

**Beschreibung der elektronischen Struktur korrelierter Systeme
mittels lokaler Selbstwechselwirkungskorrekturen
im Rahmen der Vielfachstreutheorie**

Dissertation

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

vorgelegt der

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



von Diplom-Physiker Markus Däne
geboren am 20.02.1979 in Merseburg

Gutachter:

- 1: Prof. Dr. Wolfram Hergert, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 2: Prof. Dr. Jamal Berakdar, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 3: Prof. Dr. Hubert Ebert, Ludwig-Maximilians-Universität München

Halle, den 10.01.2008 (Tag der Verteidigung)

urn:nbn:de:gbv:3-000012980

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012980>]

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Fremdworte	4
1 Einleitung	5
2 Elektronische Struktur von Festkörpern	6
2.1 Born-Oppenheimer Näherung	6
2.2 Lösungsansätze	7
2.2.1 Thomas-Fermi-Modell	7
2.2.2 Hartree-Näherung	8
2.2.3 Hartree-Fock-Näherung	8
2.3 Dichtefunktionaltheorie	11
2.3.1 Hohenberg-Kohn Theoreme	11
2.3.2 Kohn-Sham-Gleichungen	12
2.3.3 Spindichtefunktionaltheorie	12
2.3.4 Lokale Dichtenäherung	13
2.4 Der KKR Formalismus	15
2.4.1 Beschreibung von Unordnung: CPA	16
2.5 DLM Theorie	17
3 Erweiterungen der KKR-Methode	24
3.1 Die Lloydsche Formel	24
3.1.1 Numerische Implementation	30
3.1.2 Anwendungen der Lloydschen Formel	30
3.1.3 Alternative Implementation	37
3.1.4 Diskussion	38
3.2 Selbstwechselwirkungskorrekturen	38
3.2.1 Formalismus	39
3.2.2 Selbstwechselwirkungskorrekturen in LMTO	41
3.2.3 Selbstwechselwirkungskorrekturen in KKR	42
3.2.4 Diskussion einer weiteren Implementation: Pseudo-SIC	45
3.2.5 Erweiterungen: Full Potential, Relativistik	46
4 Übergangsmetalloxide	49
4.1 NiO	50
4.1.1 Die (100)-Oberfläche von NiO	54
4.2 Reihe der TMO	56
4.2.1 Magnetische Eigenschaften	57
4.2.2 Diskussion	60
4.3 Mangan dotiertes Zircondioxid	65
4.3.1 Eigenschaften von ZrO ₂	66
4.3.2 Details der Rechnungen	67

4.3.3	KKR Rechnungen, DLM	67
4.3.4	Frozen-Magnon-Rechnung	70
4.3.5	Sauerstoffleerstellen	72
5	Lanthanoide	75
5.1	Cer	76
5.1.1	Der Grundzustand von Cer	77
5.1.2	Cer bei endlichen Temperaturen	83
5.2	Gadolinium	89
5.2.1	Details der Rechnung	89
5.2.2	Abhängigkeit vom c/a-Verhältnis und Fermiflächen	93
5.2.3	Abhängigkeit vom Zellvolumen	94
5.2.4	Die Reihe der Schweren Seltenen Erden	96
	Literaturverzeichnis	101
	Eigene Veröffentlichungen	112
	Danksagung	113
	Angaben zur Person und Bildungsgang	114
	Eidesstattliche Erklärung	115

Abkürzungen und Fremdworte

AF	antiferromagnetische Struktur
ASA	(atomic sphere approximation)
BZ	Brillouinzone
CPA	(coherent potential approximation)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (density functional theory)
DLM	Methode der lokalen ungeordneten Momente (disordered local moments)
DOS	Zustandsdichte (density of states)
FM	ferromagnetische Struktur
hcp	hcp Struktur, hexagonal dichteste Kugelpackung, (hexagonal closed packed)
k_B	Boltzmann Konstante
LDA	lokale Dichtenäherung (local density approximation)
LSDA	lokale Spindichtenäherung (local spin density approximation)
MF	Mean-Field
MT	Muffin-Tin Approximation
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker Methode
LMTO	linear muffin-tin orbital
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida Wechselwirkung
RPA	(random phase approximation)
SIC	Selbstwechselwirkungskorrektur (self interaction correction)
SIC-LSDA	selbstwechselwirkungskorrigierte lokale Dichtenäherung (self interaction corrected local density approximation)
TMO	Übergangsmetalloxid (transition metal oxide)

1 Einleitung

Bestimmte Lebensbereiche des Menschen werden durch die technische Entwicklung revolutioniert. Dazu trägt die Entwicklung der Computertechnik bei, die besondere Impulse aus den Forschungsergebnissen von Festkörperphysik und Materialwissenschaften erhält. Ein Beispiel dafür ist die Entdeckung des GMR (giant magneto resistance) Effekts. Damit lassen sich Lese- und Schreibköpfe von Festplatten bauen, deren Speicherdichten noch vor 10 Jahren unvorstellbar waren. Die Materialklasse der Oxide nimmt eine besondere Stellung ein. Oxide haben zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel als Spacer-Materialien in der Spintronik oder als Materialien der Hochtemperatursupraleitung. Aktuelle Forschungsgebiete sind der d^0 -Magnetismus oxidischer Systeme oder multiferroische Materialien [1]. Bei diesen können die magnetischen Eigenschaften durch elektrische Felder beeinflusst werden, oder aber die elektrischen Eigenschaften durch Magnetfelder.

Für die theoretische Beschreibung solcher Oxide reichen Standard *ab initio* -Methoden oft nicht aus, da diese die Korrelationen nicht richtig beschreiben können. Die Methoden müssen durch die Berücksichtigung zusätzlicher Wechselwirkungen, genauerer Algorithmen zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften sowie durch Kombination mehrerer erfolgreicher Methoden entsprechend erweitert und ergänzt werden. In dieser Arbeit wird zur Berechnung der elektronischen Struktur die Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)-Methode verwendet [2]. Sie beruht auf dem Vielfachstreuformalismus. Einer ihrer Vorteile ist die explizite Berechnung der Greenschen Funktion. Diese bildet den Ausgangspunkt zur Berechnung zahlreicher physikalischer Größen. Zur Beschreibung stark korrelierter Systeme wurden erstmalig Selbstwechselwirkungskorrekturen (SIC) zur lokalen Spindichtenäherung (LSDA) im Rahmen einer Vielfachstreutheorie implementiert. Es werden die Art und Weise der Implementierung vorgestellt, sowie die Ergebnisse anhand von Übergangsmetalloxiden und Elementen der Lanthanoidenreihe diskutiert.

Für die hier untersuchten Systeme wie auch für zahlreiche andere Verbindungen, spielt die elektronische Struktur an der Fermienergie eine wichtige Rolle. Eine Herausforderung für jede *ab initio* -Methode ist die Bestimmung des Fermienergielevels. Im Rahmen der konventionellen KKR-Methode treten dabei Fehler auf. Beispielsweise werden Isolatoren oder Halbleiter als Metalle vorhergesagt. Um diesen Fehler zu beheben, wird eine Methode zur Korrektur der Greenschen Funktion sowie deren Implementierung vorgestellt (Lloydsche Formel) und anhand von Beispielen diskutiert. Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind mit dieser Korrektur berechnet.

Magnetismus spielt bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen eine große Rolle. Zur Berechnung der magnetischen Struktur und der magnetischen Ordnungstemperatur wird die Methode der ungeordneten lokalen Elemente (disordered local moment, DLM) verwendet. Erstmals werden in dieser Arbeit diese verschiedenen Methoden und Konzepte gleichzeitig angewendet: KKR, Selbstwechselwirkungskorrekturen, CPA (coherent potential approximation) und die DLM-Methode.

2 Elektronische Struktur von Festkörpern

Viele makroskopische Eigenschaften von Festkörpern werden durch ihre elektronische Struktur bestimmt. Eine theoretische Beschreibung der elektronischen Struktur ist nicht trivial, da es sich um ein Vielteilchenproblem von etwa 10^{23} Teilchen mit ihren Freiheitsgraden handelt. Eine Wellenfunktion für das Gesamtsystem hängt von allen Freiheitsgraden ab. Die Berechnung der Wellenfunktion ist damit praktisch nur für sehr kleine Systeme von wenigen Atomen möglich. Festkörper sind so nicht behandelbar. Um solche Systeme berechnen zu können, müssen geeignete Näherungen gefunden werden.

Der Hamiltonoperator für das Vielteilchenproblem im nichtrelativistischen Fall kann allgemein formuliert werden:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + V_{KK} + V_{ee} + V_{eK} . \quad (2.1)$$

Die einzelnen Operatoren bedeuten:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} & \hat{T}_K &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{n=1}^{N_K} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_n^2} \\ V_{ee} &= \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} & V_{KK} &= \frac{1}{2} \sum'_{nl} \frac{Z^2 \epsilon^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_l|} \\ V_{eK} &= -\frac{1}{2} \sum_{il} \frac{Z \epsilon^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dabei ist m die Elektronenmasse, M die Kernmasse¹. Der Index e bezeichnet die Elektronen mit Koordinaten \mathbf{r} , der Index K die Kerne mit Koordinaten \mathbf{R} . V ist wie gewöhnlich das Potential und T die kinetische Energie. Mit dieser Form des Hamiltonoperators ist die Schrödingergleichung für den Festkörper nicht zu lösen, weder analytisch noch numerisch. Deshalb sind geeignete Näherungen nötig, um dennoch Aussagen treffen zu können. Eine der wichtigsten ist die Born-Oppenheimer-Näherung, in der Literatur auch als adiabatische Näherung bekannt.

2.1 Born-Oppenheimer Näherung

Der Hamiltonoperator (2.1) ist über die Kern- und Elektronenkoordinaten durch das Potential V_{eK} gekoppelt. Die adiabatische Näherung besteht darin, diese Kopplung aufzuheben, indem sie die Bewegung der Kerne von der Bewegung der Elektronen separiert [3]. Dies ist möglich, weil die Kerne deutlich schwerer sind als die Elektronen. Das Verhältnis der Massen ist in der Größenordnung $\frac{m}{M} \approx 10^{-4} \dots 10^{-5}$. Die Energien der Elektronen sind sehr viel kleiner als die der Kerne. Demzufolge sind die Zeitskalen der Bewegung der Elektronen und Kerne völlig verschieden. Man kann also annehmen, dass die Elektronen den Kernen instantan folgen. Somit kann man die Elektronenbewegung im Feld ruhender Kerne betrachten, so dass die Größen praktisch nicht von den Kernkoordinaten abhängen. Mit dieser Näherung hat man das Problem auf

¹Es ist hier angenommen, dass nur eine Atomsorte vorliegt.

zwei separat zu lösende Probleme reduziert und vereinfacht. Der Hamilton-Operator für das Elektronensystem hat dann folgende Gestalt:

$$\hat{H}_e = T_e + V_{ee} + V_{eK} + \underbrace{V_{KK}}_{\text{Madelung-Konstante}} + \underbrace{T_K}_{\approx 0}. \quad (2.3)$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung eignet sich gut, wenn Elektronen das Energieniveau unter Absorption oder Emission eines Photons ändern. Passiert der Übergang aber unter Absorption oder Emission eines Phonons, dann kann dieses Problem nicht mit der Born-Oppenheimer Näherung gelöst werden, da hierbei die Kopplung der Elektronen an die Kerne eine wesentliche Rolle spielt, wie das beispielsweise bei Supraleitungsphänomenen der Fall ist. Auch ist sie ungeeignet für Probleme, bei denen der Übergang zwischen Energieniveaus nicht adiabatisch verläuft.

Für diese Arbeit wird angenommen, dass die Born-Oppenheimer Näherung für die zu hier untersuchten Systeme eine gute Näherung darstellt.

2.2 Ansätze zur Lösung des Vielteilchenproblems

Eine direkte Lösung des Vielteilchenproblems, selbst in der Born-Oppenheimer Näherung, ist für große Systeme wie einen Festkörper nicht möglich, so dass weitere Näherungen gefunden werden müssen. Eine weit verbreitete und auch erfolgreiche Strategie ist es, das N-Teilchenproblem mit allen Wechselwirkungen auf die Beschreibung eines Teilchen im effektiven Potential der anderen Teilchen zurückzuführen.

Historisch gibt es einige Ansätze, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Diese zielen letztlich darauf ab, das Problem so weit wie möglich zu vereinfachen. Es wird sich zeigen, dass man eine Formulierung finden kann, die nicht auf den Freiheitsgraden einzelner Teilchen beruht, sondern lediglich die Elektronendichte als zentrale Größe verwendet. Dieser Ansatz ist die Dichtefunktionaltheorie.

2.2.1 Thomas-Fermi-Modell

Einen ersten Ansatz zur Lösung des Vielteilchenproblems stellt das Thomas-Fermi-Modell [4, 5] dar. Dabei wird das System in Zellen geeigneter Größe zerlegt. In jeder dieser Zellen wird das Elektronengas als homogen betrachtet. In jeder Zelle gelten die Zusammenhänge des freien Elektronengases mit entsprechender Dichte. Die Zellen müssen so klein sein, dass das effektive Potential V_{eff} als konstant angesehen werden kann, aber auch so groß, dass die Gleichungen des homogenen Elektronengases gültig sind. Die Fermienergie muss in allen Zellen gleich sein, da man sonst Elektronentransport zwischen Zellen mit unterschiedlichen Fermienergien hätte. Die Dichte n kann explizit angegeben werden (3D):

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 \sim [\mu - V_{eff}(\mathbf{r})]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.4)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.5)$$

k_F ist die Größe des Fermiwellenvektors, μ das chemische Potential. Unter diesen Bedingungen kann die Schrödingergleichung statt in den Koordinaten der Freiheitsgrade der Teilchen als eine Funktion der Dichte formuliert werden.

2.2.2 Hartree-Näherung

Eine einfache Näherung, das Problem (2.3) zu lösen, schlug Hartree [6] vor. Die Wellenfunktion wird als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen angesetzt:

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (2.6)$$

wobei $\phi_i(\mathbf{r}_k)$ die Wellenfunktion des i -ten Elektrons mit den Koordinaten \mathbf{r}_k beschreiben soll. Die Einteilchenwellenfunktionen sind Lösung der Einteilchen-Schrödingergleichung für ein effektives Potential, in dem sich das Teilchen im Feld der anderen Teilchen bewegen soll:

$$h_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{eff,i}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.8)$$

n bezeichnet die Elektronendichte. Der Faktor 2 bei deren Berechnung berücksichtigt die Spinentartung. Das effektive Potential ist gegeben durch

$$V_{eff,i}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{i \neq j} |\phi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (2.9)$$

Das effektive Potential setzt sich zusammen aus dem externen Potential des Ionengitters $V(\mathbf{r})$ und dem Coulombpotential aller anderen Elektronen. Die nichtlinearen gekoppelten Gleichungen (2.8) und (2.9) müssen selbstkonsistent gelöst werden. Die ϵ_i stellen keine Observablen dar, sie sind lediglich Lagrangeparameter.

Für sehr einfache atomare Systeme ist die Hartreenäherung ausreichend, für kompliziertere Systeme reicht sie allerdings nicht aus. Sie berücksichtigt das Pauliprinzip nicht und beschreibt damit Fermionen nicht korrekt.

2.2.3 Hartree-Fock-Näherung

Der nächste Schritt ist die Einbeziehung des Pauli-Prinzips, d.h. es kann keine Doppelbesetzung von Einteilchenzuständen geben [7]. Der Grundzustand ist dahingehend charakterisiert, dass gerade die niedrigsten N Zustände besetzt sind. Dies bedeutet, dass die Gesamtwellenfunktion total antisymmetrisch in den Elektronenkoordinaten sein muss und das Vorzeichen bei Vertauschung zweier Teilchen wechselt. Eine solche Wellenfunktion wird Null, wenn sich zwei Teilchen an der gleichen Position befinden. Eine Wellenfunktion, die diese Bedingungen automatisch erfüllt, kann man als so genannte Slaterdeterminante schreiben:

$$\phi^{HF}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{q}_1) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{q}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{q}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.10)$$

Die Bezeichnung \mathbf{q} ist ein kombinierter Index aus der Ortskoordinate \mathbf{r} und der Spinkoordinate. Die Grundzustandsenergie ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators:

$$E^{HF} = \left(\phi^{HF}, \hat{H} \phi^{HF} \right) = \left(\phi^{HF}, \left[\sum_i h_i(\mathbf{q}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \phi^{HF} \right) \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned}
E^{HF}[\varphi_i] &= \sum_{i=1}^{N_f} \int d^3\tau_1 \varphi_i^*(\mathbf{q}_1) h_i(\mathbf{q}_1) \varphi_i(\mathbf{q}_1) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_f} \int d^3\tau_1 \int d^3\tau_2 \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
&\quad \times [\varphi_i^*(\mathbf{q}_1) \varphi_i(\mathbf{q}_1) \varphi_j(\mathbf{q}_2) \varphi_j^*(\mathbf{q}_2) - \varphi_j^*(\mathbf{q}_1) \varphi_i(\mathbf{q}_1) \varphi_j(\mathbf{q}_2) \varphi_i^*(\mathbf{q}_2)] . \quad (2.12)
\end{aligned}$$

Diese Integration schließt die Spin-Summation mit ein. Die Bewegungsgleichungen erhält man durch Variation nach den φ_i bzw. φ_i^* . Wegen des Spins muss noch eine zusätzliche Orthogonalitätsbedingung erfüllt werden, λ_{ij} sind Lagrangeparameter:

$$\delta \left[E^{HF} - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\varphi_i, \varphi_j) - \delta_{ij} \right] \stackrel{!}{=} 0 , \quad (2.13)$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned}
\sum_j \lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{q}_1) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{q}_1) \right) \varphi_i(\mathbf{q}_1) \\
&\quad + \int d^3\tau_2 \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \sum_{j(\neq i)} |\varphi_j(\mathbf{q}_2)|^2 \varphi_i(\mathbf{q}_1) \\
&\quad - \int d^3\tau_2 \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \sum_{j(\neq i)} [\varphi_j^*(\mathbf{q}_2) \varphi_i(\mathbf{q}_2) \varphi_j(\mathbf{q}_1)] , \quad (2.14)
\end{aligned}$$

Da der Hamiltonoperator hermitesch ist, kann man die letzte Gleichung durch eine unitäre Transformation $\tilde{\varphi} = U \varphi$ auf Diagonalform in den Lagrangeparametern bringen: $\tilde{\lambda}_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$. Ohne Spin-Bahn-Kopplung kann jede Wellenfunktion als Produkt einer Orts- und Spinfunktion geschrieben werden. Damit bleibt dann vom letzten Term aufgrund der Orthogonalität nur noch eine Summation von Elektronen gleichen Spins übrig. Dann tritt jeder Spin nicht mehr explizit auf, so dass man statt der \mathbf{q}_i wieder die Ortsvektoren \mathbf{r}_i schreiben kann. Das führt auf die Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \\
&\quad + \underbrace{\int d^3r' \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{j(\neq i)}^{\hat{n}(\mathbf{r})} |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2 \varphi_i(\mathbf{r})}_{\text{Coulomb-Integral}} \\
&\quad - \underbrace{\int d^3r' \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{j(\neq i), \text{Spin}} [\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r})]}_{\text{Austausch-Integral}} \quad (2.15)
\end{aligned}$$

mit der Einteilchendichte

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.16)$$

Wie man leicht sieht, kann die Summe im Coulomb- und im Austauschintegral ebenso für $i = j$ berechnet werden, ohne das Ergebnis zu ändern, da gerade dieser Beitrag im Coulombteil durch

einen exakt gleich großen Anteil im Austauschintegral kompensiert wird. Physikalisch würde eine Summe, die das gleiche i mit enthält, eine Wechselwirkung mit sich selbst beschreiben. Die Hartree-Fock-Theorie ist also per Konstruktion selbstwechselwirkungsfrei.

Die Austauschdichte n_X ist so definiert, dass sie in der gleichen Form wie im Coulombteil geschrieben werden kann, also $n_X^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \varphi_i(\mathbf{r})$:

$$n_X^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})}. \quad (2.17)$$

Der Austauschterm ist damit gegeben durch den Ausdruck:

$$- \int d^3r \frac{\epsilon^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_X^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) \quad n_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i n_X^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.18)$$

Die Austauschdichte erfüllt die folgende Summenregel, wie man einfach aus (2.17) unter Berücksichtigung der Orthogonalität der φ_i berechnen kann:

$$\int d^3r' n_X^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1. \quad (2.19)$$

Ebenso gilt

$$\int d^3r' (n(\mathbf{r}') - n_X^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) = N - 1. \quad (2.20)$$

Das bedeutet letztlich, ein Elektron wechselwirkt mit den restlichen (N-1) Elektronen. Im Vergleich zur Hartree-Näherung (siehe Gleichungen (2.7)–(2.9)) enthält jetzt der Hamiltonian einen zusätzlichen Austauschterm, siehe Gleichung (2.15). Für ein homogenes System hängt die Austauschdichte nur vom Betrag $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ ab. Somit kann man die wichtigen Eigenschaften direkt ablesen. Für große Abstände gilt:

$$n(\mathbf{r}) - n_X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \approx n(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Für sehr kleine Abstände ist

$$n(\mathbf{r}) - n_X(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \approx \frac{1}{2} n(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Dies ist in Abbildung 2.1 skizziert. Das in dieser Darstellung markierte Gebiet, auch als Fermi-Loch bezeichnet, entspricht nach Gleichung (2.20) gerade der Ladung eines Elektrons. Die Austauschwechselwirkung führt dazu, dass Elektronen mit gleichem Spin aus der Umgebung des benachbarten Elektrons gedrängt werden, gerade so, dass im Mittel ein Elektron mit parallelem Spin fehlt. Wegen des Pauliprinzip wird dieses Loch durch ein Elektron mit entgegengesetztem Spin aufgefüllt.

Die Hartree-Fock-Theorie erfüllt bereits eine Menge der Anforderungen zur Lösung des Vielteilchensystems. Hauptsächlich wird sie in der Quantenchemie benutzt. Sie ist in Codes wie GAUSSIAN, GAMESS(UK) oder CRYSTAL implementiert, wo man oft kleine und isolierte Systeme wie z.B. freie Cluster betrachtet. Mit wachsender Systemgröße wird das Berechnen in Hartree-Fock-Näherung numerisch zu aufwendig, so dass man andere Methoden benutzen muss. Ein weiterer Nachteil ist, dass keine Vielteilcheneffekte höherer Ordnung berücksichtigt sind, die man als Korrelationseffekte bezeichnet. Für gewöhnlich überschätzt eine Hartree-Fock-Rechnung z.B. die Bandgaps.

Die Kompensation der Selbstwechselwirkungsbeiträge wird hier deshalb diskutiert, da die später benutzten Methoden, insbesondere die der Dichtefunktionaltheorie, mit den bekannten Approximationen für die Austausch- und Korrelationseffekte nicht selbstwechselwirkungsfrei sind. Dieser Fehler soll dann durch zusätzliche Selbstwechselwirkungskorrekturen behoben werden.

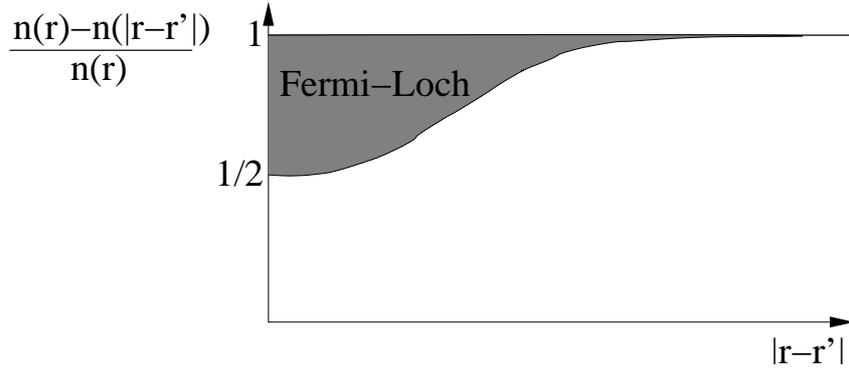


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der normierten Differenz zwischen Dichte und Austauschdichte für homogene Systeme. Für große Abstände trägt die Austauschdichte kaum bei, für kleine Abstände sorgt sie dafür, daß Elektronen gleichen Spins aus der Umgebung gedrängt werden.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

2.3.1 Hohenberg-Kohn Theoreme

Bei der Thomas-Fermi-Näherung zeichnet sich bereits ab, dass die Ladungsdichte eine zentrale Größe ist. Für die Behandlung von Quantensystemen sind daher zwei Aussagen wichtig. Zum einen braucht man einen Formalismus, der es erlaubt, den Grundzustand mit der Ladungsdichte statt allen Freiheitsgraden des Systems zu parametrisieren. Zum anderen müssen auch die Zusammenhänge für den Grundzustand zwischen Grundzustandsenergie und Grundzustandsdichte wohl definiert sein. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme [8] liefern gerade diese Aussagen.

- Der Grundzustand eines Systems und somit alle Grundzustandseigenschaften sind ein Funktional der Dichte.
- Es gilt das Variationsprinzip. Das Funktional der Gesamtenergie $E[n]$ wird durch die Grundzustandsdichte n_0 minimiert. Die Nebenbedingungen dabei sind, dass die Dichte selbst nicht negativ ist und die Ladungserhaltung erfüllt ist:

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E[n_0(\mathbf{r})] = E_0 \quad \left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0(\mathbf{r})} = \mu . \quad (2.23)$$

Der Parameter μ ist ein Lagrangeparameter, um die Erhaltung der Ladungsdichte zu berücksichtigen.

Da alle Observablen A durch den Erwartungswert des entsprechenden Operators \hat{A} definiert sind, sind auch alle Observablen Funktionale der Dichte:

$$A[n] = \langle \Phi[n] | \hat{A} | \Phi[n] \rangle . \quad (2.24)$$

Dies gilt insbesondere auch für die Grundzustandsenergie $E_0[n] = \langle \Phi[n] | \hat{H} | \Phi[n] \rangle$. Nach [9] kann man das Gesamtenergiefunktional in zwei Terme zerlegen:

$$E[n] = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (2.25)$$

$$\text{mit} \quad F[n] = \min \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Phi[n] \rangle =: T[n] + U[n]. \quad (2.26)$$

Das Funktional F hängt vom Operator der kinetischen Energie \hat{T} und vom Operator der Wechselwirkung \hat{U} ab. Dieses Funktional ist universell, jedoch aber nicht explizit bekannt. Deshalb müssen dafür geeignete Näherungen gefunden werden.

2.3.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Ausgehend von den Hohenberg-Kohn-Theoremen wird der Grundzustand gefunden, indem man die Energie bezüglich der Dichte minimiert. Die Theoreme geben keine Anleitung, wie man die Minimierung durchführt und auch keine Informationen, welche Form das Grundzustandsfunktional hat. Sie sichern lediglich die Existenz.

Auf der Basis der Hohenberg-Kohn-Theoreme schlugen Kohn und Sham [10] eine Methode vor, ein effektives Einteilchensystem zu konstruieren, das genau die Dichte des vollen wechselwirkenden Systems hat. Die Idee besteht darin, die größten Anteile der Gesamtenergie, den Anteil der kinetischen Energie T und die Coulombwechselwirkung U , exakt zu behandeln und die übrigen Energieterme zu approximieren.

Die Gleichungen (2.25) und (2.26) können damit für das effektive Einteilchensystem ebenso definiert werden (Index s). Es tritt noch ein zusätzlicher Term auf, die Austauschkorrelationsenergie $E_{XC}[n]$, die im Gegensatz zur bekannten Austauschenergie (z.B. die aus der Hartree-Fock-Näherung) auch noch Korrelationseffekte enthält:

$$E[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + U[n] + E_{XC}[n] \quad (2.27)$$

$$\text{mit} \quad U[n] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.28)$$

Durch Variation der Gesamtenergie erhält man die Kohn-Sham-Gleichungen:

$$[-\Delta + V_{eff}[n](\mathbf{r})] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

$$\text{mit} \quad V_{eff}[n](\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.29)$$

Die ϵ_i sind Lagrangeparameter, um die Teilchenzahlerhaltung zu berücksichtigen. Die Ladungsdichte wird berechnet mit

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.30)$$

Die Gleichungen (2.27) und (2.30) müssen selbstkonsistent gelöst werden. Die Lösung dieser Gleichungen liefert die exakte Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ und die exakte Grundzustandsenergie. Die Wellenfunktionen φ_i ist aber nicht die Wellenfunktion des Systems. Ebenso sind die ϵ_i lediglich die dazugehörigen Lagrangeparameter. Oft werden die ϵ_i und die φ_i als Einteilchenenergien und Einteilchenwellenfunktionen interpretiert [11]. In der Tat stimmen für Systeme mit schwacher Korrelation die ϵ_i gut mit den spektroskopisch gemessenen Anregungsenergien überein.

2.3.3 Spindichtefunktionaltheorie

Bisher wurden magnetische Eigenschaften im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie nicht berücksichtigt. Diese Theorie kann jedoch entsprechend erweitert werden. Dies erlaubt die Beschreibung

von magnetischen Grundzuständen, z.B. Ferro- oder Antiferromagnetismus oder die Berücksichtigung externer magnetischer Felder. Die Dichtefunktionaltheorie kann um eine zusätzliche Größe erweitert werden, die Magnetisierungsdichte $\mathbf{m}(\mathbf{r})$. Sie ist im Allgemeinen eine vektorielle Größe. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme lassen sich damit entsprechend erweitern [12]. Der Grundzustand und die Grundzustandsenergie werden dann nicht nur ein eindeutiges Funktional der Dichte, sondern zusätzlich noch von der Magnetisierungsdichte. Ansonsten gelten die Eigenschaften analog.

Für kollektive Systeme, d.h. ferro- oder antiferromagnetische Systeme, kann die Magnetisierungsdichte auf einen Skalar reduziert werden. Dies führt auch dazu, dass die Ladungsdichte n als Summe von zwei Spindichten n^σ ($\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$) behandelt wird:

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) . \quad (2.32)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen (2.29) werden entsprechend ergänzt:

$$\left[-\Delta + V_{eff}[n^\uparrow, n^\downarrow](\mathbf{r}) \right] \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

$$\text{mit } V_{eff}[n^\uparrow, n^\downarrow](\mathbf{r}) = V^\sigma(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n^\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n^\uparrow, n^\downarrow]}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})} . \quad (2.34)$$

Die spinaufgelöste Orbitaldichte ist dann analog:

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.35)$$

Für den Grundzustand werden die energetisch niedrigsten Orbitale besetzt, bis die Gesamtzahl der Elektronen erreicht ist. Die Differenz der integrierten Spindichten an der Fermienergie bestimmt das magnetische Moment.

2.3.4 Lokale Dichtenäherung

Die Schwierigkeit einer auf Dichtefunktionaltheorie beruhenden *ab initio*-Rechnung liegt darin, dass das Austauschkorrelationsfunktional selbst oder auch nur dessen Form nicht exakt bekannt ist. Wie gut eine solche Rechnung ist, hängt also immer von der Wahl eines geeigneten Austauschkorrelationsfunktionals ab. Im Allgemeinen ist das Austauschkorrelationsfunktional nicht-lokal. Approximationen, die den Rechenaufwand und Speicherbedarf gering halten, sind deshalb von Vorteil. Eine dieser Näherungen ist die lokale Version der (Spin-) Dichtenäherung (L(S)DA). Sie kann man rechtfertigen, wenn sich die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ räumlich hinreichend schwach ändert.

$$E_{XC}(n) = \int d\mathbf{r} \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) . \quad (2.36)$$

Dabei ist $\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$ die Austauschkorrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases mit der Dichte n . Damit lässt sich das Austauschkorrelationspotential einfach berechnen:

$$V^{XC}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dn} [\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r})] . \quad (2.37)$$

Das Problem ist damit aber noch nicht ganz gelöst, da die Austauschkorrelationsenergie für ein homogenes Elektronengas der Dichte n berechnet werden muss. Die Austauschenergie kann

analytisch berechnet werden:

$$\epsilon_X(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.38)$$

Die eigentliche Herausforderung besteht darin, einen Ausdruck für den Korrelationsanteil zu finden, der sowohl für kleine als auch für große Dichten akzeptable Ergebnisse liefert. Eine Möglichkeit ist es, die entsprechenden Parameter der jeweiligen Modelle an Daten aus Monte Carlo Simulationen anzupassen. Im Laufe der letzten Jahre gab es dafür verschiedene Approximationen. Eine gut funktionierende und weit verbreitete ist die von Perdew und Zunger [13], die auf den Simulationen von Ceperley und Alder [14, 15] basiert. In dieser Arbeit werden für die LDA Rechnungen die Parameter nach Perdew und Wang [16] verwendet. Diese sind genauer und liefern für die Spezialfälle sehr kleiner sowie sehr großer Dichten bessere Ergebnisse.

Spinpolarisierte Rechnung

Für spinpolarisierte Rechnungen wird die Austauschkorrelationsenergie als Interpolation zwischen dem paramagnetischen (PM) und ferromagnetischen (FM) Fall berechnet [17]:

$$\epsilon_{XC}(n, \xi) = \epsilon_{XC}^{PM}(n) + f(\xi) \Delta \epsilon_{XC}(n) \quad \Delta \epsilon_{XC}(n) = \epsilon_{XC}^{FM}(n) - \epsilon_{XC}^{PM}(n), \quad (2.39)$$

wobei $f(\xi)$ die von Barth-Hedin Funktion ist:

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{\frac{4}{3}} - 2}. \quad (2.40)$$

ξ ist der Spinpolarisationsgrad:

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})} = \frac{m_z(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}, \quad -1 \leq \xi \leq 1. \quad (2.41)$$

Die Funktionen $f(\xi)$ und $\epsilon_{XC}(n, \xi)$ sind symmetrisch in ξ , d.h. $f(\xi) = f(-\xi)$ und $\epsilon_{XC}(n, \xi) = \epsilon_{XC}(n, -\xi)$. Dies muss auch so sein, da die Austauschkorrelationsenergie nicht von der Richtung der Quantisierungsachse abhängen kann.

Erstaunlicherweise lässt sich die lokale Dichtenäherung als Austauschkorrelationsfunktional für die verschiedensten Problemstellungen mit zufriedenstellenden Ergebnissen verwenden. Sie wird erfolgreich zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen, Clustern oder Festkörpern verwendet [11]. Erfahrungsgemäß werden die meisten Eigenschaften von Festkörpern mit einem Fehler von weniger als 10% beschrieben, oft aber auch nur mit 2%igem Fehler. Beispielsweise wird die Gleichgewichtsgitterkonstante in LDA etwas kleiner als experimentell bestimmt berechnet. Der Fehler ist kleiner als 5%. Selbst für Elemente, bei denen die Dichte stark variiert wie bei 3d-Metallen und Halbleitern liefert die LDA akzeptable Ergebnisse. Tendenziell sollten die Fehler zur Gesamtenergie bei schwereren Elementen kleiner werden, da dort der Coulombbeitrag mehr zur Gesamtenergie beiträgt. Es gibt aber noch eine Reihe von schweren Elementen wie die f-Systeme, bei denen der Fehler der LDA dennoch groß ist. Das liegt dann an stark lokalisierten Valenzelektronen, die durch die LDA nicht ausreichend beschrieben werden. Deshalb versucht man diesen Fehler durch Selbstwechselwirkungskorrekturen zur LDA zu korrigieren, wie später ausführlich beschrieben wird.

2.4 Der KKR Formalismus

In diesem Abschnitt sollen die Eckpunkte der KKR-Methode kurz dargestellt werden. Diese Vielfachstremethode ist nach Korringa, Kohn und Rostoker [18, 19] benannt. In der modernen Formulierung ist es das Ziel, die Greensche Funktion eines Systems zu berechnen. Sie enthält alle Informationen über ein System und ist damit ein wichtiger Ausgangspunkt zur Berechnung physikalischer Eigenschaften. Die Idee ist, die Greensche Funktion G in Bezug zu einem bekannten oder einem einfach zu berechnenden Referenzsystem G^0 zu bestimmen. Einen Zusammenhang zwischen den beiden Greenschen Funktionen stellt die Dyson-Gleichung her (in Operatorform):

$$G = G^0 + G^0 V G =: G^0 + G^0 T G^0, \quad (2.42)$$

V ist dabei das Differenzpotential zwischen beiden Systemen. Der Streuoperator T ist gerade so definiert, dass in der obigen Gleichung nur noch das Referenzsystem auf der rechten Seite auftaucht, nicht aber die Greensche Funktion G .

Die weiteren Berechnungen konzentrieren sich nun auf die Berechnung des Streuoperators. Dieser wird aus Einzelstreubeiträgen verschiedener Streuzentren aufgebaut. In Festkörpern sind natürliche Streuzentren die Positionen der einzelnen Atome. Für die hier betrachteten Systeme wird das Gebiet so zerlegt, dass ein Atom ein Streuzentrum bildet. Die lokalen Streueigenschaften eines einzelnen Streuers werden durch die lokale t -Matrix ausgedrückt. Diese kann man aus den Streuphasen $\delta_{LL'}$ unter Verwendung der Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen (2.34) (in (lm)-Darstellung) berechnen:

$$t_{LL'}(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} \sin \delta_{LL'}(E) e^{i\delta_{LL'}(E)}. \quad (2.43)$$

Der Streuoperator T wird mit dem Streupfadoperator τ als Summe über alle Streuzentren n, m definiert:

$$T(E) = \sum_{nm} \tau^{nm}(E). \quad (2.44)$$

Der Streupfadoperator τ beinhaltet alle Streuungen. Ein Elektron wird an einem Streuzentrum gestreut, propagiert dann zum nächsten Streuer und wird dort wiederum gestreut, und so weiter. Der Streupfadoperator kann somit implizit berechnet werden:

$$\tau^{ij} = t_i \delta_{ij} + \sum_{k \neq j} \tau^{ik} G^0 t_j. \quad (2.45)$$

Gewöhnlich wird als Referenzsystem ein konstantes Potential innerhalb der Muffin-Tin- oder ASA-Kugel gewählt. Ist diese Konstante gleich dem Potential des Zwischenbereiches, ist das Referenzsystem ein freies Elektronengas (konventionelle KKR). Für positive Konstanten wird die Methode als *screened KKR* bezeichnet [20]. In diesen Fällen werden die Greenschen Funktionen des Referenzsystems als Strukturkonstanten $g(E)$ bezeichnet. Damit gibt es eine Matrixbeziehung, mit der man den Streupfadoperator berechnen kann:

$$\tau^{nm}(E) = \left\{ [t^{-1}(E) - g^{-1}(E)]^{-1} \right\}_{nm} \quad (2.46)$$

Die Greensche Funktion kann mit der Streupfadmatrix explizit angegeben werden:

$$G(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_m)(E) = \sum_{LL'} Z_L^n(\mathbf{r}_n; E) \tau_{LL'}^{nm}(E) Z_{L'}^m(\mathbf{r}'_m; E) - \sum_L Z_L^n(\mathbf{r}_<; E) J_L^n(\mathbf{r}_>; E) \delta_{nm} . \quad (2.47)$$

Die Funktionen Z und J sind die reguläre bzw. irreguläre Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (2.34); $\mathbf{r}_<$ und $\mathbf{r}_>$ bezeichnen den betragsmäßig kleineren bzw. größeren Vektor von $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

Die Berechnungen mit der KKR-Methode für reale Systeme erfordern noch die Behandlung zahlreicher Teilaspekte, die hier nicht diskutiert werden. Die KKR-Methode berücksichtigt alle Elektronen im Gegensatz zu Pseudopotentialmethoden. Sie kann für die verschiedensten Problemstellungen formuliert werden. Dreidimensionale periodische Systeme können durch Fouriertransformation der entsprechenden Größen behandelt werden. Es ist auch möglich, Systeme mit zweidimensionaler Periodizität zu behandeln (z.B. Oberflächen oder Grenzflächen), indem man eine Richtung im Realraum berechnet, die beiden periodischen im \mathbf{k} -Raum. Es ist auch möglich, die KKR komplett im Realraum zu formulieren. Bei all diesen Formulierungen erhält man die Greensche Funktion des Systems. Aus dieser können dann beispielsweise die Ladungsdichte oder die Magnetisierung berechnet werden.

2.4.1 Beschreibung von Unordnung: CPA

Die explizite Berechnung der Greenschen Funktion mit der KKR-Methode erlaubt auch die Behandlung von Legierungen und Leerstellen. Hier wird substitutionelle Unordnung betrachtet, d.h. ein Atom wird auf einem Platz durch ein anderes oder eine Leerstelle ganz oder teilweise mit der Konzentration c (im Mittel) ersetzt. Zu dieser Problematik findet man in der Literatur zahlreiche Artikel [21, 22, 23, 24, 25]. Eine erste Approximation stellt die *virtual crystal*-Näherung dar. Dabei wird das Potential am Gitterplatz mit den Konzentrationen gewichtet:

$$V^{VC}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i V_i(\mathbf{r}) . \quad (2.48)$$

Diese Näherung kann beispielsweise Systeme mit unterschiedlichen lokalisierten Zuständen nicht beschreiben. Um die Streueigenschaften besser zu berücksichtigen, kann man auch die unterschiedlichen t -Matrizen mischen. Diese Näherung heißt in der Literatur *average t-matrix approximation*:

$$t^{ATA}(E) = \sum_i c_i t_i(E) . \quad (2.49)$$

Für kleine Konzentrationen liefert diese Näherung gute Ergebnisse. Mit größer werdender Konzentration wird die Streuung zwischen den Atomen immer größer. Diese ist aber in dieser Näherung nicht berücksichtigt.

Bei der CPA (*coherent potential approximation*)-Methode mischt man letztlich die Greenschen Funktionen. Sie ist eine *mean-field* Methode, mit der die konfigurationsgemittelten Eigenschaften durch ein effektives Medium repräsentiert werden. Das effektive Medium wird im KKR-CPA-Verfahren dadurch festgelegt, dass eine substitutionelle Einbettung eines mit der Konzentration gewichteten Atoms keine zusätzliche Streuung hervorrufen soll. Für den Streupfadoperator bedeutet das:

$$\tau_C^{nm, CPA} = \sum_i c_i \tau_i^{nm} \quad \sum_i c_i = 1 \quad . \quad (2.50)$$

Dabei stellen die c_i die Konzentrationen und die τ_i die einzelnen Streupfadoperatoren der i verschiedenen Atomsorten (τ -Matrizen) für ein solches Fremdatom im CPA-Medium dar; τ_C^{CPA} bezeichnet den effektiven Streupfadoperator.

In der Praxis wird nur der onsite-Beitrag verwendet:

$$\tau_C^{00, CPA} = \sum_i c_i \tau_i^{00}. \quad (2.51)$$

Für ein dreidimensionales periodisches System kann der gemittelte Streupfadoperator dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \tau_C^{00, CPA}(E) &= \frac{1}{V_{BZ}} \int d\mathbf{k} [t_c^{-1} + g(\mathbf{k}; E)]^{-1} \\ \tau_i^{00, CPA}(E) &= \tau_c^{00, CPA}(E) [\mathbf{1} + \tau_c^{00, CPA}(E) (t_i^{-1} - t_C^{-1})]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Die Gleichung für die CPA-Bedingung (2.51) und Gleichungen (2.52) müssen selbstkonsistent für jede Energie gelöst werden. Da dazu jedesmal eine \mathbf{k} -Raum Integration gemacht werden muss, verlängert sich die Rechenzeit um den Faktor der Anzahl der CPA-Iterationen bis zur Selbstkonsistenz der CPA.

Die CPA eignet sich zur Beschreibung von Systemen, die keine Nahordnungseffekte zeigen.

2.5 DLM Theorie

Die bisher vorgestellten Methoden dienen zur *ab initio*-Berechnung der elektronischen Struktur. Magnetismus wurde dabei mittels Spindichtefunktionaltheorie bei $T=0$ behandelt. Es fehlt aber noch eine hinreichend gute Beschreibung magnetischer Eigenschaften bei endlichen Temperaturen, die die Bestimmung der Curie-Temperatur oder der magnetischen Ordnung erlaubt. Die Theorie ungeordneter lokaler Momente (DLM) ist eine geeignete Methode zur Behandlung dieser Problemstellungen.

Die Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Systems wird dadurch bestimmt, dass die bei kleinen Temperaturen vorhandene makroskopische Magnetisierung ab einer bestimmten kritischen Temperatur verschwindet, d.h. das System wird unmagnetisch bei hohen Temperaturen. Generell lassen sich alle magnetischen Materialien durch eine entsprechende Übergangstemperatur charakterisieren. Zu deren Berechnung mit *ab initio*-Methoden können diese für endliche Temperaturen erweitert werden [26]. Es zeigt sich jedoch, dass die so bestimmten Übergangstemperaturen viel zu groß sind (Eisen: Faktor 5). Die Ursache liegt darin, dass hier das Verschwinden der *lokalen* Momente verlangt wird. Die mittlere makroskopische Magnetisierung kann jedoch schon bei viel geringeren Temperaturen verschwinden, wenn die lokalen Momente ($|m_z| \neq 0$) durch thermische Fluktuationen ein Gesamtmoment von Null erzeugen, indem sie ungeordnet in verschiedene Richtungen zeigen. Diese thermischen Spinfuktuationen werden gerade in der Theorie ungeordneter lokaler Momente (DLM, disordered local moment theory) berücksichtigt. Sie basiert auf der *ab initio*-Spindichtefunktionaltheorie. Man kann sagen, sie beschreibt Magnetismus zwischen den zwei Extrema, dem Stoner Bild ($m \rightarrow 0$) und dem Heisenberg Bild, welches temperaturunabhängige lokale Momente annimmt. Diese moderne Theorie wurde von Györfy *et al.* [27] vorgeschlagen. Hier sollen kurz die wesentlichen Eckpunkte dieser Theorie vorgestellt werden.

In metallischen Systemen sind die Leitungselektronen nicht an den Gitterplatz gebunden, sie bewegen sich mehr oder weniger frei im Kristallgitter. Somit ist es nicht möglich, ein wohldefiniertes magnetisches Moment am Gitterplatz zu bestimmen. Zur Modellierung des Systems

kann deshalb ein einfacher Heisenbergformalismus nicht verwendet werden. Dennoch gibt es eine Theorie, die auf der Bewegung von lokalisierten Spins unter Berücksichtigung der Bewegung der Elektronen beruht [28, 29, 30, 31]. Dabei können sich die Elektronen von Gitterplatz zu Gitterplatz bewegen, aber jeder Platz wird von Elektronen von einer bestimmten Spinorientierung dominiert. Das beeinflusst die Bewegung der Elektronen in der Art, dass das an einem Platz ankommende Elektron seinen Spin bevorzugt in der Orientierung des jeweiligen Platzes ausrichtet. Diese sich bewegenden Elektronen hingegen ändern selbst das Feld am Gitterplatz und damit auch das lokale Moment. Dies kann man analog zu lokalisierten Spins im Heisenbergmodell interpretieren. Ein solches Bild der ungeordneten lokalen Momente wurde durch Hubbard [32, 33, 34] und Hasegawa [35, 36] vorgeschlagen. Die wesentliche Idee dieser Theorie besteht in einer Zeitskalenseparation. Betrachtet werden Zeiten, die lang gegenüber typischen Hopping-Zeiten sind, also die Zeit, in der die Elektronen den Platz wechseln, aber kurz gegenüber typischen Spinfluktuationszeiten. In diesem mittleren Zeitregime gibt es wohldefinierte Momente auf allen Gitterplätzen. Diese werden durch die Größen der makroskopischen Thermodynamik beschrieben. Die Freie Energie beinhaltet damit sowohl die durch Fluktuation der Orientierungen hervorgerufene Entropie als auch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Die Freie Energie wird in dem Ansatz lokaler magnetischer Momente mittels Mean-Field-Näherung berechnet.

