seine gute Handhabbarkeit beim Herstellen niedrigdimensionaler Strukturen sehr interessant [17, 82], sondern es wurde in einer der grundlegenden Arbeiten zum Gebiet des DIM für Mangan-dotiertes ZnO Ferromagnetismus bei Raumtemperatur vorhergesagt [83]. Dies zu bestätigen wurde in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten versucht. Dabei fand eine Vielzahl verschiedener Dopanden Verwendung [8, 9, 84–93], darunter magnetische Übergangsmetalle wie Fe, Co und Ni und auch nichtmagnetische Atome wie C oder N. Anzumerken ist dabei, dass die Reproduzierbarkeit der experimentellen Resultate sehr gering ist, was auf eine hohe Sensibilität bzgl. der Umgebungsvariablen während der Probenherstellung hindeutet. Dennoch lässt sich aus den Experimenten, vor allem aus der großen Vielfalt an verwendeten Dopanden, ableiten, dass es nicht die Fremdatome selbst sind, die einen eventuell auftretenden Ferromagnetismus hervorrufen. Es scheint eher, dass die ferromagnetischen Eigenschaften durch intrinsische Defekte, darunter insbesondere Kationvakancen, entsteht, welche wiederum während des Behandeln des Materials mit Fremdatomen erzeugt werden [92–94]. Dafür spricht auch, dass DIM vor allem an Ober- und Grenzflächen gefunden worden ist [93–95] und dass theoretisch gezeigt werden konnte, dass Kationvakancen ein stabiles magnetisches Moment (MM) induzieren [96–98].

Der hier betrachtete defektinduzierte Magnetismus wird somit also nicht wie in den meisten anderen Materialien durch d -Elektronen hervorgerufen, weswegen er auch oft d^0 -Magnetismus genannt wird [99], sondern durch Löcher in ansonsten vollen p -Bändern von Anionen. Dies wurde für Oxide theoretisch erstmalig durch Elfimov *et al.* [97] für eine Kationenvakanz in CaO gezeigt. Demnach muss deren effektive negative Ladung stark genug sein, die zwei induzierten Löcher zu binden, die auf den p -Orbitalen des die Vakanz umliegenden Clusters aus Sauerstoffatomen verteilt sind. Die beiden auf diese Weise in dem Molekülorbital aus O-Atomen gebundenen Löcher haben dann ein magnetisches Triplett als Grundzustand. Das induzierte magnetische Moment ist somit um die Vakanz herum lokalisiert, was in Abb. 4.1 dargestellt ist. Dabei muss jedoch erwähnt werden, dass diese „verschmierten“ Löcher ein Artefakt sind, der auf die in Kapitel 2.3.1 bereits erwähnte inkorrekte Behandlung der Selbstwechselwirkung innerhalb der DFT zurückzuführen ist [100]. Aus dem Experiment hingegen ist bekannt, dass jeweils ein Loch an genau einem Sauerstoffatom lokalisiert [101]. Es ist jedoch möglich, durch Korrelationskorrekturen zur Standard-DFT die experimentell beobachtete Lokalisierung zu erreichen [100, 102, 103]. Dabei bleibt das induzierte MM quantitativ erhalten, wobei allerdings die thermische Stabilität des magnetischen Grundzustands mitunter erheblich reduziert wird.

4.1. Einleitung

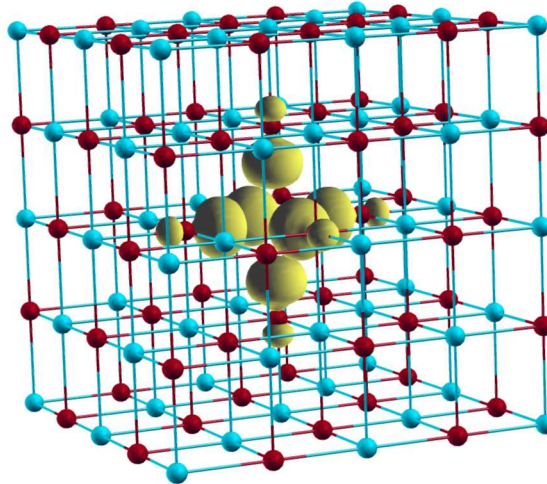


Abbildung 4.1.: Verteilung des magnetischen Moments um eine Kationenlücke, berechnet an MgO aus einer DFT-Rechnung in der LDA. Deutlich erkennbar sind die p -Orbitale der Sauerstoffatome (rot).

Dennoch lässt sich sagen, dass von Seiten der Theorie Einigkeit über die prinzipielle Bildung von stabilen magnetischen Momenten herrscht, sowohl an Fremdatomen als auch an intrinsischen Defekten wie Lücken.

Kontrovers diskutiert wird jedoch die Art der Wechselwirkung. Da die Kopplung relativ langreichweitig ist, muss diese durch freie Ladungsträger, also Elektronen oder Löcher, ermöglicht werden. Verschiedene Vorschläge wurden für die genaue Art des Mechanismus gemacht, darunter RKKY-Wechselwirkung [104] und eine Art p - p -Austausch [105] analog zum Zener-Austausch in Metallen [106], welcher auch schon für mit $3d$ -Atomen dotierte Halbleiter vorgeschlagen wurde [83]. In diesen Arbeiten sind die Austauschwechselwirkungen auch quantitativ untersucht worden und es zeigt sich, dass defektinduzierter Ferromagnetismus bei Raumtemperatur in verschiedenen Systemen prinzipiell möglich sein sollte [83, 105, 107]. Doch auch hier gilt die Einschränkung, dass die Ergebnisse mittels Standard-DFT erzielt worden sind. Die quantitative Untersuchung der magnetischen WW unter Anwendung von Korrelationskorrekturen hingegen führt zu dem Resultat, dass diese viel zu schwach ist, um eine magnetische Ordnung bei Raumtemperatur zu ermöglichen [100, 102, 103]. In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher die Eigenschaften magnetischer Defekte in ZnO nicht nur mittels Standard-DFT betrachtet, sondern die mit dieser erhaltenen Resultate wurden auch auf ihre Abhängigkeit von Korrelationskorrekturen in Form von GGA+ U hin untersucht.

Dieses Kapitel ist wie folgt gegliedert. Nach einer Beschreibung der technischen Details der Rechnungen und einer Diskussion einiger genereller Eigenschaften von ZnO werden zunächst die mittels Standard-DFT erhaltenen Resultate präsentiert. Diese beziehen sich auf isolierte Defekte, Defektpaare und schließlich die WW zwischen einigen ausgewählten Paaren. Im Anschluss wird der Effekt von GGA+ U bezüglich der p -Orbitale in Defektnähe untersucht. Das Kapitel wird abgeschlossen durch eine Zusammenfassung. Die hier vorgestellten Resultate sind in Referenz [98] veröffentlicht.

4.1.2. Eigenschaften von Zinkoxid

Zinkoxid ist ein transparenter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.4 eV, die sich durch gezieltes Dotieren variieren lässt [108, 109]. Dies macht es für eine Vielzahl von technischen Anwendungen interessant. So findet es beispielsweise Verwendung in Varistoren, Solarzellen, LCD's, UV-Lasern, piezoelektrischen Transducern und Gassensoren, aber auch in nichttechnischen Gebieten, beispielsweise in Sonnenschutzcreme als UV-Blocker, in Autoreifen zur Verbesserung der Wärmeabfuhr, als Zusatz in Zement und sogar in Schweinefutter [17, 101, 110]. Unter Normalbedingungen kristallisiert ZnO in der Wurtzitstruktur mit den Gitterkonstanten $a = 3.250 \text{ \AA}$, $c = 5.207 \text{ \AA}$ und dem internen Parameter $u = 0.382$ [111]. Unter hohem Druck ($\gtrsim 9 \text{ GPa}$) findet ein Phasenübergang in die NaCl-Struktur statt [112].

Zinkoxid enthält keine intrinsischen magnetischen Momente, da die $3d$ -Schale der Zn-Atome voll besetzt ist. Diese Elektronen sind stark lokalisiert und stellen daher eine Herausforderung für die Behandlung mittels DFT dar, da sie bekanntermaßen in der Standard-LDA und -GGA inkorrekt beschrieben werden. Als Folge dessen wird die Bandlücke unterschätzt, man erhält 0.8 eV [113]. Durch die energetisch zu hoch liegenden $3d$ -Zustände wird außerdem die Hybridisierung mit den $2p$ -Zuständen des Sauerstoffs zu hoch berechnet. Mit Hilfe von Korrelationskorrekturen ist es jedoch möglich, die Beschreibung der genannten Größen zu verbessern. So führt beispielsweise die Anwendung der Local SIC zu einer Vergrößerung der Bandlücke auf 2.4 eV [113].

Detaillierte Zusammenfassungen der Eigenschaften von ZnO und dessen Anwendungen sind in den Referenzen [82, 108, 114] gegeben.

4.2. Methodische und technische Erläuterungen

4.2.1. Beschreibung isolierter Defekte mittels Superzellen

Bei der Berechnung der elektronischen Struktur von Materialien geht man gewöhnlich von einem unendlich ausgedehnten Volumenmaterial aus, welches durch eine periodische Elementarzelle beschrieben wird. Es ist daher nicht trivial, Defekte zu beschreiben, denn diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie unregelmäßig verteilt sind und in kleinen Konzentrationen, d.h. isoliert voneinander, auftreten. Eine intuitive und häufig verwendete Methode stellt die Verwendung von Superzellen dar. Anstatt der primitiven Einheitszelle wird eine größere Zelle konstruiert, welche im Falle des ungestörten Materials die gleichen Informationen wie die primitive Zelle liefern würde. Durch die große Anzahl an Atomen hat man nun aber die Möglichkeit einen isolierten Defekt zu beschreiben. Im Gegensatz zur CPA können daher auch lokale Effekte untersucht werden, zum Beispiel das Relaxieren von Atomen um eine Störstelle oder die Bildung eines magnetischen Moments um diese. Ein Beispiel für die Verteilung des MM um einen Defekt gibt Abbildung 4.1. Der Nachteil ist nun aber zum einen, dass aufgrund des unendlich ausgedehnten Körpers eine künstliche Defektperiodizität entsteht, im Falle von geladenen Defekten ist dies zudem mit Spiegelladungen verbunden. Diese haben vor allem Einfluss auf die Berechnung von Energien. Die Auswirkungen dieser Nachteile, die sogenannten *finite-size effects*, lassen sich jedoch durch die Wahl einer genügend großen Superzelle und ebenso mit Hilfe von *finite-size scaling* hinreichend eliminieren [115]. Des Weiteren ist die spezielle Wahl der Superzelle mitunter problematisch bei der Untersuchung von Größen, die mehrere Störstellen beinhalten. Dies ist zum Beispiel der Fall bei der Berechnung der magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen zwei Defekten. Während man im Falle der CPA mit einem System prinzip-

4.2. Methodische und technische Erläuterungen

iell sämtliche Paare mit einer selbstkonsistenten Rechnung beschreiben kann, muss man bei der Verwendung von Superzellen für jede Defektkonfiguration die elektronische Struktur des Systems separat selbstkonsistent bestimmen. Dies führt mitunter zu einem immensen numerischen Aufwand, der ohnehin schon durch die im Allgemeinen relativ große Anzahl der benötigten Atome in der Superzelle hoch ist.

4.2.2. Zur Defektnomenklatur

An dieser Stelle sollen einige Worte über die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen für Defekte gemacht werden. Diese werden im Allgemeinen mit A_B bezeichnet. Dabei ist A der eingeführte Defekt und B der Gitterplatz, an welchen A gebracht wird. So ist zum Beispiel N_{Zn} ein Stickstoffatom an einem Gitterplatz, an welchem sich ursprünglich ein Zinkatom befand. Ebenso kann A auch einen Komplex wie O-H repräsentieren oder auch eine Vakanz, welche im folgenden V genannt wird. So ist also V_O eine Sauerstofffehlstelle. Des Weiteren werden Zwischengitterdefekte mit A^i bezeichnet, wobei i für interstitiell (oder engl. interstitial) steht. Beispielsweise ist H^i ein Wasserstoffatom, welches sich zwischen den eigentlichen Gitterplätzen eines Kristallgitters befindet. Als Ausnahme davon bezeichnet AS den *Antisite*-Defekt, d.h. die Vertauschung eines Zn- und eines O-Atoms. Dieser besteht somit streng genommen aus einem Defektpaar und müsste per definitionem als $O_{Zn}Zn_O$ bezeichnet werden, wird aber im weiteren Verlauf als Einzeldefekt geführt.

Es sei angemerkt, dass mit dieser Namensgebung nicht eine eindeutige Position des Defekts festgelegt wird. Vielmehr bezeichnet sie den Startplatz des Defekts zu Beginn der Rechnung unter der Voraussetzung, dass sich die Geometrie durch die strukturelle Relaxation nicht stark ändert. Während dieser ändern das Defektatom oder auch die diesem benachbarten Atome ihre Koordinaten, wenn dadurch die Gesamtenergie des Systems reduziert wird.

4.2.3. Bildungsenthalpie von Defekten

Eine charakteristische Größe eines Defekts ist dessen Bildungsenthalpie H^f , Sie ist die Energie, die nötig ist, um diesen entstehen zu lassen und somit ein Maß für dessen Häufigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch weitestgehend darauf verzichtet, die H^f der betrachteten Defekte zu berechnen. Der Grund dafür ist, dass dieses Thema bereits in anderen Arbeiten ausgiebig diskutiert worden ist, siehe z.B. [115, 116]. Insbesondere die für den DIM interessanten Defekte wurden bereits auf ihre theoretische Häufigkeit untersucht.

Dennoch soll hier kurz die Berechnung der Bildungsenthalpie $H^f(X, q)$ eines Defekts X mit der Ladung q beschrieben werden. Die Formel lautet [117]

$$H^f(X, q) = E^{\text{tot}}(X, q) - E^{\text{tot}}(0) - \sum_i \Delta n_i \mu_i + q E_F. \quad (4.1)$$

Dabei ist $E^{\text{tot}}(X, q)$ die Gesamtenergie des Systems mit Defekt X der Ladung q , $E^{\text{tot}}(0)$ die des perfekten Systems und E_F die Fermienergie bezüglich des Valenzbandmaximums. Die Summe läuft über die Atomsorten i , wobei Δn_i die Differenz der Anzahl der hinzugefügten (positiver Wert) bzw. entfernten (negativer Wert) Atome darstellt und μ_i deren jeweiliges chemisches Potential. Die μ_i hängen von den Umgebungsvariablen im Experiment ab. Im Allgemeinen werden die Grenzfälle betrachtet, dass ein Potential maximal und das andere minimal ist (bzw. die anderen minimal sind).

4.2.4. Numerische Details

Für die Untersuchungen wurde die Ebene-Wellen-Methode VASP unter Verwendung von PAW-Pseudopotentialen in der GGA nach Perdew und Wang (PW91) [21] benutzt. Auf die Zn-3d-Elektronen wurden dabei Hubbard-Korrekturen angewendet mit $U = 5.7$ eV und $J = 1.0$ eV, in Abschnitt 4.6 wurde ebenso für die p -Orbitale der Sauerstoffatome in nächster Nähe zum Defekt verfahren. Dabei wurden verschiedene Werte für U angenommen, die Details stehen im erwähnten Abschnitt.

Zur Integration über die Brillouinzone wurde ein $2 \times 2 \times 2$ - k -Punktnetz entsprechend dem Monkhorst-Pack-Verfahren [118] verwendet. Die Konvergenz bezüglich der Anzahl der k -Punkte wurde überprüft durch Tests mit k -Netzen bis zu $4 \times 4 \times 4$ Punkten. Für die Entwicklung der Wellenfunktionen in ebene Wellen wurde die Cutoff-Energie $E_C = 400$ eV gewählt. Die Struktur der Superzelle wurde so lange relaxiert, bis die resultierenden Kräfte auf die Atome kleiner als $1 \text{ meV}\text{\AA}^{-1}$ waren. Mit diesen Parametern ergeben sich die Gitterkonstanten a zu 3.211 \AA und c zu 5.147 \AA und das Verhältnis c/a zu 1.603 , was eine gute Übereinstimmung mit den weiter oben bereits erwähnten experimentellen Werten $a_{\text{exp}} = 3.250 \text{ \AA}$, $c_{\text{exp}} = 5.207 \text{ \AA}$ und $c_{\text{exp}}/a_{\text{exp}} = 1.602$ darstellt. Die Hubbard-Korrekturen führen zu einer Vergrößerung der Bandlücke auf 1.35 eV, was verglichen mit dem Experiment zwar immer noch eine grobe Unterschätzung darstellt, jedoch vergleichbar mit anderen theoretischen Arbeiten ist [116].

Zur Beschreibung der isolierten Defekte wurden ausgehend von einer orthorhombischen Einheitszelle $3 \times 3 \times 2$ -Superzellen der Kantenlängen $9.64 \times 11.12 \times 10.29 \text{ \AA}^3$ konstruiert. Diese enthalten 96 Atome. Die Defekte und jeweils deren nächste Nachbarn (NN) wurden erneut strukturell relaxiert, die restlichen Atome in der Superzelle wurden auf ihren auf obige Weise ermittelten Gleichgewichtskoordinaten festgehalten.

Für die Systeme mit starker magnetischer WW wurden MC-Simulationen zur Ermittlung der Curietemperatur durchgeführt. Dafür wurde in Gittern der Größe von $26 \times 26 \times 26$ bis $30 \times 30 \times 30$ ZnO-Einheitszellen die untersuchten Defekte mit einer Konzentration von 4.17% im entsprechenden Untergitter, also Zn oder O, verteilt. Dies entspricht 2 Defekten in der für die DFT-Rechnungen verwendeten Superzelle aus 96 Atomen. Die Verwendung verschieden großer Gitter ermöglicht es, die kritische Temperatur anhand der Binder-Kumulative U_4 abzulesen, ohne dass Finite-Size-Effekte ins Gewicht fallen. Für die Mittelung der Messgrößen wurden 20000 MC-Schritte pro Temperaturschritt verwendet, vor jeder dieser Messungen wurde das System mittels 10000 MC-Schritten ins thermische Gleichgewicht gebracht. Diese Simulationen wurden für 20 verschiedene zufällige Defektverteilungen durchgeführt, über welche abschließend ebenfalls gemittelt wurde. Die Konvergenz der Messwerte bzgl. der Anzahl der MC-Schritte und Defektverteilungen wurde sorgfältig überprüft.

Es sei angemerkt, dass durch die Verwendung von MC-Simulationen die Berücksichtigung des Perkulationsproblems sichergestellt ist [77].

4.3. Isolierte Defekte in ZnO

Wie eingangs beschrieben, wurden zunächst diverse isolierte Defekte in ZnO auf die Bildung eines magnetischen Moments untersucht. Dies sind zum ersten natürlich intrinsische Defekte wie Vakanzen, Gitterplatzvertauschungen und Zwischengitterdefekte. Als Fremdatome wurden ebenso Wasserstoff und Stickstoff sowie deren N-H-Verbindung untersucht. Diese Wahl ist einerseits durch die experimentelle Beobachtung von solchen Defekten in ZnO [101, 119] bzw. [120, 121], andererseits durch theoretische Vorhersagen [122] und durch erfolgreiches Induzieren

4.3. Isolierte Defekte in ZnO

von Magnetismus in ZnO mittels N-Dotieren [92] motiviert. Eine Übersicht der untersuchten Defekte und die zugehörigen induzierten magnetischen Momente in der gesamten Superzelle, bestehend aus jeweils 48 Zink- und Sauerstoffatomen, ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Diese bestätigt teilweise bereits bekannte Ergebnisse für bestimmte Defekte, insbesondere für

Tabelle 4.1.: Magnetische Momente der untersuchten isolierten Defekte nach Relaxieren der NN Atome. Zur allgemeinen Defektbezeichnung siehe Abschnitt 4.2.2. (N-H)_{O/Zn} stellt einen Stickstoff-Wasserstoff-Komplex [120, 121] dar. Im Falle von MM = 0.00 μ_B ist jeweils nicht nur die Nettomagnetisierung in der Superzelle identisch Null, sondern nirgendwo im System ist Magnetisierung vorhanden.

Defekt	MM (μ_B)	Defekt	MM (μ_B)	Defekt	MM (μ_B)
V _{Zn}	1.89	V _O	0.00	H ⁱ	0.00
H _{Zn} ¹	1.03	H _O ²	0.00	(N-H) _O	0.00
N _{Zn} ³	1.00	N _O	0.99	(N-H) _{Zn} ⁴	0.05
O _{Zn}	1.96	Zn _O	0.00	AS	1.99
Zn ⁱ	0.00	O ⁱ⁵	0.00		

¹Zwischen H und einem der NN O's bildet sich eine O-H-Bindung.

²H bleibt genau auf ehemaligen O-Gitterplatz.

³N relaxiert leicht zu einem der NN O's.

⁴N relaxiert leicht zu dem NN O, welches dem H-Atom am nächsten ist.

⁵Dieser Wert bezieht sich auf die energetisch bevorzugte Konfiguration, in welcher das Zwischengitter-O-Atom sich einen Gitterplatz mit dem dort ansässigen O-Atom teilt. Im Gegensatz dazu ist eine okta- bzw. tetraedrische Konfiguration zwar magnetisch, jedoch energetisch ungünstig. Siehe auch [123].

V_{Zn}, V_O und N_O (siehe beispielsweise [101]). Tabelle 4.1 zeigt, dass verschiedene Defekte ein stabiles magnetisches Moment erzeugen können. Es sei darauf hingewiesen, dass in allen in Tabelle 4.1 aufgelisteten Fällen mit MM > 0 zunächst ein ganzzahliges Moment induziert wird, falls das betrachtete System nicht strukturell relaxiert wird. Das Resultat MM = 1.89 μ_B für die Zinkvakanz beispielsweise lässt sich somit durch das Relaxieren der benachbarten Sauerstoffatome von der Vakanz weg erklären. Der Grund dafür ist die Coulombabstoßung zwischen den negativ geladenen Sauerstoffionen, die durch das fehlende Zinkion nicht mehr abgeschirmt wird. Die genauen Entfernungsangaben hierzu sind in Tabelle 4.2 gegeben. Die Relaxation

Tabelle 4.2.: Relaxation der NN-Atome um V_{Zn}, N_O und O_{Zn}. Angegeben sind die Entfernungen in Å zwischen dem Defekt und den jeweiligen vier NN-Atomen nach der strukturellen Relaxation. NN 4 ist der Nachbar entlang der *c*-Achse. Zum Vergleich sind ebenso die Abstände im perfekten Volumenmaterial gegeben.

System	NN 1	NN 2	NN 3	NN 4
kein Defekt	1.95	1.95	1.95	1.97
V _{Zn}	2.12	2.13	2.14	2.15
N _O	1.92	1.93	1.93	1.92
O _{Zn}	1.40	2.34	2.43	2.29

sorgt für eine schwächere Lokalisierung der Wellenfunktionen der zugehörigen *p*-Elektronen.

4.3. Isolierte Defekte in ZnO

Die wiederum hiermit verbundene kleinere Zustandsdichte an der Fermienergie sorgt für die kleinere Aufspaltung zwischen Auf- und Ab-Spinzuständen [105]. Ein besonders geeigneter Kandidat in Bezug auf die Erzeugung von DIM ist demnach die Zinkleerstelle, welche ein stabiles magnetisches Moment von $MM \simeq 2 \mu_B$ induziert. Dieses entsteht durch die von der Vakanz induzierten Löcher, welche an den benachbarten Sauerstoffatomen lokalisieren [97], siehe auch Abbildung 4.2a). Die Bildung des MM lässt sich beispielsweise mit Hilfe gruppentheoretischer

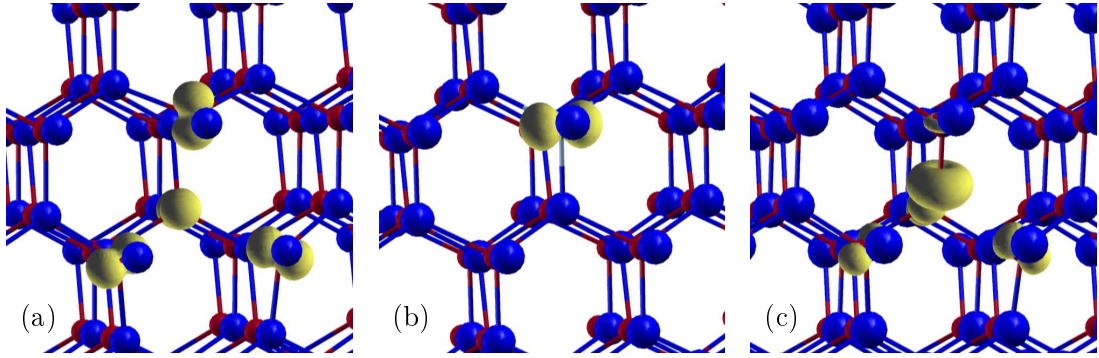


Abbildung 4.2.: Räumliche Verteilung der Magnetisierungsdichte für V_{Zn} (a), N_O (b) und O_{Zn} (c). Zinkatome sind blau, Sauerstoffatome rot dargestellt. Im Fall von V_{Zn} ist der größte Teil des MM gleichmäßig auf alle vier Nachbar-Sauerstoffatome verteilt. Für (b) ist MM größtenteils auf N_O selbst lokalisiert, im Falle (c) auf O_{Zn} selbst und auf den drei weiter entfernten der vier Sauerstoff-NN-Atomen. Das O-Atom, zu welchem das substitutionelle O_{Zn} hin relaxiert, ist nur schwach magnetisiert.

Überlegungen verstehen [96, 124]. Dazu wird für die Einteilchen-Zustände der sich an den vier Sauerstoffatomen befindlichen Hybridorbitale, die zur Vakanz zeigen, eine wahre Darstellung gesucht. Für diese Darstellung werden Basisfunktionen gefunden. Die Zweiteilchen-Zustände der beiden Löcher erhält man dann durch Bildung des direkten Produkts der Darstellung der Einteilchen-Zustände und deren Entwicklung in Slater-Determinanten. Mit Hilfe der Tight-Binding-Methode können nun die Energie-Eigenwerte der verschiedenen Zweiteilchen-Zustände berechnet werden. Dabei zeigt sich, dass der Grundzustand ein Triplettzustand mit Spin 1 ist.

Abbildung 4.3 zeigt, dass für V_{Zn} das magnetische Moment nicht ausschließlich auf den um die Vakanz gelegenen 4 O-Atomen lokalisiert ist, sondern dass auch weiter entfernte Sauerstoff- p -Orbitale Spinpolarisation aufweisen. Die Magnetisierung reicht somit relativ weit in das Sauerstoffuntergitter des Wirtskristalls hinein.

Im Falle der substitutionellen Defekte N_O bzw. N_{Zn} erhält man für das induzierte magnetische Moment $MM \simeq 1 \mu_B$, welches in beiden Fällen größtenteils am Stickstoffatom mit ($MM \simeq 0.35 \mu_B$ bzw. $0.54 \mu_B$) lokalisiert ist. Die Magnetisierungsdichte für N_O ist in Abbildung 4.2b) gezeigt. Abgesehen vom Gesamtmoment jedoch unterscheiden sich beide Defekte wesentlich voneinander. N_O ist ein Akzeptor, da das Stickstoffatom ein Elektron weniger besitzt als das Sauerstoffatom. Während der Relaxation zeigt sich, dass die NN Zn-Atome, im Gegensatz zur Zinkvakanz, sich leicht zum N-Atom hin bewegen. Der Grund dafür ist, dass das N offenbar die positive Ladung der Zn-Ionen ausreichend abschirmt. Bei dieser Relaxation wird die Geometrie somit nicht grundlegend verändert. Im Gegensatz dazu bewegt sich N im Falle von N_{Zn} zu einem der 3 nicht entlang der c -Achse gelegenen O-Atome und bildet eine Bindung zu diesem aus.

4.3. Isolierte Defekte in ZnO

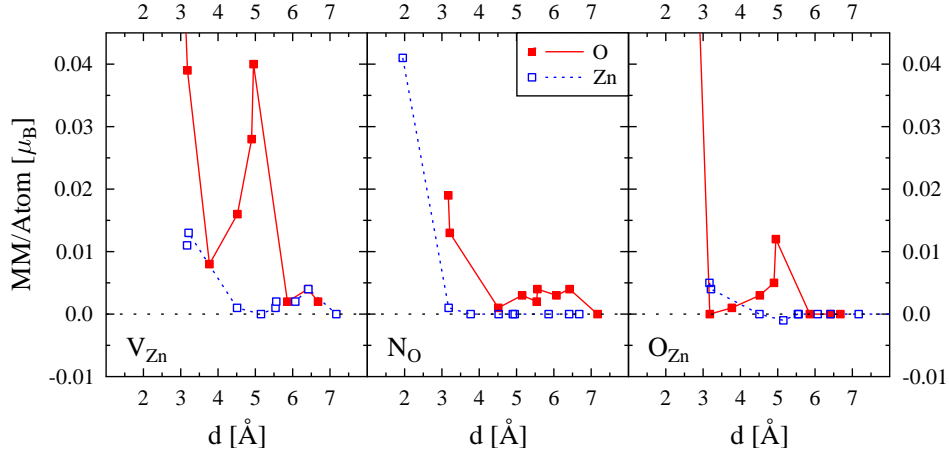


Abbildung 4.3.: Mittleres magnetisches Moment MM pro Atom auf den Nachbarschalen in Abhängigkeit von deren Entfernung zum Defektgitterplatz für V_{Zn} , N_O und O_{Zn} . Die Entfernungsangabe bezieht sich auf den Abstand zwischen Defekt und entsprechendem Nachbaratom für den Fall der unrelaxierten Defektsuperzelle. Für die NN-O-Schale im Abstand von $d = 1.95 \text{ \AA}$ gilt im Falle von V_{Zn} bzw. O_{Zn} $MM = 0.232 \mu_B$ bzw. $MM = 0.210 \mu_B$. Die Verbindungslinien zwischen den Punkten dienen nur der besseren Erkennbarkeit und haben keine physikalische Bedeutung.

Diese zwei unterschiedlich relaxierten Strukturen führen auch zu unterschiedlichen Verteilungen der Magnetisierung. Wie bereits erwähnt ist der größte Teil jeweils am N lokalisiert. Im Falle von N_O breitet sich diese jedoch auch über die NN Zink- ($MM \simeq 0.23 \mu_B$) und Sauerstoffatome ($MM \simeq 0.15 \mu_B$) aus, wie in Abb. 4.3 gut zu erkennen ist. Beim N_{Zn} jedoch sind lediglich das NN O-Atom, mit dem N eine Bindung bildet, und das am weitesten entfernte NN O-Atom, welches gleichzeitig entlang der c -Achse liegt, mit $MM \simeq 0.06 \mu_B$ bzw. $0.10 \mu_B$ leicht magnetisiert, der Rest des Materials ist neutral.

Zwei weitere Defekte, die ein großes magnetisches Moment aufweisen, sind O_{Zn} und AS. Es beträgt wie in Tab. 4.1 angegeben $1.96 \mu_B$ bzw. $1.99 \mu_B$. Beiden Defekten ist gemeinsam, dass deren jeweiliges induziertes MM fast ausschließlich auf dem Defekt-Sauerstoffatom ($0.71 \mu_B$ bzw. $0.93 \mu_B$) und den umliegenden Sauerstoffatomen lokalisiert ist. Auch bewirken beide Defekte eine starke strukturelle Anisotropie. Im Fall von AS erfolgt dies bereits durch die Vertauschung des O- und Zn-Atoms, für beide Defekte ist zudem eine anisotrope Relaxation des zentralen Sauerstoffatoms charakteristisch. Für O_{Zn} sind die relaxierten Entfernungen in Tabelle 4.2 gegeben. Man erkennt die starke unterschiedlichen Abstandswerte. Das MM ist daher auch nicht gleichmäßig auf den NN-Sauerstoffatomen verteilt. Abbildung 4.2c) zeigt, dass der NN, zu dem sich das substitutionelle O-Atom hin bewegt, wesentlich schwächer magnetisiert ist.

