

*Ab initio*-Berechnung der optischen und phononischen  
Eigenschaften von Lithiumniobat und verwandten  
ferroelektrischen Materialien

Dissertation

vorgelegt von

Michael Friedrich



**UNIVERSITÄT PADERBORN**  
*Die Universität der Informationsgesellschaft*

Fakultät für Naturwissenschaften, Department Physik, Theoretische Physik  
2018



***Ab initio*-Berechnung der optischen und phononischen Eigenschaften von  
Lithiumniobat und verwandten ferroelektrischen Materialien**

von  
**Michael Friedrich**

Eine Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
*Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)*  
vorgelegt dem Department Physik der Fakultät für Naturwissenschaften  
an der Universität Paderborn  
2018

**Prüfungskommission**

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Artur Zrenner
Erstgutachter:	Prof. Arno Schindlmayr, Ph.D.
Zweitgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Wolf Gero Schmidt
Beisitzer:	Dr. rer. nat. Uwe Gerstmann

Eingereicht am:	26.01.2018
Tag der mündlichen Prüfung:	07.03.2018





# Kurzfassung

Grundlegende Eigenschaften der isomorphen Volumenkristalle Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ , LN) und Lithiumtantalat ( $\text{LiTaO}_3$ , LT) werden mittels *ab initio*-Methoden untersucht. Im ersten Teil dieser Dissertation werden die Vibrationseigenschaften von stöchiometrischem  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{LiTaO}_3$  im Rahmen der Dichtefunktionalstörungstheorie analysiert, um die vollständige Phononendispersion der beiden Materialien zu generieren. Das Auftreten imaginärer Frequenzen in der paraelektrischen Phase zeigt, dass diese nicht aus einer energetischen Minimumstruktur herrühren und befindet sich im Einklang mit einem Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang. Die berechnete Nullpunktsrenormierung der elektronischen Kohn-Sham-Eigenwerte offenbart eine Vibrationskorrektur der elektronischen Bandlücke von 0.41 eV bei 0 K, die sich in exzellenter Übereinstimmung mit extrapolierten temperaturabhängigen Messungen befindet. Außerdem beläuft sich die zusätzliche temperaturabhängige Rotverschiebung der Bandlücke auf 0.1 eV bei Raumtemperatur.

Der zweite Teil der Arbeit ist auf die optischen Eigenschaften von LN ausgerichtet. Die dielektrische Funktion von defektfreiem, kongruentem und Titan-dotiertem Lithiumniobat wird mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie berechnet, wobei ein modellhafter langreichweitiger Beitrag für das Austauschkorrelationsfunktional verwendet wird, um die Elektron-Loch-Bindung zu berücksichtigen. Die Auswirkungen von Polaronen, die an isolierten Niobdefekten angesiedelt sind, und Bipolaronen, welche sich bis zum benachbarten Niobatom ausdehnen, werden im Detail untersucht. Dabei werden vier verschiedene Niobpunktdefekte und -defektcluster modelliert und analysiert. Die experimentell beobachteten Absorptionsmerkmale der Polaronen können am besten mit dem Zwischengitter-Vakanz-Paar  $\text{Nb}_\text{V}-\text{V}_\text{Li}$  erklärt werden. Weiterhin liegt der Fokus auf dem Einfluss von Titansubstitutionsatomen, überwiegend simuliert auf Lithiumgitterplätzen. Es wird gezeigt, dass eine steigende Titankonzentration den Brechungsindex und die Reflektivität erhöht.



# Abstract

Fundamental bulk properties of the isomorphic ferroelectrics lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ , LN) and lithium tantalate ( $\text{LiTaO}_3$ , LT) are investigated from first principles. In the first part of the thesis the vibrational properties of stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  are analyzed within density-functional perturbation theory in order to obtain the complete phonon dispersion of the materials. The presence of phonons with imaginary frequencies for the paraelectric phases reveals that they do not correspond to a minimum-energy structure, which is compatible with an order-disorder-type phase transition. The calculated zero-point renormalization of the electronic Kohn-Sham eigenvalues of LN indicates a vibrational correction of the electronic band gap of 0.41 eV at 0 K, which is in excellent agreement with the extrapolated temperature-dependent measurements. Also, the additional temperature-dependent redshift of the band gap is evaluated and amounts up to 0.1 eV at room temperature.

The second part of the thesis focuses on the optical properties of LN. The dielectric function of pristine, congruent and titanium-doped lithium niobate is calculated within time-dependent density-functional theory. A model long-range contribution is employed for the exchange-correlation kernel in order to account for the electron-hole binding. The effects of polarons that occur at isolated niobium defects and bipolarons that extend to the neighboring regular niobium atom are discussed in detail. Four different niobium point defects and simple defect structures are modeled and analyzed. The experimentally observed polaron absorption features can be best explained by the interstitial-vacancy pairs  $\text{Nb}_\text{V}-\text{V}_\text{Li}$ . Further studies cover the influence of substitutional titanium atoms primarily on lithium sites. It is shown that an increasing titanium concentration enhances the values of the refractive indices and the reflectivity.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>4</b>
2.1 Einleitung . . . . .	4
2.2 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	7
2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem . . . . .	7
2.2.2 Kohn-Sham-Verfahren . . . . .	8
2.2.3 Lokale-Dichte-Näherung . . . . .	10
2.2.4 Generalisierte Gradienten-Näherung . . . . .	12
2.2.5 Das Bandlückenproblem . . . . .	14
2.2.6 Hybridfunktionale . . . . .	15
2.2.7 DFT+ $U$ . . . . .	17
2.2.8 Periodizität und Basissatz . . . . .	19
2.2.9 Pseudopotentiale . . . . .	21
2.3 Gitterschwingungen . . . . .	23
2.4 Dichtefunktionalstörungstheorie . . . . .	26
2.4.1 Periodische Störungen ungleich der Gitterperiodizität . . . . .	30
2.4.2 Statische homogene Felder . . . . .	32

2.5	Elektron-Phonon-Kopplung . . . . .	34
2.6	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie . . . . .	38
2.6.1	Lineare Antwortfunktion . . . . .	39
2.6.2	Austauschkorrelationsfunktional . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Vibrationseigenschaften von Lithiumniobat und Lithiumtantalat</b>	<b>43</b>
3.1	Einleitung . . . . .	43
3.2	Rechentechnische Details . . . . .	45
3.3	Atomare Struktur . . . . .	47
3.4	Phononen bei $\Gamma$ . . . . .	50
3.5	Phononendispersion . . . . .	56
3.5.1	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	60
3.5.2	Phasenübergang . . . . .	62
3.6	Nullpunktsrenormierung und Temperaturabhängigkeit der Bandlücke . . . . .	65
3.7	Zusammenfassung . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Defektstruktur und optische Eigenschaften intrinsischer und extrin-</b> <b>scher Punktdefekte in Lithiumniobat</b>	<b>74</b>
4.1	Einleitung . . . . .	74
4.2	Struktur der Einheitszelle und der Punktdefekte . . . . .	77
4.2.1	Rechentechnische Details . . . . .	77
4.2.2	Einheitszelle . . . . .	79
4.2.3	Intrinsische Punktdefekte . . . . .	80
4.2.4	Polaronen . . . . .	84
4.2.5	Bipolaronen . . . . .	87
4.2.6	Energetische Betrachtung der intrinsischen Defekte . . . . .	90

4.2.7	Titanpunktdefekte . . . . .	93
4.3	Optische Eigenschaften von LN und Punktdefekten . . . . .	96
4.3.1	Rechentechnische Details . . . . .	96
4.3.2	Stöchiometrisches Lithiumniobat . . . . .	98
4.3.3	Kongruentes Lithiumniobat . . . . .	101
4.3.4	Polaronen . . . . .	104
4.3.5	Bipolaronen . . . . .	107
4.3.6	Titan . . . . .	109
4.4	Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>120</b>
<b>A</b>	<b>Publikationen des Autors zum Thema</b>	<b>123</b>
<b>B</b>	<b>Danksagung</b>	<b>125</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>126</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Lithiumniobat (LN,  $\text{LiNbO}_3$ ) und Lithiumtantalat (LT,  $\text{LiTaO}_3$ ) sind ferroelektrische Materialien mit einer Vielzahl von verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten im Bereich optischer Bauelemente. Aufgrund ihrer doppelbrechenden, akustooptischen, piezoelektrischen, elektrooptischen, elastischen, photoelastischen, photorefraktiven und nichtlinearen optischen Eigenschaften werden sie unter anderem in akustischen Oberflächenwellen-Geräten, Wellenwandlern, Verzögerungsleitern und Filtern, sowie in optischen Amplituden- und Phasenmodulatoren, in zweite-Harmonische-Generatoren, Güteschaltern, (Strahl-)Ablenk-einheiten, Phasenkonjugatoren, dielektrischen Wellenleitern, Speicherelementen und holografischen Datenverarbeitungsgeräten eingesetzt [1].