Startpunkt ist die paramagnetische Phase, bei der die Wahrscheinlichkeit der Orientierung des lokalen Momentes für jede Richtung gleich ist. Die Richtungen der Momente werden durch den Satz von Einheitsvektoren $\{\hat{\mathbf{e}}_i\}$ beschrieben. Alle mit „Dach“ bezeichneten Vektoren sind im Folgenden Einheitsvektoren. Der Phasenraum der $\{\hat{\mathbf{e}}_i\}$ wird als ergodisch angenommen, so dass man die Zeitmittelung durch die Ensemblemittelung ersetzen kann. Aus den bekannten thermodynamischen Beziehungen ist die Wahrscheinlichkeit P , einen bestimmten Satz von Orientierungen zu finden, gegeben durch

$$P(\{\hat{\mathbf{e}}_i\}) = Z^{-1} \exp[-\beta \Omega(\{\hat{\mathbf{e}}_i\})] \quad (2.53)$$

mit der Zustandssumme Z

$$Z = \prod_j \int d\hat{\mathbf{e}}_j \exp[-\beta \Omega(\{\hat{\mathbf{e}}_i\})] \quad (2.54)$$

und der aus der Thermodynamik bekannten Bezeichnung $\beta = (k_B T)^{-1}$. $\Omega(\{\hat{\mathbf{e}}_i\})$ ist ein verallgemeinertes großkanonisches Potential. Damit ist gemeint, dass $\Omega(\{\hat{\mathbf{e}}_i\})$ kein thermodynamisches Gleichgewicht beschreibt. Im Rahmen der DLM Theorie wird das großkanonische Potential durch die Mean-Field Näherung beschrieben:

$$\Omega(\{\hat{\mathbf{e}}_i\}) = - \sum_i \mathbf{h}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i . \quad (2.55)$$

Der Parameter \mathbf{h}_i spielt die Rolle eines Weiss Feldes, das durch die Minimierung der Freien Energie des Systems $F = -\beta^{-1} \log Z$ bestimmt ist. Nun kann die Wahrscheinlichkeitsfunktion P_0 , die zu dem Potential Ω_0 gehört, als Produkt der Wahrscheinlichkeiten an jedem Gitterplatz geschrieben werden:

$$P_0(\{\hat{\mathbf{e}}_i\}) = \prod_i P_i(\hat{\mathbf{e}}_i) , \quad (2.56)$$

mit der Wahrscheinlichkeit und Zustandssumme

$$P_i(\hat{\mathbf{e}}_i) = \frac{1}{Z_i} \exp[-\beta \mathbf{h}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i] \quad Z_i = \int d\hat{\mathbf{e}}_i \exp[-\beta \mathbf{h}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i]. \quad (2.57)$$

Durch die Definition der single-site-Wahrscheinlichkeiten kann man nun die CPA benutzen, um die Unordnung der zufällig orientierten Momente zu beschreiben. Das CPA Medium beschreibt gerade die Ensemble-gemittelte Bewegung im Feld der ungeordneten Momente. Dies kann mittels des CPA-Projektors geschrieben werden:

$$\mathbf{D}_i(\hat{\mathbf{e}}_i) = [\mathbf{1} - [(t(\hat{\mathbf{e}}_i)^{-1} - (t_i^c)] \tau^{c,00}]^{-1} . \quad (2.58)$$

Dabei beschreibt $t(\hat{\mathbf{e}}_i)$ die Einzelstreuung am Gitterplatz (onsite) eines lokalen Momentes in Richtung $\hat{\mathbf{e}}_i$, und t_i^c charakterisiert die Streueigenschaften des effektiven CPA Mediums. Betrachtet man einen einzelnen Gitterplatz, liefern zwei Streuer im CPA Medium gerade keinen Beitrag, d.h. $\mathbf{D}_i = \mathbf{1}$. Die CPA Bedingung fordert außerdem

$$\int d\hat{\mathbf{e}}_i P(\hat{\mathbf{e}}) \mathbf{D}_i(\hat{\mathbf{e}}) = \mathbf{1} . \quad (2.59)$$

Im paramagnetischen Zustand, in dem die Momente keine ausgezeichnete Richtung besitzen, werden die P_i und die \mathbf{D}_i unabhängig, die Wahrscheinlichkeiten sind alle gleich, also gleich der inversen Einheitskugeloberfläche $\frac{1}{4\pi}$

$$\frac{1}{4\pi} \int d\hat{\mathbf{e}}_i \mathbf{D}_i^0(\hat{\mathbf{e}}) = \mathbf{1} , \quad (2.60)$$

wobei der Index 0 den paramagnetischen Zustand bezeichnet. Auf jedem Gitterplatz kann man ein Koordinatensystem so wählen, dass die Matrix \mathbf{D}_i spindagonal ist, indem man die z-Achse parallel zu $\hat{\mathbf{e}}_i$ legt:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{D}_+^0 & 0 \\ 0 & \mathbf{D}_-^0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{D}_\pm^0(\hat{\mathbf{e}}_i) = [\mathbf{1} - [(t_\pm)^{-1} - (t_i^c)] \tau^{c,00}]^{-1} , \quad (2.61)$$

wobei die t_\pm -Matrizen die Streuung eines Elektrons mit parallelem (antiparallelem) Spin zu $\hat{\mathbf{e}}_i$ symbolisieren. Die globale Form ist dann

$$\mathbf{D}^0 = \frac{1}{2}(\mathbf{D}_+^0 + \mathbf{D}_-^0) + \frac{1}{2}(\mathbf{D}_+^0 - \mathbf{D}_-^0) \sigma \cdot \hat{\mathbf{e}}_i . \quad (2.62)$$

σ ist der Vektor der Pauli Spinmatrizen. Damit lässt sich Gleichung (2.60) reduzieren auf

$$\frac{1}{2}\mathbf{D}_+^0 + \frac{1}{2}\mathbf{D}_-^0 = \mathbf{1} . \quad (2.63)$$

Dies ist gerade die CPA-Bedingung für ein System, bei dem 50% der Momente Spin \uparrow und 50% \downarrow sind, also ein Ising System. Die bekannten CPA-Techniken werden so benutzt, dass man den DLM-Zustand als eine 50-50 Mischung von Spin \uparrow und Spin \downarrow beschreibt. Die bisher vorgestellte Theorie erlaubt es, lokale Momente im paramagnetischen Zustand auf der entsprechenden Zeitskala zu beschreiben. Um eine vollständige Beschreibung von Magnetismus zu erhalten, muss es auch möglich sein, eine geordnete Phase unterhalb der kritischen Temperatur (z.B. Ferromagnetismus) zu beschreiben. Da die Bestimmung der kritischen Temperatur das Ziel dieser Rechnung ist, kann man Temperaturen in der Nähe dieser betrachten, bei der sich die magnetische Ordnung gerade herausbildet. Dazu kann man die entsprechenden Größen um den paramagnetischen Zustand entwickeln. Die single-site-Wahrscheinlichkeiten sind dann nicht mehr unabhängig, damit wird auch das CPA-Medium nicht mehr homogen. Für die Wahrscheinlichkeiten einer Konfiguration gilt dann

$$P_i(\hat{\mathbf{e}}_i) = P_0(\{\hat{\mathbf{e}}_i\}) + \delta P_i(\hat{\mathbf{e}}_i) . \quad (2.64)$$

Damit muss auch der CPA-Projektor entsprechend geändert werden, 0 bezeichnet den paramagnetischen Zustand

$$\mathbf{D}(\hat{\mathbf{e}}_i) = \mathbf{D}^0(\hat{\mathbf{e}}_i) + \delta\mathbf{D}_i(\hat{\mathbf{e}}_i). \quad (2.65)$$

Das bedeutet für die Gleichung (2.59)

$$\int d\hat{\mathbf{e}}_i P^0(\hat{\mathbf{e}}) \mathbf{D}_i^0(\hat{\mathbf{e}}) = \mathbf{1} \quad 0. \text{ Ordnung} \quad (2.66)$$

$$\int d\hat{\mathbf{e}}_i [\delta P_i(\hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{D}_i^0(\hat{\mathbf{e}}_i) + P^0(\hat{\mathbf{e}}_i) \delta\mathbf{D}_i(\hat{\mathbf{e}}_i)] = \mathbf{0} \quad 1. \text{ Ordnung} . \quad (2.67)$$

Die 0. Ordnung ist identisch mit der paramagnetischen Bedingung. Um die erste Ordnung zu berechnen, nutzt man aus, dass man sich in der Nähe der kritischen Temperatur befindet, dort ist die gemittelte Magnetisierung klein. Damit kann man die Größen P und \mathbf{D} nach Potenzen vom $\mathbf{m}_i = \langle \hat{\mathbf{e}}_i \rangle$ ² entwickeln, wobei man nur die erste Ordnung berücksichtigt. Nach einigen Umformungen erhält man einen Ausdruck (in Drehimpulsentwicklung) für die Responsefunktion Λ :

$$\Lambda_{LL'}^{ij}(\epsilon) = \left(\frac{\partial t_{c,i}^{-1}}{\partial \mathbf{m}_j} \right)_{LL'} \quad (2.68)$$

$$\Lambda_{LL'}^{ij}(\epsilon) = \Lambda_{LL'}^{0,ij}(\epsilon) + \sum_{a,b,L''L'''} \Lambda_{LL''}^{0,ia}(\epsilon) X_{L''L'''}^{ab}(\epsilon) \Lambda_{L''L'}^{0,bj}(\epsilon) \quad (2.69)$$

mit

$$\Lambda_{LL''}^{0,ij}(\epsilon) = \left(\mathbf{D}_{i,L}^-(\epsilon) - \mathbf{D}_{i,L}^+(\epsilon) \right) \delta_{ij} \delta_{LL''} \quad (2.70)$$

$$X_{LL'}^{ij}(\epsilon) = \tau_{LL'}^{c,ij}(\epsilon) \tau_{L'L}^{c,ji}(\epsilon) - \delta_{LL'} \delta_{ij} \tau_{LL}^{c,ii}(\epsilon) \tau_{LL}^{c,ii}(\epsilon) \quad (2.71)$$

Die letzten Gleichungen sind die grundlegenden Gleichungen der inhomogenen CPA. Es gehen hier lediglich Größen aus den homogenen Lösungen ein.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie man die paramagnetische Spinsuszeptibilität berechnen kann. Man definiert:

$$\mathbf{m}_i = m_i \hat{\mathbf{h}}_i \quad \text{mit} \quad m_i = L(\beta h_i), \quad (2.72)$$

L ist die Langevin-Funktion $L(x) = \cot x - 1/x$, $\hat{\mathbf{h}}_i$ bezeichnet den Einheitsvektor in Richtung \mathbf{h}_i . Mit dem Variationsprinzip und der Feynman-Peierls-Ungleichung kann man eine obere Schranke für die Freie Energie angeben:

$$F \leq F_0 + \langle \Omega - \Omega_0 \rangle_0, \quad (2.73)$$

wobei die Mittlung $\langle \rangle_0$ bezüglich P_0 (vergl. Gleichung (2.56)) gemeint ist. Für F_0 gilt

$$F_0 = -\frac{1}{\beta} \log Z_0 = -\frac{1}{\beta} \sum_i Z_i \quad (2.74)$$

mit der in der Gleichung (2.57) definierten Zustandssumme Z_i . Unter Verwendung des Großkanonischen Potentials aus Gleichung (2.55) und durch die Einführung eines möglicherweise

²Dies ist in dieser Weise möglich, da man sich gerade am Übergang der paramagnetischen zur geordneten magnetischen Phase befindet. Die mittlere Magnetisierung ist dort klein.

zusätzlichen externen Feldes kommt man auf den folgenden Ausdruck zur Abschätzung der oberen Schranke für die Freie Energie in erster Ordnung:

$$F^{(1)} \leq -\frac{1}{\beta} \log Z_0 + \sum_i \mathbf{m}_i (\mathbf{h}_i + \mathbf{h}_i^{ext}) + \langle \Omega \rangle \quad . \quad (2.75)$$

Die Minimierung liefert

$$\frac{\partial F^{(1)}}{\partial h_{i\alpha}} = \sum_{\beta} \frac{\partial m_{i\beta}}{\partial h_{i\alpha}} (h_{i\beta} + h_{i\beta}^{ext}) + \frac{\partial}{\partial h_{i\alpha}} \langle \Omega \rangle \rightarrow 0 \quad \alpha = x, y, z. \quad (2.76)$$

Dies führt auf

$$\mathbf{h}_i = -\nabla_{\mathbf{m}_i} \langle \Omega \rangle + \mathbf{h}_i^{ext}. \quad (2.77)$$

Mit der Definition aus Gleichung (2.72) folgt

$$\mathbf{m}_i = L \left(\beta \left| -\nabla_{\mathbf{m}_i} \langle \Omega \rangle + \mathbf{h}_i^{ext} \right| \right) \frac{-\nabla_{\mathbf{m}_i} \langle \Omega \rangle + \mathbf{h}_i^{ext}}{\left| -\nabla_{\mathbf{m}_i} \langle \Omega \rangle + \mathbf{h}_i^{ext} \right|} \quad . \quad (2.78)$$

Da das System in der Nähe der kritischen Temperatur betrachtet wird, und man das Einsetzen magnetischer Ordnung vom paramagnetischen Zustand ($\mathbf{m}_i=0$) beschreiben möchte, kann man die Langevin-Funktion für kleine Argumente entwickeln, das externe Feld kann man dazu vernachlässigen, wenn man mit dem erhaltenen Ausdruck die Suszeptibilität berechnen will; $L(x) = x/3 + \mathcal{O}(x^3)$:

$$\mathbf{m}_i = \frac{1}{3} \beta \left(-\nabla_{\mathbf{m}_i} \langle \Omega \rangle + \mathbf{h}_i^{ext} \right) \quad . \quad (2.79)$$

Die Suszeptibilität $\bar{\chi}$ (Suszeptibilitätstensor) ist allgemein die Ableitung der Magnetisierung nach dem externen Feld an der Stelle des verschwindenden Feldes. Somit kann man mit den obigen Gleichungen die (dimensionslose) Spinsuszeptibilität erhalten:

$$\bar{\chi}_{i\alpha, j\gamma} = \left. \frac{\partial m_{i\alpha}}{\partial h_{j\gamma}^{ext}} \right|_{h_{j\gamma}^{ext}=0} = \frac{1}{3} \beta \frac{\partial \left(-\frac{\partial \langle \Omega \rangle}{\partial m_{i\alpha}} \right)}{\partial h_{j\gamma}^{ext}} + \frac{1}{3} \beta \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} \quad \alpha, \gamma = x, y, z. \quad (2.80)$$

Den ersten Term kann man umschreiben, um so die Suszeptibilität selbst wieder als Faktor zu erhalten:

$$\frac{1}{3} \beta \frac{\partial \left(-\frac{\partial \langle \Omega \rangle}{\partial m_{i\alpha}} \right)}{\partial h_{j\gamma}^{ext}} = \frac{1}{3} \beta \underbrace{\frac{\partial \left(-\frac{\partial \langle \Omega \rangle}{\partial m_{i\alpha}} \right)}{\partial m_{k\eta}}}_{S^{(2)}} \underbrace{\frac{\partial m_{k\eta}}{\partial h_{j\gamma}^{ext}}}_{\bar{\chi}} \quad . \quad (2.81)$$

Damit ergibt sich der Ausdruck für die Spinsuszeptibilität

$$\bar{\chi}_{i\alpha, j\gamma} = \frac{1}{3} \beta \sum_{k\eta} S_{i\alpha, k\eta}^{(2)} \bar{\chi}_{k\eta, j\gamma} + \frac{1}{3} \beta \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} \quad (2.82)$$

mit der so genannten direkten Korrelationsfunktion $S^{(2)}$

$$S_{i\alpha, k\eta}^{(2)} = -\frac{\partial^2 \langle \Omega \rangle}{\partial m_{i\alpha} \partial m_{k\eta}} \quad . \quad (2.83)$$

Im paramagnetischen Zustand ist die $S^{(2)}$ Funktion isotrop

$$S_{i\alpha, k\eta}^{(2)} = \delta_{\alpha\eta} S_{ij}^{(2)} \quad (2.84)$$

und hängt nur vom Abstand der Gitterplätze i und j ab. Eine Fouriertransformation von $S^{(2)}$ und eine Auflösung nach $\bar{\chi}$ liefert

$$\bar{\chi}(\mathbf{q}, T) = \frac{1}{3}\beta \left[\mathbf{1} - \frac{1}{3}\beta S^{(2)}(\mathbf{q}, T) \right]^{-1} . \quad (2.85)$$

Da die Korrelationsfunktion $S^{(2)}$ Ableitungen des verallgemeinerten großkanonischen Potentials nach den m_i enthält, kann man diese auch durch entsprechende Ausdrücke der inhomogenen CPA formulieren:

$$\begin{aligned} S^{(2)}(\mathbf{q}, T) &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon - \mu, T) \\ &\times \sum_{LL'} \mathbf{D}_{L+}^0 (t_{L+}^{-1} - t_{L-}^{-1}) \mathbf{D}_{L-}^0 X_{LL'}(\mathbf{q}) \Lambda_{L'L}(\mathbf{q}) . \end{aligned} \quad (2.86)$$

Die Ausdrücke Λ und X sind die Fourier-transformierten Größen aus den Gleichungen (2.71) und (2.70).

Statische Suszeptibilität

Um die vollständige Antwort eines elektronischen System zu erhalten, muss noch ein zusätzliches Wechselwirkungspotential im großkanonischen Potential berücksichtigt werden:

$$V_{ext} = \sum_i \int_{V_i} d^3r \mu_i(\mathbf{r}, \{\hat{\mathbf{e}}_i\}) \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) , \quad (2.87)$$

wobei $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ ein externes statisches Feld ist und μ_i der Betrag des magnetischen Momentes am Platz i . Im Allgemeinen hängt das lokale Moment von der aktuellen Konfiguration $\{\hat{\mathbf{e}}_i\}$ ab. Durch das externe Feld wird die Wahrscheinlichkeit größer, dass $\hat{\mathbf{e}}$ in Richtung des Feldes zeigt. Somit wird auch $\mathbf{m}_i = \langle \hat{\mathbf{e}}_i \rangle$ (siehe Bemerkung 2 auf Seite 20) geändert. Andererseits ändert sich die Größe der gemittelten Momente, da \mathbf{m}_i geändert wird. Der Einfachheit halber kann man aber annehmen, dass die Größe der lokalen Momente nicht von der aktuellen Orientierung oder des externen Feldes abhängen. Das heißt, das externe Feld hat nur auf die Orientierung des lokalen Momentes einen Einfluss, nicht aber auf dessen Betrag. Diese Näherung wird in dieser Arbeit verwendet. Unter diesen Annahmen kann man die Änderung der Magnetisierung beim Phasenübergang betrachten. Sie ist in erster Näherung:

$$\delta \mathbf{M}_i = \mu_i \mathbf{m}_i . \quad (2.88)$$

Ist \mathbf{H} in einer Zelle nahezu konstant, gilt

$$V_{ext} = \sum_i \mu_i \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{H}_i ; \quad (2.89)$$

$\mu_i \mathbf{H}_i$ spielt hier die Rolle eines externen magnetischen Feldes im Vergleich zur Gleichung (2.75),

$$\mathbf{h}_i^{ext} = \mu_i \mathbf{H}_i . \quad (2.90)$$

Im Spezialfall, dass alle lokalen Momente die gleiche Größe haben ($\mu_i = \mu$), erhält man mit den Gleichungen (2.87) und (2.89):

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} = \mu^2 \frac{\partial m_i}{\partial h_j^{ext}} = \mu^2 \bar{\chi}_{ij} . \quad (2.91)$$

In diesem Spezialfall unterscheidet sich die Suszeptibilität aus Gleichung (2.85) gerade um den Faktor μ^2 :

$$\chi(\mathbf{q}, T) = \frac{1}{3} \beta \mu^2 \left[\mathbf{1} - \frac{1}{3} \beta S^{(2)}(\mathbf{q}, T) \right]^{-1} . \quad (2.92)$$

Zusammenfassung der DLM

Die DLM-Theorie erlaubt es, mit nur wenigen Annahmen und Approximationen die magnetische Übergangstemperatur eines Systems zu bestimmen. Ausgangspunkt ist dabei die paramagnetische Phase knapp oberhalb der kritischen Temperatur, die immer noch Informationen über die geordnete Phase enthält, in die man durch Abkühlen kommt. Die Annahmen, die gemacht werden, sind die Zeitskalenseparation und die Gültigkeit der Standard-Thermodynamik auf globaler Längenskala.

In ferromagnetischen Materialien ist der paramagnetische Zustand durch langwellige ferromagnetische Spinfluktuationen charakterisiert, die einen Wellenvektor $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$ haben. Diese werden bei der magnetischen Übergangstemperatur (Curie Temperatur) T_C instabil. In antiferromagnetischen Systemen ist der paramagnetische Zustand durch antiferromagnetische Spinfluktuationen dominiert, im Allgemeinen ist der Vektor der Spinfluktuationen inkommensurabel zum Kristallgitter, $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$. Unterhalb der Néel-Temperatur gehen die antiferromagnetischen Spinfluktuationen in eine Spindichtewelle über, die durch den statischen Wellenvektor \mathbf{Q} charakterisiert ist. Zur Bestimmung der magnetischen Ordnung wird die Fourier-transformierte paramagnetische Spinsuszeptibilität (statisch) nach Gleichung (2.92) berechnet. Die dielektrische Korrelationsfunktion $S^{(2)}(\mathbf{q}, T)$ ist das Analogon zu den Austauschparametern $J(\mathbf{q})$ im Heisenbergmodell. Im Unterschied dazu beinhaltet die Korrelationsfunktion die volle Beschreibung bewegter Elektronen, die Heisenberg-Austauschparameter lediglich die Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins.

Der Wellenvektor \mathbf{Q} , bei dem $\bar{\chi}(\mathbf{Q}, T)$ und $S^{(2)}(\mathbf{Q}, T)$ ihr Maximum annehmen, ist der dominante Vektor paramagnetischer Spinfluktuationen. Am magnetischen Phasenübergang wird die Spinsuszeptibilität singular, das heißt, diese Temperatur T_C kann dadurch gefunden werden, dass der Nenner der rechten Seite von Gleichung (2.92) verschwindet. Bei einem mehratomigen System ist die $S^{(2)}$ -Funktion eine Matrix, so dass im Allgemeinen das Verschwinden des kleinsten Eigenwertes der folgenden Gleichung den Phasenübergang bestimmt:

$$\min EW \left[3k_B T_C \mathbf{1} - S^{(2)}(\mathbf{Q}, T_C) \right] = 0 . \quad (2.93)$$

Der paramagnetische Zustand wird durch einen Mean-Field-Zustand repräsentiert, der auf der Verwendung der CPA [37, 38] beruht. Realisiert wird dieser durch Mischen der Greenschen Funktionen mit dem jeweils anderen Spinkanal der gleichen Greenschen Funktion auf jedem Gitterplatz zu jeweils 50%. Dieser Zustand wird als DLM-Zustand bezeichnet, wird selbstkonsistent berechnet und ist per Konstruktion paramagnetisch bzw. global unmagnetisch.

3 Erweiterungen der KKR-Methode

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die man zusätzlich zu den Standardmethoden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie und des Vielfachstreuformalismus für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme benötigt. Im Vordergrund stehen dabei stark korrelierte Systeme. Einige davon haben ein Bandgap.

Es ist ein bekanntes Problem der KKR-Methode, die Zustandsdichte für Materialien mit Bandgap nicht richtig berechnen zu können. Oft werden für diese Systeme metallische Eigenschaften vorhergesagt. Dies kann man darauf zurückführen, dass die Gesamtladung des Systems bei konventionellen Rechnungen nicht genau mit der vom System vorgegebenen übereinstimmt. Dieses Problem wird durch eine Korrektur der Gesamtladung mit der Lloydschen Formel gelöst. Letztere und deren Berechnung werden diskutiert. Anhand von Beispielen für verschiedene Systeme werden die Verbesserungen durch die Verwendung der Korrekturen dargestellt.

Für Systeme mit starken Korrelationen reichen die Standardaustauschkorrelationsfunktionale wie LDA oder GGA nicht aus, um diese starken Wechselwirkungen zu beschreiben. Hier wird eine *ab initio*-Methode vorgestellt, die diese Wechselwirkungen berücksichtigt: Selbstwechselwirkungskorrekturen (SIC) zur LDSA. Es wird beschrieben, wie man diese im Rahmen der Vielfachstreuformalismus implementieren kann. Die Ergebnisse werden mit denen anderer etablierter Implementationen verglichen.

3.1 Die Lloydsche Formel

Die KKR ist eine Methode, die auf Greenschen Funktionen basiert. Dabei beschreibt die Greensche Funktion das komplette System. Somit sind auch die physikalisch relevanten Größen durch die Greensche Funktion G bestimmt. Eine wichtige Größe ist die Zustandsdichte $n(E)$, die man durch Ortsintegration aus der Greenschen Funktion über das Zellgebiet Ω erhält:

$$n(E) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \int_{\Omega} d\mathbf{r} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad . \quad (3.1)$$

Durch Energieintegration der Zustandsdichte bis zur Fermienergie E_F erhält man die Anzahl der Elektronen N :

$$N = \int_{-\infty}^{E_F} n(E) dE \quad . \quad (3.2)$$

Die Anzahl der Elektronen im Gesamtsystem ist bei jeder Rechnung gegeben, da man die verwendeten Substanzen vorgibt. Die Gleichungen (3.1) und (3.2) können somit als Bestimmungsgleichung für die Fermienergie angesehen werden. Deshalb ist es wichtig, die Zustandsdichte genau berechnen zu können. Durch Integration im Ortsraum über die Dichte und durch eine endliche Entwicklung der Greenschen Funktion nach Kugelflächenfunktionen macht man einen numerischen Fehler von typischerweise 1 – 2% bei der Berechnung der Gesamtladung. Dies kann man eindrucksvoll an einem verdünnten magnetischen Halbleitersystem erkennen: mit Mangan dotiertes GaAs. Die mit Gleichung (3.1) berechnete Zustandsdichte ist in der Abbildung 3.1 dargestellt. Die Fermienergie wurde mittels Gleichung (3.2) bestimmt. Anhand der Zustandsdichte erkennt man sofort, dass das System metallisch ist. In beiden Spinkanälen gibt es eine endliche

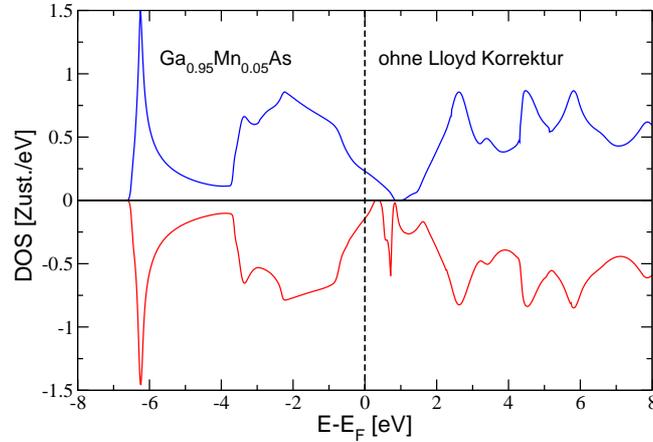


Abbildung 3.1: Zustandsdichte von mit 5 % Mangan dotiertem GaAs. Nach der Zustandsdichte ist das System ein Metall.

Zustandsdichte an der Fermienergie. Diese resultieren aber nicht aus einem bei der Berechnung der Zustandsdichte verwendeten kleinen Imaginärteil der Energie. Rechnungen mit anderen Methoden finden halbmetallisches Verhalten.

Die mit der KKR-Methode berechneten Zustandsdichten von Metallen sind mit anderen Verfahren vergleichbar. Offenbar ist die numerische Berechnung der Zustandsdichte und damit auch die Berechnung der Gesamtladung und der daraus resultierenden Position der Fermienergie gerade bei Halbleitern oder Isolatoren zu ungenau. Dieser Fehler verhindert die genaue Bestimmung von Bandgaps.

Es wird im Folgenden gezeigt, dass die Berechnung der Zustandsdichte mittels der Lloydschen Formel wesentlich genauer ist als die durch Integration der Greenschen Funktion. Die Lloydsche Formel ist eine Methode zur direkten Berechnung der integrierten Zustandsdichte für das Gesamtsystem. Damit kann man einen Korrekturfaktor für die Greensche Funktion bestimmen, so dass beide Verfahren bei gleicher Fermienergie die gleiche Anzahl der Ladungsträger ergeben. Dieser Korrekturfaktor wird im verwendeten KKR-Programm in jeder Iteration des selbstkonsistenten Zyklus berechnet und verwendet. Man ist also auch auf eine nicht zu aufwendige Berechnung des Korrekturfaktors angewiesen. Mit Hilfe der Lloydschen Formel kann man dies auf schnelle Art und Weise erreichen, da man diese nur für die Fermienergie auswerten muss und auch auf die explizite Ortsintegration verzichten kann.

Die Lloydsche Formel wird benutzt, um die Differenz der integrierten Zustandsdichten zwischen einem System mit Potential V , Hamiltonoperator H und Greenscher Funktion G sowie einem Referenzsystem mit Potential V^{ref} , Hamiltonoperator H^{ref} und Greenscher Funktion G^{ref} zu berechnen, mit $V(\mathbf{r}) = V^{ref}(\mathbf{r}) + \Delta V(\mathbf{r})$. Analog zu [39] soll jetzt die Lloydsche Formel hergeleitet werden. Es wird eine Operator Darstellung verwendet, in der die Indizes und der Grenzübergang der Spektraldarstellung $\lim_{\epsilon \rightarrow 0+}$ unterdrückt werden.

$$G(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \frac{1}{E + i\epsilon - H} \quad , \quad G^{ref}(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0+} \frac{1}{E + i\epsilon - H^{ref}} \quad (3.3)$$

Die Änderung der Zustandsdichte $\Delta n(E)$ ist somit gegeben durch die Spur der Differenz der Greenschen Funktionen:

$$\Delta n(E) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} (G(E) - G^{ref}(E)) \quad . \quad (3.4)$$

Die Greenschen Funktionen sind über eine Dyson Gleichung verbunden:

$$G = G^{ref} + G^{ref} \Delta V G = G^{ref} + G^{ref} T G^{ref} \quad . \quad (3.5)$$

Dabei ist T der Streupfadoperator $T = \Delta V (\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V)^{-1}$. Damit folgt

$$\Delta n(E) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} (G^{ref} T G^{ref}) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} (G^{ref} G^{ref} T) \quad (3.6)$$

$$= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \left(\frac{\partial G^{ref}}{\partial E} T \right) \quad (3.7)$$

$$= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \left(\frac{\partial G^{ref}}{\partial E} \Delta V (\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V)^{-1} \right) \quad (3.8)$$

$$= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln(\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V) \right) \quad . \quad (3.9)$$

Mit (3.2) ergibt sich die Differenz der integrierten Zustandsdichten $\Delta N(E)$:

$$\Delta N(E) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \ln(\mathbf{1} - G^{ref}(E) \Delta V) \quad . \quad (3.10)$$

Diese Form ist für die numerische Auswertung nicht praktisch, weshalb die integrierte Zustandsdichte nun mit Hilfe der T -Matrix berechnet werden soll. Dabei werden die folgenden Identitäten für komplexe Größen

$$\operatorname{Im} z = \frac{z - z^*}{2i} \quad (3.11)$$

$$(\ln z)^* = \ln(z^*) \quad , \quad (3.12)$$

sowie die Dirac-Identität (PV bezeichnet den Cauchyschen Hauptwert) verwendet:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E \pm i\epsilon - H^{ref}} = PV \left(\frac{1}{E - H^{ref}} \right) \mp i\pi \delta(E - H^{ref}) \quad , \quad (3.13)$$

damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta N(E) &= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Sp} \frac{1}{2i} \left[\ln \left(\mathbf{1} - \frac{1}{E + i\epsilon - H^{ref}} \Delta V \right) - \ln \left(\mathbf{1} - \frac{1}{E - i\epsilon - H^{ref}} \Delta V \right) \right] \\ &= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Sp} \frac{1}{2i} \ln \frac{\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V}{1 - \left[PV \left(\frac{1}{E - H^{ref}} \right) - i\pi \delta(E - H^{ref}) \right] \Delta V} \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$= \frac{2}{\pi} \operatorname{Sp} \frac{1}{2i} \ln \frac{1 - \left[PV \left(\frac{1}{E - H^{ref}} \right) - i\pi \delta(E - H^{ref}) \right] \Delta V}{\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln \frac{\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V + G^{ref} \Delta V - PV \left(\frac{1}{E - H^{ref}} \right) \Delta V - i\pi \delta(E - H^{ref})}{\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V} \\
&= \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln \left[\mathbf{1} - \frac{1}{\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V} \left\{ PV \left(\frac{1}{E - H^{ref}} \right) \Delta V + i\pi \delta(E - H^{ref}) \Delta V \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - PV \left(\frac{1}{E - H^{ref}} \right) \Delta V + i\pi \delta(E - H^{ref}) \Delta V \right\} \right] \quad (3.16)
\end{aligned}$$

$$= \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln \left[\mathbf{1} - 2i\pi \delta(E - H^{ref}) \frac{\Delta V}{\mathbf{1} - G^{ref} \Delta V} \right] \quad (3.17)$$

$$= \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln \left[\mathbf{1} - 2i\pi \delta(E - H^{ref}) T(E) \right] . \quad (3.18)$$

Der Ausdruck im Logarithmus ist gerade die unitäre S -Matrix [40]:

$$S = \mathbf{1} + (G^{ref} - G^{ref+}) T(E) = \mathbf{1} - 2i\pi \delta(E - H^{ref}) T(E) = T(T^\dagger)^{-1} \quad (3.19)$$

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln S(E) \quad (3.20)$$

$$= \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln \left(T (T^\dagger)^{-1} \right) , \quad (3.21)$$

mit $Sp \ln A = \ln \det A$ und $T = \frac{\Delta t}{\mathbf{1} - g \Delta t}$ folgt (g sind die Strukturkonstanten):

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{2i} \ln \det \left(T (T^\dagger)^{-1} \right) \quad (3.22)$$

$$= \frac{2}{\pi} \frac{1}{2i} \ln \frac{\det T}{\det T^\dagger} \quad (3.23)$$

$$= \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln \frac{T}{T^\dagger} \quad (3.24)$$

$$= \frac{2}{\pi} Sp \frac{1}{2i} \ln \left(\frac{\Delta t}{\mathbf{1} - g \Delta t} \frac{(\mathbf{1} - g \Delta t)^\dagger}{\Delta t^\dagger} \right) \quad (3.25)$$

$$= \frac{2}{\pi} Sp \left[\frac{1}{2i} \ln \frac{\Delta t}{\Delta t^\dagger} - \frac{1}{2i} \ln \frac{\mathbf{1} - g \Delta t}{(\mathbf{1} - g \Delta t)^\dagger} \right] \quad (3.26)$$

$$= \frac{2}{\pi} \left[Sp \frac{1}{2i} \ln \frac{\Delta t}{\Delta t^\dagger} - \text{Im} Sp \ln (\mathbf{1} - g \Delta t) \right] . \quad (3.27)$$

Bei realen Systemen kann es vorkommen, dass sich das Vorzeichen der Δt -Matrix (z.B. für $l = 0$) ändert, so dass man durch den Logarithmus nicht auf dem physikalisch richtigen Blatt der komplexen Energieebene landet. Dies kann vermieden werden, indem man Streuphasen $\delta_l(E)$ verwendet:

$$\Delta t_l(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} \sin(\delta_l(E)) e^{i \delta_l(E)} \quad (3.28)$$

$$\frac{1}{2i} \ln \frac{\Delta t_l}{\Delta t_l^\dagger} = \frac{1}{2i} \ln e^{2i\delta_l(E)} = \delta_l(E) . \quad (3.29)$$

Es ist nötig, die Funktion $\Delta N(E)$ für komplexe Energien analytisch fortsetzen zu können, wobei die Funktion keine Pole auf dem physikalischen Blatt haben soll. Der letzte Term in (3.27) ruft dabei keine Probleme hervor, wohl aber die Streuphasen im ersten Term. Dort treten in der komplexen Ebene Pole auf [41]. Beispielsweise ist bei Resonanzstreuung die Ableitung $\frac{d\delta_l(E)}{dE}$ eine Lorentz-Kurve

$$\frac{1}{\pi} \frac{d\delta_l}{dE} \cong \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2} \quad (3.30)$$

mit Polen auf beiden Seiten der reellen Achse bei $z = E_0 \pm i\Gamma$. Die Idee ist nun, die Streuphase $\delta_l(E)$ als Imaginärteil einer komplexen Größe $\alpha_l(E)$ zu schreiben, die regulär auf dem physikalischen Blatt der Energieebene ist. Eine solche Funktion, die diese Eigenschaften hat, ist die Jost-Funktion. Sie ist das Verhältnis zwischen der Lösung der Kohn-Sham Gleichung und der des Referenzsystems. Werden freie Elektronen als Referenzsystem verwendet (konventionelle KKR), ist die Jost Funktion durch das Verhalten der regulären Lösung in der Nähe des Ursprungs bestimmt:

$$R_l(r, z) \cong \alpha_l(E) j_l(\sqrt{z}r) \quad \text{für } r \rightarrow 0 . \quad (3.31)$$

Für reelle Energien ist

$$\alpha_l(E) = |\alpha_l(E)| e^{i\delta_l(E)} , \quad (3.32)$$

so dass auf der reellen Achse gilt:

$$\text{Im} \ln \alpha_l(E) = \delta_l(E) . \quad (3.33)$$

Mit der bekannten Beziehung für Matrizen $Sp \ln A = \ln \det A$ und den obigen Gleichungen (3.27, 3.29 und 3.33) folgt schließlich:

$$\Delta N(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \left\{ \ln \det_{nL} (\mathbf{1} - g(E)\Delta t(E))_{LL'}^{nn'} - \sum_n \ln \det_L \alpha_{LL'}^n(E) \right\} . \quad (3.34)$$

Somit ist die Differenz der integrierten Zustandsdichte zwischen dem System und dem Referenzsystem nur durch die Streueigenschaften ausgedrückt. Damit kann man nun die Gesamtladung direkt aus den Streueigenschaften berechnen. Eine explizite Integration über den Ortsraum (Gleichung 3.1) und die Energie (Gleichung 3.2) kann also umgangen werden. Wie später die Resultate zeigen werden, konvergiert diese Art der Bestimmung der Gesamtladung (in Bezug auf die Drehimpulsentwicklung) deutlich besser.

Bisher wurde die Lloydsche Formel allgemein formuliert. Sie ist in dieser Form für beliebige Systeme gültig, insbesondere auch für Cluster oder Festkörper. Im folgenden wird die Lloydsche Formel und deren Auswertung für periodische Systeme diskutiert.

Aufgrund der Translationsinvarianz ist es sinnvoll, die Differenz der integrierten Zustandsdichten pro Einheitszelle $\Delta \tilde{N}$ zu definieren. Die Beiträge werden entsprechend durch die jeweiligen Einzelstreubeiträge ersetzt ($\alpha_l(E)$, $\Delta t(E) \rightarrow t(E)$):

$$\frac{\Delta N}{N} = \Delta \tilde{N} = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \ln \det_{nL} \underbrace{(\mathbf{1} - g(E)t(E))_{LL'}^{nn'}}_M - \ln \det_L \alpha_{LL'}^n(E) \right\} . \quad (3.35)$$

Diese Formel für die integrierte Zustandsdichte enthält zwei Beiträge, einen Einzelstreubeitrag und einen Vielfachstreubeitrag $\Delta\tilde{N}^{MS}$

$$\Delta\tilde{N}^{MS} = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \ln \det_{nL} (\mathbf{1} - g(E)t(E))_{LL'}^{nn'} . \quad (3.36)$$

Der Vielfachstreubeitrag ist in dieser Form ungünstig zu berechnen, einfacher ist eine Form, die im \mathbf{k} -Raum berechnet werden kann.

Da die Spur einer Matrix darstellungsunabhängig ist, kann man die Matrix M Fourier-transformieren:

$$M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) = \delta_{LL'} \delta_{nn'} - \sum_{L''} g_{LL''}^{nn'}(\mathbf{k}, E) \Delta t_{L''L'}(E) . \quad (3.37)$$

Dies ergibt sich aus $M = \langle U | M(\mathbf{k}, \mathbf{k}') | U^\dagger \rangle$ mit den unitären Operatoren U und U^\dagger . Die Imaginärteile des Logarithmus der Determinante haben gerade entgegengesetzte Vorzeichen. Somit gilt auch:

$$\Delta\tilde{N}^{MS}(E) = -\frac{2}{\pi N} \operatorname{Im} \ln \det_{nL} M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) . \quad (3.38)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz ist $M(\mathbf{k})$ eine $N \times N$ -Block-diagonale Matrix, wobei jeder Block einem \mathbf{k} -Vektor in der ersten Brillouinzone (BZ) zugeordnet werden kann:

$$\Delta\tilde{N}^{MS}(E) = -\frac{2}{\pi N} \operatorname{Im} \ln \prod_{\mathbf{k} \in BZ} \det_{nL} M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) \quad (3.39)$$

$$= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \ln \det_{nL} M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) \right] . \quad (3.40)$$

Durch den Übergang von Summation zu Integration bekommt man schließlich für den Vielfachstreubeitrag:

$$\Delta\tilde{N}^{MS}(E) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d\mathbf{k} \ln \det_{nL} M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) \right] . \quad (3.41)$$

und insgesamt für die integrierte Zustandsdichte pro Zelle \tilde{N} :

$$\tilde{N}(E) = \tilde{N}^{ref}(E) - \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d\mathbf{k} \ln \det_{nL} M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) - \ln \det_L \alpha_{LL'}^n(E) \right] . \quad (3.42)$$

Im Rahmen von *ab initio*-Rechnungen ist es üblich, die Energieintegrationen $\int_{-\infty}^{E_F} \dots dE$ in zwei Intervalle zu teilen: einen Bereich für die Corezustände (gebundene Zustände), und einen Bereich für die Valenzzustände. Die Corezustände zeigen keine Dispersion und Hybridisierung. Daher sind deren Beiträge zur Gesamtenergie und die Zahl der Zustände einfach zu berechnen. Die Gleichung (3.42) wird üblicherweise nur für die Valenzzustände (auch für Semi-Corezustände) berechnet. Damit fehlen aber die Phasensprünge der Corezustände. Jeder gebundene Zustand liefert genau einen Phasensprung um π (Levinson-Theorem). Diese Phasensprünge müssen in der Gleichung (3.42) mit berücksichtigt werden, d.h. für Valenzzustände ($E \geq E_B$) gilt:

$$\tilde{N}(E) = \tilde{N}^{ref}(E) + N^{core} - \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d\mathbf{k} \ln \det_{nL} M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) - \ln \det_L \alpha_{LL'}^n(E) \right] . \quad (3.43)$$

Die Lloydsche Formel kann in analoger Weise für ungeordnete Systeme (CPA) abgeleitet werden.

3.1.1 Numerische Implementation

Aufgrund der Mehrdeutigkeit der Exponentialfunktion bzw. der Logarithmusfunktion im Komplexen ist es schwierig, eine Größe wie $\text{Im}(\ln \det A)$ zu berechnen. Im folgenden wird davon ausgegangen, dass im zu berechnenden Energieintervall die Integranden ihr Argument (modulo 2π) nicht mehrfach erreichen. Betrachtet wird hier immer das Energieintervall der Kontur in der komplexen Ebene für die Valenzzustände ($E_B \leq E \leq E_F$), da man an $N(E_F)$ interessiert ist. In diesem Energieintervall erreichen erfahrungsgemäß die Integranden, insbesondere der α_l -Term aus (3.43), nicht wieder ihr Argument. Das würde bedeuten, dass z.B. ein $4s$ Zustand (in einem Spinkanal) mehrfach besetzt würde (z.B. mit $5s$), was im Allgemeinen nicht für Energien unterhalb der Fermienergie auftritt, oder anders ausgedrückt: ein lm -Index ist höchstens einer „Hauptquantenzahl“ oder einem Bandindex zugeordnet.

Zur Berechnung von (3.43) ist es günstig, die Integranden A durch LU -Zerlegung auf Dreiecksform \tilde{A} zu bringen. Damit ist die Determinante einfach durch das Produkt der Diagonalelemente zu berechnen. Der Logarithmus einer komplexen Zahl ist

$$\ln z = \ln |z| + i \arg z \quad , \quad z \in \mathbb{C} . \quad (3.44)$$

Multiplikation komplexer Zahlen bedeutet das Addieren der Argumente, so dass gilt:

$$\text{Im}(\ln \det A) = \text{Im}(\ln \det \tilde{A}) = \text{Im} \ln \prod_i \tilde{a}_{ii} = \text{Im} \sum_i \ln \tilde{a}_{ii} = \sum_i \arg \tilde{a}_{ii} . \quad (3.45)$$

Hierbei ist es unbedingt wichtig, dass zuerst die Argumente berechnet werden. Die Summation erfolgt danach. Die LU -Zerlegung muss ohne Pivotisierung erfolgen, da durch Zeilen- oder Spaltentausch die Determinante mit $(-1)^{n_{pivot}}$ multipliziert wird. Durch den Logarithmus verliert man die richtige Phaseninformation. Bei der numerischen Implementation müssen die Werte und Definitionsbereiche der verwendeten intrinsischen Funktionen beachtet werden.

Das erläuterte Verfahren funktioniert unter den oben gemachten Angaben zuverlässig, wie im folgenden Abschnitt an verschiedenen Beispielen gezeigt wird.

3.1.2 Anwendungen der Lloydschen Formel

Welche Auswirkungen und Verbesserungen die Verwendung der Lloydschen Formel mit sich bringt, soll hier anhand von Beispielen erläutert werden. Dabei werden unterschiedliche Aspekte wie die Gesamtenergien, magnetische Momente und Zustandsdichten betrachtet.

Zunächst soll gezeigt werden, dass die verwendete Implementation richtige Resultate liefert. Als Beispiel wird Kupfer betrachtet. Die Lloydsche Formel (3.43) kann man für geordnete Systeme letztlich so verstehen: Für jeden \mathbf{k} -Punkt wird die Valenzbandstruktur berechnet, denn gerade dort treten die Phasensprünge auf. Dann wird über die Brillouinzone integriert. Dies ergibt die Zahl der Zustände, die dann noch mit denen des Referenzsystems korrigiert werden müssen. Das bedeutet aber auch andersherum, die Lloydsche Formel spiegelt (für geordnete Systeme) gerade für jeden \mathbf{k} -Punkt die Bandstruktur wider. In der Tat wurden in den Anfangsjahren der KKR-Rechnungen die Bandstrukturen so bestimmt. Die Bandstruktur von Kupfer (konventionell berechnet, MT, $a=6.80$ a.u.) mit den zugehörigen Werten für die Lloydsche Formel ist in der Abbildung 3.2 entlang der Hochsymmetrielinien dargestellt. Jedes Mal, wenn ein Band eine dort ausgewählte Energie schneidet, springt die \mathbf{k} -aufgelöste Elektronenzahl. Um die Bandstruktur im Detail zu diskutieren, ist in der Abbildung 3.3 ein vergrößerter Ausschnitt entlang der $\Gamma - X$ Linie dargestellt. Die Schnittpunkte der Bandstruktur mit ausgewählten Energien ($-6, -5, \dots, +2$ eV) sind dort eingezeichnet. Dafür sind die Werte der Lloydschen Formel berechnet

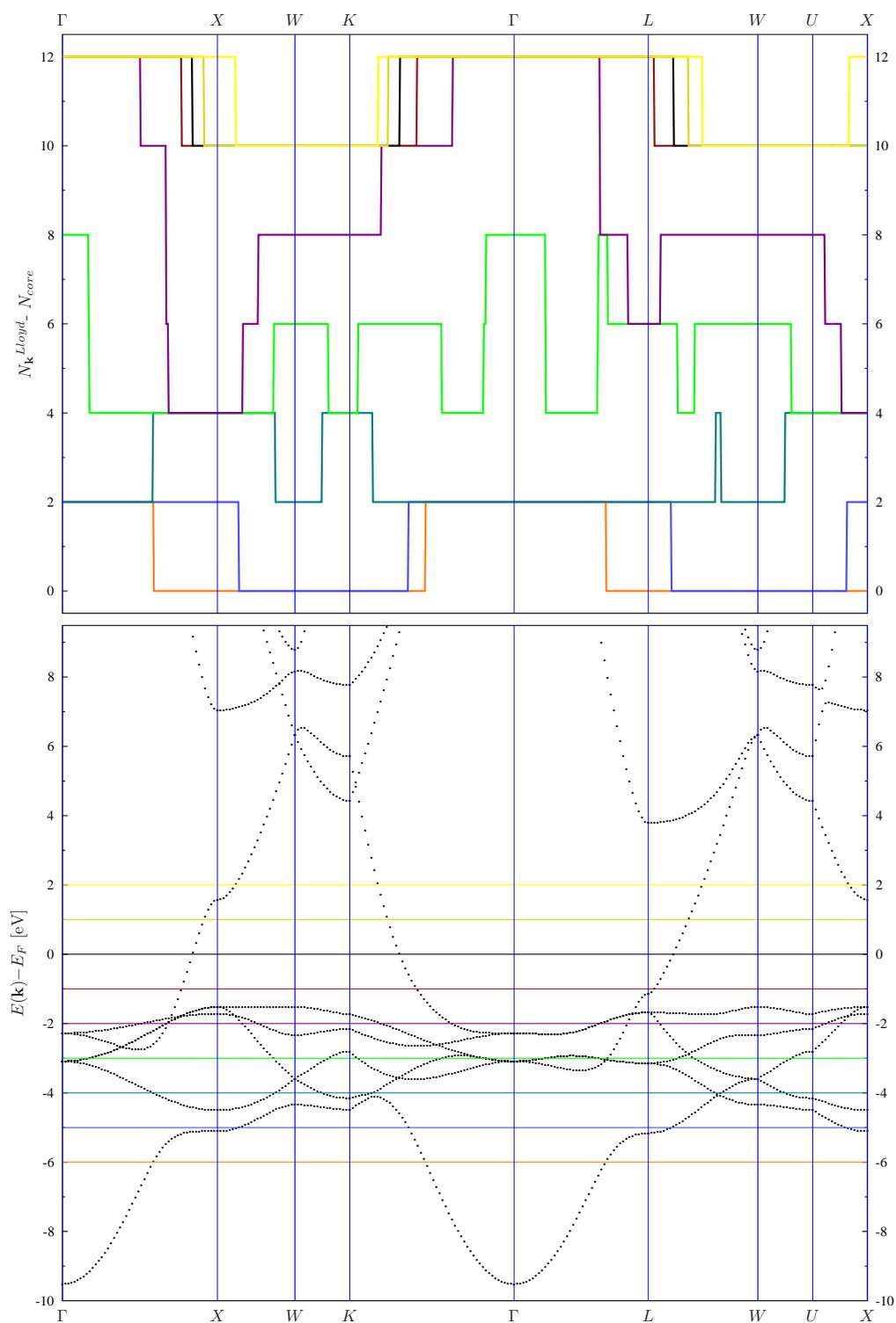


Abbildung 3.2: **unten:** Bandstruktur von Kupfer ($a=6.80$ a.u.) **oben:** mit Lloydscher Formel berechnete Anzahl der Zustände für die entsprechenden \mathbf{k} -Punkte der Bandstruktur (ungewichtet). Die Farbkodierung entspricht verschiedenen Energien, die in der Bandstruktur markiert sind. (-6 eV... +2 eV)

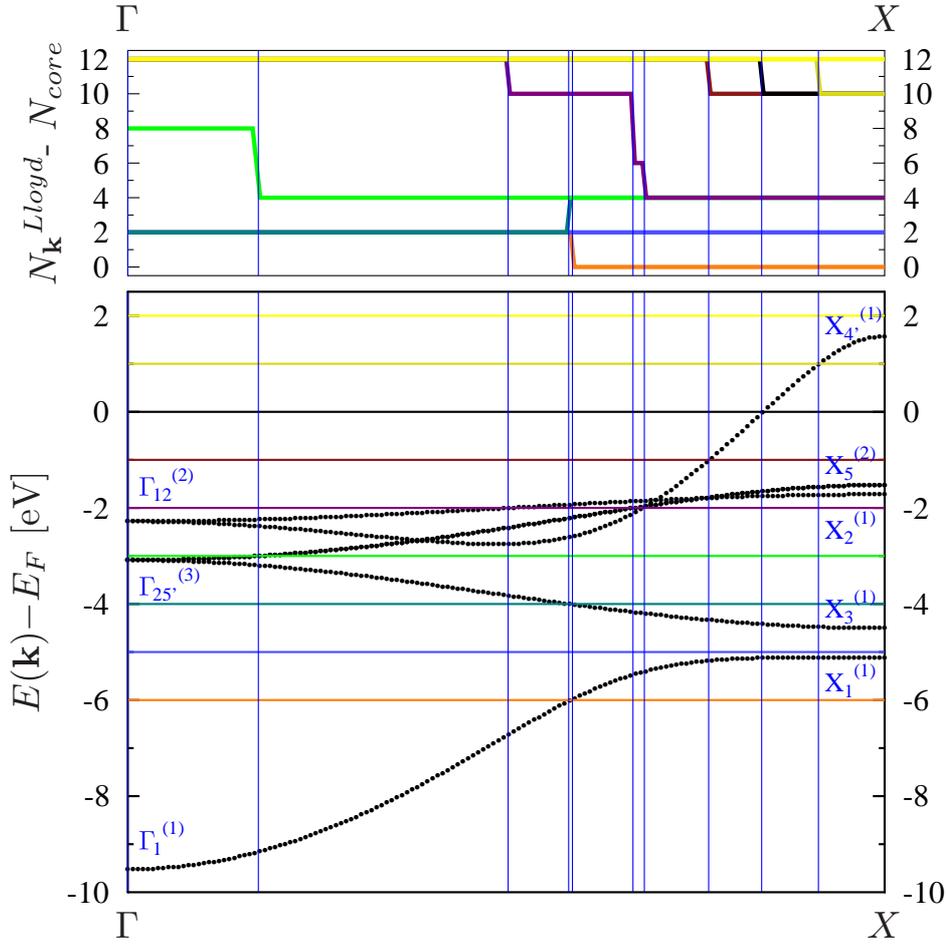


Abbildung 3.3: Bandstruktur von Cu und Werte der Lloydschen Formel für jeden \mathbf{k} -Punkt. Die Bezeichnungen sind analog zu Abbildung 3.2 gewählt. In Klammern sind die Entartungen angegeben.

worden. Am Γ -Punkt gibt es im betrachteten Energieintervall 3 Bänder, die mit den zugehörigen irreduziblen Darstellungen beschriftet sind. Das niedrigste Band mit Γ_1 -Symmetrie ist nicht entartet. Bei der ersten betrachteten Energie (-6 eV, rot) gibt es darunter genau einen Zustand, aufgrund der Spinentartung liefert die Lloydsche Formel einen Wert von genau 2. Der nächst höhere Zustand ist der 3-fach entartete mit $\Gamma_{25'}$ -Symmetrie. Ab einer Energie von -3 eV liefert die Lloydsche Formel einen Wert von 8. Das ist entsprechend der Entartung und des mit zu zählenden ersten Zustandes die richtige Zahl der Zustände. Der Zustand mit der höchsten Energie am Γ -Punkt ist 2-fach entartet (Γ_{12} -Symmetrie). Für Energien größer als -2 eV ist die Zahl der Zustände genau 12. Die Lloydsche Formel gibt also genau die Zahl der Zustände an, die unterhalb der entsprechenden Energie liegen. Ebenso kann man mit dem X -Punkt oder mit jedem anderen beliebigen \mathbf{k} -Punkt verfahren. Das unterste Band (nicht entartet) hat Energieeigenwerte am Γ -Punkt von etwa -9.5 eV, am X -Punkt -5.2 eV. Dazwischen schneidet es die Energie von -6 eV (rote Kurve). Da es keine Zustände in der Nähe des X -Punktes unterhalb von -6 eV gibt, liefert auch die Lloydsche Formel Null.

Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass die Lloydsche Formel zur Berechnung der Gesamtla-

ung für geordnete Systeme die Bandstruktur benutzt. Sie liefert für jeden einzelnen \mathbf{k} -Punkt den richtigen Wert. Damit ist automatisch auch der Wert für die Gesamtladung richtig, da dieser Wert das Integral über die Brillouinzone ist.

Da nun gezeigt ist, dass die Lloydsche Formel die integrierte Zustandsdichte richtig berechnet, steht man während einer selbstkonsistenten Rechnung vor einem Problem. Man kann die integrierte Zustandsdichte auf zwei verschiedene Arten berechnen: zum einem durch Integration über die Ladungsdichte und zum anderen mit der Lloydschen Formel. Beide liefern leicht unterschiedliche Ergebnisse. Um beide in Einklang zu bringen, kann man die Greensche Funktion G so skalieren, dass die integrierte Zustandsdichte über die skalierte Greensche Funktion \tilde{G} gerade die Ladung ergibt, die mittels Lloydscher Formel berechnet wird. Im Allgemeinen kann man das für jede Energie so machen:

$$\tilde{G}(E) = \frac{N^{Lloyd}(E)}{N^{GF}(E)} G(E) . \quad (3.46)$$

Damit hat man einen energieabhängigen Korrekturfaktor. Tests zeigen jedoch, dass der Korrekturfaktor nahezu unabhängig von der Energie ist. Es ist ausreichend, die Greensche Funktion mit dem Korrekturfaktor an der Fermienergie zu skalieren. Diese Approximation wird für die Rechnungen dieser Arbeit verwendet. Da die Dichte linear mit der Greenschen Funktion zusammenhängt, kann man so auch die skalierte Dichte $\tilde{n}(E)$ angeben:

$$\tilde{n}_L(E) = \frac{N^{Lloyd}(E_F)}{\int_{-\infty}^{E_F} dE' \sum_L n_L^{GF}(E')} n_L^{GF}(E) . \quad (3.47)$$

Dieser Korrekturfaktor wird während jeder Iteration des selbstkonsistenten Zyklus neu berechnet und die Greensche Funktion bzw. die Ladungsdichte damit skaliert. Somit korrigiert man den durch eine numerisch zu ungenaue Integration über die Ladungsdichte akkumulierten Fehler. Die integrierte Zustandsdichte liefert an der Fermienergie so gerade die exakte Zahl der Zustände.