Im Gegensatz zu V_{Zn} und N_O sind also für O_{Zn} und AS die weiter entfernten O-Schalen kaum magnetisiert. Abb. 4.3 suggeriert zwar eine quantitativ ähnliche starke Spinpolarisierung der O-Atome des Wirts wie im Falle von N_O . Eine Integration über die Zustandsdichten der beiden besetzten Spinkanäle der O- p -Elektronen, die nicht NN des Defekts sind, zeigt jedoch, dass $MM = N^\uparrow - N^\downarrow$ stark unterschiedlich sind. Es gilt für diese für O_{Zn} bzw. AS $MM \simeq 0.002 \mu_B$ bzw. $MM \simeq 0.001 \mu_B$ pro Atom, was in etwa eine Größenordnung kleiner ist als das magnetische

4.4. Defektpaare

Moment der Nicht-NN O-Atome im Falle von V_{Zn} und N_O ($MM \gtrsim 0.02 \mu_B$ und $MM \gtrsim 0.01 \mu_B$ pro Atom).

Deutlich erkennbar ist, dass Wasserstoffatome im Allgemeinen nicht zur Entstehung von MM's beitragen. Dies liegt daran, dass letztere im Allgemeinen durch Löcher gebildet werden, welche durch das abgegebene Elektron des Donators H annihiliert werden. Dies ist illustriert durch den H_{Zn} -Defekt mit $MM = 1.03 \mu_B$, welcher als „reduzierte“ Zinkvakanz, V_{Zn} mit $MM = 1.89 \mu_B$, betrachtet werden kann.

4.4. Defektpaare

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die Präsenz eines Defekts in der Nähe eines anderen auf deren jeweilige magnetische Momente auswirkt. Zu diesem Zweck wurden je zwei Defekte in einer Superzelle aus 96 Atomen so weit voneinander entfernt platziert, wie es die Superzelle unter Berücksichtigung ihrer Periodizität zulässt. Die Resultate sämtlicher untersuchter Defektkombinationen sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst. Man erkennt darin,

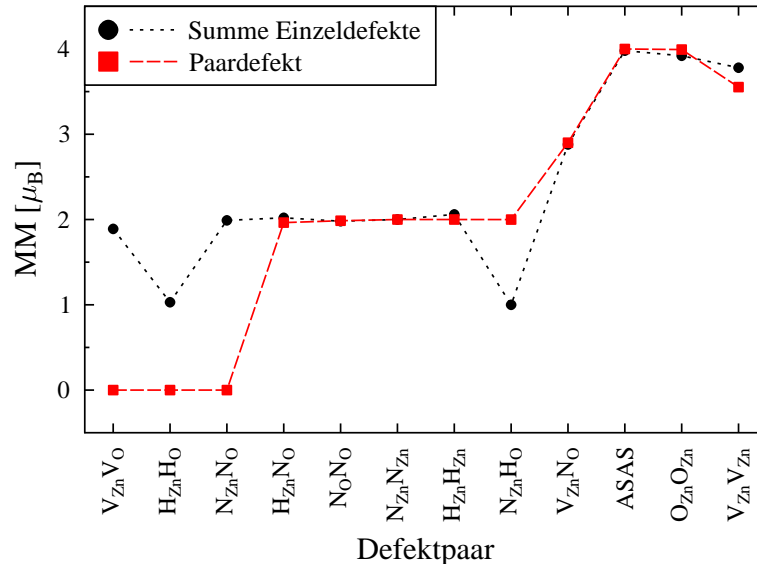


Abbildung 4.4.: Gesamtes magnetisches Moment MM der Defektpaare pro Superzelle im Vergleich zur Summe der MM's der isolierten Defekte entsprechend Tabelle 4.1.

dass sich die MM's der einzelnen Defekte nicht generell addieren, sondern abhängig von deren Art auch ausgelöscht bzw. reduziert werden. Das bedeutet, die Momente von je zwei donator- (z.B. $N_{Zn} N_{Zn}$) bzw. akzeptorartigen (z.B. $V_{Zn} V_{Zn}$) Defekten bilden die Summe aus diesen beiden, wohingegen bei einem Paar aus jeweils einem Donator und einem Akzeptor vorhandene Löcher und Elektronen sich im Allgemeinen gegenseitig annihilieren. Ein Beispiel hierfür stellt das $V_{Zn} V_O$ -Paar dar, dessen Gesamtmoment nicht $1.89 \mu_B$ beträgt, wie man entsprechend Tabelle 4.1 als Summe erhält, sondern durch die Elektronen-Loch-Auslöschung Null ist. Dies wird in Abbildung 4.5 deutlich. Lässt man die relaxationsbedingte Aufweitung der p -Bänder außer acht, so hat man im Falle der isolierten Zinkvakanz ein Halbmetall mit Zuständen an

4.4. Defektpaare

der Fermienergie und Löchern oberhalb im Minoritätskanal. Die durch die Sauerstoffvakanz dem System hinzugegebenen Elektronen füllen die p -Lochzustände oberhalb der Fermienergie auf. Da diese Löcher für die Spinaufspaltung verantwortlich sind, bricht diese zusammen, d.h. das $V_{Zn}V_O$ -System ist nichtmagnetisch, wie in Abbildung 4.5 gut zu erkennen ist. Die Be-

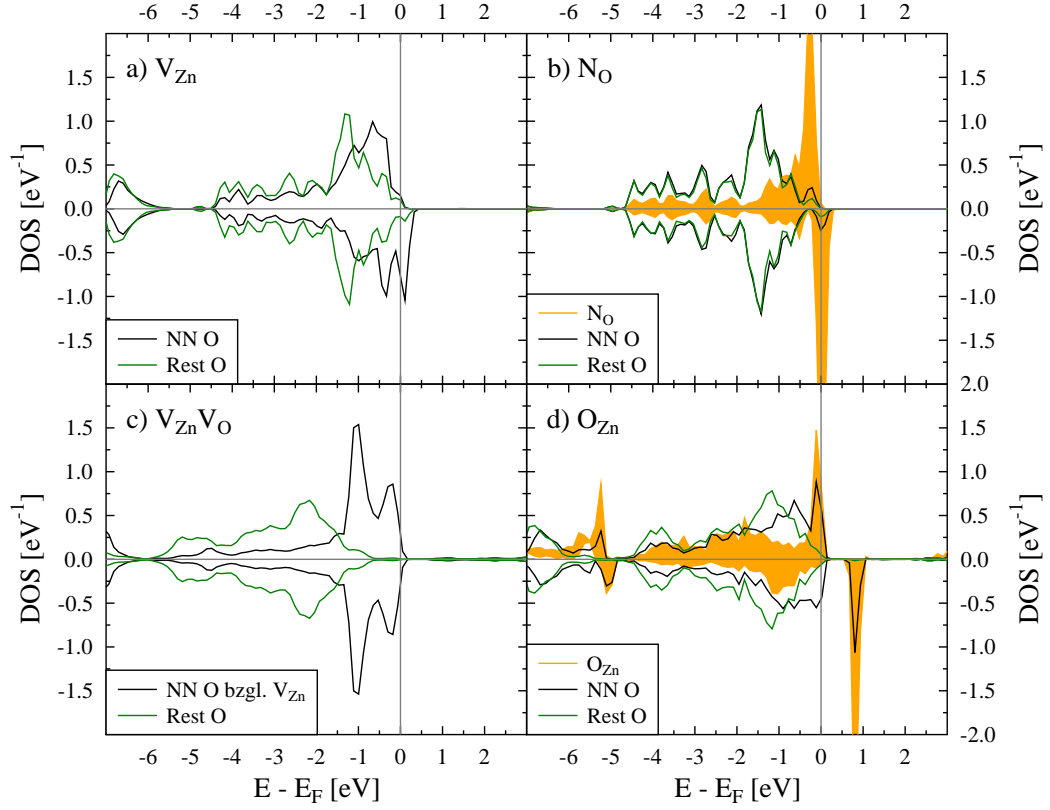


Abbildung 4.5.: Zustandsdichten pro Atom der p -Elektronen für 4 verschiedene Defektsysteme. a) V_{Zn} , b) N_O (links unten), c) $V_{Zn}V_O$ und d) O_{Zn} . NN O bedeutet jeweils die dem Defekt am nächsten gelegenen O-Atome. Im Falle von N_O befindet sich zwischen diesen und dem N-Atom noch eine Zinkschale.

setzung von Löchern durch Elektronen und das damit verbundene Verschwinden des magnetischen Moments an ersteren im Falle von einem Donator- und einem Akzeptordefekt lässt sich schön am Übergang vom $V_{Zn}V_{Zn}$ - zum $V_{Zn}V_O$ -Paar erläutern. Die Zustandsdichten für beide sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Gut erkennbar sind die unbesetzten Zustände im NN- p -Minoritätsspinkanal (farblich unterlegt) oberhalb der Fermienergie. Durch das Auffüllen dieser Löcher mit den Elektronen der Sauerstoffvakanz V_O werden die p -Orbitale der Sauerstoffatome um die Zn-Vakanz vollständig gefüllt und daher nichtmagnetisch.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass der AS-Defekt ein MM von ca. $2 \mu_B$ aufweist, obwohl man erwarten könnte, dass die durch O_{Zn} entstandenen magnetischen Momente durch Zn_O annihiliert werden. Hier spielen offensichtlich lokale Effekte eine starke Rolle, insbesondere die im vorigen Abschnitt beschriebene starke Lokalisierung des MM um O_{Zn} und ebenso die starke räumliche Anisotropie sind wahrscheinliche Gründe für die Nichtauslöschung.

Auffällig ist auch das Verhalten von $N_{Zn}H_O$. Man erhält mit $MM = 2.0 \mu_B$ mehr als die

4.5. Wechselwirkung zwischen magnetischen Defekten

Summe der jeweiligen isolierten Defekte. Dabei ist, wie auch Abb. 4.6 zu erkennen, das MM am

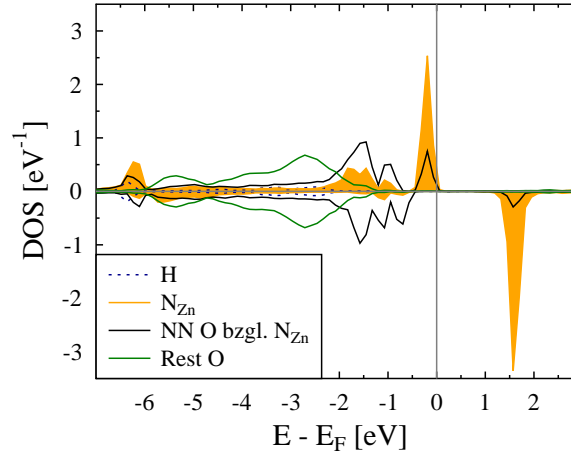


Abbildung 4.6.: Projizierte Zustandsdichten für das $N_{Zn}H_O$ -Paar, wobei N_{Zn} und H_O nicht benachbart sind. Die stark lokalisierten p -Orbitale sind fast vollständig spinpolarisiert, das magnetische beträgt $2.0 \mu_B$ und die Coulombaufspaltung ist ca. 1.5 eV groß. Die DOS ähnelt stark der von O_{Zn} in Abbildung 4.5d.

Stickstoff und dessen NN Sauerstoffatomen lokalisiert. Das Stickstoff-Atom trägt $MM = 1.1 \mu_B$, die Sauerstoff-NN tragen den Rest. Diese Verteilung sowie die DOS in Abbildung 4.6 ähneln stark denen von O_Z . Offensichtlich trägt das N-Atom eine so starke positive effektive Ladung, dass das vom H-Atom stammende Elektron dort gebunden wird. Die Verteilung der Elektronen in Defektnähe ist somit der des O_{Zn} -Defekts analog und es bildet sich dort folglich eine fast identische elektronische Struktur.

4.5. Wechselwirkung zwischen magnetischen Defekten

Das Entstehen von magnetischen Momenten um Defekte reicht allein noch nicht aus, um eine magnetische Ordnung im Material zu erhalten. Um dies zu erreichen ist es notwendig, dass zwischen den lokalisierten Momenten langreichweitige Wechselwirkungen herrschen, da diese aufgrund der relativ geringen Konzentration im Mittel recht weit voneinander entfernt sind. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die Reichweite und Größe der Austauschparameter J_{ij} quantitativ mittels der Energiedifferenzmethode (s. Abschnitt 3.3.1) zwischen ausgewählten Defekten berechnet. Diese sind $V_{Zn}V_{Zn}$, $O_{Zn}O_{Zn}$, $N_O N_O$, $N_O V_{Zn}$ und ASAS. Alle weisen ein stabiles magnetisches Moment auf, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Nicht weiter untersucht wurden hingegen $H_{Zn}H_{Zn}$ und $H_{Zn}N_O$, da H-Atome eine relativ hohe Migrationsrate im Wirt haben und beide Defekte außerdem als durch H-Atome „abgeschwächte“ $V_{Zn}V_{Zn}$ bzw. $V_{Zn}N_O$ angesehen werden können.

Zur Beschreibung der magnetischen Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Defekten im Abstand d wurde diese auf einen Heisenberg-Hamiltonian mit Spin-Einheitsvektoren \mathbf{e}_i wie in Gl. (3.1) abgebildet. Die mit 2 Defekten pro Superzelle ermittelten Werte entsprechen einer Defektkonzentration von $c \simeq 4.2 \%$. Damit ergibt sich, wie auch in Abschnitt 3.3.1 beschrieben,

4.5. Wechselwirkung zwischen magnetischen Defekten

für die Austauschparameter

$$J(d) = \frac{E_{\text{AF}}(d) - E_{\text{FM}}(d)}{4}, \quad (4.2)$$

Dabei wurde für $V_{\text{Zn}}V_{\text{Zn}}$ -, N_ON_O - und $V_{\text{Zn}}\text{N}_O$ -Paare jeweils über jede Schale gemittelt. Die Ergebnisse für erstere Paare sind in Abbildung 4.7 gegeben. Darin erkennt man sofort, dass

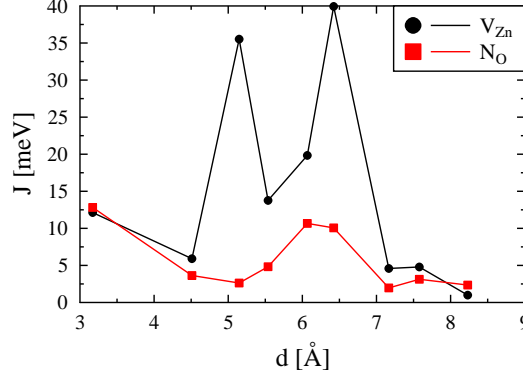


Abbildung 4.7.: Austauschparameter J_{ij} zwischen zwei Zinkvakancen bzw. zwei Stickstoffsustituierenden auf O-Gitterplätzen in Abhängigkeit von deren Abstand.

beide Paare prinzipiell die FM Konfiguration bevorzugen. Auch ist der relativ starke und langreichweitige Charakter in beiden Fällen bemerkenswert. Er lässt sich nach Shen *et al.* and Peng *et al.* [105, 107] durch eine Kopplung der polarisierten Sauerstoff- p -Orbitale um den Defekt mit denen des Wirts erklären.

Beide Defektpaare zeigen einen Anstieg für Defektabstände $d \geq 5 \text{ \AA}$. Dieses ungewöhnliche Verhalten lässt sich mit der Verteilung des magnetischen Moments in Abhängigkeit von der Entfernung (s. Abb. 4.3) erklären. Die Wechselwirkung steigt für beide Defektpaare dann an, wenn stark spinpolarisierte Bereiche der beiden Defekte überlappen. Die berechneten Werte für die Austauschparameter J stimmen insofern mit Werten aus anderen Arbeiten überein, als auch dort langreichweitige und relativ starke ferromagnetische J berechnet wurden. Quantitativ jedoch gibt es gewisse Abweichungen. So wurden in der vorliegenden Arbeit für das Zinkvakanzpaar für $d = 4.5 \text{ \AA}$ und $d = 8.2 \text{ \AA}$ die Austauschparameter zu $J = 5.9 \text{ meV}$ bzw. $J = 1.0 \text{ meV}$ ermittelt. Peng *et al.* [105] geben für diese entsprechenden Paare $J = 4 \text{ meV}$ bzw. $J = 8 \text{ meV}$. Dabei ist der Faktor $1/4$ aus Gleichung (4.2) auf die zitierten Werte angewendet worden. Während für das NN-Paar gute Übereinstimmung herrscht, liegen die Werte der Wechselwirkung der weit entfernten Paare um eine Größenordnung auseinander. Der Grund hierfür sind vermutlich die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Hubbard-Korrekturen auf die Zn- $3d$ -Elektronen. Diese bewirken eine geringere Hybridisierung zwischen den d -Elektronen des Zink und den p -Elektronen des Sauerstoff, welche verantwortlich sind für die Übertragung der magnetischen Wechselwirkung. Des Weiteren sind in dieser Arbeit gemittelte Werte angegeben, wohingegen in der Arbeit von Peng *et al.* vermutlich $J(d)$ nur für ein einzelnes Defektpaar berechnet wurde. Überdies hinaus ist in Anbetracht der großen Entfernung allerdings generell Vorsicht geboten, da das Modell des isolierten Defektpaars in den jeweils verwendeten Superezellen an seine Grenzen gelangt. Eine Vakanz könnte dann auch schon die Präsenz der

4.5. Wechselwirkung zwischen magnetischen Defekten

Vakanz in der Nachbarsuperzelle spüren.

Für das $N_O N_O$ -Paar können die Austauschparameter für die Entfernungen $d = 3.2 \text{ \AA}$ und $d = 6.1 \text{ \AA}$ mit denen von Shen *et al.* [107] verglichen werden. Während in der vorliegenden Arbeit $J = 12.8 \text{ meV}$ bzw. $J = 10.7 \text{ meV}$ ermittelt wurden, sind bei Shen *et al.* $J = 1.8 \text{ meV}$ bzw. $J = 5.5 \text{ meV}$ angegeben. Damit ist die in dieser Arbeit ermittelte Wechselwirkung wesentlich stärker. Der Grund für die Abweichung liegt zum einen vermutlich ebenfalls in der Anwendung der Hubbard-Korrekturen auf die $Zn-3d$ -Elektronen und die damit veränderte Hybridisierung zwischen p - und d -Elektronen, auch ist wiederum davon auszugehen, dass in der zitierten Arbeit eine Mittelung über verschiedene Paare in gleicher Richtung nicht stattgefunden hat. Zusätzlich dürfte auch die von Shen *et al.* verwendete Superzelle eine Rolle spielen. Diese enthält zwar mehr Atome als die hier verwendete, nämlich 108 statt 96, jedoch ist diese schmaler und die Annahme des isolierten Defektpaars gestaltet sich somit problematischer.

Für das $V_{Zn} N_O$ -Paar wurden ebenfalls die Austauschparameter $J(d)$ berechnet. Dabei traten jedoch für einige Entfernungen Probleme auf, insbesondere die AF Konfigurationen stellten sich mitunter als instabil heraus. Daher sei hier lediglich erwähnt, dass sämtliche $J(d)$ betragsmäßig generell kleiner als die Werte der $N_O N_O$ -Paare sind, jedoch ebenso stets FM Charakter aufweisen.

Für die Austauschparameter des $O_{Zn} O_{Zn}$ -Paares erhält man für $d > 5.5 \text{ \AA}$ Werte, für die $|J(d)| < 1.0 \text{ meV}$ gilt. Diese sind zum Teil auch antiferromagnetisch und weisen somit RKKY-Charakteristik auf. Der Grund hierfür ist die bereits in Abschnitt 4.3 erwähnte starke Lokalisierung des magnetischen Moments auf dem Defekt und die kaum vorhandene Magnetisierung der Sauerstoff- p -Orbitale des Wirts. Der direkte Überlapp spinpolarisierter Orbitale ist daher sehr klein, was dazu führt, dass die (halb-)metallischen Wechselwirkungseigenschaften des Materials zur Geltung kommen [125, 126]. Dies entspricht dem beobachteten oszillatorischen Verhalten der $J(d)$. Für Entfernungen $d < 5.5 \text{ \AA}$ konnte jeweils die FM Konfiguration nicht stabilisiert werden und es können daher keine Aussagen über die $J(d)$ gemacht werden.

Analoge Aussagen über die Art der Wechselwirkung erhält man für das ASAS-Paar. Auch hier sind die stichprobenartig berechneten Wechselwirkungen betragsmäßig kleiner als 1 meV. Der Grund für die nicht durchgängige Berechnung ist, dass Konvergenz des Systems nur in wenigen Fällen erzielt werden konnte, was vermutlich mit der starken Anisotropie, die durch das Vertauschen des O- und Zn-Atoms verursacht wird, zusammenhängt. Die in Abschnitt 4.3 analoge Verteilung des magnetischen Moments auf dem zentralen Defekt-O-Atom und den in diesem Fall 3 NN-O-Atomen zusammen mit der schwachen Wechselwirkung lässt jedoch den Schluss zu, dass der Kopplungsmechanismus dem des $O_{Zn} O_{Zn}$ -Paares völlig analog ist.

Es sei generell darauf hingewiesen, dass für kleinere Defektabstände d mitunter Probleme bei der Stabilisierung der magnetischen Konfiguration auftraten. Das bedeutet beispielsweise, dass die AF Ausrichtung der Defekte nicht perfekt AF stabilisiert werden konnte, sondern ferrimagnetisch mit einem nicht verschwindenden Restmoment. Die hierfür erhaltenen $J(d)$ flossen dennoch mit in die Auswertung ein, da zum einen die Restmomente klein waren und zum anderen für die Diskussion über magnetische Ordnung in verdünnten Defektsystemen die Defekte mit kleinen Abständen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Für die Defektsysteme $V_{Zn} V_{Zn}$ und $N_O N_O$, die aufgrund der berechneten starken magnetischen Wechselwirkung die höchsten Curietemperaturen T_C aufweisen sollten, wurden MC-Simulationen durchgeführt. Nimmt man die ermittelten $J(d)$ aus Abbildung 4.7 und wählt eine Defektkonzentration im entsprechenden Untergitter von $c = 4.2 \%$ an, welche derjenigen in der verwendeten Superzelle aus 96 Atomen entspricht, so erhält man für das V_{Zn} -System eine kritische Temperatur von $T_C \simeq 60 \text{ K}$. Dieser Wert liegt trotz der starken und langreich-

4.6. Korrelationskorrekturen auf p -Zustände mittels LDA+ U

weitigen Wechselwirkung weit unterhalb Raumtemperatur. Dies liegt an der immer noch zu geringen Defektkonzentration und dem damit verbundenen zu großen mittleren Abstand zwischen zwei Defekten. Nimmt man beispielsweise an, dass bei höherer Defektkonzentration im Untergitter die $J(d)$ unverändert bleiben und erhöht c auf 6.0 % bzw. 8.0 %, so erhält man aus MC-Simulationen Curietemperaturen von $T_C \simeq 195$ K bzw. 330 K. Die gleiche Prozedur für $N_O N_O$ ergibt $T_C \simeq 30$ K bzw. $T_C \simeq 95$ K und 165 K für die Defektkonzentrationen $c = 4.2$ % bzw. 6.0 % und 8.0 %. Wenn man nun noch bedenkt, dass in den hier vorliegenden Rechnungen intrinsische Ladungsträger im ZnO nicht berücksichtigt wurden, diese aber experimentell stets vorhanden sind und folglich die Wechselwirkung und somit die Curietemperatur nochmals erhöhen, so erscheinen die hohen T_C -Werte für die Zinkvakanz relativ geeignet, magnetische Ordnung bei Raumtemperatur erklären zu können. Die hierzu nötige Annahme, dass die $J(d)$ bei höheren Defektkonzentrationen nicht schwächer werden, ist jedoch nicht ohne weiteres klar und bedürfte weiterer Untersuchungen. Diese sind methodisch und technisch schwierig umzusetzen, da bei höheren Konzentrationen die Defektpaare sich gegenseitig beeinflussen durch die größere Nähe.

Zusammenfassend kann aus den hier vorliegenden Ergebnissen der Schluss gezogen werden, dass von den untersuchten Defektpaaren im wesentlichen die Zinkvakanz V_{Zn} verantwortlich ist für experimentell beobachteten defektinduzierten Magnetismus in ZnO. Dies stimmt überein mit vorangegangenen theoretischen [94, 96, 107] und auch experimentellen [88, 93] Untersuchungen, in denen ebenfalls V_{Zn} als wahrscheinliche Ursache für d^0 -Magnetismus angegeben wird.

4.6. Korrelationskorrekturen auf p -Zustände mittels LDA+ U

Um der Tatsache, dass die Lochzustände und somit das magnetische Moment im Allgemeinen stark lokalisiert sind, Rechnung zu tragen, wurden zusätzlich Rechnungen durchgeführt, in denen die magnetischen p -Orbitale, d.h. die NN um den Akzeptordefekt, mit LDA+ U behandelt wurden. Da genaue U -Werte für solche Orbitale nicht bekannt sind, wurden diese als Parameter verwendet, wobei $0 \leq U \leq 15$ eV und $J = 1$ eV (bzw. $J = 0$, falls $U = 0$) galt. Der Fall $U = 0$ eV entspricht den weiter oben präsentierten Rechnungen. Die Untersuchungen wurden für V_{Zn} und N_O durchgeführt, im folgenden wird der Fall V_{Zn} diskutiert.

Von Interesse ist natürlich vor allem der Einfluss der Hubbardkorrekturen auf die Verteilung der Magnetisierung, also der Löcher. Letztere ist in Abhängigkeit von U in Tabelle 4.3 gegeben. Diese zeigt, dass unter Verwendung von sehr großen Korrekturtermen tatsächlich die experimentell beobachtete Lokalisierung der magnetischen Lochzustände an genau zwei Sauerstoffatomen, welche von der Zinkvakanz aus gesehen nicht entlang der c -Achse liegen [101], erreicht werden kann. Die beiden magnetischen O's sind dabei weiter entfernt als die unmagnetischen; im Falle $U = 15$ eV betragen die Abstände zwischen O und der Vakanz für die magnetischen NN 2.21 Å und 2.17 Å, für die nichtmagnetischen jeweils 2.03 Å. Die räumliche Verteilung der Magnetisierungsdichte für diesen Fall ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Es sei angemerkt, dass es zum Erlangen dieser relaxierten Strukturen notwendig ist, die NN O-Atome asymmetrisch um die Vakanz zu positionieren. Auch ist weiterhin das Resultat der strukturellen Relaxation und die daraus entstehende Verteilung der Magnetisierung sehr empfindlich bezüglich der Anfangsgeometrie. Die hier gezeigten und diskutierten Konfigurationen sind jedoch stets die energetisch niedrigsten Lösungen und sie sind ebenso robust gegen weitere manuelle Verschiebungen mit anschließender Relaxation der Atome.

4.6. Korrelationskorrekturen auf p -Zustände mittels $LDA+U$

Tabelle 4.3.: MM in μ_B auf den NN O-Atomen (O1 – O4) um V_{Zn} . Man kann deutlich die wachsende Lokalisierung der zwei Löcher auf nur zwei statt vier Atomen mit steigendem U erkennen. Dabei liegen diejenigen mit großer Magnetisierungsdichte nicht entlang der c -Achse bzgl. der Zinkvakanz, was auch experimentellen Resultaten entspricht.

U [eV]	O1	O2	O3	O4
0.0 ¹	0.239	0.238	0.239	0.275
3.0	0.289	0.291	0.289	0.323
7.0	0.554	0.676	0.356	0.110
10.0	0.763	0.773	0.091	0.031
15.0	0.829	0.827	0.046	0.015

$$^1U = J = 0.0 \text{ eV.}$$

Zum Gesamtmoment MM ist hinzuzufügen, dass mit wachsendem U auch MM sich dem ganzzahligen Wert von $MM = 2 \mu_B$ nähert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass mit wachsendem U die Lokalisierung der Defektbander und damit deren Aufschmieren, welches für die Reduzierung von MM verantwortlich ist, im Verhältnis zur Bandlücke abnimmt. Abbildung 4.9 illustriert diesen Vorgang.

Im folgenden wird der Einfluss der beschriebenen Korrelationskorrekturen auf die Wechselwirkung zwischen den Defekten untersucht. Dabei erhält man, dass die Austauschkonstanten J für kleine Werte von U wachsen. Dies kann man mit der zunehmenden Lokalisierung der Magnetisierung bei fast konstant bleibender Elektronenanzahl im Bereich der Fermienergie, welche verantwortlich ist für die Übertragung der Wechselwirkung, begründen. Das ist gut zu erkennen in Abbildung 4.9. In dieser erkennt man aber auch, dass sich für $U \geq 7 \text{ eV}$ eine Bandlücke auftut und das System somit isolierend wird. In Folge dessen bricht die fernreichweitige Wechselwirkung fast komplett zusammen, da diese durch Leitungselektronen übertragen wird. Das eben beschriebene Verhalten der J in Abhängigkeit von U ist in Tabelle 4.4 am Beispiel von J_5 , der Wechselwirkungskonstante für zwei V_{Zn} im Abstand von $d = 6.07 \text{ \AA}$, illustriert. Darin erkennt man wie beschrieben das Anwachsen von J bis zu einem gewissen Schwellwert

Tabelle 4.4.: Austauschparameter J_5 für fünftnächste V_{Zn} -Nachbarn in Abhängigkeit vom Korrekturterm U , der auf die die Vakanz umgebenden Sauerstoff- p -Orbitale angewendet wird.

U [eV]	0.0 ¹	5.0	7.0	15.0
J_5 [meV]	39.68	55.07	8.51	1.01

$$^1U = J = 0.0 \text{ eV.}$$

von U und den Kollaps der magnetischen Wechselwirkung, falls dieser Wert überschritten wird. Es bleibt zu erwähnen, dass im Falle von zwei Defekten in einer Superzelle die weiter oben besprochene Empfindlichkeit der Verteilung der Magnetisierung bezüglich der Anfangsgeometrie wesentlich kleiner ist als im Falle von nur einem Defekt. Offensichtlich sind zwei Vakanzen ausreichend, die benötigte Anisotropie auf robuste Art und Weise dem System zuzuführen.

Die beiden für die Zinkvakanz beschriebenen Effekte der Hubbardkorrekturen, Lochloka-

4.7. Zusammenfassung

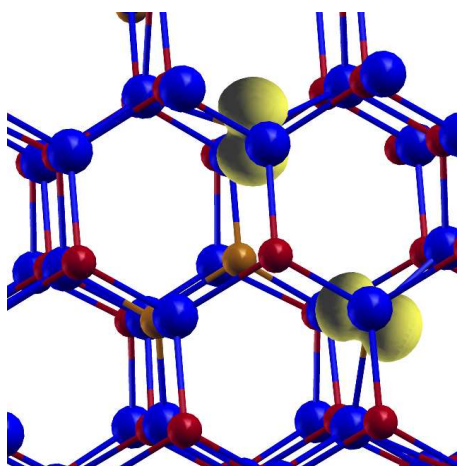


Abbildung 4.8.: Magnetisierungsdichte um V_{Zn} mit Hubbard-Korrekturen auf die p -Zustände der NN-Sauerstoffatome um die Vakanz, $U = 15$ eV, $J = 1$ eV. Wie auch experimentell beobachtet ist die Magnetisierung auf nur zwei O lokalisiert. Zinkatome sind blau, die NN-Sauerstoffatome um V_{Zn} hellbraun, die restlichen Sauerstoffatome rot dargestellt.

lisierung und Zusammenbruch der magnetischen WW, sind ebenso beobachtet worden für N_O . Die Resultate, sowohl für V_{Zn} als auch für N_O , stimmen qualitativ überein mit anderen theoretischen Arbeiten, in denen ebenfalls Korrelationskorrekturen vorgenommen wurden. So konnte neben dem Zusammenbruch der magnetischen Wechselwirkung auch die experimentell beobachtete Lokalisierung der Lochzustände [16, 100, 103, 127] vorhergesagt werden.