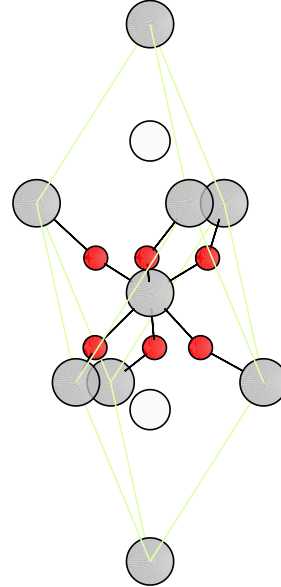
Es handelt sich um synthetische Materialien, die spätestens seit Ende der vierziger Jahre bekannt sind, aber erst ab 1965 in akzeptabler Qualität hergestellt werden konnten: Sie werden aus einer kongruenten Schmelze mittels des Czochralski-Verfahrens [2] gewonnen und lassen sich damit in großer Menge erzeugen. Der Begriff kongruent bezeichnet den Sachverhalt, dass innerhalb dieses Verfahrens nur Kristalle hergestellt werden können, die ein Lithiumdefizit aufweisen, welches nur bei einem Verhältnis von etwa  $\text{Li}:(\text{Li}+\text{Nb})=0.485$  ein homogenes Wachsen des Kristalls garantiert. Stöchiometrisches Lithiumniobat (SLN) ist deutlich schwerer herzustellen, wobei es drei mögliche Verfahren gibt [3], die es auch erlauben, homogene Kristalle beliebiger kongruenter Komposition herzustellen. Man unterscheidet zwischen Methoden, die nach der Kristallzucht von LN angewendet werden wie die *vapor transport equilibration* und direkter Zuchtmethoden mithilfe von Fremdmaterialien wie Kaliumoxid oder der *double crucible* Czochralski-Methode.

Lithiumniobat gehört zum trigonalen Kristallsystem. Deren einachsige Einheitszelle beinhaltet zehn Atome, also zwei Formeleinheiten  $\text{LiNbO}_3$  pro primitiver rhomboedrischer Einheitszelle. In der ferroelektrischen Phase gehört es zur  $R3c$  Raumgruppe mit  $3m$  Symmetrie. Die Einheitszelle ist in Abbildung 1.1 zu sehen. Die dreifache Symmetrieachse dieser Zelle ist vertikal in  $z$ -Richtung entlang der Stapelfolge Nb–V–Li–Nb orientiert, mit V als leeren Gitterplatz. Die ferroelektrischen Eigenschaften und spontane Polarisierung



des Materials rühren aus einer Verschiebung der Kationen aus ihrer zentrosymmetrischen Position innerhalb der Sauerstoffoktaeder, in der Abbildung in positiver  $z$ -Richtung dargestellt. Lithiumtantalat weist dieselbe Kristallstruktur wie Lithiumniobat auf.

Kongruentes Lithiumniobat (CLN) findet in technischen Anwendungen weitaus höhere Berücksichtigung als stöchiometrisches. Die Beschreibung der atomaren Struktur kongruenten Lithiumniobats ist wesentlich komplizierter und bis heute nicht abschließend geklärt. Das akzeptierteste Szenario ist das Lithiumvakanzmodell, in dem ein Antisite  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ -Defekt durch vier Lithiumvakancen ladungskompensiert wird [4, 5]. Bekannt ist aber, dass diese Defekte große Auswirkungen auf die genannten physikalischen Eigenschaften haben. Messungen der Absorptionskante, des Brechungsindex und der Doppelbrechung, des



**Abbildung 1.1:** Einheitszelle von ferroelektrischen Lithiumniobat. Die Niob- Lithium und Sauerstoffatome sind grau, weiß bzw. rot dargestellt.

Einflusses auf die Bildung der zweiten Harmonischen, der Linienbreite von Raman-Moden, der Lumineszenz, SAW-Geschwindigkeit und weitere können Aufschluss auf die Stöchiometrie der Probe geben. Vielen gewünschten Eigenschaften von kongruenten LN sowie den niedrigeren Produktionskosten steht jedoch das Problem der unerwünschten Photorefraktivität entgegen. Es wird sowohl von (Bi)Polaronen verursacht [6], die sich an den Antisitedefekten bilden als auch von Eisenverunreinigungen, die herstellungsbedingt auftreten [7]. Dem kann durch Dotierung mit Magnesium entgegnet werden, ist aber aufwendig. Nicht nur um störende Einflüsse zu vermindern, sondern auch um optische Eigenschaften gezielt zu verbessern, werden Fremdatome in Lithiumniobat eindiffundiert. Beispielsweise erhöht Titan den ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex ohne sich negativ auf das verlustarme Verhalten von Lithiumniobat-Wellenleitern auszuwirken. Der genaue Ablauf des Diffusionsprozesses und die Besetzung der Gitterplätze sind dabei immer noch Gegenstand aktueller Forschung und nur unbefriedigend geklärt.

Auch die Temperatur des ferroelektrischen–paraelektrischen Phasenübergangs ist stark von der Komposition abhängig [8]. Die Curie-Temperatur von Lithiumniobat liegt bei etwa 1480 K [9] bzw. 940 K [10] bei LT. Oberhalb dieser Temperatur sind die Materialien paraelektrisch und besitzen ebenfalls eine rhomboedrische Struktur, die eine höhere Symmetrie aufweist und zur  $R\bar{3}c$  Raumgruppe mit  $-3m$  Symmetrie gehört. Auch hier sind die Mechanismen des Phasenübergangs nicht abschließend geklärt. Allgemein akzeptiert ist

ein Phasenübergang vom Ordnungs-Unordnungs-Typ mit eventuellem displaziven Anteil bezüglich des Niobatoms.

Die Zusammenfassung der vielfältigen Anwendungen und der Kenntnisse über mikroskopische Prozesse in den ferroelektrischen Materialien soll zeigen, dass trotz ihres enormen Stellenwertes in der Optik das Verständnis über sie teilweise noch weit hinter der routinemäßigen Verwendung hinterherhinkt. Diese theoretische Arbeit dient dazu, mikroskopische Zusammenhänge besser zu verstehen. Einerseits soll die elektronische Bandstruktur, die bisher nicht experimentell bestimmt wurde, und insbesondere die Bandlücke besser verstanden werden, indem der Einfluss der Gitterschwingungen untersucht wird. Im Zuge dessen bietet sich die Möglichkeit, einiges über die phononischen Eigenschaften von Lithiumniobat und Lithiumtantalat zu lernen. Des Weiteren soll die Kenntnis der Defektstruktur von kongruentem und Titan-eindiffundiertem LN und vor allem ihrer optischen (linearen) Signaturen stark erweitert werden. Insbesondere wird sich ein genaueres Bild über die (Bi)Polaronen und die Titandefekte, welche zu einer Änderung der Brechzahl führen, erhofft.

Aufgrund der enormen Fortschritte in der theoretischen Beschreibung von Festkörpern und der Computertechnik sind physikalische Prozesse wie die Elektron-Phonon-Kopplung oder die Simulation von Defekten in Superzellen mit hunderten von Atomen mittlerweile handhabbar. Bevor diese Techniken auf LN und LT angewendet werden, werden sie mit Fokus auf die bestehenden Schwierigkeiten der ihnen zugrundeliegenden Approximationen im nächsten Kapitel vorgestellt.