Die Korrektur der Greenschen Funktion mit der Lloydschen Formel verbessert die Konvergenz der Drehimpulsentwicklung. Am Beispiel von Kupfer soll das verdeutlicht werden (siehe Abbildung 3.4). Es wurden Berechnungen der Gesamtenergie für verschiedene l_{max} der Drehimpulsentwicklungen in ASA und MT Näherung durchgeführt.

Es zeigt sich, dass durch Korrektur mittels Lloydscher Formel die Gesamtenergie und deren Minimum bei deutlich kleineren l_{max} konvergieren, bei Cu ist $l_{max}=4$ ausreichend. Bei konventioneller Rechnung muss man bis $l_{max}=8$ oder höher gehen. Die Konvergenz bei kleinerem l_{max} ist von Vorteil, da man so viel Rechenzeit einsparen kann. In der MT-Näherung konvergieren die Rechnungen mit und ohne Lloydscher Formel zur gleichen Gleichgewichtsgitterkonstante. Bei Verwendung der ASA ist dies nicht der Fall. Der Grund hierfür liegt offenbar in der ASA-Näherung. Dort gibt es im Überlappungsbereich der Gebiete zusätzliche unphysikalische Streuungen, die die Ergebnisse beeinflussen.

Als zweites System soll Eisen betrachtet werden. Hier wurde die Konvergenz der Gesamtenergie und der lokalen magnetischen Momente bei fester Gitterkonstante bezüglich l_{max} untersucht. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 3.5 für verschieden magnetische Strukturen zusammengefasst. Wie auch beim Kupfer konvergiert die Rechnung mit Korrektur mittels der Lloydschen Formel bei kleinerem l_{max} zu einem konstanten Wert. Ohne diese Korrektur sind die Ergebnisse selbst bei $l_{max} = 9$ noch nicht konvergiert. Dasselbe Verhalten beobachtet man bei der Größe der lokalen magnetischen Momente (vergl. Abbildungen 3.5(e-g)). Aus den Gesamtenergieunterschieden zwischen der paramagnetischen und der ferromagnetischen Phase kann man die Curietemperatur des Systems in Mean-Field-Näherung abschätzen (vergl. Gleichung (4.4)). Die Konstanz der kritischen Temperatur für verschiedene l_{max} ist ein Maß für die

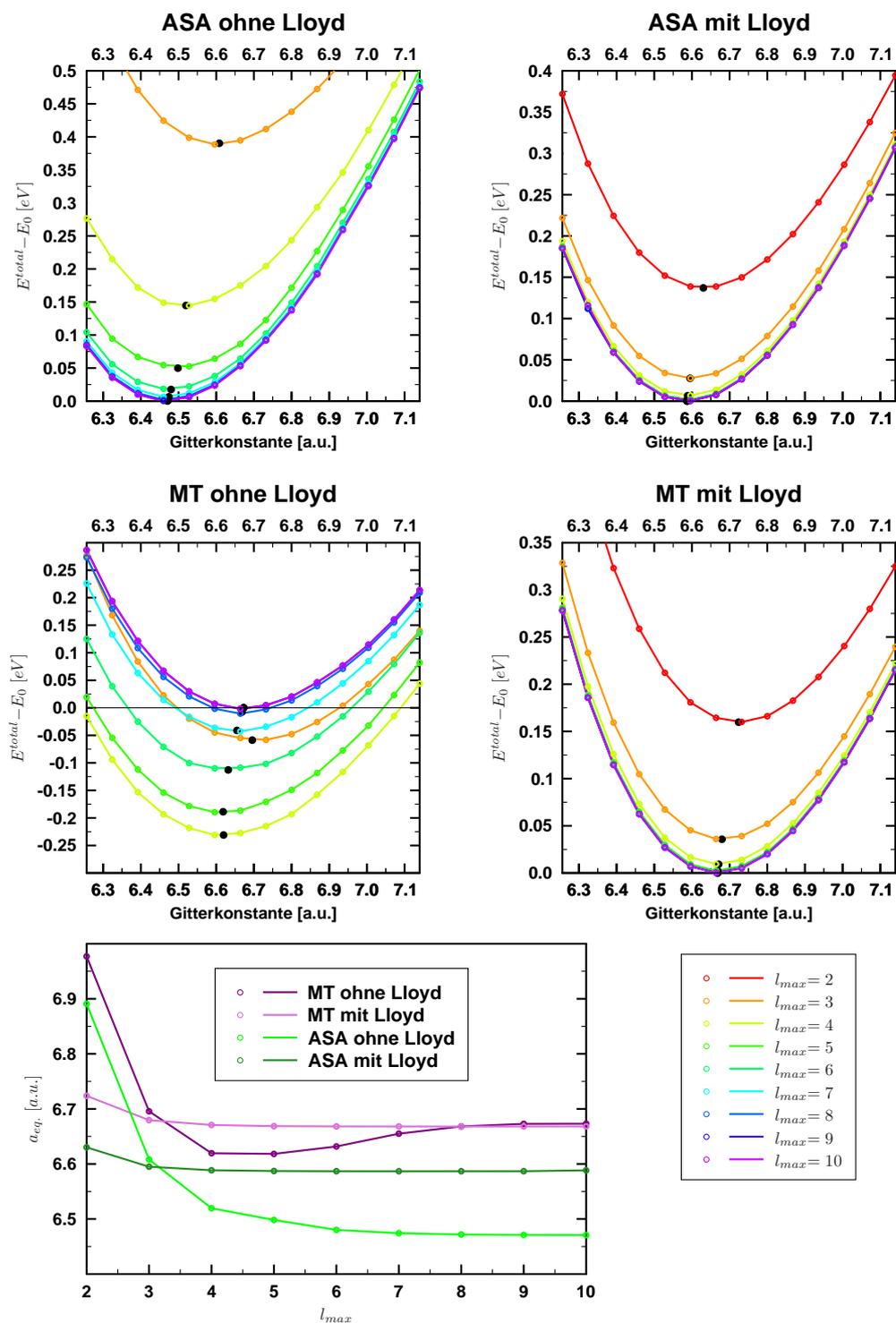


Abbildung 3.4: Gesamtenergie für Kupfer, jeweils in ASA -und MT-Näherung, mit und ohne Korrektur mit Lloydscher Formel. Die jeweiligen Gleichgewichtsgitterkonstanten sind durch einen schwarzen Punkt markiert und im unteren Bild nochmals zusammengefasst.

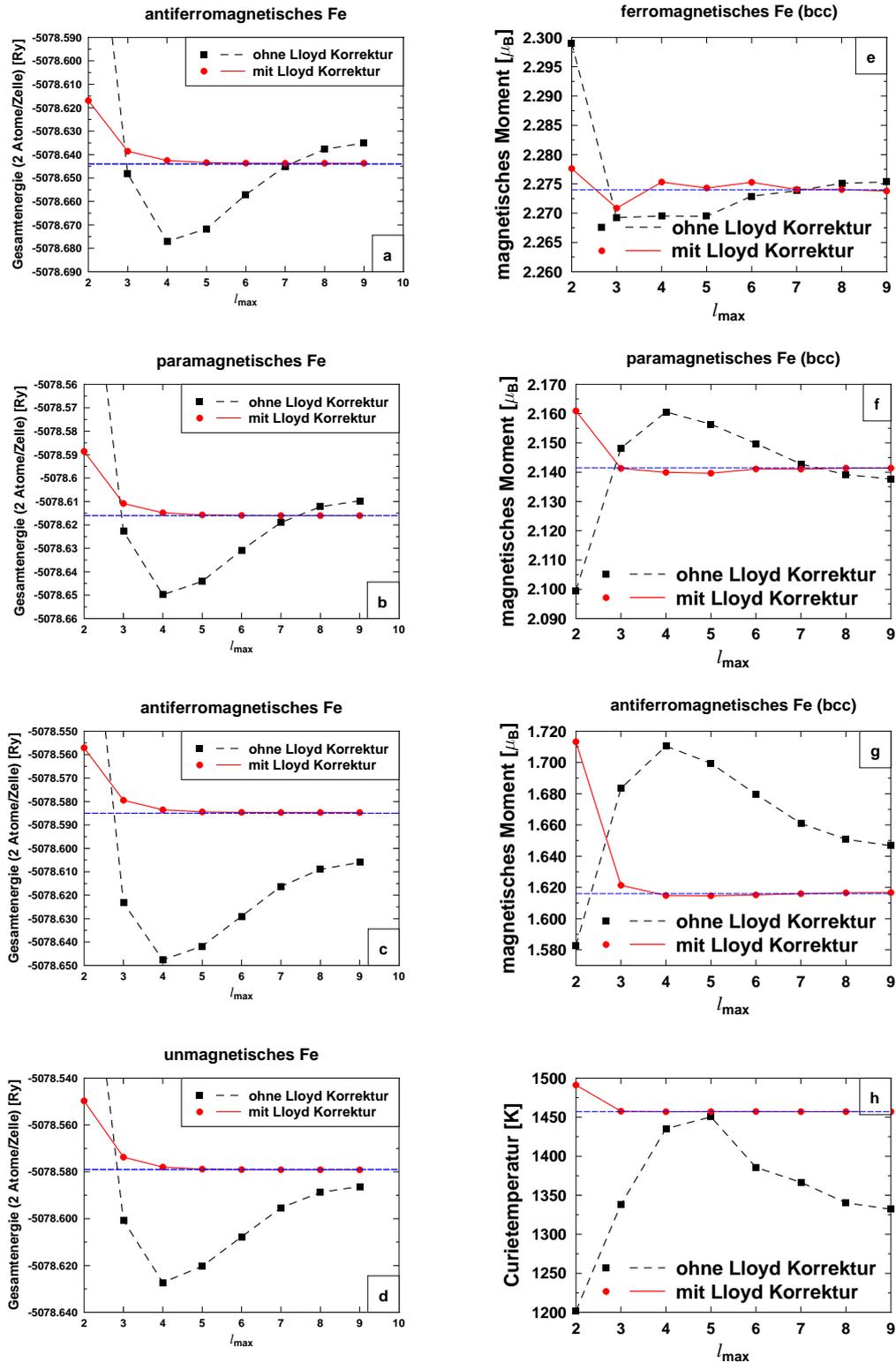


Abbildung 3.5: Gesamtenergie (a-d), lokale magnetische Momente (e-g) und Mean-Field-Curietemperatur (h) für Eisen für verschiedene magnetische Strukturen in Abhängigkeit des verwendeten maximalen Drehimpulses l_{max} , jeweils mit und ohne Korrektur durch die Lloydsche Formel. (Rechnungen: I. Maznichenko, MLU Halle)

Stabilität von Gesamtenergieunterschieden. Auch hier zeigen die mit Lloydscher Formel korrigierten Rechnungen im Gegensatz zu denen ohne Korrektur bereits bei $l_{max} = 3$ konvergierte Ergebnisse.

Die nächste Gruppe von Systemen, die später noch detaillierter untersucht werden, sind die 3d-Übergangsmetallmonoxide (MnO, FeO, CoO, NiO, CuO). Sie sind Isolatoren mit einer relativ großen Bandlücke, die gut durch die Verwendung von Selbstwechselwirkungskorrekturen zur LDA beschrieben werden, wie es später gezeigt wird. Bei konventioneller Rechnung, selbst mit Selbstwechselwirkungskorrekturen, die das Bandgap deutlich vergrößern, liegt das Fermi-niveau (definiert durch die Gleichungen (3.1) und (3.2)) in den Valenzzuständen (siehe Abbildung 3.6 für NiO). Demnach würde man diese Systeme als Metalle charakterisieren. Die Ursachen liegen zum einen an der schlechten Konvergenz der Drehimpulsentwicklung (Basisfunktionen) sowie an der fehlerhaften Integration der Greenschen Funktion. Ein einfacherer Weg ist die Korrektur mittels Lloydscher Formel, wie oben besprochen. Dadurch bekommt man das Fermi-niveau im Falle von NiO direkt an der Valenzbandoberkante.

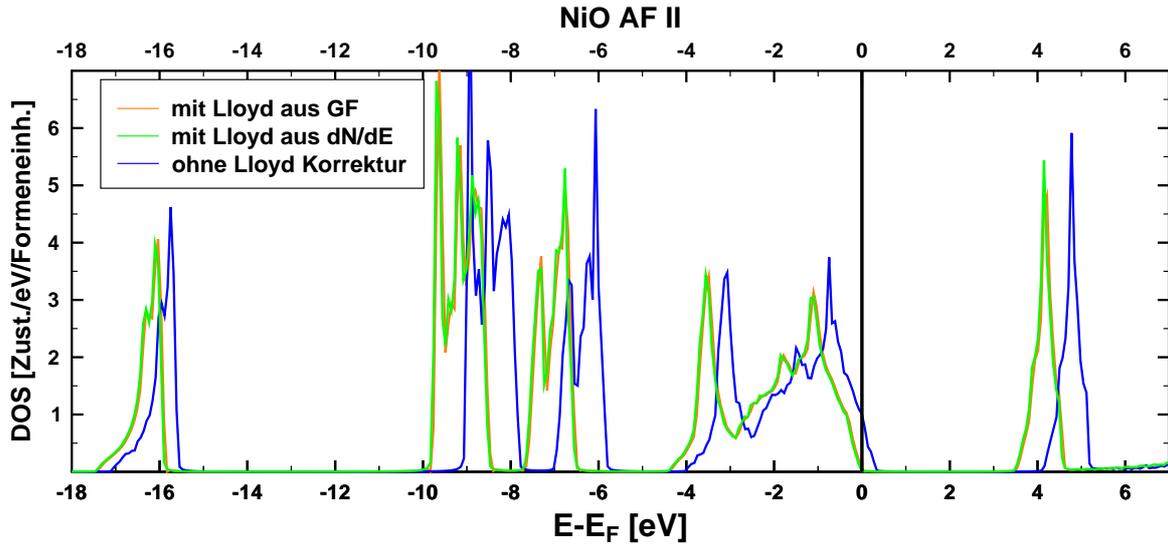


Abbildung 3.6: Gesamtzustandsdichte (DOS) von NiO (AF II Struktur, $a=a_{exp.}=7.9236$ a.u., ASA, $l_{max}=3$), berechnet ohne Korrektur mit Lloydscher Formel (blau) und mit Korrektur aus skaliertem Greenschen Funktion (orange) und aus numerischer Differentiation der Elektronenzahl (grün).

Die Zustandsdichte für das Gesamtsystem kann man nun auf 2 verschiedene Arten berechnen, zum einen aus der korrigierten Greenschen Funktion (konventionell) oder auch durch Differentiation der Lloydschen Formel nach der Energie der Gleichung (3.2):

$$n(E) = \left. \frac{dN(E')}{dE'} \right|_{E'=E} . \quad (3.48)$$

Da $N(E)$ das Ergebnis der Lloydschen Formel ist, kann man so die Zustandsdichte für das System berechnen. Beide Verfahren liefern die selbe Gesamtzustandsdichte (siehe Abbildung 3.6).

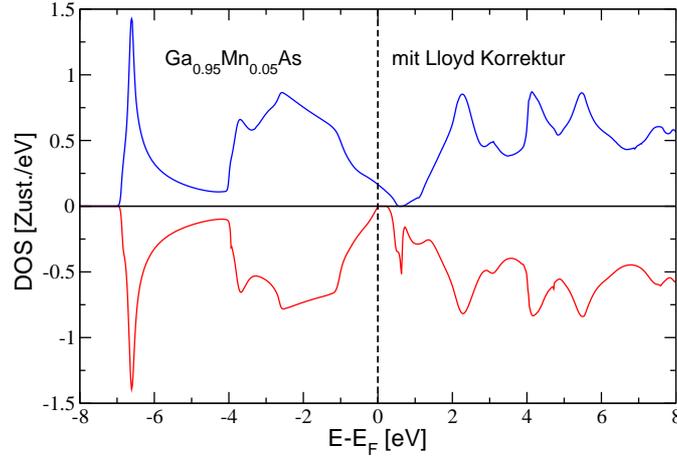


Abbildung 3.7: Zustandsdichte von mit 5 % Mangan dotiertem GaAs mit Korrektur durch die Lloydsche Formel. Das System ist nun halbmetallisch (vergl. Abbildung 3.1).

Somit ist die Zustandsdichte sehr schnell zu berechnen. Im Vergleich zur konventionellen Rechnung ist NiO, berechnet mit Lloydscher Korrektur, ein Isolator.

In der Praxis ist man jedoch meist an den jeweiligen Projektionen auf Drehimpulse und Positionen bzw. Atomsorten interessiert. Diese können nicht direkt aus der Lloydschen Formel berechnet werden. Zu diesem Zweck kann man einen Korrekturfaktor (auf oder approximativ nahe der reellen Achse) analog zu Gleichung (3.47) berechnen und damit die auf herkömmliche Weise berechnete Zustandsdichte (aus der Greenschen Funktion) oder deren Komponenten skalieren. Dieser Korrekturfaktor beeinflusst jedoch nur den Wert der Zustandsdichte, nicht aber die Form. Beispielsweise erhält man für das System NiO (für die Valenzzustände): $\frac{N^{Lloyd, val}}{N^{GF, val}} \Big|_{E_F} = 0.9907$.

Die l_{max} -Konvergenz von NiO ist schlechter als die von Kupfer oder Eisen. Der Grund dafür liegt in der höheren Komplexität des Systems. Man braucht etwa $l_{max} = 6$ mit Lloydscher Korrektur (ohne dieser mehr als 12), um konvergierte Gesamtenergien zu erhalten. Der Energieunterschied zu einer $l_{max} = 3$ Rechnung ist nur gering. Deshalb wird für spätere Rechnungen $l_{max} = 3$ verwendet.

Als letztes Beispiel soll das zu Anfang des Kapitels diskutierte System $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}$ wieder aufgegriffen werden. Die Rechnung mit Korrektur zeigt eindeutig halbmetallisches Verhalten der Zustandsdichte (siehe Abbildung 3.7). Das lokale magnetische Moment (netto) am Manganplatz ist nun sogar ganzzahlig, wie man es erwarten würde: $4.0000 \mu_B$ im Gegensatz zur konventionellen Rechnung: $3.26 \mu_B$.

3.1.3 Alternative Implementation

Eine andere Methode zur Berechnung der Lloydschen Formel soll hier hoch erwähnt werden [42]. Dabei werden die Schwierigkeiten der Bestimmung der richtigen Phasensprünge durch direkte Differentiation der integrierten Zustandsdichte gewonnen und der Realteil anstatt des Imaginärteils verwendet. Dazu wird die Formel (3.43) komplex erweitert:

$$\hat{N}(E) = i \left(\tilde{N}^{ref}(E) + N^{core} \right) - \frac{2}{\pi} \left[\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d\mathbf{k} \ln \det M_{LL'}^{nn'}(\mathbf{k}, E) - \ln \det \alpha_L^n(E) \right], \quad (3.49)$$

so dass gilt (f ist die Fermifunktion):

$$\tilde{N}(E) = \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\hat{N}}{dE} f(E, \mu, T) dE \stackrel{T=0}{=} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{d\hat{N}}{dE} dE. \quad (3.50)$$

Die Funktion $\tilde{N}(E)$ ist analytisch, damit kann man die Ableitung $\frac{d\tilde{N}}{dE}$ mittels der Cauchy-Riemann-Gleichungen schreiben als (mit \tilde{N} aus (3.49)):

$$\frac{d\tilde{N}(E)}{dE} = \frac{d \text{Re} \tilde{N}(E)}{d \text{Re} E} - i \frac{d \text{Im} \tilde{N}(E)}{d \text{Im} E}. \quad (3.51)$$

Damit hat man die Probleme mit dem Imaginärteil und der Bestimmung der richtigen Phasen elegant gelöst. Die Renormierung der Greenschen Funktion wird analog zu (3.47) durchgeführt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Ableitung in (3.51) numerisch berechnet werden muss. Dies bedeutet einen erheblichen Mehraufwand, da man mehr Energiepunkte auf der Kontur benötigt. Eine Näherung mittels Padé-Approximation ist zwar möglich, aber zu ungenau. Eine Kombination aus Tschebyscheff- und Padé-Approximation wäre eine zu untersuchende Möglichkeit.

Wie in [42] gezeigt, liefert auch diese Implementation vergleichbare Resultate, insbesondere bei Zustandsdichten von Halbleitern, Halbmetallen und Isolatoren.

3.1.4 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung der Korrekturen mit Lloydscher Formel einige Probleme der KKR besser gelöst werden können. Da die Gesamtladung exakt gleich der vom System vorgegebenen ist, konvergieren auch sekundäre Größen schneller mit dem maximalen Drehimpuls l_{max} . Dazu gehören die Gleichgewichtsgitterkonstante, die Gesamtenergien und magnetische Momente.

Die Ursache der genauen Bestimmung der integrierten Zustandsdichte mittels Lloydscher Formel liegt darin, dass die Zustände exakt für jeden \mathbf{k} -Punkt berechnet werden können und nicht über die Ladungsdichte bestimmt werden. Sie werden also direkt aus den Streueigenschaften berechnet.

3.2 Selbstwechselwirkungskorrekturen zur lokalen Dichtenäherung

Wie sich anhand der Anwendbarkeit auf verschiedenste Problemklassen gezeigt hat, ist die Dichtefunktionaltheorie [8, 10] (DFT) ein leistungsfähiges Werkzeug für die *ab initio*-Berechnung der elektronischen Struktur komplexer Systeme und heutzutage ein Standardverfahren der Festkörpertheorie. Dabei wird das Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem abgebildet, wobei die Einteilchendichte $n(\mathbf{r})$ die zentrale Größe ist. Ebenso wichtig ist ein universelles Austausch- und Korrelationsfunktional der Einteilchendichte $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, welches aber nicht bekannt ist. Die wesentliche Aufgabe besteht nun darin, eine hinreichend genaue Approximation für das Austauschkorrelationsfunktional zu finden, das sich zudem noch numerisch einfach verwenden lässt. Eine oft benutzte Näherung ist die lokale Spindichtenäherung (LSDA), die in Kapitel 2.3.4 beschrieben wurde. Es gibt allerdings auch noch andere Austauschkorrelationsfunktionale, die auf bestimmte Problemklassen abgestimmt sind, z.B. GGAs [43, 44] (generalised gradient approximation Funktionale) oder Hybridfunktionale wie B3LYP [45, 46, 47, 48]. Aufgrund der vielseitigen Anwendbarkeit [49] wird im folgenden lediglich die LSDA bzw. Korrekturen dazu behandelt.

Die LSDA ist eine sehr gute Approximation des Austauschkorrelationsfunktionals für Systeme, bei denen die Elektronen delokalisiert sind und sich „schnell“ durch den Festkörper bewegen können, z.B. bei einfachen Metallen wie Kupfer, Silber oder Aluminium. Je stärker jedoch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird, um so mehr wird ein Elektron am Atom- bzw. Gitterplatz lokalisiert. Es ist einleuchtend, dass ein solches Elektron ein anderes Potential spürt als eines, welches delokalisiert ist und gut durch die LSDA beschrieben wird. Zu den bekanntesten Beispielen, bei denen die LSDA einen falschen Grundzustand liefert, zählen Hochtemperatursupraleiter wie La_2CuO_4 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [50]. Ebenso liefert die LSDA bei 3d-Übergangsmetallmonoxiden (TMO) schlechte Resultate [51, 52]. Die Gleichgewichtsgitterkonstanten sowie die lokalen magnetischen Momente der Übergangsmetallatome sind deutlich zu klein. Die 3d-Übergangsmetallmonoxide haben eine antiferromagnetische Ordnung und relativ große Bandgaps im Vergleich zu typischen Halbleitern wie Si (1.17 eV) oder Ge (0.75 eV), obwohl die d-Bänder nur teilweise gefüllt sind. Rechnungen in LSDA zeigen nur sehr kleine (MnO) oder gar keine Bandgaps (FeO, CoO, NiO, CuO) für die Übergangsmetalloxide (vergl. Abb. 4.6). Die LSDA schafft es hier nicht, die starke Coulombabstoßung der d-Elektronen richtig zu beschreiben, demzufolge fällt die energetische Trennung von besetzten und unbesetzten Zuständen, die letztlich das Bandgap bestimmt, deutlich zu klein aus. Das Bandgap ist jedoch keine Grundzustandseigenschaft.

Weitere stark korrelierte Systeme sind Elemente und Verbindungen mit nicht voll besetzter f-Schale. Als Beispiel wird später Cer (Ce) als System mit einem f-Elektron behandelt. Interessant ist dabei ein magnetischer Phasenübergang von der α - zur γ -Phase, der ohne Änderung der Kristallstruktur (fcc) bei einem Druck von etwa 8 kbar abläuft. Die beiden Phasen unterscheiden sich durch lokalisierte und delokalisierte f-Elektronen.

In einem späteren Kapitel wird gezeigt, wie sich Selbstwechselwirkungskorrekturen im Rahmen der Vielfachstreutheorie in die Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)-Methode approximativ in einer lokalen Form implementieren lassen. Die Details werden am Beispiel von NiO erläutert. Die Untersuchung wird dann auf die Serie von 3d-Übergangsmetalloxiden ausgedehnt. Weiterhin werden Selbstwechselwirkungskorrekturen für Cer diskutiert.

3.2.1 Formalismus

Es soll eine lokale Version von Selbstwechselwirkungskorrekturen zur lokalen Spindichtenäherung im Rahmen des Vielfachstreuformalismus für Festkörper, speziell für die KKR-Methode, entwickelt werden. Der Festkörper wird hierbei als Gitter von nicht überlappenden Streuzentren angesehen. Die Bewegung der Elektronen wird aus einer Reihe von Streuprozessen zusammengesetzt, die durch freie Propagation miteinander verbunden werden. Eine fundamentale Größe ist die Streuphase. Sie gibt an, wie ein Elektron für große Abstände vom Streuzentrum seine Phase der gestreuten Wellenfunktion im Vergleich zur freien Propagation ändert. Für gebundene Zustände (bei $E < 0$) hat die Streuphase gerade eine Resonanz (Phasensprung um π). Solche Phasensprünge können aber auch für Valenzzustände auftreten. Die Energieableitung der Streuphase ist direkt korreliert mit der Wigner-Verweilzeit, die ein Maß dafür ist, wie viel Zeit ein Elektron an einem Platz verbringt. Je größer diese Zeit ist, also je schärfer die Resonanz in der Streuphase ist, um so mehr wird das Elektron im Rahmen der LDA (oder anderer DFT Schemata) der methodenbedingten künstlichen Selbstwechselwirkung ausgesetzt, so dass Selbstwechselwirkungskorrekturen zur LDA wichtig werden, die man durch ein modifiziertes Potential ausdrücken kann.

Perdew und Zunger haben gezeigt [53], dass im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie Approximationen für das Austauschkorrelationsfunktional wie die lokale Spindichtenäherung in der

Praxis nicht vollständig wechselwirkungsfrei sind. Im Prinzip sollte es aber so sein, dass sich der Selbstwechselwirkungsterm genau aufhebt, wie es bei der bereits im Kapitel 2.2.3 diskutierten Hartree-Fock-Theorie der Fall ist. Perdew und Zunger schlugen eine Näherungslösung für dieses Problem vor, welches für endliche Systeme konstruiert ist. Dieses wurde dann auf Festkörper erweitert [54].

Üblicherweise wird die Gesamtenergie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Spindichtenäherung in der Kohn-Sham-Formulierung angegeben [10]:

$$E^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \sum_{\alpha\sigma}^{\text{occ}} \langle \phi_{\alpha\sigma} | -\nabla^2 | \phi_{\alpha\sigma} \rangle + E_{\text{ext}} + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}], \quad (3.52)$$

wobei die $\phi_{\alpha\sigma}$ die Kohn-Sham-Orbitale sind; $\alpha\sigma$ ist ein kombinierter Index, der die Orbitale bezeichnet und auch deren Spin (\uparrow oder \downarrow); die Orbitaldichte $n_{\alpha\sigma} = |\phi_{\alpha\sigma}|^2$ bzw. $n_{\sigma} = \sum_{\alpha}^{\text{occ}} n_{\alpha\sigma}$; die Gesamtdichte $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$. E_{ext} beinhaltet die Wechselwirkung mit dem äußeren Potential, E_{H} ist die Hartree-Energie oder der Coulombterm:

$$E_{\text{H}}[n] = \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.53)$$

$E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}$ ist das Austauschkorrelationsfunktional der lokalen Spindichtenäherung.

Perdew und Zunger schlugen ein selbstwechselwirkungskorrigiertes LSDA-Energiefunktional auf Orbitalbasis vor, indem sie explizit den Selbst-Coulomb-, den Selbst-Austausch und den Selbst-Korrelationsterm aller besetzter Orbitale vom LSDA-Funktional subtrahieren:

$$E^{\text{SIC-LSDA}}[\{n_{\alpha\sigma}\}] = \tilde{E}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] - \sum_{\alpha\sigma}^{\text{occ}} (E_{\text{H}}[n_{\alpha\sigma}] + E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[n_{\alpha\sigma}, 0]), \quad (3.54)$$

Die Null im Austauschkorrelationsterm bedeutet, dass man dort nur einen Zustand mit der Dichte $n_{\alpha\sigma}$ im Spin \uparrow -Kanal benutzt, der andere ist leer. Bis auf multiplikative Konstanten (μ_B) ist das gerade die Magnetisierung, die hier in die Berechnung der SIC-Austauschenergie für gerade diese eine Kanaldichte eingeht. Dabei hat das neue Funktional $\tilde{E}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ dieselbe Form wie das LSDA-Funktional $E^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$. Der Unterschied ist, dass bei dem Funktional \tilde{E} Orbitale $\phi_{\alpha\sigma}$ verwendet werden, die das SIC-Funktional minimieren, und nicht das LSDA Funktional. Diese Korrektur stellt sicher, dass das Funktional $E[n]$ selbstwechselwirkungsfrei ist. Das heißt, die Selbst-Coulombenergie kompensiert für jedes Orbital genau die Selbst-Austausch- mit der Selbst-Korrelationsenergie, $E_{\text{H}}[n_{\alpha\sigma}] + E_{\text{xc}}^{\text{exact}}[n_{\alpha\sigma}, 0] = 0$. Diese Konstruktion führt aber auf ein orbitalabhängiges Selbstwechselwirkungspotential, welches die Elektronen in diesem Orbital $\phi_{\alpha\sigma}$ spüren:

$$\begin{aligned} V_{\text{eff},\alpha\sigma}^{\text{SIC-LSDA}}(\mathbf{r}) &= \underbrace{V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}\sigma}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r})}_{V_{\text{eff},\sigma}^{\text{LSDA}}} \\ &\quad - \underbrace{V_{\text{H}}[n_{\alpha\sigma}](\mathbf{r}) + V_{\text{xc},\sigma}^{\text{LSDA}}[n_{\alpha\sigma}, 0](\mathbf{r})}_{V^{\text{SIC}}(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (3.55)$$

mit dem externen Gitterpotential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ und

$$V_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) = 2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.56)$$

$$V_{xc,\sigma}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}}. \quad (3.57)$$

Für ausgedehnte Zustände verschwindet die Selbstwechselwirkungskorrektur exakt. Will man das Perdew-Zunger-Schema auf Festkörper übertragen, muss dieser Ansatz verallgemeinert werden. Dies kann erreicht werden, indem man beispielsweise Wannier-Orbitale einführt.

Generell führen der lokalisierte als auch der delokalisierte Zustand zu einem lokalen Energieminimum. Somit ist die Wahl, welche Zustände korrigiert werden, nicht eindeutig. Man kann lediglich durch Testen verschiedener Konfigurationen den Zustand mit der kleinsten Energie finden, der dann den Grundzustand repräsentiert. Für jede Konfiguration kann man die Valenz definieren:

$$N_{val} = Z - N_{core} - N_{SIC}, \quad (3.58)$$

wobei Z die Ordnungszahl, N_{core} die Zahl der Core-Zustände inklusive der Semi-Core-Zustände und N_{SIC} die Zahl der selbstwechselwirkungskorrigierten Zustände ist.

3.2.2 Selbstwechselwirkungskorrekturen in LMTO

Eine zusammenfassende und detaillierte Darstellung der Implementation von Selbstwechselwirkungskorrekturen in der LMTO-Methode ist in [55] gegeben. Die wesentlichen Punkte werden hier kurz dargestellt.

Ausgangspunkt ist das SIC-LSDA Energiefunktional aus Gleichung (3.54). Die dazugehörige Einteilchen-Wellenfunktion ϕ_{α} bekommt man mittels der Funktionalableitung nach ϕ_{α}^* :

$$(h^{LSDA}(\mathbf{r}) + \omega_{\alpha}^{SIC}(\mathbf{r})) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha'} \lambda_{\alpha\alpha'} \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \quad (3.59)$$

mit

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha}^{SIC}(\mathbf{r}) &= V_{\alpha}^{SIC} + \mu_0 B_{z,\alpha} \cdot \sigma_z \\ B_{z,\alpha} \cdot \sigma_z &= -\sigma_z \frac{1}{2} \left(\frac{\delta E_{XC}^{SIC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\uparrow}} - \frac{\delta E_{XC}^{SIC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\downarrow}} \right) \Bigg|_{n_{\uparrow}=n_{\alpha,\sigma}; n_{\downarrow}=0} \end{aligned} \quad (3.60)$$

und V_{α}^{SIC} aus (3.55) sowie der Paulispinmatrix σ_z . Als Richtung des Magnetfeldes wird die z-Richtung gewählt. Das Potential ω_{α}^{SIC} ist orbitalabhängig. Damit wird die Suche nach Einteilchenzuständen erschwert. Statt die Energieeigenwerte zu suchen, muss nun die Lagrangeparametermatrix λ berechnet werden, um auch die Orthogonalität der Zustände ϕ_{α} zu sichern.

Neu ist nun, dass im Gegensatz zur normalen LSDA das Energiefunktional $E^{SIC-LSDA}$ nicht mehr invariant unter unitären Rotationen im Raum der Zustände ϕ_{α} ist. Durch Störungstheorie erster Ordnung kann man zeigen, dass die Änderung der SIC-Energie durch infinitesimale Drehungen $i\epsilon$ im Raum der ϕ_{α} , repräsentiert durch unitäre Transformationen der Form $U = \mathbf{1} + i\epsilon$, zu folgender Gleichung führt:

$$dE^{SIC} = i\epsilon \langle \phi_{\alpha_1} | \omega_{\alpha_1}^{SIC} - \omega_{\alpha_2}^{SIC} | \phi_{\alpha_2} \rangle + c.c. \quad (3.61)$$

Da man am Grundzustand interessiert ist, werden Zustände ϕ_{α} verwendet, die E^{SIC} unter allen unitären Transformationen minimieren, also stationär machen. Das ist genau dann der Fall, wenn die ϕ_{α} das sogenannte Lokalisierungskriterium erfüllen:

$$\langle \phi_{\alpha_1} | \omega_{\alpha_1}^{SIC} - \omega_{\alpha_2}^{SIC} | \phi_{\alpha_2} \rangle = 0. \quad (3.62)$$

Das SIC-Potential ω_α^{SIC} ist für Zustände von Bedeutung, deren Ladung im Ortsraum stark lokalisiert ist. Andererseits verschwindet das SIC Potential für Blochzustände. Die Gleichung (3.59) muss aber für beide Fälle gleichzeitig gelöst werden. Als Basis bieten sich Wannierfunktionen an. Damit ist es möglich, die Ladung eines lokalisierten Zustandes bzw. eines einzelnen Bandes im Realraum zu berechnen, die für die SIC-Korrektur benötigt wird. Wannier-Funktionen sind invariant unter Gittertranslationen. Eine solche Transformation führt auf Gleichungen für die Blochzustandsvektoren $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$[H^{LSDA}(\mathbf{r}) + V_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \lambda_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.63)$$

mit

$$v_{\mathbf{k},\nu}^{SIC}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{\mathbf{T}} (M^{-1}(\mathbf{k}))_{\nu,n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \omega_n^{SIC}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \Psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (3.64)$$

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} M^{-1}(\mathbf{k}) \lambda(\mathbf{T}) M(\mathbf{k}) \quad (3.65)$$

$$M(\mathbf{k}) = U M^{(1)}(\mathbf{k}) \quad (3.66)$$

$$(M^{(1)}(\mathbf{k}))_{\nu,\nu'} = N_\nu(\mathbf{k}) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k},\nu'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}=0,\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.67)$$

$$N_\nu(\mathbf{k}) = \left[\sum_{\nu'} \left| \int_{\Omega} d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k},\nu'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}=0,\nu}(\mathbf{r}) \right|^2 \right]^{-1/2}. \quad (3.68)$$

Die $V_{\mathbf{k}}$ sind Diagonalelemente von $v_{\mathbf{k},\nu}^{SIC}$, n und ν sind Bandindizes. Die Gleichungen müssen schließlich selbstkonsistent gelöst werden. In [55] sind zwei Methoden beschrieben, wie man die Energie minimieren kann: der Ansatz mit einem *unified Hamiltonian* und durch direkte Minimierung mittels der *steepest descent*-Methode.

Im folgenden Kapitel wird diskutiert, wie man Selbstwechselwirkungskorrekturen in die KKR-Methode implementieren kann. Im Gegensatz zur LMTO-Implementierung ist es dort nicht einfach möglich, eine solche Wanniertransformation durchzuführen und damit Überlappungen der Wellenfunktionen mit denen benachbarter Atome zu berücksichtigen. Stattdessen wird approximativ lediglich der onsite-Beitrag für die Selbstwechselwirkungskorrektur verwendet.

3.2.3 Selbstwechselwirkungskorrekturen in KKR

In Analogie zu den Resonanzen in der Streutheorie, die an atomare Zustände erinnern, wird die Verallgemeinerung von Perdew und Zungers Idee hier benutzt. Kernzustände sind gebundene Zustände bei negativen Energien, die Streuphase springt dort plötzlich um π pro Zustand (Levinson-Theorem). Lokalisierte Valenzzustände haben ebenfalls scharfe Resonanzen, eher bandartige Zustände sind durch eine sich langsam verändernde Streuphase gekennzeichnet. Die zentrale Größe der (skalar-relativistischen) Vielfachstreutheorie ist die Einteilchen Greensche Funktion [56]. Sie kann auf die folgende Weise dargestellt werden:

$$G_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \sum_{LL'} \bar{Z}_{L\sigma}^i(\mathbf{r}_i; \epsilon) \tau_{\sigma LL'}^{ij}(\epsilon) Z_{L'\sigma}^j(\mathbf{r}'_j; \epsilon) - \sum_L \bar{Z}_{L\sigma}^i(\mathbf{r}_<; \epsilon) J_{L\sigma}^i(\mathbf{r}_>; \epsilon) \delta_{ij}, \quad (3.69)$$

wobei der Ortsvektor $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_i$ in die Vektoren \mathbf{r}_i innerhalb einer Zelle i und den Gittervektor \mathbf{R}_i , der zum Zentrum der Zelle weist, zerlegt wird. $L = (l, m)$ ist ein kombinierter Index der

Drehimpulsentwicklung nach Kugelflächenfunktionen; $\mathbf{r}_<(\mathbf{r}_>)$ bezeichnet den betragsmäßig kleineren (größeren) Vektor des Paares $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Die Greensche Funktion wird aus den regulären ($Z_{L\sigma}^i$) und irregulären ($J_{L\sigma}^i$) Lösungen der Schrödingergleichung aufgebaut. Diese hängen mit den Lösungen der radialen Gleichung ($Z(r)$ und $J(r)$) zusammen:

$$Z_{L\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) = Z_{l\sigma}^i(r; \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_i) \quad (3.70)$$

$$\bar{Z}_{L\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) = Z_{l\sigma}^i(r; \epsilon) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}_i) \quad (3.71)$$

$$J_{L\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) = J_{l\sigma}^i(r; \epsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_i) . \quad (3.72)$$

Die Streupfadmatrix $\underline{\tau}$ (in L, L' und σ Darstellung) ist durch den folgenden Ausdruck gegeben¹:

$$\underline{\tau}(\epsilon) = [\underline{t}^{-1}(\epsilon) - \underline{g}(\epsilon)]^{-1} , \quad (3.73)$$

$\underline{g}(\epsilon)$ ist dabei die Greensche Funktion des Referenzsystems. Diese Matrix wird auch als strukturelle Greensche Funktion oder als Matrix der Strukturkonstanten bezeichnet. Sie beschreibt gerade die freie Propagation zwischen den Streuzentren. \underline{t} ist die Matrix, die den Einfachstreuprozess an den Atomplätzen beschreibt, sie kann mittels der Streuphase δ_l ausgedrückt werden:

$$t_l^i(E) = -\frac{1}{\kappa} \sin \delta_l^i(E) e^{i \delta_l^i(E)} , \quad \kappa = \sqrt{E} . \quad (3.74)$$

Die Gesamtladung der Valenzzustände pro Spin σ ist gegeben durch:

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{E_B}^{E_F} d\epsilon \operatorname{Im} G_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) , \quad (3.75)$$

mit den Integrationsgrenzen E_B für den Valenzbandboden und Fermienergie E_F . Aus dieser Dichte wird während des selbstkonsistenten Zyklus das neue effektive Potential in LSDA berechnet

$$V_{\text{eff},\sigma}^{\text{LSDA}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + V_{\text{xc},\sigma}^{\text{LSDA}}[n_\uparrow, n_\downarrow](\mathbf{r}) . \quad (3.76)$$

Dieses Potential ist nicht selbstwechselwirkungsfrei. Um den Selbstwechselwirkungsbeitrag zu entfernen, betrachtet man das Problem sich in einem Gitter von Streuzentren bewegender Elektronen. Wie bereits erwähnt, haben lokalisierte Zustände eine scharfe Resonanz in der Streuphase, die mit einer langen Wigner-Verweilzeit an einem Platz verbunden ist.

Die Schwierigkeit besteht nun darin, die Ladungsdichte aus Gleichung (3.75) in unterscheidbare Kanäle zu zerlegen. Es ist sinnvoll, diese so zu wählen, dass sie die lokale Symmetrie im Kristallgitter widerspiegeln. Um dieses zu erreichen, werden statt der gewöhnlichen reellen oder komplexen Kugelflächenfunktionen symmetrieangepasste Kugelflächenfunktionen verwendet. Diese sind so definiert, dass sie durch eine unitäre Transformation U , die die lokale Streumatrix (on-site) diagonalisiert, aus den ursprünglichen Kugelflächenfunktionen hervorgehen. Um mit der MT und ASA Näherung konsistent zu bleiben, wird nur der sphärische Teil der Ladungsdichte in einem so definierten Kanal verwendet. In diesem Fall wird die lokale $\underline{\tau}^{ii}$ Matrix unter Verwendung der symmetrieangepassten Kugelflächenfunktionen gerade diagonal. Unterschiedliche l gehören zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen. Somit ist es ausreichend, jeden l Block separat zu behandeln, also die Untermatrizen zu einem gegebenen l einzeln zu diagonalisieren. Diese Konstruktion definiert nun Kanäle, die mit den Indizes $\tilde{L} = (l, \tilde{m})$ bezeichnet werden, die

¹die unterstrichenen Matrizen sind immer die für das Gesamtsystem zusammengesetzten Matrizen

dann für die Selbstwechselwirkungskorrektur verwendet werden. Im Allgemeinen ist ein solcher Kanal eine Linearkombination aus den ursprünglichen (lm) -Kanälen:

$$\sum_{m_1, m_2} U_{(l\tilde{m}, lm_1)}^\dagger \mathcal{I}_{(lm_1, lm_2)}^{ii}(\epsilon) U_{(lm_2, l\tilde{m}')} = \delta_{\tilde{m}\tilde{m}'} \tilde{\mathcal{I}}_{\tilde{m}}^{ii}(\epsilon) =: \mathcal{I}_{\tilde{L}}^{ii}(\epsilon). \quad (3.77)$$

Die Indices \tilde{L} bezeichnen nun die symmetrisierte Basis. Die symmetrisierte Lösung der Schrödingergleichung ergibt sich dann folgendermaßen aus der regulären Lösung in L -Darstellung:

$$Z_{\tilde{L}\sigma}^i = Z_{l\tilde{m}\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) = \sum_{m1} U_{(l\tilde{m}, lm_1)}^\dagger Z_{lm_1\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon). \quad (3.78)$$

Ebenso transformieren sich andere Funktionen wie beispielsweise die irreguläre Lösung $J_{L\sigma}^i$. Die unitäre Transformationsmatrix U ist energieunabhängig, da sie lediglich strukturelle Informationen der lokalen Punktgruppe benötigt. Ebenso sichert sie die Erhaltung der Entartungen der Zustände, die lokalisiert sind. Man kann sich die Matrix U recht einfach verschaffen, indem man ausnutzt, dass die Strukturkonstanten am Γ -Punkt in der symmetrisierten Darstellung diagonal sind. Das bedeutet, man kann die Matrix U direkt aus der Diagonalisierung der Strukturkonstanten am Γ -Punkt erhalten, sie ist dann die Matrix der Eigenvektoren.

Wenn man nun die spinaufgelöste Ladungsdichte und deren symmetrisierte \tilde{L} -Komponenten definiert hat, kann man die Ladung eines Zustandes analog nach Gleichung (3.75) definieren, die man mit einer Hauptquantenzahl n , dem Spin σ und der Drehimpulskomponente \tilde{L} charakterisiert:

$$n_{\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{E_1}^{E_2} d\epsilon \operatorname{Im} G_{\tilde{L},\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon), \quad (3.79)$$

wobei die Integrationsgrenzen leicht unterhalb (oberhalb) E_1 (E_2) der Energie des Zustandes $nL\sigma$ liegen. Im atomaren Limes der Vielfachstreutheorie kann diese Dichte im Diagonalelement der τ -Matrix ausgedrückt werden als

$$n_{i\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{E_1}^{E_2} d\epsilon \operatorname{Im} \left[\bar{Z}_{L\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) \mathcal{I}_{\tilde{L}\tilde{L}\sigma}^{ii}(\epsilon) Z_{L\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) - \bar{Z}_{L\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) J_{L\sigma}^i(\mathbf{r}; \epsilon) \right], \quad (3.80)$$

wobei i der Platzindex ist. Für die Berechnung der Korrektur sollte die Integration nur lokalisierte Zustände beinhalten. Zur Vereinfachung der Rechnung wird hier die übliche Valenzkontur vom Bandboden bis zur Fermienergie auf dem Pfad in der komplexen Ebene benutzt. Damit kann man auch die SIC-Ladung in dem jeweiligen Kanal angeben:

$$n_{i\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC}} = \int d^3r n_{i\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}). \quad (3.81)$$

Mit der oben definierten Kanal-Ladungsdichte kann man das sogenannte effektive selbstwechselwirkungsfreie Potential angeben:

$$V_{\text{eff}, i\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC-LSDA}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}, \sigma}^{\text{LSDA}}(\mathbf{r}) - V_{\text{H}}[n_{i\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC}}](\mathbf{r}) - V_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[n_{i\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC}}, 0](\mathbf{r}). \quad (3.82)$$

Für das weitere Vorgehen wird der sphärisch symmetrische Teil der SIC-Ladung und des SIC-Potentials benutzt. Damit liefert jedes der \tilde{L} abhängigen Potentiale eine t -Matrix, die diagonal in l und \tilde{m} ist. Formal kann dieses sphärische Potential in Form eines nicht-lokalen Potentials kombiniert werden:

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\tilde{L}} Y_{\tilde{L}}^*(\hat{\mathbf{r}}) \delta(r - r') V_{\tilde{L}}(r) Y_{\tilde{L}}(\hat{\mathbf{r}}'). \quad (3.83)$$

Ein solches Potential führt auf eine diagonale t -Matrix, wobei jedes Element $t_{\tilde{L}}$ zu einem sphärischen Potential $V_{\tilde{L}}(r)$ gehört. Somit kann die single-site Streumatrix, die die Selbstwechselwirkungskorrekturen enthält, geschrieben werden als:

$$t_{\tilde{L}\sigma}^{i,corr} = t_{\tilde{L}\sigma}^i (1 - \delta_{\tilde{L},\tilde{L}^c} \delta_{\sigma,\sigma^c}) + t_{\tilde{L}^c\sigma}^{i,SIC-LSDA} \delta_{\tilde{L},\tilde{L}^c} \delta_{\sigma,\sigma^c}, \quad (3.84)$$

wobei $t_{\tilde{L}\sigma}^i$ die t -Matrix ist, die aus dem effektiven Potential $V_{\text{eff},\sigma}^{\text{LSDA}}(\mathbf{r})$ berechnet ist, und $t_{\tilde{L}\sigma}^{i,SIC-LSDA}$ die aus dem selbstwechselwirkungskorrigierten Potential $V_{\text{eff},i\tilde{L}\sigma}^{\text{SIC-LSDA}}(\mathbf{r})$ stammende. Diese korrigierte t^{corr} -Matrix wird dann benutzt, um mit Gleichung (3.73) die selbstwechselwirkungskorrigierte Streupfadmatrix \tilde{t} zu berechnen. Diese neue \tilde{t} -Matrix wird dann verwendet, um die neue Ladungsdichte selbstkonsistent zu berechnen.

Der Term, der die Selbst-Abstoßung approximativ kompensiert, ist ein attraktives Potential. Damit werden die Energien des korrigierten Zustandes nach unten verschoben, was später im Detail gezeigt wird.

Im Vergleich zur reinen LSDA ist der SIC-Hamiltonoperator nicht mehr invariant unter unitären Transformationen der besetzten Orbitale. In der vollen Implementation gibt es das Lokalisierungskriterium, welches dafür sorgt, dass die Lösungen stationär unter unitären Mischungen der Orbitale werden. Ein solches Kriterium gibt es in der lokalen Implementation nicht. Die Gesamtenergien sind invariant unter Rotationen des Koordinatensystems, solange man in der symmetrisierten Darstellung arbeitet, wie es oben beschrieben wurde.

3.2.4 Diskussion einer weiteren Implementation: Pseudo-SIC

Es gibt auch andere Ansätze, Selbstwechselwirkungskorrekturen zur lokalen Dichtenäherung für Festkörper zu implementieren. Einen Ansatz schlugen Filippetti und Spaldin [57] vor, der auf den Arbeiten [58, 59, 60] basiert. Bekannt ist dieses Schema als Pseudo-SIC. Der Ansatz ist analog zu dem der bereits vorgestellten lokalen Version von Selbstwechselwirkungskorrekturen für die KKR-Methode formuliert, bei der die SIC-Konfiguration durch Minimierung der Gesamtenergie ausgewählt wird. Der Unterschied liegt darin, dass die zu korrigierenden Zustände bei der Pseudo-SIC-Methode nicht explizit ausgewählt werden, sondern alle Zustände, gewichtet mit ihrer Besetzungszahl, korrigiert werden. Die Idee beruht darauf, dass die Selbstwechselwirkungskorrektur für ausgedehnte Zustände (Bloch-Zustände) verschwindet. Somit gäbe es keine Korrektur beispielsweise für delokalisierte s -Zustände. Zur Berechnung wird die entsprechende Kanaldichte (analog (3.79)) auf 1 normiert und damit die Korrektur bestimmt. Das SIC-Potential wird anschließend wieder mit der Besetzungszahl renormalisiert. Zur weiteren Berechnung wird lediglich das halbe SIC-Potential verwendet, ebenso auch der halbe SIC-Energiebeitrag zur Gesamtenergie. Andere Arbeiten verwenden Werte zwischen 0 und 1 als Skalierungsfaktor [61, 62, 63]. Im Vergleich zu der in dieser Arbeit vorgestellten Methode gibt es einige abweichende Aspekte, die nun kurz besprochen werden sollen.

- Tests für ausgedehnte (Bloch-) Zustände zeigen, dass die Selbstwechselwirkungskorrektur für diese zwar klein, aber nicht Null ist. Damit werden in der Pseudo-SIC-Methode auch Zustände korrigiert, die eigentlich delokalisiert sein sollten. Im Bild der SIC für KKR würde man solche Zustände gar nicht korrigieren.
- In der Pseudo-SIC wird lediglich die halbe Selbstwechselwirkungskorrektur benutzt, wobei im Gegensatz dazu bei der KKR-SIC die volle Korrektur berücksichtigt wird. Der Faktor $1/2$ wird auch mit der besseren Übereinstimmung der Ergebnisse mit Photoemissionsexperimenten begründet. Damit wäre der Faktor $1/2$ ein frei wählbarer Parameter, analog dem in der LDA+U Methode auftretendem Parameter U .