4.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden magnetische Eigenschaften von diversen Punktdefekten in Zinkoxid mit der Pseudopotentialmethode in der GGA untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass in mehreren Fällen ein stabiles lokales magnetisches Moment erzeugt, siehe Tabelle 4.1. Die Mehrzahl dieser Defekte sind Elektronenakzeptoren. Es zeigte sich auch, dass die induzierten Momente durch ihre Umgebung beeinflusst werden, insbesondere ein donator- und ein akzeptorähnlicher Defekt können sich im Bezug auf das Entstehen eines MM gegenseitig annihilieren. Nach quantitativer Untersuchung der WW zwischen Defekten gleicher Art scheinen die Zinkvakanz V_{Zn} und das Stickstoffatom an einer Sauerstoffstelle, N_O , die beiden geeignetsten Kandidaten zu sein, um intrinsischen defektinduzierten Magnetismus im ZnO-Festkörper zu induzieren, insbesondere für die Zinkvakanz erhält man aus MC-Simulationen für Konzentrationen von 8 % bereits Raumtemperatur-FM. Diese bislang auch in anderen theoretischen und experimentellen Arbeiten geäußerte Vermutung wurde somit quantitativ untermauert.

Ebenso wurde im vorliegenden Kapitel gezeigt, dass die experimentell beobachtete Lokalisierung der defektinduzierten Elektronenlöcher möglich ist durch Anwenden von Hubbard-Korrekturen zur GGA. Wie jedoch auch schon in vorigen Arbeiten gefunden resultiert eine Anwendung von Korrelationskorrekturen auf die p -Zustände des Defekts in einem Zusammenbruch des magnetischen Austauschs.

Dies betrachtend scheint es eher so, dass ein intrinsischer – also ein durch gleichmäßig verteilte

4.7. Zusammenfassung

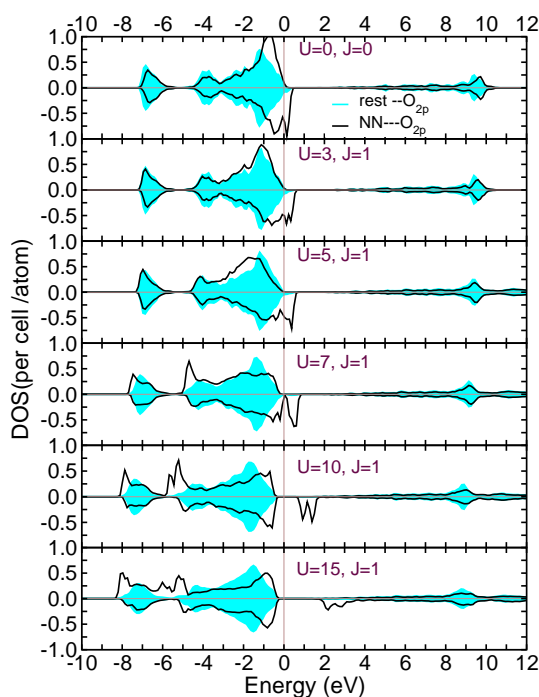


Abbildung 4.9.: Zustandsdichten von ZnO mit Zn-Vakanz für wachsende U -Parameter. Deutlich erkennbar ist das Auftreten einer Bandlücke im Bereich $U = 7$ eV.

und weit voneinander entfernte Defekte verursachter – Magnetismus durch Dotieren oder Einbringen von Defekten im Volumenmaterial nicht realisierbar ist. Die bislang experimentell gefundenen Hinweise auf DIM ließen sich dann dahingehend interpretieren, dass die untersuchten Proben magnetische und nichtmagnetische Domänen besitzen. Theoretisch überprüfen lässt sich dies durch die Berechnung von effektiven Paarwechselwirkungen [128]. Im Rahmen der KKR-Methode hat die Berechnung dieser WW einen ähnlichen Charakter wie das MFT, Gleichung (3.18). Werden diese zusammen angewendet [129], können die magnetischen Eigenschaften für eine realistischere Defekt-Kristallstruktur untersucht werden. Eine Unterteilung des Materials in magnetische und nichtmagnetische Domänen wäre über dies hinaus auch eine Erklärung für die bislang sehr kleinen gemessenen Werte für die Magnetisierung [82, 92, 95, 130]. Demnach böten Grenz- und Oberflächen geeigneter Bedingungen für DIM, da dort lokal begrenzt die Bedingungen für Defekte und andere kollektiven Magnetismus begünstigende Phänomene größer ist als im Volumenmaterial.

5. Magnetismus an polaren ZnO-Oberflächen mit Sauerstoffterminierung

5.1. Einleitung

Wie bereits erwähnt eignen sich Systeme mit Grenz- und Oberflächen besonders gut zur Erzeugung von intrinsischem Defektmagnetismus. Dies liegt zum einen an der von dieser Grenzschicht verursachten Störung des Kristallgitters, welches im Allgemeinen eine strukturelle Anpassung des Gitters in deren Nähe zur Folge hat. Die Wahrscheinlichkeit, dort Defekte vorzufinden, ist dann relativ hoch und somit ebenso die Möglichkeit, Magnetismus zu induzieren. Ein Beispiel für Rekonstruktion an einer Oberfläche (OF) ist in Abbildung 5.1 gegeben. Dabei handelt es

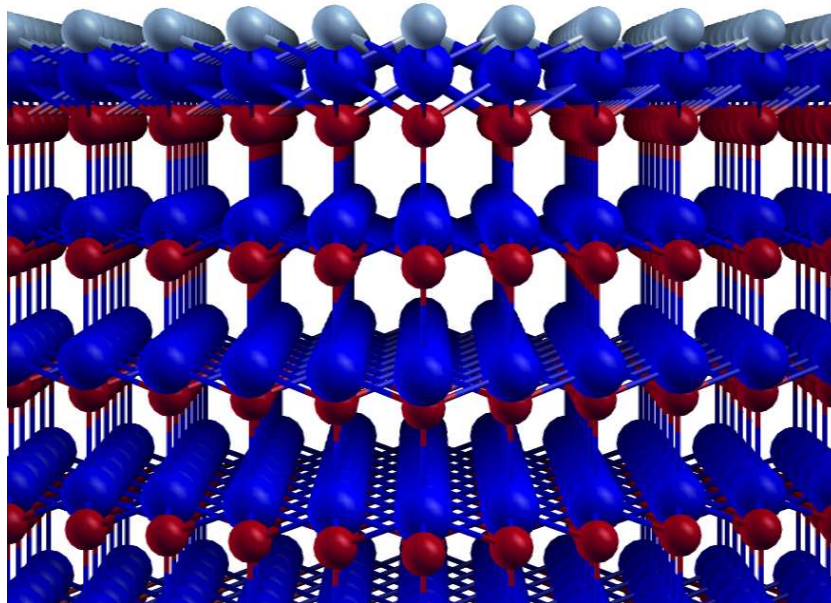


Abbildung 5.1.: Die ZnO-(0001)-Oberfläche als ein Beispiel für eine durch strukturelle Relaxation stabilisierte OF. Das die OF abschließende Sauerstoffatom (grau) hat sich in die Senke zwischen den obersten Zn-Atomen (blau) bewegt. Die Relaxation der übrigen Sauerstoff- und Zink-Atome (rot bzw. blau) ist klein.

sich um die mit Sauerstoff abgeschlossene ZnO-(0001)-Oberfläche. Das oberste Sauerstoffatom ist zur OF hin an eine energetisch günstigere Position relaxiert. Die abgebildete OF wird in diesem Kapitel noch ausführlich diskutiert. Zum anderen können an der Oberfläche durch die dort vorhandenen aufgebrochenen Bindungen Lochzustände induziert werden, welche wie in

5.1. Einleitung

Abschnitt 4.3 zeigt zur Bildung magnetischer Momente führen können. Dies ist zum Beispiel der Fall für die mit Sauerstoff abgeschlossenen ZnO-(0001)- und (000 $\bar{1}$)-Oberflächen. Man erhält sie, indem man zunächst eine mehrlagige Schicht mit der c -Achse als Normalenvektor aus einem ZnO-Volumenkristall entfernt. Drei Exemplare dieser Klasse wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht und sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Man erkennt leicht, dass es sich um

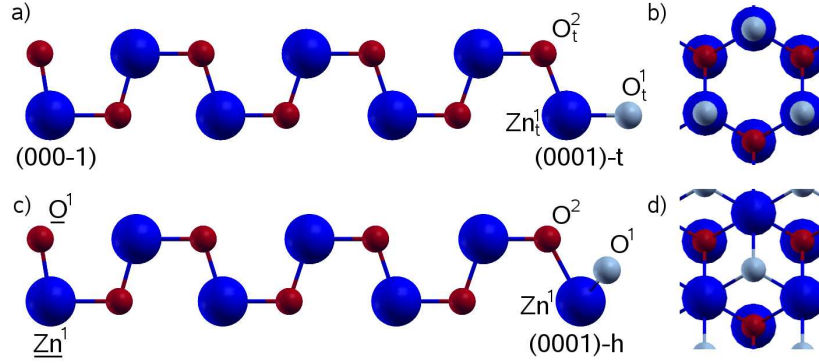


Abbildung 5.2.: ZnO in den zwei untersuchten Slab-Geometrien, die Vakuumschicht ist nicht gezeigt. Große blaue Kugeln repräsentieren Zn-, kleine rote die O-Atome, die kleine graue Kugel das jeweils oberste O-Atom der zwei (0001)-Oberflächen. *a)* Die (000 $\bar{1}$)-OF am linken und die (0001)-t-OF am rechten Ende des Slabs. Die z - bzw. c -Achse verläuft horizontal. *b)* Draufsicht der (0001)-t-OF mit z senkrecht zur Bildebene. *c)* Slab mit (000 $\bar{1}$)-OF am linken und (0001)-h-OF am rechten Ende. *d)* Draufsicht der (0001)-h-OF analog zu *b)*.

polare OF handelt. Solche sind im Allgemeinen instabil [10] und verringern ihre OF-Energie durch Rekonstruktion oder durch Adsorption von Fremdatomen. Im Falle der (000 $\bar{1}$)-OF, Abbildung 5.2a) und c), ist dies erstaunlicherweise jedoch nicht so, diese ist in Experimenten beobachtet worden und es gibt keine Anzeichen, dass Rekonstruktionen stattfinden [131]. Dies gilt jedoch nicht für die (0001)-t-OF, Abbildung 5.2a), welche man ebenfalls direkt durch Entfernen des Slabs entlang c aus dem Volumenkristall erhält. Der Grund für die Instabilität ist, dass der große Abstand zwischen dem obersten O, O_t^1 , und dem obersten Zn-Atom, Zn_t^1 , energetisch ungünstig ist. Das System wird wesentlich stabiler, falls dieses oberste O näher zum Zn relaxiert. Die Energie wird minimal, falls sich das O in die Senke zwischen den 3 obersten Zn-Atomen bewegt. Diese Konfiguration wird von nun an als (0001)-h (von *hollow*, engl. Senke) bezeichnet, im Gegensatz zu (0001)-t (von *top*), und ist in Abbildung 5.2c) zu sehen. Letztere kann auch als durch Adsorption von Sauerstoff entstandene stabile Rekonstruktion zur mit Zn abgeschlossenen (0001)-OF angesehen werden [11]. Ungeachtet der Stabilität im Experiment wurden im Rahmen dieser Arbeit alle drei eben beschriebenen ZnO-Oberflächen bezüglich ihres intrinsischen Magnetismus untersucht. Dabei war insbesondere der Einfluss von Korrelationskorrekturen auf die Sauerstoff- p -Orbitale an der OF von Interesse, da diese aufgrund der reduzierten Koordination Löcher enthalten und im letzten Abschnitt gezeigt worden war, dass solche Systeme durch Standard-DFT nicht hinreichend genau beschrieben werden. Die Größe der OF-Einheitszelle erlaubte hier die Verwendung der KKR-Methode, was wiederum den Einsatz von SIC, siehe auch Abschnitt 2.3.1, und die Anwendung des Magnetic Force Theorem (MFT) zur Berechnung der magnetischen Austauschparameter, Gleichung (3.18), ermöglichte. Die Anwendung der SIC hat im Vergleich zur LDA+ U den Vorteil, dass sich ihre unterschiedlichen Konfigurationen bzgl. der korrigierten Spinkanäle energetisch vergleichen lassen.

5.2. Methodische und numerische Details

Auf diese Weise erhält man nicht nur Informationen über den Effekt der Korrelationskorrekturen, sondern auch darüber, ob diese tatsächlich physikalisch notwendig sind. Letzteres ist nur der Fall, falls die Grundzustandsenergie des SI-korrigierten Systems niedriger ist als die des Systems in Standard-LDA.

Die Gliederung dieses Kapitels ist wie folgt. Nach einer Beschreibung der verwendeten Methoden und der numerischen Details werden die (0001)-h-, (0001)-t- und die (000 $\bar{1}$)-OF jeweils auf ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften untersucht, wobei dem Einfluss von Korrelationskorrekturen in Form von SIC besonderes Augenmerk gilt. Im Anschluss daran folgen Anmerkungen, in denen auf magnetische Unordnung, eventuelle nichtkollineare Spinkonfigurationen und auf eine teilweise Sauerstoffbesetzung der (0001)-h-OF eingegangen wird. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung. Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind in den Arbeiten [132] und [133] veröffentlicht.

5.2. Methodische und numerische Details

Da an Oberflächen mitunter starke strukturelle Rekonstruktionen stattfinden, wurden die untersuchten Systeme mit Hilfe der Pseudopotentialmethode relaxiert. Die erhaltenen Zellgeometrien wurden dann weiter untersucht im Rahmen der KKR-Methode, welche insbesondere die Anwendung von SIC und die Berechnung der Austauschparameter J_{ij} ermöglicht. Dabei wurde stets überprüft und sichergestellt, dass die Elektronenstruktur des jeweiligen Systems bei beiden Methoden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Verfahren, also insbesondere der SIC bei der KKR und LDA+ U bei der Pseudopotentialmethode, übereinstimmen.

5.2.1. Strukturrelaxierung mittels Pseudopotentialcode

Zur Modellierung aller drei Oberflächen wurden zwei Einheitszellen in den in Abbildung 5.2 abgebildeten Slab-Geometrien mit dem Pseudopotentialcode SIESTA¹ und zu Vergleichs- und Testzwecken auch mit VASP vollständig relaxiert. Für die SIESTA-Rechnungen wurde die LDA+ U -Methode mit $U = 5.7$ eV und $J = 1.0$ eV auf die $3d$ -Orbitale von Zn angewendet. Dabei ist der genaue Wert von U nicht entscheidend, wichtig ist, dass die von der Standard-LDA energetisch zu hoch berechneten $3d$ -Zustände tiefer liegen als die $2p$ -Zustände von Sauerstoff. Die Brillouinzone wurde über $12 \times 12 \times 1$ k -Punkte integriert. Die strukturelle Relaxation der Atome wurde abgebrochen, sobald die auf diese wirkenden Kräfte weniger als 0.03 eV/Å betragen. Weiterhin wurden Dipolkorrekturen verwendet. Die Konvergenz der Ergebnisse bzgl. der Anzahl der k -Punkte und der Berücksichtigung der Relaxation wurde gründlich überprüft. Weitere numerische Details können in den Referenzen [9, 132] gefunden werden, dort ist auch gezeigt, dass die gewählten Parameter gut den ZnO-Grundzustand im Volumenmaterial reproduzieren.

VASP-Rechnungen wurden durchgeführt, um weiter die Konvergenz der Resultate bezüglich Zellgröße und Vakuum- bzw. Schichtdicke zu überprüfen. Dazu wurden ähnliche numerische Parameter verwendet, das k -Gitter enthielt $12 \times 12 \times 2$ Punkte, das Hubbard- U auf die Zn- $3d$ -Elektronen betrug 7.5 eV². Die Ergebnisse der SIESTA- und der VASP-Rechnungen bezüglich der elektronischen und geometrischen Struktur stimmten unter Berücksichtigung der Tatsache, dass zwei Darstellungen der Wellenfunktionen verwendet werden, überein.

¹Die Berechnungen mit SIESTA wurden von N. Sanchez, Madrid, durchgeführt.

²Die Unabhängigkeit der strukturellen Relaxation an den verschiedenen OF vom exakten Wert von U wurde sowohl mit VASP als auch mit SIESTA überprüft.

5.2. Methodische und numerische Details

Mit den oben beschriebenen Parametern wurde die Gitterkonstanten zu $a = 3.25 \text{ \AA}$ und $c = 5.20 \text{ \AA}$ berechnet. Diese stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten (siehe [82] und darin gegebene Referenzen) überein und wurden für die Rechnungen mittels KKR verwendet.

5.2.2. Berechnungen mit der KKR-Methode

Zu den mittels SIESTA bzw. VASP erhaltenen Einheitszellen wurden sogenannte Empty Spheres (ES), also leere Kugeln, hinzugefügt, die die Vakuumregion repräsentieren und außerdem die Raumauffüllung in der ZnO-Schicht verbessern. Die Grundzustandspotentiale wurden mit Hilfe der Atomic Sphere Approximation (ASA) konstruiert. Dabei wurden analog zur Arbeit von Maznichenko *et al.* [113] in allen Fällen sämtliche $3d$ -Spinkanäle des Zn SI-korrigiert. Ebenso wurden zusätzlich zur Ermittlung des Grundzustandes bezüglich SIC verschiedene Sauerstoff- p -Spinkanäle mit SIC behandelt, die entsprechenden Konfigurationen werden im Zusammenhang mit den elektronischen Eigenschaften der jeweiligen OF diskutiert.

Zur Berechnung des elektronischen Grundzustands wurde jeweils über eine komplexe Energiekontur mit 24 Gaußschen Quadraturpunkten integriert. Dabei wurde für die Brillouinzoneintegration ein $12 \times 12 \times 2$ - k -Punktenetz verwendet. Die Konvergenz des Grundzustands bezüglich Gesamtenergie und MM wurde sorgfältig getestet. Zur Berechnung der Heisenbergschen Austauschparameter mit Hilfe des MFT, Gleichung (3.18), wurden Energie- und k -Punktenetz beibehalten, lediglich für die letzten 6 Energiepunkte, die nah an der Fermienergie liegen, wurde letzteres auf $30 \times 30 \times 5$ k -Punkte erhöht. Auch hier wurde die Konvergenz bzgl. der k -Punkte sichergestellt.

Die KKR-Methode ohne SIC an den p -Zuständen und die beiden Pseudopotentialmethoden bezüglich der induzierten magnetischen Momente und der Zustandsdichten lieferten gut übereinstimmende Resultate bezüglich der elektronischen und magnetischen Eigenschaften.

5.2.3. Berechnung der kritischen Temperatur

Mit Hilfe der berechneten Austauschparameter J_{ij} wurden die Curietemperaturen T_C der drei untersuchten Oberflächen per MC-Simulationen ermittelt. Hierzu wurden Gitter mit 40×40 , 46×46 und 52×52 OF-Einheitszellen konstruiert, welche nur die magnetischen Atome enthielten. Die verschiedenen Gittergrößen sind notwendig, um von den endlichen Gittergrößen auf das unendliche Gitter zu extrapolieren (*finite size scaling*). Um die an Oberflächen im Allgemeinen starke magnetische Anisotropien zu berücksichtigen, wurde der Heisenberg-Hamiltonian (3.1) um einen Anisotropieterm erweitert,

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - \sum_i \Delta (e_i^z)^2, \quad (5.1)$$

mit der magnetischen Anisotropieenergie (MAE) Δ . Da diese quantitativ nicht exakt bekannt ist, wurde sie als Parameter mit den Werten 0.1, 0.3, 1.0 und 3.0 meV verwendet. Zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts wurden für jeden Temperaturschritt 20000 MC-Schritte verwendet, anschließend wurden die Observablen über weitere 20000 MC-Schritte gemessen und gemittelt. Die T_C wurden aus dem Verlauf der Binderkumulanten U_4 ermittelt, es sei jedoch erwähnt, dass auch die Verläufe der magnetischen Suszeptibilität χ und der spezifischen Wärme C_v identische Ergebnisse lieferten.

5.3. Die ZnO-(0001)-h-Oberfläche

Nach der Relaxation der Oberfläche betrug die Gesamtdicke des Zinkoxid-Slabs mit 15 Atomen 17.06 Å, die der Vakuumschicht 18.51 Å. Der Abstand zwischen den beiden OF-nächsten O-Atomen, O¹ und O², ergab sich durch die starke Relaxation von O¹ zur OF hin zu 2.60 Å, was beträchtlich weniger ist als der Abstand zweier Sauerstoffatome im Volumenkristall (3.22 Å), jedoch immer noch größer als der Zn-O-Bindungsabstand von 1.98 Å. Der Abstand zwischen Zn¹ und O² hingegen erhöhte sich auf 2.13 Å, bedingt durch die Bewegung des Zn¹ in Richtung Vakuum.

5.3.1. Elektronische Eigenschaften

Zunächst wurde der Grundzustand ohne SIC auf p -Zustände von Sauerstoff untersucht, die entsprechende SIC-Konfiguration wird von nun an U genannt, wobei das U für *uncorrected* bzw. *unkorrigiert* im Bezug auf p -Orbitale steht. Die lokalen Zustandsdichten der drei obersten Atome, O¹, Zn¹ und O², sind in Abbildung 5.3 gegeben³. Dort erkennt man zunächst, dass die OF halbmimetallisch ist. O¹ und O² sind relativ stark spinpolarisiert, Zn¹ kaum. Dabei sind die jeweiligen Majoritätszustände in der Nähe der Fermienergie unbesetzt. Beim Zn-Atom handelt es sich dabei jedoch nur um einen Hybridisierungseffekt. Weiterhin erkennt man in der lokalen DOS stark lokalisierte Zustände, was wiederum die Anwendung von SIC berechtigen sollte. Ein Blick auf die erste Zeile in Tabelle 5.1 zeigt die Magnetisierung der beiden oberen Sauerstoffatome, sie beträgt $MM = 0.76 \mu_B$ für O¹ und $MM = 0.55 \mu_B$ für O². Alle weiteren Atome in der Umgebung weisen Werte auf, die kleiner als $0.1 \mu_B$ sind, siehe auch Tabelle 5.2. Insgesamt beträgt das magnetische Moment in der (0001)-h-OF etwas weniger als $1.5 \mu_B$, was den 1.5 Löchern entspräche, die dort pro O-Atom induziert werden [11]. Der Grund für den reduzierten Wert ist die Relaxation der Atome und die damit verbundene Verbreiterung der Zustände analog zum Verhalten von Defekten im Volumenmaterial, siehe Abschnitt 4.3 bzw. [105]. Die Tatsache, dass das induzierte Moment nicht nur, wie zu erwarten wäre, auf O¹ lokalisiert [16, 101], sondern auch auf O² ausgedehnt ist, legt nahe, dass zwischen diesen beiden ein starker elektronischer Überlapp besteht. Dies wird insbesondere bestätigt durch die partiellen Zustandsdichten der p -Orbitale beider Atome in Abbildung 5.3. Diese zeigen deutlich, dass die Orbitale von O¹ und O² jeweils paarweise in allen Charakteristika stark übereinstimmen. Der Grund ist die bereits erwähnte relativ geringe Distanz zwischen den beiden Sauerstoffschichten. Die partielle DOS zeigt außerdem, dass die p_x - und p_y -Orbitale jeweils entartet sind, was sich mit der Gittersymmetrie erklären lässt.

Das Loch auf O¹ ist zum größten Teil im p_z^{\downarrow} -Orbital lokalisiert, die dortige Ladung beträgt 0.47 e gegenüber 0.70 e im p_x - bzw. p_y -Orbital mit der Elementarladung e . Dies lässt sich mit der verringerten Koordination in z -Richtung erklären, sowohl zur OF als auch zum Vakuum, siehe Abbildung 5.2. Daher befindet sich auch mehr als die Hälfte der Magnetisierung auf O¹ im p_z -Orbital, dort gilt für das magnetische Moment $MM = 0.42 \mu_B$ gegenüber 0.17 μ_B im p_x - bzw. p_y -Orbital. Im Gegensatz dazu ist sowohl die Ladung als auch die Magnetisierung an O² fast gleichmäßig verteilt, es gilt für erstere (letzte) auf p_z 1.50 e gegenüber 1.46 e auf p_x bzw. p_y ($MM_z \simeq MM_{x,y} = 0.18 \mu_B$).

Nach der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der (0001)-h-OF mit unkorrigierten

³Ein – unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der verwendeten Ansätze – gleiches physikalisches Bild ergibt sich mittels SIESTA- und VASP-Rechnungen. Siehe hierzu auch Referenz [132] und die DOS in Anhang B

5.3. Die ZnO-(0001)-h-Oberfläche

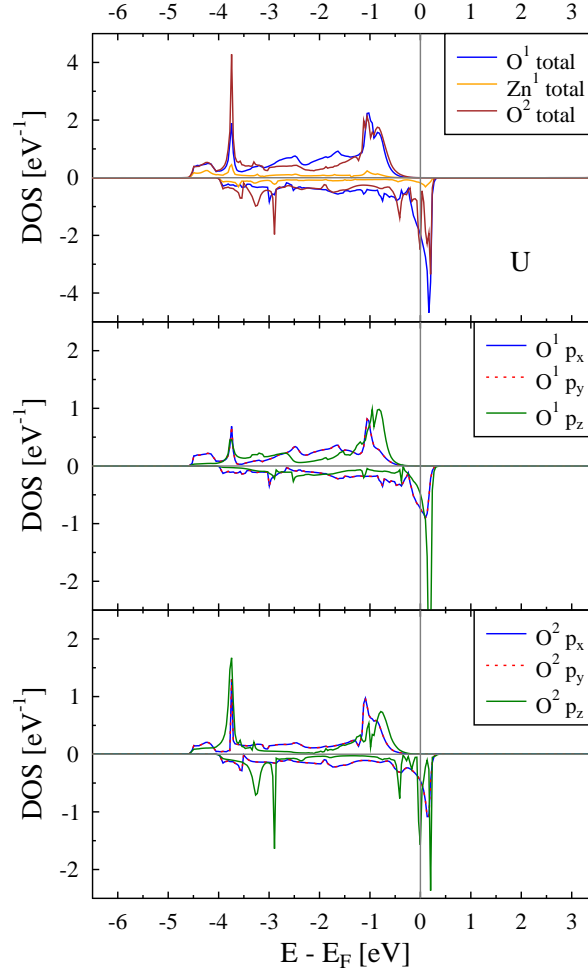


Abbildung 5.3.: Die Zustandsdichte pro Atom der drei obersten Atome der (0001)-h-OF (*oben*) in der SIC-Konfiguration U sowie die zugehörige partielle Zustandsdichte der p -Elektronen von O^1 (*Mitte*) und von O^2 (*unten*). Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 5.2.

p -Orbitalen wurde der Einfluss von SIC auf diese untersucht. Wie bereits erwähnt ist nicht a priori ersichtlich, welche Spinkanäle korrigiert werden müssen. Daher mussten auch hier alle möglichen SIC-Konfigurationen berechnet werden. Eine Übersicht aller möglichen Kombinationen SI-korrigierter p -Orbitale an O^1 und O^2 , deren Gesamtenergie kleiner ist als die der unkorrigierten Konfiguration U, ist in Tabelle 5.1 gegeben. Obwohl an sich nur die Konfiguration mit der niedrigsten Gesamtenergie physikalisch relevant ist, sind auch die energetisch zwischen dieser und der Konfiguration U liegenden mit aufgelistet, da sie die Effekte der SIC verdeutlichen. Tabelle 5.1 zeigt zunächst, dass die Gesamtenergie eindeutig reduziert wird, falls ein p -Majoritätskanal von O^1 korrigiert wird. Weiterhin erkennt man, dass der Energiegewinn größer ist, wenn SIC auf p_z^\uparrow (Konfiguration b) statt p_x^\uparrow oder p_y^\uparrow angewendet wird (Konfiguration a oder c). Ein Grund hierfür könnte prinzipiell der unphysikalische Symmetriebruch sein, der durch die Korrektur von nur einem der Orbitale herbeigeführt wird. Da aber der Energiegewinn auch bei Korrektur auf sowohl p_x^\uparrow als auch p_y^\uparrow (Konfiguration B) mit 0.47 eV

5.3. Die ZnO-(0001)-h-Oberfläche

Tabelle 5.1.: Vergleich der (0001)-h-OF ohne SI-korrigierte p -Orbitale, U, und allen anderen SIC-Konfigurationen X , deren Gesamtenergie niedriger ist als die von U. Spalten 2–7 geben die jeweils SI-korrigierten \uparrow -Orbitale an (+), die Korrektur von \downarrow -Orbitalen erhöhte stets die Gesamtenergie, Spalte 8 die Energiedifferenz zwischen der entsprechenden Konfiguration und U, Spalten 9 und 10 jeweils das induzierte magnetische Moment auf den beiden OF-nächsten Sauerstoffatomen O^1 und O^2 .

System	SIC auf O^1			SIC auf O^2			$E_0(X) - E_0(U)$	MM auf O^1	MM auf O^2
X	p_x^\uparrow	p_y^\uparrow	p_z^\uparrow	p_x^\uparrow	p_y^\uparrow	p_z^\uparrow	[eV]	$[\mu_B]$	$[\mu_B]$
U	–	–	–	–	–	–	± 0.000	0.76	0.55
a	+	–	–	–	–	–	–0.243	0.86	0.51
b	–	–	+	–	–	–	–0.453	0.85	0.51
c	–	+	–	–	–	–	–0.246	0.86	0.51
A	+	–	+	–	–	–	–0.694	0.96	0.47
B	+	+	–	–	–	–	–0.467	0.98	0.46
C	–	+	+	–	–	–	–0.693	0.96	0.47
T	+	+	+	–	–	–	–0.915	1.07	0.42
T ²	+	+	+	–	+	–	–0.913	1.02	0.58

nur unwesentlich größer ist als der zur Korrektur von p_z^\uparrow (Konfiguration b) gehörige, muss der Grund ein anderer sein. So ist im Fall U beispielsweise die Ladung im p_z^\uparrow -Orbital mit $0.89 e$ größer als die in p_x^\uparrow bzw. p_y^\uparrow mit $0.87 e$. Zwar ist dieser Unterschied nur gering, dennoch kann diese Zunahme einen beträchtlichen Anstieg der Selbstwechselwirkung der entsprechenden p -Elektronen bewirken. Des Weiteren zeigt die partielle Zustandsdichte für O^1 in Abbildung 5.3, dass das p_z^\uparrow -Orbital insbesondere im Bereich von -1.5 bis -0.5 eV stärker lokalisiert ist als $p_{x,y}^\uparrow$. Diese beiden Beobachtungen liefern daher ein hinreichendes Argument dafür, dass p_z stärker korreliert ist, weswegen SIC eine größere Energiereduzierung herbeiführt.

Weiterhin kann man in Tabelle 5.1 erkennen, dass sich das magnetische Moment auf O^1 (und auch O^2) durch Anwendung von SIC erhöht. Dies liegt zum einen an der erhöhten Lokalisierung in den korrigierten Majoritätskanälen, deren Besetzung somit ansteigt. Dadurch wiederum werden durch die Coulombabstoßung die Minoritäts- p -Elektronen zu höheren Energien ange-

Tabelle 5.2.: Verteilung des magnetischen Moments auf den zur OF fünf nächsten Atomen. Das E steht für das Vakuum in unmittelbarer Nähe zur OF. Die SIC-Konfigurationen c und C sind nicht aufgelistet, da ihre jeweiligen Werte identisch mit denen der Konfigurationen a und A sind.