# Kapitel 2

## Theorie

### 2.1 Einleitung

Die stationäre Kern- und Elektronenstruktur von Systemen mit einer Anzahl von  $N_K$  Atomen wird mit der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (2.1)$$

beschrieben, wobei der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  durch

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{j=1}^{N_K} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{i=1, i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_K} \sum_{i=1, i \neq j}^{N_K} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

gegeben ist.  $\mathbf{R}_j$  steht für die Ortsvektoren der Atomkerne und  $N_e$  und  $\mathbf{r}_i$  für die Anzahl und Positionen der Elektronen.  $M_i$  und  $m$  bezeichnen jeweils die Kern- und Elektronenmasse.  $Z_j$  steht für die jeweilige Kernladungszahl,  $e$  für die Elementarladung und  $\epsilon_0$  für die dielektrische Feldkonstante. Die Summanden des Hamilton-Operators bedeuten ihrer Reihenfolge nach die Operatoren der kinetischen Energie der Atomkerne  $\hat{T}_K$ , der kinetischen Energie der Elektronen  $\hat{T}_e$ , der Elektron-Kern-Wechselwirkung  $\hat{V}_{eK}$ , der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander  $\hat{V}_{ee}$ , sowie der Kern-Kern-Abstoßung  $\hat{V}_{KK}$ . Eine gängige Schreibweise für den Operator der Kern-Elektron-Wechselwirkung  $\hat{V}_{eK}$  ist

$$\hat{V}_{eK} = \sum_{i=1}^{N_e} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.3)$$

in Abhängigkeit des externen Potentials  $v_{\text{ext}}$  mit

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{j=1}^{N_K} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.4)$$

Spinfreiheitsgrade sind im Sinne einer einfachen Darstellung der Theorie und wegen ihrer überwiegend untergeordneten Bedeutung in dieser Arbeit konsequent vernachlässigt.

Die analytische und numerische Komplexität der Lösung dieser Gleichung überschreitet leider schon bei simpelsten Molekülen die Grenzen des Möglichen. Das liegt alleine schon an der Diskretisierung der Ortskoordinaten der beteiligten Teilchen in der Gesamtwellenfunktion und dem damit verbundenen Speicherbedarf. Eine Separation in Einteilchenwellenfunktionen oder andere geeignete vereinfachende Ansätze wären daher wünschenswert. Ein erster Schritt in diese Richtung ist die Trennung der Elektronen- und der Kerndynamik. Analytisch exakt ist dies zu vollziehen mit der Entwicklung aus orthonormalen elektronischen Wellenfunktionen  $\Psi_\nu^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  als vollständige Basis, die  $\mathbf{R}_i$  nur noch implizit als Parameter enthalten, und den Kernwellenfunktionen  $\Lambda_\nu(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$  als Entwicklungskoeffizienten. Dies führt für das elektronische Problem zu einer einfacheren elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}^e \Psi_\nu^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E_\nu^e \Psi_\nu^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (2.5)$$

mit dem elektronischen Hamilton-Operator

$$\hat{H}^e = \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{eK}} + \hat{V}_{\text{ee}} (+\hat{V}_{\text{KK}}). \quad (2.6)$$

Der Operator der Kern-Kern-Wechselwirkung  $\hat{V}_{\text{KK}}$  ist im Verlauf dieser Arbeit nicht immer berücksichtigt, da er nur noch als Konstante in der Lösung des elektronischen Problems auftritt. Auf der anderen Seite ergibt sich für die Bestimmungsgleichung der Kernkoeffizienten ein komplizierter Ausdruck mit vielen Kopplungstermen der elektronischen Wellenfunktion. Dies wird in Kapitel 2.3 behandelt, wo erste Näherungen, namentlich die Born-Oppenheimer-Näherung, eingeführt werden müssen. Die Behandlung der Kernbewegung in dieser Arbeit liefert letztendlich die phononischen Eigenschaften des Materials in harmonischer Approximation.

Die weitere Separation der elektronischen Wellenfunktionen hin zu Einteilchenwellenfunktionen ist durch die Coulomb-Wechselwirkung  $\hat{V}_{\text{ee}}$  untereinander ausgeschlossen. Diese massive Einschränkung wird heutzutage bei Molekülen und Festkörpern unter anderem durch folgende zwei Ansätze umgangen. In der Hartree-Fock-Näherung wird die elektronische Wellenfunktion a priori als eine Slaterdeterminante von Einteilchenwellenfunktionen angenommen, womit dem Pauli-Prinzip Rechnung getragen ist. Diese Einschränkung bedeutet in der energetischen Betrachtung jedoch nur eine obere Schranke für die Gesamtenergie, da die elektronische Abschirmung nicht korrekt beschrieben wird (keine Korre-

lationseffekte), und daraus folgend, dass die elektronische Bandlücke stark überschätzt wird. Die zweite Herangehensweise nennt sich Dichtefunktionaltheorie (DFT) [11] und wird in Kapitel 2.2 ausführlicher behandelt. Die Gesamtenergie wird als Funktional der Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) |\Psi_\nu^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 \quad (2.7)$$

aufgefasst. Dieser Ansatz ist dahingehend bemerkenswert, dass die komplizierte, von  $N_e$  Ortsvektoren abhängige Wellenfunktion des elektronischen Problems durch die simple, nur vom Ort  $\mathbf{r}$  abhängende Dichte  $n(\mathbf{r})$  ersetzt werden kann. Der Ansatz ist formal exakt und liefert im Gegensatz zur Hartree-Fock-Näherung die Möglichkeit, Näherungen erst später einführen zu müssen und systematische Verbesserungen zu erzielen. Ein Instrument zur Bestimmung der Dichte und Gesamtenergie liefert ein Hilfssystem von Schrödinger-Gleichung ähnlichen Einteilchengleichungen, den sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen, im effektiven Potential [12]. Wechselwirkungen untereinander wie Austausch, Korrelation und Selbstwechselwirkungen werden im sogenannten Austauschkorrelationspotential (xc-Potential) zusammengefasst, dessen konkrete Form unbekannt ist und wofür die erwähnten Näherungen zu finden sind. Die Eigenwerte und Wellenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen liefern selbst a priori keine physikalische Interpretation, werden in der Praxis aber als elektronische Eigenenergien aufgefasst. Der geringe Rechenaufwand und die sehr guten Ergebnisse in Bezug auf die Gittergeometrie, Bindungsenergien, phononischen Eigenschaften und vieles mehr machen die Dichtefunktionaltheorie zur Standardtheorie für periodische Festkörper.

Zu beachten ist jedoch, dass es sich hierbei um eine Grundzustandstheorie handelt, die keine Aussagen über angeregte elektronische Zustände generiert. Die unzureichende Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten, also der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, in den gängigen Näherungen für das Austauschkorrelationspotential wie die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) oder die Generalisierte Gradienten-Näherung (GGA) ist dafür verantwortlich, dass die elektronische Bandlücke deutlich zu gering abgeschätzt wird. Eine zufriedenstellende, aber nicht exakte Möglichkeit zur Korrektur bietet die Beimischung eines aus der Hartree-Fock-Theorie inspirierten *exakten* Austauschterms, der direkte Folge der Auffassung der Gesamtwellenfunktion als Slaterdeterminante von Einteilchenwellenfunktionen ist (Kapitel 2.2.6).