- Die Pseudo-SIC hat keinen Mechanismus, der die Gesamtenergie bezüglich der SIC-Konfiguration minimiert. In der Tat zeigt sich, dass die Ergebnisse stark vom verwendeten Startzustand abhängen. Somit sind verlässliche Vorhersagen schwierig. In [64] werden verschiedene Methoden zur Berechnung von MnO unter hohem Druck miteinander verglichen. Die low- und high-Spin Lösungen werden mit der Pseudo-SIC-Methode durch verschiedene Anfangsmagnetisierungen erreicht. Würde es eine Energieminimierung geben, gäbe es auch nur eine Lösung. Der low-Spin Zustand wird dort für kleine Volumina durch folgende Konfiguration gefunden: $a_g^\uparrow + 2e_g^{1,\uparrow} + a_g^\downarrow + 0.5(e_g^{1,\downarrow} + e_g^{2,\downarrow})$. Die mit der KKR-SIC-Methode berechneten Gesamtenergien und lokalen Mn-Momente für verschiedene Konfigurationen und Gitterkonstanten sind im Gegensatz dazu in der Abbildung 3.8 dargestellt. Die mit der Pseudo-SIC gefundene Konfiguration ist gerade eine Mischung aus den beiden Kurven (braun und grün) mit der höchsten Energie. Für kleine Gitterkonstanten gibt es noch eine Vielzahl von Konfigurationen mit niedrigerer Energie, die ebenfalls ein Moment von ungefähr $1 \mu_B$ haben. Die KKR-SIC-Rechnungen zeigen außerdem, dass bei kleinen Volumina der komplett delokalisierte Zustand (LDA) die niedrigste Energie hat und unmagnetisch wird. Ein solches Verhalten würde man bei allen Systemen unter hohem Druck bzw. kleinen Volumina erwarten.

Für einen genaueren Vergleich beider Methoden sind weitere Untersuchungen für verschiedene Systeme nötig.

3.2.5 Erweiterungen: Full Potential, Relativistik

Bisher wurde die Selbstwechselwirkungskorrektur für radial symmetrische Potentiale im nicht-relativistischen Fall diskutiert. Wünschenswert wäre aber auch eine Implementation für nicht sphärische Potentiale (full potential) sowie für den relativistischen Fall, oder eine Erweiterung mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. All diese Probleme sind technisch gesehen äquivalent, da sie letztlich auf eine nicht nur rein diagonale t -Matrix führen. Erschwert wird die Prozedur, wenn nicht nur die verschiedenen (lm)-Kanäle, sondern auch die Spinkanäle miteinander gekoppelt sind. Somit ist die Definition eines zu korrigierenden Kanals schwierig. In diesem Abschnitt soll aufgezeigt werden, wie man das Problem lösen könnte und welche neuen Probleme es dabei gibt. Eine Lösung ist Gegenstand weiterer Forschung.

Wichtig scheint hier die Definition eines Streueigenzustandes zu sein, der korrigiert werden muss. Eine Transformationsmatrix kann man beispielsweise aus der Diagonalisierung der S -Matrix gewinnen. Die S -Matrix ist folgendermaßen definiert:

$$\tilde{R}_{L'L}(r_m) = j_{l'}(kr_m)C_{L'L} - n_{l'}(kr_m)S_{L'L} \quad (3.85)$$

$$S_{L'L} = \left[kr^2 \left(\tilde{R}_{L'L}(r) \frac{d}{dr} j_{l'}(kr) - j_{l'}(kr) \frac{d}{dr} \tilde{R}_{L'L}(r) \right) \right]_{r=r_m} \quad (3.86)$$

$$C_{L'L} = \left[kr^2 \left(\tilde{R}_{L'L}(r) \frac{d}{dr} n_{l'}(kr) - n_{l'}(kr) \frac{d}{dr} \tilde{R}_{L'L}(r) \right) \right]_{r=r_m} . \quad (3.87)$$

Die Funktionen j und n sind die sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen. \tilde{R} bezeichnet die reguläre Lösung der Kohn-Sham Gleichungen. Mit diesen Größen kann man die K und mit dieser schließlich die T -Matrix berechnen:

$$K = -SC^{-1} \quad , \quad T = (\mathbf{1} + iK)^{-1}K . \quad (3.88)$$

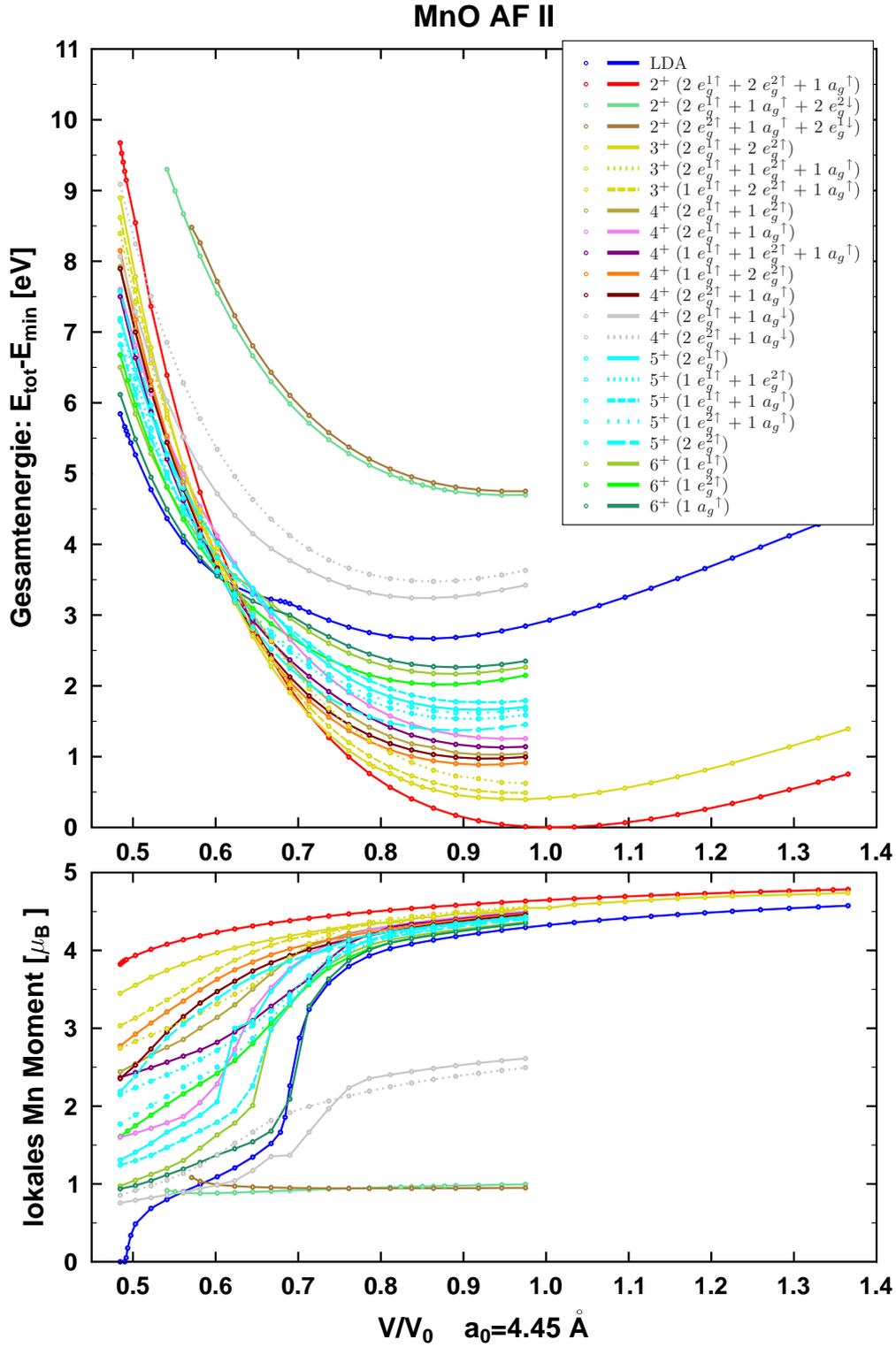


Abbildung 3.8: Gesamtenergien und lokalen Mn-Momente für MnO (AF II) bei verschiedenen Gitterkonstanten und verschiedenen SIC-Konfigurationen, berechnet mit der KKR-SIC-Implementation.

Die S -Matrix ist eine lokale Größe auf dem entsprechenden Platz (site), beinhaltet aber dennoch auch alle wichtigen Informationen (z.B. Wechselwirkungen mit den Nachbarplätzen oder die Symmetrien), da sie mittels des Potentials berechnet wurde, welches alle Effekte enthält.

Man kann eine unitäre Transformation finden, die eine charakteristische Matrix (z.B. die S -Matrix) diagonalisiert. Im nichtrelativistischen und sphärischen Fall diagonalisiert eine solche Matrix die t -Matrix. Ebenso wird auch die mit dem SIC-Potential berechnete t -Matrix durch die gleiche Matrix diagonalisiert. Somit kann man, wie bereits vorgestellt, ein einzelnes Element der LSDA- t -Matrix durch das mit dem SIC-Potential berechnete Element ersetzen. Ist die t -Matrix nicht diagonal, sind die Transformationsmatrizen, die die LSDA- t -Matrix und die SIC-LSDA- t -Matrix diagonalisieren, verschieden. Damit kann man nicht mehr ein einzelnes Element in der LSDA- t -Matrix ersetzen.

4 Übergangsmetalloxide

Die Ergebnisse von *ab initio*-Rechnungen mittels Selbstwechselwirkungskorrekturen werden in diesem Kapitel am Beispiel oxidischer Systeme vorgestellt. Es werden die elektronischen Eigenschaften von 3d-Übergangsmetallmonoxiden (MnO, FeO, CoO, NiO, CuO) diskutiert. Die Auswirkungen der Selbstwechselwirkungskorrekturen werden anhand von NiO detailliert besprochen. Weiterhin wird ein interessantes oxidisches System vorgestellt: mit Mangan dotiertes Zirkondioxid. Die Rechnungen zeigen eine Curie-Temperatur sogar über Raumtemperatur.

Es ist für stark korrelierte Systeme wie die 3d-Übergangsmetallmonoxide bekannt, dass die LSDA oft nicht in der Lage ist, den experimentellen Grundzustand zu beschreiben [51, 52]. In einigen Fällen werden zu kleine lokale magnetische Momente oder auch deutlich zu kleine Gleichgewichtsgitterkonstanten vorhergesagt. Die meisten 3d-Übergangsmetalloxide werden als metallische Leiter anstatt als Isolatoren bestimmt, bzw. das berechnete Bandgap ist entscheidend zu klein. Es konnte mittels Selbstwechselwirkungskorrekturen, implementiert in der LMTO-Methode, gezeigt werden, dass SIC-Rechnungen die Eigenschaften (magnetische Momente und Bandgaps) dieser Systeme besser beschreiben können [65, 66].

Die elektronische Struktur der 3d-Übergangsmetalloxide ist die eines Ladungstransfer-Isolators [67, 68]. Für NiO gibt es dazu zahlreiche Arbeiten [69, 70, 71]. Bei Übergangsmetallen wird die Coulombabstoßung der d-Elektronen durch delokalisierte 4s-Elektronen abgeschirmt. Dies führt zu einer kleinen Aufspaltung der d-Bänder. Bei den Oxiden solcher Systeme werden die 4s-Elektronen chemisch durch den Sauerstoff gebunden, indem sie mit den Sauerstoff p-Zuständen hybridisieren. Die so erhaltenen Zustände spalten in p-artige und s-artige Zustände auf, wobei die s-artigen unbesetzt bleiben. Damit verringert sich effektiv das Abschirmen der Coulombwechselwirkung, d.h. die Aufspaltung, insbesondere der d-Zustände, wird größer, es öffnet sich ein Bandgap (Mott-Hubbard-Gap). Bei den 3d-Übergangsmetalloxiden gibt es noch eine Besonderheit. Die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Platz des Übergangsmetalls zu dem von Sauerstoff zu bringen, ist kleiner als die Coulombwechselwirkung. Damit befindet sich das Bandgap zwischen den Sauerstoff-Zuständen und den unbesetzten Übergangsmetall-d-Zuständen. Diese Aufspaltung der d-Niveaus mit den dazwischen liegenden Sauerstoff-Zuständen ist in der Abbildung 4.3 deutlich zu erkennen.

Die Kristallstruktur der 3d-Übergangsmetalloxide ist die Steinsalzstruktur (B1, $Fm\bar{3}m$, Raumgruppe 225). Die magnetische Struktur ist die vom Typ antiferromagnetischer Ordnung II (AF II) [72], in der die lokalen Momente auf den mit dem Übergangsmetall besetzten Plätze parallel zur [111] Richtung angeordnet sind. Aus Symmetriegründen tragen die Sauerstoffplätze kein magnetisches Moment. Bei tiefen Temperaturen zeigen die 3d-Übergangsmetalloxide kleine Gitterverzerrungen ($< 2\%$) [73, 74, 75, 76, 77]. Diese werden in den weiteren Betrachtungen vernachlässigt. Oberhalb der Übergangstemperatur ist die Struktur kubisch. In den folgenden ASA-Rechnungen wurden *empty spheres* zur besseren Raumfüllung sowie eine maximale Drehimpulsentwicklung von $l_{max}=3$ verwendet. Die Sauerstoff 2s-Zustände werden als Valenzzustände behandelt.

4.1 NiO

Als erstes soll am Beispiel von NiO gezeigt werden, welchen Unterschied zur LSDA die Rechnungen mit Selbstwechselwirkungskorrekturen hervorrufen. Die wesentlichen Unterschiede der elektronischen Struktur kann man an der Zustandsdichte erkennen. Doch zunächst stellt sich die Frage, welche Zustände überhaupt selbstwechselwirkungskorrigiert werden müssen, wie das bereits diskutiert wurde. Die Wahl der zu korrigierenden Zustände ist nicht einfach gegeben. Um nicht alle möglichen Konfigurationen testen zu müssen, kann man durch einfache Überlegungen eine Vielzahl an Möglichkeiten ausschließen. Bedenkt man, dass nur stark lokalisierte Zustände selbstwechselwirkungskorrigiert werden müssen, kann man aus Erfahrung sagen, dass die s- und p-Zustände nicht zu korrigieren sind, da sie in der Regel delokalisiert sind. Somit bleiben für NiO lediglich die Ni-d Zustände übrig. Das sind genau die, die an der Fermienergie das Entstehen eines Bandgap in einer LSDA-Rechnung verhindern. Ni hat 8 d-Zustände. Somit liegt es nahe, auch in NiO 8 Ni-d Zustände zu korrigieren. Mit der Formel (3.58) lässt sich die Valenz berechnen, in diesem Falle ist sie 2^+ . Nun muss man noch klären, welche der 10 Ni-d Zustände zu korrigieren sind. Dazu kann man die Symmetrie des Systems ausnutzen. Lokal spalten in einer kubischen Struktur in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung die d-Niveaus im Ligandenfeld in t_{2g} - und e_g -Zustände auf. Eine rotationsinvariante Besetzung ist die, bei der in einem Spinkanal alle t_{2g} - und e_g -Zustände besetzt sind, und in dem anderen gerade nur alle mit t_{2g} -Symmetrie. Die e_g -Zustände sind dann unbesetzt. Wählt man eine andere Konfiguration, wo man beispielsweise nur 2 Zustände in einem t_{2g} -Kanal korrigiert, ist es egal, welche zwei man nimmt, da dies letztlich nur einer Drehung des Koordinatensystems entspricht. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass man für alle diese Überlegungen in einer symmetrisierten Basis arbeitet, wie es in den Ausführungen zur SIC-Theorie in KKR beschrieben ist. Um nun zu überprüfen, welche die richtige Konfiguration ist, kann man die Gesamtenergien der einzelnen Konfiguration miteinander vergleichen¹. In Abbildung 4.1 sind diese für alle möglichen Konfigurationen mit Valenz 2^+ und 3^+ in Abhängigkeit von der Gitterkonstante dargestellt. Eine Konfiguration mit Valenz 1^+ zu betrachten, ist wenig sinnvoll, da man bei 8 vorhandenen d-Elektronen nicht 9 d-Zustände lokalisieren können wird, auch nicht durch Hybridisierung. In der Tat zeigen solche Rechnungen, dass man dann in einem der 9 zu korrigierenden Zustände keine wesentlich von Null verschiedene SIC-Ladung bekommt und die Konfiguration eher einer mit Valenz 2^+ entspricht. Die Konfigurationen, bei denen nur 7 von 8 Ni-d Zuständen korrigiert werden (Valenz 3^+), d.h. einer wird als delokalisiert behandelt, haben allesamt eine deutlich höhere Energie als die Konfiguration mit der niedrigsten Energie, die eine Valenz 2^+ hat. Hier nicht gezeigte Rechnungen mit Valenz 4^+ sind energetisch noch ungünstiger. Der energetisch günstigste Zustand ist auch gleichzeitig der mit der höchsten Symmetrie. Dort werden alle acht d-Zustände korrigiert, also lokalisiert. In einem Spinkanal sind alle korrigiert, im anderen alle mit Symmetrie t_{2g} . Das entspricht einer Besetzung nach den Hund'schen Regeln.

Jede der verschiedenen Konfigurationen aus Abbildung 4.1 zeigt andere Eigenschaften. Die Energieminima liegen nicht alle bei der gleichen Gitterkonstante. Ebenso ist auch die Krümmung der Energiekurven nicht gleich. Somit sind auch die bulk-Moduli verschieden. Im Prinzip ist es möglich, zum Beispiel durch externen Druck einen Lokalisierungs-Delokalisierungsübergang zu bekommen, also einen Phasenübergang. Für NiO scheint dies aber für realisierbare Drücke nicht der Fall zu sein, dass das System einen solchen Phasenübergang hat. Anders ist das bei Cer. Dieses System wird in einem späteren Kapitel noch näher diskutiert. Der Limes für sehr kleine Gitterkonstanten ist aber klar, dort sind alle Zustände delokalisiert.

¹Streng genommen entsprechen verschiedene SIC-Konfigurationen auch unterschiedlichen SIC-LSDA-Funktionalen. Hier wird angenommen, dass man dennoch die Gesamtenergien vergleichen kann.

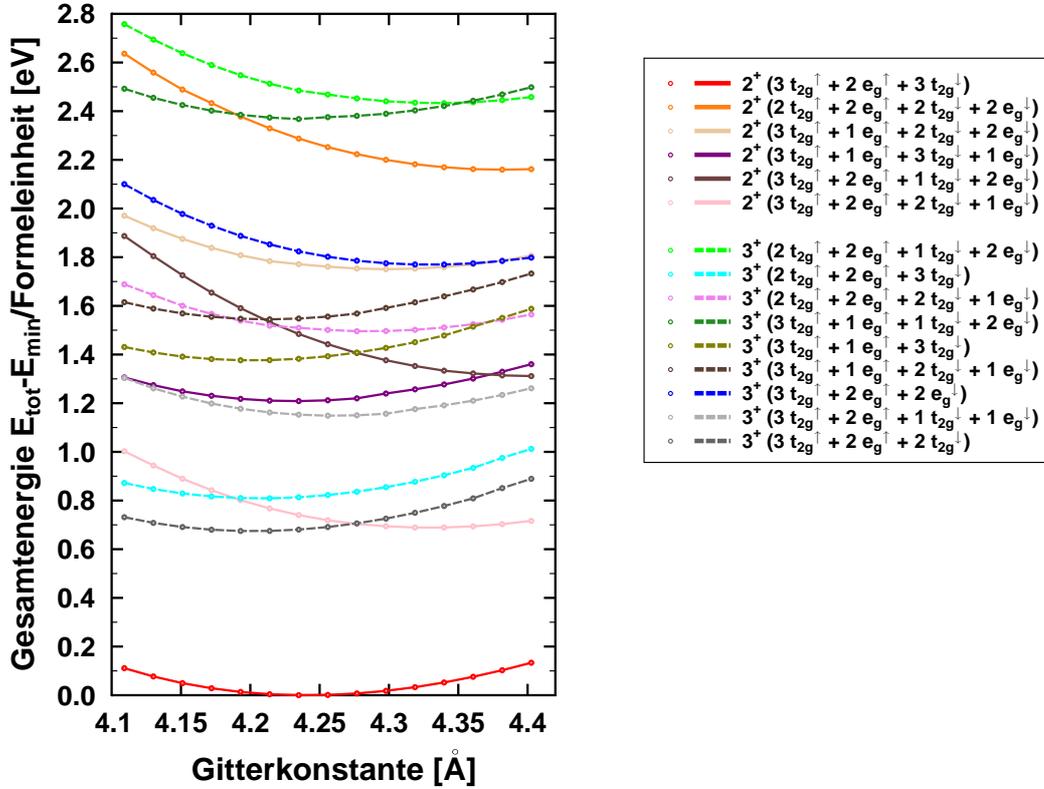


Abbildung 4.1: Gesamtenergien für verschiedene SIC-Konfigurationen von NiO in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten. Das globale Energieminimum liegt bei $E=0$. Die Konfiguration mit der niedrigsten Energie wurde als diejenige identifiziert, die die höchste Symmetrie aufweist und bei der alle 8 Ni-d-Zustände (Valenz 2^+) korrigiert werden. Die Energieminima der verschiedenen Konfigurationen treten bei verschiedenen Gitterkonstanten auf.

Betrachtet man nun die Konfiguration mit der niedrigsten Energie etwas genauer, kann man die SIC-Ladung der korrigierten Zustände, definiert in der Gleichung (3.81), näher untersuchen. Hier wurden die Integrationsgrenzen gerade gleich der Energiekontur der Valenzbandzustände gesetzt, also vom Valenzbandboden bis zur Fermienergie. Diese Ladung ist für NiO in Abhängigkeit von der Gitterkonstante in der Abbildung 4.2 dargestellt. In einer vollen Implementation von Selbstwechselwirkungskorrekturen, also nicht in der hier vorgestellten lokalen Version, würde man überall eine Ladung von genau 1 erwarten. Hier sind die Ladungen nur nahe einer Elementarladung, die Ladung der einen e_g -Zuständen ist sogar größer. Dafür gibt es mehrere Erklärungen. Hier wird eine lokale Approximation verwendet, die nur die onsite-Ladungsbeiträge berücksichtigt. In der vollen Implementation wird ein großer Cluster (in [65] ein Cluster von 128 Einheitszellen) verwendet, um die offsite-Ladung zu bekommen. Weiterhin wurde hier die ASA-Näherung verwendet. Dabei wird die Ladung im Zwischenbereich der Kugeln oder auch das Volumen der eingebauten „leeren“ Kugeln nicht mit für die SIC-Ladung berücksichtigt. Ein weiterer Effekt ist Hybridisierung. In Abbildung 4.3b wird die Gesamtzustandsdichte von NiO gezeigt wie auch die auf Ni d-Zustände projizierte Zustandsdichte nach Symmetrien. Im Teilbild 4.3c ist die

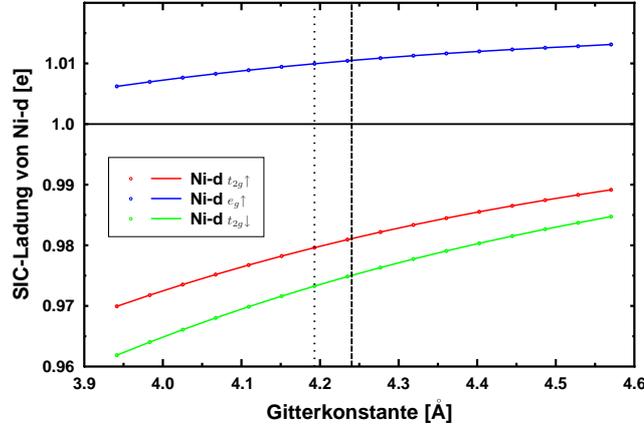


Abbildung 4.2: SIC-Ladung für die korrigierten Ni-d-Zustände aus Gleichung (3.81) in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten, benannt nach Symmetrien der Zustände. Die vertikalen Linien markieren die experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch ermittelte (durchgezogene Linie) Gitterkonstante. Es gibt keine Gitterkonstante, bei der alle SIC-Ladungen gleichzeitig den Wert 1 erreichen.

dazugehörige integrierte Zustandsdichte (pro Zustand jeder Symmetrie) dargestellt, was gerade der Ladung dieses Zustandes entspricht. Die e_g -Zustände des Majoritätsspinkanals hybridisieren mit den Sauerstoff 2s-Zuständen bei etwa -18 eV. Daraus resultiert letztlich eine Ladung von mehr als einer Elementarladung an der Fermienergie. Die anderen Zustände hybridisieren noch mit Sauerstoffzuständen knapp unterhalb des Fermienergie. Trotz dieser Näherungen bekommt man fast eine Ladung von 1 in den zu korrigierenden Kanälen.

Den Effekt der Lokalisierung kann man am besten an den Streuphasen erkennen, die in Abbildung 4.3a gezeigt sind. Die Streuphasen sind eine auf den Gitterplatz beschränkte Größe (single site), die nur indirekt die Wechselwirkungen mit den Nachbarn enthält. Die Ni-d-Streuphasen sind alle identisch, da die Symmetrie hier nicht gebrochen ist. Sie haben eine Resonanz im oberen Valenzbandbereich nahe der Fermienergie. Bei den korrigierten Zuständen sieht es anders aus. Da hier 5 Zustände in dem einen und 3 in dem anderen Spinkanal korrigiert werden, wird die Symmetrie gebrochen und ein lokales magnetisches Moment induziert. Somit sind die Streuphasen bei den SIC-Rechnungen nicht mehr identisch. Im Vergleich zur LSDA sind sie zu niedrigeren Energien hin verschoben, wie man deutlich in Abbildung 4.3a sieht. Durch die Verschiebung werden analog die unbesetzten Zustände effektiv zu höheren Energien verschoben, so dass sich ein Bandgap öffnet. Das kann man auch gut in der Gesamtzustandsdichte im Vergleich vom LSDA und SIC-LSDA in Abbildung 4.4 erkennen. Die Standard-Rechnung in lokaler Spindichtenäherung zeigt kein Bandgap, die Ni-d-Zustände liegen direkt unterhalb des Fermienergie. Im Gegensatz dazu liegen die Ni d-Zustände bei den Rechnungen mit Selbstwechselwirkungskorrektur sogar unterhalb der Sauerstoffvalenzzustände, so dass sich das Bandgap öffnet. Damit ist auch der Charakter der Zustände in der Nähe des Fermienergie anders, was auch zu anderen Eigenschaften führt. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass der SIC korrigierte Zustand in den Streuphasen scharf bleibt, also lokalisiert ist. Im Vergleich zu Abbildung 4.3a ist dies so aufgrund der Selbstwechselwirkungskorrektur, und nicht etwa, weil er sich möglicherweise

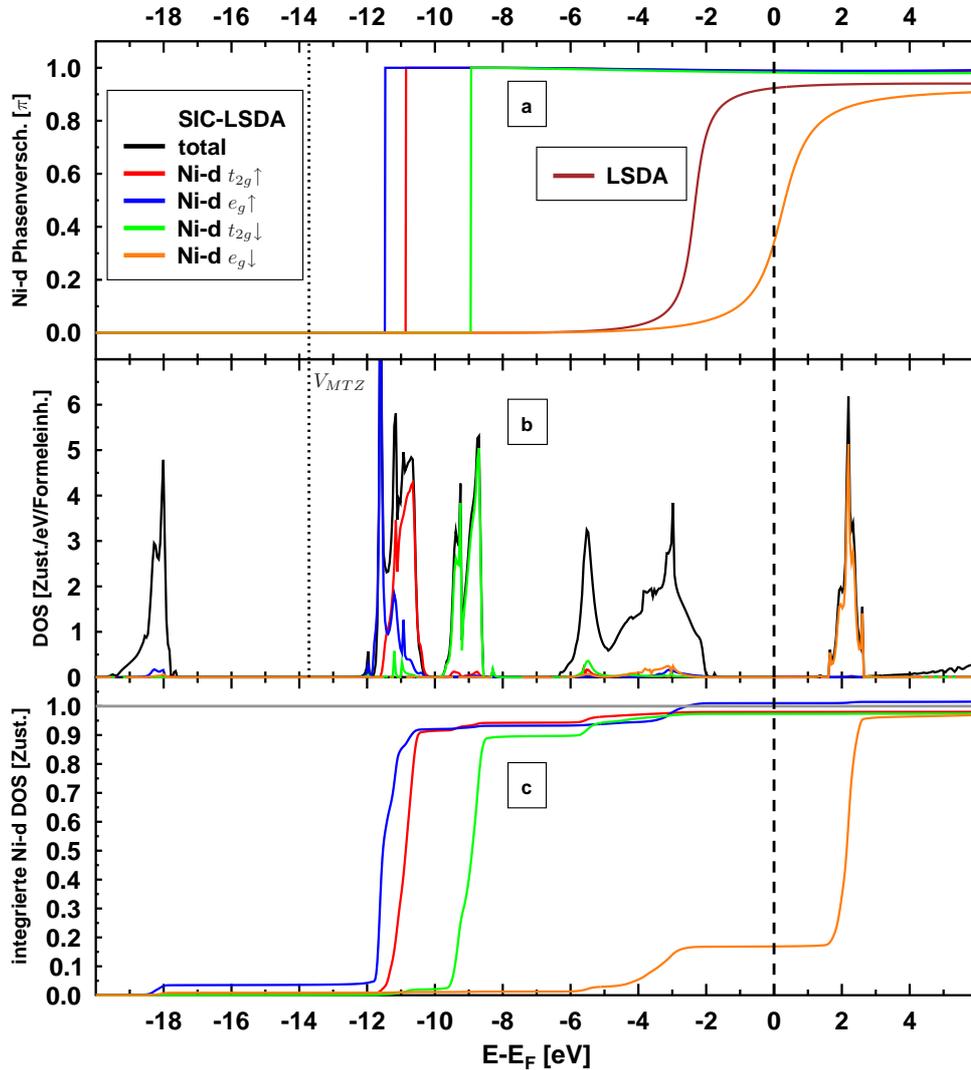


Abbildung 4.3: Ergebnisse für NiO (an der experimentellen Gitterkonstante). **a)** Ni-d-Streuphasen für Rechnungen in LSDA und SIC-LSDA. Die LSDA-Streuphasen (braun) sind für alle Kanäle entartet, die der SIC-LSDA spalten durch die gebrochene Symmetrie auf. Das Muffin-Tin-Null ist durch die dünn gestrichelte Linie markiert. Die SIC-korrigierten Zustände haben eine schärfere Resonanzen der Streuphase im Vergleich zu denen der LSDA. **b)** Gesamtzustandsdichte (schwarz) mit den nach Symmetrie aufgelösten Ni-d-Anteilen (farbig). Die integrierte Zustandsdichte der Ni-d-Zustände ist in **c)** gezeigt, um die Hybridisierung zu analysieren. Das Farbschema ist für alle Teilbilder identisch.

energetisch unterhalb des Muffin-Tin-Nulls befindet und damit einen quasi gebundenen Zustand erzeugen könnte.

Um die Ergebnisse mit anderen Implementierungen vergleichen zu können, sind in der Abbildung 4.4 die Zustandsdichten für 2 Implementierungen dargestellt, zum einen die mit lokaler Implementation in KKR gewonnene und im Vergleich die aus einer LMTO-SIC Rechnung der

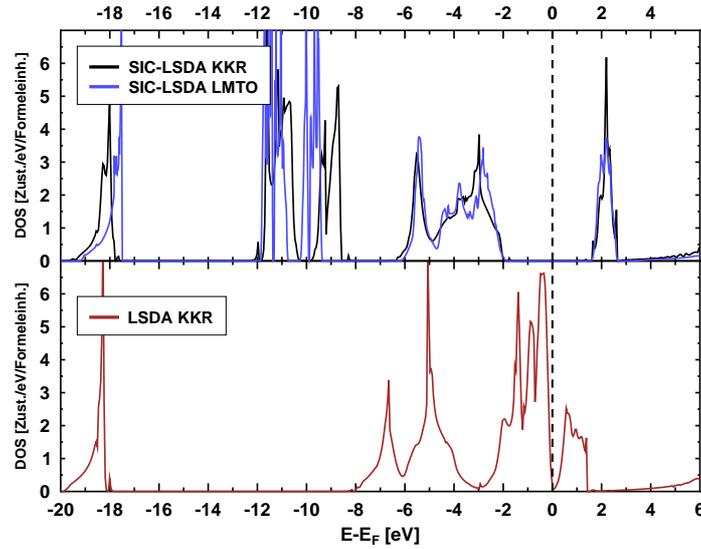


Abbildung 4.4: Zustandsdichten von NiO (AFII, experimentelle Gitterkonstante) berechnet mit SIC-LSDA-Implementation in LMTO (blau) und KKR (schwarz) in Vergleich zur KKR-LSDA-Rechnung. Die mit zwei unterschiedlichen SIC-Methoden berechneten Zustandsdichten sind nahezu identisch.

vollen Implementation (ASA) (siehe Referenz [66]). Beide Zustandsdichten sind sehr ähnlich, im Bereich von Energien um die Fermienergie fast identisch. Natürlich kann man nicht exakt die gleichen Ergebnisse erwarten, insbesondere nicht für die Lage der SIC-korrigierten Ni d-Zustände. Zum einen liegt das an der Linearisierung, die in der LMTO-Methode verwendet wird, zum anderen aber auch an der Implementation. Im Vergleich liefert die KKR-Rechnung ein etwas größeres lokales magnetisches Moment als die LMTO-Rechnung, siehe Tabelle 4.2.

4.1.1 Die (100)-Oberfläche von NiO

Bisher wurden Ergebnisse mit Selbstwechselwirkungskorrekturen für das Volumenmaterial vorgestellt. Mit der hier diskutierten lokalen Implementierung von Selbstwechselwirkungskorrekturen ist es möglich, die Berechnungen auf Systeme mit zweidimensionaler Symmetrie auszudehnen [78, 79, 80, 81, 82, 83]. Die Behandlung der SIC erfolgt in analoger Weise zum dreidimensionalen Fall, wie es im Kapitel 3.2 erläutert wurde.

Die Vorteile dieser Methode zur Behandlung zweidimensionaler Systeme liegen darin, dass man tatsächlich ein in nur zwei Richtungen translationsinvariantes System behandelt. Man unterteilt das dreidimensionale Gebiet in 3 Teile: in einen linken und rechten halbunendlichen Raum sowie ein Zwischengebiet, in dem sich die Ober- oder Grenzfläche sowie noch einige zusätzliche Atomlagen befinden.

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele, bei denen zweidimensionale Systeme als einzelne Schichten (Slabs) in einer dreidimensionalen periodischen Superzelle modelliert werden. Dabei können Wechselwirkungen zwischen den Slabs in der künstlich geschaffenen dreidimensionalen Struktur auftreten, die das zweidimensionale System nicht hat. Insbesondere sind hier langreichweitige Wechselwirkungen wie die Friedel-Oszillationen zu nennen. Die beiden so erzeugten Oberflächen bzw. Grenzflächen können miteinander wechselwirken.

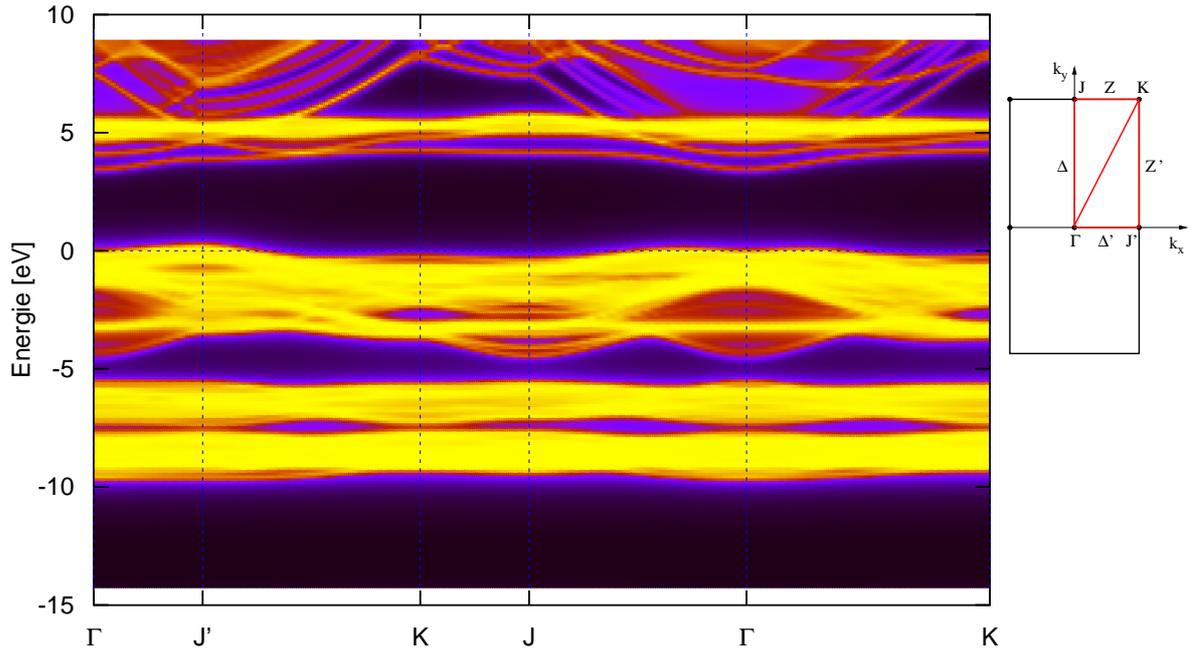


Abbildung 4.5: (100) Oberfläche von NiO in AF II-Struktur. Gezeigt ist die auf die Oberflächenbrillouinzone projizierte Bloch-Spektralfunktion entlang der Hochsymmetrielinien.

Ein weiterer Vorteil der Implementation von echt zweidimensionalen Systemen im KKR-Formalismus ist das Skalierungsverhalten bezüglich der Zahl der Atome N . Es ist deutlich besser, verglichen mit dem dreidimensionalen Fall, der mit $\mathcal{O}(N^3)$ skaliert.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit der lokalen Selbstwechselwirkungskorrekturen wird die NiO (100)-Oberfläche in der AF II-Struktur betrachtet. Im Rahmen der Rechnung wurden im Zwischenbereich 5 Lagen NiO und 4 Lagen Vakuum verwendet. Die Abbildung 4.5 zeigt die auf die Oberflächenbrillouinzone projizierte Bloch-Spektralfunktion entlang der Hochsymmetrielinien. Die lokalen magnetischen Momente sind an der Oberfläche im Vergleich zum Volumenmaterial leicht vergrößert (um $0.04\mu_B$). Im Vergleich zu den Zustandsdichten bzw. Streuphasen (siehe Abb. 4.3 auf Seite 53) des Volumenmaterials erkennt man deutlich die Aufspaltung der unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-niveaus. Diese Aufspaltung resultiert aus der Erniedrigung der Symmetrie an der Oberfläche. Die beiden Ni- e_g -Zustände des Volumenmaterials werden aufgespalten. Eine lagen aufgelöste Analyse zeigt, dass der energetisch niedrigere aufgespaltene Zustand (d_{z^2}) lediglich an der Oberfläche auftritt und schnell in das Volumenmaterial abklingt. Damit ist dieser ein Oberflächenzustand, der zusätzlich das Bandgap an der Oberfläche verringert. Dieses Verhalten wurde auch mittels SIC-LMTO-Rechnungen gefunden [84], oder auch mit Rechnungen, die auf der LSDA+U-Methode beruhen [85].

Aufbauend auf diese Resultate wurden weitere solcher zweidimensionalen Systeme untersucht. Das Interesse galt dünnen Schichten von Übergangsmetalloxiden auf einem Substrat wie Silber (001). Die Ergebnisse dieser *ab initio*-Rechnungen mit Selbstwechselwirkungskorrekturen für solche Schichtsysteme werden hier nicht weiter diskutiert.

4.2 Die Reihe der 3d-Übergangsmetalloxide

In Analogie zum NiO wird die Reihe der 3d-Übergangsmetallmonoxide (MnO, FeO, CoO, NiO und CuO) untersucht. Am Beispiel von NiO wurde demonstriert, wie die Gesamtenergie bezüglich der SIC-Konfiguration minimiert wird. Den Zustand niedrigster Energie findet man für alle Verbindungen der Reihe bei einer Valenz 2^+ . Die Konfigurationen sind im Detail in der Tabelle 4.1 aufgelistet. Mit steigender Ordnungszahl des Übergangsmetalls wird zuerst

Verbindung	SIC-Konfiguration
MnO	$3 t_{2g}^{\uparrow} + 2 e_g^{\uparrow}$
FeO	$3 t_{2g}^{\uparrow} + 2 e_g^{\uparrow} + 1 t_{2g}^{\downarrow}$
CoO	$3 t_{2g}^{\uparrow} + 2 e_g^{\uparrow} + 2 t_{2g}^{\downarrow}$
NiO	$3 t_{2g}^{\uparrow} + 2 e_g^{\uparrow} + 3 t_{2g}^{\downarrow}$
CuO	$3 t_{2g}^{\uparrow} + 2 e_g^{\uparrow} + 3 t_{2g}^{\downarrow} + 1 e_g^{\downarrow}$

Tabelle 4.1: SIC Konfigurationen für die Reihe der 3d-Übergangsmetalloxide, die die kleinste Gesamtenergie aufweisen.

der eine Spinkanal vollständig mit lokalisierten Elektronen aufgefüllt, dann die t_{2g} -Zustände und schließlich die e_g -Zustände. Die Tabelle 4.2 fasst die somit gewonnenen Ergebnisse für die Gleichgewichtsgitterkonstante, die lokalen magnetischen Momente des Übergangsmetallions (TM) und die Bandgaps im Vergleich zu Rechnungen mit anderen Methoden und experimentellen Ergebnissen zusammen. Die Ergebnisse der KKR-Rechnungen sind in der Abbildung 4.6 ebenso wie die ex-

	Verbindung				
	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO
Gleichgewichtsgitterkonstante [Å]					
LSDA(KKR)	4.22	4.17	4.04	3.98	4.08
SIC-LDSA(KKR)	4.45	4.39	4.31	4.24	4.27
Expt.	4.446[86],4.44[87]	4.326[88]	4.26[89, 87]	4.176[90],4.17[87]	4.245[89]
lokales magnetisches Moment (TM) [μ_B]					
LSDA(KKR)	4.07(4.27)	3.25(3.39)	2.20(2.33)	0.84(0.97)	0(0)
SIC-LDSA(KKR)	4.60(4.60)	3.68(3.66)	2.69(2.68)	1.68(1.67)	0.76(0.76)
Expt.	4.79*,4.58*	3.32*	3.35*[91], 3.8*	1.77*,1.64*,1.90*	0.65*
SIC-LSDA(LMTO)[65]	4.49	3.54	2.53	1.53	0.65
SIC-LSDA(LMTO)[66]	4.64	3.55	2.59	1.49	0.64
Bandgap [eV]					
LSDA(KKR)	0.32	0	0	0	0
SIC-LDSA(KKR)	3.29	3.40	2.76	3.44	1.79
Expt.	3.6-3.8*	2.4[92],2.5[93]	2.4*	4.3*,4.0*,4.3[94]	1.37*
SIC-LSDA(LMTO)[65]	3.98	3.07	2.81	2.54	1.43
SIC-LSDA(LMTO)[66]	3.57	3.25	2.51	2.66, 3.15[95]	1.00

* aus Referenz [65] übernommen

Mit SIC-LSDA (LMTO) sind die Resultate der SIC-LSDA Implementierung in die LMTO Methode (ASA) [96] in *tight binding* Darstellung [97] bezeichnet.

Tabelle 4.2: Gitterkonstante, lokale magnetische Momente der Übergangsmetallionen und Bandgap für die Reihe der 3d-Übergangsmetalloxide. Verglichen sind die mit KKR berechneten Werte mit denen anderer Implementationen sowie den experimentellen Werten. Die Werte für die magnetischen Momente sind an der experimentellen Gitterkonstante ausgewertet. (siehe auch Abbildung (4.6))

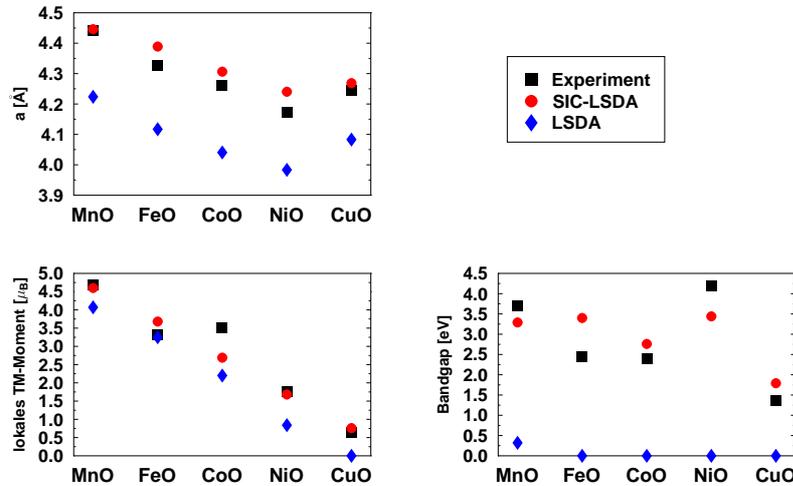


Abbildung 4.6: Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 4.2 für die KKR-Rechnungen (LSDA und SIC-LSDA) im Vergleich zu den experimentellen Werten.

perimentellen Ergebnissen dargestellt. Die Ergebnisse der SIC-Rechnungen zeigen eine deutliche Verbesserung aller Parameter im Vergleich zu denen der LSDA. Die Gitterkonstante verbessert sich im Vergleich zu den experimentellen Werten deutlich. Die LSDA-Resultate weisen kein oder nur ein sehr kleines Bandgap auf. Die SIC-Ergebnisse zeigen dazu ein deutliches Bandgap für alle Übergangsmetalloxide. Dieser Trend wurde auch mit anderen SIC Implementierungen (in LMTO) [65, 66] gefunden. Die hier erzielten Resultate sind durchaus mit diesen vergleichbar. Teilweise stimmen die mit KKR berechneten Größen besser mit den experimentellen Werten überein.

4.2.1 Magnetische Eigenschaften

Die experimentelle magnetische Ordnung der 3d-Übergangsmetalloxide wird durch die antiferromagnetische Phase II (AF II) charakterisiert. Diese Phase beschreibt Ebenen antiferromagnetischer Ordnung senkrecht zur [111]-Richtung. Die AF I Phase ist diejenige mit antiferromagnetischer Ordnung in [100]-Richtung.

Mit der DLM-Methode ist es möglich, die magnetische Ordnung unterhalb der kritischen Temperatur zu bestimmen. Die Spinsuszeptibilität entlang der [111]-Richtung ist für NiO in der Abbildung 4.7 dargestellt, ebenso wie die von MnO entlang der Hochsymmetrielinien der fcc-Brillouinzone. Man erkennt deutlich den Peak bei beiden Systemen am L -Punkt. Dies ist das Merkmal einer AF II-Struktur. Die Spinsuszeptibilitäten für die anderen Übergangsmetalloxide zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf mit dem Maximum ebenfalls am L -Punkt. Die antiferromagnetische Ordnung wurde auch mittels Vergleich von Gesamtenergien von ferromagnetischer Rechnungen mit der AF I- und AF II-Struktur als Grundzustand für die Reihe der 3d-Übergangsmetalloxide vorhergesagt. Die mit der DLM-Methode gewonnenen Néel-Temperaturen werden später diskutiert.

Durch den starken ionischen Charakter der Übergangsmetalloxide ist es zur Beschreibung des

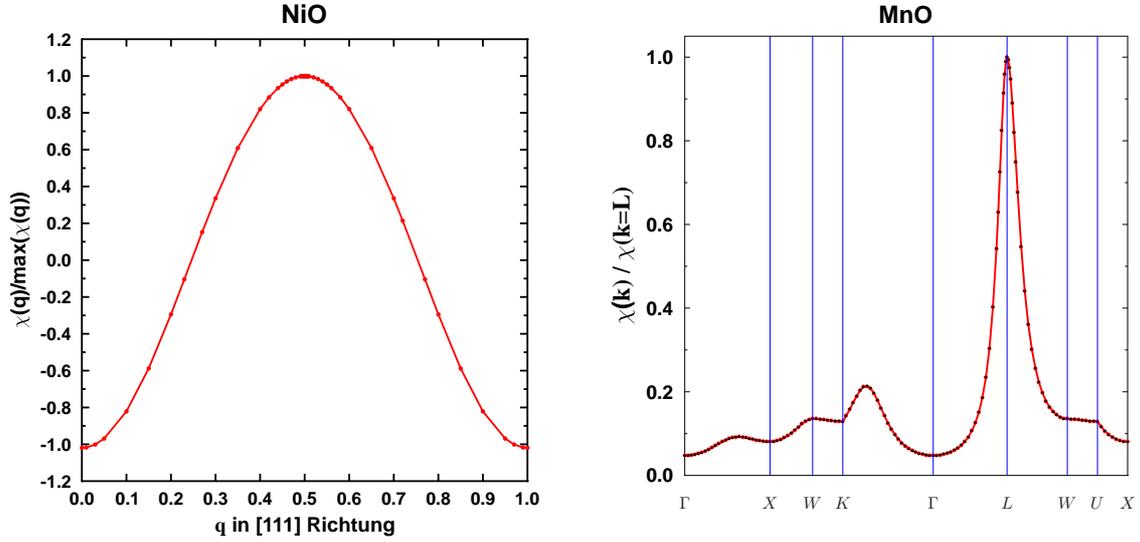


Abbildung 4.7: Spinsuszeptibilität für NiO entlang der [111]-Richtung und für MnO entlang verschiedener Richtungen in der Brillouinzone (DLM, fcc).

Magnetismus möglich, diese Systeme auf ein effektives Heisenbergmodell abzubilden:

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad . \quad (4.1)$$

\hat{H} ist der Hamiltonoperator des Systems, die \hat{S} sind Spinoperatoren. Die Austauschwechselwirkungskonstanten J_{ij} lassen sich aus Gesamtenergieunterschieden aus verschiedenen magnetischen Strukturen (ferromagnetisch (FM), AF I und AF II) berechnen [84]:

$$J_1 = \frac{1}{16} (E^{AF II} - E^{FM}) \quad J_2 = \frac{1}{48} (4 E^{AF II} - 3 E^{AF I} - E^{FM}) \quad (4.2)$$

Für solche kubischen Systeme kann man die Néel-Temperatur in Mean-Field-Näherung abschätzen, man benötigt lediglich J_2 [98]:

$$k_B T_N^{MF} = -\frac{2}{3} S(S+1) (6 J_2) \quad (4.3)$$

Die so für die Reihe der Übergangsmetalloxide erhaltenen Austauschwechselwirkungskonstanten und die damit berechneten Temperaturen in Mean-Field-Näherung sind in der Abbildung 4.8 in Abhängigkeit der Gitterkonstanten dargestellt. Die Temperaturen sind sowohl mit der Mean-Field-Formel (4.3) als auch in RPA (random phase approximation) berechnet. Die Mean-Field-Temperaturen überschätzen den experimentellen Wert, die RPA Rechnungen unterschätzen ihn leicht. Der Parameter der Wechselwirkung der übernächsten Nachbarn J_2 ist bei allen Verbindungen der 3d-Übergangsmetalloxide negativ. Dies deutet ebenfalls auf eine antiferromagnetische Kopplung hin. Betragsmäßig werden die J_2 angefangen von MnO bis hin zu NiO immer größer, und für CuO wieder kleiner. Genau das ist auch der Trend der experimentellen Néel-Temperaturen (siehe Tabelle 4.3). In dieser Tabelle sind ebenfalls die mit verschiedenen Ver-

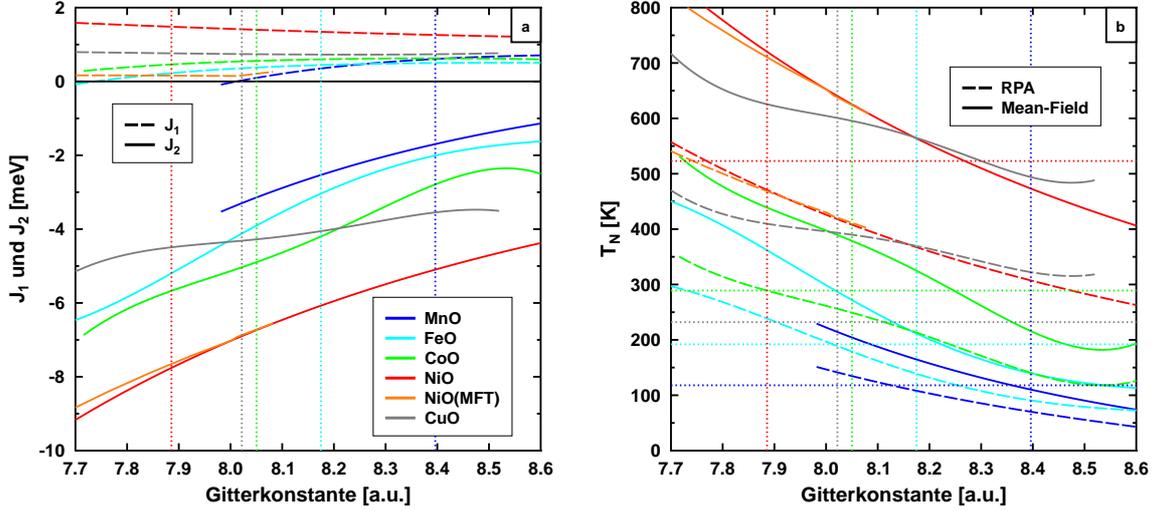


Abbildung 4.8: **a)** Austauschwechselwirkungskonstanten J_1 (gestrichelt) und J_2 (durchgezogene Linien) für die Reihe der 3d-Übergangsmetalloxide. **b)** zugehörige Mean-Field- (durchgezogene Kurven) und RPA- (gestrichelt) Néel-Temperaturen. Die senkrechten und waagerechten gepunkteten Linien markieren die experimentellen Werte für die Gitterkonstante und die Néel-Temperaturen.