X	MM pro Atom $[\mu_B]$					
	E	O^1	Zn^1	O^2	Zn	O^3
U	0.00	0.76	0.00	0.55	0.01	0.09
a	-0.01	0.86	-0.02	0.51	0.01	0.09
b	-0.01	0.85	-0.01	0.51	0.01	0.08
A	-0.02	0.96	-0.04	0.47	0.01	0.08
B	-0.03	0.96	-0.05	0.46	0.01	0.08
T	-0.04	1.07	-0.06	0.42	0.01	0.08
T ²	-0.04	1.02	-0.09	0.58	-0.00	0.05

5.3. Die ZnO-(0001)-h-Oberfläche

hoben, unter anderem auch über die Fermienergie. Dies sorgt dafür, dass sie sich vom jeweiligen O-Atom wegbewegen und die Besetzung des p^\downarrow -Kanals abnimmt. Letzterer Effekt wird auch dadurch begünstigt, dass durch die SIC-bedingte Verschiebung der korrigierten p^\uparrow -Orbitale zu niedrigeren Energien die Hybridisierung zwischen den jeweiligen p^\uparrow - und p^\downarrow -Orbitalen unterbunden wird. Diese Verschiebung erkennt man am Beispiel der Konfiguration T (von engl. *total*, gesamt, bezieht sich auf die Korrektur der gesamten p -Majoritätszustände), deutlich in Abbildung 5.4 in der oberen und mittleren Zeile. Die SIC-bedingte Zunahme (Abnahme) der

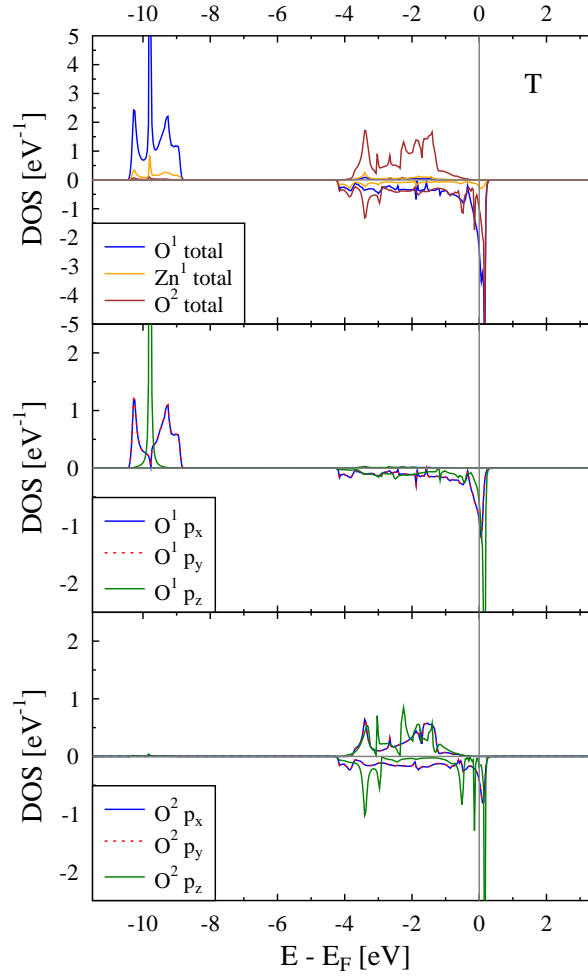


Abbildung 5.4.: Zustandsdichten für die SIC-Konfiguration T in analoger Anordnung zu Abbildung 5.3: lokale Zustandsdichte der drei obersten Atome der (0001)-h-OF (*oben*), die partielle Zustandsdichte der p -Elektronen von O^1 (*Mitte*) und von O^2 (*unten*). Man beachte den veränderten Maßstab der E -Achse.

$p^{\uparrow(\downarrow)}$ -Orbitalbesetzung an den entsprechenden O-Atomen und die dadurch bedingt Abnahme (Zunahme) der $p^{\uparrow(\downarrow)}$ -Besetzung an den umliegenden Atomen lässt sich auch gut in Tabelle 5.2 erkennen. Die zunehmende Erhöhung des magnetischen Moments auf O^1 (bzw. auf O^2) hat eine negative Magnetisierung in der Umgebung des Atoms zur Folge. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Gesamtmagnetisierung der (0001)-h-OF durch die verschiedenen

5.3. Die ZnO-(0001)-h-Oberfläche

SIC-Konfigurationen X nur äußerst schwach beeinflusst wird.

Nach Tabelle 5.1 ist der Grundzustand durch die SIC-Konfiguration $X = T$ gegeben, d.h. durch Korrektur aller drei p^\uparrow -Kanäle, da diese die niedrigste Gesamtenergie aufweist. Konfiguration T^2 hat eine nur um 2 meV höhere Energie. Generell wurde beobachtet, dass die Gesamtenergien der SIC-Konfigurationen $a - T$ in Tabelle 5.1 sich nur in geringem Maße von denen unterscheiden, in denen zusätzlich der p_z^\uparrow -Spinkanal von O^2 korrigiert wird. Es lässt sich somit nicht ohne weitere Anhaltspunkte feststellen, ob T oder T^2 den korrekten Grundzustand darstellt. Daher sei zunächst T betrachtet. Wie bereits erwähnt sind die entsprechenden Zustandsdichten in Abbildung 5.4 zu sehen. Dort erkennt man deutlich zum einen die Verschiebung der korrigierten p^\uparrow -Zustände zu tieferen Energien. Die OF behält somit insbesondere ihren halbmetallischen Charakter. Ebenso ersichtlich ist die Abnahme der energetischen Breite der SI-korrigierten Zustände und die Zunahme der Lokalisierung. Insbesondere die p_z^\uparrow -Zustände weisen einen schmalen und hohen Peak auf. Das magnetische Moment auf O^1 beträgt $1.07 \mu_B$ und wie bereits erläutert ist die Umgebung im Vergleich zu U negativ magnetisiert. Beim Blick auf die p -Majoritätszustände von O^2 fällt auf, dass die Charakteristika nicht mit denen der Konfiguration U übereinstimmen, vor allem die Peaks, die für U bei $E \simeq -1$ eV liegen (siehe Abbildung 5.3), sind verschwunden bzw. energetisch nach unten verschoben. Dies suggeriert, dass die elektronischen Eigenschaften von O^2 stark von O^1 beeinflusst werden und weniger durch Korrelationen unter den eigenen p -Elektronen. Das wiederum spricht dafür, dass T und nicht T^2 den Grundzustand der (0001)-h-OF darstellt.

Obwohl in Tabelle 5.1 bereits bemerkt, sei an dieser Stelle noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass SIC auf p -Orbitale von anderen Sauerstoffatomen innerhalb des Slabs angewendet (für Korrekturen an der (000 $\bar{1}$)-OF, die den ZnO-Slab auf der der (0001)-h-OF gegenüberliegenden Seite abschließt, siehe Abschnitt 5.5) stets eine Erhöhung der Gesamtenergie im Vergleich zu U bewirkt.

5.3.2. Magnetische Wechselwirkung und Curietemperatur

An der (0001)-h-OF tritt magnetische Wechselwirkung in signifikantem Maß in drei verschiedenen Formen auf, zum einen zwischen zwischen den O^1 , von nun an J_l^{11} genannt. Hierbei ist l der Nachbarindex, so beschreibt beispielsweise J_2^{11} die WW zwischen übernächsten O^1 -Nachbarn. Des Weiteren wechselwirken die O^2 untereinander, beschrieben durch J_l^{22} , und die O^1 mit den O^2 , beschrieben durch J_l^{12} . Abbildung 5.5 verdeutlicht schematisch den Austausch in der betrachteten OF. Die Werte für die entsprechenden Heisenbergschen Austauschparameter zwischen den jeweils fünf nächsten Nachbarn sind in Tabelle 5.3 angegeben. Da aus den durch SIC verursachten Veränderungen physikalische Einsichten gewonnen werden können, soll zunächst wieder der unkorrigierte Fall U diskutiert werden. Man sieht für diesen Fall zunächst eine starke ferromagnetische Wechselwirkung zwischen O^1 und O^2 , insbesondere für nächste Nachbarn. Letzteres liegt an dem geringen Abstand zwischen solchen und entspricht auch der oben geäußerten Vermutung, dass das magnetische Moment auf O^2 vor allem durch den starken elektronischen Überlapp mit O^1 induziert wird. Weiterhin erkennt man überwiegend FM Wechselwirkungen jeweils zwischen O^1 bzw. O^2 , die oszillatorisch abklingen. Dies entspricht dem in anderen Arbeiten beobachteten Verhalten der Austauschparameter in Halbmetallen [125, 126].

Für die Konfiguration T sieht man, dass die J_l^{11} zunehmen oder zumindest etwa gleich bleiben. Die Zunahme lässt sich durch das größere magnetische Moment erklären, welches quadratisch in die J_l^{11} einfließt (siehe Gleichung (3.1)). Diesem Effekt entgegen wirkt die erhöhte Lokalisierung an O^1 , welche den Überlapp zwischen den Atomen verkleinert und somit

5.3. Die ZnO-(0001)-h-Oberfläche

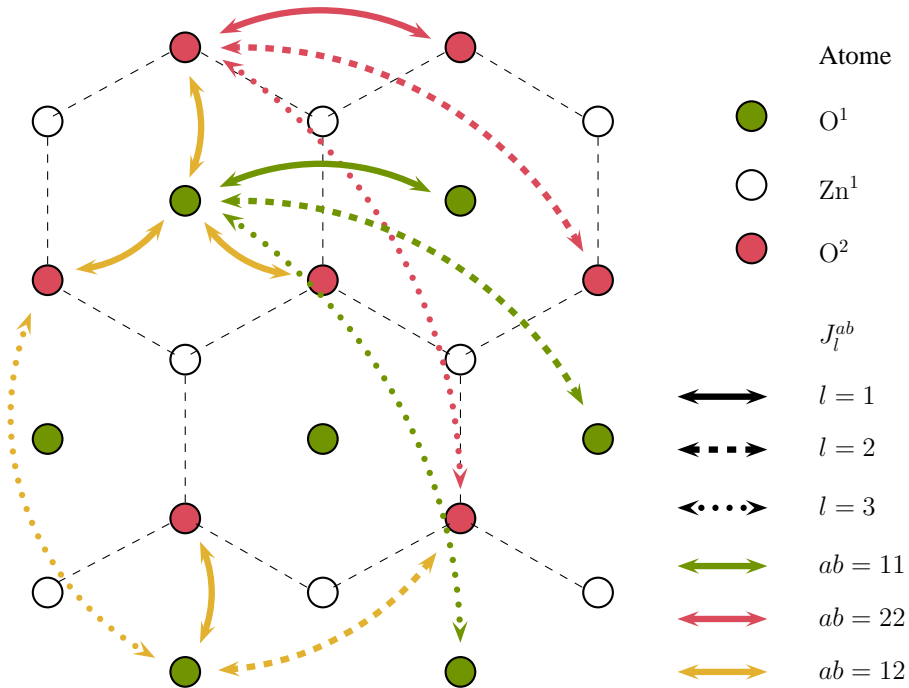


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung der verschiedenen Austauschparameter für die jeweils nächsten (durchgezogener Pfeil), übernächsten (gestrichelter Pfeil) und drittnächsten (gepunkteter Pfeil) Nachbarn in der (0001)-h-OF. Die WW zwischen den O¹ (grün), J_l^{11} , ist mit einem grünen Pfeil gekennzeichnet, die zwischen den O² (rot), J_l^{22} , mit einem roten, und die zwischen einem O¹ und einem O², J_l^{12} , mit einem gelben. Für Details zur Struktur siehe auch Abbildung 5.2.

den Austauschmechanismus schwächt, insbesondere den indirekten, d.h. den zwischen weiter voneinander entfernten Atomen. Dies ist insbesondere für die J_l^{12} zu beobachten: Für $l = 1$ ist der Unterschied zum Fall U minimal, da die Vergrößerung des MM an O¹ die Schwächung der Kopplung durch die erhöhte Lokalisierung der Elektronen ausgleicht, für weiter entfernte Nachbarn jedoch ist eine deutliche Abnahme der Austauschparameter erkennbar. Der drastische Einbruch der J_l^{22} lässt vermuten, dass neben dem für NN ferromagnetischen RKKY-ähnlichen Austausch, welcher durch die Verkleinerung des MM an O² geschwächt wird, auch ein Superaustausch über O¹ stattfindet. Letzterer ist typischerweise AF und sollte ähnlich wie J_1^{12} weniger geschwächt werden aufgrund des steigenden Moments an O¹. Diese Vermutung wird bestätigt durch einen Blick auf J_1^{22} für die SIC-Konfiguration T². Der FM Austausch für die NN wird weiter geschwächt durch die erhöhte Lokalisierung und die damit verringerte Konzentration freier Ladungsträger, wodurch jetzt der angenommene Superaustausch dominiert und $J_1^{22} < 0$ gilt.

Der generell schwache Austausch zwischen den O² ist ein weiteres Indiz dafür, dass die dortige elektronische Struktur und damit die dort beobachteten Korrelationen vor allem durch die Hybridisierung mit den *p*-Elektronen von O¹ stammt und somit SIC an O² nicht erforderlich ist. Der SIC-Grundzustand ist somit durch T gegeben.

Zusammenfassend lässt sich zum magnetischen Austausch an der (0001)-h-OF sagen, dass dieser typisch halbmetallisch und außerdem stark ferromagnetisch ist. Er wird, unabhängig von SIC-Korrekturen, zum größten Teil durch die Wechselwirkung zwischen den O¹- und O²-

5.4. Die ZnO-(0001)-t-Oberfläche

Tabelle 5.3.: Austauschparameter in meV entlang der (0001)-h-OF für die SIC-Konfigurationen U, T und T². Diese wurden weiter aufgeteilt nach Wechselwirkung zwischen den O¹-Atomen, J_l^{11} , den O²-Atomen darunter, J_l^{22} , und zwischen den O¹- und O²-Atomen, J_l^{12} . Der Index l in der ersten Spalte bezeichnet die Nachbarordnung der Plätze i und j in Gleichung (3.1) bzw. der Atome O¹ und O². Es sei erneut darauf hingewiesen, dass die Größe der magnetischen Momente in den Parametern enthalten ist. Die angegebenen Werte sind über die entsprechende Schale gemittelt.

l	U			T			T ²		
	J_l^{11}	J_l^{22}	J_l^{12}	J_l^{11}	J_l^{22}	J_l^{12}	J_l^{11}	J_l^{22}	J_l^{12}
1	2.73	1.01	13.88	5.39	0.07	13.23	4.71	-0.20	23.57
2	0.04	-0.01	0.45	0.01	-0.02	0.27	-0.05	-0.02	0.47
3	0.33	0.19	1.19	0.46	0.06	0.62	0.71	0.17	1.09
4	0.01	$\simeq 0.00$	0.04	$\simeq -0.00$	$\simeq -0.00$	0.02	-0.01	-0.01	0.01
5	0.04	0.03	0.05	0.03	0.01	$\simeq 0.00$	0.03	0.02	0.02

Atomen, J_l^{12} , übertragen. Im Grundzustand T wird diese WW aufgrund der einseitig stärker werdenden MM auf O¹ leicht geschwächt, dafür jedoch die nur zwischen O¹ stattfindende, J_l^{11} , leicht gestärkt. Die aus den entsprechenden J_{ij} resultierenden Curietemperaturen für die SIC-Konfigurationen U und T sind in Tabelle 5.4 angegeben⁴. Dort erkennt man zunächst, dass

Tabelle 5.4.: Mittels MC-Simulationen ermittelte Curietemperaturen T_C in Kelvin für die (0001)-h-OF für die unkorrigierte SIC-Konfiguration U und den Grundzustand T mit der Anisotropie Δ als Parameter. Es sei angemerkt, dass für $\Delta = 0.1$ meV der Fehler aufgrund sehr stark rauschender Messkurven relativ groß ist (ca. ± 15 K).

Δ [meV]	0.1	0.3	1.0	3.0
U	308	313	328	352
T	302	302	320	346

die ferromagnetische Ordnung bei Raumtemperatur eintritt. Weiterhin ist festzustellen, dass T_C nur schwach von der Anisotropie abhängig ist. Ebenso lässt sich zusammenfassend sagen, dass die oben beschriebenen Effekte der SIC auf die Austauschparameter sich bezüglich der kritischen Temperaturen weg heben.

5.4. Die ZnO-(0001)-t-Oberfläche

Lässt man einen ZnO-Slab relaxieren, siehe Abbildung 5.2, ohne das oberste Sauerstoffatom an der (0001)-OF von Hand parallel zur OF aus der Gleichgewichtslage direkt über dem darunter liegenden Zinkatom auszulenken, dann relaxiert ersteres nur entlang z -Richtung. Die resultierende OF heißt (0001)-t und die drei obersten Atome werden von nun an analog zur (0001)-h-OF O_t¹, Zn_t¹ und O_t² genannt. Bei der Relaxation bewegt sich Zn_t¹ zum Vakuum und O_t¹ leicht zum Slab hin, so dass der Abstand zwischen diesen mit 1.88 Å deutlich kleiner als im Volumenmaterial ist (1.98 Å). Ebenso wird dadurch der Abstand zwischen Zn_t¹ und O_t² mit 2.00 Å leicht vergrößert.

⁴Entsprechend dem Hamiltonian (5.1) wurde dabei jeweils für O¹ und O² der gleiche MAE-Wert angenommen

5.4.1. Elektronische Eigenschaften

Zunächst wurde wieder der Fall untersucht, in dem SIC ausschließlich auf die 3d-Elektronen von Zn angewendet wurde. Analog zu Abschnitt 5.3 wird dieser von hier an U_t genannt. Die linke Spalte in Abbildung 5.6 zeigt dessen Zustandsdichte. Dort erkennt man wie auch für die (0001)-

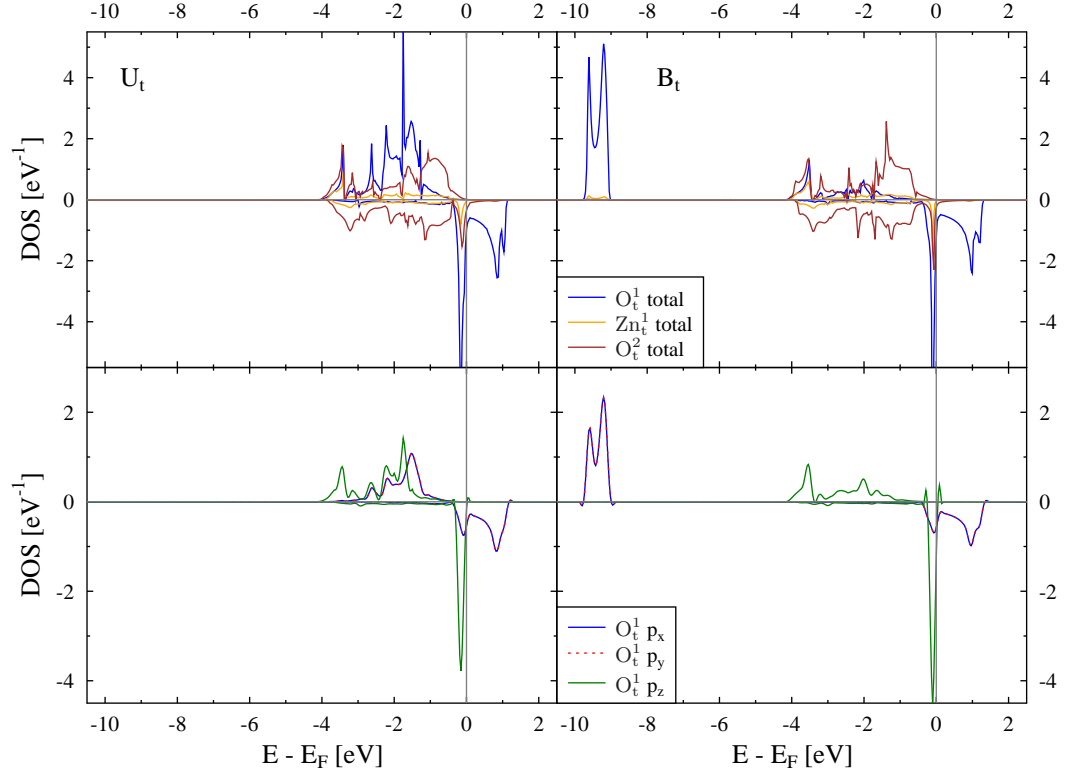


Abbildung 5.6.: *Linke Spalte:* Die lokale Zustandsdichte der drei obersten Atome der (0001)-t-OF (*oben*) und die partielle Zustandsdichte der p -Elektronen von O_t^1 , dem obersten Sauerstoffatom (*unten*), jeweils ohne SIC auf p -Elektronen, Konfiguration U_t . *Rechte Spalte:* Das gleiche für die den Grundzustand darstellende SIC-Konfiguration B_t . Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 5.2.

h-OF halbmimetallisches Verhalten. Im Gegensatz zu dieser ist dieses jedoch fast ausschließlich auf das oberste Sauerstoffatom O_t^1 beschränkt und nur schwache Hybridisierungseffekte sind auf den darunter liegenden Atomen sichtbar. Dies ist auch an den lokalen magnetischen Momenten, aufgelistet in Tabelle 5.5 in der Spalte U_t , gut zu erkennen. Dieses beträgt $1.34 \mu_B$ auf O_t^1 ist auf den benachbarten Atomen vernachlässigbar klein. Der Grund für die schwache Hybridisierung zwischen O_t^1 und O_t^2 ist die große Entfernung zwischen ihnen. Sie beträgt 3.20 \AA . Weiterhin erkennt man in Abbildung 5.6 an der partiellen Zustandsdichte von U_t , dass das induzierte Loch und somit auch das magnetische Moment fast ausschließlich auf den p_x - und p_y -Orbitalen von O_t^1 lokalisiert ist. Dies liegt an der reduzierten Koordination in diesen Richtungen, welche auf die große Entfernung in dieser Ebene zum NN von 3.25 \AA und die damit verbundenen geringe elektronische Überlappung zurückzuführen ist. Für das induzierte magnetische Moment in p_x und p_y gilt jeweils $MM = 0.64 \mu_B$ und in p_z $MM = 0.05 \mu_B$. Die beobachtete energetische Entartung dieser beiden Orbitale lässt sich wiederum mit der Gittersymmetrie erklären.

5.4. Die ZnO-(0001)-t-Oberfläche

Tabelle 5.5.: Verteilung des magnetischen Moments (MM) in μ_B der drei der (0001)-t-OF nächsten Atome. Der Stern (*) markiert den Slab, das E ohne diesen repräsentiert das Vakuum in der Nähe der OF. Aufsummierte Werte von MM $> 1.5 \mu_B$ resultieren einerseits aus dem Weglassen der ES und sind andererseits rundungsbedingt.

Atom	MM [μ_B]	
	U _t	B _t
E	0.05	0.02
* O _t ¹	1.34	1.49
* Zn _t ¹	-0.01	-0.02
* O _t ²	0.05	0.03

Analog zum Vorgehen im Falle der (0001)-h-OF wurden sämtliche mögliche SIC-Konfigurationen für O_t¹ selbstkonsistent berechnet. Die beiden energetisch niedrigsten Konfigurationen sind durch die Korrektur von p_x^\uparrow und p_y^\uparrow , von nun in Analogie zur Nomenklatur in Tabelle 5.1 B_t genannt, und durch Korrektur aller drei p^\uparrow -Orbitale, bezeichnet mit T_t, gegeben. Sie sind in Tabelle 5.6 zusammen mit U_t abgebildet. Dort erkennt man, dass B_t die niedrigste Energie hat

Tabelle 5.6.: Vergleich der Konfiguration U_t ohne SIC an p -Orbitalen und den zwei energetisch niedrigsten Konfigurationen B_t und T_t.

System	SIC- p^\uparrow -Orbitale			$E_0(X) - E_0(U)$ [eV]	MM an O _t ¹ [μ_B]
	p_x^\uparrow	p_y^\uparrow	p_z^\uparrow		
U _t	–	–	–	±0.000	1.34
B _t	+	+	–	–0.458	1.49
T _t	+	+	+	–0.424	1.60

und somit den Grundzustand darstellt. D.h. dass im Gegensatz zur (0001)-h-OF die Korrektur des p_z^\uparrow -Orbitals energetisch ungünstig ist, wenn auch nur geringfügig um ca. 30 meV. Der Grund hierfür ist die Nähe des Zn-Atoms in z -Richtung; die mit diesem entstehende Bindung sorgt für eine geringe Lokalisierung des p_z -Orbitals an O_t¹.

Die lokalen Zustandsdichten der drei Oberflächenatome O_t¹, Zn_t¹ und O_t² des Grundzustands B_t sind in Abbildung 5.6 in der rechten Spalte oben gegeben. Man sieht zunächst, dass, wie auch zu erwarten ist, die betrachtete OF weiterhin halbmimetallisch ist. Man erkennt auch gut, dass die Charakteristika von Zn_t¹ und O_t² fast unverändert sind. Dies lässt sich damit begründen, dass die korrigierten Orbitale p_x^\uparrow und p_y^\uparrow an O_t¹ nicht mit denen von Zn_t¹ und O_t² hybridisieren. Ebenso sieht man in der partiellen Zustandsdichte von O_t¹ unten, dass sich, abgesehen von den zwei SI-korrigierten Orbitalen, auch für dieses keine qualitativen Änderungen ergeben. Lediglich die Lokalisierung in den beiden korrigierten Orbitalen ist leicht erhöht, wodurch die der vier unkorrigierten leicht reduziert ist. Dies resultiert in einer erhöhten Magnetisierung von jeweils $0.71 \mu_B$ in p_x und p_y und von $0.07 \mu_B$ in p_z , was zu einer Gesamtmagnetisierung an O_t¹ von MM = $1.49 \mu_B$, siehe auch Tabellen 5.5 und 5.6, führt.

5.4.2. Magnetische Wechselwirkung und Curietemperatur

Bei der Berechnung der zu den Konfigurationen U_t und B_t gehörenden Austauschparameter stellte sich heraus, dass nur die zwischen zwei OF-Sauerstoffatomen, also O_t^1 , wirkenden einen signifikanten Beitrag zur magnetischen Ordnung leisten. Der Grund für die vernachlässigbare Größe der J_{ij} , die auch andere Atome beinhalten, liegt an den dortigen verschwindenden magnetischen Momenten, siehe Tabelle 5.5. Die zwischen den O_t^1 wirkenden Austauschparameter sind in Tabelle 5.7 angegeben. Wie auch für die (0001)-h-OF ist in beiden Fällen der halbmet-

Tabelle 5.7.: Austauschparameter J_l in meV zwischen den O_t^1 . Der Index l gibt wie in Tabelle 5.3 die Nachbarordnung an, z.B. $l = 1$ steht für nächste Nachbarn. Weitere Austauschparameter, die die magnetische WW entlang der OF beschreiben, sind vernachlässigbar klein. Die angegebenen Werte sind über die entsprechende Schale gemittelt.

l	J_l [meV]				
	1	2	3	4	5
U_t	9.05	-0.35	-0.93	0.01	0.03
B_t	12.71	0.01	-0.11	$\simeq -0.00$	$\simeq 0.00$

allische Charakter erkennbar [125, 126]. Ebenso erkennbar sind zum einen der Anstieg von J_1 durch das erhöhte magnetische Moment und, zum anderen, die betragsmäßige Schwächung der J_l zwischen weiter entfernten Nachbarn.

Die aus den in Tabelle 5.7 angegebenen Austauschparametern und aus MC-Simulationen resultierenden Curietemperaturen sind in Tabelle 5.8 angegeben. Dort erkennt man für Konfig-

Tabelle 5.8.: Curietemperaturen in Kelvin der (0001)-t-OF für die Konfiguration ohne SI-Korrekturen auf p -Orbitale und die SIC-Grundzustandskonfiguration B_t , jeweils mit Δ als Parameter.

Δ [meV]	0.1	0.3	1.0	3.0
U_t	146	152	172	202
B_t	292	308	324	352

uration U_t Werte deutlich unterhalb Raumtemperatur. Im Gegensatz zur (0001)-h-OF ist im Falle des SIC-Grundzustands B_t eine starke Erhöhung von T_C zu sehen. Dies lässt sich erklären mit einem Blick auf Tabelle 5.7. Für B_t ist J_1 etwa 40 % größer als im unkorrigierten Fall, ebenso sind die im Falle U_t antiferromagnetischen J_2 und J_3 deutlich schwächer. Der im Vergleich zur (0001)-h-OF etwas stärkere Einfluss der Anisotropieenergie Δ ist auf die weiter oben bereits erwähnte reduzierte Koordination der magnetischen Atome zurück zu führen. Durch die im Vergleich zur (0001)-h-OF geringere Anzahl an WW-Partnern ist die stabilisierende Wirkung der MAE ausgeprägter.

Tabelle 5.8 zeigt, dass die in diesem Abschnitt untersuchte (0001)-t-OF ein System darstellt, dessen magnetische WW durch Anwenden von Korrelationskorrekturen stark ansteigt. Dies steht im Gegensatz zum Effekt im Volumenmaterial, siehe Abschnitt 4.6, dessen magnetischer Austausch komplett zusammenbricht. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten ist, dass an der OF die Dichte der lokalisierten Orbitale viel höher ist als im 3-dimensionalen quasi-unendlich ausgedehnten ZnO.

5.5. Die ZnO-(000 $\bar{1}$)-Oberfläche

Während der Relaxation der (000 $\bar{1}$)-OF, siehe linkes Slab-Ende in Abbildung 5.2, wird das oberste Sauerstoffatom, von nun an \bar{O}^1 genannt, um 0.32 Å nach innen bewegt. Das oberste Zinkatom, \bar{Zn}^1 , relaxiert leicht um 0.04 Å nach außen. Der vertikale Abstand zwischen diesen ist daher relativ klein, er beträgt nur 1.90 Å. Dabei ist dessen z -Komponente um ca. die Hälfte reduziert, sie beträgt nur 0.32 Å. Somit liegen \bar{O}^1 und \bar{Zn}^1 fast in einer Ebene. Der Abstand zwischen \bar{Zn}^1 und \bar{O}^2 hingegen ist mit 2.06 Å relativ groß.

5.5.1. Elektronische Eigenschaften

Erneut wurde der Fall mit unkorrigierten p -Orbitalen untersucht. Dieser wird in Analogie zu den beiden vorherigen Oberflächen \bar{U} genannt. Die resultierenden Zustandsdichten der OF-Atome sind in Abbildung 5.7 gegeben. Dort sieht man zunächst, dass die (000 $\bar{1}$)-OF im Gegensatz zu

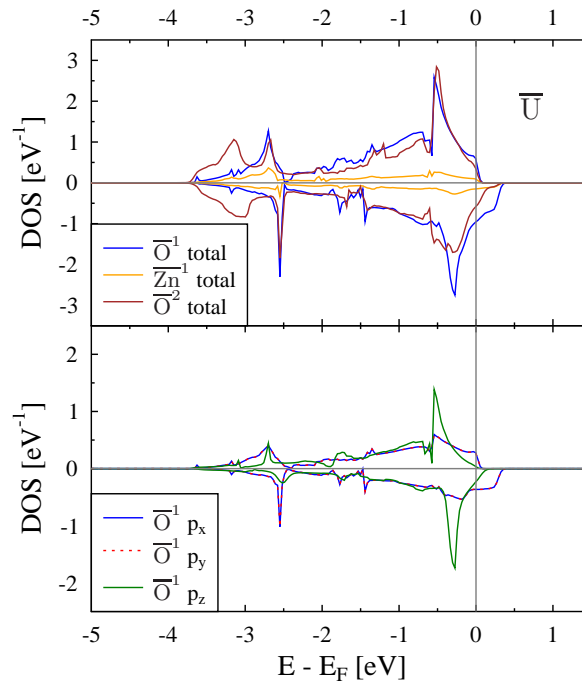


Abbildung 5.7.: *Oben:* Lokale Zustandsdichten der drei obersten Atome der (000 $\bar{1}$)-OF für Konfiguration \bar{U} , d.h. ohne SI-Korrekturen an p -Orbitalen. *Unten:* Partielle Zustandsdichten von \bar{O}^1 für Konfiguration \bar{U} .

den beiden (0001)-OF metallisches Verhalten aufweist. Ebenso ist zu erkennen, dass die (000 $\bar{1}$)-OF auch magnetisch ist. Die an den drei der OF nächsten Atomen induzierten magnetischen Momente sind in Tabelle 5.9 aufgelistet. Diese zeigt, dass das gesamte induzierte Moment klein ist. Es ist, wie zu erwarten, am größten auf \bar{O}^1 mit $0.22 \mu_B$. Bedenkt man diesen relativ kleinen Wert, so ist das induzierte Moment auf \bar{O}^2 mit $0.06 \mu_B$ recht groß, insbesondere im Vergleich zur (0001)-t-OF. Dies lässt sich mit der starken Hybridisierung der p -Orbitale beider Atome, welche in Abbildung 5.7 oben deutlich erkennbar ist, begründen. Die dort im unteren

5.5. Die ZnO-(000 $\bar{1}$)-Oberfläche

Tabelle 5.9.: Verteilung des induzierten magnetischen Moments MM in μ_B an der (000 $\bar{1}$)-OF im Falle keine SI-Korrekturen an p -Orbitalen von O. Ein * markiert den Slab, das E repräsentiert das Vakuum in der Nähe von \bar{O}^1 . Zur Struktur siehe Abbildung 5.2.