Eine korrektere Behandlung elektronischer Anregungen kann jedoch nur im Rahmen der Vielteilchenstörungstheorie erfolgen. Mithilfe der GW-Näherung (GWA) von Hedin und Lundqvist [13] auf Basis der DFT-Wellenfunktionen und -Eigenwerte kann die Selbstenergie, also die Energie durch Austauschkorrelationseffekte, als Beitrag zur Quasiteilchenenergie in teils hervorragender Übereinstimmung mit experimentellen Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien berechnet werden. Der Begriff Quasiteilchen bedeutet in dem Zusammenhang, dass sich der teilchenartige Charakter der Anregung auf das Ge-

samtsystem verteilt und nicht mehr nur einem Elektron zugeordnet werden kann. Sowohl geladene als auch neutrale Anregungen können in diesem Rahmen behandelt werden, wobei letztere durch die Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) beschrieben werden. Mit ihr sind die Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) berücksichtigt, die sich als Folge optischer Anregungen bilden. Diese tragen in Halbleitern und Isolatoren durch ihre Bindungsenergie zur Reduktion der optischen Bandlücke bei, da sie in diesen Materialien wenig voneinander abgeschirmt sind. Durch die zeitliche und räumliche Entwicklung eines oder sogar zweier Teilchen (Zweipunkt- und Vierpunktfunktionen) ist der rechentechnische Aufwand enorm und auf kleine Systeme beschränkt. Daher können GWA und BSE nicht Gegenstand eines theoretischen Zugangs in dieser Arbeit sein. Effizientere Ansätze wären wünschenswert. Diesen bietet prinzipiell die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT, Kapitel 2.6). Auch hier lässt sich das System als Funktional der Elektronendichte beschreiben, leidet aber unter den gleichen Problemen wie die DFT: Die Vielteilcheneffekte werden als Funktional der Dichte nur unzureichend beschrieben. Es gibt jedoch vielversprechende Ausdrücke wie den langreichweitigen Beitrag (LRC), welcher die auftretenden exzitonenischen Effekte im Austauschkorrelationsfunktional approximiert, indem es die wesentliche  $\mathbf{q}^{-2}$ -Abhängigkeit, mit  $\mathbf{q}$  als Wellenvektor des einfallenden Lichts, die aus der BSE bekannt ist, nachahmt.

Bisher unterschlagen wurde die Tatsache, dass ausgedehnte Festkörper eine Teilchenzahl in der Größenordnung von  $10^{23}$  pro  $\text{cm}^3$  aufweisen. Da es durch die Periodizität der betrachteten Festkörper mithilfe des Bloch-Theorems (Kapitel 2.2.8) möglich ist, die elektronische Wellenfunktion in einen Phasenfaktor und einen gitterperiodischen Teil zu zerlegen, genügt es, sich auf die (elementare) Einheitszelle zu konzentrieren. Dies bedeutet gleichzeitig eine Einschränkung für große Defektstrukturen, die große Superzellen verlangen. Dank der immer größer gewordenen Rechenleistung und methodischen Fortschritte sind parameterfreie Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen zu einem wichtigen Pfeiler geworden, experimentelle Beobachtungen zu deuten oder vorherzusagen.

## 2.2 Dichtefunktionaltheorie

### 2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Die Dichtefunktionaltheorie legitimiert sich über das Hohenberg-Kohn-Theorem [11], welches besagt, dass das externe Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  im Grundzustand bis auf eine additive Konstante durch die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  bestimmt ist. Die elektronische Grundzustandsenergie  $E_0$ , die zuvor über die Minimierung des Funktionals

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H}^e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.8)$$

berechnet werden konnte, ist nun ein Funktional  $E[n_0]$  derjenigen Elektronendichte  $n_0$ , die es minimiert. Mithilfe der Variationsrechnung kann der stationäre Zustand  $n_0$  über das Minimieren von

$$\delta \left\{ E[n] - \mu \left[ \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_e \right] \right\} = 0 \quad (2.9)$$

bestimmt werden. Die Zwangsbedingung, dass das Volumenintegral über die Elektronendichte gerade die Anzahl  $N_e$  der Elektronen ergibt, ist über den Lagrange-Parameter  $\mu$ , welcher mit dem chemischen Potential identifiziert werden kann, berücksichtigt, und es ergibt sich mit der Zerlegung in die einzelnen Energiebeiträge

$$\begin{aligned} E[n] &= T_e[n] + V_{ee}[n] + V_{eK}[n] \\ &= F_{HK}[n] + \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.10)$$

die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.11)$$

$F_{HK}[n] = T_e[n] + V_{ee}[n]$  ist ein universelles, für jedes System und jede Teilchenzahl gültiges Funktional, da es nicht von den Kernpositionen, sondern ausschließlich von der Elektronendichte abhängt. Problemspezifische Eigenschaften vereinen sich in  $v_{\text{ext}}$ . Einen exakten oder approximativen Ausdruck für das Funktional  $F_{HK}[n]$  zu finden ist notwendig für die Lösung der Euler-Lagrange-Gleichung.

### 2.2.2 Kohn-Sham-Verfahren

Anstatt einen direkt von der Dichte abhängigen Ausdruck für die Summanden von  $F_{HK}[n]$  zu finden, was aus der Thomas-Fermi-Theorie [14–16] als unzureichende Approximation der kinetischen Energie bekannt ist [17], ersannen Kohn und Sham einen Ansatz von  $N_e$  nicht wechselwirkenden Einteilchen-Hilfswellenfunktionen  $\varphi_i$ , welche die exakte Grundzustandselektronendichte des wechselwirkenden Systems ergeben [12]. Der klare Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass die kinetische Energie

$$T_{KS}[n] = \sum_{i=1}^{N_e} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

mit

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.13)$$

die gleiche Größenordnung aufweist wie die des wechselwirkenden Systems. Sie kann in Halbleitern und Isolatoren als Summe über voll besetzte Orbitale berechnet werden. Wird nun die komplizierte Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V_{ee}$  als ein echtes Funktional über

die Dichte ausgedrückt, erhält man die sogenannte Hartree-Energie als

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.14)$$

Die Vernachlässigungen, namentlich die Korrelationseffekte durch die kinetische Energiedifferenz des exakten und des nichtwechselwirkenden Systems, sowie die Selbstwechselwirkungs-, Austausch- und Korrelationseffekte durch die klassische elektrostatische Betrachtung der Elektronendichte anstelle der quantenmechanischen Beschreibung der Vielteilcheneffekte werden in der Austauschkorrelationsenergie  $E_{xc}[n]$  zusammengefasst, die definiert ist als

$$E_{xc}[n] = T_e[n] - T_{KS}[n] + V_{ee}[n] - E_H[n]. \quad (2.15)$$

Damit lässt sich das universelle Funktional  $F_{HK}[n]$  ausdrücken als

$$F_{HK}[n] = T_{KS}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.16)$$

Somit lässt sich Gleichung (2.11) umschreiben zu

$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

mit dem effektiven Potential

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

dem Hartree-Potential

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.19)$$

und dem Austauschkorrelationspotential

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.20)$$

Das Umschreiben der Gleichung (2.9) bezüglich der Einteilchenwellenfunktionen ergibt

$$\delta \left[ E[n] - \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_{ij} \left( \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right] = 0. \quad (2.21)$$

Die Lagrange-Multiplikatoren  $\epsilon_{ij}$  dienen dabei der Berücksichtigung der Orthonormalität der  $\varphi_i$ , wobei  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Symbol ist. Nach Variation über die  $\varphi_j$  mithilfe von (2.12),



(2.13) und (2.18) erhält man die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\hat{h}\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \epsilon_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

wobei

$$\hat{h} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

der Einteilchen-Kohn-Sham-Operator ist, der zu seiner Konstruktion allerdings die Dichte als Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen benötigt. Gesamtenergie und Elektronendichte sind invariant unter unitärer Transformation. Daher gibt es eine unitäre Matrix  $\mathbf{U}$  mit  $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$ , sodass

$$\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} U_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

und

$$\sum_{i,j=1}^{N_e} U_{li} \epsilon_{ij} U_{jk}^* = \epsilon_l \delta_{lk}. \quad (2.25)$$

Damit lässt sich Gl. (2.22) zu einer Einteilchengleichung umformulieren und es liegt ein System Schrödinger-Gleichung ähnlicher Differentialgleichungen im effektiven Potential vor (auf die Markierung der  $\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})$  wurde verzichtet):

$$\hat{h}\varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Sie sind gekoppelt über die Elektronendichte. Die Lagrange-Multiplikatoren  $\epsilon_i$  werden hier zu den Eigenenergien der unabhängigen, nicht wechselwirkenden Teilchen. Sie haben jedoch keine eigentliche physikalische Bedeutung. In der Praxis werden sie dennoch als Einteilchenenergieniveaus der Elektronen aufgefasst. Gleichung (2.13), (2.18) und (2.26) bilden die Kohn-Sham-Gleichungen.