T_N [K]	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO
Experiment	118	192	289	523	230 [†]
Mean-Field	119	241	393	672	584
RPA*	73	154	252	446	403
Monte-Carlo*	90	162	260	458	420
DLM	130	172	243	338	214

* Daten entnommen aus [99], die berechneten Temperaturen basieren auf den J -Werten der KKR Rechnungen dieser Arbeit (vergl. Abbildung 4.8a).

[†] Temperatur für eine andere Kristallstruktur (monoklin)

Tabelle 4.3: Néel-Temperaturen verschiedener Methoden für Übergangsmetalloxide an der theoretisch ermittelten Gitterkonstante.

fahren berechneten Néel-Temperaturen eingetragen. Die aus Monte-Carlo-Simulationen erhaltenen Temperaturen, in die die mit SIC-KKR berechneten Austauschwechselwirkungskonstanten eingehen, sind mit denen der RPA vergleichbar. Die aus Gesamtenergiedifferenzen erhaltenen Parameter $J_{1,2}$ wurden zusätzlich mit denen einer alternativen Berechnungsmethode mittels der Liechtenstein-Formel [100] für NiO verglichen. In der Abbildung 4.8a sind diese im Vergleich zueinander für verschiedene Gitterkonstanten dargestellt (rote und orangene Kurve). Sie unterscheiden sich nur unwesentlich, demzufolge auch die damit berechneten Néel-Temperaturen. Wie in [99] gezeigt werden konnte, spielen aufgrund des ionischen Charakters nur J_1 und J_2 für die Néel-Temperaturen eine Rolle, alle höheren J -Parameter sind nahezu Null und tragen nicht weiter bei.

4.2.2 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Grenzen und Probleme der vorgestellten Methoden aufgezeigt werden. Insbesondere die Berechnung der Gleichgewichtsgitterkonstanten, der Bandgaps oder der lokalen magnetischen Momente ist durchaus auch kritisch zu sehen. Ein großer Schwachpunkt der KKR, aber auch anderer Methoden, ist die Einteilung des Raumes in Teilstücke, in denen dann radiale Gleichungen gelöst werden. Im Normalfall sind die Mittelpunkte der Teilstücke die Atompositionen, was dann auch die Verwendung von Kugelflächenfunktionen als geeignete Basis für den Winkelteil in den Teilstücken legitimiert. Üblich sind hier drei Möglichkeiten der Unterteilung, wie es in Abbildung 4.9 skizziert ist: a) Muffin-Tin (MT)-Approximation; die Teilgebiete

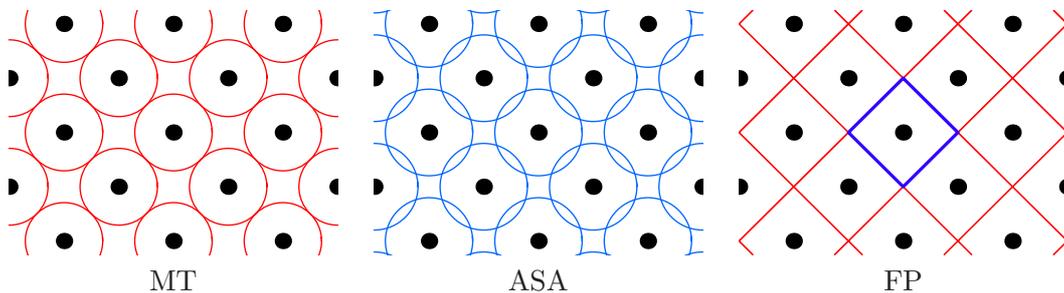


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten zur Raumaufteilung

sind Kugeln, die sich höchstens berühren dürfen. Zusätzlich muss man noch den Zwischenraum der Kugeln mit behandeln. b) *atomic shere approximation* (ASA) ist ähnlich wie MT-Näherung aufgebaut, wobei die Summe der Kugelvolumina gerade dem Zellvolumen entspricht. Dadurch überlappen die Kugeln zwangsläufig. c) Man zerlegt den Raum mittels Voronoi-Konstruktion um die Atomplätze, die Gebiete werden dann durch gerade Flächen begrenzt. Konstruktionsbedingt gibt es hierbei keine Überlappung der Zellen, die Summe der Teilvolumina entspricht auch genau dem Zellvolumen. Problematisch ist hier die korrekte Behandlung der Ränder, was meist durch eine so genannte shape-Funktion realisiert wird. Bei den hier vorgestellten Resultaten wird das Potential im Inneren des durch die Voronoi-Konstruktion begrenzten Gebietes als sphärisch angenommen. Diese Näherung wird hier als *quasi full potential*-(Q-FP) oder als *full charge density*-Näherung bezeichnet.

Jede dieser Methoden hat Vor- und Nachteile. Die Schwachpunkte sind auf zu einfache Näherungen oder auf numerische Schwierigkeiten wie eine schlechte Konvergenz zurückzuführen. Beispielsweise lassen sich mit der MT-Näherung offene Systeme schlecht beschreiben, da die Ladung im Zwischenraum als homogen behandelt wird. Durch die Überlappung der Gebiete bei der ASA kann es zusätzliche unphysikalische Streubeiträge geben, die das Ergebnis beeinflus-

sen. Die Berechnung der Shape-Funktion für die *full charge density*-Näherung ist nicht trivial und konvergiert mit wachsendem Drehimpuls schlecht. Dennoch liefern die Methoden oft gute Ergebnisse.

Um die Abhängigkeiten von der Wahl der Raumaufteilung und deren Parameter zu demonstrieren, wurden die Systeme MgO, NiO und MnO näher untersucht. Alle diese Systeme haben die gleiche Gitterstruktur. Ein besonderer Gesichtspunkt ist, wie die Wahl der Radien der MT- oder ASA-Kugeln die Ergebnisse beeinflusst. Hintergrund ist die Frage nach der SIC-Ladung, die, wie bereits vorgestellt, in einer lokalen Näherung berechnet wird. Natürlich spielt es eine Rolle, in welchem Volumen das geschieht. Ist das Volumen zu klein, kann es passieren, dass man nicht genügend Ladung (ein Elektron) für einen Zustand erhält. Somit kann die SIC-Korrektur nicht in vollem Umfang durchgeführt werden. Dies kann dazu führen, dass die entsprechenden Beiträge zur Gesamtenergie aus dem Coulombbeitrag und dem Austauschterm sich nicht entsprechend kompensieren können. Wie im Folgenden diskutiert wird, ist die ganze Problematik nicht ein reines Problem der lokalen Version der Selbstwechselwirkungskorrekturen, es ist vielmehr ein generelles Problem der KKR und ähnlicher Methoden.

Zunächst sollen die Resultate am Beispiel von MgO diskutiert werden. MgO wurde gewählt, weil es zum einen die gleiche Gitterstruktur wie die bereits diskutierten Übergangsmetalloxide hat, und zum anderen, da man zu dessen Beschreibung keine Selbstwechselwirkungskorrekturen braucht. Es ist ein sp-System. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Gezeigt sind jeweils für MT-, ASA- und *full charge density*-Näherung die Abhängigkeiten vom Logarithmus der Site-Volumina. Der Wert Null entspricht dabei gleichen Volumina. Die Kurven der Gleichgewichtsgitterkonstanten in der Abbildung 4.10a) zeigen zum einen, dass der theoretische Wert recht gut berechnet werden kann, aber auch, dass die unterschiedlichen Näherungen verschiedene Resultate liefern, die auch von der Wahl der Verhältnisse der Volumina abhängen. Extrem empfindlich ist hier die Kurve der Muffin-Tin-Näherung. Sieht man sich die Gesamtenergie an der Gleichgewichtsgitterkonstante an, liegt das globale Energieminimum bei einem bestimmten Radienverhältnis, welches aber nicht für die verschiedenen Näherungen gleich ist. Besonderes Augenmerk ist aber auf die Größe des Bandgaps zu legen. Dieses hängt extrem von der Wahl der Radien ab. Für MgO gibt es Werte, die um etwa 1 eV bei der Radienabhängigkeit variieren. Noch deutlicher ist die Abhängigkeit bei anderen Gitterkonstanten erkennbar, wie man das in Abbildung 4.10d) für den Fall gleicher Volumina erkennen kann. In Publikationen werden für die Berechnungen der elektronischen Struktur entweder die theoretischen Gleichgewichtsgitterkonstanten oder die experimentelle Gitterkonstante verwendet. Die Radienverhältnisse werden oft nicht angegeben. Dies macht eine Nachprüfung der Ergebnisse schwierig.

Die Betrachtungen wurden auf NiO und MnO ausgedehnt, wobei zusätzlich zur LSDA noch Selbstwechselwirkungskorrekturen berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.11 und 4.12 dargestellt. Auch hier sieht man den generellen Trend, dass die Ergebnisse von der Wahl der Radien abhängen, wobei die Ergebnisse von NiO und MnO sehr ähnliche Tendenzen zeigen. Rechnungen mit reiner LDA unterschätzen die Gleichgewichtsgitterkonstante, die mit Selbstwechselwirkungskorrektur überschätzen sie (siehe jeweils Teilbild a). Bei den Gesamtenergien verhält es sich so, dass die SIC-Lösung in jeder Näherung die niedrigere Energie hat, das heißt, der Grundzustand wird durch lokalisierte Elektronen bestimmt. Die Energiedifferenzen zwischen LSDA- und SIC-Lösung sind verschieden und hängen auch stark vom gewählten Radienverhältnis ab, insbesondere bei MnO. Die lokalen magnetischen Momente hingegen sind für NiO recht stabil, sowohl im Vergleich von MT-, ASA -und der *full charge density*-Näherung als auch in Abhängigkeit von den Radien. Bei MnO gibt es kleine Abweichungen von weniger als 5%. Die SIC-Ladung für die korrigierten d-Zustände wächst erwartungsgemäß mit größer werdendem Ni/Mn-Volumen, bleibt aber in der gleichen Größenordnung. Damit hängen die SIC-

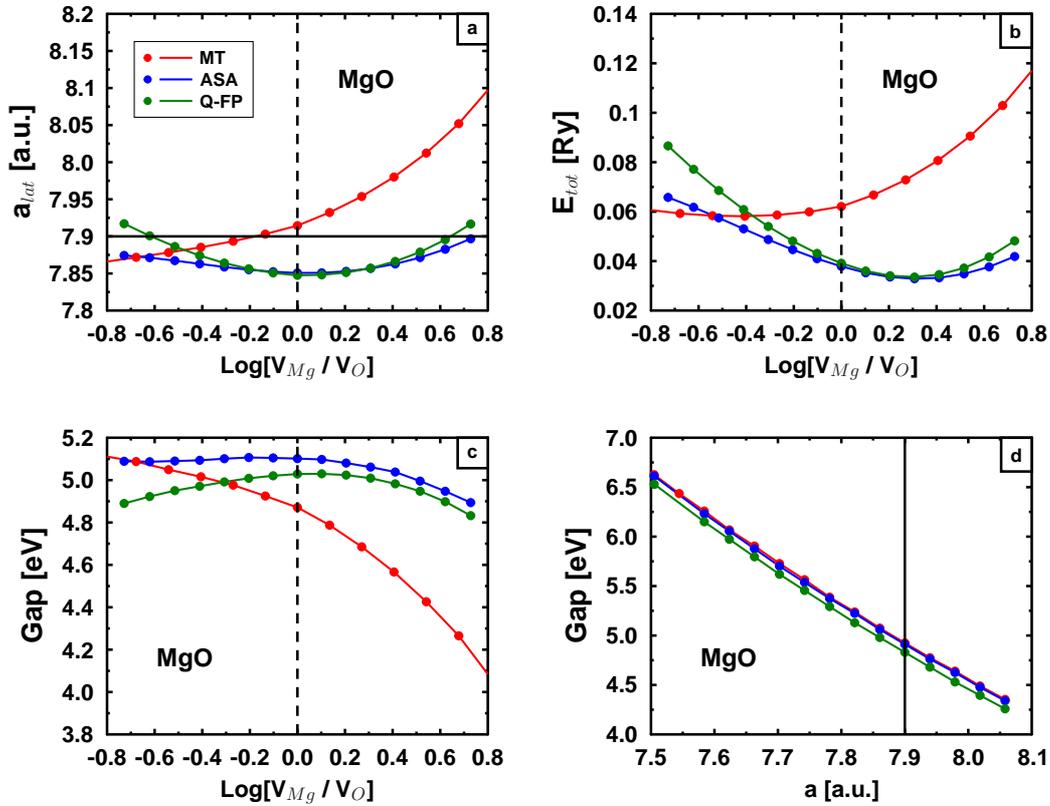


Abbildung 4.10: Radienabhängigkeit verschiedener Größen für MgO, Rechnungen mit *empty sheres*, $l_{max}=3$ und der Verwendung der Lloydschen Formel. Die verschiedenen farbigen Kurven sind Resultate der MT-Approximation (rot), ASA (blau) und die der vollen Ladungsdichte (grün). **a)** Gleichgewichtsgitterkonstante in Abhängigkeit des Radienverhältnisses von Magnesium und Sauerstoff, **b)** Gesamtenergien (alle um eine Konstante verschoben), **c)** Bandgap an der Gleichgewichtsgitterkonstante, **d)** Bandgap bei gleich großer Wahl der Radien in Abhängigkeit der Gitterkonstante a . Die durchgezogene schwarze Linie markiert den experimentellen Wert.

Ladungen und damit auch die SIC-Korrektur nur sehr schwach von der Wahl der Radien ab. Für die Bandgaps liefern alle Methoden nahezu identische Ergebnisse, wenn man die Gitterkonstante variiert. Da die Gleichgewichtsgitterkonstanten verschieden sind, gibt es Unterschiede bei der Größe des Gaps bei der Variation der Radien.

Auch andere Methoden zeigen beispielsweise für NiO ähnliche Abhängigkeiten von den Gitterparametern im Vergleich zur KKR-Methode. In der Abbildung 4.13 sind die mittels SIC-LSDA und LSDA+U gewonnenen Ergebnisse dargestellt. Die Abhängigkeit des Bandgaps ist ähnlich groß.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass methodenbedingt alle Ergebnisse von der Wahl der Raumaufteilung abhängen und damit auch die Ergebnisse, die mittels Selbstwechselwirkungskorrektur berechnet wurden. Die Änderungen der SIC-Ladung sind nur gering, wenn man die

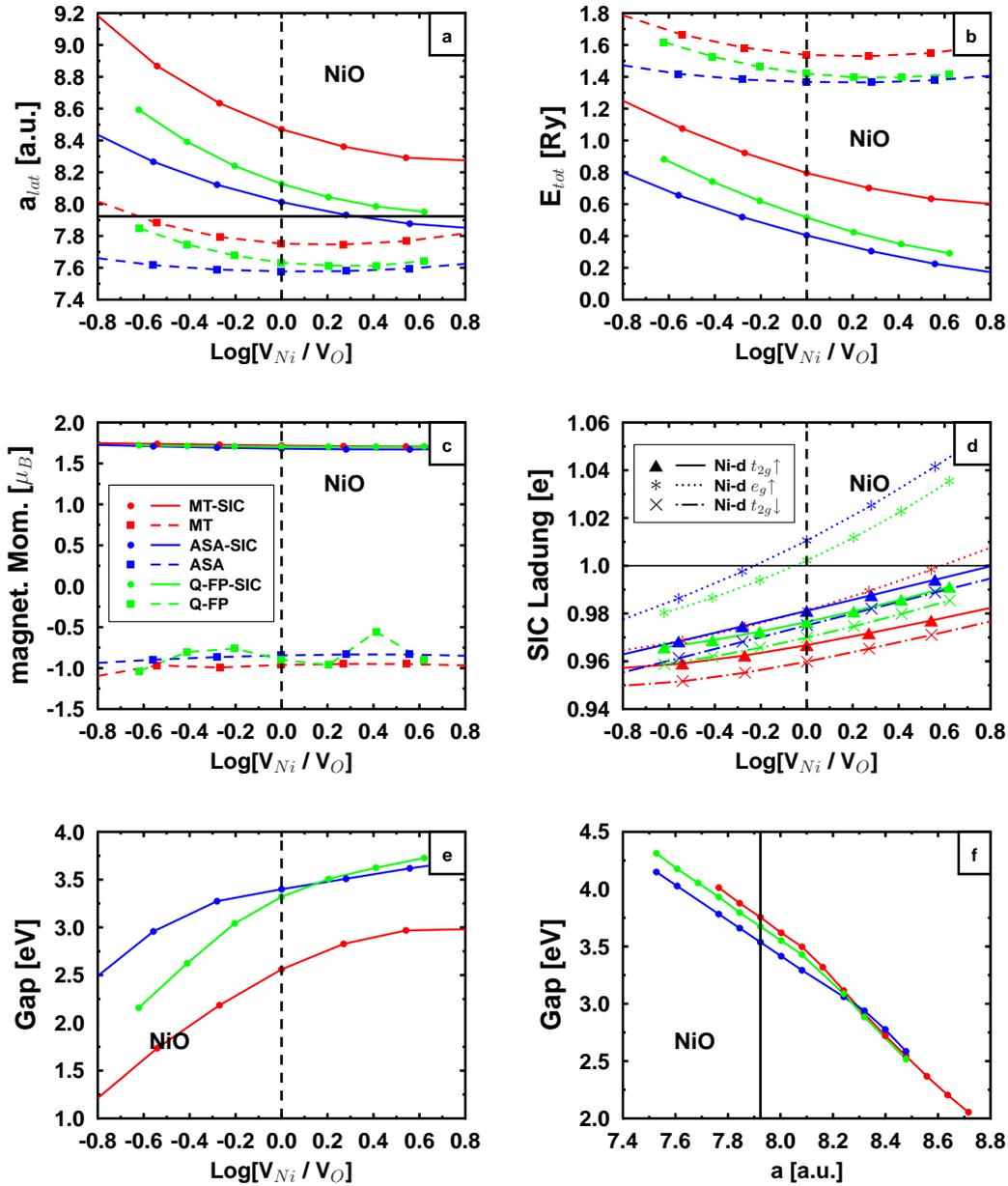


Abbildung 4.11: Radienabhängigkeit verschiedener Größen für NiO (AF II), Rechnungen mit *empty spheres*, $l_{\text{max}}=3$ und der Verwendung der Lloydschen Formel. Die verschiedenen farbigen Kurven sind Resultate der MT-Approximation (rot), ASA (blau) und die der vollen Ladungsdichte (grün) jeweils für eine LSDA- und eine SIC-LSDA-Rechnung. **a)** Gleichgewichtsgitterkonstante in Abhängigkeit des Radienverhältnisses von Nickel und Sauerstoff, **b)** Gesamtenergien (alle um eine Konstante verschoben), **c)** lokale magnetische Momente auf dem Nickelplatz, **d)** SIC-Ladung nach Symmetrien, **e)** Bandgap an der Gleichgewichtsgitterkonstante, **f)** Bandgap bei gleich großer Wahl der Radien in Abhängigkeit der Gitterkonstante a .

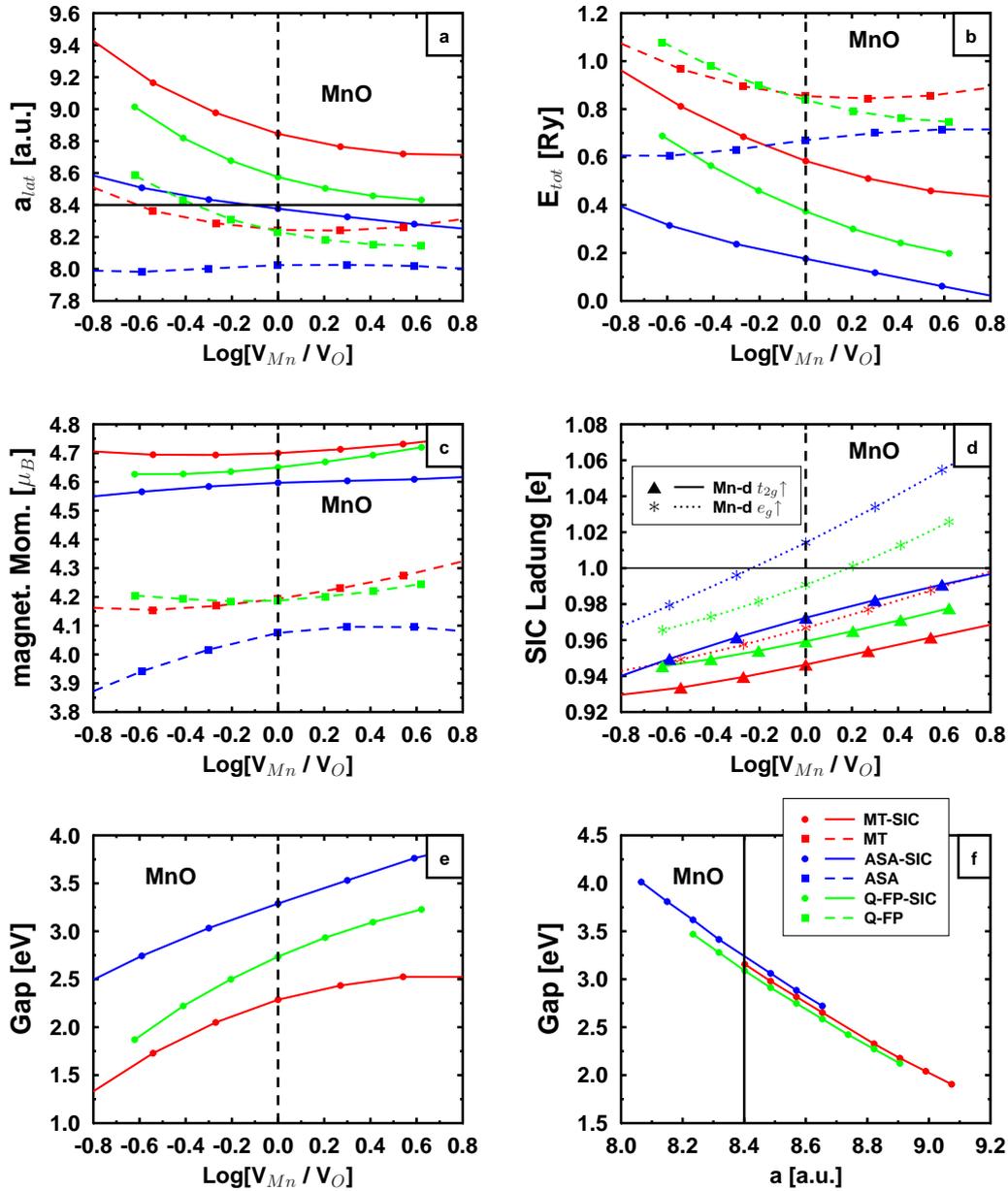


Abbildung 4.12: Radienabhängigkeit verschiedener Größen für MnO (AF II), Rechnungen mit *empty sheres*, $l_{max}=3$ und der Verwendung der Lloydschen Formel. Die verschiedenen farbigen Kurven sind Resultate der MT-Approximation (rot), ASA (blau) und die der vollen Ladungsdichte (grün) jeweils für eine LSDA- und eine SIC-LSDA-Rechnung. **a)** Gleichgewichtsgitterkonstante in Abhängigkeit des Radienverhältnisses von Mangan und Sauerstoff, **b)** Gesamtenergien (alle um eine Konstante verschoben), **c)** lokale magnetische Momente auf dem Manganplatz, **d)** SIC-Ladung nach Symmetrien, **e)** Bandgap an der Gleichgewichtsgitterkonstante, **f)** Bandgap bei gleich großer Wahl der Radien in Abhängigkeit der Gitterkonstante a .

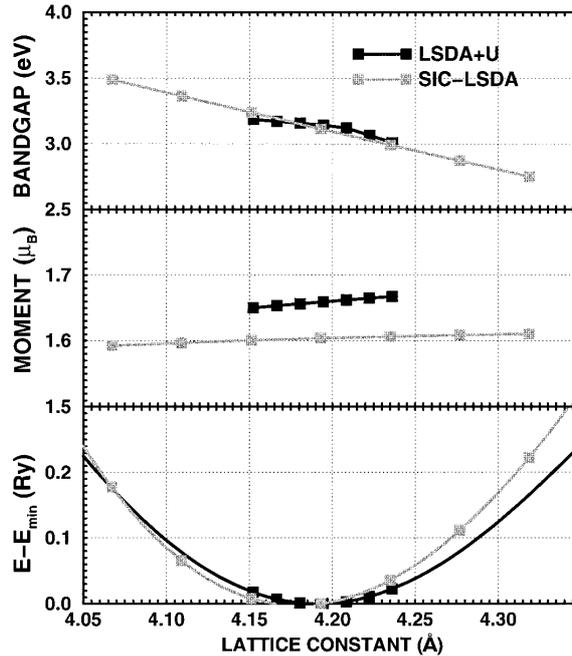


Abbildung 4.13: Gesamtenergien für NiO, berechnet mit der SIC-LMTO- und der LDA+U-Methode. (aus [95, 55])

Volumina der einzelnen Positionen variiert. Das ist auch plausibel, wenn sich der Hauptanteil der Dichte der stark lokalisierten Zustände nicht gerade in der Nähe des MT-Radius befindet. Man hat in diesem Streukanal ja bereits bei mittleren Radien die gesamte onsite-Ladung schon aufsummiert.

4.3 Mangan dotiertes Zircondioxid

In diesem Kapitel soll ein System vorgestellt werden, welches potentielle Anwendungen aufgrund seiner speziellen Spineigenschaften hat, die bei vergleichsweise hohen Temperaturen noch stabil sind: mit Mangan dotiertes Zircondioxid. Materialien der Spinelektronik nutzen im Gegensatz zur klassischen Halbleiterelektronik neben der Ladung der Elektronen auch noch deren Spin als zusätzlichen Freiheitsgrad aus. Besonders interessant sind hierbei neue magnetische Materialien, die mit den Prozessschritten der etablierten Halbleitertechnologie verträglich sind. Der Magnetismus solcher Materialien muss noch bei hohen Temperaturen stabil sein. Die magnetischen Eigenschaften solcher Materialien müssen selbst noch bei hohen Temperaturen zuverlässig schaltbar sein und der eingestellte Zustand muss für lange Zeit erhalten bleiben. In den letzten Jahren wurde deshalb intensiv untersucht, wie man Ferromagnetismus in Halbleitermaterialien integrieren kann [101, 102, 103]. Am besten sind dabei verdünnte magnetische Halbleiter (DMS), wie z.B. mit Mangan dotiertes GaAs, das eine Curie-Temperatur von 173 K aufweist [104], untersucht. Die Curie-Temperatur hängt dabei stark von den Herstellungsbedingungen und der Mangan Konzentration ab, die typischerweise zwischen 3 und 7 % liegt. Es gibt eine Vielzahl von Faktoren und Mechanismen bei den III-V-Halbleitersystemen oder anderen verdünnten Halbleitern, die die Curie-Temperatur limitieren.

Theoretische Arbeiten sagen voraus, dass beispielsweise mit einem Übergangsmetall dotiertes

Zinkmonoxid ferromagnetische Ordnung zeigt [105]. Experimentell konnte diese Ordnung bei Raumtemperatur für verschiedene Systeme nachgewiesen werden. Dünne Schichten von Cobalt dotierten Titanverbindungen wie TiO_2 [106], dünne Schichten von HfO_2 mit Sauerstoffdefekten [107, 108] oder auch mit Chrom dotiertes In_2O_3 [109] zeigen diese magnetischen Eigenschaften. Magnetische Oxide spielen hier eine viel versprechende Rolle. Jedoch ist die Behandlung solcher Oxide kompliziert. Obwohl sich ZnO (in Wurzitstruktur) gut mit Mangan dotieren lässt [110], ist es nicht ferromagnetisch, solange es keine zusätzliche Löcherdotierung gibt [105]. In verdünnten magnetischen Systemen wie TiO_2 und HfO_2 hängen die magnetischen Eigenschaften stark von der Struktur und von Defekten ab [111, 112].

In diesem Kapitel soll Mangan dotiertes Zircondioxid als mögliches Hochtemperatur-Material unter Berücksichtigung der speziellen Spineigenschaften besprochen werden. Vorgestellt werden die mit verschiedenen und unabhängigen Methoden berechneten kritischen Temperaturen für das so dotierte Zircondioxid. Komplettiert wird die Untersuchung durch eine Diskussion des Einflusses von Sauerstoffleerstellen auf die kritische Temperatur. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden in enger Zusammenarbeit und Mitwirkung der Koautoren aus [113] erzielt.

4.3.1 Eigenschaften von ZrO_2

Hauptsächlich ist kubisches Zircondioxid aus der Schmuckindustrie bekannt. Es hat diamantähnliche Eigenschaften und kann im Vergleich zu echten Diamanten zu relativ geringen Kosten synthetisiert werden. Zircondioxid ist ein beliebter Ersatz für natürliche Diamanten. Die Härte ist mit 8.5 bis 9.0 auf der Mohsschen Härteskala nahe am Diamanten (10.0) und es zeichnet sich weiterhin durch eine großartige Brillanz aus. Da es unter Laborbedingungen hergestellt werden kann, ist es möglich, diese falschen Diamanten mit großer Reinheit zu produzieren. Echte Diamanten sind im Gegensatz dazu selten frei von Einschlüssen. Durch Dotierung lassen sich sogar nahezu alle Farben realisieren, z.B. durch Dotierung mit Cer gelb, orange und rot, mit Chrom grün, mit Neodym violett, mit Erbium rosa oder mit Titan golden und braun. Somit ist bereits viel über kubisches Zircondioxid bekannt (siehe z.B. [114]). Reines ZrO_2 existiert in kubischer Struktur zwischen 2370°C und dem Schmelzpunkt (2715°C). Bei niedrigen Temperaturen gibt es noch eine tetragonale und monokline Struktur. Die kubische Phase hat Fluorit-Struktur (Raumgruppe 225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), d.h. alle 8 Metallionen bilden eine reguläre Koordinationssphäre. Durch Dotierung, z.B. mit anderen binären Verbindungen wie Y_2O_3 , kann auch die kubische Phase unter 1000 K bis hin zur Raumtemperatur stabilisiert werden. Bisher konzentrieren sich alle Untersuchungen von Mangan dotiertem Zircondioxid auf katalytische Eigenschaften [115]. Die magnetischen Eigenschaften wurden bisher nicht näher untersucht.

Gut bekannt sind jedoch andere Eigenschaften. Reines ZrO_2 ist einer der wenigen Isolatoren mit einem großem Gap, der gleichzeitig eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzt. Weiterhin ist es auf SiGe thermisch stabil [116]. Es wurde bereits zur Isolierung der Gate-Elektroden bei komplementären Metalloxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFET) verwendet. Die kubische Phase, dotiert mit MnO (3 bis zu 40 mol.%), ist von der Schmelztemperatur bis herunter zur Raumtemperatur stabil [117]. Wie später durch entsprechende Rechnungen gezeigt wird, bleibt so dotiertes ZrO_2 auch bis zu relativ hohen Temperaturen ferromagnetisch. Epitaktisch lassen sich dünne Filme von ZrO_2 auf Si, SiGe und Ge [118, 119] aufwachsen, in kubischer Form auch auf Pt [120]. Die Vermutung liegt nahe, dass sich mit Mangan dotiertes Zircondioxid ganz ähnlich verhält. Damit würde ZrO_2 die wichtigsten Eigenschaften, die ein Spintronikmaterial besitzen sollte, aufweisen. Es sollte einfach und günstig in dünnen Schichten auf den gebräuchlichen Halbleitermaterialien herzustellen sein und mechanisch stabil sein. Für Spintronik-Anwendungen ist weiterhin ein möglichst hoher Grad an Spinpolarisation an der Fermienergie wichtig. Am besten

geeignet ist ein Halbmetall. Dieses kann als Spininjektor fungieren. Offen bleibt die Frage nach der thermischen Stabilität der ferromagnetischen und halbmetallischen Eigenschaften, die hier nur von theoretischer Seite beantwortet werden kann.

4.3.2 Details der Rechnungen

Im Gegensatz zu den Standard-Halbleitern sind die Mechanismen bei magnetischen Halbleitern noch nicht komplett verstanden. Weder oft verwendete phänomenologische Modelle [105, 121, 122] noch ausgeklügelte *ab initio*-Berechnungen können alle experimentell gefundenen Effekte beschreiben. Beispielsweise ist die energetische Position der 3d-Zustände magnetischer Verunreinigungen der Schlüssel zum Magnetismus bei endlichen Temperaturen in verdünnten Halbleitern. In vielen Fällen, zum Beispiel bei metallischen Leitern oder auch bei Halbleitern, liefert die lokale Dichtenäherung (LDA) vernünftige Grundzustandseigenschaften. Es gibt eine Vielzahl von erfolgreichen Anwendungen, bei denen die LDA im Vergleich zu den Experimenten gute kritische Temperaturen für verdünnte Halbleiter vorhersagt [123]. Wie in früheren Kapiteln bereits besprochen, tendiert die LDA dazu, die Lokalisation von Elektronen zu unterschätzen. Es wurden viele Versuche unternommen, die starken Coulombwechselwirkungen zu beschreiben. Beispielsweise können LDA+U [124] und die in dieser Arbeit besprochenen Selbstwechselwirkungskorrekturen die Brücke zwischen der LDA und phänomenologischen Modellen für verdünnte Halbleitersysteme schlagen [125, 126]. Im folgenden wird für die Beschreibung von Mangan stabilisiertem Zircondioxid die etablierte LDA verwendet, die Resultate wurden mit LDA+U überprüft.

Zur Berechnung der kritischen Temperatur wurden zwei unabhängige und verschiedene Verfahren benutzt, zum einen die im Kapitel 2.5 vorgestellte Theorie ungeordneter lokaler Elemente (DLM) und zum anderen die *fozen magnon*-Approximation. Für alle in diesem Kapitel diskutierten Rechnungen wurden die experimentellen Gitterkonstanten verwendet.

4.3.3 KKR Rechnungen, DLM

Die elektronische Struktur von mit Mangan dotiertem Zircondioxid wurde mit der Vielfachstremethode KKR in Verbindung mit der CPA [38] für verschiedene Konzentrationen berechnet. Die CPA wurde dazu verwendet, um die zufällig verteilten magnetischen Dotierungsatome einerseits und den Zustand ungeordneter lokaler Momente (DLM-Zustand) andererseits zu beschreiben (vergl. Kapitel 2.5). Eine wichtige Frage, die im Zusammenhang mit CPA immer auftaucht, ist die Bedeutung von kurzreichweitigen Korrelationen. Gemeint ist damit, ob das System eher in einen völlig ungeordneten Zustand übergeht oder dazu neigt, eine gewisse bevorzugte Nahordnung auszubilden. Im hier betrachteten System spielen Nahordnungseffekte keine wesentliche Rolle. Um dies zu zeigen, wurden die Zustandsdichten einer Berechnung unter Verwendung der CPA mit Zustandsdichten einer Superzellerechnung verglichen (siehe Abbildung 4.15). In beiden Rechnungen wurden die gleichen Konzentrationen realisiert. Die Superzelle in Fluorit-Struktur beinhaltet 12 Atome. Eine solche Superzelle ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Dies entspricht einer Legierung $\text{Zr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$. Wie man anhand der beiden Zustandsdichten in Abbildung 4.15(links) erkennen kann, unterscheiden sie sich nicht wesentlich. Damit kann man schlussfolgern, dass die CPA-Rechnung eine gute Approximation für das dotierte System darstellt. Reines ZrO_2 ist ein Isolator. Durch Dotierung mit Mangan wird es ferromagnetisch und zeigt halbmetallisches Verhalten. Dies kann man ebenfalls an der Zustandsdichte in Abbildung 4.15 erkennen. Das lokale magnetische Moment am Manganplatz ist $3.45\mu_B$ und hängt nur schwach von der Dotierungskonzentration ab. Die Besetzung der 3d Niveaus erfolgt nach den Hundschen Regeln. Die besetzten Zustände befinden sich alle im Majoritätskanal. Die 3d-Zustände im Minoritätsspinkanal liegen teilweise im Bandgap des Zircondioxid. Diese Zustände

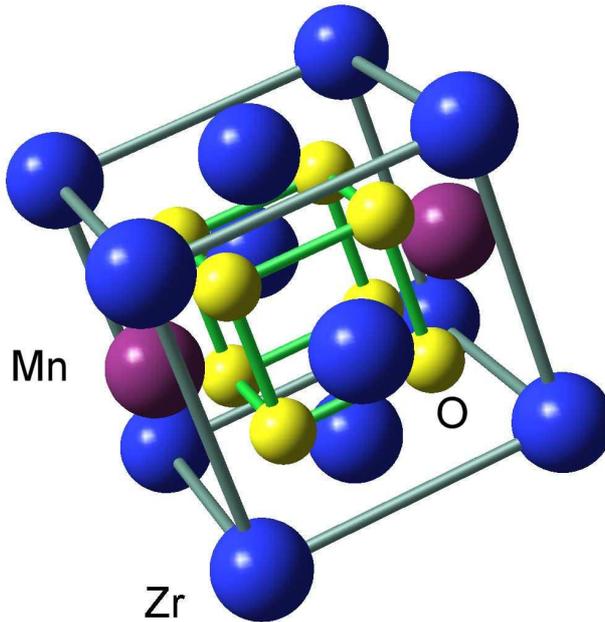


Abbildung 4.14: Superzelle für kubisches Zircondioxid, die 4 Formeleinheiten enthält: Zr_3MnO_8 , bei der 1 Zirconium-Atom durch Mangan ersetzt ist (violett). Diese Zelle repräsentiert das Modell für eine 25%ige Mangandotierung: $\text{Zr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$, die in den Rechnungen (außer bei CPA) benutzt wird.

werden zunehmend besetzt und kommen näher an das Valenzband heran, wenn Mangan durch andere Dotierungsatome der Reihe Cr, Mn, Fe und Co ersetzt wird. In jedem Spinkanal gibt es Peaks der Zustandsdichte oberhalb der Valenzbandkante, die vom Dotierungsatom herrühren. Diese sind durch ein Pseudogap voneinander separiert. Diese Zustände des Dotierungsatoms lassen sich der e_g-t_{2g} -Aufspaltung zuordnen, die von der Ligandenfeldaufspaltung in kubischen Systemen für d-Elektronen bekannt ist. Die Zustandsdichte lässt sich wie folgt diskutieren: Im Majoritätsspinkanal stehen für das Mangan dotierte System alle 5 d-Elektronen zur Verfügung. Diese hybridisieren mit dem Sauerstoff, so dass Ladung dorthin abgegeben wird. Dadurch bleiben die 3d-Zustände des Dotierungsatoms oberhalb der Fermienergie unbesetzt und es zeigt sich metallisches Verhalten. Im Minoritätskanal ist die Lage der Mangan-3d-Zustände gerade so, dass sie im Gap von reinem ZrO_2 liegen, aber dieses nicht schließen. Es gibt keine Zustände an der Fermikante, das Gesamtsystem ist also halbleitend bei niedrigen Temperaturen. Analoges Verhalten findet man bei Dotierung mit Eisen. Die Dotierung mit Co führt zu komplett metallischem Verhalten. Ursache dafür ist die teilweise Besetzung der energetisch etwas nach unten verschobenen e_g -artigen Zustände im Minoritätskanal. Bei Dotierung mit Chrom wird gerade das leere e_g -Band komplett gefüllt, das von dem t_{2g} -Band durch die Ligandenfeldaufspaltung separiert ist. Das System wird isolierend mit einem kleinen Gap.

Die Curie-Temperaturen wurden hier mit zwei Methoden berechnet. Die erste basiert auf der Mean-Field-Näherung. Man kann die kritische Temperatur mittels des Gesamtenergieunterschiedes des DLM Zustandes und des ferromagnetischen Zustandes abschätzen, siehe [127, 128]:

$$k_B T_C^{MF} = \frac{2}{3} \frac{E^{DLM} - E^{FM}}{x}, \quad (4.4)$$

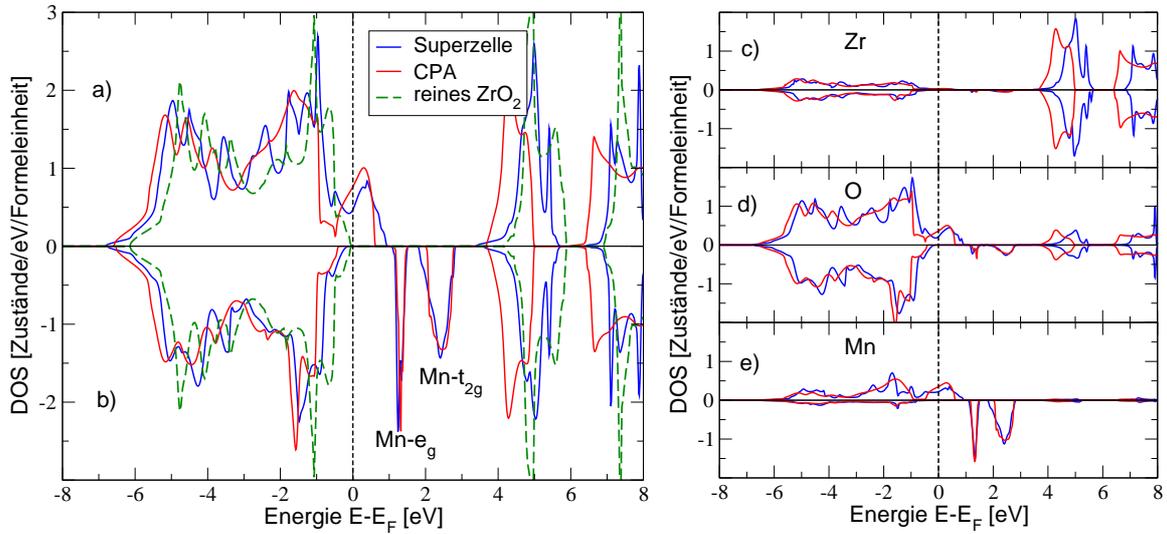


Abbildung 4.15: **a)** und **b)** zeigen die auf eine Formeleinheit normierte spinaufgelöste Zustandsdichte von $\text{Zr}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_2$, berechnet einmal mittels Superzelle (siehe Abb. 4.14) und mit CPA im Vergleich zu der von reinem ZrO_2 . **c)**, **d)** und **e)** zeigen die spinaufgelösten und die auf Atomplätze projizierte Zustandsdichten für das Mangan dotierte System.

wobei x die Konzentration des magnetischen Dotierungsatoms bezeichnet. Die Herleitung beruht auf der Annahme, dass das System auf ein effektives Heisenbergmodell abgebildet werden kann und lediglich die Dotierungsatome miteinander magnetisch wechselwirken. Die zweite Methode, die Curie-Temperaturen zu berechnen, ist ebenfalls eine Mean-Field-Methode, die Methode ungeordneter lokaler Momente (DLM) [27]. Im Kapitel 2.5 wurde bereits erläutert, wie man die Curie-Temperaturen aus der Spinsuszeptibilität berechnen kann. Ausgehend von KKR-Rechnungen, die auf den CPA Rechnungen für $\text{Zr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ basieren, sind die mit diesen beiden Methoden berechneten Temperaturen in Abbildung 4.16 in Abhängigkeit von der Mangankonzentration x gezeigt. Man sieht deutlich, dass mit größer werdender Mangandotierung die Curie-Temperatur rapide ansteigt, bei 25% Dotierung auf 570 K. An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass solch hohe Dotierungen experimentell erreicht und stabilisiert werden können. Die beiden Verfahren zur Berechnung der Curie-Temperatur zeigen den gleichen Trend. Mean-Field-Rechnungen überschätzen die Curie-Temperaturen üblicherweise um $\sim 10 \dots 25\%$. Auch bei Berücksichtigung dieser Tatsache bekäme man für Mangan dotiertes Zircondioxid noch bei Raumtemperatur eine stabile ferromagnetische Ordnung.

Die Curie-Temperatur für Mangan dotiertes ZrO_2 wurde auch in Abhängigkeit vom Zellvolumen und der Mangan Konzentration untersucht. Die Gitterkonstante wird durch die Dotierung kleiner, von 5.11 zu 5.044 Å [117] (bei 30% Dotierung). Im Vergleich zu den experimentellen Daten [117] für die Gitterkonstante zeigen die theoretisch durch Minimierung der Gesamtenergie gewonnenen Gleichgewichtsgitterkonstanten den richtigen Trend und stimmen im Rahmen üblicher LDA-Rechnungen (die Gitterkonstante wird meist um etwa 5% unterschätzt) gut überein, siehe Abbildung 4.17.

Die vorgestellten Resultate beruhen auf der LDA. Starke Coulombwechselwirkungen, wie sie bei solchen Sauerstoffsystemen auftreten, sind nicht berücksichtigt. Dies ist Gegenstand weiterer Untersuchungen, da die Möglichkeiten der Lokalisierung von Manganelektronen sehr vielfältig

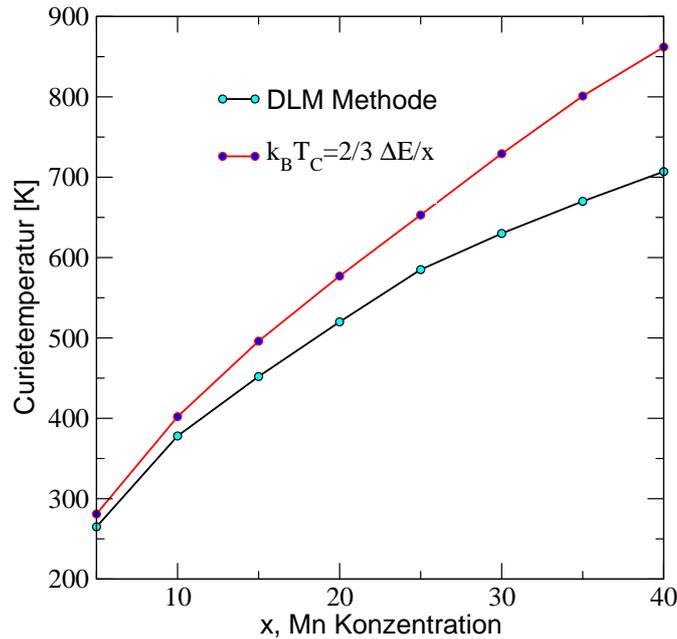


Abbildung 4.16: Curie-Temperaturen von mit Mangan dotiertem Zircondioxid. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Curietemperatur für verschiedene Mangankonzentrationen. Sie wurde mit der einfachen Mean-Field-Formel aus Gleichung (4.4) und mit der DLM-Methode berechnet. Beide Verfahren zeigen den gleichen Trend: mit wachsender Mangandotierung wird die Curie-Temperatur größer und bleibt deutlich über Raumtemperatur.

sein können. Eine Abschätzung der zu erwartenden Effekte kann man dennoch mit der LDA+U-Methode [124] (im Kombination mit CPA) machen. Erste Rechnungen für 25% Dotierung zeigen sogar eine Erhöhung der Curie-Temperatur von etwa 15%.

4.3.4 Frozen-Magnon-Rechnung

Um die bisher erzielten Resultate für die hohen Curie-Temperaturen zu untermauern, wurden diese noch mit einem anderen Verfahren, bekannt als *frozen magnon*-Näherung berechnet. Die elektronische Struktur wurde hier mit einem anderen Programmcode berechnet, der im Gegensatz zur KKR-Methode auf *augmented spherical waves* [129] basiert. Berechnet wurde eine Superzelle in LDA-Näherung, der eine geordnete Struktur von Zr_3MnO_8 zugrunde liegt. Die Zustandsdichte dieser Rechnung ist mit der aus der KKR für die gleiche Struktur nahezu identisch. Zur Berechnung der Austauschparameter wurden die *frozen magnon*-Energien [130] auf einem äquidistanten $8 \times 8 \times 8$ Gitter in der Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters berechnet. Die Fourier-Rückwärtstransformation liefert damit Austauschparameter für 34 Koordinationsschalen. Für diese Rechnung wird angenommen, dass mit Mangan stabilisiertes kubisches Zircondioxid robust und unempfindlich dagegen ist, wie die Manganatome auf dem fcc Gitter verteilt sind. Es wäre ansonsten sehr schwierig, die Curie-Temperatur mit dieser Methode abzuschätzen. Auf der Grundlage der Berechnungen der elektronischen Struktur von mit Mangan dotiertem ZrO_2 wurden auch die Curie-Temperaturen für andere Dotierungen mit Elementen aus der Reihe der 3d-Übergangsmetalle abgeschätzt. Es wurden Systeme $Zr_{0.75}M_{0.25}O_2$ mit $M=Cr, Mn, Fe, Co$ betrachtet. In einem *rigid band*-Modell wurde die Fermienergie in der integrierten Zustandsdich-

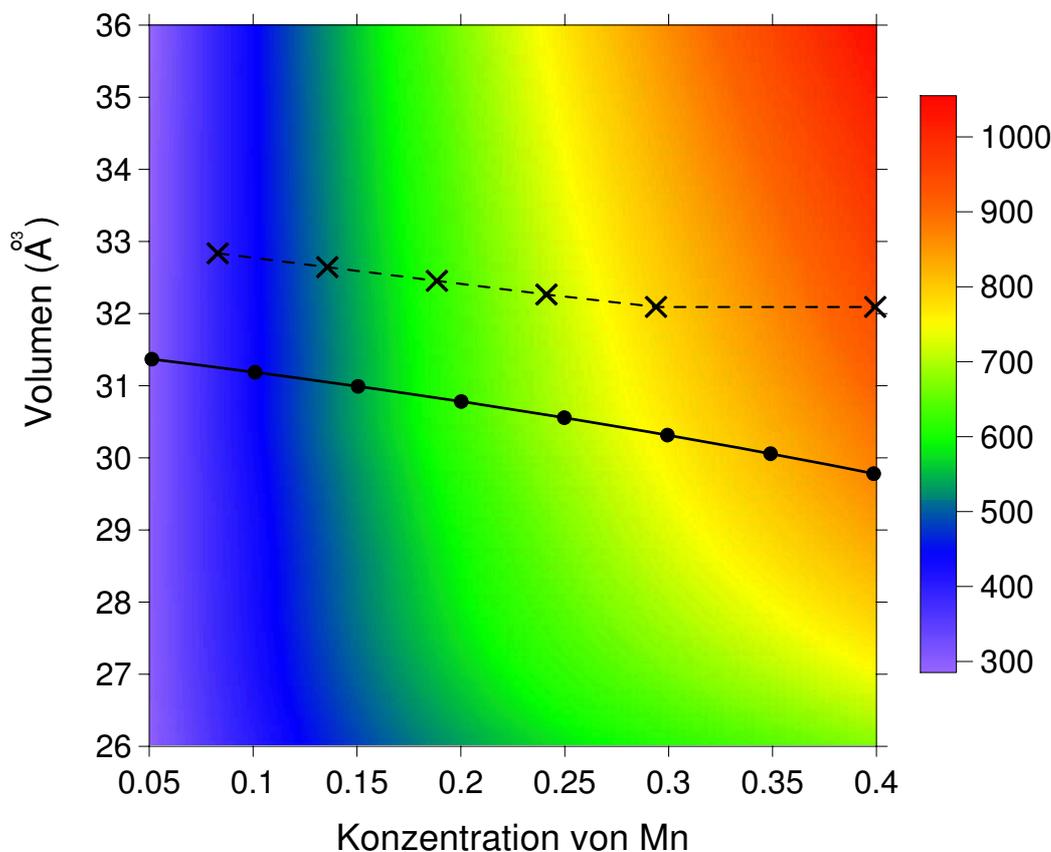


Abbildung 4.17: Berechnete Curie-Temperatur (mit Gleichung (4.4), KKR+CPA) für verschiedene Dotierungskonzentrationen x für $\text{Zr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit vom Zellvolumen einer Formeleinheit. Gezeigt ist ein Konturdiagramm, bei dem die Farbe die Curietemperatur repräsentiert. Eingezeichnet sind weiterhin das aus Energieminimierung berechnete Gleichgewichtsvolumen (durchgezogene Linie) und die experimentell bekannten Volumina (gestrichelte Linie, aus [117]).

te von Mangan dotiertem ZrO_2 so verschoben, dass die entsprechende Elektronenanzahl erreicht wird. Damit lassen sich auch die Ergebnisse für nicht ganzzahlige Elektronenzahlen berechnen. Auf diese Weise wird eine Mischung von unterschiedlichen Dotierungsatomen simuliert. Diese einfache Abschätzung ist dadurch gerechtfertigt, dass reines Zircondioxid ein Isolator ist und die Dotierungsatome im Wesentlichen Zustände in der Nähe der Fermienergie im Gapbereich generieren, die hauptsächlich die Curie-Temperatur bestimmen. Somit sollte der Einfluss der Dotierungsatome mit ähnlichen Eigenschaften, bzw. benachbarter Ordnungszahlen, in guter Näherung auf die Zustandsdichte, abgesehen von der Elektronenzahl, gering sein. Damit lässt sich auch der Einfluss weiterer nichtmagnetischer Donatoren bzw. Akzeptoren untersuchen. Die berechneten Curie-Temperaturen für die verschiedenen effektiven Ordnungszahlen zeigt Abbildung 4.18. Die Zahl der Elektronen für $\text{Zr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ liegt dort jeweils bei $n=0$. Negative Curie-Temperaturen deuten auf antiferromagnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen hin. Für 25% Dotierung und $n=0$ liefert ZrO_2 dotiert mit Mangan oder Cobalt die größte Curie-Temperatur (540 K). Bei Eisendotierung liegt die Curie-Temperatur etwas niedriger. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den KKR+DLM-Rechnungen (570 K bei Mn-Dotierung, 400 K bei Fe-

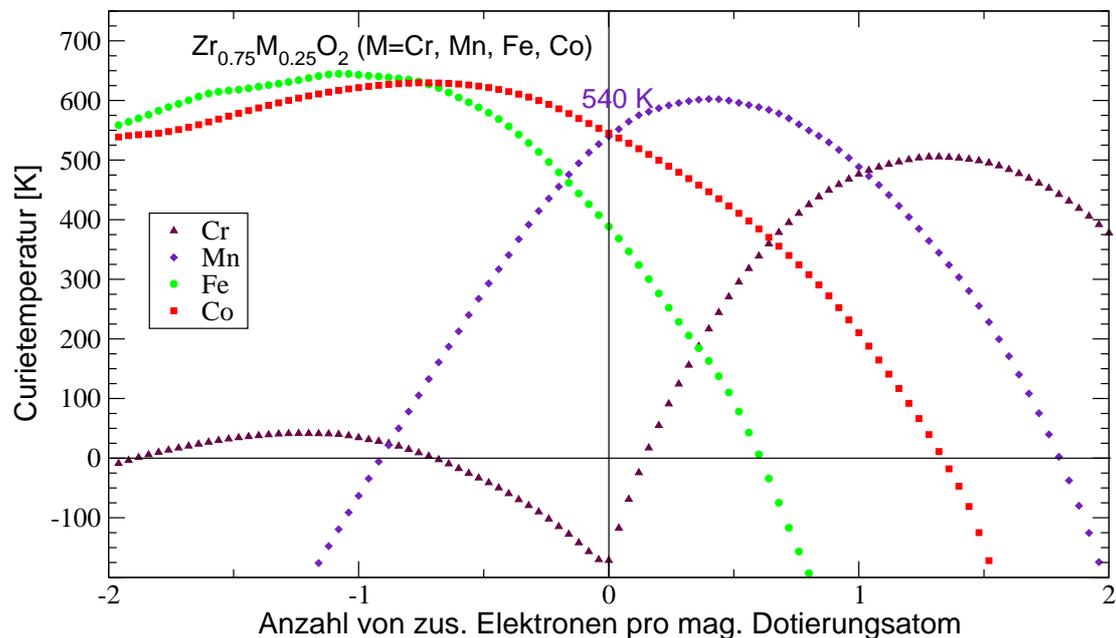


Abbildung 4.18: Resultate der *frozen magnon*-Rechnung für die Curie-Temperatur und $\text{Zr}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). M steht für Dotierung mit verschiedenen Materialien. Das Bild zeigt die Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom Einbringen zusätzlicher nicht-magnetischer elektronischer Akzeptoren ($n < 0$) bzw. Donatoren ($n > 0$), bei $n=0$ ist die Elektronenzahl in $\text{Zr}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ erreicht. Negative Curie-Temperaturen zeigen die Tendenz zu eher antiferromagnetischer Ordnung. (Rechnungen von Leonid M. Sandratzkii, MPI für Mikrostrukturphysik Halle)

Dotierung). Das mit Mangan dotierte ZrO_2 ist nahe dem Maximum der Curie-Temperatur, so dass zusätzliche Beimischungen die Curie-Temperatur nicht deutlich erhöhen werden. Anders ist das bei dem mit Cobalt oder Eisen dotiertem System. Durch Beimischung von zusätzlichen Lächerträgern steigt die Curie-Temperatur sogar auf über 600 K an. Negative Temperaturen, also antiferromagnetisches Verhalten, zeigt das mit Chrom dotierte System.