Atom	E	* \bar{O}^1	* \bar{Zn}^1	* \bar{O}^2
MM [μ_B]	0.00	0.22	0.02	0.06

Teil gegebene partielle Zustandsdichte von \bar{O}^1 zeigt, dass wie im Falle der (0001)-t-OF das magnetische Moment in Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen (siehe [16, 98, 101]) vor allem auf dessen p_x - und p_y -Orbital lokalisiert ist.

Hier seien jedoch zwei Dinge angemerkt. Zum ersten ist die Magnetisierung an \bar{O}^1 abhängig von der Stärke der Korrelationskorrekturen auf die Zn-3d-Zustände. Die Anwendung von SIC auf diesen bewirkt eine starke Reduzierung derer Energie, was wiederum zu einer wesentlich kleineren Hybridisierung zwischen den O-2p- und den Zn-3d-Elektronen führt. Anscheinend genügt dies, um eine Spinpolarisierung ersterer auf \bar{O}^1 zu induzieren. Ein ähnlicher Effekt kann erreicht werden, wenn im Rahmen der DFT+ U -Methode ein genügend großes U gewählt wird ($U \gtrsim 5$ eV). Der Wert des MM ist dabei relativ robust gegenüber einer Änderung von U und beträgt ca. $0.20 \pm 0.03 \mu_B$, die Stabilität der FM Lösung im Vergleich zur nichtmagnetischen nimmt jedoch mit wachsendem U zu, sie beträgt für $U = 5$ eV nur ca. 5 meV, für $U = 15$ eV ca. 21 meV. Diese Werte sind klein und es ist daher nicht zu erwarten, dass die (000 $\bar{1}$)-OF eine hohe Curietemperatur aufweist. Falls keine Korrelationskorrekturen auf die 3d-Zustände angewendet werden bzw. $U \lesssim 5$ eV gewählt wird, verschwindet die Magnetisierung. Der metallische Charakter jedoch bleibt in jedem Fall erhalten.

Da die (000 $\bar{1}$)-OF wie in Abbildung 5.7 erkennbar metallischen Charakter hat, ist nicht zu erwarten, dass SI-Korrekturen nötig sind. Dies wurde auch rechnerisch bestätigt, sämtliche Korrekturen an den \bar{O}^1 - p -Zuständen führen demnach zu einer Erhöhung der Gesamtenergie. Diese ist zwar relativ klein für die Majoritätsspinkanäle (15 . . . 130 meV), zeigt jedoch einen eindeutigen Trend, d.h. sie steigt mit wachsender Anzahl SI-korrigierter Orbitale. Die Konfiguration \bar{U} stellt somit den globalen Grundzustand dar.

5.5.2. Magnetische Wechselwirkung und Curietemperatur

Wie auch in den Fällen der beiden vorher untersuchten Oberflächen stellte sich heraus, dass nur die Wechselwirkung zwischen den Oberflächenatomen mit signifikanter Magnetisierung, hier die \bar{O}^1 , auch einen signifikanten Beitrag zur magnetischen Ordnung bringt. Die entsprechenden Austauschparameter sind in Tabelle 5.10 angegeben. Darin erkennt man zunächst wiederum ein

Tabelle 5.10.: Die Austauschparameter J_{ij} zwischen den Oberflächenatomen \bar{O}^1 für den Grundzustand \bar{U} . Der Schalenindex l gibt die Nachbarordnung an, in welcher die Atome i und j zueinander stehen. Der Wert $l = 1$ steht z.B. für NN. Die angegebenen Werte sind über die entsprechende Schale gemittelt.

l	1	2	3	4	5
J_l [meV]	1.27	-0.02	0.08	-0.01	0.03

5.6. Betrachtung weiterer Effekte

oszillierendes Verhalten. Des Weiteren ist die Wechselwirkung klein, was am kleinen magnetischen Moment liegt. Im Gegensatz zu den vorigen halbmetallischen Oberflächen ist der Austausch jedoch relativ langreichweitig, was den metallischen Charakter bestätigt. Beträgsmäßig liegen die J_{ij} bzw. J_l generell über dem Wert von 0.01 meV bis zu der Distanz von ca. 13.0 Å, was $l = 9$ entspricht. Dahingegen gilt $|J_{ij}| > 0.01$ meV bei der (0001)-h-OF im Falle der Grundzustandskonfiguration T (der Konfiguration U) bis ca. 9.7 Å (11.5 Å), bei der (0001)-t-OF im Fall B_t (U_t) sogar nur bis 6.5 Å (9.7 Å).

Die aus den in Tabelle 5.10 gegebenen Austauschparametern gewonnenen Curietemperaturen für verschiedene Anisotropiewerte sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. Man sieht, dass diese

Tabelle 5.11.: Mittels MC-Simulationen ermittelte Curietemperaturen T_C der (000 $\bar{1}$)-OF in Kelvin für verschiedene Anisotropiewerte Δ . Der Fehler für T_C beträgt ca. 4 K.

Δ [meV]	0.1	0.3	1.0	3.0
T_C [K]	32	36	42	52

sowohl deutlich unterhalb Raumtemperatur als auch unterhalb der Energiedifferenz zwischen spinpolarisierter und nichtspinpolarisierter Lösung liegen. Für $U = 7.5$ eV beträgt die Differenz 11 meV, was einer Temperatur von etwa 128 K entspricht. Somit sind die ermittelten T_C als durchaus realistische Schätzung anzusehen.

5.6. Betrachtung weiterer Effekte

5.6.1. Magnetische Unordnung

Den präsentierten Rechnungen ist allen gemeinsam, dass die ferromagnetische Konfiguration energetisch günstiger ist als die nichtmagnetische. Das bedeutet jedoch nicht, dass der FM Zustand auch den Grundzustand darstellt. Um dies zu überprüfen müsste eine Vielzahl möglicher magnetischer Konfigurationen untersucht werden. Das wiederum würde einen großen numerischen Aufwand bedeuten, da neben den verschiedenen magnetischen Strukturen, welche wiederum eine größere Slab-Einheitszelle benötigten, auch wieder verschiedene SIC-Konfigurationen X ausprobiert werden müssten. Des Weiteren könnte man sich generell niemals sicher sein, ob das momentan energetisch niedrigste System auch tatsächlich dem Grundzustand entspricht oder ob man diesen nur noch nicht gefunden hat. Ein solches Vorgehen ist somit wenig sinnvoll und wurde daher nicht gewählt. Eine nicht sehr aufwendige Möglichkeit zur Untermauerung der gefundenen Resultate jedoch ist durch die Methode der ungeordneten lokalen Momente, kurz DLM-Methode (von *disordered local moments*), [134] gegeben. Dieser liegt die Anwendung der CPA zugrunde, siehe Abschnitt 2.3.2. Es werden in diesem Falle jedoch keine verschiedenen Elemente auf einem Gitterplatz platziert, sondern unterschiedlich spinpolarisierte Atome eines Elements. Da in dieser Arbeit nur kollinearer Magnetismus untersucht wurde, bedeutet letzteres, dass Spin- \uparrow - und Spin- \downarrow -polarisierte Atome mittels der CPA gemischt werden. Somit ist es formal möglich, Temperaturen $T \neq 0$ zu simulieren. Dahinter steckt zum einen die Tatsache, dass mit zunehmender Temperatur die Magnetisierung schwächer wird durch Zunahme der Minoritätselektronen, zum anderen die Annahme, dass sich die Größe der magnetischen Momente nicht ändert. Die DLM-Methode hat daher den Vorteil, sich von der magnetischen Konfiguration des untersuchten Systems und den mit dieser verknüpften Bedingungen zu lösen,

5.6. Betrachtung weiterer Effekte

z.B. Magnetisierung von nichtmagnetischen Atomen durch eine FM Umgebung.

Die DLM wurde auf die jeweiligen magnetischen obersten O-Atom aller drei untersuchten Oberflächen angewendet, also O^1 und O^2 für die (0001)-h-OF, O_t^1 für (0001)-t und \bar{O}^1 für (000 $\bar{1}$). Dabei betrug die Konzentration von Spin- \uparrow - und Spin- \downarrow -polarisiertem Sauerstoff jeweils 50 %. Dies wurde jeweils für die zur OF gehörende SIC-Konfiguration U als auch für den ermittelten SIC-Grundzustand getan. Die daraus resultierenden Gesamtenergiedifferenzen sind in Tabelle 5.12 angegeben. Man sieht dort, dass der DLM-Zustand stets energetisch höher

Tabelle 5.12.: Energiedifferenzen $\Delta E = E(X)_{\text{DLM}} - E(X)_{\text{FM}}$ zwischen den Systemen ohne SIC an p -Elektronen (U, U_t bzw. \bar{U}) und den jeweiligen SIC-Grundzuständen aller drei untersuchten OF. DLM wurde stets für das jeweils oberste Sauerstoffatom (O^1 , O_t^1 bzw. \bar{O}^1) der jeweiligen OF angewendet. Man beachte, dass \bar{U} gleichzeitig der SIC-Grundzustand der (000 $\bar{1}$)-OF ist.

OF	(0001)-h		(0001)-t		(000 $\bar{1}$)
X	U	T	U_t	B_t	\bar{U}
ΔE [eV]	0.33	0.19	0.31	0.28	0.04

liegt als der entsprechende ferromagnetische. Dies ist allerdings noch kein Beleg dafür, dass letzterer den Grundzustand darstellt. Ein interessantes Resultat der DLM-Rechnungen ist, dass die magnetischen Momente von O^2 an der (0001)-h-OF und von \bar{O}^1 an der (000 $\bar{1}$)-OF verschwindend klein werden bzw. im letzteren Falle sogar ganz verschwinden. Für O^2 lässt sich dies dadurch begründen, dass die Magnetisierung durch O^1 induziert ist, welches wie gezeigt ein lokalisiertes magnetisches Moment besitzt. Im Falle von \bar{O}^1 lässt sich dieses Argument nicht anwenden, da das MM von keinem anderen Atom induziert wird. Möglicherweise handelt es sich hier um eine Magnetisierung der Leitungselektronen, welche für das freie Elektronengas unter bestimmten verschiedenen Bedingungen möglich ist [135]. Beiden Atomen ist außerdem gemeinsam, dass ihre p -Orbitale im SIC-Grundzustand keiner Korrekturen bedürfen.

Wie erwähnt stellen die Ergebnisse aus Tabelle 5.12 keinen Beleg dafür dar, dass jeweils die ferromagnetische Konfiguration auch der Grundzustand ist. Für die (000 $\bar{1}$)-OF bestätigen sie lediglich, dass, falls eine ferromagnetische Ordnung besteht, diese sehr instabil ist. Ein starkes Argument für FM an den beiden (0001)-OF jedoch erhält man, wenn man aus den jeweiligen DLM-Zuständen die Austauschparameter mit Hilfe des MFT in CPA-Medien, Gleichung (3.19), ermittelt. Zur besseren Unterscheidung von den vorherigen Abschnitten seien diese mit J_{ij}^D bezeichnet, wobei das D für DLM steht. Sie sind in Tabelle 5.13 für beide Oberflächen angegeben und machen deutlich, dass das System auch oberhalb der kritischen Temperatur bestrebt ist, in einen FM Zustand überzugehen. Die DLM-Austauschparameter sind mitunter sogar stärker als ihre Pendants aus Tabelle 5.3 und 5.7. Da also die bevorzugte magnetische Konfiguration sowohl im ungeordneten als auch im FM geordneten Zustand letztere ist, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die FM Ordnung tatsächlich auch der magnetische Grundzustand ist. Im Falle der (0001)-h-OF muss jedoch zu den Curietemperaturen aus Tabelle 5.4 folgendes angemerkt werden. Da diese insbesondere durch die starke Wechselwirkung J_{12}^l beeinflusst sind, ist zu erwarten, dass sie tatsächlich niedriger ausfallen. Der Grund hierfür ist eine anzunehmende Schwächung des magnetischen Moments auf O^2 aufgrund von Fluktuationen des Moments auf O^1 , was wiederum die J_{12}^l und somit letztendlich T_C verringert.

5.6. Betrachtung weiterer Effekte

Tabelle 5.13.: Die Austauschparameter J_{ij}^D der DLM-Zustände zwischen den Oberflächenatomen der beiden (0001)-Oberflächen. $J_l^{22,D}$ ist aufgrund des verschwindenden magnetischen Moments vernachlässigbar klein. Angegeben sind jeweils die bzgl. p -Elektronen unkorrigierten Zustände und die SIC-Grundzustände. Die Werte sind jeweils über die verschiedenen Untergitter gemittelt, die Abweichung ist jedoch stets kleiner als 1 %. Zur Bezeichnung der SIC-Konfigurationen X siehe Tabelle 5.1 und 5.6.

OF	X		l				
			1	2	3	4	5
(0001)-h	U	$J_l^{11,D}$ [meV]	5.54	0.21	0.69	-0.01	0.16
(0001)-h	U	$J_l^{12,D}$ [meV]	0.24	0.01	0.03	0.00	0.00
(0001)-h	T	$J_l^{11,D}$ [meV]	4.95	0.38	1.39	-0.04	0.13
(0001)-h	T	$J_l^{12,D}$ [meV]	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00
(0001)-t	U _t	J_l^D [meV]	13.51	-0.41	-0.65	0.02	0.02
(0001)-t	B _t	J_l^D [meV]	20.14	-0.33	-0.21	-0.02	-0.12

5.6.2. Nichtkollineare Spinkonfigurationen

Da in der vorliegenden Arbeit keine nichtkollineare Spin-DFT [136] verwendet wurde, kann prinzipiell auch nicht ausgeschlossen werden, dass einer oder mehrere der OF-Grundzustände nichtkollinear magnetischer Natur ist, d.h. Spinspiralen auftreten. Letztere wurde in verschiedenen Experimenten an Oberflächen beobachtet [137–139]. Für die Entstehung von Spinspiralen ist beispielsweise die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung [140, 141], DMWW, verantwortlich. Sie hat die Form

$$H_{\text{DM}} = \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \quad (5.2)$$

wobei \mathbf{D}_{ij} ein konstanter Vektor ist, der sogenannte Dzyaloshinskii-Vektor. Man sieht, dass H_{DM} antisymmetrisch ist. Somit tritt die DMWW an Stellen auf, an denen die Inversionssymmetrie gebrochen ist, insbesondere also an Grenz- und Oberflächen. In einem komplett ferromagnetischen System ist sie zwar formal gleich Null, jedoch verstärkt sie Fluktuationen und schwächt somit die FM Ordnung. In den vorliegenden Systemen kann jedoch erwartet werden, dass die DMWW klein ist. Dies liegt daran, dass sie relativistischen Ursprungs ist und sich u.a. proportional zur Stärke der Spin-Bahn-Kopplung und zur Abweichung des gyromagnetischen Verhältnisses des Materials zu dem von freien Elektronen verhält [141]. Diese Größen können für Sauerstoff als sehr klein angenommen werden.

Auch kann eine durch langreichweitigen und zwischen ferro- und antiferromagnetischem Charakter wechselnden Austausch entsprechend dem Heisenberg-Hamiltonian (3.1) verursachte Verkantung der Spins und eine daraus resultierende Spinspirale wie z.B. in γ -Fe [142] ausgeschlossen werden, da dies in den durchgeführten MC-Simulationen berücksichtigt ist.

5.6.3. Unvollständige Sauerstoffbesetzung an der (0001)-h-Oberfläche

Wie bereits erwähnt kann die betrachtete (0001)-h-Oberfläche, siehe Abbildung 5.2, als die mit Zink abgeschlossene (0001)-OF betrachtet werden, welche durch Sauerstoffadsorption stabilisiert worden ist [11]. Es ist daher naheliegend zu untersuchen, wie sich die magnetischen Eigenschaften der OF bei nicht vollständiger O¹-Besetzung ändern. Letztere wurde mit Hilfe

5.6. Betrachtung weiterer Effekte

der CPA modelliert, d.h. der Gitterplatz von O^1 wurde mit der Konzentration c durch O^1 und mit $1 - c$ durch eine Empty Sphere besetzt. Dabei wurden keine SIC-Korrekturen auf O^1 angewendet, d.h. die Resultate entsprechen der Konfiguration U entsprechend Tabelle 5.1. Die daraus resultierenden, an O^1 und O^2 induzierten magnetischen Momente sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Darin erkennt man zunächst eine starke Abhängigkeit des induzierten

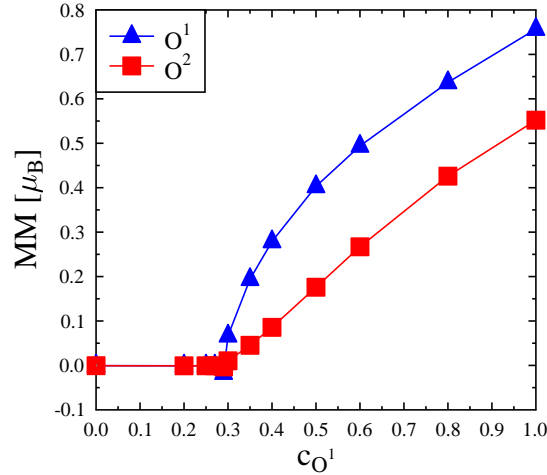


Abbildung 5.8.: Abhängigkeit des an O^1 und O^2 induzierten magnetischen Moments MM von der Konzentration c von O^1 .

Moments von der Besetzung des (0001)-OF-Atoms O^1 . Dies ist zu erwarten, da mit einer Abnahme der Sauerstoffkonzentration die Dichte der Lochzustände reduziert wird, welche für die Entstehung des MM verantwortlich sind. Insbesondere ist ein Zusammenbruch der Magnetisierung für Konzentrationen $c \lesssim 0.3$ deutlich sichtbar. Der Grund dafür ist, dass erst für $c > 0.25$ lokalisierte Lochzustände entstehen, für niedrigere Werte werden diese zunächst mit den 0.25 ungebundenen Elektronen [11] des Zn^1 -Atoms gefüllt.

Es ist zu erwarten, dass eine solche Schwächung des MM auch zu einer Verkleinerung der Austauschparameter führt. Deren Berechnung mittels des MFT für CPA-Medien, Gleichung (3.19), bestätigt dies; der Verlauf der Werte für die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn (NN), J_{ab}^l , in Abhängigkeit von c ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Diese zeigt, dass die beiden wesentlichen Beiträge, J_1^{11} und J_1^{12} , monoton wachsen mit größer werdenden MM an O^1 und O^2 . Dabei wächst J_1^{12} wesentlich stärker als J_1^{11} , es steigt sogar noch, wenn man das Anwachsen der MM an den O-Atomen mit berücksichtigt, siehe hierzu auch Abbildung 5.9 rechts. Im Gegensatz dazu wird der Anstieg der WW zwischen den O^1 schwächer, d.h. die WW selbst wird kleiner, falls von der Stärke des MM bereinigt.

Die aus den in Abbildung 5.9 gegebenen Austauschparametern resultierenden kritischen Temperaturen sind in Tabelle 5.14 aufgelistet. Darin erkennt man, dass bei nur teilweiser O^1 -Besetzung $c(O^1)$ die Curietemperaturen stark reduziert sind. Dies wiederum lässt sich mit der starken Abhängigkeit des MM von $c(O^1)$ erklären. Bei nicht vollständiger Besetzung ist die magnetische Energie, die durch eine ferromagnetische Ausrichtung der Momente gewonnen werden kann, zu klein.

5.7. Zusammenfassung

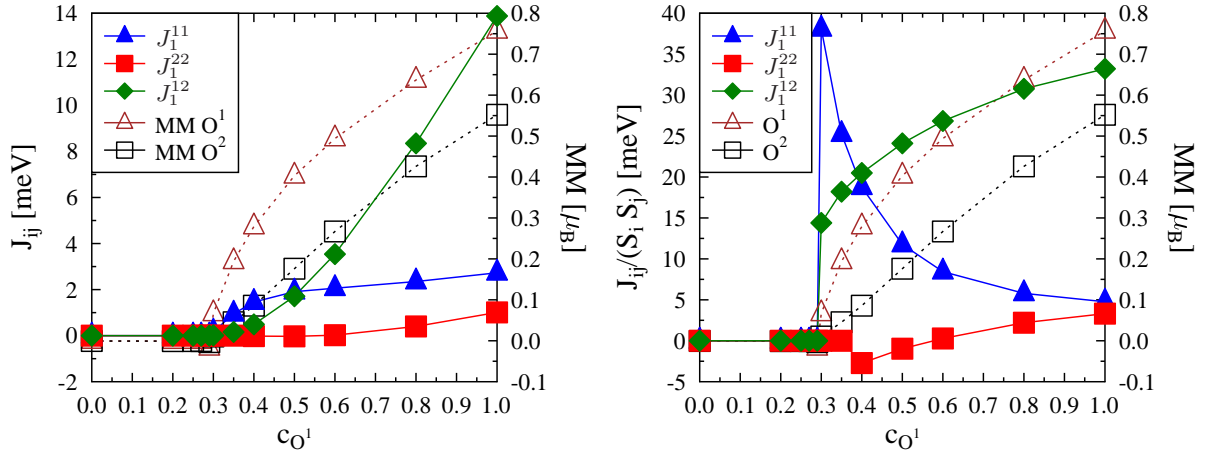


Abbildung 5.9.: *Links:* Abhängigkeit der WW zwischen NN-Paaren von O¹ und O² von der O¹-Konzentration. Zum Vergleich sind auch die magnetischen Momente aus Abbildung 5.8 mit angegeben. *Rechts:* Das gleiche, jedoch sind die J_{ij} durch die entsprechende Länge $|\mathbf{S}_i||\mathbf{S}_j|$ der MM geteilt und entsprechen somit den \tilde{J}_{ij} aus Gleichung (3.1).

Tabelle 5.14.: Mittels MC-Simulationen ermittelte Curietemperaturen T_C der (000 $\bar{1}$)-OF in Kelvin in Abhängigkeit der Besetzung des O¹-Platzes für verschiedene Anisotropiewerte Δ . Der Fehler für T_C beträgt ca. 4 K.

$c(O^1)$	Δ [meV]			
	0.1	0.3	1.0	3.0
0.4	13	16	22	30
0.5	30	34	42	54
0.6	56	62	74	88
0.8	156	160	174	198

5.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von drei polaren Zinkoxid-Oberflächen mit Sauerstoff-Terminierung untersucht. Es wurde zunächst gezeigt, dass alle drei magnetisch sind. Der Grund dafür sind die an der Oberfläche induzierten p -Lochzustände, die eine Aufspaltung der beiden Spinkanäle bewirken. Dabei weisen die (0001)-h- und (0001)-t-OF halbmetallisches Verhalten und die induzierten magnetischen Momente entsprechen mit ca. $1.5 \mu_B$ der Anzahl der induzierten Lochzustände. Die Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Momenten ist stark und langreichweitig, so dass sich mittels Monte-Carlo-Simulationen Curie-Temperaturen von > 300 K bzw. > 150 K für die h- bzw. t-OF ergeben, wobei der genaue Wert von der magnetischen Anisotropie abhängig ist. Die (000 $\bar{1}$)-OF hingegen ist metallisch und das induzierte MM mit ca. $0.2 \mu_B$ klein und thermodynamisch nicht sehr stabil, der Energiegewinn durch die Magnetisierung gegenüber dem nichtmagnetis-

5.7. Zusammenfassung

chen Grundzustand liegt in der Größenordnung von 10 meV. Die Reichweite der WW zwischen den Momenten hat metallischen Charakter und ist daher groß, die ermittelten kritischen Temperaturen liegen aber aufgrund des kleinen MM nur im Bereich von 30 bis 52 K.

Ebenso wurde gezeigt, dass an dem jeweils obersten Sauerstoffatom der zwei untersuchten (0001)-OF stark lokalisierte p -Zustände auftreten, deren Behandlung Korrelationskorrekturen erfordert. Werden diese in Form von SIC angewendet, so zeigt sich zunächst, dass die Halbmetallizität der OF erhalten bleibt. Die MM an den Atomen mit SI-korrigierten p -Zuständen werden vergrößert und die magnetische Wechselwirkung zwischen den vergrößerten Momenten wird stärker, aber insgesamt kurzreichweitiger. Die Curie-Temperaturen bleiben im Falle der (0001)-h-OF annähernd gleich, im Falle der (0001)-t-OF jedoch wird sie auf Raumtemperatur angehoben.

Somit zeigt sich, dass im Gegensatz zum DIM im Volumenmaterial die magnetische Wechselwirkung auch unter Einfluss von Korrelationskorrekturen nicht zusammenbricht und eine magnetische Ordnung verhindert. Zwar werden die langreichweitigen Beiträge stark abgeschwächt, dies kann jedoch durch die Zunahme der kurzreichweitigen Beiträge kompensiert werden bzw. wie Fall der (0001)-t-OF gezeigt, kann diese Zunahme sogar eine Erhöhung des effektiven Austauschs bewirken, was wiederum zu einer starken Zunahme der Curie-Temperatur führt. Der Grund dafür ist das Vorhandensein der vielen magnetischen Momente an der OF. Durch diese entsteht an der OF eine Region mit solchen Eigenschaften, insbesondere Halbmetallizität, die eine langreichweitige magnetische Ordnung innerhalb dieser Region ermöglicht. Unter der Voraussetzung, dass es gelingt, solche polaren Oberflächen zu stabilisieren, sind diese auch geeignete Kandidaten für technologische Anwendungen, da der hier auftretende Magnetismus intrinsischer Natur ist.

6. Die Reihe der Übergangsmetallfluoride

6.1. Einleitung

Auf dem Gebiet der Spintronik sind viele Geräte und Bauelemente realisiert und vorgeschlagen worden, die den sogenannten Exchange-Bias- (EB-) Effekt [143] zur Stabilisierung der Magnetisierungsrichtung nutzen. Dies sind beispielsweise Leseköpfe, magnetische Sensoren und magnetoresistive Speicher [18]. Der EB-Effekt tritt an Grenzflächen zwischen Ferro- und Antiferromagneten auf und bewirkt eine Verschiebung der Hystereseschleife eines Ferromagneten um das EB-Feld, welche den stabilisierenden Effekt herbeiführt. Zur Erforschung dieses Effekts und auch anderer magnetischer Phänomene, beispielsweise in Multiferroika, wurde und wird häufig auf Materialien aus der Reihe der Übergangsmetallfluoride MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 und NiF_2 zurückgegriffen [18, 144–150]. Ein Grund hierfür ist neben dem antiferromagnetischen Charakter deren Eigenschaft, abhängig von Temperatur und Druck in verschiedenen Strukturen zu kristallisieren, insbesondere in dünnen Filmen [151–153].

Unter Standardbedingungen bilden die TMF im unendlich ausgedehnten Festkörper allesamt die Rutilstruktur, welche in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Die zugehörigen Gitterparameter a

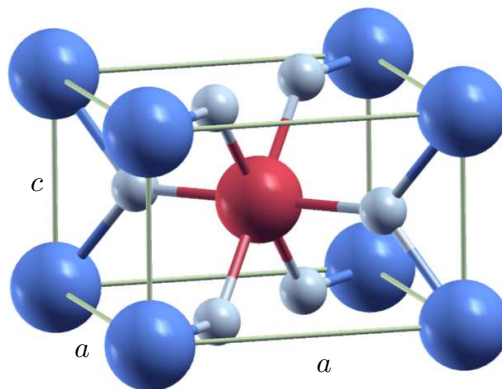


Abbildung 6.1.: Rutilstruktur der TMF. Die großen Kugeln repräsentieren die TM-Atome, die verschiedenen Farben blau und rot markieren dabei die magnetischen Untergitter. Die F-Atome sind durch die kleinen grauen Kugeln dargestellt.

und c und der interne Parameter u sind in Tabelle 6.2 in Abschnitt 6.3 angegeben. Bei den TMF handelt es sich um antiferromagnetische Isolatoren. Die zugehörigen Bandlücken sind, so weit diese auffindbar waren, ebenfalls in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die Néel-Temperaturen T_N von MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 und NiF_2 betragen 67.4, 78.4, 37.7 bzw. 73.2 K. Abbildung 6.1 verdeutlicht die magnetische Struktur; die zwei Übergangsmetall- (TM-) Atome sind entgegengesetzt spinpolarisiert, wobei sie sich entlang a und c jeweils ferromagnetisch anordnen [66]. Der dominante Wechselwirkungsmechanismus ist der Superaustausch [62], siehe auch Abschnitt 3.1.1.

Für Temperaturen unterhalb T_N wird die perfekte Rutilstruktur vor allem durch Jahn-Teller-Effekte verzerrt [20].

Die Reihe der TMF stellt aufgrund der partiell besetzten $3d$ -Orbitale der TM-Atome stark korrelierte Systeme dar. Dies macht sie zu einer Herausforderung für DFT-Berechnungen [19, 20, 154, 155]. Wie schon in den vorigen Kapiteln erläutert besteht eine Möglichkeit zur adäquaten Behandlung solcher Systeme in der Anwendung der SIC. Letztere wurde bereits erfolgreich angewendet, um die Beschreibung der elektronischen Struktur der Reihe der Übergangsmetallmonoxide (TMO, von engl. *transition metal oxides*), MnO, FeO, CoO und NiO, entscheidend zu verbessern und deren magnetische Eigenschaften in gutem Einklang mit experimentellen Ergebnissen zu reproduzieren [39, 40]. Die TMO stellen, ähnlich den TMF, eine Reihe antiferromagnetischer Isolatoren mit jeweils ähnlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften dar. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Behandlung der Reihe der TMF im Rahmen der SI-korrigierten KKR-Methode analoge Resultate liefert.

Das vorliegende Kapitel widmet sich daher der Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der TMF. Hierzu werden zunächst im folgenden Abschnitt die technischen Details der *ab-initio*-Berechnungen erläutert. Anschließend werden in Abschnitt 6.3 die ermittelten strukturellen und elektronischen Eigenschaften präsentiert und diskutiert, bevor in Abschnitt 6.4 die Ergebnisse zu den magnetischen Eigenschaften dargelegt werden. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung.

6.2. Technische Details

Wie bereits erwähnt kristallisieren die TMF in der tetragonalen Rutilstruktur, was der Raumgruppe $P4_2/mnm$, 136 bzw. D_{4h}^{14} entspricht. In kartesischen Koordinaten ergeben sich somit für die beiden TM-Atome die Positionen $(0, 0, 0)$ und $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2})$, für die vier F-Atome $(\pm u a, \pm u a, 0)$ und $((\frac{1}{2} \pm u) a, (\frac{1}{2} \pm u) a, \frac{c}{2})$. Durch Jahn-Teller-Effekte verursachte Verzerrungen wurden bei der Konstruktion der jeweiligen Einheitszellen vernachlässigt. Für eine verbesserte Raumauffüllung wurden wie auch im Falle der ZnO-Oberflächen in Kapitel 5 die sogenannten Empty Spheres (ES) verwendet. Eine TMF-Einheitszelle bestand somit aus insgesamt aus 14 Gitterplätzen, darunter 2 TM-, 4 F-Atome und 8 ES.

Zur Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften wurde zunächst für die jeweiligen experimentellen Gitterparameter entsprechend Tabelle 6.2 und die experimentell beobachtete antiferromagnetische Struktur entsprechend Abbildung 6.1 die energetisch niedrigste SIC-Konfiguration ermittelt. Für diese wurden anschließend die a und c bestimmt, die die Gesamtenergie in der a - c -Ebene, $E_{\text{tot}}(a, c)$, minimieren. Dies geschah mittels Fitten an die Zustandsgleichung nach Murnaghan [156]. Dabei wurde stichprobenartig überprüft, ob andere SIC-Konfigurationen für verschiedene Werte von a und c niedrigere Energien aufweisen als das ermittelte Minimum. Dabei wurde stets der globale Charakter des Minimums bestätigt. Für den internen Parameter u wurde stets der experimentelle Wert verwendet. Eine exaktere Bestimmung der Gleichgewichtsgitterparameter ist in Anbetracht der sehr kleinen Energiedifferenzen, verbunden mit der begrenzten Genauigkeit der KKR-Methode im Bezug auf Gesamtenergien, nicht sinnvoll. Ein Beispiel für $E_{\text{tot}}(a, c)$ ist in Abbildung 6.2 für NiF₂ gegeben. Die elektronische Struktur und die magnetischen Eigenschaften wurden für die auf diese Weise ermittelten Gitterparameter a_{eq} und c_{eq} untersucht.