Da Vielteilcheneffekte im Austauschkorrelationspotential enthalten sind, entspricht eine explizite Form für  $E_{\text{xc}}[n]$  zu finden der Komplexität, eine exakte analytische Lösung der elektronischen Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung zu finden, und ist damit schon aus diesem Grund unmöglich. Damit steht und fällt die Aussagekraft der Dichtefunktionaltheorie mit der Auffindung geeigneter Approximationen für das  $E_{\text{xc}}$ -Funktional.

### 2.2.3 Lokale-Dichte-Näherung

Um die Austauschkorrelationsenergie  $E_{\text{xc}}$  abschätzen zu können, bedient man sich in erster Linie am Modell des exakt lösbaren homogenen freien Elektronengases im konstanten attraktiven Potential. Dort kann mit dem Hartree-Fock-Ansatz der Slaterdeterminante, die dem Pauli-Prinzip Rechnung trägt, der Austauschanteil in Abhängigkeit der Dichte

analytisch berechnet werden. Um die Austauschkorrelationsenergie, die in einfacher Form angenommen wird als

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})), \quad (2.27)$$

getrennt behandeln zu können, wird der Ausdruck der Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen

$$\varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_{\text{x}}(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_{\text{c}}(n(\mathbf{r})) \quad (2.28)$$

aufgespalten in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil, was der separaten Gewinnung des Austauschanteils aus der Hartree–Fock-Theorie Rechnung trägt, aber prinzipiell künstlich und irreführend sein kann [18]. Damit ergibt sich im Ergebnis des freien Elektronengases der Austauschterm exakt zu

$$\varepsilon_{\text{x}}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) = -\frac{e^2}{4\pi^3} (3\pi^2)^{4/3} n(\mathbf{r})^{1/3}, \quad (2.29)$$

ergänzt um die Ortsabhängigkeit der Dichte des approximierten realen Systems, was jeder lokalen Elektronendichte einen Wert zuordnet.

Für den Korrelationsanteil sind keine analytischen Ergebnisse vorhanden. Die Grundzustandsenergie des freien Elektronengases kann jedoch numerisch mittels Quanten-Monte-Carlo-Verfahren für verschiedene Dichten  $n$  des homogenen freien Elektronengases berechnet werden [19, 20]. Die Korrelationsenergie ergibt sich aus der Differenz aus den Monte-Carlo-Ergebnissen und denen der HF-Approximation, was zusätzlich eine mögliche Fehlerkorrektur der Aufspaltung in Austausch- und Korrelationsanteil beinhaltet. Auf Basis dieser Ergebnisse parametrisierten Perdew und Zunger [21] 1981 die Korrelationsenergie pro Teilchen und damit ein xc-Funktional in Abhängigkeit der lokalen Dichte, das bis heute – auch in Teilen dieser Arbeit – verwendet wird.

Es ist ein Ergebnis eines Elektronensystems mit konstanter Dichte, welches sich in einem räumlich konstanten positiven Hintergrundpotential bewegt, und kann daher als Näherung für langsam veränderliche Elektronendichten angenommen werden. In der Praxis funktioniert diese Näherungen aber auch für Systeme mit inhomogener Ladungsverteilung noch ausgesprochen gut [22]. Diese Approximation des Funktionals wird als Lokale-Dichte-Näherung (LDA) bezeichnet.

Wichtig ist anzumerken, dass der Fehler durch die Separation von Austausch und Korrelationsenergie durch die Gewinnung der Korrelationsenergie in Bezug zu den Hartree-Fock-Ergebnissen aufgehoben wird. Eine große Rolle spielt dabei die Lokalität  $E_{\text{x}}^{\text{hom}}[n]$  des eigentlich nicht lokalen Austauschterms  $E^{\text{HF}}$ , der damit zwangsläufig implizit einen Korrelationsanteil erhält [23]. Eine strikte Verknüpfung der beiden Anteile ist unerlässlich.

### 2.2.4 Generalisierte Gradienten-Näherung

Um Verbesserungen der LDA zu erzielen, führte man zusätzliche Freiheitsgrade ein [24], sodass der Term  $\varepsilon_{xc}$  nicht nur von der lokalen Dichte selbst, sondern auch von ihrer Änderung, genauer ihrem Gradienten  $\nabla n$ , abhängt und somit semilokal ist, d.h.

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (2.30)$$

Im Vergleich zur LDA konnte durch diese Funktionale mit Generalisierte Gradienten-Approximation (GGA) wie zum Beispiel das PW91 [25] mitunter eine deutliche Verbesserung der Grundzustandsenergien, Atomisierungsenergien, Energiebarrieren und strukturellen Energiedifferenzen sowie der Bindungslängen und Gitterkonstanten erzielt werden, wobei besonders letztere statt eher zu klein (LDA) nun eher zu groß ausfielen. *Ab initio*-Funktionale können unter bekannten Zwangsbedingungen der exakten Funktionale entwickelt werden. Um die energetisch wichtigsten Effekte in einem möglichst simplen Funktional zusammenzuführen, entwickelten Perdew, Burke und Enzerhof 1996 [26] einen Ausdruck, der das korrekte Verhalten der LDA im Grenzfall konstanter Elektronendichte und wichtige nicht-lokale Effekte der GGA vereint. Insbesondere wird dabei der Korrelationsanteil der Energie dargestellt als

$$E_c^{\text{PBE}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s) + H(r_s, t)] \quad (2.31)$$

mit dem Seitz-Radius  $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$ , dem dimensionslosen Dichtegradienten  $t = |\nabla n|/(8k_F/(\pi a_0)^{1/2}n)$  und dem Fermi-Vektor  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ . Der Gradientenbeitrag  $H$  verschwindet im Grenzfall kaum veränderlicher Dichte, sorgt für die Auslöschung der Korrelation im Grenzfall sehr stark variierender Dichten und berücksichtigt, dass die Korrelationsenergie bei homogener Skalierung hin zu sehr hohen Dichten konstant werden muss. Er nimmt daher die Form

$$H(n, t) = \frac{e^2}{a_B} \gamma \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^2} \right] \right) \quad (2.32)$$

mit

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left( a_B \frac{-\varepsilon_c^{\text{hom}}(n)}{\gamma e^2} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.33)$$

an, wobei die in den Grenzfällen bestimmten Parameter  $\beta = 0.0667251$  und  $\gamma = 0.031091$  betragen. Der GGA-Term  $F_x(s)$  in der Austauschenergie

$$E_x^{\text{PBE}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(r_s) F_x(s) \quad (2.34)$$

mit dem dimensionslosen Dichtegradienten  $s = |\nabla n|/(2k_F n)$  wird unter folgenden Bedingungen konstruiert: Er muss den Wert 1 im Limit des homogenen Elektronengases annehmen, für kleine Dichteänderungen klein sein und der Lieb-Oxford-Grenze [27] genügen.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich der Verfeinerungsfaktor  $F_x$  zu

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (2.35)$$

mit den Parametern  $\kappa = 0.804$  und  $\mu = 0.21951$ . Dieses Funktional ist unter der Abkürzung PBE bekannt und aufgrund seiner Einfachheit eines der meist verbreitetsten. Unter Aufgabe der Universalität der Funktionale können für bestimmte Problemstellungen exaktere Ergebnisse erzielt werden. Unter Änderung zweier Parameter zu  $\mu = 0.1235$  und  $\beta = 0.046$  kann eine deutliche Verbesserung der Performance bezüglich Gitterkonstanten in Festkörpern unter leichten Einbußen in der Genauigkeit bei Atomisierungsenergien erreicht werden [28]. Das unter dem Namen PBEsol bekannte Funktional wird in dieser Arbeit getestet, da korrekte Gitterkonstanten bei der Berechnung von Phononenfrequenzen eine wichtige Rolle spielen.