4.3.5 Sauerstoffleerstellen

Sauerstoffleerstellen sind natürliche Defekte in solchen hier diskutierten Keramiken [115]. Deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften soll hier exemplarisch für Mangan dotiertes kubisches Zircondioxid untersucht werden. Wie die Erfahrungen mit anderen Manganverbindungen zeigen, ist es nicht einfach, die Valenz vom Mangan anhand eines einfachen ionischen Ladungsmodells für die verschiedenen Stoffe vorherzusagen. Damit könnte man Rückschlüsse auf die wahrscheinliche Anzahl von Leerstellen ziehen. Stattdessen kann man Mangan dotiertes kubisches Zircondioxid mit einem gut untersuchten und ähnlichen System vergleichen: Yttrium dotiertes kubisches ZrO_2 . Bei diesem kann man den Oxidationszustand von Yttrium viel einfacher abschätzen. Bei diesem System ist bekannt, dass die hohe ionische Leitfähigkeit mit einer Vielzahl von Sauerstoffleerstellen verbunden ist, jeweils eine für jedes Paar von Yttrium-

Atomen. Diese hohe Ionenleitfähigkeit ist für Mangan dotiertes ZrO_2 nicht bekannt, so dass man schlussfolgern kann, dass das Verhältnis Leerstelle–Dotierungsatom kleiner ist als bei dem mit Yttrium dotierten System.

Um den Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die kritische Temperatur zu untersuchen, wurden Berechnungen der Elektronenstruktur für verschiedene Konzentrationen von Sauerstoffleerstellen für ZrO_2 mit 25% Mangan-Dotierung mittels KKR Methode in Kombination mit CPA durchgeführt. Da die Mean-Field-Abschätzung für die kritische Temperatur entsprechend Gleichung (4.4), wie bereits dargelegt, gut funktioniert, wurde diese hier zur Diskussion der Trends ebenfalls benutzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 zusammengefasst. Die kritische Tem-

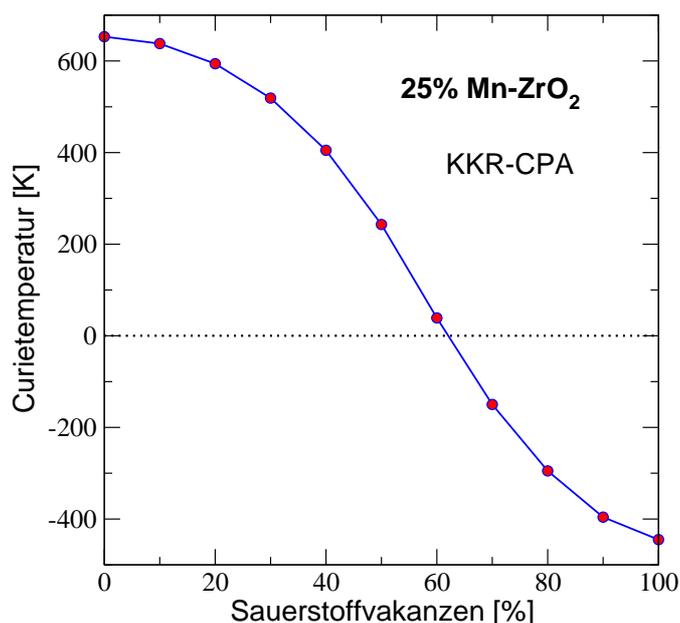


Abbildung 4.19: Curie-Temperaturen (berechnet mit Gl. (4.4)) von mit 25% Mangan dotiertem Zirconiumdioxid in Abhängigkeit zusätzlich eingebrachter Sauerstoffleerstellen (unrelaxiert): $\text{Zr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{2-y}\square_y$. Selbst bei 30% Sauerstoffleerstellen ist die Curie-Temperatur noch größer als Raumtemperatur.

peratur bleibt hoch, solange es maximal eine Sauerstoffleerstelle für jedes dritte Manganatom gibt ($4y < 33\%$). Für größere Konzentrationen von Vakanzen wird die kritische Temperatur nahezu linear kleiner. Das System ist ab einer Konzentration von $4y > 65\%$ nicht mehr ferromagnetisch. Die Zahl der Leerstellen erreicht die der Manganatome. Wie auch mit Yttrium dotiertes ZrO_2 sollte das System für $4y = 50\%$ noch ferromagnetisch und ein Halbmetall sein.

Große Konzentrationen von Leerstellen (oder von Störatomen) führen in der Regel zu Verschiebungen der umgebenden Atome aus der idealen Gitterposition. Dies hat dann auch Einfluss auf die elektronische Struktur und damit auch auf die kritische Temperatur. Um diese Effekte zu untersuchen, wurde eine Superzelle, aufgebaut aus 4 Formeleinheiten verwendet, bei der ein Sauerstoffatom entfernt wurde (Zr_3MnO_7). Die Rechnungen wurden mit einer Pseudopotentialmethode durchgeführt (VASP [131]). Diese Rechnungen zeigen, dass die die Sauerstoffleerstelle umgebenden Atome um 7% zur Leerstelle hin relaxieren. Details sind in Tabelle 4.4 gegeben. Die Berechnung der kritischen Temperatur unter Berücksichtigung der Relaxationen zeigt nur geringe Abweichungen von den Werten, die unter Annahme einer idealen Gitterstruktur gewonnen wurden.

Position	x	y	z
O 1	0.75→0.704	0.25→0.282	0.75→0.718
O 2	0.25→0.282	0.75→0.704	0.75→0.718
O 3	0.25→0.282	0.25→0.282	0.25→0.296
O 4	0.75→0.695	0.75→0.695	0.25→0.305
O 5	0.25→0.205	0.75→0.784	0.25→0.216
O 6	0.75→0.784	0.25→0.205	0.25→0.216
O 7	0.75→0.784	0.75→0.784	0.75→0.795
□ 8	0.25	0.25	0.75

Tabelle 4.4: Positionen (in Einheiten der Gitterkonstante) der Sauerstoffatome nach der Relaxation einer MnZr_3O_7 -Zelle. Ausgangspunkt waren die idealen Positionen der kubischen Zelle mit 8 Sauerstoffatomen. Die Positionen der anderen Atome (Mangan und Zirkonium) bleiben nahezu unverändert. Die Sauerstoffatome rücken näher an die Vakanz heran. (Rechnungen von Sergey Ostanin, MPI für Mikrostrukturphysik Halle)

5 Lanthanoide

In diesem Kapitel sollen die Anwendungsmöglichkeiten der Selbstwechselwirkungskorrekturen auf Seltene Erden demonstriert werden. Interessant sind hierbei nicht nur die Gleichgewichtsgitterkonstanten oder die Zustandsdichten, sondern auch die magnetischen Strukturen. Im Detail soll hier auf die Eigenschaften der Metalle der Seltenen Erden, die Lanthanoide, eingegangen werden. Diese sind durch eine Vielzahl magnetischer Strukturen charakterisiert, wobei die unterschiedlichen Mechanismen zur Ausbildung solcher magnetischer Strukturen noch nicht vollständig geklärt sind.

Die Lanthanoide unterscheiden sich in der elektronischen Struktur deutlich von anderen Elementgruppen. In einem einfachen Bild erwartet man, dass mit steigender Ordnungszahl die Größe des Atoms¹ wächst. Bei den Lanthanoiden ist die 5s- und 5p-Schale bereits besetzt, die 4f-Schale wird in der Lanthanoidenreihe aufgefüllt. Mit steigender Ordnungszahl wächst auch die Zahl der Protonen. Die Elektronen befinden sich mit wachsender Ordnungszahl aufgrund der Coulombanziehung näher am Kern. Daraus resultiert ein kleinerer Atomradius mit steigender Ordnungszahl. Dies ist von Cer (f^0) bis Lutetium (f^{14}) (außer bei Europium und Ytterbium) zu beobachten. Dieses Verhalten heißt Lanthaniden Kontraktion [132]. Die f-Elektronen sind nur wenig an der Bindung beteiligt und schirmen vielmehr den Kern ab. Deshalb sind die chemischen Eigenschaften der Lanthanoide sehr ähnlich. Die physikalischen Eigenschaften hängen jedoch stark von der Anzahl der f-Elektronen ab. Betrachtet man beispielsweise die Reihe der schweren Seltenen Erden, von Gadolinium (Gd, $Z=64$) bis Thulium (Tm, $Z=69$), welche eine hcp-Struktur besitzen, so zeigen sich die unterschiedlichsten magnetischen Strukturen. Gadolinium ist als einziges Element ferromagnetisch. Die nachfolgenden Elemente (Tb bis Tm) ordnen allesamt antiferromagnetisch entlang der c-Achse, wobei die einzelnen Lagen homogen magnetisiert sind. In Tb, Dy und Ho sind die lokalen Momente senkrecht zur c-Achse ausgerichtet, bei Er und Tm parallel dazu [133]. Die Periodizität der magnetischen Struktur stimmt oft nicht mit der Periodizität des Gitters überein. Diese inkommensurablen Strukturen werden oft mit dem „webbing“ der Fermifläche, bei dem es größere parallele Teile der Fermifläche gibt, in Verbindung gebracht. Diese parallelen Teilstücke können im \mathbf{k} -Raum durch einen Translationsvektor verbunden werden, der als Nesting-Vektor bezeichnet wird. Es wurde sowohl experimentell [134] als auch theoretisch [135] gezeigt, dass die Größe des Nesting-Vektors mit dem magnetischen Vektor der Spinstrukturen korreliert ist. Die Form der Fermifläche bei den Elementen der schweren Seltenen Erden hängt stark vom c/a -Verhältnis und der Gitterkonstanten ab [136]. Experimentell kann gezeigt werden, dass man die magnetische Struktur durch Ändern der Gitterkonstante durch externen Druck oder durch mechanische Spannungen beeinflussen kann [137, 138]. Die Mechanismen, die das Zusammenspiel von Gitterkonstante, c/a -Verhältnis und Magnetismus bestimmen, sind bisher von theoretischer Seite noch nicht komplett verstanden. Hierfür muss die starke Coulombwechselwirkung und Lokalisierung der f-Elektronen berücksichtigt werden. Dazu bieten sich die bereits besprochenen Selbstwechselwirkungskorrekturen zur lokalen Spindichtenäherung an.

Zunächst soll das Element mit genau einem f-Elektron und dessen Eigenschaften diskutiert werden: Cer. Anhand dessen wird die elektronische Struktur unter Berücksichtigung von Selbst-

¹Damit ist die Größe eines Gebietes, in dem eine bestimmte Anzahl von Elektronen anzutreffen sind, gemeint.

wechselwirkungskorrekturen näher beleuchtet. Vorgestellt wird auch ein Versuch, die α - und γ -Phase zu beschreiben. Ebenso wird die Temperaturabhängigkeit des α - γ -Phasenüberganges untersucht.

In einem folgenden Abschnitt werden die Untersuchungen auf schwere Seltene Erden ausgedehnt. Im Detail wird Gadolinium als Prototyp dieser Reihe diskutiert. Im Vordergrund steht dabei die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften, wie die Bestimmung der magnetischen Struktur und der Curie-Temperatur. Es wird gezeigt, dass man ausgehend von den Daten für Gadolinium ein für die Reihe der schweren Seltenen Erden universelles Phasendiagramm konstruieren kann, das die magnetischen Eigenschaften dieser Reihe beschreibt.

5.1 Cer

Cer ist das erste Element der Lanthanoidenreihe. Es besitzt mit der Ordnungszahl 58 gerade ein f-Elektron. Dadurch werden viele Eigenschaften bestimmt. In der Natur kommt Cer fast ausschließlich in Verbindungen vor, da es sehr reaktionsfreudig ist und leicht oxidiert. Die Oxide von Cer haben zahlreiche Anwendungen. Sie werden beispielsweise als Schleif- und Poliermittel verwendet oder als Katalysator eingesetzt ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$). Cerverbindungen sind Bestandteile von Spezialgläsern oder dienen auch als feuerfeste Beschichtung von selbstreinigenden Backöfen. Weitere Anwendungen gibt es im Bereich der organischen Chemie und auch in der Medizin (z.B. als Kontrastmittel).

Reines Cer hat ein reichhaltiges Phasendiagramm, welches in der Abbildung 5.1 dargestellt ist. Es gibt eine antiferromagnetische Phase, eine paramagnetische und sogar eine supraleitende Pha-

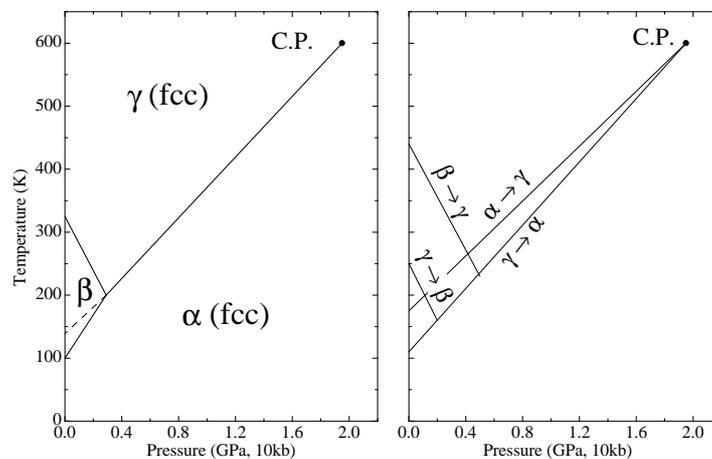


Abbildung 5.1: Experimentelles Phasendiagramm von Cer. „C.P.“ markiert den kritischen Punkt, ab dem es einen kontinuierlichen Übergang von der α - zur γ -Phase gibt. **links:** Phasendiagramm bei niedrigem Druck, **rechts:** Nicht-Gleichgewichtsphasendiagramm. Dort kann man die Hysterese bei den verschiedenen Übergängen erkennen. (aus [132], [139])

se (α' , $T_C=0.5$ K). Diese supraleitende Phase existiert nur bei hohen Drücken. Im Folgenden wird der Niederdruckbereich diskutiert. Dieser wird durch die α - und γ -Phase bestimmt. Beide haben die gleiche kristallographische Struktur (fcc), wobei die α -Phase durch ein 14-17% geringeres Volumen charakterisiert ist. Eine weitere Phase im Niederdruckbereich ist die β -Phase mit

dhcp-Struktur. Diese hat eine ähnliche elektronische Struktur wie die γ -Phase. Näher untersucht wird der isostrukturelle Phasenübergang zwischen der α - und γ -Phase. Die Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit den Koautoren aus [140] erzielt.

5.1.1 Der Grundzustand von Cer

Die Modellierung der α - und γ -Phase

Bevor die thermodynamischen Eigenschaften von Cer diskutiert werden, sollen hier zunächst die Grundzustandseigenschaften von Cer (bei $T=0$) näher untersucht und vorgestellt werden. Im Detail wird versucht, eine gute Beschreibung der elektronischen Struktur für die α - und die γ -Phase zu finden. Dazu werden Rechnungen für Cer in LSDA und LSDA mit Selbstwechselwirkungskorrekturen für verschiedene Gitterkonstanten miteinander verglichen. In diesen Rechnungen wird die Spin-Bahn-Kopplung für die Valenzelektronen vernachlässigt. Berücksichtigt wird sie jedoch für die Core-Zustände, die mittels Dirac-Gleichung berechnet werden.

Cer besitzt ein f-Elektron. Damit liegt es nahe, einen f-Zustand für die Selbstwechselwirkungskorrektur zu verwenden. Aufgrund der kubischen Symmetrie hat man die Wahl, den Zustand in A_{1u} -, T_{2u} - oder T_{1u} -Symmetrie zu korrigieren. Die Gesamtenergien für eine Korrektur in der jeweiligen Symmetrie und die LSDA-Gesamtenergie sind in Abbildung 5.2 für verschiedene Zellvolumina dargestellt. Die niedrigste Energie wird für die nicht magnetische LSDA-Lösung ge-

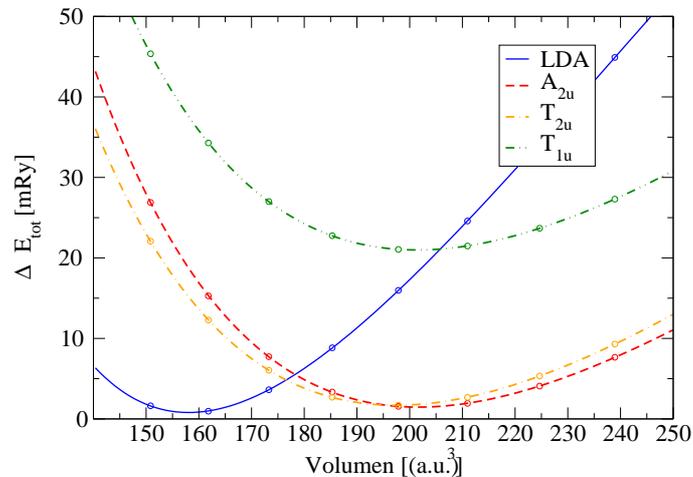


Abbildung 5.2: Gesamtenergieunterschiede für verschiedene Rechnungen für Ce (vergl. Tabelle 5.1).

funden (siehe Tabelle 5.1). Die niedrigste Gesamtenergie wird bei der Korrektur des f-Elektrons in A_{2u} -Symmetrie (Singulett) erreicht. Dieses System ist ferromagnetisch. Die A_{2u} -Zustände werden durch eine starke Kristallfeldaufspaltung von den anderen f-Zuständen separiert. Das Energieminimum dieser Konfiguration liegt bei deutlich größerem Volumen als das der LSDA-Lösung. Aufgrund dieser Eigenschaften kann man die LSDA-Lösung mit der α -Phase identifizieren, die SIC-Lösung bestimmt die γ -Phase. Die Energieminima der α - und der γ -Phase unterscheiden sich lediglich um 0.8 mRy. Daraus resultiert ein Übergangsdruck von -2.3 kbar. Experimentell wurden -7 kbar für den Übergangsdruck bestimmt, wenn man diesen für $T=0$ aus den Daten extrapoliert.

		ΔE (mRy)	V (a.u.) ³	B (kbar)
LSDA		0.0	158	701
SIC	A_{2u}	0.8	202	355
	T_{1u}	20.3	201	352
	T_{2u}	1.5	197	351

Tabelle 5.1: Gesamtenergieunterschiede, Gleichgewichtsvolumina und bulk moduli B für verschiedene SIC-Konfigurationen im Vergleich zur LSDA. Der SIC-Zustand in A_{2u} -Symmetrie hat von den SIC-Zuständen die kleinste Gesamtenergie. Die LSDA-Lösung repräsentiert das globale Energieminimum.

Die Unterschiede zwischen den beiden Phasen bzw. der LSDA- und SIC-LSDA-Rechnung erkennt man an der Zustandsdichte. Die entsprechenden spinaufgelösten Zustandsdichten sind in der Abbildung 5.3 dargestellt. Die LSDA-Zustandsdichte zeigt eine Hybridisierung der f-Zustände mit

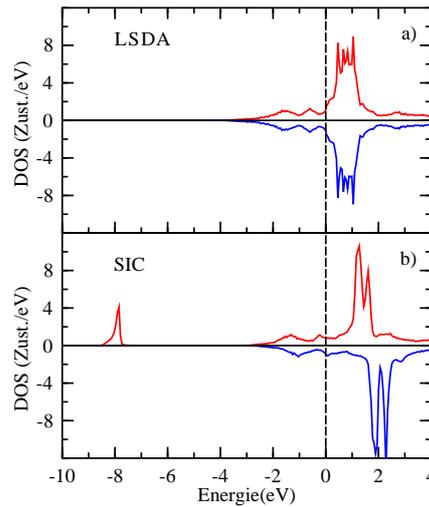


Abbildung 5.3: Spinaufgelöste Zustandsdichte von Cer für die α -Phase **a)** und γ -Phase **b)**. Die γ -Phase ist ferromagnetisch gerechnet.

den s-, p- und d-Zuständen. Bei der selbstwechselwirkungskorrigierten Rechnung erkennt man die Separation des lokalisierten f-Zustandes bei etwa -8 eV. Die unbesetzten Zustände werden etwa um 1 eV nach oben verschoben. Diese beiden Effekte kann man an den Streuphasen des f-Zustandes erkennen (siehe Abbildung 5.4). Somit findet man hier ein ähnliches Verhalten wie beim NiO. Der selbstwechselwirkungskorrigierte f-Zustand wird zu einem gebundenen Zustand, da er sich unterhalb des Muffin-Tin-Null-Niveaus befindet. Die scharfe Resonanz kommt hier aber von der Lokalisierung und nicht aus der Eigenschaft gebundener Zustände. Dies kann man anhand des früher diskutierten Beispiels NiO erkennen (siehe Abbildung 4.3). Die Zustandsdichte und die integrierte Zustandsdichte dieses einen korrigierten f-Kanals ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Diese integrierte Zustandsdichte ist gerade die SIC-Ladung des Zustandes. An der Fermienergie ist sie größer als 1. Die Ursache ist eine leichte Hybridisierung mit anderen Zuständen knapp unterhalb des Fermienergie-Niveaus. Einige Anteile können auch von 5f-Zuständen

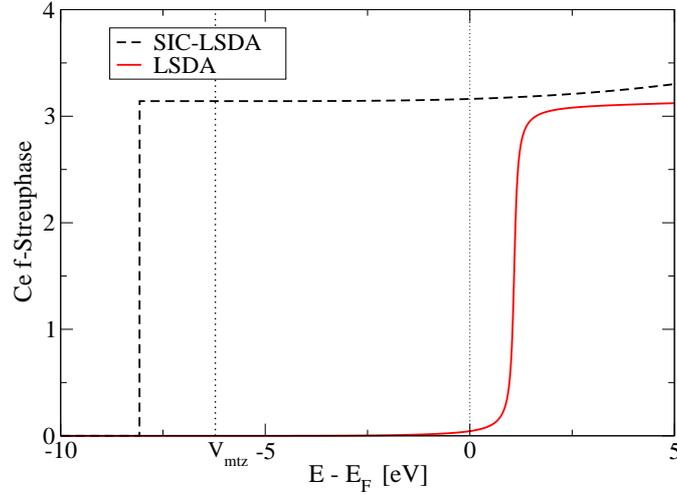


Abbildung 5.4: Streuphase für den selbstwechselwirkungskorrigierten f-Zustand in Cer. Das Muffin-Tin-Null V_{mtz} ist eingezeichnet.

stammen. Anhand der Streuphasen (Abbildung 5.4) in der Nähe der Fermienergie kann man erkennen, dass diese dort größer als π wird. Die integrierte Zustandsdichte ist bei einer Energie zwischen der Resonanz und etwa -2.5 eV fast 1. Diese Ungenauigkeit ist auf eine zu ungenaue Integration zurückzuführen.

Die Position der Resonanz bei etwa -8 eV stimmt nicht mit experimentellen spektroskopischen Daten überein (≈ -2 eV, [141]). Die Berücksichtigung der Selbstenergie (beispielsweise in der GW-Näherung) sollte die energetische Lage der Resonanz deutlich verbessern.

Die f-Zustände sind nicht allein von der Selbstwechselwirkungskorrektur betroffen. Die Ladungsverteilung auf die Drehimpulskomponenten ist in Tabelle 5.2 dargestellt. Der nicht ganzzahlige

	s	p	d	f
LSDA	0.40	6.06	2.19	1.35
SIC	0.51	6.16	1.99	1.35

Tabelle 5.2: Drehimpulskomponentenaufgelöste Valenzladungen der LSDA- und SIC-LSDA-Rechnung für Cer. Die p-Kanäle beinhalten auch die 5p-Semicore-Zustände

Wert für die Ladung im f-Kanal kommt durch Hybridisierung der f-Zustände mit den s-, p- und d-Zuständen zustande. Dazu sind die nach Spin und Symmetrie aufgelösten Zustandsdichten für die LSDA- und SIC-LSDA-Rechnungen in den Abbildungen 5.6 und 5.7 dargestellt. Zwischen den LSDA- und der SIC-LSDA-Rechnung gibt es keinen Unterschied in der Zahl der f-Zustände. Das Elektron, das in der α -Phase an der Bindung beteiligt ist, wird in der γ -Phase lokalisiert. Gleichzeitig werden aber an der Bindung beteiligte d-Elektronen zu repulsiven sp-Zuständen. Durch diesen Effekt wird die Gitterkonstante in der γ -Phase im Vergleich zur α -Phase größer. Die s-, p- und d-Zustände in Abbildung 5.6 zeigen im Wesentlichen eine energetische Verschiebung durch die neue Lage der Fermienergie zwischen der LSDA- und SIC-LSDA-Rechnung. Dieses Verhalten entspricht dem eines *rigid band*-Modells.

Die α - und γ -Phase von Cer ist in der Literatur mit unterschiedlichen Methoden untersucht worden. Einige Resultate für bulk moduli und Gleichgewichtsvolumina sind im Vergleich zu den

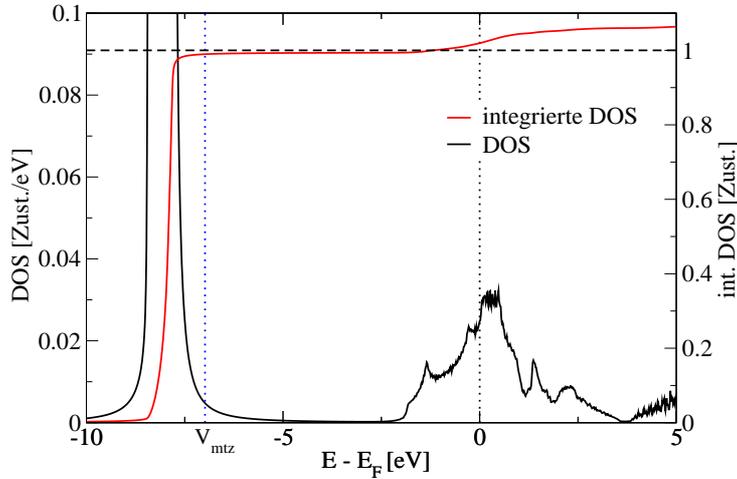


Abbildung 5.5: Zustandsdichte und integrierte Zustandsdichte des selbstwechselwirkungskorrigierten f-Zustandes in A_{2u} -Symmetrie

mit KKR und lokaler Selbstwechselwirkungskorrektur erzielten Werten in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Nahezu alle (außer GGA in der γ -Phase) Rechnungen unterschätzen das Volumen

Methode	α -Ce		γ -Ce	
	V (\AA^3)	B (kbar)	V (\AA^3)	B (kbar)
SIC-LSDA (KKR)	23.4	701	29.9	355
SIC-LSDA (LMTO) [142]	24.7	484	32.6	310
SIC-LSDA (LMTO) [143]	25.9	443	34.0	340
LSDA [144]	24.5	477	33.7	312
GGA [144]	27.7	391	37.3	288
Exp. aus [144]	28.2	270	34.7	239

Tabelle 5.3: Vergleich der Gleichgewichtsvolumina und bulk moduli B mit experimentellen Werten und solchen aus anderen Rechnungen. Die bulk moduli wurden an den jeweiligen Energieminima berechnet. Die aus SIC-LMTO-Rechnungen gewonnenen Daten basierenden auf der vollen SIC-Implementation im Gegensatz zur lokalen Implementation in KKR. In den gezeigten LSDA- und GGA-Rechnungen wurden die f-Elektronen als Core-Elektronen behandelt.

sowohl in der α - als auch in der γ -Phase. Die bulk moduli werden bei allen Rechnungen im Vergleich zum Experiment überschätzt. Berechnet man mit der KKR-Methode die bulk moduli an der experimentellen Gitterkonstante, erhält man deutlich kleinere Werte: 239 kbar für die α -Phase und 203 kbar für die γ -Phase. Der Fehler zeigt sich in der α -Phase deutlicher. Der größere Fehler liegt offenbar darin, dass die LSDA die Natur der α -Phase nicht genügend genau beschreibt. Sie sollte aber die Hochdruckphase α' gut beschreiben. Diese Phase ist tetravalent und hat ein kleineres Gleichgewichtsvolumen als die α -Phase. Die hier vorgestellten Rechnungen behandeln Cer als trivalentes System (1 f-Elektron ist lokalisiert) in der γ -Phase und als tetravalentes System (alle f-Elektronen sind delokalisiert) in der α -Phase. Experimentelle Daten lassen auf eine Valenz von 3.67 [139] schließen. Diese kann durch eine Pseudolegierung aus tetra- und

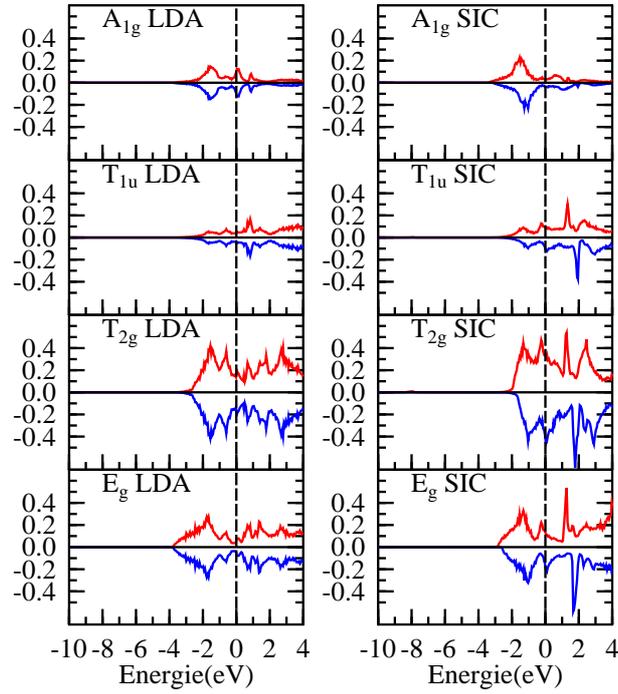


Abbildung 5.6: Nach Spin und Symmetrie aufgelöste Zustandsdichte für Cer (in Zuständen/eV). Die Zustände sind den folgenden Kanälen zugeordnet: $s(A_{1g})$, $p(T_{1u})$ und $d(T_{2g}$ und E_g). Die SIC-LSDA Rechnungen sind für die ferromagnetische Struktur gezeigt.

trivalenten Ceratomen modelliert werden. Auch wenn die Gitterkonstante und die bulk moduli im Vergleich zu anderen Methoden schlechter zu den experimentellen Werten passen, ist es mit der KKR-Methode möglich, eine solche gemischte Valenz für beliebige Konzentrationen mit CPA zu modellieren. In den anderen Methoden ist dies nur mit Superzellrechnungen für bestimmte Konzentrationen möglich.

Pseudolegierung aus der α - und γ -Phase

Um die α -Phase von Cer besser zu beschreiben, kann man analog zum Hubbard-III-Modell [145] eine Pseudolegierung betrachten. Die Valenz von Cer wurde experimentell als nicht ganzzahlig (3.67) gefunden. Somit kann man eine Pseudolegierung aus trivalenten (SIC-LSDA) und tetravalenten (LSDA) Ceratomen konstruieren. Durch das Mischungsverhältnis modelliert man eine nicht ganzzahlige Valenz. Man kann annehmen, dass die lokalen magnetischen Momente ungeordnet sind. Das heißt, die Orientierung der Momente in eine oder gerade in die entgegengesetzte Richtung treten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Deshalb kann man die γ -Phase im DLM-Zustand modellieren. Damit hat die Pseudolegierung die folgenden Komponenten der Ce Atome:

$$(1 - c) [Ce]^{LSDA} + \frac{c}{2} \left([Ce]^{SIC-LSDA,\uparrow} + [Ce]^{SIC-LSDA,\downarrow} \right) \quad (5.1)$$

Die Konzentration c gibt den Anteil der trivalenten Cer-Atome an (γ -Phase). Die Konzentrationen werden durch Minimierung der Gesamtenergie bestimmt. Die Gesamtenergiekurven für

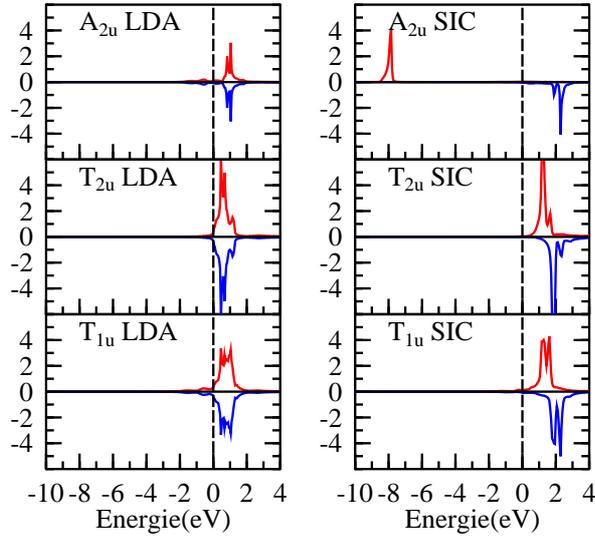


Abbildung 5.7: Nach Spin und Symmetrie aufgelöste Zustandsdichten für Cer (in Zuständen/eV) der f-Kanäle. Man beachte im Vergleich zu Abbildung 5.6 die Skalierung. Die SIC-LSDA-Rechnungen sind für die ferromagnetische Struktur gezeigt.

diese α - γ -Pseudolegierung sind in Abhängigkeit der Gitterkonstante in Abbildung 5.8 dargestellt. Allen diesen Kurven ist gemeinsam, dass sich das Energieminimum für eine feste Gitterkonstante entweder bei $c=0$ (reine α -Phase) oder bei $c=1$ (reine γ -Phase) befindet. Somit wird eine nicht ganzzahlige Valenz bei keiner Gitterkonstante favorisiert. Daraus kann man schlussfolgern, dass eine statische single-site-Näherung wie die CPA hier nicht ausreicht, um einen Zustand mit gemischter Valenz für die α -Phase von Cer bei $T=0$ zu beschreiben. Genau das zeigen auch die Resultate von Svane [143]. Dabei wurden in einer Superzelle die Konzentrationen 25, 50 und 75% realisiert. Die γ -Phase wurde in [143] in ferromagnetischer Ordnung berechnet, im Gegensatz zu den hier vorgestellten Rechnungen im DLM-Zustand. Auch in diesen Superzellrechnungen wurde das Energieminimum bei einer Konzentration von 0 oder 1 gefunden. In beiden Rechnungen sind die Energiekurven in Abhängigkeit von der Konzentration hauptsächlich konvex.

Eine mögliche Methode der Beschreibung wäre eine Verallgemeinerung der CPA [146], die auch dynamische Fluktuationen zwischen trivalenten und tetravalenten Zuständen berücksichtigt.

Dennoch sollen die elektronischen Eigenschaften der so erhaltenen Pseudolegierung diskutiert werden. Dazu wird die Bloch-Spektralfunktion entlang der Γ - X Linie untersucht. Diese ist für die jeweils reinen Phasen und für eine 50%ige Beimischung der γ -Phase zur α -Phase (vergl. Gleichung (5.1)) für gleiche Gitterparameter in der Abbildung 5.9a)-c) dargestellt. Die α -Phase zeigt wie erwartet eine Bandstruktur, da diese Phase nicht spinpolarisiert ist. Da die γ -Phase im DLM-Zustand modelliert ist, erkennt man bei der reinen Phase keine Austauschspaltung (vergl. Abbildung 5.9b) und c)). Durch das effektive CPA-Medium werden die lokalen Momente gerade heraus gemittelt. Das führt zu einer Verbreiterung der Spektralfunktion. Dies kann man auch in den Abbildungen 5.9d)-f) erkennen, die die Spektralfunktion am Γ -Punkt zeigen. Die Aufweichung für die α -Phase (Abbildung 5.9d) ist auf die Verwendung eines kleinen Imaginärteils der Energie während der Rechnung zurückzuführen.

Der Singulett-f-Zustand befindet sich in der α -Phase knapp unterhalb des Fermi-niveaus. Mit

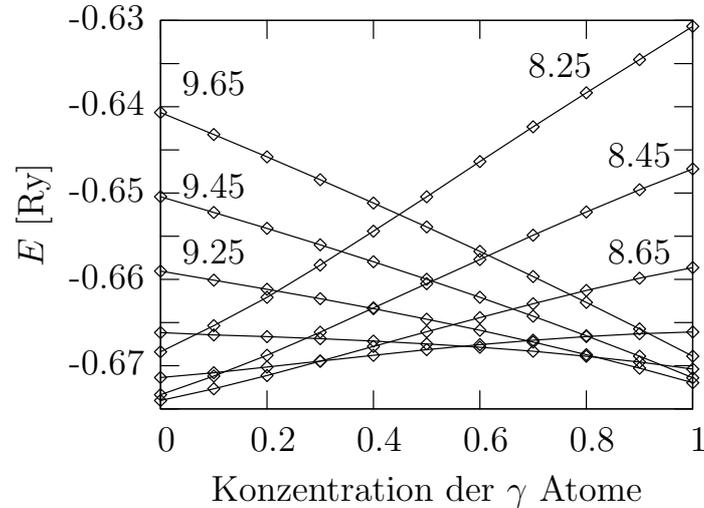


Abbildung 5.8: Gesamtenergien ($T=0$) einer Cer α - γ -Pseudolegierung als Funktion der Konzentration der lokalisierten Zustände. Jede Kurve gehört zu einer Gitterkonstanten (in a.u.). Die unteren beiden Kurven gehören zu den Gitterkonstanten 8.85 a.u. und 9.05 a.u..

wachsender Beimischung der γ -Phase wird das spektrale Gewicht dieses Zustandes dort kleiner und das des entsprechenden Singulett Zustandes der γ -Phase größer (~ 8 eV). Durch die stärker werdende Lokalisierung, also eine effektivere Abschirmung der Kernladung, werden die unbesetzten Zustände zu höheren Energien verschoben. Die Fermienergie wird leicht zu kleineren Energien verschoben. Dadurch hybridisieren bei 50% Mischung der aus der α -Phase kommende A_{2u} -f-Zustand mit dem unbesetzten f-Triplet. Es kommt zu einer spektralen Verbreiterung (siehe Abbildung 5.9b). Diese Verbreiterung nimmt dann bis zum Erreichen der reinen γ -Phase wieder ab, da hier keine Anteile der α -Phase enthalten sind.

5.1.2 Cer bei endlichen Temperaturen

Bisher wurde Cer bei $T=0$ betrachtet. Diese Betrachtungen werden nur auf endliche Temperaturen ausgedehnt. Die Idee, Cer bei endlichen Temperaturen mit der bereits vorgestellten Pseudolegierung aus α - und γ -Phase zu beschreiben, wurde als erstes von Johansson *et al.* [144] und Svane [143] vorgeschlagen. Da bei endlichen Temperaturen thermische (klassische) Fluktuation den Hauptbeitrag zu den Eigenschaften liefern, sollte eine statische Beschreibung im Rahmen der DLM ausreichend sein. In der Arbeit von Johansson *et al.* wurde die Pseudolegierung mit CPA im Rahmen der LMTO-Methode behandelt. Zur Beschreibung der γ -Phase wurden die 4f-Zustände als Core-Elektronen behandelt. In der α -Phase wurden die 4f-Zustände als Bandzustände betrachtet. Da beide Phasen unterschiedlich behandelt wurden, ist es nicht möglich, deren Energien miteinander zu vergleichen. Die γ -Phase wurde deshalb energetisch so verschoben, dass der Übergangsdruck bei $T=0$ mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Svane verwendete zur Beschreibung der γ -Phase die LMTO-SIC-Methode. Dabei wurde die γ -Phase in ferromagnetischer Ordnung verwendet. Einige Konzentrationen der Pseudolegierung konnten mittels Superzellularrechnung realisiert werden. Aus den Resultaten wurde abgeleitet, dass eine lineare Interpolation der Energien für beliebige Konzentrationen ausreichend ist.

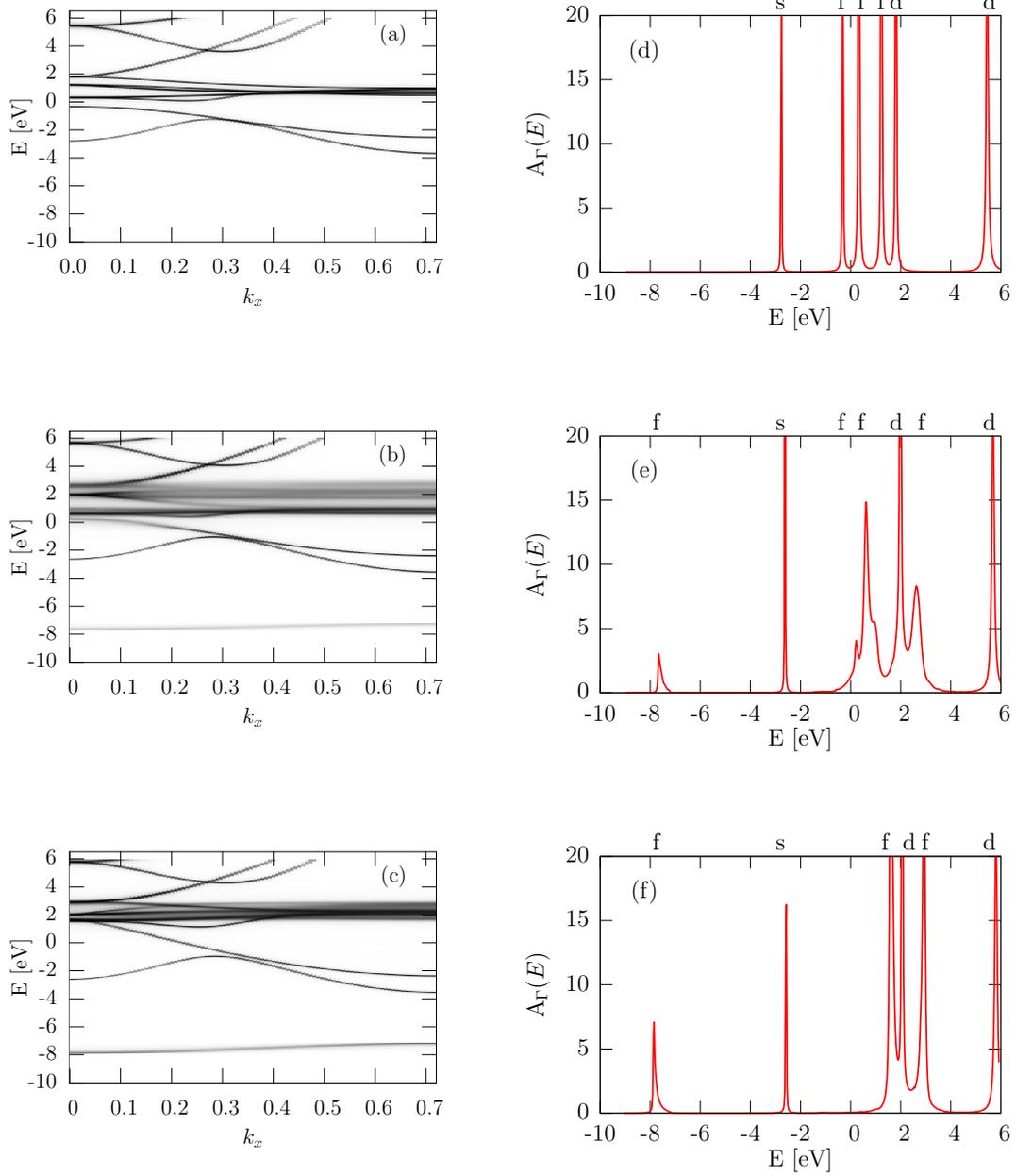


Abbildung 5.9: Bloch-Spektralfunktion für Cer entlang der Γ -X-Linie **a**)-**c**) und die Spektralfunktion am Γ -Punkt **d**)-**f**). Gezeigt sind die Daten für die reine α -Phase **a**) und **d**), die reine γ -Phase **c**) und **f**) sowie eine 50%-50% Mischung der beiden Phasen. Alle Ergebnisse sind alle für die Gitterkonstante von 8.65 a.u. dargestellt. Die Fermienergie liegt bei $E=0$.

Nun wird ein ähnlicher Ansatz verfolgt. Mit der CPA ist es möglich, die Ergebnisse für beliebige Konzentrationen der Pseudolegierung zu berechnen und gleichzeitig die γ -Phase als DLM-Zustand zu beschreiben. Im Gegensatz zu den beiden bisherigen Ansätzen wurde hier der elektronische Beitrag zur Entropie S_{el} explizit *ab initio* berechnet [147]. Die Entropie S setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen.

$$S = S_{el} + S_{mag} + S_{vib} \quad (5.2)$$

Dabei ist S_{mag} die magnetische Entropie, die die Fluktuation zwischen verschiedenen magnetischen Zuständen beschreibt. Der Beitrag der Gitterschwingungen (S_{vib}) zur Entropie wird hier vernachlässigt.

Idealerweise würde man eine Pseudolegierung beschreiben, die alle möglichen Zustände des Cerions beinhaltet: die LSDA und alle möglichen selbstwechselwirkungskorrigierten Zustände. Dies führt auf eine Pseudolegierung mit 15 Komponenten. Die Abbildung 5.2 lässt jedoch erkennen, dass die Kristallfeldaufspaltung nahezu entartete A_{2u} - und T_{2u} -Zustände formiert. Die Energie des anderen Triplett-Zustandes mit T_{1u} -Symmetrie ist etwa 20 mRy höher. Bei den hier betrachteten Energien sollte dieser thermisch nicht erreichbar sein. Damit kann man die verbleibenden 8 Zustände näherungsweise als entartet betrachten. Somit hat man eine 9-komponentige Pseudolegierung mit der Einschränkung, dass 8 SIC-Zustände gleich sind und mit der Konzentration $c/8$ vorkommen. Damit kann die magnetische Entropie berechnet werden:

$$S_{mag}(c) = k_B c \ln 8. \quad (5.3)$$

Mit der Entropie aus Gleichung 5.2 kann man die Freie Energie

$$F(T, c, V) = U(T, c, V) - T S(c) \quad (5.4)$$

der Pseudolegierung berechnen. U ist die Innere Energie. Die so berechnete Freie Energie ist in Abhängigkeit von der Konzentration und der Gitterkonstanten (Volumen) in der Abbildung 5.10(a-c) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei $T=0$ erkennt man zwei unterschiedliche Minima, eines bei reiner α -Phase (LSDA), das andere bei der reinen γ -Phase (SIC-LSDA). Eine Gleichgewichtsgitterkonstante für eine feste Konzentration wird durch eine Interpolation beider Phasen erreicht. Selbst ein solcher Zustand gemischter Valenz würde die unterschätzte Gitterkonstante der α -Phase verbessern, auch wenn dieser energetisch nicht favorisiert wird. Wird die Temperatur erhöht, ändert sich die Energielandschaft dahingehend, dass es nur noch ein breites globales Minimum bei der γ -Phase gibt. Dieses Verhalten wird hauptsächlich durch die magnetische Entropie hervorgerufen, nicht etwa durch die innere Energie.