Zur Konstruktion der Potentiale wurde aufgrund der komplexen Rutilstruktur die sogenannte Full-Charge-Approximation verwendet, welche die Einheitszelle in Voronoi-Polyeder um

6.3. Strukturelle und elektronische Eigenschaften

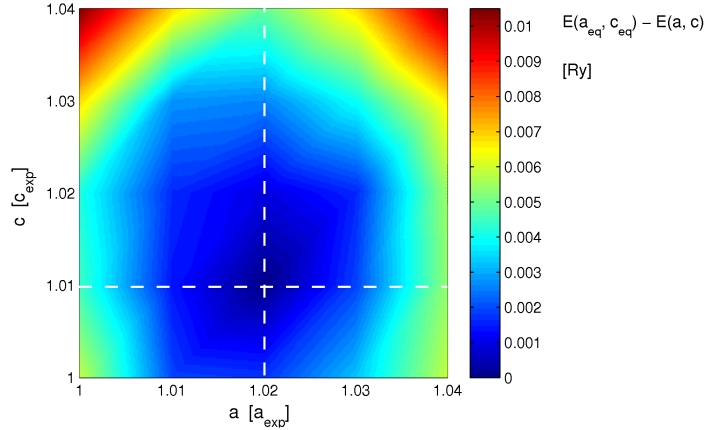


Abbildung 6.2.: Differenz aus Gesamtenergie in Abhängigkeit von a und c , $E_{\text{tot}}(a, c)$, und der Gesamtenergie der Gleichgewichtsgitterparameter a_{eq} und c_{eq} , welche $E_{\text{tot}}(a, c)$ minimieren. Deutlich erkennbar sind die Gleichgewichtskordinaten in der Nähe von $a = 1.02 a_{\text{exp}}$ und $c = 1.01 c_{\text{exp}}$.

die entsprechenden Gitterplätze zerlegt. Um den elektronischen Grundzustand zu ermitteln, wurde jeweils über eine komplexe Energiekurve mit 24 Gaußschen Quadraturpunkten integriert. Die Brillouinzone wurde hierfür in 14^3 k -Punkte unterteilt. Anschließend wurden, analog zu Kapitel 5, die magnetischen Eigenschaften des jeweiligen Systems untersucht, indem mit Hilfe des Magnetic Force Theorems (MFT), Gleichung (3.18), die Austauschparameter J_{ij} berechnet wurden. Zu diesem Zweck wurde die obige Energiekontur beibehalten, das k -Punktenetz wurde jedoch für die letzten 6 Energiepunkte in der Nähe der Fermienergie auf 60^3 Punkte erhöht. In allen Fällen wurde die Konvergenz der untersuchten Größen bezüglich der Anzahl der Energie- und k -Punkte sichergestellt.

Unter Verwendung der J_{ij} wurden dann das Magnonenspektrum mit Hilfe des Ansatzes über Gleichungen (3.13) und (3.14) berechnet und die Néel-Temperaturen mit Hilfe von MC-Simulationen ermittelt. Für letztere wurden kubische Gitter der Kantenlänge 18, 20 und 22 Einheitszellen mit jeweils 2 TM-Atomen konstruiert. Die Verwendung unterschiedlicher Gittergrößen diene wiederum zur Vermeidung des *finite-size*-Effekts.

Weitere Details zur Anwendung der lokalen SIC, deren kombinierten Anwendung mit dem MFT, sowie zu den MC-Simulationen sind in anderen Arbeiten gegeben [39, 40, 52].

6.3. Strukturelle und elektronische Eigenschaften

Wie im vorigen Abschnitt erläutert wurden zunächst die SIC-Grundzustandskonfigurationen für jedes TMF ermittelt. Dabei stellte sich heraus, dass sämtliche Majoritäts- d -Elektronen der SI-Korrektur bedürfen. Abhängig vom jeweiligen TM müssen zusätzlich unterschiedlich viele d -Zustände im Minoritätskanal, d^\downarrow , korrigiert werden. Eine Übersicht über dieses Korrekturschema ist in Tabelle 6.1 gegeben. Man erkennt, dass die Konfigurationen den Hundschen Regeln genügen, was qualitativ mit den Ergebnissen für die Reihe der TMO übereinstimmt [39]. Die korrigierten Orbitale selbst unterscheiden sich jedoch von denen aus Arbeit [39], was an der unterschiedlichen Anordnung der Ligandenatome um das TM-Metall liegt. Im Falle der

6.3. Strukturelle und elektronische Eigenschaften

Tabelle 6.1.: Korrigierte d -Orbitale im Minoritätskanal des jeweiligen TM-Atoms im SIC-Grundzustand. Für alle TMF wurden stets sämtliche Majoritäts- d -Zustände korrigiert.

	MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂
d^\downarrow -Zustände	–	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$

Rutilstruktur bilden diese ein verzerrtes Oktaeder [19].

Auffällig in Tabelle 6.1 ist jedoch die Tatsache, dass für CoF₂ zwei Orbitale korrigiert werden, die formal als e_g bezeichnet werden können, $d_{z^2}^\downarrow$ und $d_{x^2-y^2}^\downarrow$, während im Falle von NiF₂ das $d_{z^2}^\downarrow$ weg fällt. Der Grund hierfür ist, dass der nächste zu korrigierende Zustand ein zweifach entarteter ist, nämlich d_{yz}^\downarrow bzw. d_{xz}^\downarrow . Da ein durch SI-Korrektur von nur einem dieser Zustände verursachter Symmetriebruch offenbar energetisch unvorteilhaft ist, wie auch eine Korrektur von 4 Orbitalen, ist es günstiger, statt $d_{z^2}^\downarrow$ (Besetzungszahl für NiF₂ in LDA: 0.74) und $d_{x^2-y^2}^\downarrow$ (0.98) und entweder d_{yz}^\downarrow oder d_{xz}^\downarrow (jeweils 0.63) nur $d_{x^2-y^2}^\downarrow$ und sowohl d_{yz}^\downarrow als auch d_{xz}^\downarrow zu korrigieren. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden SIC-Konfigurationen ist überdies mit ca. 0.3 eV klein. Generell lässt sich für die Reihe der TMF, insbesondere jedoch für NiF₂ sagen, dass die Auswahl der mit SIC zu behandelnden Orbitale nicht so unproblematisch wie im Fall der TMO ist. Die Ursache dafür ist, dass im LDA-Grundzustand sämtliche Minoritäts- d -Zustände jeweils partiell besetzt sind und lediglich $d_{x^2-y^2}^\downarrow$ voll (NiF₂) bzw. annähernd voll besetzt ist. Dies ist in Abbildung 6.3a) am Beispiel von CoF₂ illustriert. Die dort gezeigten unbesetzten Minoritätszustände oberhalb der Fermienergie, im Falle von CoF₂ bei ca. 1 eV, existieren auch für FeF₂ und NiF₂. Diese orbitalabhängige Ladungsverteilung führt insbesondere im Fall von NiF₂ dazu, dass nicht, wie im Fall der TMO [39], zwischen fast besetzten und fast unbesetzten Orbitalen die mit SIC zu behandelnden zu bestimmen sind, sondern dass eine Auswahl aus ähnlich stark besetzten Orbitalen getroffen werden muss.

Die mit den in Tabelle 6.1 verwendeten SIC-Konfigurationen ermittelten Grundzustandsgitterparameter a_{eq} und c_{eq} sind in Tabelle 6.2 gegeben. Im Vergleich mit den experimentellen Werten sind die berechneten a stets größer, die Abweichungen sind jedoch mit Ausnahme von FeF₂, für welches die Überschätzung 4 % beträgt, klein. Überdies stimmen sie sehr gut mit theoretischen Werten überein, die für die relaxierte, d.h. verzerrte, Einheitszelle gelten und mittels Unrestricted-Hartree-Fock-Methode (UHF) gewonnen wurden [20]. Im Gegensatz zu a sind im Falle von MnF₂, FeF₂ und CoF₂ die berechneten c kleiner als die experimentellen, im Falle von NiF₂ ist c größer. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist wiederum sehr gut außer für FeF₂, für welches die Abweichung ca. 5 % beträgt. Die theoretische Überschätzung von a und Unterschätzung von c heben sich beim Gleichgewichtsvolumen teilweise auf, die berechneten Werte stimmen gut mit den experimentellen überein. Die Abweichung ist außerdem stets kleiner als im Falle von UHF-Rechnungen, am größten ist sie für NiF₂ aufgrund der Überschätzung beider Gitterparameter.

Die Bedeutung der SIC für die *ab-initio*-Behandlung der stark lokalisierten $3d$ -Orbitale der Reihe der TMF zeigt sich bei Betrachtung der elektronischen Eigenschaften. Tabelle 6.2 verdeutlicht, dass die LDA die Korrelationen nicht korrekt beschreibt und die Bandlücke somit extrem unterschätzt bzw. sogar metallisches Verhalten vorhersagt. Dies deckt sich qualitativ mit anderen LDA-Rechnungen, wobei diese jedoch für MnF₂ eine Bandlücke von 2 eV vorhersagen [19]. Der Grund für die Abweichung könnte die in dieser Arbeit große Wahl des Wigner-

6.3. Strukturelle und elektronische Eigenschaften

Tabelle 6.2.: Einige strukturelle und elektronische Eigenschaften der untersuchten TMF.

Größe		MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂
a [Å]	Experiment ^a	4.874	4.700	4.695	4.650
	SIC-LDA	4.937	4.888	4.817	4.743
c [Å]	Experiment ^a	3.310	3.310	3.182	3.084
	SIC-LDA	3.287	3.144	3.150	3.115
V [Å ³]	Experiment ^a	78.62	73.12	70.15	66.68
	SIC-LDA	80.12	75.12	73.09	70.08
E_g [eV]	Experiment	15.5 ^b	–	–	9 ^c
	SIC-LDA	6.4	5.4	4.9	3.7
	LDA	0.0	0.0	0.0	0.4
MM auf TM [μ_B]	Experiment	5.12 ^d , 4.95 ^e	4.05 ^d , 4.01 ^f	2.57 ^g , 2.60 ^h	1.99 ^d
	SIC-LDA	4.74	3.81	2.84	1.86
	LDA	4.79	3.57	2.54	1.44
	UHF ^a	4.94	3.93	2.93	1.94

^aReferenz [20] und Referenzen darin.

^bReferenz [157]

^cReferenz [158]

^dReferenz [159]

^eReferenz [145]

^fReferenz [160], Spinmoment

^gReferenz [147]

^hReferenz [161]

Seitz-Radius der TM-Atome sein. Dieser wurde so gewählt, dass die Gesamtenergie minimiert wird. Die Anwendung von SIC erzeugt bei allen vier TMF eine große Bandlücke E_g , wie ebenfalls in Tabelle 6.2 zu sehen ist. E_g ist am größten für MnF₂ und nimmt entlang der Reihe der TMF ab. Da für FeF₂ und CoF₂ keine experimentellen Werte gefunden werden konnten, lässt sich über den tendenziellen Verlauf der theoretische Werte kein Vergleich mit dem Experiment anstellen. Bezüglich MnF₂ und NiF₂ stimme jedoch die Tendenz, allerdings sind die berechneten Werte verglichen mit dem Experiment weiterhin mehr als 50 % zu klein.

Der Effekt der SIC ist am Beispiel CoF₂ in Abbildung 6.3 illustriert. Im unkorrigierten Fall ist der Minoritätskanal um die Fermienergie herum besetzt. Das bedeutet, dass CoF₂ metallischen Charakter hat. Die d -Zustände sind bereits relativ stark lokalisiert, was einerseits an den schmalen Peaks und andererseits an den relativ starken Resonanzen von $\delta(E)$ erkennbar ist. Im Falle des SIC-Grundzustands werden die korrigierten Spinkanäle zu niedrigeren Energien unterhalb der p -Zustände der Fluoratome verschoben. Letztere sind an den schwachen Hybridisierungseffekten mit den d -Elektronen unterhalb der Fermienergie (im SIC-Grundzustand) bzw. unterhalb -6 eV erkennbar. Dadurch öffnet sich eine Bandlücke der Größe von 5.8 eV zwischen den unbesetzten d -Zuständen des Co und den besetzten von Co und F.

Es sei noch angemerkt, dass die Verwendung der GGA ebenfalls eine Bandlücke für die gesamte Reihe der TMF öffnet. Diese ist jedoch in allen Fällen weiterhin sehr klein [19].

Der Effekt der SIC auf die Wigner-Verweilzeit ist in den Abbildungen 6.3c) und d) zu erkennen. Die $3d$ -Zustände sind bereits in der LDA stark lokalisiert, erkennbar an der recht scharfen

6.3. Strukturelle und elektronische Eigenschaften

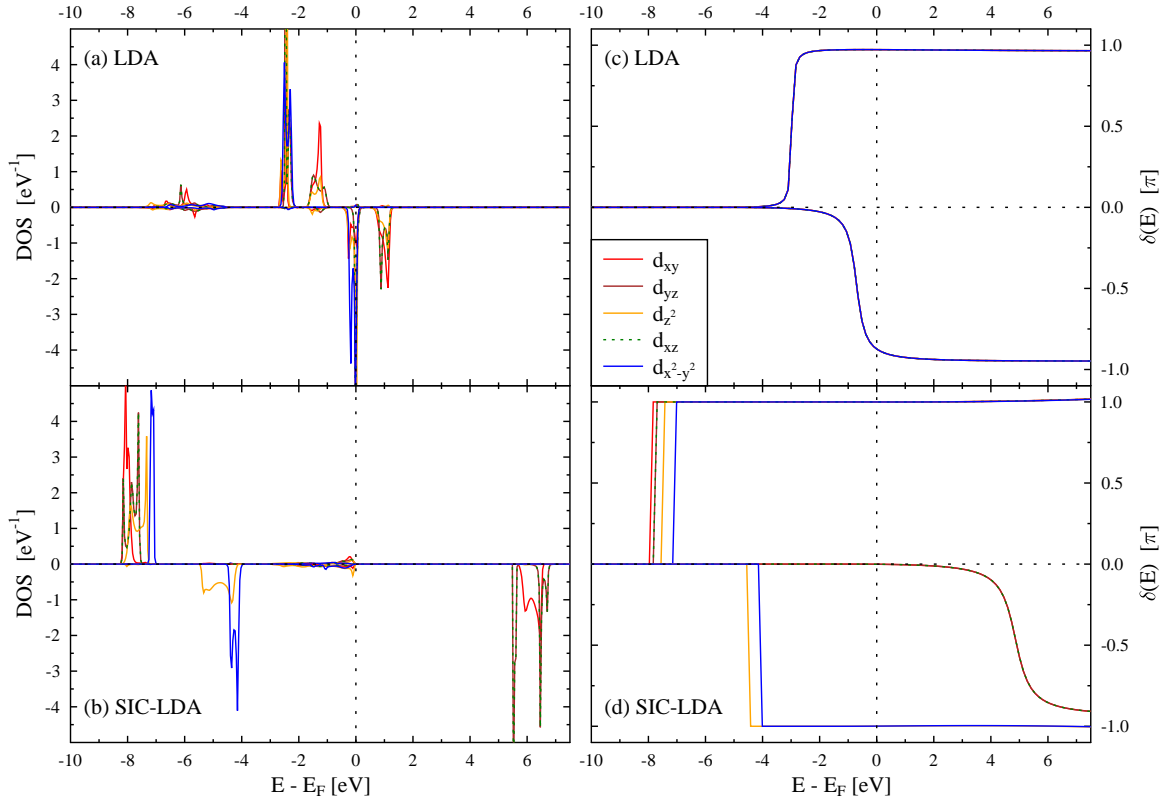


Abbildung 6.3.: Zustandsdichte der d -Elektronen von CoF_2 im LDA-Grundzustand (a) und im SIC-LDA-Grundzustand (b). Die zugehörigen Streuphasen $\delta(E)$ im Falle von LDA (c) bzw. SIC-LDA (d) sind in der rechten Spalte abgebildet. In (c) liegen die Kurven innerhalb eines Spinkanals jeweils übereinander. Negative Verläufe in c) und d) repräsentieren die $\delta(E)$ der Minoritätszustände.

Kante. Diese Resonanz wird für die korrigierten Kanäle noch erhöht. Man sieht im SIC-LDA Fall, dass die Streuphase mehr oder weniger abrupt von 0 auf π springt, was einer erhöhten Wigner-Verweilzeit und somit einer erhöhten Lokalisierung entspricht.

Die Wichtigkeit von SIC zeigt sich auch bei der Betrachtung des magnetischen Moments der TM-Atome. Experimentell ist bekannt, dass die Reihe der TMF mit Ausnahme von CoF_2 diesbezüglich durch hohe Werte, die ungefähr denen isolierter Atome entsprechen, charakterisiert ist. Dies ist auch in Tabelle 6.2 zu erkennen. Ebenso zeigt sich dort eine gute Übereinstimmung der jeweiligen SIC-Resultate mit dem experimentellen Wert, wobei CoF_2 wiederum eine Ausnahme darstellt aufgrund des relativ kleinen Moments, bezogen auf den zu erwartenden ganzzahligen Wert von $3 \mu_B$. Im Falle von LDA ohne SIC sind die ermittelten Momente daher zu klein, im Falle von CoF_2 ist hingegen eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen. Die mittels LDA ermittelten magnetischen Momente stimmen gut mit anderen Rechnungen überein [19], in denen die GGA und ebenfalls die LDA im Rahmen eines Augmented-Plane-Wave-Ansatz verwendet wurden.

Tabelle 6.2 zeigt zudem, dass sich bezüglich des MM aufgrund dessen fast ganzzahligen ex-

6.4. Magnetische Eigenschaften

perimentellen Werte – wiederum mit CoF_2 als Ausnahme – eine noch bessere Übereinstimmung mit Hilfe des UHF-Ansatzes erzielen lässt [20].

6.4. Magnetische Eigenschaften

Für die vier in Abschnitt 6.3 ermittelten SIC-Grundzustände, deren strukturelle und elektronische Merkmale in Tabellen 6.1 und 6.2 aufgelistet sind, wurden mittels MFT die Austauschparameter J_{ij} berechnet. Diese sind für die drei nächsten Nachbarn und nach Schalenindex geordnet in Tabelle 6.3 den experimentellen Werten gegenüber gestellt. Dabei beschreibt J_1

Tabelle 6.3.: Mittels MFT ermittelte magnetische Austauschparameter J_1 , J_2 und J_3 für die drei nächsten Nachbarn und die mittels MFA bzw. MC-Simulationen ermittelten Néel-Temperaturen T_N . Die in den Referenzen angegebenen experimentellen Werte für die Austauschparameter wurden gegebenenfalls mit den Faktoren S^2 und $1/2$ entsprechend dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Hamiltonian (3.1) multipliziert. Alle experimentellen Werte für T_N sind Referenz [20] entnommen.

Größe	Methode	MnF_2^a	FeF_2^b	CoF_2^c	NiF_2^d
J_1 [meV]	Experiment	0.18	0.01	0.12	0.01
	SIC-LDA	-0.01	-0.12	-0.28	-0.73
J_2 [meV]	Experiment	-0.95	-0.90	-0.63	-0.86
	SIC-LDA	-0.46	-0.72	-0.38	-0.45
J_3 [meV]	Experiment	-0.03	-0.05	—	0.05
	SIC-LDA	$\simeq -0.00$	$\simeq -0.00$	$\simeq 0.00$	$\simeq 0.00$
T_N [K]	Experiment ^c	67	78	38	73
	SIC-LDA, MC	28	48	32	20
	SIC-LDA, MFA	39	63	42	28

^aReferenz [162], $\Delta J = \pm 0.001$ meV.

^bReferenz [163], $\Delta J_{1/2/3} = \pm 0.01/0.02/0.01$ meV.

^cReferenz [20]

^dReferenz [164], $\Delta J_{1/2/3} = \pm 0.03/0.02/0.03$ meV.

die WW zwischen zwei benachbarten TM-Atomen im gleichen magnetischen Untergitter entlang der c -Achse, J_2 zwischen solchen auf verschiedenen magnetischen Untergittern entlang der Einheitszellendiagonalen und J_3 zwischen TM-Atomen im gleichen magnetischen Untergitter entlang der a -Achse. Abbildung 6.4 zeigt die jeweilige Wechselwirkungspartner. Es sei noch angemerkt, dass für alle vier TMF die Parameter J_6 , welche den Austausch zwischen übernächsten Nachbarn entlang c beschreiben, und J_7 , dargestellt durch den gestrichelten Doppelpfeil in Abbildung 6.4, jeweils $J = -0.01$ meV gilt. Sämtliche anderen J sind vernachlässigbar klein. Die berechneten Austauschparameter sind somit charakteristisch für Superaustausch.

Experimentell ist bekannt (siehe Tabelle 6.3), dass der Hauptbeitrag zur magnetischen WW von den J_2 stammt. Dieses Verhalten wird auch von den berechneten Werten widergegeben mit Ausnahme von NiF_2 , für welches $J_1 = -0.73$ meV deutlich größer als $J_2 = -0.45$ meV gilt. Für alle TMF wird der AF Charakter von J_2 korrekt widergegeben. Weiterhin zeigt Tabelle 6.3, dass für FeF_2 die quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment sehr gut ist. Die beobachtete

6.4. Magnetische Eigenschaften

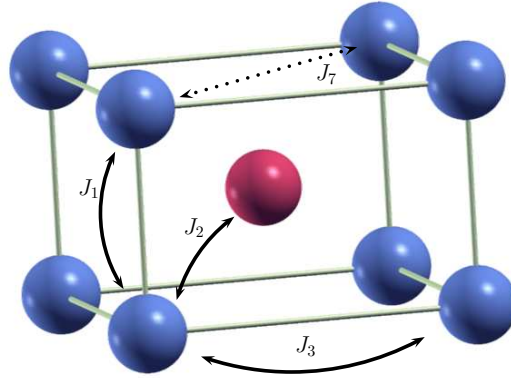


Abbildung 6.4.: Veranschaulichung der in Tabelle 6.3 dargestellten Wechselwirkungsparameter J_1 , J_2 und J_3 . Die gestrichelte Linie markiert den Austausch zwischen siebent-nächsten Nachbarn, J_7 .

generelle Unterschätzung der J_2 tritt auch im Falle der UHF-Methode auf [20], die in diesem Verfahren mittels Energiedifferenzen (siehe Abschnitt 3.3.1) gewonnenen J_2 unterschätzen die experimentellen Werte wesentlich stärker. Dahingegen überschätzen mittels GGA und ebenfalls durch Energiedifferenzen berechnete Werte die J_2 um mindestens den Faktor 2 bis 5 [155].

Im Falle der J_1 hingegen ist keinerlei Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erkennbar, insbesondere wird der FM Charakter nicht wiedergegeben. Im Falle von MnF_2 und FeF_2 ist die quantitative Abweichung aufgrund der betragsmäßig kleinen theoretischen und experimentellen Werte gering. Weiterhin ist auffällig, dass die J_1 mit zunehmender Ordnungszahl stärker AF werden. Dies steht im Gegensatz zu den auf gleiche Weise gewonnenen Resultaten für die Reihe der TMO [40]. Für diese wird der AF Charakter schwächer, für NiO wurde er sogar FM. Es ist allerdings festzuhalten, dass auch für die J_1 der TMO keine Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten wurde. Ein möglicher Grund für die Zunahme des AF Charakter der J_1 der TMF ist der kleiner werdende Gitterparameter c , siehe Tabelle 6.2, welcher in einem wachsenden direkten und indirekten elektronischen Überlapp der Orbitale entlang c resultiert. Für MnF_2 ist c am größten und J_1 am schwächsten, für FeF_2 und CoF_2 ist c in etwa gleichgroß und J_1 auch, NiF_2 hat den kleinsten Wert für c und den mit Abstand stärksten Parameter J_1 .

Die J_3 stimmen insofern mit dem den experimentellen Werten überein, dass sie extrem schwach sind. Dies ist in Anbetracht des Superaustauschs als Wechselwirkungsmechanismus und der Tatsache, dass sich zwischen zwei TM-Atomen entlang a zwei nicht auf der direkten Verbindungslinie liegende F-Atome befinden, auch zu erwarten. Die verschwindenden J_3 unterstützen zudem die Annahme, dass die TMF gut durch das Heisenberg-Modell beschrieben werden, d.h. dass lokalisierte Spins vorliegen. In Anbetracht der Größe der J_3 ist es nicht sinnvoll, diese ausführlicher zu diskutieren.

Die aus den berechneten Austauschparametern mittels MC-Simulationen und MFA gewonnenen Néel-Temperaturen sind ebenfalls in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Dort erkennt man, dass beide Verfahren die experimentellen Werte zum Teil grob unterschätzen. Während ein zu niedriges Resultat mit dem MC-Verfahren zu erwarten ist, widerspricht dieses Ergebnis im Zusammenhang mit der MFA der generellen Erfahrung, dass diese kritische Temperaturen überschätzt. Der Grund dafür ist in diesem Fall zum einen die Unterschätzung der J_2 und zum anderen der ermittelte AF Charakter der J_1 . Letzterer destabilisiert die in Abbildung 6.1

6.4. Magnetische Eigenschaften

gezeigte magnetische Struktur, da durch diesen die FM Ausrichtung der TM-Atome entlang c energetisch ungünstig wird. Dieser Effekt kommt insbesondere beim NiF_2 zum Tragen.

Die mittels Gleichung (3.13) berechneten Verläufe der Magnonenspektren von MnF_2 , FeF_2 und CoF_2 entlang verschiedener Symmetrielinien sind in Abbildung 6.5 zusammen mit experimentellen Resultaten dargestellt. Die Übereinstimmung für alle drei ist zufriedenstellend,

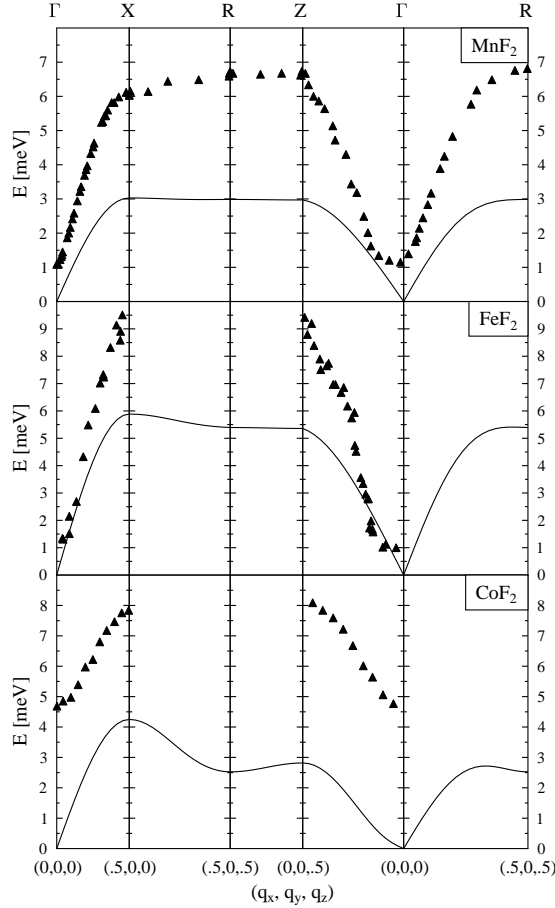


Abbildung 6.5.: Positiver Ast der Magnonenspektren von MnF_2 , FeF_2 und CoF_2 entlang ausgewählter Symmetrielinien. Die Koordinaten q_x bzw. q_y sind in Einheiten von $2\pi/a$, q_z in Einheiten von $2\pi/c$. Die experimentellen Daten sind Referenzen [162] (MnF_2), [163] (FeF_2) und [165] (CoF_2) entnommen.

wenn man bedenkt, dass der verwendete Hamiltonian keine Anisotropiebeiträge oder höhere, z.B. quadratische Wechselwirkungsterme enthält. Die fehlende Anisotropie macht sich vor allem darin bemerkbar, dass die Energien im Γ -Punkt nicht oberhalb von Null liegen. Dieser Fehler ist besonders ausgeprägt im Falle von CoF_2 . Die Magnonenenergien werden generell betragsmäßig um ca. den Faktor 1/2 unterschätzt. Der Grund dafür liegt neben der eben erwähnten Einfachheit des Hamiltonians an den im Vergleich zum Experiment zu niedrig berechneten Austauschparametern J_2 und den zu stark AF ausfallenden J_1 . Das Magnonenspektrum von NiF_2 verläuft analog zu den in Abbildung 6.5 gezeigten, aufgrund der starken Abweichung der Austauschparameter im Vergleich zum Experiment fallen die Energien um den Faktor 5 bis 6 zu

niedrig aus.

6.5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetallfluoride MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 und NiF_2 unter Berücksichtigung von Korrelationskorrekturen in Form von SIC untersucht. Dabei konnte zunächst gezeigt werden, dass eine Nichtberücksichtigung von Korrelationskorrekturen zu falschen Grundzustandseigenschaften führt. Insbesondere werden Bandlücke und magnetisches Moment unterschätzt. Durch Anwenden von SIC auf die besetzten $3d$ -Elektronen entsprechend den Hund'schen Regeln werden diese beiden Größen jedoch in wesentlich besseren Einklang mit experimentellen Werten gebracht, insbesondere die Bandlücke wird im Vergleich mit anderen theoretischen Methoden wie UHF [20], LDA [19] oder GGA gut reproduziert. Problematisch bei der SIC-Anwendung ist jedoch die Tatsache, dass die Minoritäts- d -Zustände mit Ausnahme von $d_{x^2-y^2}^\downarrow$, welches annähernd voll besetzt ist, allesamt teilweise besetzt sind. Dies führt, verbunden mit der Orbitalabhängigkeit der SIC, dazu, dass unter anderem formal nur partiell besetzte Minoritätskanäle korrigiert werden.

Die Berechnung der magnetischen Eigenschaften geschah auf Grundlage der mit Hilfe des MFT ermittelten Heisenberg-Austauschparameter. Diese belegen, dass in der Reihe der TMF der dominierende Wechselwirkungsmechanismus der Superaustausch ist. Der laut Experiment dominierende Zwischengitterbeitrag J_2 wird qualitativ korrekt wiedergegeben. Die quantitative Übereinstimmung ist mit Ausnahme von FeF_2 jedoch nur zufriedenstellend, die berechneten Werte sind ca. 50 % kleiner als die experimentellen. Gravierende Abweichungen ergeben sich für die NN-Wechselwirkung entlang c , repräsentiert durch die J_1 . Diese tragen mit wachsender Ordnungszahl zunehmend antiferromagnetischen Charakter, was in starkem Gegensatz zum Experiment steht, nach welchem diese schwach ferromagnetisch sind. Aufgrund der Abweichungen vom Experiment bei der Berechnung von J_1 und J_2 stimmen die daraus abgeleiteten Größen im Allgemeinen auch nicht gut mit diesem überein. Sowohl die Néel-Temperaturen werden mit Ausnahme von CoF_2 stark unterschätzt, insbesondere auch per MFA, sondern auch die Magnonenspektren weisen zu kleine Energien auf. Der Grund für die relativ gute Übereinstimmung für T_N von CoF_2 liegt daran, dass für dieses die Néel-Temperatur sehr klein ist im Vergleich zu den anderen TMF, obwohl dessen Werte für J_1 und J_2 nicht wesentlich verschieden von denen der anderen sind. Insbesondere das FM J_1 stabilisiert die AF Struktur aus Abbildung 6.4. Offenbar werden die magnetischen Eigenschaften und somit auch T_N von CoF_2 durch andere Effekte wie beispielsweise Kopplung mit dem Gitter beeinflusst. Die Tatsache beispielsweise, dass dessen experimentelles MM = $2.57 \mu_B$ weit vom ganzzahligen Wert von $3 \mu_B$ entfernt ist, unterstützt diese Vermutung.