Einen ganz anderen Generalisierte Gradienten-Ansatz schlagen Mattsson und Armiento [29, 30] auf Basis des lokalen Airy-Gas-Modells [31, 32] vor, um Oberflächen besser beschreiben zu können. Es handelt sich dabei um ein spezielles Modell für Ränder eines Systems, an denen das Potential bei  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  verschwindet und Kohn-Sham-Wellenfunktionen außerhalb exponentiell abfallen. Beim Airy-Gas-Modell befinden sich Elektronen in einem linearen Potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = Fz$ , hier in  $z$ -Richtung, mit  $F = dv_{\text{eff}}(\mathbf{r})/dz$  an der Stelle  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ . Die resultierende Einteilchen-Schrödinger-Gleichung wird von der Airy-Funktion gelöst und die daraus erhaltene Dichte mit einem HF-ähnlichen Austauschterm mit der Austauschenergie der gewonnenen Wellenfunktionen in Verbindung gebracht. Die Lösung wird mithilfe des Dichtegradienten  $s$  parametrisiert und in Bezug zum LDA-Austausch gesetzt (damit gefittet), sodass folgt

$$F_x(s) = (cs^2 + 1)/(cs^2/F_x^b + 1), \quad (2.36)$$

mit

$$F_x^b = -1/[\varepsilon_x^{\text{hom}}(\tilde{n}(s))4\{[(4/3)^{1/3}2\pi/3]^4\zeta(s)^2 + \zeta(s)^4\}^{1/4}], \quad (2.37)$$

$$\zeta(s) = \left[ \frac{3}{2} W\left(\frac{s^{3/2}}{2\sqrt{6}}\right) \right]^{2/3} \quad (2.38)$$

und

$$\tilde{n}(s) = \frac{\zeta(s)^{3/2}}{3\pi^2 s^3}, \quad (2.39)$$

wobei  $W$  die Lambert-Funktion ist und die Parameter durch  $c = 0.7168$  und  $\alpha = 2.804$  gegeben sind. Das System des Airy-Gases und des freien Elektronengases wird verknüpft über  $X(s) = \alpha s^2/(1 + \alpha s^2)$ . Die resultierende Austauschenergie pro Teilchen ist

$$\varepsilon_x(n) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(n)[X(s) + (1 - X(s))F_x(s)]. \quad (2.40)$$

Die Korrelationsenergie wurde für das Airy-Gas nicht exakt berechnet, sondern mithilfe

einer Skalierung von  $\gamma\epsilon_c^{\text{hom}}$  aus einem Fit an Elektronengas-Oberflächenenergien im Vergleich zu LDA-Ergebnissen bestimmt. Der Parameter ergibt sich dabei zu  $\gamma = 0.8098$ . Die daraus hervorgehende Approximation für allgemeine Systeme lässt sich dann schreiben als

$$\epsilon_c = \epsilon_c^{\text{hom}}[X(s) + (1 - X(s))\gamma]. \quad (2.41)$$

Durch die Verwendung des (dimensionslosen) Gradienten in der Parametrisierung  $F_x(s)$  und in  $X(s)$  wird dieses AM05-Funktional faktisch zu einem GGA-Funktional, obwohl der Ansatz, zwei unterschiedliche Systeme zu verbinden, also unterschiedliche Regionen miteinzubeziehen, zunächst ein anderer war. In der Praxis hat es sich gezeigt [33], dass PBEsol und AM05 trotz ihrer unterschiedlichen Konstruktion über eine weite Breite von Materialien vergleichbare Resultate erzielen, was allerdings nicht bedeutet, dass die Funktionale gleich sind, sondern lokal durchaus sehr unterschiedlich sein, aber räumlich gemittelt zu den gleichen Ergebnissen kommen können. Auch bei AM05 liegt das Interesse dieser Arbeit an möglichst „guten“ Gitterkonstanten.

Die komplett unterschiedlichen Ansätze, Austauschkorrelationsfunktionale ausgehend von der Lokale-Dichte-Näherung zu verbessern, führt vor Augen, dass es dazu bisher kein systematisches Verfahren gibt.

### 2.2.5 Das Bandlückenproblem

Die Einfachheit der DFT-Rechnungen lässt den Wunsch aufkommen, dass diese nicht nur für Grundzustandsrechnungen, sondern auch für angeregte Zustände Anwendung finden. Das bedeutet insbesondere, dass man die Lagrange-Multiplikatoren der Kohn-Sham-Gleichungen als unabhängige Teilchen-Energien ansehen können müsste, die die Quasiteilchen-Energien der Elektronen gut beschreiben. Anhaltspunkte für eine physikalische Interpretation der Lagrange-Multiplikatoren liefert das Janak-Theorem

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial f_i}, \quad (2.42)$$

welches die  $\epsilon_i$  als Ableitung der elektronischen Gesamtenergie nach der elektronischen Besetzungszahl  $f_i$  identifiziert.

Einen physikalischen Zusammenhang zwischen Kohn-Sham-Bandlücken bei Isolatoren und Halbleitern und physikalischen Bandlücken kann man unter anderem mithilfe einer Erweiterung der DFT auf gebrochene Elektronenbesetzungszahlen für offene Systeme (Elektronenbad) im großkanonischen Ensemble herleiten [34]. Mithilfe des Janak-Theorems lässt sich die physikalische Bandlücke  $E_g = I - A$ , die die Differenz aus Ionisationspotential  $I$  und Elektronenaffinität  $A$  ist, auch als  $E_g = \epsilon_{N_e+1}(N_e + \eta') - \epsilon_{N_e}(N_e - \eta)$  ausdrücken.  $\epsilon_{N_e+1}$  ist dabei der niedrigste unbesetzte Eigenwert. Die Klammerausdrücke stehen für die gebrochene Anzahl an Elektronen im System mit  $0 < \eta, \eta' < 1$ . Dabei zeigt

sich nun, dass die Kohn-Sham-Bandlücke durch eine Unstetigkeit der Funktionalableitung der Gesamtenergie nach der Elektronendichte bei ganzzahligen Elektronenbesetzungszahlen hervorgerufen wird [35, 36]. Die exakte Gesamtenergie als Funktion der Elektronenzahl ist eine gerade Verbindung zwischen den Gesamtenergien ganzer Besetzungszahlen. Da die Hartree-Energie und die Energie des externen Potentials kontinuierlich von der Elektronendichte abhängen, kommt die Bandlücke durch die kinetische Energie  $T_{\text{KS}}$  der nicht-wechselwirkenden Teilchen und durch das Austauschkorrelationsfunktional zustande. Da  $E_{\text{xc}}$  in den vorgestellten Näherungen und auch generell keine solche Unstetigkeit nur in Abhängigkeit der Elektronendichte aufweisen kann, ist die Kohn-Sham-Bandlücke  $\epsilon_g$  eine Konsequenz aus der Orbitalabhängigkeit von  $T_{\text{KS}}[n]$ . Die KS-Bandlücke ist gegeben durch  $\epsilon_g = \epsilon_{N_e+1}(N_e) - \epsilon_{N_e}(N_e) = \epsilon_{N_e+1} - \epsilon_{N_e}$  als Differenz vom Leitungsbandminimum  $\epsilon_{N_e+1}$  und Valenzbandmaximum  $\epsilon_{N_e}$ . Die Differenz  $\Delta_{\text{xc}} = E_g - \epsilon_g$  zwischen physikalischer und Kohn-Sham-Bandlücke verbirgt sich im Austauschkorrelationsfunktional und ist demnach eine konzeptionelle Schwäche der Übertragung der wechselwirkenden Teilchen auf ein Kohn-Sham-System nicht-wechselwirkender Teilchen. Wohlgermerkt ist dies kein Fehler der DFT, da sie lediglich als Grundzustandstheorie konzipiert ist.