Die Freie Energie ist nicht geeignet, um die Daten mit Experimenten zu vergleichen, da sie nicht direkt gemessen werden kann. Deshalb ist es nötig, eine Größe zu berechnen, deren Parameter im Experiment direkt zugänglich sind. Dazu kann man das Phasendiagramm für die Freie Enthalpie G berechnen, deren Parameter der Druck und das Volumen sind.

$$G(T, c, p) = F(T, c, V(T, c, p)) + p V(T, c, p) \quad (5.5)$$

Das Phasendiagramm für die Freie Enthalpie ist in den Abbildungen 5.10(d-f) dargestellt. Daraus kann man für jeden Druck und jede Temperatur die Konzentration des tetravalenten Cers bestimmen, die die Freie Enthalpie bezüglich der Konzentration minimiert. Bei $T=0$ findet man für kleine Drücke die beiden lokalen Minima bei $c=0$ und $c=1$. Wird der Druck erhöht, verschiebt sich das lokale Minimum zu einer Konzentration von $c=0$, also zur reinen α -Phase. Wird die Temperatur erhöht, wandert das Minimum zu einer Konzentration zwischen 0 und 1. Oberhalb

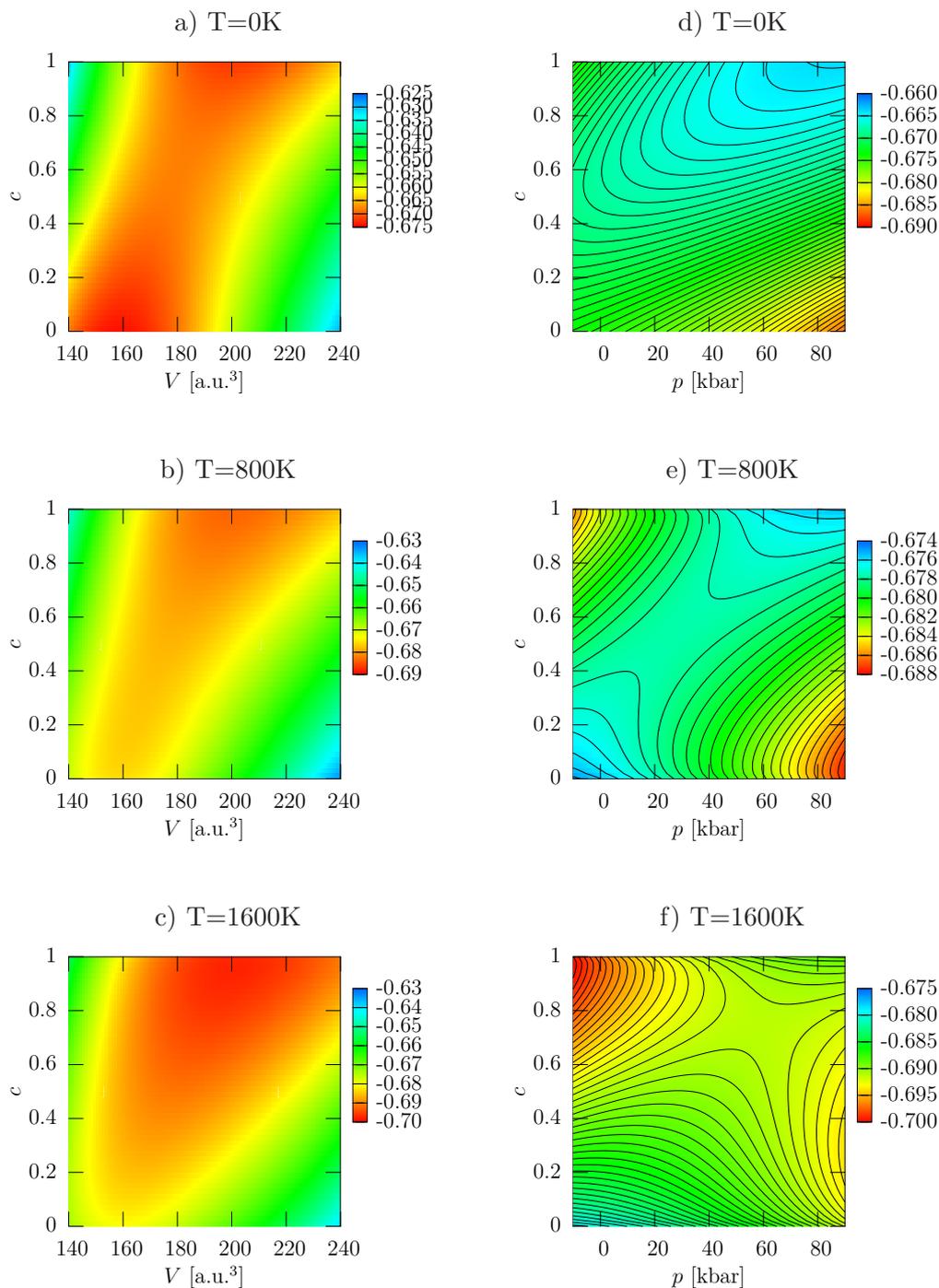


Abbildung 5.10: Berechnete Freie Energien **a)-c)** und Freie Enthalpien **d)-f)** für Cer bei Temperaturen $T=0, 800$ und 1600K für verschiedenen Konzentrationen c der Beimischung der γ - zur α -Phase. Die reine α -Phase wird durch $c=0$ repräsentiert. Die Volumina entsprechen Gitterkonstanten von 8.25 bis 9.65 a.u.. Zur Freien Energie wurde eine Konstante von 17717 Ry addiert. Zu den Freien Enthalpien wurde für diese Darstellung eine zum Druck proportionale Konstante addiert.

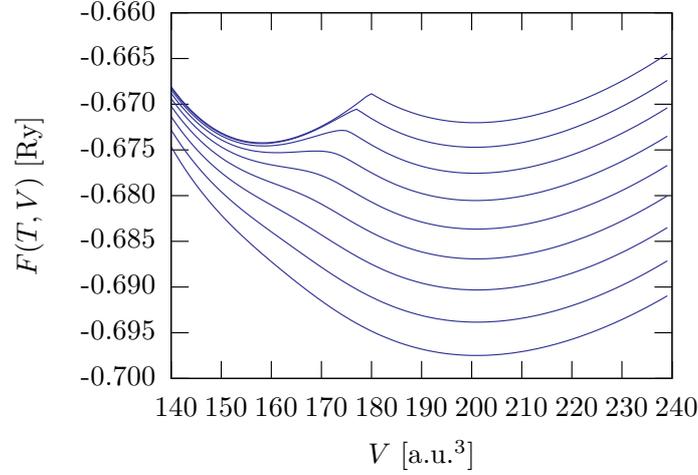


Abbildung 5.11: Freie Energie als Funktion des Volumens und verschiedener Temperaturen, von 0 (oberste Kurve) bis 1600 K (unterste Kurve) in 200K Schritten.

der kritischen Temperatur findet man einen weichen und kontinuierlichen Übergang von kleiner zu großer Konzentration (vergl. Abbildung 5.10f).

Die Freie Energie dieses physikalischen Systems kann (bei festem Volumen) dadurch gefunden werden, dass man diese bezüglich der Konzentration minimiert. Das Minimum wird durch die Konzentration c_{min} beschrieben:

$$F(T, V) = F(T, c_{min}, V) \quad . \quad (5.6)$$

Die Freie Energie ist für verschiedene Volumina und Temperaturen in der Abbildung 5.11 dargestellt. Dort kann man für kleine Temperaturen die beiden lokalen Minima deutlich erkennen. Diese Doppelmuldenstruktur verschmilzt bei höheren Temperaturen zu einer Struktur mit nur einem lokalen Minimum. Durch genaue Analyse der Energieterme findet man, dass die Energie bei größeren Volumina (die zur γ -Phase korrespondiert) hauptsächlich durch die große Entropie bestimmt wird.

Mit den Daten und der Konzentration c_{min} , die die freie Energie bei konstantem Volumen minimiert, ist es möglich, auch die Isothermen mit Hilfe der Druck–Volumen Relation zu berechnen.

$$p(T, V) = p(T, c_{min}, V) = -\frac{\partial}{\partial V} F(T, c_{min}, V) \quad . \quad (5.7)$$

Die damit erhaltenen Isothermen sind in der Abbildung 5.12 dargestellt. Die Farbe in dieser Abbildung repräsentiert die Konzentration c_{min} . Mit steigender Temperatur wird das Koexistenzgebiet immer kleiner, bis es bei der kritischen Temperatur ganz verschwindet. Bei noch höheren Temperaturen gibt es einen kontinuierlichen Übergang mit steigendem Druck von der trivalenten (γ -) zur tetravalenten (α -) Phase.

Das für die α - γ -Pseudolegierung gewonnene Phasendiagramm lässt sich ebenfalls in einer anderen Form darstellen. Die Abbildung 5.13 zeigt die die Freie Energie minimierende Konzentration c_{min} in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Aus den Daten wurde eine kritische Temperatur von 1377 K bei einem Druck von 56 kbar bestimmt. Experimentell wurde eine Temperatur von 600 K und ein kritischer Druck von 20 kbar

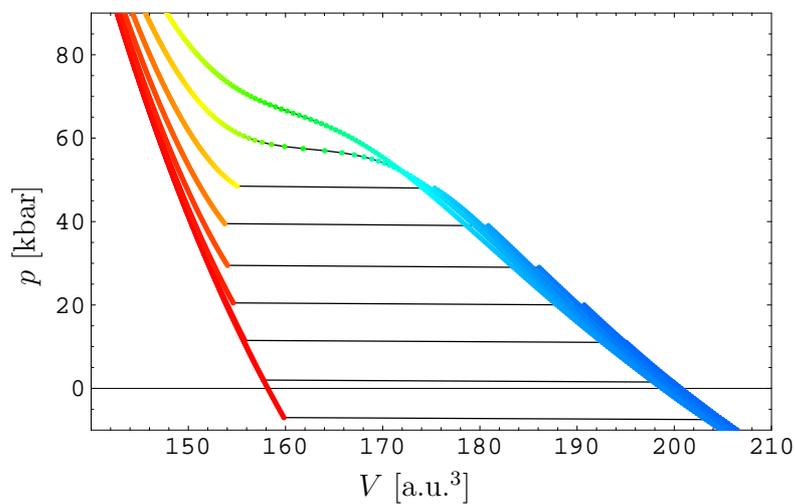


Abbildung 5.12: Isotherme für die Pseudolegierung für Temperaturen $T=0$ (unterste Kurve), 200, 400, 600, 1000, 1200, 1400 und 1600 K (oberste Kurve). Die Farbe kodiert die Konzentration c_{min} : $c=0$ rot (α -Phase), $c=1$ blau (γ -Phase).

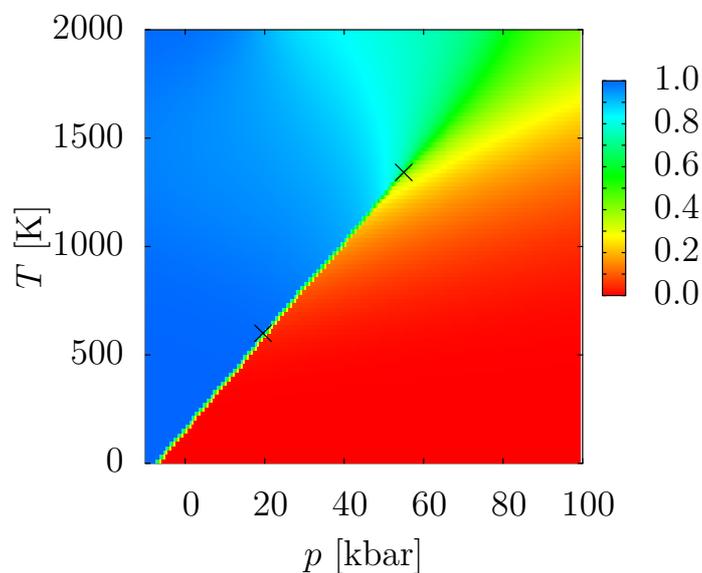


Abbildung 5.13: Phasendiagramm der Pseudolegierung aus der α -($c=0$, rot) und γ ($c=1$, blau)-Phase von Cer. Die Farbe repräsentiert die Konzentration c_{min} . Der berechnete ($p=56$ kbar) und experimentelle ($p=20$ kbar) kritische Punkt sind markiert.

bestimmt. Die experimentellen Daten liegen genau auf der berechneten Linie der Phasenseparation (vergl. Abbildung 5.13). Der berechnete Übergangsdruck bei $T=0$ ist -7.4 kbar. Das bedeutet, dass der Anstieg der Separationslinie gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Die kritische Temperatur ist um etwa einen Faktor 2 überschätzt. Mit den hier verwendeten Methoden ist eine genaue Bestimmung der kritischen Temperaturen schwierig, da diese sehr sensitiv von kleinsten Details der Rechnung, insbesondere den Gitterparametern der beiden Phasen, abhängen. Die kritische Temperatur ohne Druck wurde mit 169 K bestimmt. Dieser Wert korrespondiert gut mit dem experimentellen Wert von 141 ± 10 K.

5.2 Gadolinium

Reines Gadolinium ordnet bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch. Gadolinium-reiche Verbindungen wie $Gd_{1-x}Ho_x$ [137] und $Gd_{1-x}Y_x$ [148] zeigen dagegen eine spiralförmige magnetische Struktur. Dies legt den Schluss nahe, dass sich Gadolinium in der Nähe eines magnetischen Phasenüberganges befindet. Gadolinium ist somit ein interessanter Modellfall. Die schweren Seltenen Erden sind chemisch nahezu identisch, so dass man im Prinzip eines, wie beispielsweise Gd, stellvertretend für die gesamte Reihe zur Untersuchung auf magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Volumens und des c/a -Verhältnisses betrachten kann. Damit kann Gd als Prototyp zur Klärung magnetischer Eigenschaften der schweren Seltenen Erden Reihe angesehen werden.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie das c/a -Verhältnis die magnetische Ordnung in Gd bestimmt. Dieses kann mit einer topologischen Änderung der Fermifläche beschrieben werden. Ebenso wird gezeigt, wie das Zellvolumen die magnetischen Eigenschaften beeinflusst. Aus beiden Abhängigkeiten kann man ein universelles magnetisches Phasendiagramm für die Reihe der schweren Seltenen Erden konstruieren. Zur Bestimmung der magnetischen Struktur wird hier die Methode der ungeordneten lokalen Momente (disordered local moment, DLM) angewendet. Damit kann nicht nur die Curie-Temperatur bestimmt werden, sondern auch die magnetische Ordnung.

Zur Beschreibung der Lanthanoiden werden hier zwei Methoden kombiniert, zum einen Selbstwechselwirkungskorrekturen zur LSDA und die DLM-Methode. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, entstanden in enger Zusammenarbeit mit einer Gruppe der Universität Warwick (UK) (siehe Koautoren aus [149]), die sich intensiv mit der DLM-Methode beschäftigt hat. Durch Kombination beider Methoden kann nun die Lanthanidenkontraktion besser verstanden werden.

5.2.1 Details der Rechnung

Die elektronische Struktur von Gadolinium wurde *ab initio* mittels Spindichtefunktionaltheorie im Rahmen des KKR-Vielfachstreuformalismus für $T=0$ berechnet. Starke Coulombwechselwirkungen wurden, wie im Kapitel 3.2 ausführlich beschrieben, durch Selbstwechselwirkungskorrekturen zur LSDA berücksichtigt. Als energetisch günstigste Konfiguration stellt sich diejenige heraus, bei der alle 7 4f-Elektronen in einem Spinkanal korrigiert werden. Das entspricht einer Besetzung nach den Hundschen Regeln. Die Kristallstruktur von Gd ist eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp), wie auch die der übrigen Elemente der Reihe der schweren Seltenen Erden. Die Raumgruppe ist 194 ($P6_3/mmc$). Die elektronische Struktur wird hier in muffin-tin (MT)-Näherung berechnet. Andere Approximationen wie die ASA liefern erfahrungsgemäß für dicht gepackte Strukturen schlechte Ergebnisse, insbesondere wenn man an der Abhängigkeit der elek-

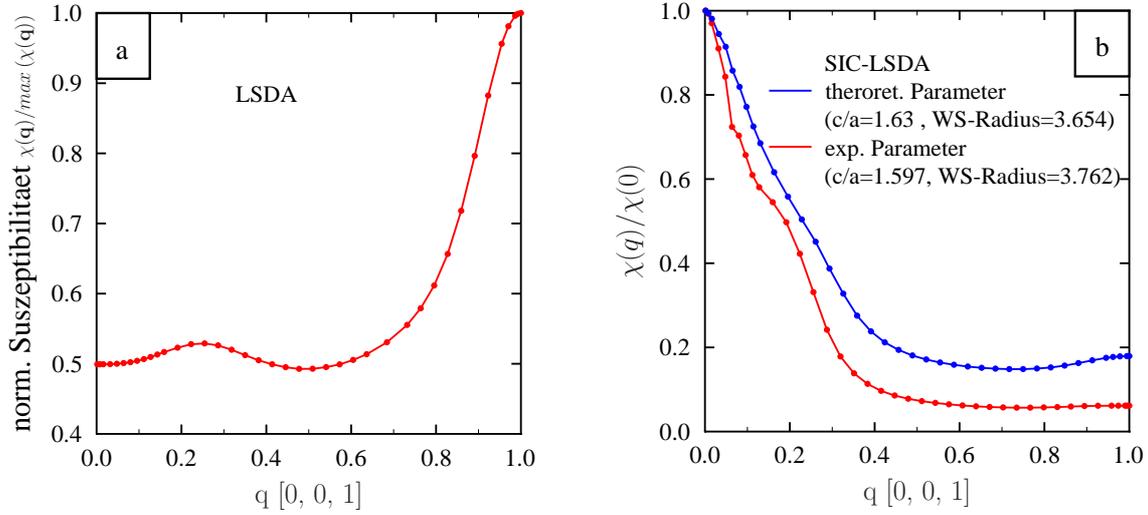


Abbildung 5.14: Normierte Spinsuszeptibilitäten für Gadolinium entlang der $[0,0,1]$ Richtung im reziproken Raum. Das entspricht der Richtung parallel zur c -Achse im realen Raum. **a)** Ergebnisse für eine LSDA-Rechnung. Das Maximum liegt bei π/c . Das deutet auf eine lagenweise antiferromagnetische Ordnung entlang der c -Achse hin. **b)** Resultate der SIC-LSDA-Rechnung. Die magnetische Ordnung wird als ferromagnetisch für die experimentellen als auch für die theoretischen Gitterparameter vorhergesagt. Die ferromagnetische Ordnung ist auch die experimentell gefundene Struktur.

tronischen Eigenschaften vom c/a -Verhältnis interessiert ist.

Bei den hier betrachteten schweren Seltenen Erden gibt es zwei verschiedene Arten von Elektronen: delokalisierte s -, p -, und d -Elektronen, die die dispersive Bandstruktur ausbilden, sowie stark lokalisierte $4f$ -Elektronen. Rechnungen in LSDA, wobei die starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung der $4f$ -Schale nicht ausreichend berücksichtigt ist, liefert in der Suszeptibilität ein Maximum bei einem Vektor $\mathbf{q} = \{0, 0, 1\}$ (siehe Abbildung 5.14a). Dies bedeutet, dass das System antiferromagnetisch ordnet, wobei die Momente entgegengesetzt auf alternierenden Ebenen entlang der c -Achse orientiert sind. Andere Elektronenstrukturrechnungen [150] zeigen ganz ähnliche Resultate. Der Grund für antiferromagnetische Ordnung ist die starke Präsenz von $4f$ -Elektronen an der Fermienergie [151]. Um die f -Elektronen stärker zu lokalisieren und sie damit energetisch von den spd -Zuständen zu trennen, sind bisher zwei Standardmethoden üblich. Zum einen kann man versuchen, die $4f$ -Elektronen als Core-Elektronen zu behandeln [152]. Mit dieser Methode werden sie von den Valenzzuständen energetisch separiert. Die zweite Möglichkeit ist die Einführung eines Coulomb-Parameters U für die f -Zustände [153], auch als $LDA+U$ -Methode bekannt. Mit dem Parameter U , der im Prinzip frei wählbar ist, kann man die Coulombwechselwirkung einzelner (lm)-Kanäle einstellen. Ein anderer Weg ist die Verwendung von Selbstwechselwirkungskorrekturen (SIC) zur LSDA. Diese Methode ist parameterfrei und kann somit als *ab initio*-Verfahren bezeichnet werden.

Durch die Lokalisierung der $4f$ -Zustände mittels Verwendung der Selbstwechselwirkungskorrekturen werden diese energetisch von den spd -Elektronen getrennt. Die spinaufgelöste Zustandsdichte mit separaten f -Anteilen für den DLM-Zustand ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Man sieht deutlich, dass im Majoritätskanal die f -Elektronen durch die Lokalisierung mittels SIC im

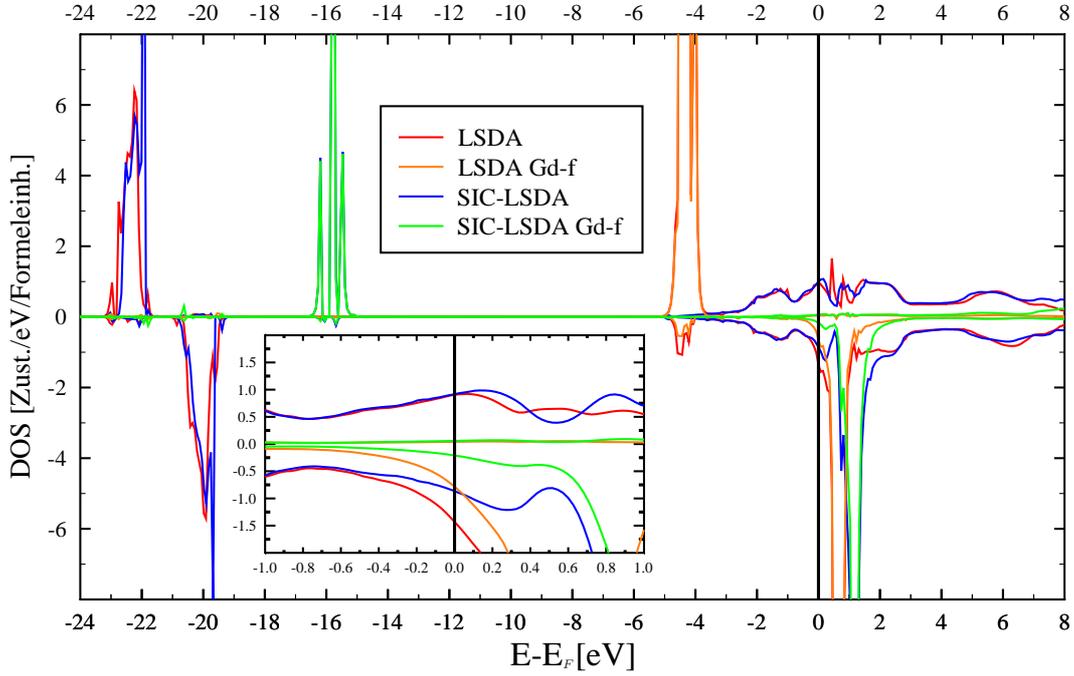


Abbildung 5.15: Zustandsdichte für Gadolinium ($c/a=1.597$, $a=6.615$ a.u.). Gezeigt sind spinaufgelöste Zustandsdichten für die LSDA- und SIC-LSDA-Rechnungen sowie deren f-Anteile. Die Zustandsdichte wurde für den DLM-Zustand berechnet.

Vergleich zur LSDA deutlich zu kleineren Energien verschoben sind (-4 eV \rightarrow -16 eV). Ebenso werden im Minoritätskanal die unbesetzten d-Zustände leicht zu höheren Energien hin verschoben. Die damit verbundene Änderung des Anteils von f-Elektronen am Fermienergie ist im vergrößerten Ausschnitt in der Abbildung 5.15, der die Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie wiedergibt, deutlich zu sehen. Auf den ersten Blick scheinen die Änderungen in der Zustandsdichte nur gering zu sein. Im Majoritätskanal sind die f-Zustände relativ separat und lediglich energetisch verschoben, ohne groß zu hybridisieren. Im Minoritätskanal ist die Verschiebung der Leitungsband-f-Zustände gering und die Valenzbänder sind nahezu unverändert. Doch diese kleine Änderung hat großen Einfluss auf die magnetische Ordnung. Berechnet man die Spinsuszeptibilität mit den SIC-Resultaten, gibt es ein Maximum am Γ -Punkt ($\mathbf{Q} = \mathbf{0}$). Somit erhält man eine ferromagnetische Ordnung für den Grundzustand (siehe Abbildung 5.14b). Die ferromagnetische Ordnung wird sowohl für die experimentellen Gitterparameter als auch die theoretisch (durch Minimierung der Gesamtenergie) berechneten Gitterparameter gefunden. Dies stimmt mit der experimentell bestimmten magnetischen Ordnung überein. Die Berechnung der Korrelationsfunktion $S^{(2)}(\mathbf{q}, T)$ auf Basis der SIC-Rechnungen zeigt eine Wechselwirkung zwischen den lokalen Gd-Momenten, die im Wesentlichen durch die spd-Leitungselektronen bestimmt wird. Die Leitungselektronen werden durch ein Feld polarisiert, das von den 4f-Momenten hervorgerufen wird. Dieser induzierte Magnetismus wechselwirkt wiederum mit magnetischen Feldern, die von lokalen Momenten auf anderen bzw. umgebenden Gitterpositionen erzeugt werden. Somit ist die Moment-Moment-Wechselwirkung im Wesentlichen durch die Suszeptibilität der Leitungselektronen bestimmt. Diese indirekte Austauschwechselwirkung zwischen den Momenten, hervorgerufen durch Leitungselektronen, ist als Ruderman-Kittel-Kasuya-

Yosida (RKKY)-Wechselwirkung bekannt. Experimente zeigen, dass dies der Mechanismus für Magnetismus bei den schweren Seltenen Erden ist [154].

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (Abbildung 5.16) zeigt ein typisches Curie-Weiss-Verhalten mit einer kritischen Temperatur von $T_C = 280$ (324)K, bestimmt an den theoretisch ermittelten (experimentell bekannten) Gitterparametern. Die theoretischen Werte wurden durch Minimierung der Gesamtenergie bei Variation des c/a-Verhältnisses sowie des Zellvolumens bestimmt. Die Überschätzung der kritischen Temperatur bei Verwendung der

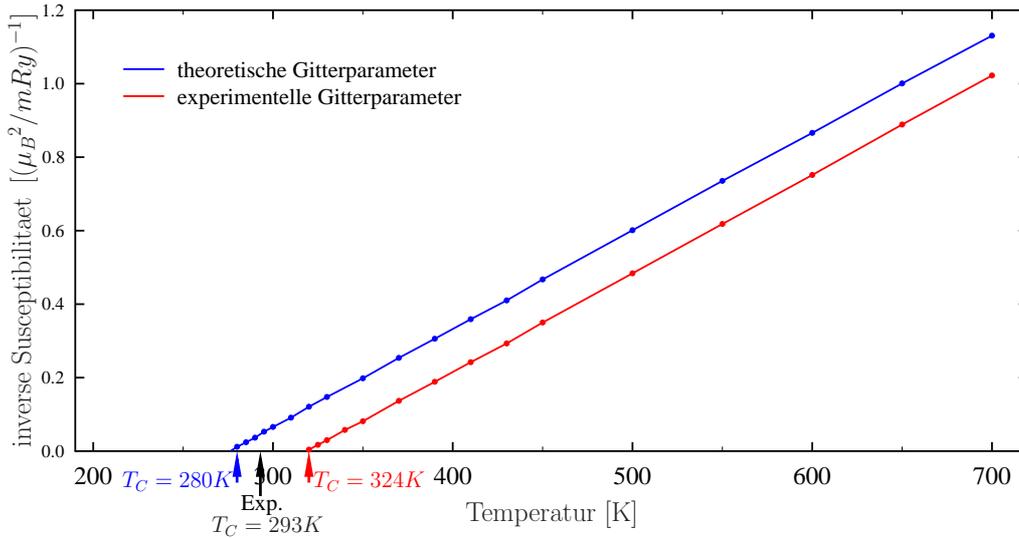


Abbildung 5.16: Die Abbildung zeigt die temperaturabhängige inverse Spinsuszeptibilität, berechnet für experimentelle und theoretisch ermittelte Gitterparameter. Am magnetischen Phasenübergang divergiert die Suszeptibilität. Die experimentell ermittelte kritische Temperatur liegt zwischen denen der DLM-Rechnungen mit experimentellen und theoretischen Gitterparametern.

experimentellen Gitterparameter (exp. $T_C=293$ K [133]) kann damit erklärt werden, dass die Mean-Field-Näherung für die Spinfuktuationen verwendet wurde, welche erfahrungsgemäß die kritische Temperatur überschätzt [155]. Die SIC-Rechnungen zeigen effektive lokale magnetische Momente von $7.34\mu_B$ ($7.36\mu_B$) in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $7.63\mu_B$. Die Größe der Momente ist auch vergleichbar mit früheren Rechnungen ($7.44\mu_B$ [156] und $7.41\mu_B$ [151]).

Widerstandsmessungen und Suszeptibilitätsmessungen [157, 137, 138, 158] in Abhängigkeit von der Temperatur werden genutzt, um Informationen über die magnetische Struktur der Seltenen Erden zu gewinnen. Es wird versucht, dabei das c/a-Verhältnis oder das Volumen durch äußeren Druck gezielt einzustellen. In [137] wurde eine $\text{Ho}_{0,4}\text{Gd}_{0,6}$ -Legierung unter uniaxialem Druck untersucht. Es zeigt sich in den Experimenten, dass das c/a-Verhältnis ein kritischer Parameter ist. In [138] wurde gezeigt, dass die helikale Ordnung in Tb durch uniaxialen Druck unterdrückt werden kann. Uniaxialer Druck beeinflusst die helikale Struktur in Tb wesentlich stärker als hydrostatischer Druck. In [158] wurde ein kristallomagnetisches Phasendiagramm entwickelt, welches durch eine Tripellinie, in der paramagnetische, helikale und ferromagnetische Phase zusammenstoßen, charakterisiert wird.

In den Experimenten ändert man bei hydrostatischem Druck auf Grund des anisotropen Elastizitätstensors auch das c/a-Verhältnis. Ein uniaxialer Druck entlang der hexagonalen Achse

ändert andererseits auch das Volumen.

Im folgenden werden die beiden idealen Fälle diskutiert: zum einen die Abhängigkeit vom c/a -Verhältnis bei konstantem Volumen und zum anderen die Abhängigkeit vom Volumen bei festem c/a -Verhältnis.

5.2.2 Abhängigkeit vom c/a -Verhältnis und Fermiflächen

Experimentell wurde von Andrianov [157] die magnetische Ordnung verschiedener schwerer Seltenen Erden und Verbindungen von Seltenen Erden mit Yttrium untersucht. Dabei wurde gefunden, dass sich die Änderung des Winkels der Spinspirale in Abhängigkeit vom c/a -Verhältnis durch eine Wurzelfunktion darstellen lässt. Eine Änderung des c/a -Verhältnisses um 1% kann dabei eine drastische Änderung des Winkels hervorrufen. Es wird vermutet, dass es sich um einen elektronisch-topologischen Phasenübergang [159, 160] handelt, der bei einem bestimmten kritischen c/a -Verhältnis stattfindet. Als Erklärung wird vorgeschlagen, dass beim elektronisch-topologischen Übergang das webbing (Verschachtelung) der Fermifläche zusammenbricht. Von webbing spricht man, wenn die Fermifläche größere parallele Teilstücke enthält.

In der hier verwendeten DLM-Theorie sind diese Effekte in der Spinsuszeptibilität enthalten, da diese durch Anregungen von besetzten Zuständen von allen Bloch-Wellenvektoren \mathbf{k} zu unbesetzten Zuständen mit Wellenvektoren $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ dominiert werden. Das bedeutet, die Spinsuszeptibilität ist hauptsächlich durch Terme der Form $\int A_B(\mathbf{k}, \epsilon_F) A_B(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \epsilon_F) d\mathbf{k}$ bestimmt, wobei $A_B(\mathbf{k}, \epsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermienergie ϵ_F ist und das Integral über die komplette Brillouinzone verläuft. Folglich kann ein Maximum der Spinsuszeptibilität bei einem endlichen Bloch Vektor $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_0$ auftauchen, wenn es Teile der Fermifläche gibt, die sich bei einer Verschiebung um den Vektor \mathbf{Q}_0 überdecken. Dieser Vektor wird dann nesting-Vektor genannt. Die Funktion $A_B(\mathbf{k}, E)$ wird auch Bloch-Spektralfunktion genannt und ist für geordnete Systeme eine Superposition von δ -Funktionen. Die Positionen der δ -Peaks werden durch die Bandstruktur bestimmt [161]. Bei endlichen Temperaturen werden in magnetischen Systemen die δ -Peaks durch thermisch induzierte Spinfluktuationen verbreitert. Die durch die DLM-Methode berechneten Suszeptibilitäten sind für festes Zellvolumen in Abhängigkeit vom c/a -Verhältnis in Abbildung 5.17 dargestellt. Man sieht deutlich, dass für große c/a -Verhältnisse das Maximum bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ liegt, bei kleineren bei einem endlichen \mathbf{q} -Vektor. Um zu zeigen, dass diese Ergebnisse mit einer Veränderung der Fermifläche erklärbar sind, ist in den Abbildungen 5.18 und 5.19 die Bloch Spektralfunktion für verschiedene c/a -Verhältnisse an der Fermienergie dargestellt. Dort sieht man für kleine c/a -Verhältnisse das webbing, welches in der HLMK-Ebene der Brillouinzone gut zu erkennen ist (siehe Abbildung 5.18). Diese parallelen Teilstücke sind ausschlaggebend für den Peak in der Suszeptibilität. Die Länge des nesting-Vektors der Fermifläche Q_0 ist ≈ 0.2 (in Einheiten von $2\pi/c$). Dies stimmt gut mit dem Vektor überein, bei dem die Suszeptibilität ihr Maximum hat (siehe Abbildung 5.17). Aufgrund dessen ist klar, dass die Topologie der Fermifläche für die inkommensurable magnetische Ordnung bei kleinen c/a -Verhältnissen maßgeblich verantwortlich ist. In der Zustandsdichte (vergl. Abbildung 5.20), einer integrierten Größe, erkennt man für verschiedene c/a -Verhältnisse keinen Effekt. Bei näherer Betrachtung des Querschnittes durch die webbing-Struktur aus Abbildung 5.18a) erkennt man, dass die nahezu rechteckige Struktur von zwei Bändern erzeugt wird, die gerade die Fermienergie entlang der L-M-Richtung schneiden. Die Verbreiterung der Spektralfunktion, d.h. das Aufweichen der Bänder, rührt von der Berücksichtigung der Unordnung der lokalen Momente her. Es gibt zwei Teile der inneren Struktur, die sich im L-Punkt vereinigen. In Abbildung 5.18b) und c) ist der gleiche Querschnitt der Brillouinzone für größere c/a -Verhältnisse dargestellt. Das Seitenverhältnis des Schnittes ändert sich entsprechend dem sich ändernden c/a -Verhältnis. Das führt dazu, dass die webbing Struktur

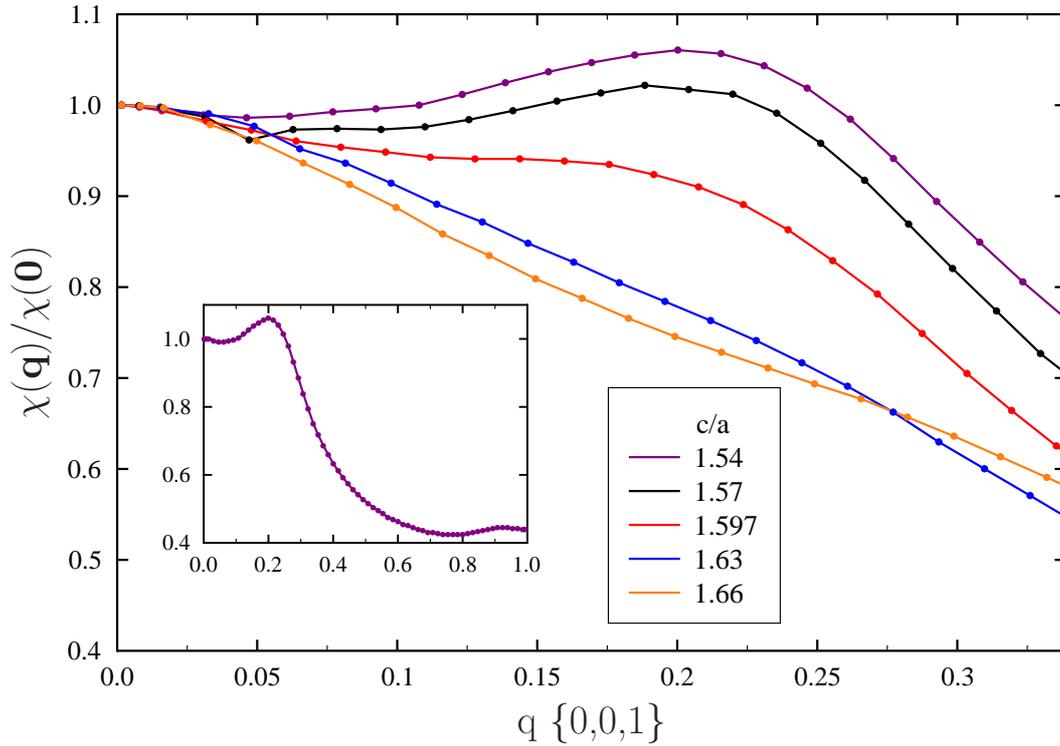


Abbildung 5.17: Normierte Spinsuszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ für Gadolinium bei verschiedenen c/a -Verhältnissen und konstantem Volumen. Der Ausschnitt zeigt $\chi(\mathbf{q})$ für einen größeren \mathbf{q} -Bereich ($c/a=1.54$). Das Maximum der Suszeptibilität liegt bei großen c/a Verhältnissen bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$. Das entspricht ferromagnetischer Ordnung. Mit kleiner werdendem c/a -Verhältnis verschiebt sich das Maximum zu einem inkommensurablen \mathbf{q} -Vektor. Dies deutet auf die Ausbildung einer Spinspirale hin.

aufgerissen wird. Diese topologische Änderung geht mit dem Übergang von inkommensurabler zu ferromagnetischer Ordnung einher. Es ist klar, dass die Länge des nesting-Vektors mit größer werdendem c/a -Verhältnis kleiner wird. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Länge des Vektors magnetischer Ordnung wird bei Vergrößerung des c/a -Verhältnisses kontinuierlich kleiner. Im Vergleich dazu zeigen die Ergebnisse aus Abbildung 5.17 ein etwas anderes Bild. Der Ordnungsvektor ist dort nahezu konstant. Betrachtet man jedoch die Länge eines nicht zentrierten Ordnungsvektors (siehe Abb. 5.18b), so ist dieser ebenso nahezu konstant bei Veränderung des c/a -Verhältnisses. Folglich ruft der nicht zentrierte nesting-Vektor die inkommensurable Ordnung hervor. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten [162], die ebenfalls den nicht zentrierten Vektor als den ausschlaggebenden Vektor identifiziert haben.

5.2.3 Abhängigkeit vom Zellvolumen

Gadolinium besitzt eine hcp-Kristallstruktur, die durch die Gitterparameter a und c beschrieben wird. Die Variation von a und c kann man auch durch die Variation des Zellvolumens und des c/a -Verhältnisses ausdrücken. Bei Änderung des Zellvolumens bei festem c/a -Verhältnis (hier für

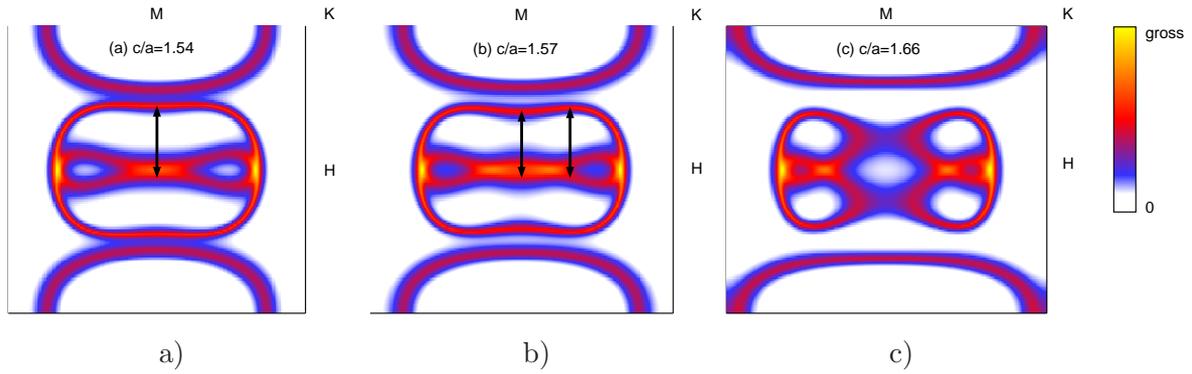


Abbildung 5.18: Bloch-Spektralfunktion für Gadolinium der HLMK-Ebene der hexagonalen Brillouinzone, die die Topologie der Fermifläche beschreibt. Die Bilder **a)**, **b)** und **c)** zeigen verschiedene für c/a -Verhältnisse 1.54, 1.57 und 1.66, wobei das Zellvolumen konstant gehalten wurde. Im Zentrum der Ebenen ist jeweils der L-Punkt. Die nesting-Vektoren sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Fermifläche in **b)** zeigt zwei extreme Vektoren, die verschiedene Teilstücke der Fermifläche verbinden.

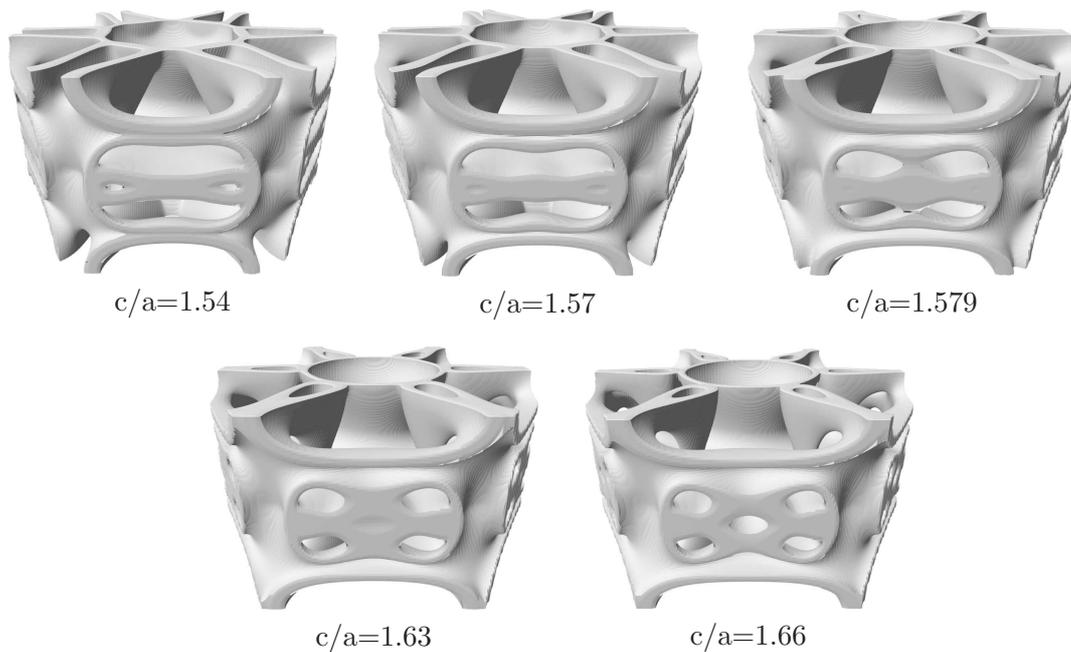


Abbildung 5.19: Bloch-Spektralfunktion (als Isofläche) für Gadolinium bei verschiedenen c/a -Verhältnissen und konstantem Volumen. Die Darstellung vervollständigt die Schnitte der HLMK-Ebene aus Abbildung 5.18. Mit größer werdendem c/a -Verhältnis verschwinden die parallelen Teilstücke an der HLMK-Ebene. Dies geht einher mit dem Übergang von inkomensurabler zu ferromagnetischer Ordnung.

$c/a=1.54$) zeigt sich ein ganz ähnliches Bild wie bei Variation des c/a -Verhältnisses bei festem Zellvolumen (siehe Abbildung 5.17). Es gibt Maxima bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ als auch bei inkomensurablen \mathbf{q}

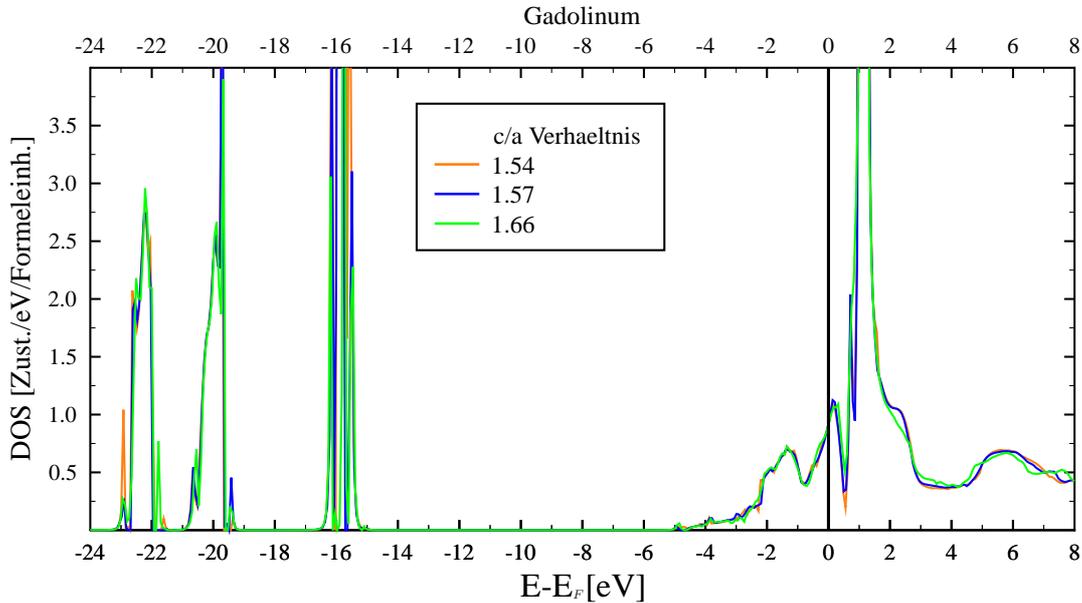


Abbildung 5.20: Zustandsdichte für Gadolinium (DLM-Zustand) bei verschiedenen c/a -Verhältnissen und festem Volumen. Die Zustandsdichten sind nahezu identisch. Die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften sind auf das unterschiedliche spektrale Gewicht von Teilen der Fermifläche zurückzuführen (siehe Abbildungen 5.18 und 5.19).

Vektoren (Abbildung 5.21). Für kleine Zellvolumina gibt es ein deutlich sichtbares Maximum bei inkommensurablen \mathbf{q} -Vektoren. Somit liegt eine Helixstruktur entlang der c -Achse vor. Wird das Zellvolumen vergrößert, gewinnt der Peak bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ immer mehr an Gewicht und wird schließlich bei einem Wigner-Seitz-Radius von etwa 3.7 a.u. zum Maximum. Dieser Wert des Wigner-Seitz-Radius markiert den Übergang zur ferromagnetischen Ordnung. Einen vergleichbaren Trend beobachtet man, wenn man diese Rechnung für andere c/a -Verhältnisse durchführt.

5.2.4 Die Reihe der Schweren Seltenen Erden

In Abhängigkeit von Zellvolumen und c/a -Verhältnis werden bei Gadolinium ferromagnetische Ordnung bzw. inkommensurable magnetische Ordnung entlang der c -Achse gefunden. Diese magnetischen Strukturen sind experimentell bei allen Elementen der Reihe der schweren Seltenen Erden beobachtbar. In Abbildung 5.22 wird gezeigt, welche der beiden Strukturen sich in Abhängigkeit von c/a -Verhältnis und Volumen als magnetischer Grundzustand, basierend auf den theoretischen Rechnungen für Gadolinium, herausbildet. In dieses Phasendiagramm von Gadolinium sind ebenfalls die experimentellen Gitterkonstanten bzw. Volumina der anderen Elemente der Reihe der schweren Seltenen Erden sowie auch die Daten einer Gd-Ho Verbindung eingezeichnet. Hier zeigt sich die Universalität des Phasendiagramms von Gadolinium für diese Reihe. Betrachtet man die Elemente von Thulium bis Gadolinium in Abbildung 5.22, so stimmt die magnetische Ordnung für jedes dieser Elemente mit der experimentell gefundenen Ordnung überein. Der magnetische Ordnungsvektor wird in dieser Reihenfolge immer kleiner, bis er bei Gadolinium ganz verschwindet.

Anhand des Phasendiagramms von Gadolinium kann man erkennen, dass der Übergang zwischen

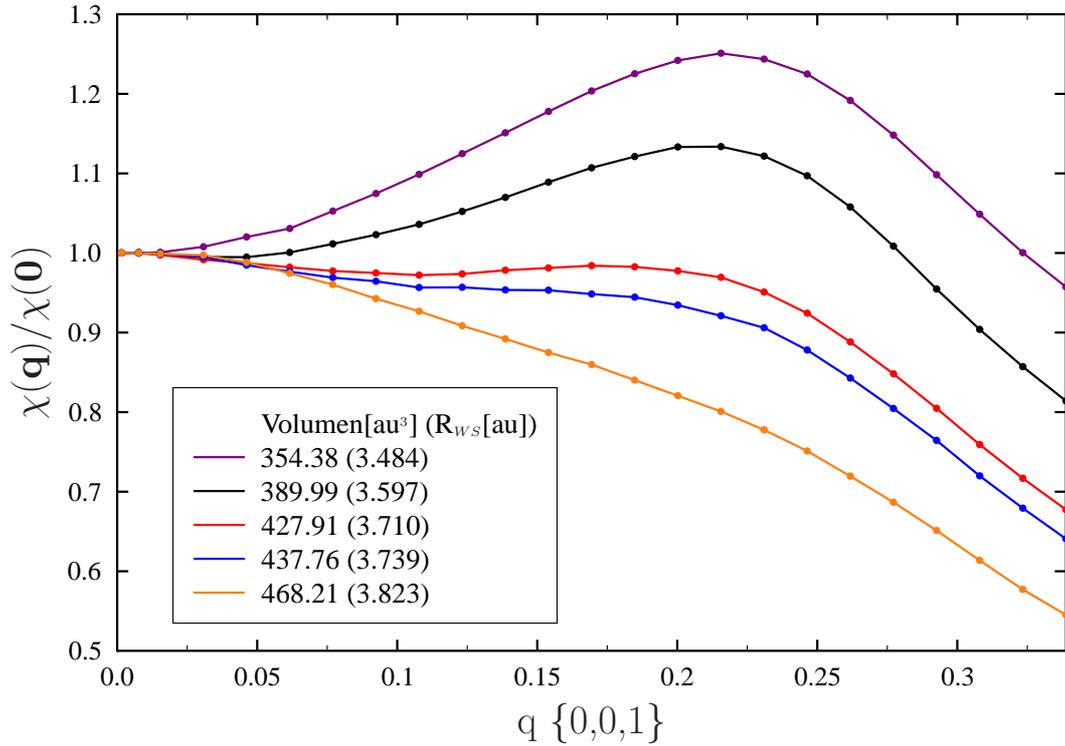


Abbildung 5.21: Normierte Spinsuszeptibilitäten bei festem c/a -Verhältnis ($c/a=1.54$) und verschiedenen Volumina. Hier zeigt sich, daß sich bei kleineren Volumina eine inkommensurable Spinstruktur bildet. Bei großen Volumina ist die magnetische Ordnung ferromagnetisch.

der ferromagnetischen und der inkommensurablen Spinstruktur bereits bei kleinen Änderungen des c/a -Verhältnisses oder des Volumens stattfindet. Besonders deutlich ist dies bei größeren Zellvolumina erkennbar. Dies steht im Einklang mit Experimenten an Terbium unter einachsiger Verspannung. Terbium ordnet in einer spiralförmigen magnetischen Struktur (Helix). Das experimentelle c/a -Verhältnis ist 1.580. Das Volumen entspricht einem Wigner-Seitz-Radius von 3.724 a.u.. Experimentell konnte für Terbium gezeigt werden [163], dass eine Änderung von nur 0.002 im c/a -Verhältnis die spiralförmige Spinstruktur zusammenbrechen lässt. Im Phasendiagramm (Abbildung 5.22) liegen die Elemente Terbium und Dysprosium in der Nähe oder im Übergangsbereich von ferromagnetischer zu inkommensurabler Ordnung. Dies stimmt mit den Experimenten überein. Bei hohen Temperaturen zeigt sich inkommensurable, bei tiefen Temperaturen ferromagnetische Ordnung. Man kann nun das Phasendiagramm von Gadolinium benutzen, um kritische Konzentrationen von Legierungen aus Gadolinium mit anderen Elementen der Seltenen Erden durch Interpolation abzuschätzen. Diese Werte sind in Tabelle 5.4 im Vergleich zu den vorhandenen experimentellen Daten dargestellt. Für die Legierungen von Gadolinium mit Dysprosium und Homium erhält man eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Ebenso ist es möglich, Vorhersagen für die magnetische Ordnung anderer schweren Seltenen Erden basierend auf den Daten für Gadolinium zu machen, indem man sich das Maximum der Suszeptibilität von Gadolinium an den Gitterparametern der Seltenen Erden ansieht (siehe Abbildung 5.23a). Betrachtet man beispielsweise Terbium (exp. $c/a=1.580$, WS-Radius=3.724 a.u.), hat die Suszeptibilität (von Gd) ein Maximum bei einem Vektor $\mathbf{q} = \{0, 0, 0.13\}$, in guter Über-

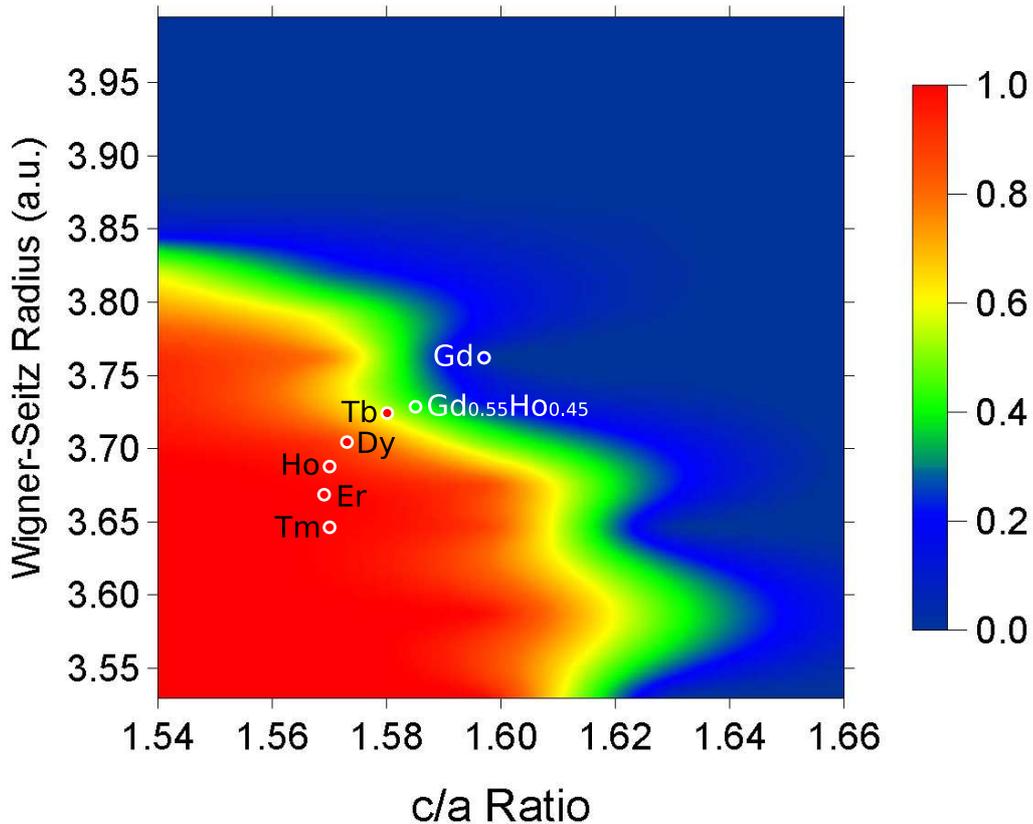


Abbildung 5.22: Magnetisches Phasendiagramm von Gadolinium für verschiedene c/a -Verhältnisse und Volumina (hier durch den Wigner-Seitz-Radius dargestellt). Die Farbe symbolisiert die magnetische Ordnung. Ein Wert von 0 (blau) bezeichnet eine ferromagnetische Ordnung, ein Wert von 1 (rot) eine inkommensurable Spinstruktur. Dazwischen gibt es Bereiche konkurrierender magnetischer Strukturen. Bei einem Wert von 0.5 (grün) sind die Peaks der Spinsuszeptibilität gerade gleich groß (siehe Abbildungen 5.17 und 5.21). Die Gitterparameter anderer schwerer Seltener Erden sind durch kleine Kreise markiert. In deren Innerem ist mit der Farbe entsprechend der Skala die experimentelle Spinstruktur gekennzeichnet. Für die Gd-Ho-Legierung ist der Wert der kritischen Konzentration eingezeichnet, bei dem sich gerade die Spinstruktur ändert (siehe Tabelle 5.4).

einstimmung mit dem experimentellen Ordnungsvektor von Tb $\mathbf{q}_{exp.} = \{0, 0, 0.11\}$. Entlang der Reihe der schweren Seltenen Erden zeigen die Berechnungen der Ordnungsvektoren (vergl. Abbildung 5.23) eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Ordnungsvektoren für die Elemente Ho, Er und Tm liegen sehr nahe beieinander.