Dennoch lässt sich trotz der beschriebenen Probleme bei der Beschreibung der magnetischen Wechselwirkung sagen, dass die in dieser Arbeit mittels SIC-LDA erzielten Ergebnisse im Vergleich mit anderen theoretischen Arbeiten die genaueste Wiedergabe der experimentellen Werte für die gesamte Reihe der TMF darstellen. Die mittels UHF-Ansatz [20] gewonnenen Werte für die Austauschparameter sind im Falle von J_1 eine Größenordnung zu groß, im Falle der J_2 eine Größenordnung zu klein. Lediglich für MnF_2 beträgt der Faktor, um den die Werte über- bzw. unterschätzt werden, ca. 4. Weissmann *et al.* [155] berechneten in einem GGA-Ansatz die J_2 für die gesamte Reihe der TMF und erzielten dabei Werte, die im Vergleich mit dem Experiment um ca. den Faktor 2 bis 5.5 zu groß sind. Über J_1 und J_3 wurden keine Aussagen getroffen.

6.5. Zusammenfassung und Ausblick

Eine Möglichkeit, die Resultate im Rahmen der SIC-LDA zu verbessern, ist vermutlich durch die Berücksichtigung der durch Jahn-Teller-Effekte verursachten Verzerrungen der perfekten Rutilstruktur gegeben. Eine weiterer Ansatz bietet sich in Anbetracht der Tatsache, dass außer für MnF_2 im Minoritätskanal nur teilweise besetzte Zustände SI-korrigiert werden. Möglicherweise könnten mittels CPA die Gitterplätze partiell mit Atomen besetzt werden, deren SIC-Konfigurationen unterschiedlich sind. Insbesondere im Falle von NiF_2 und FeF_2 könnte dies Erfolg versprechen, da die Energiedifferenz zwischen dem SIC-Grundzustand in Tabelle 6.1 und dem energetisch nächst höher gelegenen Zustand mit jeweils ca. 0.3 eV klein ist. Für CoF_2 beträgt sie 0.7 eV und für MnF_2 10.2 eV. Der letzte große Wert spiegelt die Tatsache wider, dass sie SIC auf die vollständig besetzten Majoritätskanäle angewendet wird.

Sollten durch diese Maßnahmen weitere Verbesserungen in der Beschreibung der elektronischen und somit folglich auch der magnetischen Eigenschaften erzielt werden, bietet der SIC-LDA-Ansatz im Rahmen der KKR-Methode eine Erfolg versprechende Möglichkeit die TMF mittels CPA auf Defektbildung hin zu untersuchen. Ebenso könnten mit diesem die zu Beginn des Kapitels erwähnten Schichtsysteme effizient auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht werden.

7. Resümee

In der vorliegenden Arbeit wurde die Erzeugung von intrinsischer magnetischer Ordnung in nominell nichtmagnetischen Oxiden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht, wobei als Material Zinkoxid gewählt wurde. Dabei wurde zunächst das Einbringen von intrinsischen und extrinsischen Punktdefekten im Volumenmaterial näher betrachtet. Durch Analyse des induzierten magnetischen Moments (MM) an dem Defekt konnten geeignete Defektpaare identifiziert werden, die als Erklärung für experimentell beobachteten defektinduzierten Magnetismus (DIM) in Frage kommen. Nach Betrachtung der Wechselwirkung zwischen entsprechenden Defektpaaren stellte sich heraus, dass von allen betrachteten Defekten prinzipiell nur Zinkvakanz, V_{Zn} , und Stickstoffatome an Sauerstoffgitterplätzen, N_{O} , geeignete Kandidaten sind. Beide weisen aufgrund der Verteilung ihrer Magnetisierung langreichweitige magnetische Wechselwirkung auf und können daher bei einer angenommenen Defektkonzentration von 8 % ferromagnetische (FM) Ordnung oberhalb Raumtemperatur (V_{Zn}) bzw. oberhalb 150 K (N_{O}) erzeugen. Werden jedoch Korrelationskorrekturen auf die das magnetische Moment erzeugenden p -Orbitale angewendet und somit die experimentell beobachtete elektronische Lochverteilung reproduziert, so bricht die Wechselwirkung fast komplett zusammen und eine FM Ordnung im Bereich der Raumtemperatur ist nicht mehr möglich.

Aus diesen Resultaten, die auch durch andere theoretische Arbeiten bestätigt sind, lässt sich zusammen mit experimentellen Arbeiten der Schluss ziehen, dass ein homogen verteilter intrinsischer DIM bei Raumtemperatur praktisch nicht realisierbar ist. Dies lässt sich darauf zurück führen, dass bei realistischen Defektkonzentrationen von maximal 10 % die induzierten MM die elektronische Struktur ihrer Umgebung nicht ausreichend dahin verändern können, dass eine langreichweitige Kopplung zwischen den Momenten vermittelt werden kann. Die Vermutung liegt daher nahe, dass bei den experimentell beobachteten Fällen von DIM der Magnetismus in Domänen auftritt.

Aus diesem Grund erscheinen insbesondere Oberflächen (OF) als geeignete Kandidaten für eine Realisierung von intrinsischem Magnetismus in nominell nichtmagnetischen Materialien, da bei diesen die das MM induzierenden p -Zustände in einer klar definierten Zone, der OF selbst, mit hoher Konzentration vertreten sind und daher die dortige elektronische Struktur dahingehend verändern können, dass langreichweitiger magnetischer Austausch möglich ist. Somit wurden drei verschiedene, mit Sauerstoff terminierte polare ZnO-OF auf Bildung von magnetischer Ordnung untersucht. Dabei zeigte sich, dass in allen Fällen durch die induzierten Lochzustände an den aufgebrochenen OF- p -Bindungen ein MM induziert wird. Dies ist mit insgesamt ca. $1.5 \mu_B$ an den zwei halbmetallischen (0001)-OF relativ stark, an der metallischen (000 $\bar{1}$)-OF ist es klein mit ca. $0.2 \mu_B$. Dem ist anzumerken, dass im Fall der (000 $\bar{1}$)-OF das Moment nur entsteht, falls die $3d$ -Zustände der Zn-Atome mit Korrelationskorrekturen behandelt werden. Der Grund hierfür ist vermutlich die Verkleinerung von Hybridisierungseffekten zwischen den p -Zuständen der Sauerstoffatome und den d -Zuständen der Zinkatome. Nach Berechnung der Heisenbergschen Austauschparameter J_{ij} konnte mittels Monte-Carlo-Simulationen gezeigt werden, dass die (0001)-h-OF eine FM Ordnung bei Raumtemperatur aufweist und die (0001)-t-OF eine Curie-Temperatur von ca. 150 bis 200 K hat. Die kritische

7. Resümee

Temperatur der $(000\bar{1})$ -OF hingegen ist kleiner als 60 K. Darüber hinaus zeigt sich, dass die p -Zustände an den (0001) -OF der SI-Korrektur bedürfen. Wird diese angewendet, so resultiert dies im Gegensatz zu den Punktdefekten im Volumenmaterial jedoch nicht in einem Kollaps der magnetischen Kopplung, sondern nur in einer Stärkung der kurzreichweitigen Komponenten und einer Schwächung der langreichweitigen Komponenten der Wechselwirkung. Dies hat im Fall der (0001) -h-OF keinen Einfluss auf T_C , im Fall der (0001) -t-OF wird diese jedoch stark erhöht auf Werte oberhalb Raumtemperatur.

Es ist deshalb anzunehmen, dass polare, mit Sauerstoff terminierte Oxidoberflächen aufgrund ihrer nur teilweise gefüllten p -Schalen geeignete Kandidaten für intrinsischen Magnetismus in nominell nichtmagnetischen Halbleitern und Oxiden sind. Die Konzentration der ungesättigten p -Bindungen ist hoch genug, um direkt an der OF durch Veränderung elektronischen Eigenschaften des Materials – im vorliegenden Fall von isolierend zu (halb-) metallisch – langreichweitige WW zu ermöglichen. Die Anwendung von Korrelationskorrekturen kann in solchen Fällen sogar die effektive Kopplung der MM stärken.

Die Notwendigkeit von Korrelationskorrekturen wurde auch an einem klassischen Beispiel für stark korrelierte Systeme belegt, der Reihe der Übergangsmetallfluoride (TMF). Hier wurde gezeigt, dass SIC auf die $3d$ -Elektronen angewendet zum einen zu einer signifikanten Verbesserung bei der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften im Vergleich mit dem Experiment führt. Andererseits konnten auch unter Anwendung der SIC-LDA zufriedenstellende Resultate bezüglich der Übereinstimmung mit experimentellen Werten gewonnen werden. Insbesondere im Vergleich zu bisherigen theoretischen Arbeiten stellen die präsentierten Ergebnisse eine umfassende und gut mit dem Experiment übereinstimmende Wiedergabe der magnetischen Eigenschaften der TMF dar.

Mit den in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen zum DIM im Volumenmaterial und Magnetismus an OF und zu den elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Reihe der TMF konnte somit auch gezeigt werden, dass im Rahmen der DFT eine adäquate Behandlung stark lokalisierter Elektronen, insbesondere auch p -Elektronen, essentiell ist.

A. Defekte im Volumenmaterial mittels CPA

Im Rahmen der Untersuchungen zum defektinduzierten Magnetismus wurde die CPA innerhalb des KKR-Formalismus verwendet, um das induzierte magnetische Moment und die kritische Temperatur von mit Stickstoff oder Kohlenstoff dotiertem CaO, MgO und ZnO zu ermitteln. Hierzu wurden entweder auf dem Sauerstoff-Untergitter oder dem Kationen-Untergitter der Oxide mittels CPA entweder N oder C eingebaut. Die magnetischen Momente wurden direkt aus den Berechnungen des jeweiligen Grundzustands erhalten, die kritische Temperatur wurde mit Hilfe der MFA berechnet [73, 166],

$$T_c = 2 \frac{E_{\text{DLM}} - E_{\text{FM}}}{3c} . \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist c die Defektkonzentration und E_{DLM} die Grundzustandsenergie des Spinglas-Zustands, d.h. des Systems mit dem Anteil $c/2$ aufwärts- und $c/2$ abwärts-spinpolarisierter Defekte. Die Ergebnisse sind im folgenden kurz zusammen gefasst.

A.1. CaO

Abbildung A.1 zeigt die Abhängigkeit von MM und T_C von der Defektkonzentration c . Man

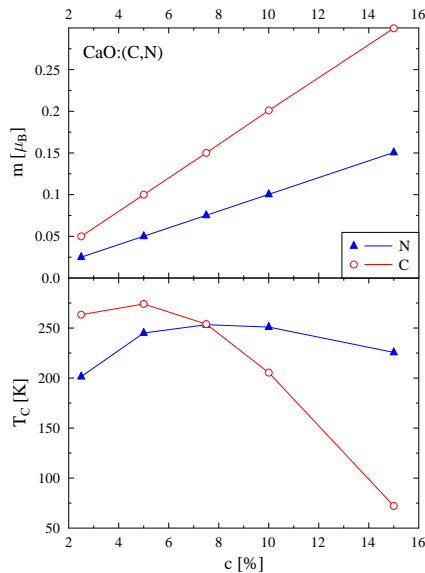


Abbildung A.1.: Magnetisches Moment in der Einheitszelle und Curietemperatur in Abhängigkeit der Defektkonzentration c für CaO.

A.2. MgO

erkennt das MM von 1 (2) μ_B pro N- (C-) Atom. Die Verläufe von T_C stimmen qualitativ mit solchen von $\text{Ga}_{1-c}\text{Mn}_c\text{As}$ [73] überein.

A.2. MgO

Ähnliche Ergebnisse erhält man für MgO, siehe Abb. A.2. Der Abfall des MM für C lässt

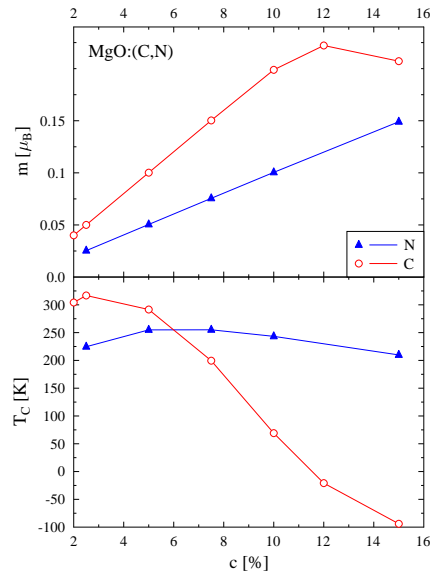


Abbildung A.2.: Magnetisches Moment in der Einheitszelle und Curietemperatur in Abhängigkeit der Defektkonzentration c für MgO.

sich mit Hilfe der DOS in Abb. A.3 erkennen. Die Defektzustände werden mit zunehmender Konzentration breiter. Ab einem kritischen Wert kreuzt das Majoritäts-Defektband die Fermi-Energie, was zur Reduzierung von MM führt. Im Falle von N als Substituend geschieht dies erst bei Konzentrationen $> 15\%$, wie in Abbildung A.4 zu erkennen ist.

A.3. ZnO

Analoges Resultat erhält man für ZnO in Abbildung A.5.

Mittels MFT erhält man folgende J_{ij} . Die mittels Gl. (A.1) und mittels MC-Simulationen und in Abb. A.6 abgebildeten J_{ij} ermittelten kritischen Temperaturen unterscheiden sich enorm, siehe Abb. A.7.

A.3. ZnO

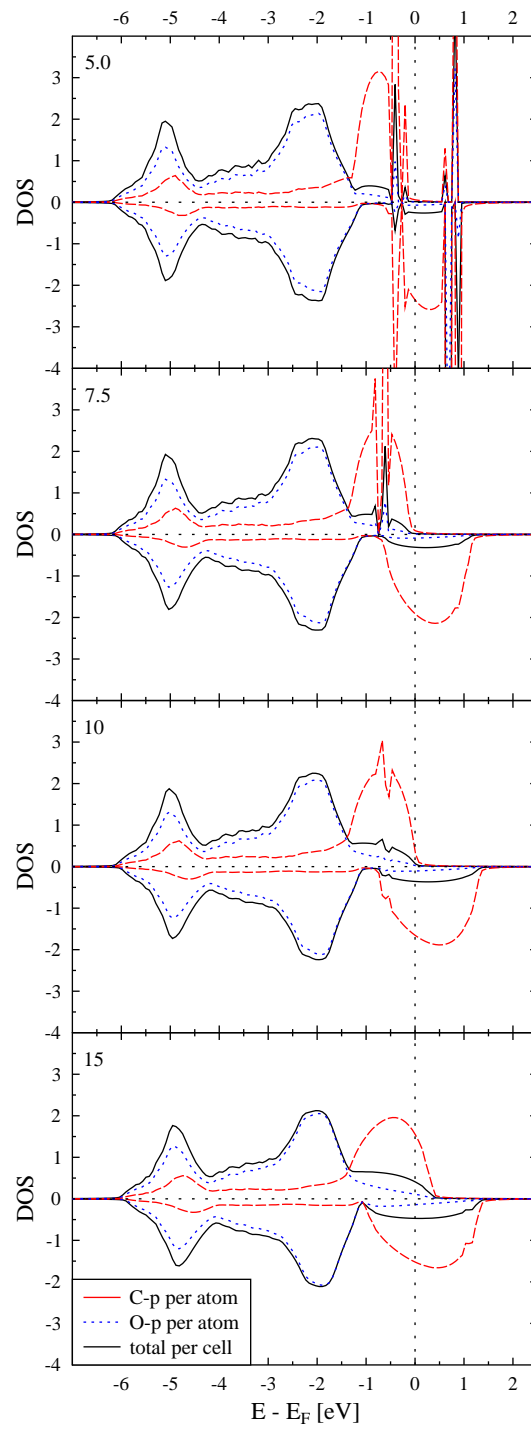


Abbildung A.3.: Zustandsdichte für MgO_{1-c}C_c

A.3. ZnO

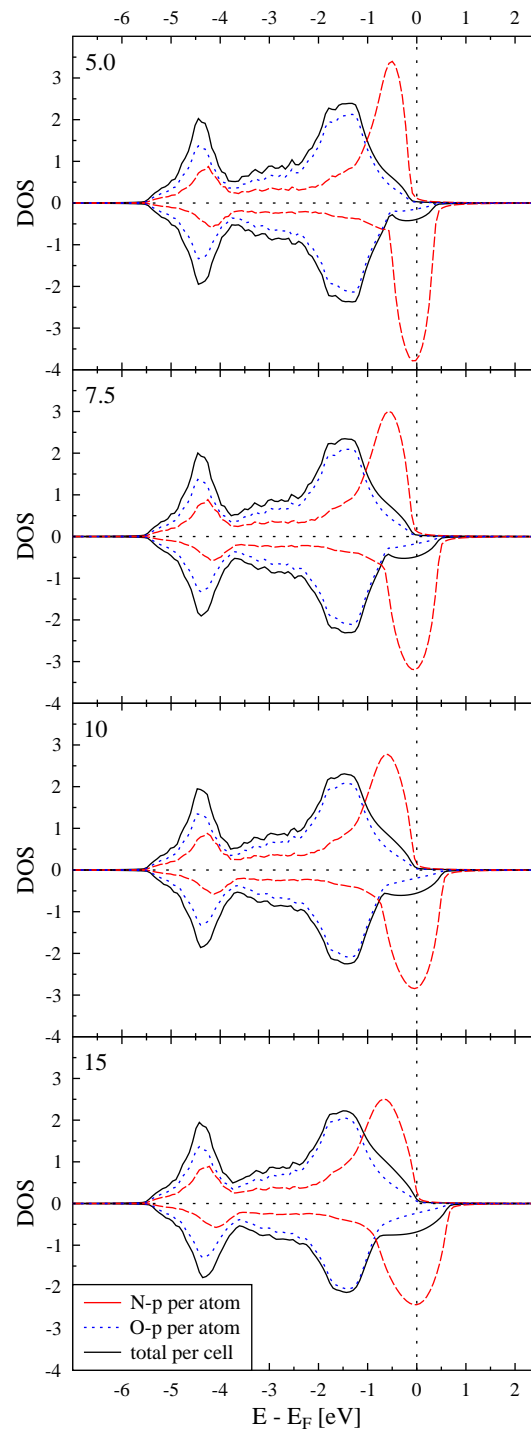


Abbildung A.4.: Zustandsdichte für $\text{MgO}_{1-c}\text{N}_c$

A.3. ZnO

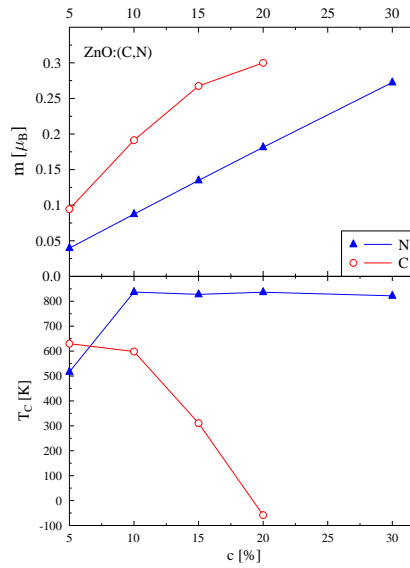


Abbildung A.5.: Magnetisches Moment in der Einheitszelle und Curietemperatur in Abhängigkeit der Defektkonzentration c für ZnO.

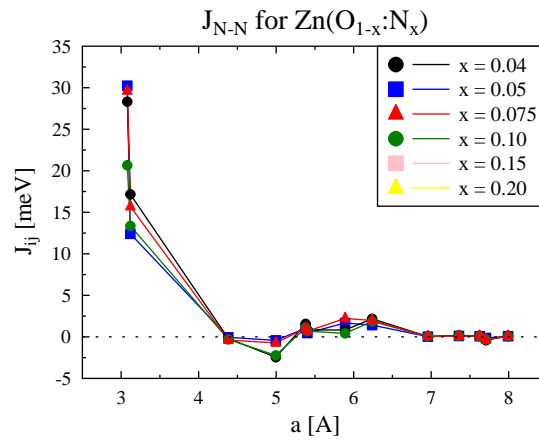


Abbildung A.6.: Mittels MFT berechnete J_{ij} für ZnO mit N-Substituenden.

A.3. ZnO

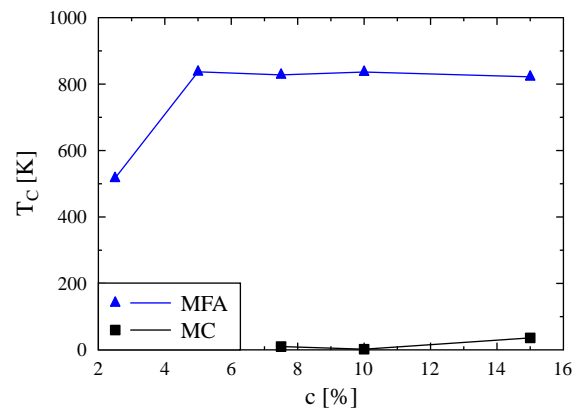


Abbildung A.7.: Ermittelte T_C .

B. Ergänzungen zu den ZnO-Oberflächen

B.1. VASP-Rechnungen

Die durchgeführten VASP-Rechnungen ergeben für sämtliche untersuchten OF qualitativ die gleichen Resultate. Als Beispiel ist in Abbildung B.1 die DOS der drei obersten Atome der (0001)-h-OF gegeben. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es sich um zwei voneinan-

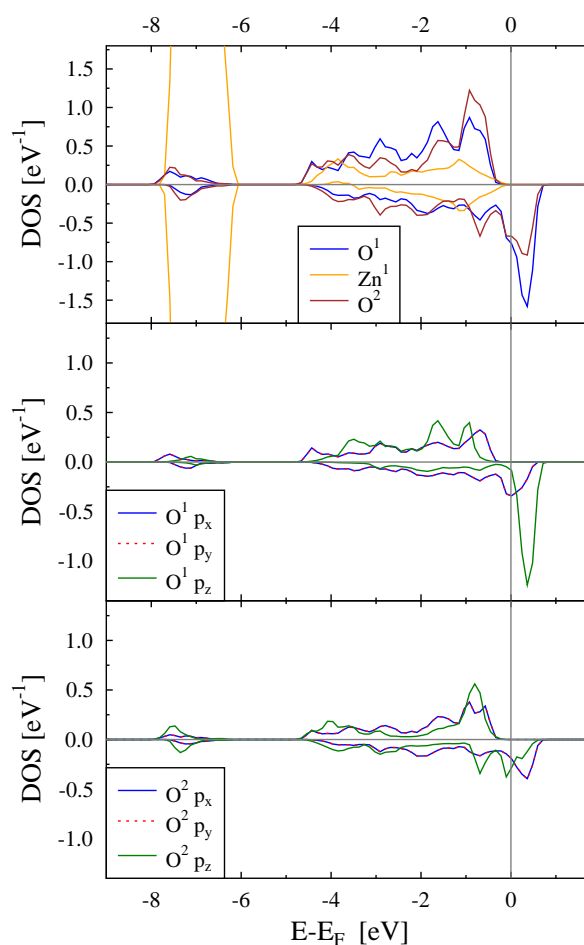


Abbildung B.1.: Mittels VASP berechnete Zustandsdichte pro Atom der drei obersten Atome der (0001)-h-OF (*oben*) sowie die zugehörige partielle Zustandsdichte der p -Elektronen von O^1 (*Mitte*) und von O^2 (*unten*). Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildung 5.2. Zu den Details der Rechnungen siehe Abschnitt 5.2.1.

der verschiedene DFT-Ansätze (Pseudopotential-Ansatz mit ebenen Wellen im Gegensatz zur

B.2. Full Charge Approximation

Vielfachstreuung) und Korrelationskorrekturen (GGA+ U gegenüber SIC-LDA) handelt, stimmt die hier abgebildete DOS mit der in Abbildung 5.3 überein. Daraus folgt insbesondere, dass Halbmetallizität und das induzierte magnetische Moment ebenso übereinstimmen. Diese beiden Merkmale hängen des weiteren nicht von der Größe von U ab bzw. sie werden auch für den Fall erhalten, dass keine Hubbard-Korrekturen angewendet werden. Dies gilt prinzipiell für alle untersuchten Eigenschaften der drei Oberflächen. Die einzige Ausnahme dabei bildet, wie schon in Abschnitt 5.5.1 erläutert, die (000 $\bar{1}$)-OF. Werden keine Hubbard-Korrekturen (mit VASP) bzw. auch keine SIC (mit KKR) auf die Zn-3d-Zustände angewendet, so wird an \bar{O}^1 kein MM induziert.

B.2. Full Charge Approximation

Verwendet man als Potentialnäherung statt der ASA die sogenannte Full Charge Approximation, auch Quasi-Full Potential (QFP) genannt, ändern sich die Ergebnisse qualitativ nicht. Quantitativ ergeben sich jedoch Abweichungen, insbesondere die MM an den beiden (0001)-OF sind größer. Tabelle B.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse für alle in Kapitel 5 näher untersuchten SIC-Konfigurationen. Die größeren MM führen somit auch zu einem stärkeren

Tabelle B.1.: Induzierte magnetische mittels QFP-Rechnungen in KKR für verschiedene SIC-Konfigurationen der drei untersuchten OF.

X	MM pro Atom [μ_B]					
	E	O ¹	Zn ¹	O ²	Zn ²	O ³
U	0.01	0.87	0.03	0.68	0.01	0.05
T	-0.03	1.16	-0.01	0.54	0.01	0.04
U _t	0.04	1.31	-0.00	0.11	0.00	0.04
B _t	0.01	1.48	-0.01	0.09	0.00	0.03
\bar{U}	0.00	0.16	0.02	0.03	-0.00	0.02

magnetischen Austausch und somit auch zu höheren Curie-Temperaturen. Problematisch ist jedoch, dass das Gesamtmoment an den betreffenden OF größer als $1.5 \mu_B$ ist, insbesondere an der (0001)-h-OF ist dies zu beobachten. Der Grund hierfür ist, dass die Magnetisierung von der gegenüberliegenden (000 $\bar{1}$)-OF abgezogen wird. Dies entspricht jedoch nicht der Voraussetzung nicht-wechselwirkender OF. Die Ursache für die inadäquate Behandlung durch die QFP-Näherung ist nicht klar und bedarf daher weiterer Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Prinz. Device physics - Magnetoelectronics. *Science*, 282:1660–1663, Nov 27 1998. (Zitiert auf Seite 1).
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294:1488–1495, Nov 16 2001. (Zitiert auf Seite 1).
- [3] D. D. Awschalom and M. E. Flatte. Challenges for semiconductor spintronics. *Nature Physics*, 3(3):153 – 159, 2007. (Zitiert auf Seite 1).
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39(7):4828–4830, Mar 1989. (Zitiert auf Seite 1).
- [5] 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(21):2472–2475, Nov 1988. (Zitiert auf Seite 1).
- [6] Albert Fert. Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics. *Rev. Mod. Phys.*, 80(4):1517–1530, Dec 2008. (Zitiert auf Seite 1).
- [7] Y.B. Xu. Spintronics and spintronic materials overview. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10(2):81 – 82, 2006. (Zitiert auf Seite 1).
- [8] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 82(2):1633–1690, May 2010. (Zitiert auf Seiten 1 und 37).
- [9] N. Sanchez, S. Gallego, and M. C. Muñoz. Magnetic states at the oxygen surfaces of ZnO and Co-doped ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, 101(6):067206, Aug 2008. (Zitiert auf Seiten 1, 37 und 56).
- [10] P. W. Tasker. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(22):4977, 1979. (Zitiert auf Seiten 1 und 55).
- [11] G. Kresse, O. Dulub, and U. Diebold. Competing stabilization mechanism for the polar ZnO(0001)-Zn surface. *Phys. Rev. B*, 68(24):245409, Dec 2003. (Zitiert auf Seiten 1, 55, 58, 72 und 73).
- [12] S. C. Erwin and F. J. Himpsel. Intrinsic magnetism at silicon surfaces. *Nat. Commun.*, 1:58, 2010. (Zitiert auf Seite 1).

Literaturverzeichnis

- [13] N. Sanchez, S. Gallego, J. Cerdá, and M. C. Muñoz. Tuning surface metallicity and ferromagnetism by hydrogen adsorption at the polar ZnO(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 81(11):115301, Mar 2010. (Zitiert auf Seite 1).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965. (Zitiert auf Seiten 2, 3 und 5).
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964. (Zitiert auf Seiten 2 und 3).
- [16] A. Zunger, S. Lany, and H. Raebiger. The quest for dilute ferromagnetism in semiconductors: Guides and misguides by theory. *Physics*, 3:53, Jun 2010. (Zitiert auf Seiten 2, 52, 58 und 69).
- [17] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, and A. Waag. Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter. *Physik Journal*, 5(1):33, 2006. (Zitiert auf Seiten 2, 37 und 39).
- [18] J. Nogués and Ivan K. Schuller. Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192(2):203 – 232, 1999. (Zitiert auf Seiten 2 und 76).
- [19] 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(15):10170–10175, Apr 1994. (Zitiert auf Seiten 2, 77, 79, 80, 81 und 85).
- [20] Ibério de P. R. Moreira, Roberto Dovesi, Carla Roetti, Victor R. Saunders, and Roberto Orlando. Ab initio study of MF₂ (M=Mn, Fe, Co, Ni) rutile-type compounds using the periodic unrestricted hartree-fock approach. *Phys. Rev. B*, 62(12):7816–7823, Sep 2000. (Zitiert auf Seiten 2, 77, 79, 80, 82, 83 und 85).
- [21] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671–6687, Sep 1992. (Zitiert auf Seiten 6 und 41).
- [22] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100(13):136406, Apr 2008. (Zitiert auf Seite 6).
- [23] R. M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004. (Zitiert auf Seiten 6, 9, 11, 12, 13 und 18).
- [24] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558, 1993. (Zitiert auf Seite 7).
- [25] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 6:15, 1996. (Zitiert auf Seite 7).
- [26] J. Korringa. On the calculation of the energy of a bloch wave in a metal. *Physica*, 13:392–400, 1947. (Zitiert auf Seite 7).

- [27] W. Kohn and N. Rostoker. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Phys. Rev.*, 94(5):1111–1120, Jun 1954. (Zitiert auf Seite 7).
- [28] P. Weinberger. *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Clarendon Press, Oxford, 1990. (Zitiert auf Seiten 7, 22 und 23).
- [29] 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. *Review of Modern Physics*, 64(4):1045–1097, Oct 1992. (Zitiert auf Seiten 9 und 11).
- [30] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 57(12):1169–1177, Jun 1940. (Zitiert auf Seite 9).
- [31] Emil Antončík. A new formulation of the method of nearly free electrons. *Czechoslovak Journal of Physics*, 4:439–451, 1954. 10.1007/BF01687834. (Zitiert auf Seite 10).
- [32] E. Antončík. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(4):314 – 320, 1959. (Zitiert auf Seite 10).
- [33] J. C. Phillips and Leonard K. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116(2):287–294, Oct 1959. (Zitiert auf Seite 10).
- [34] J. Henk. Concepts and methods in electronic structure calculations. Vorlesungsskript. (Zitiert auf Seite 12).
- [35] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, Nov 1979. (Zitiert auf Seite 12).
- [36] Peter E. Blöchl. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 41(8):5414–5416, Mar 1990. (Zitiert auf Seite 13).
- [37] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, Apr 1990. (Zitiert auf Seite 13).
- [38] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, Dec 1994. (Zitiert auf Seite 13).
- [39] M. Däne, M. Lüders, A. Ernst, D. Ködderitzsch, W. Temmerman, Z. Szotek, and W. Hergert. Self-interaction correction in multiple scattering theory: Application to transition metal oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:045604, 2009. (Zitiert auf Seiten 14, 77, 78 und 79).
- [40] G. Fischer, M. Däne, A. Ernst, P. Bruno, M. Lüders, Z. Szotek, W. Temmerman, and W. Hergert. Exchange coupling in transition metal monoxides: Electronic structure calculations. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 80(1):014408, 2009. (Zitiert auf Seiten 15, 31, 32, 77, 78 und 83).
- [41] S. Kümmel and J. P. Perdew. Optimized effective potential made simple: Orbital functionals, orbital shifts, and the exact kohn-sham exchange potential. *Phys. Rev. B*, 68(3):035103, Jul 2003. (Zitiert auf Seite 16).