In der Praxis zeigt sich durchgängig, dass Bandlücken in LDA und GGA gleichermaßen zwischen 30 % und 100 % unterschätzt werden. In welcher Größenordnung einerseits die Approximation des xc-Funktionalen beispielsweise durch LDA und GGA und andererseits  $\Delta_{\text{xc}}$  für dieses Bandlückenproblem verantwortlich sind, ist in letzter Konsequenz unklar, da keine exakten xc-Funktionale für realistische Probleme bekannt sind. Es erscheint aber wahrscheinlich, dass selbst das exakte xc-Funktional das Bandlückenproblem nicht entscheidend verbessern würde [37–40], was bedeuten würde, dass  $\Delta_{\text{xc}}$  quantitativ nicht vernachlässigbar ist und somit weitere Verbesserungen in den Näherungen für das xc-Funktional vergebens sein werden.

Eine physikalische Deutung der Unstetigkeit in der Ableitung liefert die Erkenntnis, dass eine gebrochene Elektronenzahl aus dem (falschen) konvexen Verhalten der xc-Funktionale die Energie des System minimieren würde, was eine inkorrekte Delokalisierung der Elektronen zur Folge hat [41, 42].

### 2.2.6 Hybridfunktionale

Um eine Verbesserung in der Beschreibung der Einteilchenenergien im Rahmen der DFT zu erzielen, ist es notwendig, über die (semi)lokalen Näherungen der xc-Funktionale nur in Abhängigkeit der Elektronendichte (und ihres Gradienten) hinauszugehen. Unter Aufgabe des strikten Kohn-Sham-Formalismus können nichtlokale Effekte unter Einbeziehung eines *exakten* Austauschterms, wie er aus der Hartree-Fock-Theorie bekannt ist, in Abhängigkeit der Kohn-Sham-Wellenfunktionen mit berücksichtigt werden. Die *exakte* Austauschener-

gie

$$E_x^{\text{exakt}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (2.43)$$

ist dabei streng genommen nur für Gesamtwellenfunktionen gültig, die sich als Slaterdeterminanten aus Einteilchenwellenfunktionen im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie berechnen lassen, und wird daher *exakter* statt Hartree-Fock-Austausch genannt.

Der Ansatz, (anteilig) *exakten* Austausch zu verwenden, lässt sich einerseits dadurch legitimieren, dass Bandlücken in der Hartree-Fock-Theorie deutlich zu groß abgeschätzt werden, da dort ein konkaves Verhalten der Gesamtenergie in Abhängigkeit der (gebrochenen) Elektronenzahl vorliegt, die elektronischen Zustände überlokalisiert werden und man in der Summe eine Fehlerrückbildung erwartet. Andererseits, wie eben angedeutet, ist es notwendig, ein nichtlokales Funktional in Abhängigkeit der Kohn-Sham-Orbitale zu verwenden, um die benötigte Unstetigkeit der Funktionalableitung zu erhalten. Drittens kann die Verwendung von Hybridfunktionalen als ein Spezialfall der *GW*-Näherung gesehen werden, die die Selbstenergie eines Vielteilchensystems von Elektronen abschätzt, solange die Coulomb-Wechselwirkung nicht abgeschirmt wird [13]. Viertens ließe sich eine exakte Fehlerkorrektur der Selbstwechselwirkung unter ausschließlicher Verwendung des exakten Austauschs erreichen, da Gleichung (2.43) für  $i = j$  ebenfalls eine Selbstwechselwirkung enthält, die vom Hartree-Term subtrahiert wird.

Die naive Herangehensweise  $E_{xc} = E_x^{\text{exakt}} + E_c^{\text{hom}}$  führt hier nicht zum Erfolg, wie in Kapitel 2.2.3 angemerkt. Hinweise auf die Konstruktion eines solchen Hybridfunktionals liefert die Methode der adiabatischen Verknüpfung zwischen dem nichtwechselwirkenden System, welches nur Austausch ohne Korrelation enthält, und dem voll wechselwirkenden System mit derselben Grundzustandsdichte [18]. Die einfachste Approximation dieses Ansatzes, die Halb-und-Halb-Theorie mit  $E_{xc} = 0.5E_x^{\text{exakt}} + 0.5E_{xc}^{\text{hom}}$ , liefert Hinweise, dass lediglich eine Beimischung approximativen Austauschs notwendig für die Konstruktion von Hybridfunktionalen ist. Eine elaborierte, semiempirische Gestalt des Hybridfunktionals, die experimentelle Ergebnisse mitberücksichtigen kann, sieht folgendermaßen aus [23]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{hom}} + a(E_x^{\text{exakt}} - E_x^{\text{hom}}) + a_x(E_x^{\text{GGA}} - E_x^{\text{hom}}) + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}). \quad (2.44)$$

Es ist der einfachste Mix von LDA-, GGA- und exakten Austauschenergien, die den Grenzfall des homogenen Elektronengases wiedergibt. Der semiempirische Parameter  $a$  ersetzt anteilsweise  $E_{xc}^{\text{hom}}$  mit exaktem Austausch, während  $a_x$  und  $a_c$  Generalisierte Gradienten-Korrekturen hinzufügen.

Die Auswertung des Integrals (2.43) stellt einen hohen Rechenaufwand dar und limitiert die Einsatzmöglichkeiten der Hybrid-Dichtefunktionaltheorie auf Systeme in der Größenordnung von  $10^2$  Atomen. Vorteilhaft wirkt sich eine Aufspaltung des Coulomb-

Operators in (2.43) in einen kurz- (SR) und einen langreichweitigen (LR) Anteil mithilfe der Fehlerfunktion  $\text{erf}(x)$  aus [43]:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{LR}}. \quad (2.45)$$

Mit dieser Formulierung entwickelten Heyd, Scuseria und Enzerhof 2003 (HSE03) ein abgeschirmtes Funktional

$$E_{\text{xc}}^{\text{HSE}} = E_{\text{x}}^{\text{PBE}} + a(E_{\text{x}}^{\text{exakt,SR}}(\omega) - E_{\text{x}}^{\text{PBE,SR}}(\omega)) + E_{\text{c}}^{\text{PBE}} \quad (2.46)$$

mit  $a_{\text{x}} = 1 + a$ ,  $a_{\text{c}} = 1$ ,  $a = 0.25$  und  $\omega = 0.11/a_0$  [44], indem sie auch das PBE-Funktional in SR- und LR-Anteil aufspalten und annehmen, dass der LR-Anteil vom exakten und PBE-Austausch sich neutralisieren. Die angegebenen Parameter entsprechen der HSE06-Formulierung. Im Realraum werden dadurch die Grenzen der Raumintegrale verringert, während es in der üblichen Ebene-Wellen-Darstellung (siehe Kapitel 2.2.8) möglich ist, die Konvergenz des exakten Austausches bezüglich des  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitters erheblich zu beschleunigen, da größere Gitter verwendet werden können als bei der zusätzlichen Auswertung des LR-Anteils (2.43) [45].

Abseits der besseren Beschreibung der Bandenergien konnten Hybridfunktionale, die zunächst entwickelt wurden, um die Grundzustandsenergien kleiner Moleküle zu verbessern [23], auch Atomisierungsenthalpien [46] sowie Vibrationseigenschaften und Gittergeometrien [47] zuverlässiger beschreiben. Was die Bandlücke betrifft, kann durch die Abschirmung ein besseres Konvergenzverhalten und eine Modellierung metallischen Verhaltens, bei dem es in Hartree-Fock-Rechnungen beim Fermi-Niveau die Divergenz der elektronischen Eigenenergien nach dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  aufgrund des nackten Coulomb-Potentials gibt, im Vergleich zu anderen Hybridfunctionalen erzielt werden [48].

### 2.2.7 DFT+U

Systeme, in denen die Unzulänglichkeit der approximativen Austauschkorrelationsfunktionale besonders schwer wiegt, werden als stark korrelierte Systeme bezeichnet. In der Regel sind dies Systeme mit Übergangsmetallen oder Seltenerdmetallen mit nur teilweise gefüllten  $d$ - oder  $f$ -Schalen. Approximationen wie LDA und GGA tendieren dazu, die eigentlich lokalisierten Zustände über das Material zu überdelokalisieren, was bis hin zu einer inkorrekten Beschreibung als Metall anstelle eines Halbleiters/Isolators führen kann [49]. Hybridfunktionale mit ihrer Tendenz, die Elektronen zu (re)lokalisieren, bieten sich hier als Korrekturmöglichkeit an, wobei jedoch der hohe Rechenaufwand nach Alternativen verlangt.