Gadolinium hat eine halb gefüllte f-Schale, also ein verschwindendes Orbitalmoment $L=0$. Deshalb konnte bei den Rechnungen zu Gadolinium die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden. Für alle anderen Elemente der Reihe ist die Spin-Bahn-Kopplung jedoch wichtig. Dies trifft insbesondere auf die Bestimmung der Größe lokaler magnetischer Momente und der Ordnungstemperatur zu. Berücksichtigt man dies, kann man die Resultate von Gadolinium für die magnetischen Ordnungstemperaturen auch auf die Reihe der schweren Seltenen Erden übertragen (vergl. Abbildung 5.23b). Dort wurden die theoretischen Ordnungstemperaturen mit

kritische Konzentration, x_c		
System	Theo.	Exp.
Gd _{1-x} Tb _x	0.78	
Gd _{1-x} Dy _x	0.56	0.50 [164]
Gd _{1-x} Ho _x	0.49	0.45 aus [137]
Gd _{1-x} Er _x	0.45	
Gd _{1-x} Tm _x	0.42	

Tabelle 5.4: Kritischen Konzentrationen von Legierungen mit Gadolinium und anderen Seltenen Erden. Unterhalb der kritischen Konzentration x_c ordnen die Systeme ferromagnetisch, oberhalb in einer inkommensurablen Spinstruktur. Die Werte basieren auf den Rechnungen von reinem Gadolinium (vergl. Abbildung 5.22).

dem de Gennes-Faktor $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ [165] skaliert, wobei g_J der Lande-g-Faktor und J das magnetische Gesamtmoment ist. Ausgehend von Gadolinium unterschätzen die Resultate die Ordnungstemperatur systematisch. Dennoch wird der richtige Trend reproduziert. Der Grund hierfür ist, dass die magnetische Ordnung und der magnetische Ordnungsvektor wesentlich durch spd-Leitungselektronen bestimmt wird, die jedoch nur wenig von der Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst werden.

Somit zeigt sich ein physikalisches Bild der magnetischen Eigenschaften der schweren Seltenen Erden ab, welches mit dem magnetischen Phasendiagramm von Gadolinium verbunden ist. Die Ergebnisse aus Tabelle 5.4 demonstrieren, wie sich die kritische Konzentration einer Gd Legierung mit einem anderen Element der Reihe der schweren Seltenen Erden ergibt. Die Resultate zeigen auch deutlich, dass das c/a -Verhältnis, das Volumen und die Form der Fermifläche eine wichtige Rolle in der Ausbildung der magnetischen Struktur spielen. Wie sich auch zeigt, stellt sich nicht immer für c/a -Verhältnisse kleiner als solche, bei denen ein webbing der Fermiflächen auftritt, eine inkommensurable Spinstruktur ein. Es bedarf auch noch eines bestimmten kleineren Zellvolumens. Experimentell werden die Zellvolumina mit größer werdender Ordnungszahl kleiner (Lanthaniden-Kontraktion). Die hier vorgestellten Resultate lassen darauf schließen, dass diese Kontraktion die Ausbildung einer inkommensurablen magnetischen Struktur begünstigt. Die Rolle, die die verschiedenen Typen von Valenzelektronen zur Ausbildung der magnetischen Struktur spielen, ist nun klar. Die ungebundenen spd-Elektronen, deren Konfiguration bei allen Elementen der Reihe gleich ist, vermitteln die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten und dem nesting der Fermifläche. Dadurch werden Instabilitäten der paramagnetischen Phase bestimmt, die dann zur Ausbildung eine inkommensurablen Spindichtewelle führen. Die 4f-Elektronen sind hingegen im Wesentlichen für die Ausbildung der magnetischen Momente verantwortlich. Sie spielen aber auch indirekt durch die Lanthaniden-Kontraktion eine Rolle zur Ausbildung einer inkommensurablen magnetischen Ordnung.

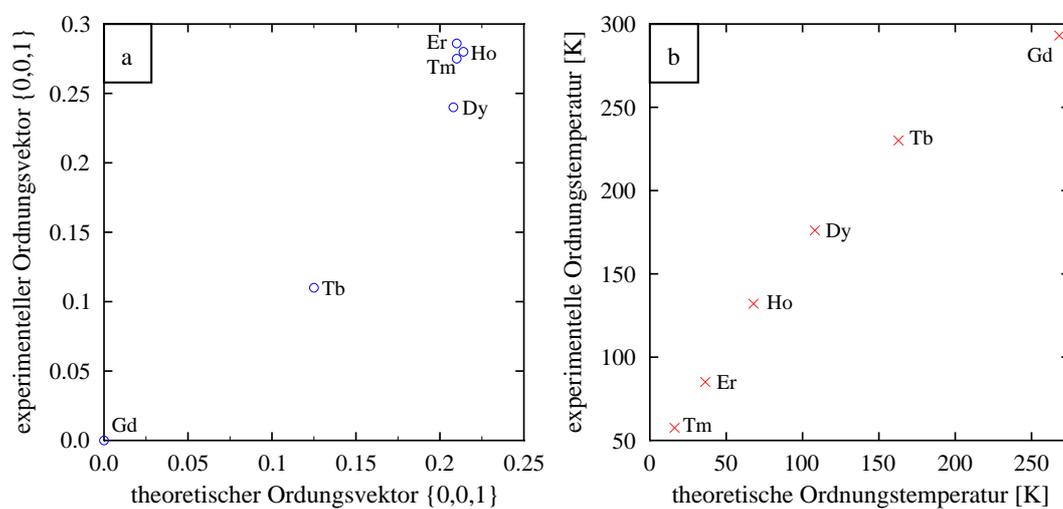


Abbildung 5.23: Alle theoretischen Werte basieren auf den Rechnungen von Gadolinium. **a)** Größe des magnetischen Ordnungsvektors im Vergleich der Rechnungen zu experimentellen Ergebnissen für schwere Seltene Erden. **b)** die dazugehörigen kritischen Temperaturen. Die aus den Rechnungen gewonnenen Temperaturen sind mit dem de Gennes-Faktor multipliziert (siehe Text). Die Temperaturen sind systematisch unterschätzt, zeigen aber den richtigen Trend.

Literaturverzeichnis

- [1] SPALDIN, NICOLA A. und MANFRED FIEBIG: *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. Science, 309(5733):391–392, 2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1113357>.
- [2] ERNST, ARTUR, MARTIN LÜDERS, MARKUS DÄNE, DIEMO KÖDDERITZSCH, PAWEŁ BUCZEK, WALTER M. TEMMERMAN, DZIDKA SZOTEK und WOLFRAM HERGERT: *HUTSEPOT KKR Code*. nicht veröffentlicht.
- [3] BORN, M. und J. OPPENHEIMER: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [4] THOMAS, L. H.: *The calculation of atomic fields*. Proc. Cambridge Phil. Soc., 23:542–548, 1927.
- [5] FERMI, E.: *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 48(1-2):73–79, Jan. 1928. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01351576>.
- [6] HARTREE, D. R.: *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 24:89–110, 1928.
- [7] FOCK, V.: *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61:126–148, Jan 1930. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [8] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 136(3B):B864–B871, Nov 1964. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [9] LEVY, MEL: *Electron densities in search of Hamiltonians*. Phys. Rev. A, 26(3):1200–1208, Sep 1982. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.26.1200>.
- [10] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [11] JONES, R. O. und O. GUNNARSSON: *The density functional formalism, its applications and prospects*. Rev. Mod. Phys., 61(3):689–746, Jul 1989. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- [12] BARTH, U. VON und L. HEDIN: *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*. J. Phys. C: Solid State Phys., 5:1629–1642, Jul 1972. URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012>.
- [13] PERDEW, J. P. und ALEX ZUNGER: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23(10):5048–5079, May 1981. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [14] CEPERLEY, D.: *Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions*. Phys. Rev. B, 18(7):3126–3138, Oct 1978. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.18.3126>.
- [15] CEPERLEY, D. M. und B. J. ALDER: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett., 45(7):566–569, Aug 1980. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [16] PERDEW, JOHN P. und YUE WANG: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, 45(23):13244–13249, Jun 1992. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.

- [17] BARTH, U VON und L HEDIN: *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 5(13):1629–1642, 1972. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3719/5/1629>.
- [18] KORRINGA, J.: *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal.* Physica, 13:392–400, 1947. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(47\)90013-X](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(47)90013-X).
- [19] KOHN, W. und N. ROSTOKER: *Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium.* Phys. Rev., 94(5):1111–1120, Jun 1954. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.1111>.
- [20] WILDBERGER, K., R. ZELLER und P. H. DEDERICHS: *Screened KKR-Green's-function method for layered systems.* Phys. Rev. B, 55(15):10074–10080, Apr 1997. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.10074>.
- [21] ELLIOTT, R. J., J. A. KRUMHANSL und P. L. LEATH: *The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems.* Rev. Mod. Phys. 46, 46:465, 1974.
- [22] EHRENREICH, H. und L. SCHWARTZ: eds. *H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Academic Press, New York) p. 149.* Solid State Phys. 31, 1976.
- [23] STOCKS, G. M. und H. WINTER: *The Electronic Structure of Complex Systems.* eds. P. Phariseau and W.M. Temmermann, Plenum Press, NATO ASI Series Physics B, 113:463, 1984.
- [24] GYORFFY, B. L. und G. M. STOCKS: *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces.* eds. P. Phariseau, B.L. Gyorffy and L. Scheire, Plenum Press, NATO ASI Series Physics B, 113:463, 1984.
- [25] TUREK, I., V. DRCHAL, J. KUDRNOVSKY, M. SOB und P. WEINBERGER: *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces.* Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [26] MERMIN, N. DAVID: *Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas.* Phys. Rev., 137(5A):A1441–A1443, Mar 1965.
- [27] GYORFFY, B. L., A. J. PINDOR, J. STAUNTON, G. M. STOCKS und H. WINTER: *A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals.* J. Phys. F: Met. Phys., 15:1337–1386, June 1985.
- [28] WANG, S. Q., W. E. EVENSON und J. R. SCHRIEFFER: *Theory of Itinerant Ferromagnets Exhibiting Localized-Moment Behavior above the Curie Point.* Phys. Rev. Lett., 23(2):92–95, Jul 1969. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.23.92>.
- [29] EVENSON, W. E., J. R. SCHRIEFFER und S. Q. WANG: *New Approach to the Theory of Itinerant Electron Ferromagnets with Local-Moment Characteristics.* Journal of Applied Physics, 41(3):1199–1204, 1970. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1658878>.
- [30] CYROT, M.: *Phase Transition in Hubbard Model.* Phys. Rev. Lett., 25(13):871–874, Sep 1970. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.871>.
- [31] LACOUR-GAYET, P. und M. CYROT: *Magnetic properties of the Hubbard model.* J. Phys. C: Solid State Phys., 7:400–408, Jan. 1974. URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/7/2/018>.
- [32] HUBBARD, J.: *The magnetism of iron.* Phys. Rev. B, 19(5):2626–2636, Mar 1979. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.19.2626>.
- [33] HUBBARD, J.: *Magnetism of iron. II.* Phys. Rev. B, 20(11):4584–4595, Dec 1979. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4584>.
- [34] HUBBARD, J.: *Magnetism of nickel.* Phys. Rev. B, 23(11):5974–5977, Jun 1981. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5974>.
- [35] HASEGAWA, HIDEO: *Single-Site Functional-Integral Approach to Itinerant-Electron Ferromagnetism.* Journal of the Physical Society of Japan, 46(5):1504–1514, 1979. URL: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.46.1504>.

- [36] HASEGAWA, HIDEO: *Single-Site Spin Fluctuation Theory of Itinerant-Electron Systems with Narrow Bands*. Journal of the Physical Society of Japan, 49(1):178–188, 1980. URL: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.49.178>.
- [37] SOVEN, PAUL: *Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys*. Phys. Rev., 156(3):809–813, Apr 1967. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.156.809>.
- [38] STOCKS, G. M., W. M. TEMMERMAN und B. L. GYORFFY: *Complete Solution of the Korringa-Kohn-Rostoker Coherent-Potential-Approximation Equations: Cu-Ni Alloys*. Phys. Rev. Lett., 41(5):339–343, Jul 1978. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.339>.
- [39] GUNKEL, KLAUS: *Gesamtenergierechnung mit Lloydscher Formel für den Idealkristall*. RWTH Aachen, 1993. Diplomarbeit.
- [40] BRASPENNING, P. J. und A. LODDER: *Generalized multiple-scattering theory*. Phys. Rev. B, 49(15):10222–10230, Apr 1994.
- [41] DRITTLER, B., M. WEINERT, R. ZELLER und P. H. DEDERICH: *First-principles calculation of impurity-solution energies in Cu and Ni*. Phys. Rev. B, 39(2):930–939, Jan 1989. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.930>.
- [42] ZELLER, R.: *The Lloyds Formula*. KKR Workshop Bristol, UK, 2006. bisher unveröffentlicht.
- [43] PERDEW, JOHN P. und YUE WANG: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, 45(23):13244–13249, Jun 1992.
- [44] PERDEW, JOHN P., KIERON BURKE und MATTHIAS ERNZERHOF: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77(18):3865–3868, Oct 1996. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [45] LEE, CHENGTEH, WEITAO YANG und ROBERT G. PARR: *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, 37(2):785–789, Jan 1988. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [46] STEPHENS, P. J., F. J. DEVLIN, C. F. CHABALOWSKI und M. J. FRISCH: *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*. Journal of Physical Chemistry, 98(45):11623–11627, 1994. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [47] BECKE, AXEL D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 98(7):5648–5652, 1993. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>.
- [48] VOSKO, S. H., L. WILK und M. NUSAIR: *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys./Rev. can. phys., 58(8):1200–1211, 1980.
- [49] JONES, R. O. und O. GUNNARSSON: *The density functional formalism, its applications and prospects*. Rev. Mod. Phys., 61(3):689–746, Jul 1989. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- [50] PICKETT, WARREN E.: *Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors*. Rev. Mod. Phys., 61(2):433–512, Apr 1989. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.61.433>.
- [51] TERAOKA, K., A. R. WILLIAMS, T. OGUCHI und J. KÜBLER: *Transition-Metal Monoxides: Band or Mott Insulators*. Phys. Rev. Lett., 52(20):1830–1833, May 1984. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1830>.
- [52] TERAOKA, K., T. OGUCHI, A. R. WILLIAMS und J. KÜBLER: *Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations*. Phys. Rev. B, 30(8):4734–4747, Oct 1984. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.30.4734>.
- [53] PERDEW, J. P. und ALEX ZUNGER: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23(10):5048–5079, May 1981. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.

- [54] HEATON, RICHARD A., JOSEPH G. HARRISON und CHUN C. LIN: *Self-interaction correction for density-functional theory of electronic energy bands of solids*. Phys. Rev. B, 28(10):5992–6007, Nov 1983. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5992>.
- [55] TEMMERMAN, W. M., A. SVANE, Z. SZOTEK, H. WINTER und S. V. BEIDEN: *On the Implementation of the Self-Interaction Corrected Local Spin Density Approximation for d- and f-Electron Systems*. In: DREYSSE, HUGUES (Herausgeber): *Electronic Structure and Physical Properties of Solids – The Use of the LMTO Method*, Band 535 der Reihe *Lecture notes in Physics*, Seiten 286–312. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000. ISBN 3-540-67238-9.
- [56] FAULKNER, J. S. und G. M. STOCKS: *Theory of the specific-heat coefficient of a Hume-Rothery alloy*. Phys. Rev. B, 23(10):5628–5631, May 1981. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5628>.
- [57] FILIPPETTI, ALESSIO und NICOLA A. SPALDIN: *Self-interaction-corrected pseudopotential scheme for magnetic and strongly-correlated systems*. Phys. Rev. B, 67(12):125109, Mar 2003. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.125109>.
- [58] VOGEL, DIRK, PETER KRÜGER und JOHANNES POLLMANN: *Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors*. Phys. Rev. B, 54(8):5495–5511, Aug 1996. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.5495>.
- [59] SEIDL, A., A. GÖRLING, P. VOGL, J. A. MAJEWSKI und M. LEVY: *Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem*. Phys. Rev. B, 53(7):3764–3774, Feb 1996. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.3764>.
- [60] RIEGER, MARTIN M. und P. VOGL: *Self-interaction corrections in semiconductors*. Phys. Rev. B, 52(23):16567–16574, Dec 1995. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.16567>.
- [61] PEMMARAJU, C. D., T. ARCHER, D. SÁNCHEZ-PORTAL und S. SANVITO: *Atomic-orbital-based approximate self-interaction correction scheme for molecules and solids*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 75(4):045101, 2007. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.045101>.
- [62] VYDROV, OLEG A., GUSTAVO E. SCUSERIA, JOHN P. PERDEW, ADRIENN RUZSINSZKY und GÁBOR I. CSONKA: *Scaling down the Perdew-Zunger self-interaction correction in many-electron regions*. The Journal of Chemical Physics, 124(9):094108, 2006. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2176608>.
- [63] BYLASKA, ERIC J., KIRIL TSEMEKHMAN und FEI GAO: *New development of self-interaction corrected DFT for extended systems applied to the calculation of native defects in 3C-SiC*. Phys. Scr., T124:86–90, 2006. URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/2006/T124/017>.
- [64] KASINATHAN, DEEPA, J. KUNEŠ, K. KOEPERNIK, CRISTIAN V. DIACONU, RICHARD L. MARTIN, IONUȚ D. PRODAN, GUSTAVO E. SCUSERIA, NICOLA SPALDIN, L. PETIT, T. C. SCHULTHESS und W. E. PICKETT: *Mott transition of MnO under pressure: A comparison of correlated band theories*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 74(19):195110, 2006. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195110>.
- [65] SVANE, A. und O. GUNNARSSON: *Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism*. Phys. Rev. Lett., 65(9):1148–1151, Aug 1990. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.1148>.
- [66] SZOTEK, Z., W. M. TEMMERMAN und H. WINTER: *Application of the self-interaction correction to transition-metal oxides*. Phys. Rev. B, 47(7):4029–4032, Feb 1993. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.4029>.
- [67] ZAAENEN, J., G. A. SAWATZKY und J. W. ALLEN: *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*. Phys. Rev. Lett., 55(4):418–421, Jul 1985. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.418>.

- [68] BRANDOW, B. H.: *Electronic structure of Mott insulators*. Advances in Physics, 26(5):651–808, 1977. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00018737700101443>.
- [69] SAWATZKY, G. A. und J. W. ALLEN: *Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO*. Phys. Rev. Lett., 53(24):2339–2342, Dec 1984. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2339>.
- [70] SHEN, Z.-X., C. K. SHIH, O. JEPSEN, W. E. SPICER, I. LINDAU und J. W. ALLEN: *Aspects of the correlation effects, antiferromagnetic order, and translational symmetry of the electronic structure of NiO and CoO*. Phys. Rev. Lett., 64(20):2442–2445, May 1990. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.2442>.
- [71] SHEN, Z.-X., R. S. LIST, D. S. DESSAU, B. O. WELLS, O. JEPSEN, A. J. ARKO, R. BARTLETT, C. K. SHIH, F. PARMIGIANI, J. C. HUANG und P. A. P. LINDBERG: *Electronic structure of NiO: Correlation and band effects*. Phys. Rev. B, 44(8):3604–3626, Aug 1991. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.3604>.
- [72] SHULL, C. G., W. A. STRAUER und E. O. WOLLAN: *Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances*. Phys. Rev., 83(2):333–345, Jul 1951. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.83.333>.
- [73] TOMBS, N. C. und H. P. ROOKSBY: *Structure of Monoxides of some Transition Elements at Low Temperatures*. letters to nature, 165:442–443, Mar 1950. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/165442b0>.
- [74] GREENWALD, SELMA und J. SAMUEL SMART: *Deformations in the Crystal Structures of Anti-ferromagnetic Compounds*. nature, 166:523 – 524, Sept 1950. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/166523a0>.
- [75] SHAKED, H., J. FABER und R. L. HITTERMAN: *low-temperature magnetic structure of mno: a high-resolution neutron-diffraction study*. Phys. Rev. B, 38(16):11901–11903, Dec 1988. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.38.11901>.
- [76] ROOKSBY, H.P.: *A note on the structure of nickel oxide at subnormal and elevated temperatures*. Acta Cryst., 1:226–227, June 1948.
- [77] PASK, J. E., D. J. SINGH, I. I. MAZIN, C. S. HELLBERG und J. KORTUS: *Structural, electronic, and magnetic properties of MnO*. Phys. Rev. B, 64(2):024403, Jun 2001. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.024403>.
- [78] PENDRY, J. B.: *Low energy electron diffraction: the theory and its application to determination of surface structure*. Acad. Pr., 1974. ISBN: 0-12-550550-7.
- [79] PENDRY, J. B.: *Theory of photoemission*. Surface Science, 57:679–705, 1976. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90355-1](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(76)90355-1).
- [80] ZELLER, R., P. H. DEDERICHS, B. ÚJFALUSSY, L. SZUNYOGH und P. WEINBERGER: *Theory and convergence properties of the screened Korringa-Kohn-Rostoker method*. Phys. Rev. B, 52(12):8807–8812, Sep 1995. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.8807>.
- [81] WILDBERGER, K., R. ZELLER und P. H. DEDERICHS: *Screened KKR-Green's-function method for layered systems*. Phys. Rev. B, 55(15):10074–10080, Apr 1997. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.10074>.
- [82] SZUNYOGH, L., B. ÚJFALUSSY, P. WEINBERGER und J. KOLLÁR: *Self-consistent localized KKR scheme for surfaces and interfaces*. Phys. Rev. B, 49(4):2721–2729, Jan 1994. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.2721>.
- [83] UIBRACKER, C., L. SZUNYOGH, B. ÚJFALUSSY, P. WEINBERGER, A. ERNST und P. H. DEDERICHS: *Screening transformations for two-dimensional structure constants*. Philosophical Magazine Part B, 78:423–427, 1998. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/13642819808206740>.

- [84] KÖDDERITZSCH, D., W. HERGERT, W. M. TEMMERMAN, Z. SZOTEK, A. ERNST und H. WINTER: *Exchange interactions in NiO and at the NiO(100) surface*. Phys. Rev. B, 66(6):064434, Aug 2002. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.064434>.
- [85] DUDAREV, S. L., A. I. LIECHTENSTEIN, M. R. CASTELL, G. A. D. BRIGGS und A. P. SUTTON: *Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images*. Phys. Rev. B, 56(8):4900–4908, Aug 1997. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.4900>.
- [86] SASAKI, S., K. FUJINO, Y. TAKÉUCHI und R. SADANAGA: *On the estimation of atomic charges by the X-ray method for some oxides and silicates*. Acta Crystallographica Section A, 36(6):904–915, Nov 1980. URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739480001908>.
- [87] LANDOLDT-BÖRNSTEIN, NEW SERIES, GROUP III: *Numerical Data and Functional Relations in Science and Technology*, Band 27g, Various Other Oxides. Springer Verlag, 1992.
- [88] FJELLVÅGA, HELMER, FREDRIK GRØNVOLDA, SVEIN STØLEN und BJØRN HAUBACK: *On the Crystallographic and Magnetic Structures of Nearly Stoichiometric Iron Monoxide*. Journal of Solid State Chemistry, 124:52–57, June 1996. URL: <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1996.0206>.
- [89] SCHMAHL, NORBERT G. und G. F. EIKERLING: *Cryptomodifications of copper(II) oxide*. Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany), 62:268, 1968.
- [90] N. G. SCHMAHL, J. BARTHEL, G. F. EIKERLING: *Röntgenographische Untersuchungen an den Systemen MgO–CuO und NiO–CuO*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 332:230–237, 1964. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19643320503>.
- [91] KHAN, D. C. und R. A. ERICKSON: *Magnetic Form Factor of Co^{++} Ion in Cobaltous Oxide*. Phys. Rev. B, 1(5):2243–2249, Mar 1970. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2243>.
- [92] H.K. BOWEN, D. ADLER und B.H. AUER: *Electrical and optical properties of FeO*. Journal of Solid State Chemistry, 12:355–359, Jan 1975. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90340-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90340-0).
- [93] KIM, BONG-SOO, SAYONG HONG und DAVID W. LYNCH: *Inverse-photoemission measurement of iron oxides on polycrystalline Fe*. Phys. Rev. B, 41(17):12227–12229, Jun 1990. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.12227>.
- [94] SAWATZKY, G. A. und J. W. ALLEN: *Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO*. Phys. Rev. Lett., 53(24):2339–2342, Dec 1984. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2339>.
- [95] DUDAREV, S. L., G. A. BOTTON, S. Y. SAVRASOV, Z. SZOTEK, W. M. TEMMERMAN und A. P. SUTTON: *Electronic Structure and Elastic Properties of Strongly Correlated Metal Oxides from First Principles: LSDA + U, SIC-LSDA and EELS Study of UO_2 and NiO*. physica status solidi (a), 166(1):429–443, 1998. URL: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199803\)166:1<429::AID-PSSA429>3.0.CO;2-F](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199803)166:1<429::AID-PSSA429>3.0.CO;2-F).
- [96] ANDERSEN, O. KROGH: *Linear methods in band theory*. Phys. Rev. B, 12(8):3060–3083, Oct 1975. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [97] ANDERSEN, O. K. und O. JEPSEN: *Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory*. Phys. Rev. Lett., 53(27):2571–2574, Dec 1984. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2571>.
- [98] KÖDDERITZSCH, DIEMO: *Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden mittels selbstwechselwirkungskorrigierter Dichtefunktionaltheorie: Volumenkristalle, Oberflächen und Punktdefekte*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003. urn:nbn:de:gbv:3-000005008 URL: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/03/03H088/index.htm>.
- [99] FISCHER, GUNTRAM: *ab initio-Berechnung von magnetischen Wechselwirkungen in 3d-Übergangsmetalloxiden*, 2006. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

- [100] LIECHTENSTEIN, A. I., M. I. KATSNELSON, V. P. ANTROPOV und V. A. GUBANOV: *Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 67:65–74, 1987. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90721-9](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(87)90721-9).
- [101] OHNO, H.: *Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic*. Science, 281(5379):951–956, Aug 1998. URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.281.5379.951>.
- [102] WOLF, S. A., D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNÁR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA und D. M. TREGER: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science, 294(5546):1488–1495, Nov 2001. URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1065389>.
- [103] JEDEMA, F. J., A. T. FILIP und B. J. VAN WEES: *Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve*. Nature, 410:345–348, March 2001. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/35066533>.
- [104] WANG, K. Y., R. P. CAMPION, K. W. EDMONDS, M. SAWICKI, T. DIETL, C. T. FOXON und B. L. GALLAGHER: *Magnetism in (Ga,Mn)As thin films with T_C up to 173K*. In: MENDEZ, J. und C. G. VAN DE WALLE (Herausgeber): *Proceedings of 27th International Conference on Physics of Semiconductors*. Springer, New York, 2005.
- [105] DIETL, T., H. OHNO, F. MATSUKURA, J. CIBERT und D. FERRAND: *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*. Science, 287(5455):1019 – 1022, Feb 2000. URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>.
- [106] MATSUMOTO, YUJI, MAKOTO MURAKAMI, TOMOJI SHONO, TETSUYA HASEGAWA, TOMOTERU FUKUMURA, MASASHI KAWASAKI, PARHAT AHMET, TOYOHITO CHIKYOW, SHIN YA KOSHIHARA und HIDEOMI KOINUMA: *Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide*. Science, 291(5505):854–856, Jan 2001. URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1056186>.
- [107] VENKATESAN, M., C. B. FITZGERALD und J. M. D. COEY: *Thin films: Unexpected magnetism in a dielectric oxide*. Nature, 430:630, Aug 2004. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/430630a>.
- [108] COEY, J. M. D., M. VENKATESAN und C. B. FITZGERALD: *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides*. Nature Materials, 4:173–179, 2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1310>.
- [109] PHILIP, J., A. PUNNOOSE, B. I. KIM, K. M. REDDY, S. LAYNE, J. O. HOLMES, B. SATPATI, P. R. LECLAIR, T. S. SANTOS und J. S. MOODERA: *Carrier-controlled ferromagnetism in transparent oxide semiconductors*. Nature Materials, 5:298–304, 2006. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1613>.
- [110] FUKUMURA, T., ZHENGWU JIN, A. OHTOMO, H. KOINUMA und M. KAWASAKI: *An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO*. Applied Physics Letters, 75(21):3366–3368, 1999. URL: <http://link.aip.org/link/?APL/75/3366/1>.
- [111] YE, LIN-HUI und A. J. FREEMAN: *Defect compensation, clustering, and magnetism in Cr-doped anatase TiO_2* . Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 73(8):081304, 2006. URL: <http://link.aps.org/abstract/PRB/v73/e081304>.
- [112] PEMMARAJU, CHAITANYA DAS und S. SANVITO: *Ferromagnetism Driven by Intrinsic Point Defects in HfO_2* . Physical Review Letters, 94(21):217205, 2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.217205>.
- [113] OSTANIN, S., A. ERNST, L. M. SANDRATSKII, P. BRUNO, M. DÄNE, I. D. HUGHES, J. B. STAUNTON, W. HERGERT, I. MERTIG und J. KUDRNOVSKÝ: *Mn-Stabilized Zirconia: From Imitation Diamonds to a New Potential High- T_C Ferromagnetic Spintronics Material*. Phys. Rev. Lett., 98(1):016101, Jan 2007. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.016101>.

- [114] OSTANIN, S., A. J. CRAVEN, D. W. MCCOMB, D. VLACHOS, A. ALAVI, A. T. PAXTON und M. W. FINNIS: *Electron energy-loss near-edge shape as a probe to investigate the stabilization of yttria-stabilized zirconia*. Phys. Rev. B, 65(22):224109, Jun 2002. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.224109>.
- [115] DRAVID, VINAYAK P., V. RAVIKUMAR, MICHAEL R. NOTIS, CHARLES E. LYMAN, GUY DHALENNE und ALEXANDRE REVCOLEVSCHI: *Stabilization of Cubic Zirconia with Manganese Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 77(10):2758–2762, Oct. 1994. URL: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04673.x>.
- [116] NGAI, T., W. J. QI, R. SHARMA, J. FRETWELL, X. CHEN, J. C. LEE und S. BANERJEE: *Electrical properties of ZrO₂ gate dielectric on SiGe*. Applied Physics Letters, 76(4):502–504, 2000. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.125801>.
- [117] LAJAVARDI, MANOUCHEHR, DONALD J. KENNEYA und SHENG HSIEN LIND: *Time-Resolved Phase Transitions of the Nanocrystalline Cubic to Submicron Monoclinic Phase in Mn₂O₃-ZrO₂*. J. Chin. Chem. Soc., 47:1055–1063, 2000.
- [118] WANG, S. J., A. C. H. HUAN, Y. L. FOO, J. W. CHAI, J. S. PAN, Q. LI, Y. F. DONG, Y. P. FENG und C. K. ONG: *Energy-band alignments at ZrO₂/Si, SiGe, and Ge interfaces*. Applied Physics Letters, 85(19):4418–4420, 2004. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1819988>.
- [119] OKABAYASHI, J., S. TOYODA, H. KUMIGASHIRA, M. OSHIMA, K. USUDA, M. NIWA und G. L. LIU: *Chemical reaction and metallic cluster formation by annealing-temperature control in ZrO₂ gate dielectrics on Si*. Applied Physics Letters, 85(24):5959–5961, 2004. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1835001>.
- [120] MEINEL, K., A. EICHLER, S. FÖRSTER, K.-M. SCHINDLER, H. NEDDERMEYER und W. WIDDRA: *Surface and interface structures of epitaxial ZrO₂ films on Pt(111): Experiment and density-functional theory calculations*. Phys. Rev. B, 74(23):235444, Dec 2006. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.235444>.
- [121] KÖNIG, JÜRGEN, T. JUNGWIRTH und A. H. MACDONALD: *Theory of magnetic properties and spin-wave dispersion for ferromagnetic (Ga,Mn)As*. Phys. Rev. B, 64(18):184423, Oct 2001. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184423>.
- [122] KRSTAJIC, P. M., F. M. PEETERS, V. A. IVANOV, V. FLEUROV und K. KIKOIN: *Double-exchange mechanisms for Mn-doped III-V ferromagnetic semiconductors*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 70(19):195215, 2004. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195215>.
- [123] JUNGWIRTH, T., JAIRO SINOVA, J. MASEK, J. KUCERA und A. H. MACDONALD: *Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors*. Reviews of Modern Physics, 78(3):809, 2006. URL: <http://link.aps.org/abstract/RMP/v78/p809>.
- [124] VLADIMIR I. ANISIMOV, F. ARYASETIWAN und A. I. LICHTENSTEIN: *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method*. J. Phys.: Condens. Matter, 9:767–808, Jan 1997. URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/4/002>.
- [125] SCHULTHESS, T. C., W. M. TEMMERMANN, Z. SZOTEK, W. H. BUTTLER und G. M. STOCKS: *Electronic structure and exchange coupling of Mn impurities in III V semiconductors*. Nature Materials, 4:838–844, Oct 2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1509>.
- [126] ERNST, A., L. M. SANDRATSKII, M. BOUHASSOUNE, J. HENK und M. LÜDERS: *Weakly Dispersive Band near the Fermi Level of GaMnAs Due to Mn Interstitials*. Physical Review Letters, 95(23):237207, 2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.237207>.
- [127] SATO, K., P. H. DEDERICHS und H. KATAYAMA-YOSHIDA: *Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles*. Europhysics Letters (EPL), 61(3):403–408, 2003. URL: <http://stacks.iop.org/0295-5075/61/403>.

- [128] SATO, K., H. KATAYAMA-YOSHIDA und P. H. DEDERICHs: *Dilute Magnetic Semiconductors*. In: *Ab Initio (from electronic structure) Calculation of Complex Processes in Materials*, Nummer 70 in Ψ_k Newsletter, Seiten 93–110. Ψ_k Newsletter, <http://psi-k.dl.ac.uk/>, August 2005. URL: <http://psi-k.dl.ac.uk/>.
- [129] WILLIAMS, A. R., J. KÜBLER und C. D. GELATT: *Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations*. Phys. Rev. B, 19(12):6094–6118, Jun 1979. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.19.6094>.
- [130] SANDRATSKII, L. M. und P. BRUNO: *Exchange interactions and Curie temperature in (Ga,Mn)As*. Phys. Rev. B, 66(13):134435, Oct 2002. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.134435>.
- [131] KRESSE, G. und J. FURTHMÜLLER: *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B, 54(16):11169–11186, Oct 1996. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [132] GSCHNEIDNER, K. A. und L. EYRING (Herausgeber): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 1*. North Holland, 1978.
- [133] JENSEN, J. und A. K. MACKINTOSH: *Rare Earth Magnetism*. Clarendon, Oxford, 1991.
- [134] KEETON, S. C. und T. L. LOUCKS: *Electronic Structure of Rare-Earth Metals. I. Relativistic Augmented-Plane-Wave Calculations*. Phys. Rev., 168(3):672–678, Apr 1968. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.168.672>.
- [135] DUGDALE, S. B., H. M. FRETWELL, M. A. ALAM, G. KONTRYM-SZNAJD, R. N. WEST und S. BADRZADEH: *Direct Observation and Calipering of the 'Webbing' Fermi Surface of Yttrium*. Phys. Rev. Lett., 79(5):941–944, Aug 1997. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.941>.
- [136] CRACKNELL, A. P. und K. C. WONG: *The Fermi Surface*. Clarendon, Oxford, 1973.
- [137] ANDRIANOV, A. VL. und O. D. CHISTIakov: *Evidence of pressure-induced antiferromagnetism in ferromagnetic $Ho_{0.4}Gd_{0.6}$* . Phys. Rev. B, 55(21):14107–14108, Jun 1997. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14107>.
- [138] ANDRIANOV, A. VL., D. I. KOSAREV und A. I. BESKROVNYI: *Helical magnetic ordering in Tb completely suppressed by uniaxial tension: Evidence of electronic topological transition and support for the nesting hypothesis*. Phys. Rev. B, 62(21):13844–13847, Dec 2000. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13844>.
- [139] EB, JEROEN WICHERT VAN DER: *Cerium, one of Nature's Purest Puzzles*. Doktorarbeit, RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN, Nov. 2000. ISBN 90-367-1322-6 URL: <http://irs.ub.rug.nl/ppn/24007856X>.
- [140] LÜDERS, M., A. ERNST, M. DÄNE, Z. SZOTEK, A. SVANE, D. KÖDDERITZSCH, W. HERGERT, B. L. GYORFFY und W. M. TEMMERMAN: *Self-interaction correction in multiple scattering theory*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 71(20):205109, 2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.205109>.
- [141] WESCHKE, E., C. LAUBSCHAT, T. SIMMONS, M. DOMKE, O. STREBEL und G. KAINDL: *Surface and bulk electronic structure of Ce metal studied by high-resolution resonant photoemission*. Phys. Rev. B, 44(15):8304–8307, Oct 1991. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.8304>.
- [142] SZOTEK, Z., W. M. TEMMERMAN und H. WINTER: *Self-interaction corrected, local spin density description of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in Ce*. Phys. Rev. Lett., 72(8):1244–1247, Feb 1994. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.1244>.
- [143] SVANE, A.: *Electronic structure of cerium in the self-interaction-corrected local-spin-density approximation*. Phys. Rev. B, 53(8):4275–4286, Feb 1996. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.4275>.

- [144] JOHANSSON, B., I. A. ABRIKOSOV, M. ALDÉN, A. V. RUBAN und H. L. SKRIVER: *Calculated Phase Diagram for the $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ Transition in Ce*. Phys. Rev. Lett., 74(12):2335–2338, Mar 1995. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2335>.
- [145] HUBBARD, J.: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution*. Proceedings of the Royal Society of London, A, 281(1386):401–419, Sept. 1964. URL: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1964.0190>.
- [146] KAKEHASHI, Y.: *Many-body coherent potential approximation, dynamical coherent potential approximation, and dynamical mean-field theory*. Phys. Rev. B, 66(10):104428, Sep 2002. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.104428>.
- [147] WILDBERGER, K., P. LANG, R. ZELLER und P. H. DEDERICHS: *Fermi-Dirac distribution in ab initio Green's-function calculations*. Phys. Rev. B, 52(15):11502–11508, Oct 1995. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.11502>.
- [148] BATES, S., S. B. PALMER, J. B. SOUSA, G. J. MCINTYRE, D. FORT, S. LEGVOLD, B. J. BEAUDRY und W. C. KOEHLER: *Magnetic structure of Gd-Y single-crystal alloys from neutron diffraction and magnetization measurements*. Phys. Rev. Lett., 55(27):2968–2971, Dec 1985. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2968>.
- [149] HUGHES, I. D., M. DÄNE, A. ERNST, W. HERGERT, M. LÜDERS, J. POULTER, J. B. STAUNTON, A. SVANE, Z. SZOTEK und W. M. TEMMERMAN: *Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements*. Nature, 446:650–653, Apr 2007. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature05668>.
- [150] HEINEMANN, MARTINA und WALTER M. TEMMERMAN: *Magnetic structures of hcp bulk gadolinium*. Phys. Rev. B, 49(6):4348–4351, Feb 1994. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4348>.
- [151] KURZ, PH., G. BIHLMAYER und S. BLÜGEL: *Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface*. J. Phys. Condens. Matter, 14:6353–6371, 2002.
- [152] ERIKSSON, O., R. AHUJA, A. ORMECI, J. TRYGG, O. HJORTSTAM, P. SÖDERLIND, B. JOHANSSON und J. M. WILLS: *Bulk and surface magnetism and interplanar spacings in Gd from first-principles calculations*. Phys. Rev. B, 52(6):4420–4426, Aug 1995. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4420>.
- [153] HARMON, B. N., V. P. ANTROPOV, A. I. LIECHTENSTEIN, I. V. SOLOVYEV und V. I. ANISIMOV: *Calculation of magneto-optical properties for 4f systems: LSDA + Hubbard U results*. J. Phys. Chem. Solids, 56:1521–1524, 1994.
- [154] RADO, G. T. und H. SUHL (Herausgeber): *Magnetism, Vol. IIB*. Academic Press Inc., New York, 1966.
- [155] STAUNTON, J. B. und B. L. GYORFFY: *Onsager cavity fields in itinerant-electron paramagnets*. Phys. Rev. Lett., 69(2):371–374, Jul 1992. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.371>.
- [156] TUREK, I., J. KUDRNOVSKÝ, G. BIHLMAYER und S. BLÜGEL: *Ab initio theory of exchange interactions and the Curie temperature of bulk Gd*. J. Phys. Condens. Matter, 15:2771–2782, 2003.
- [157] ANDRIANOV, A. V.: *Helical magnetic structures in heavy rare-earth metals as a probable manifestation of the electronic topological transition*. J. Magn. & Magn. Mater., 140-144:749–750, 1995.
- [158] ANDRIANOV, A. VL., O. A. SAVEL'eva, E. BAUER und CH. PAUL: *Magnetocrystalline phase diagram of Tb: A triple line*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 72(13):132408, 2005. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.132408>.
- [159] LIFSHITZ, I. M.: *Anomalies of electron characteristics of a metal in the high pressure region*. Sov. Phys. JETP, 11:1130–1135, 1960.

- [160] BLANTER, YA. M., M. I. KAGANOV, A. V. PANTSULAYA und A. A. VARLAMOV: *The theory of electronic topological transitions*. Phys. Rep., 245:159–257, 1994.
- [161] SZOTEK, Z., B. L. GYORFFY, G. M. STOCKS und W. M. TEMMERMAN: *Electron and electron-positron momentum distributions in concentrated random alloys*. J. Phys. F:Met. Phys., 14:2571–2599, 1984.
- [162] NORDSTRÖM, L. und A. MAVROMARAS: *Magnetic ordering of the heavy rare earths*. Europhys. Lett., 49:775–781, 2000.
- [163] ANDRIANOV, A. VL., D. I. KOSAREV und A. I. BESKROVNYI: *Helical magnetic ordering in Tb completely suppressed by uniaxial tension: Evidence of electronic topological transition and support for the nesting hypothesis*. Phys. Rev. B, 62(21):13844–13847, Dec 2000. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13844>.
- [164] MILSTEIN, FREDERICK und LAWRENCE BAYLOR ROBINSON: *Magnetic Transitions in Alloys of Gadolinium and Dysprosium*. Phys. Rev., 159(2):466–472, Jul 1967. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.159.466>.
- [165] BLUNDELL, STEPHEN: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford, 2001.

Eigene Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht.

- E1 HERGERT, W. und MARKUS DÄNE: *Group theoretical investigations of photonic band structures*. *physica status solidi (a)*, 197(3):620–634, 2003.
URL: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200303110>.
- E2 HERGERT, W., M. DÄNE und D. KÖDDERITZSCH: *Symmetry Properties of Electronic and Photonic Band Structures*. In: HERGERT, WOLFRAM, ARTHUR ERNST und MARKUS DÄNE (Herausgeber): *Computational Material Science: From Basic principles to Material Properties*, Band 642 der Reihe *Lecture notes in Physics*, Seiten 103–125. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. ISBN: 978-3-540-21051-1.
- E3 HERGERT, WOLFRAM, ARTHUR ERNST und MARKUS DÄNE (EDS.): *Computational Material Science: From Basic principles to Material Properties*. Springer, Lecture notes in physics 642 Auflage, 2004.
- E4 WENSCH, J., M. DÄNE, W. HERGERT und A. ERNST: *The solution of stationary ODE problems in quantum mechanics by Magnus methods with stepsize control*. *Computer Physics Communications*, 160(2):129–139, 2004.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJ5-4CGNSR1-1/2/b241723a298471554a15a107d4f4a3d7>.
- E5 LÜDERS, M., A. ERNST, M. DÄNE, Z. SZOTEK, A. SVANE, D. KÖDDERITZSCH, W. HERGERT, B. L. GYÖRFFY und W. M. TEMMERMAN: *Self-interaction correction in multiple scattering theory*. *Phys. Rev. B*, 71(20):205109, May 2005.
URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.205109>.
- E6 OSTANIN, S., A. ERNST, L. M. SANDRATSKII, P. BRUNO, M. DÄNE, I. D. HUGHES, J. B. STAUNTON, W. HERGERT, I. MERTIG und J. KUDRNOVSKÝ: *Mn-Stabilized Zirconia: From Imitation Diamonds to a New Potential High- T_C Ferromagnetic Spintronics Material*. *Phys. Rev. Lett.*, 98(1):016101, Jan 2007.
URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.016101>.
- E7 HUGHES, I. D., M. DÄNE, A. ERNST, W. HERGERT, M. LÜDERS, J. POULTER, J. B. STAUNTON, A. SVANE, Z. SZOTEK und W. M. TEMMERMAN: *Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements*. *Nature*, 446:650–653, Apr 2007.
URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature05668>.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mich beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben und damit zum Gelingen beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfram Hergert, der mich bereits seit der Diplomarbeit ausgezeichnet betreut hat. Ich danke für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Diskussionen und vor allem für Möglichkeit zur selbstständigen Bearbeitung dieses Themas, aber auch für die Freiheit, mich mit anderen Problemstellungen beschäftigen zu können, die nur mittelbar mit dem Thema dieser Arbeit zusammenhängen. Ebenso wurden mir die Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen sowie mehrere längere Auslandsaufenthalte ermöglicht.

Herrn Dr. Arthur Ernst möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen, der mir immer Rat und Tat zur Seite stand und mich bei unzähligen Tassen Tee in die tieferen Geheimnisse des KKR-Codes eingeweiht hat.

Viel lernen konnte ich am Daresbury Laboratory, UK. in der Gruppe von Walter Temmerman und Dzikka Szotek. Die zahlreichen Diskussionen über SIC und andere Problemstellungen waren sehr hilfreich. Ebenso gilt mein Dank Martin Lüders, der mir immer für Fragen zur Theorie oder auch zu anderen Problemstellungen zur Seite stand.

Für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei Julie Staunton und Ian Hughes von der Universität Warwick, UK. bedanken. Ohne sie wären die DLM-Rechnungen nicht möglich gewesen. Nicht vergessen möchte ich Diemo Ködderitzsch, der mir gerade am Anfang der wissenschaftlichen Arbeit begleitet hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Computational Physics, im Besonderen bei Guntram Fischer.

Für das gute Arbeitsklima möchte ich mich bei den Angehörigen der Fachgruppe Theoretische Physik der MLU Halle bedanken, ebenso bei den Mitarbeitern des Instituts für Physik. Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik, insbesondere bei den Mitarbeitern der Abteilung Theorie und der Bildstelle.

Mein Dank gilt auch allen denjenigen, die sich bereit erklärt haben, diese Arbeit Korrektur zu lesen.

Ebenso möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung bedanken, aber auch bei allen anderen, die hier nicht namentlich aufgeführt sind und zum Gelingen beigetragen haben.

Nicht vergessen möchte ich die Institutionen, die die zahlreichen Rechnungen erst ermöglicht haben. Mein Dank gilt den John von Neumann Institut für Computing in Jülich, dem Rechenzentrum der Max-Planck-Gesellschaft in Garching, aber auch in ganz besonderer Weise dem Rechenzentrum der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, das mit dem damals angeschafften Parallelrechner eine Parallelisierung des Codes und damit auch die Resultate dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich der DFG bedanken, die im Rahmen der Forschergruppe 404: „Oxidische Grenzflächen“ diese Arbeit gefördert hat. Meine Auslandsaufenthalte wurden durch das EU Research Training Network (HPRN-CT-2002-00295) 'Ab-initio Computation of Electronic Properties of f-electron Materials' unterstützt.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Däne
 Vorname: Markus Wolfgang
 Geschlecht: männlich
 Wohnsitz: Haaner Weg 1, 06246 Bad Lauchstädt, BRD
 Geburtsdatum: 20.02.1979
 Geburtsort: Merseburg, BRD
 Familienstand: ledig
 Staatsangehörigkeit: Deutsch
 akademischer Grad: Diplom Physiker (Uni)

Bildungsgang

Schulbildung:	1985-1991	Goethe-Oberschule Bad Lauchstädt
	1991-1997	Elisabeth-Gymnasium Halle, Abschluss Abitur
Studium	1997-2002	Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
	1999	Vordiplom Physik
	Oktober 2002	Physikdiplom (Thema: Berechnung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden mittels der Greensfunktionsmethode unter Berücksichtigung von Selbstwechselwirkungskorrekturen)
	ab Okt. 2002	Doktorand (Physik) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
	seit September 2007	wiss. Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
längere wissenschaftliche Auslandsaufenthalte	Juni, Juli 2004	CLRC Daresbury, GB
	Juli, Aug. 2005	CLRC Daresbury, GB
	Okt., Nov. 2005	CLRC Daresbury, GB
	Jan.-März 2006	CCLRC Daresbury, GB

Halle, den

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §5 Abs. 2b der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich Fakultät II–Chemie und Physik 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

Markus Däne