- [42] A. D. Becke. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *J. Phys. Chem*, 98:1372, 1993. (Zitiert auf Seite 16).
- [43] 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(1):13, Jan 1996. (Zitiert auf Seite 16).
- [44] S. J. Clark, J. Robertson, S. Lany, and A. Zunger. Intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid density functionals. *Phys. Rev. B*, 81(11):115311, Mar 2010. (Zitiert auf Seite 16).
- [45] H. Wu, A. Stroppa, S. Sakong, S. Picozzi, M. Scheffler, and P. Kratzer. Magnetism in C- or N-doped MgO and ZnO: A density-functional study of impurity pairs. *Phys. Rev. Lett.*, 105(26):267203, Dec 2010. (Zitiert auf Seite 16).
- [46] A. Liebsch. Dynamical mean field theory. In S. Blügel, G. Gompper, E. Koch, H. Müller-Krumbhaar, R. Spatschek, and R. G. Winkler, editors, *Computational Condensed Matter Physics*, volume 32 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Reihe Materie und Material edition, 2006. (Zitiert auf Seite 16).
- [47] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10):5048, 1981. (Zitiert auf Seite 16).
- [48] A. Svane and O. Gunnarsson. Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism. *Phys. Rev. Lett.*, 65(9):1148–1151, Aug 1990. (Zitiert auf Seite 16).
- [49] W. M. Temmerman, A. Svane, Z. Szotek, and H. Winter. Applications of self-interaction corrections to localized states in solids. In J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das, editors, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, page 327. Plenum, New York, 1998. (Zitiert auf Seite 16).
- [50] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann. Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors. *Phys. Rev. B*, 54(8):5495–5511, Aug 1996. (Zitiert auf Seite 16).
- [51] A. Filippetti and N. A. Spaldin. Self-interaction-corrected pseudopotential scheme for magnetic and strongly-correlated systems. *Phys. Rev. B*, 67(12):125109, Mar 2003. (Zitiert auf Seite 16).
- [52] M. Lüders, A. Ernst, M. Däne, Z. Szotek, A. Svane, D. Ködderitzsch, W. Hergert, B. L. Gyorffy, and W. M. Temmerman. Self-interaction correction in multiple scattering theory. *Phys. Rev. B*, 71(20):205109, 2005. (Zitiert auf Seiten 17, 18 und 78).
- [53] V. I. Anisimov, J. Zaamen, and O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys. Rev. B*, 44:943, 1991. (Zitiert auf Seite 18).
- [54] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 9:767, 1997. (Zitiert auf Seiten 18 und 20).

- [55] P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124(1):41–53, Oct 1961. (Zitiert auf Seite 18).
- [56] J. F. Janak. Proof that $\partial E/\partial n_i = \varepsilon$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 18(12):7165–7168, Dec 1978. (Zitiert auf Seite 19).
- [57] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52(8):R5467–R5470, Aug 1995. (Zitiert auf Seite 19).
- [58] J. C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids. II. Symmetry and Energy Bands in Solids*. McGraw-Hill, New York, 1963. (Zitiert auf Seite 20).
- [59] 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(3):1505–1509, Jan 1998. (Zitiert auf Seite 21).
- [60] R. C. Albers, N. E. Christensen, and A. Svane. Hubbard-U band-structure methods. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(34):343201 (11pp), 2009. (Zitiert auf Seite 21).
- [61] Wolfgang Nolting. *Quantentheorie des Magnetismus*. Teubner, 1986. (Zitiert auf Seiten 25, 26, 27 und 30).
- [62] Philip W. Anderson. Theory of magnetic exchange interactions: Exchange in insulators and semiconductors. In D. Turnbull F. Seitz, editor, *Solid State Physics*, volume 14, page 99. Academic Press, New York, 1963. (Zitiert auf Seiten 26, 34 und 76).
- [63] P. Bruno. Absence of spontaneous magnetic order at nonzero temperature in one- and two-dimensional Heisenberg and *XY* systems with long-range interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 87(13):137203, Sep 2001. (Zitiert auf Seite 28).
- [64] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, 17(22):1133–1136, Nov 1966. (Zitiert auf Seite 28).
- [65] R. M. White. *Quantum Theory of Magnetism*, volume 32 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, third edition, 2007. (Zitiert auf Seite 29).
- [66] R. A. Erickson. Neutron diffraction studies of antiferromagnetism in manganous fluoride and some isomorphous compounds. *Phys. Rev.*, 90(5):779–785, Jun 1953. (Zitiert auf Seite 76).
- [67] A. L. Goodwin, M. T. Dove, M. G. Tucker, and D. A. Keen. MnO spin-wave dispersion curves from neutron powder diffraction. *Phys. Rev. B*, 75(7):075423, 2007. (Zitiert auf Seiten 29 und 31).
- [68] C. L. Gao, A. Ernst, G. Fischer, W. Hergert, P. Bruno, W. Wulfhekkel, and J. Kirschner. Spin wave dispersion on the nanometer scale. *Physical Review Letters*, 101(16):167201, 2008. (Zitiert auf Seite 29).
- [69] J. Ruzs, I. Turek, and M. Divis. Random-phase approximation for critical temperatures of collinear magnets with multiple sublattices: GdX compounds (X=Mg,Rh,Ni,Pd). *Phys. Rev. B*, 71:174408, 2005. (Zitiert auf Seite 30).

- [70] G. Peppy. Spin waves in MnO; from 4K to temperatures close to t_n . *J. Phys. Chem. Sol.*, 35, 1974. 47. (Zitiert auf Seite 31).
- [71] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *J. of Mag. Mag. Mat.*, 67:65, 1987. (Zitiert auf Seite 32).
- [72] M. Methfessel and J. Kübler. Bond analysis of heats of formation: application to some group VIII and IB hydrides. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12(1):141–161, 1982. (Zitiert auf Seite 32).
- [73] J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, F. Máca, P. Weinberger, and P. Bruno. Exchange interactions in III-V and group-IV diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 69(11):115208, Mar 2004. (Zitiert auf Seiten 33, 89 und 90).
- [74] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, and P. Weinberger. *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces*. Kluwer Academic Publishers, 1997. (Zitiert auf Seite 33).
- [75] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, and P. Bruno. First-principles calculation of the intersub-lattice exchange interactions and curie temperatures of the full heusler alloys Ni_2MnX ($X=\text{Ga,In,Sn,Sb}$). *Phys. Rev. B*, 70(2):024427, Jul 2004. (Zitiert auf Seite 34).
- [76] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovský, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek. Magnetic percolation in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 93(13):137202, Sep 2004. (Zitiert auf Seite 34).
- [77] J. Osorio-Guillen, S. Lany, S.V. Barabash, and A. Zunger. Magnetism without magnetic ions: Percolation, exchange and formation energies of magnetism-promoting intrinsic defects in CaO. *Phys. Rev. Lett.*, 96:107203, 2006. (Zitiert auf Seiten 34 und 41).
- [78] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2000. (Zitiert auf Seite 34).
- [79] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953. (Zitiert auf Seite 35).
- [80] K. Binder. Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 43:119–140, 1981. (Zitiert auf Seite 35).
- [81] M. M. Otrokov, A. Ernst, S. Ostanin, G. Fischer, P. Buczek, L. M. Sandratskii, W. Hergert, I. Mertig, V. M. Kuznetsov, and E. V. Chulkov. Intralayer magnetic ordering in Ge/Mn digital alloys. *Phys. Rev. B*, 83(15):155203, Apr 2011. (Zitiert auf Seite 35).
- [82] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005. (Zitiert auf Seiten 37, 39, 53 und 57).
- [83] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287:1019, 2000. (Zitiert auf Seiten 37 und 38).

- [84] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, and F. Zeng. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 62(1):1 – 35, 2008. (Zitiert auf Seite 37).
- [85] S. K. Nayak, M. Ogura, A. Hucht, H. Akai, and P. Entel. Monte Carlo simulations of diluted magnetic semiconductors using ab initio exchange parameters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(6):064238, 2009.
- [86] P. Lv, F. Huang, W. Chu, Z. Lin, D. Chen, W. Li, D. Chen, and Z. Wu. Intrinsic magnetism of a series of Co substituted ZnO single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(3):035206 (6pp), 2008.
- [87] M. Gacic, G. Jakob, C. Herbort, H. Adrian, T. Tietze, S. Bruck, and E. Goering. Magnetism of Co-doped ZnO thin films. *Physical Review B*, 75(20):205206, 2007.
- [88] N. H. Hong, J. Sakai, and V. Brize. Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(3):036219 (6pp), 2007. (Zitiert auf Seite 50).
- [89] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wilhelm, and A. Rogalev. Absence of intrinsic ferromagnetic interactions of isolated and paired Co dopant atoms in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ with high structural perfection. *Physical Review Letters*, 100(15):157201, 2008.
- [90] H. Pan, J. B. Yi, L. Shen, R. Q. Wu, J. H. Yang, J. Y. Lin, Y. P. Feng, J. Ding, L. H. Van, and J. H. Yin. Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO. *Physical Review Letters*, 99(12):127201, 2007.
- [91] S. Zhou, Q. Xu, K. Potzger, G. Talut, R. Grotzschel, J. Fassbender, M. Vinnichenko, J. Grenzer, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, and H. Schmidt. Room temperature ferromagnetism in carbon-implanted ZnO. *Applied Physics Letters*, 93(23):232507, 2008.
- [92] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, G. Brauer, W. Anwand, G. Fischer, W. A. Adeagbo, W. Hergert, and A. Ernst. Defect-induced magnetic order in pure ZnO films. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 80(3):035331, 2009. (Zitiert auf Seiten 37, 42 und 53).
- [93] Q. Xu, H. Schmidt, S. Zhou, K. Potzger, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi, C. Meinecke, and M. Grundmann. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. *Applied Physics Letters*, 92(8):082508, 2008. (Zitiert auf Seiten 37 und 50).
- [94] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena. Vacancy-induced magnetism in ZnO thin films and nanowires. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 77(20):205411, 2008. (Zitiert auf Seiten 37 und 50).
- [95] B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, A. A. Myatiev, P. B. Straumal, G. Schütz, P. A. van Aken, E. Goering, and B. Baretzky. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam. *Phys. Rev. B*, 79(20):205206, May 2009. (Zitiert auf Seiten 37 und 53).

- [96] T. Chanier, I. Opahle, M. Sargolzaei, R. Hayn, and M. Lannoo. Magnetic state around cation vacancies in II–VI semiconductors. *Physical Review Letters*, 100(2):026405, 2008. (Zitiert auf Seiten 37, 43 und 50).
- [97] I. S. Elfimov, S. Yunoki, and G. A. Sawatzky. Possible path to a new class of ferromagnetic and half-metallic ferromagnetic materials. *Physical Review Letters*, 89(21):216403, [2002]. Copyright (C) 2009 The American Physical Society Please report any problems to prola@aps.org PRL. (Zitiert auf Seiten 37 und 43).
- [98] W. A. Adeagbo, G. Fischer, A. Ernst, and W. Hergert. Magnetic effects of defect pair formation in ZnO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(43):436002, 2010. (Zitiert auf Seiten 37, 38 und 69).
- [99] J. M. D. Coey. d^0 ferromagnetism. *Solid State Sciences*, 7(6):660 – 667, 2005. A tribute to Erwin Felix Bertaut. (Zitiert auf Seite 37).
- [100] S. Lany and A. Zunger. Polaronic hole localization and multiple hole binding of acceptors in oxide wide-gap semiconductors. *Phys. Rev. B*, 80(8):085202, Aug 2009. (Zitiert auf Seiten 37, 38 und 52).
- [101] M. D. McCluskey and S. J. Jokela. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(7):071101, 2009. (Zitiert auf Seiten 37, 39, 41, 42, 50, 58 und 69).
- [102] J. A. Chan, S.n Lany, and A. Zunger. Electronic correlation in anion p orbitals impedes ferromagnetism due to cation vacancies in Zn chalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 103(1):016404, Jul 2009. (Zitiert auf Seiten 37 und 38).
- [103] A. Droghetti, C. D. Pemmaraju, and S. Sanvito. Predicting d^0 magnetism: Self-interaction correction scheme. *Phys. Rev. B*, 78(14):140404, Oct 2008. (Zitiert auf Seiten 37, 38 und 52).
- [104] P. Mavropoulos, M. Ležaić, and S. Blügel. Ferromagnetism in nitrogen-doped MgO: Density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 80(18):184403, Nov 2009. (Zitiert auf Seite 38).
- [105] H. Peng, H. J. Xiang, S.-H. Wei, S.-S. Li, J.-B. Xia, and J. Li. Origin and enhancement of hole-induced ferromagnetism in first-row d semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 102(1):017201, Jan 2009. (Zitiert auf Seiten 38, 43, 48 und 58).
- [106] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, 81(3):440–444, Feb 1951. (Zitiert auf Seite 38).
- [107] L. Shen, R. Q. Wu, H. Pan, G. W. Peng, M. Yang, Z. D. Sha, and Y. P. Feng. Mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO: First-principle calculations. *Physical Review B*, 78(7):073306, 2008. (Zitiert auf Seiten 38, 48, 49 und 50).
- [108] C. Klingshirn. Zno: From basics towards applications. *physica status solidi (b)*, 244(9):3027–3073, 2007. (Zitiert auf Seite 39).
- [109] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and characterization. *Journal of Applied Physics*, 84(7):3912–3918, 1998. (Zitiert auf Seite 39).

- [110] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner. Recent advances in processing of ZnO. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(3):932–948, 2004. (Zitiert auf Seite 39).
- [111] E. H. Kisi and M. M. Elcombe. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C*, 45(12):1867–1870, Dec 1989. (Zitiert auf Seite 39).
- [112] F. Decremps, F. Datchi, A. M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. Di Cicco, J. P. Itié, and F. Baudelet. Local structure of condensed zinc oxide. *Phys. Rev. B*, 68(10):104101, Sep 2003. (Zitiert auf Seite 39).
- [113] I. V. Maznichenko, A. Ernst, M. Bouhassoune, J. Henk, M. Däne, M. Lüders, P. Bruno, W. Hergert, I. Mertig, Z. Szotek, and W. M. Temmerman. Structural phase transitions and fundamental band gaps of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys from first principles. *Phys. Rev. B*, 80(14):144101, Oct 2009. (Zitiert auf Seiten 39 und 57).
- [114] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, J. Geurts, A. Hoffmann, and A. Waag. *ZnO: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, 2010. (Zitiert auf Seite 39).
- [115] S. Lany and A. Zunger. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs. *Phys. Rev. B*, 78(23):235104, Dec 2008. (Zitiert auf Seiten 39 und 40).
- [116] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 76(16):165202, Oct 2007. (Zitiert auf Seiten 40 und 41).
- [117] S. B. Zhang and John E. Northrup. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, 67(17):2339–2342, Oct 1991. (Zitiert auf Seite 40).
- [118] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, Jun 1976. (Zitiert auf Seite 41).
- [119] G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole, J. Grenzer, W. Skorupa, J. Čížek, J. Kuriplach, I. Procházka, C. C. Ling, C. K. So, D. Schulz, and D. Klimm. Identification of Zn-vacancy–hydrogen complexes in ZnO single crystals: A challenge to positron annihilation spectroscopy. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 79(11):115212, 2009. (Zitiert auf Seite 41).
- [120] S. J. Jokela and M. D. McCluskey. Unambiguous identification of nitrogen-hydrogen complexes in ZnO. *Phys. Rev. B*, 76(19):193201, Nov 2007. (Zitiert auf Seiten 41 und 42).
- [121] X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Zhang, S.-H. Wei, T. J. Coutts, S. Limpijumnong, and C. G. Van de Walle. Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 86(12):122107, |2005|. (Zitiert auf Seiten 41 und 42).
- [122] I. S. Elfimov, A. Rusydi, S. I. Csiszar, Z. Hu, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, R. Liang, and G. A. Sawatzky. Magnetizing oxides by substituting nitrogen for oxygen. *Physical Review Letters*, 98(13):137202–4, |2007|. (Zitiert auf Seite 41).

- [123] A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, H. J. J. van Dam, and P. Sherwood. Point defects in ZnO. *Faraday Discuss.*, 134:267, 2007. (Zitiert auf Seite 42).
- [124] M. Geilhufe. Clustermodelle elektronischer Defektstrukturen in Oxiden, 2009. Bachelorarbeit. (Zitiert auf Seite 43).
- [125] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno, and I. Galanakis. Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 72(18):184415, Nov 2005. (Zitiert auf Seiten 49, 62 und 67).
- [126] S. Picozzi, M. Ležaić, and S. Blügel. Electronic structure and exchange constants in magnetic semiconductor digital alloys: chemical and band-gap effects. *phys. stat. sol. A*, 203(11):2738, 2006. (Zitiert auf Seiten 49, 62 und 67).
- [127] V. Pardo and W. E. Pickett. Magnetism from 2p states in alkaline earth monoxides: Trends with varying n impurity concentration. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 78(13):134427, 2008. (Zitiert auf Seite 52).
- [128] A. V. Ruban and I. A. Abrikosov. Configurational thermodynamics of alloys from first principles: effective cluster interactions. *Reports on Progress in Physics*, 71(4):046501, 2008. (Zitiert auf Seite 53).
- [129] B. Sanyal, R. Knut, O. Granas, D. M. Iusan, O. Karis, and O. Eriksson. Inhomogeneity in co doped zno diluted magnetic semiconductor. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07D131, 2008. (Zitiert auf Seite 53).
- [130] M. Khalid, A. Setzer, M. Ziese, P. Esquinazi, D. Spemann, A. Pöpl, and E. Goering. Ubiquity of ferromagnetic signals in common diamagnetic oxide crystals. *Phys. Rev. B*, 81(21):214414, Jun 2010. (Zitiert auf Seite 53).
- [131] Christof Wöll. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science*, 82(2-3):55 – 120, 2007. (Zitiert auf Seite 55).
- [132] G. Fischer, N. Sanchez, W.A. Adeagbo, M. Lüders, Z. Szotek, W. M. Temmerman, A. Ernst, W. Hergert, and M. C. Muñoz. Room temperature p-induced surface ferromagnetism. *arXiv*, 2011. arXiv:1105.2777v1. (Zitiert auf Seiten 56 und 58).
- [133] G. Fischer, N. Sanchez, W. A. Adeagbo, M. Lüders, Z. Szotek, W. Temmerman, A. Ernst, W. Hergert, and M. C. Muñoz. Magnetic properties of polar ZnO surfaces from ab-initio calculations. *MRS Proceedings*, 1370:mrss11–1370–yy07–03, 2011. (Zitiert auf Seite 56).
- [134] J. Hubbard. Magnetism of iron. II. *Phys. Rev. B*, 20(11):4584–4595, Dec 1979. (Zitiert auf Seite 70).
- [135] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 2001. (Zitiert auf Seite 71).
- [136] L. M. Sandratskii. Energy band structure calculations for crystals with spiral magnetic structure. *phys. stat. sol. (b)*, 136:167–180, 1986. (Zitiert auf Seite 72).
- [137] M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, and Y. Tokura. Real-space observation of helical spin order. *Science*, 311(5759):359–361, 2006. (Zitiert auf Seite 72).

- [138] M. Bode, M. Heide, K. von Bergmann, P. Ferriani, S. Heinze, G. Bihlmayer, A. Kubetzka, O. Pietzsch, S. Blügel, and R. Wiesendanger. Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry. *Nature*, 447:190–193, 2007.
- [139] P. Ferriani, K. von Bergmann, E. Y. Vedmedenko, S. Heinze, M. Bode, M. Heide, G. Bihlmayer, S. Blügel, and R. Wiesendanger. Atomic-scale spin spiral with a unique rotational sense: Mn monolayer on W(001). *Phys. Rev. Lett.*, 101(2):027201, Jul 2008. (Zitiert auf Seite 72).
- [140] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4):241 – 255, 1958. (Zitiert auf Seite 72).
- [141] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120(1):91–98, Oct 1960. (Zitiert auf Seite 72).
- [142] K. Knöpfle, L. M. Sandratskii, and J. Kübler. Spin spiral ground state of γ -iron. *Phys. Rev. B*, 62(9):5564–5569, Sep 2000. (Zitiert auf Seite 72).
- [143] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 102(5):1413–1414, Jun 1956. (Zitiert auf Seite 76).
- [144] J. Nogués, L. Morellon, C. Leighton, M. R. Ibarra, and Ivan K. Schuller. Antiferromagnetic spin flop and exchange bias. *Phys. Rev. B*, 61(10):R6455–R6458, Mar 2000. (Zitiert auf Seite 76).
- [145] I. Golosovsky, N. Sokolov, A. Kaveev, M. Boehm, J. Nogués, and S. Nannarone. Magnetic order in an MnF₂ epitaxial layer with the orthorhombic structure. *JETP Letters*, 83:152–155, 2006. (Zitiert auf Seite 80).
- [146] M. R. Fitzsimmons, B. J. Kirby, S. Roy, Zhi-Pan Li, Igor V. Roshchin, S. K. Sinha, and Ivan K. Schuller. Pinned magnetization in the antiferromagnet and ferromagnet of an exchange bias system. *Phys. Rev. B*, 75(21):214412, Jun 2007.
- [147] Tapan Chatterji, Bachir Ouladdiaf, and Thomas C Hansen. The magnetoelastic effect in CoF₂ investigated by means of neutron powder diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(9):096001, 2010. (Zitiert auf Seite 80).
- [148] R. Schleck, Y. Nahas, R. P. S. M. Lobo, J. Varignon, M. B. Lepetit, C. S. Nelson, and R. L. Moreira. Elastic and magnetic effects on the infrared phonon spectra of MnF₂. *Phys. Rev. B*, 82(5):054412, Aug 2010.
- [149] H. Ohldag, H. Shi, E. Arenholz, J. Stöhr, and D. Lederman. Parallel versus antiparallel interfacial coupling in exchange biased Co/FeF₂. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2):027203, Jan 2006.
- [150] E. Arenholz, K. Liu, Z. Li, and I. K. Schuller. Magnetization reversal of uncompensated Fe moments in exchange biased Ni/FeF₂ bilayers. *Applied Physics Letters*, 88(7):072503, 2006. (Zitiert auf Seite 76).
- [151] V. Jaccarino, A. R. King, D. Lederman, M. Lui, and C. A. Ramos. Growth, characterization and physics of antiferromagnetic thin films and superlattices. *MRS Proceedings*, 221(3), 1991. (Zitiert auf Seite 76).

- [152] N. S. Sokolov, Y. Takeda, A. G. Banskchikov, J. Harada, K. Inaba, H. Ofuchi, M. Tabuchi, and N. L. Yakovlev. MBE-growth of novel $\text{MnF}_2\text{-CaF}_2$ superlattices on Si(111) and their characterization. *Applied Surface Science*, 162-163:469 – 473, 2000.
- [153] A. K. Kaveev, O. V. Anisimov, A. G. Banskchikov, N. F. Kartenko, V. P. Ulin, and N. S. Sokolov. Epitaxial growth on silicon and characterization of MnF_2 and ZnF_2 layers with metastable orthorhombic structure. *Journal of Applied Physics*, 98(1):013519, 2005. (Zitiert auf Seite 76).
- [154] G. Valerio, M. Catti, R. Dovesi, and R. Orlando. Ab initio study of antiferromagnetic rutile-type FeF_2 . *Phys. Rev. B*, 52(4):2422–2427, Jul 1995. (Zitiert auf Seite 77).
- [155] M. Weissmann, A. M. Llois, and M. Kiwi. Calculation of the interface exchange coupling constants between Fe and FeF_2 -like fluorides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 234(1):19 – 24, 2001. (Zitiert auf Seiten 77, 83 und 85).
- [156] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 30(9):244–247, Sep 1944. (Zitiert auf Seite 77).
- [157] C. B. Carter and M. G. Norton. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer, 2007. (Zitiert auf Seite 80).
- [158] A.S. Barrière, J. Pichon, S. Lotfi, and G. Gevers. Electrical charge transfer between localized states in insulating thin films. *Thin Solid Films*, 89(1):77 – 82, 1982. (Zitiert auf Seite 80).
- [159] T. Chatterji, G. N. Iles, B. Ouladdiaf, and T. C. Hansen. Magnetoelastic effect in MF_2 ($M = \text{Mn, Fe, Ni}$) investigated by neutron powder diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(31):316001, 2010. (Zitiert auf Seite 80).
- [160] J. Stremper, U. Rütt, and W. Jauch. Absolute spin magnetic moment of FeF_2 from high energy photon diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 86(14):3152–3155, Apr 2001. (Zitiert auf Seite 80).
- [161] W. Jauch, M. Reehuis, and A. J. Schultz. γ -ray and neutron diffraction studies of CoF_2 : magnetostriction, electron density and magnetic moments. *Acta Crystallographica Section A*, 60(1):51–57, Jan 2004. (Zitiert auf Seite 80).
- [162] O. Nikotin, P. A. Lindgård, and O. W. Dietrich. Magnon dispersion relation and exchange interactions in MnF_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 2(7):1168, 1969. (Zitiert auf Seiten 82 und 84).
- [163] M. T. Hutchings, B. D. Rainford, and H. J. Guggenheim. Spin waves in antiferromagnetic FeF_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(2):307, 1970. (Zitiert auf Seiten 82 und 84).
- [164] M. T. Hutchings, M. F. Thorpe, R. J. Birgeneau, P. A. Fleury, and H. J. Guggenheim. Neutron and optical investigation of magnons and magnon-magnon interaction effects in NiF_2 . *Phys. Rev. B*, 2(5):1362–1373, Sep 1970. (Zitiert auf Seite 82).
- [165] R. A. Cowley, P. Martel, and R. W. H. Stevenson. Spin-wave and exciton dispersion relations of cobalt fluoride. *Phys. Rev. Lett.*, 18(5):162–164, Jan 1967. (Zitiert auf Seite 84).

Literaturverzeichnis

- [166] K. Kemmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida. New class of high- t_c diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements. *Journal of Superconductivity*, 18:37–40, 2005. 10.1007/s10948-005-2147-7. (Zitiert auf Seite 89).

Danksagung

Zur Anfertigung einer Doktorarbeit bedarf es vieler helfender Hände. Auch die vorliegende Arbeit hätte nicht ohne die Hilfe vieler Personen angefertigt werden können. Ihnen allen gegenüber möchte ich an dieser Stelle meinen Dank ausdrücken. Einige von ihnen möchte ich hervorheben.

Insbesondere möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Wolfram Hergert danken. Er unterstützte mich fortwährend bei der Anfertigung dieser Arbeit und ermöglichte einerseits die fruchtbare Zusammenarbeit mit Arbeitsgruppen aus Daresbury und Madrid, andererseits die Teilnahme an verschiedenen nationalen und internationalen Konferenzen und Workshops.

Mein großer Dank gilt ebenso Dr. Arthur Ernst, der immer bereit war, bei technischen und physikalischen Problemen sein Wissen beizusteuern.

Ein Dankeschön geht auch an meine Arbeitsgruppe, insbesondere an Dr. Waheed Adeagbo für die produktive und angenehme Zusammenarbeit und an Christian Matyssek für die oftmals geleistete Hilfe bei Problemen, die rund um den Computer mit Linux-Betriebssystem als Hauptarbeitsgerät entstehen. Auch Hossein Hashemi möchte ich für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit danken. Ferner möchte ich an dieser Stelle Dr. Markus Däne erwähnen, der in meinen ersten 2 Jahren bei Prof. Hergert eine Art zweiter Betreuer für mich war.

Auch möchte ich mich bei den Mitarbeitern der AG Theorie für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Bei der Gruppe in Daresbury um Prof. Walter Temmerman, Dr. Martin Lüders und insbesondere bei Prof. Dzikka Szotek habe ich neben diversen physikspezifischen Dingen unter anderem gelernt, wie man einen ordentlichen wissenschaftlichen Artikel verfasst.

Prof. Carmen Muñoz in Madrid gab mir die Gelegenheit, viel über Zinkoxid und dessen theoretische Handhabung zu lernen. Auch stammt die Idee zu den in Kapitel 5 präsentierten Arbeiten, den polaren Zinkoxidoberflächen, von ihr.

Für interessante und hilfreiche Diskussionen möchte ich mich bei Dres. Peter Zahn, Pawel Buczek, Sergej Ostanin, Michael Fechner, Igor Maznichenko und Leonid Sandratskii bedanken.

Großen Respekt zolle ich den Cluster-Administratoren der Fachgruppe Theorie, über die Jahre waren das Dr. Markus Däne, Dr. Michael Czerner, Christian Matyssek und Steven Achilles.

Bei der Anfertigung der endgültigen Fassung dieser Arbeit haben mir neben einigen bereits Erwähnten Dr. Ilja Gunkel, Michael Kovermann und Wolfram Fischer geholfen.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich dafür, dass sie immer da gewesen sind.

Eigene Veröffentlichungen

Stand: 8.7.2011 (Tag der Abgabe)

- [E1] W. A. Adeagbo, G. Fischer und W. Hergert: *First-principles investigations of electronic and magnetic properties of SrTiO₃ (001) surfaces with adsorbed ethanol and acetone molecules*. Phys. Rev. B **83**, 195428 (2011)
- [E2] M. M. Otrokov, A. Ernst, S. Ostanin, G. Fischer, P. Buczek, L. M. Sandratskii, W. Hergert, I. Mertig, V. M. Kuznetsov und E. V. Chulkov: *Intralayer magnetic ordering in Ge/Mn digital alloys*. Phys. Rev. B **83**, 155203 (2011)
- [E3] G. Fischer, N. Sanchez, W. A. Adeagbo, M. Lüders, Z. Szotek, W. Temmerman, A. Ernst, W. Hergert und M. C. Muñoz: *Magnetic Properties of Polar ZnO Surfaces from Ab-initio Calculations*. MRS Proceedings **1370**, mrss11-1370-yy07-03 (2011)
- [E4] W. A. Adeagbo, G. Fischer, A. Ernst und W. Hergert: *Magnetic effects of defect pair formation in ZnO*. J. Phys.: Condens. Matter **22**, 436002 (2010)
- [E5] H. Hashemi, G. Fischer, W. Hergert und V. S. Stepanyuk: *Magnetic properties of 3d transition metal wires on vicinal Cu(111) surfaces at finite temperature*. J. Appl. Phys. **107**, 09E311 (2010)
- [E6] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, G. Brauer, W. Anwand, G. Fischer, W. A. Adeagbo, W. Hergert und A. Ernst: *Defect-induced magnetic order in pure ZnO films*. Phys. Rev. B **80**, 035331 (2009)
- [E7] G. Fischer, M. Däne, A. Ernst, P. Bruno, M. Lüders, Z. Szotek, W. Temmerman, und W. Hergert: *Exchange coupling in transition metal monoxides: Electronic structure calculations*. Phys. Rev. B **80**, 014408 (2009)
- [E8] C. L. Gao, A. Ernst, G. Fischer, W. Hergert, P. Bruno, W. Wulfhekel und J. Kirschner: *Spin Wave Dispersion on the Nanometer Scale*. Phys. Rev. Lett. **101**, 167201 (2008)

Lebenslauf

Name: Fischer
Vorname: Guntram
Eltern: Ulrich und Ingunde Fischer, geb. Thiele
Geburtsdatum: 19.8.1980
Geburtsort: Halle (Saale)

Schulbildung	1987 – 1991	Grundschule Halle/Dörlau
	1991 – 1997	Gymnasium im Bildungszentrum, Halle
	1997 – 1998	High-School in Stonewall, Manitoba, Kanada
	1998 – 2000	Gymnasium im Bildungszentrum, Halle
	07.07.2000	Abitur
Universitätsbildung	2001 – 2006	Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU) in Halle
	2.11.2006	Diplom in Physik
	seit 2007	Promotionsstudent an der MLU Halle
Anstellungen	5.11.2006 – 30.6.2007	Wiss. Mitarbeiter an der MLU Halle
	1.7.2007 – 31.12.2007	Wiss. Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle
	seit 1.1.2008	Wiss. Mitarbeiter an der MLU Halle

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §5 Abs. 2b der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie, Physik und Mathematik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 3.2.2004, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst sowie keine als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Weiterhin erkläre ich, dass ich bisher keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe.

Halle, den 8.7.2011

Guntram Fischer