Diese bietet die LDA+U Methode, bei der die betroffenen  $d$ - und  $f$ -Elektronen gesondert



behandelt werden [50–52]. Die betroffenen Orbitale werden dazu mit einem gitterplatzspezifischen attraktiven  $U$ -Parameter versehen, der zu einer Relokalisierung führt, während die übrigen Elektronen im üblichen Kohn-Sham-Formalismus behandelt werden. Die Gesamtenergie des DFT+ $U$  Formalismus lässt sich schreiben als

$$E_{\text{DFT}+U}[n] = E_{\text{DFT}}[n] + E_{\text{Hub}}[\{n_{m,m'}^{I\sigma}\}] - E_{\text{DC}}[\{n^I\}], \quad (2.47)$$

bestehend aus der Grundzustandsenergie der Dichtefunktionaltheorie  $E_{\text{DFT}}[n]$ , einem Hubbard-ähnlichen Energieterm  $E_{\text{Hub}}[\{n_{m,m'}^{I\sigma}\}]$ , der die lokale Wechselwirkung am Atom  $I$  der zu  $n_{m,m'}^{I\sigma}$  besetzten ( $d$ - oder  $f$ -) Orbitale mit Magnetquantenzahl  $m$  und Spinindex  $\sigma$  beschreibt, und einem Doppelzählungsterm  $E_{\text{DC}}[\{n_m^{I\sigma}\}]$ , der die doppelt berücksichtigten Coulomb-Wechselwirkungen in  $E_{\text{DFT}}$  und  $E_{\text{Hub}}$  wieder abzieht. Die Einträge der Besetzungsmatrix sind als Projektion der besetzten Kohn-Sham-Zustände  $|\varphi_i\rangle$  auf (willkürlich wählbare) lokalisierte Basissätze  $|\phi_m^I\rangle$  definiert wie z.B. atomare Orbitale oder (praktischerweise) den atomaren Wellenfunktionen, die verwendet werden, um die Pseudopotentiale zu konstruieren (siehe Kapitel 2.2.9). Es gilt

$$n_{m,m'}^{I\sigma} = \sum_i f_i^\sigma \langle \varphi_i | \phi_m^I \rangle \langle \phi_{m'}^I | \varphi_i \rangle, \quad (2.48)$$

wobei  $f_i^\sigma$  die Fermi-Dirac-Besetzung der KS-Zustände bezeichnet (also 1 im Falle besetzter Zustände und 0 bei unbesetzten Zuständen bei Nichtmetallen). Weiterhin gilt

$$n^I = \sum_{m,\sigma} n_{m,m}^{I\sigma}. \quad (2.49)$$

Cococcioni und de Gironcoli stellten 2005 ein vereinfachtes DFT+ $U$ -Schema vor, welches zusätzlich invariant unter Rotation der atomaren Basissätze ist [53, 54]. In dieser Methode wurden höhere Multipolterme der Coulomb-Wechselwirkung sowie die korrekte Behandlung der magnetischen Wechselwirkung vernachlässigt. Um die Verbindung zu allgemeinen DFT+ $U$ -Schemata herzustellen sei gesagt, dass der hier verwendete Hubbard-Parameter  $U$  einen Effektivwert, also eigentlich eine Differenz aus Hubbard-Parameter  $U$  und Stoner-Parameter  $J$  [52], der lokale Austauscheffekte beschreibt, darstellt. Vergleiche mit Parametern aus anderen Arbeiten sollten also nur unter Berücksichtigung von  $J$  gezogen werden. Der Hubbardenergieterm ergibt sich zu

$$E_{\text{Hub}}[\{n_{m,m'}^{I\sigma}\}] = \sum_I \frac{U^I}{2} \left[ (n^I)^2 - \sum_\sigma \text{Tr}[(\mathbf{n}^{I\sigma})^2] \right], \quad (2.50)$$

wobei der erste Term in der Klammer die Wechselwirkung der besetzten Orbitale untereinander beschreibt und der zweite Term die Selbstwechselwirkung subtrahiert. Die durchschnittliche Coulomb-Abstoßung wird über den Hubbard-Parameter  $U$  des jeweili-

gen Atoms  $I$  kontrolliert. Die Doppelzählung wird mit

$$E_{\text{DC}}[\{n^I\}] = \sum_I \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) \quad (2.51)$$

unter der Annahme berücksichtigt, dass die xc-Funktionale die korrekte Energie für voll besetzte und leere Orbitale liefern. Dieser FFL-Ansatz (Abk. für engl: fully-localized limit) ist die meist verbreitetste Möglichkeit, den unbekannten Anteil der Wechselwirkungen im xc-Funktional zu beschreiben, der durch den Hubbard-Term abgedeckt wird. Somit lassen sich die Korrekturen zur DFT zusammenfassen zu

$$E_U[\{n_{m,m'}^{I\sigma}\}] = E_{\text{Hub}}[\{n_{m,m'}^{I\sigma}\}] - E_{\text{DC}}[\{n^I\}] = \sum_{I,\sigma} \frac{U^I}{2} \text{Tr}[\mathbf{n}^{I\sigma}(1 - \mathbf{n}^{I\sigma})]. \quad (2.52)$$

Die Diagonalisierung der Besetzungsmatrix zeigt, dass es sich um eine quadratische Korrektur der Energie

$$E_U[\{n_{m,m'}^{I\sigma}\}] = \sum_{I,\sigma} \sum_i \frac{U^I}{2} \lambda_i^{I\sigma} (1 - \lambda_i^{I\sigma}) \quad (2.53)$$

in Abhängigkeit der Besetzungseigenwerte  $\lambda_i^{I\sigma}$  handelt, womit die Methode in der Lage ist, das falsche konvexe Verhalten der Gesamtenergie in Abhängigkeit der Besetzungszahl zu korrigieren. Im Vergleich zur Hartree-Fock-Theorie gibt es dabei den Unterschied, dass es sich hier um eine durchschnittliche, abgeschirmte Wechselwirkung handelt, die nur auf ein Untersystem von Zuständen wirkt. Die Rechenzeit reduziert sich dabei dramatisch, und das Vorgehen bildet nur einen unwesentlichen Mehraufwand zur DFT.

### 2.2.8 Periodizität und Basissatz

Der ideale Kristall ist unendlich ausgedehnt und periodisch aus seiner Einheitszelle aufgebaut, wobei die primitive Einheitszelle die kleinstmögliche Zelle ist, die den periodischen Aufbau beschreiben kann. Somit sind Funktionen wie das externe Potential  $v_{\text{ext}}$  oder die Elektronendichte translationsinvariant mit

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (2.54)$$

wobei  $\mathbf{R}$  ein Gittervektor ist. Da somit auch der Hamilton-Operator translationsinvariant ist, folgt direkt, dass sich die Wellenfunktionen, bis auf einen physikalisch unbedeutenden Phasenfaktor  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ , mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , unter Translation nicht voneinander unterscheiden:

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (2.55)$$

Die Folgerung ist, dass die Wellenfunktionen zwar nicht gitterperiodisch sind, sich aber als Produkt einer gitterperiodischen Funktion  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  und eines Phasenfaktors  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  schreiben lassen können. Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  entsteht aus dem Eigenwert  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  des Translationsope-

rators und ist daher nicht eindeutig. Durch die Einschränkung auf  $\mathbf{k}$ -Vektoren, die den Wertebereich von  $e^{ix}$  auf eine maximale Intervalllänge von  $2\pi$  reduzieren, ist die Eindeutigkeit jedoch gegeben. Realisiert werden kann dies, indem man nur Wellenvektoren aus der 1. Brillouin-Zone zulässt.

In Hinblick auf die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung ist es in periodischen Festkörpern zweckmäßig, den gitterperiodischen Anteil  $u_{\mathbf{k}}$  der Wellenfunktion  $\varphi_{\mathbf{k}}$ , die hier schon die Abhängigkeit des gemeinsamen Eigenwertes  $\mathbf{k}$  des Translations- und des Hamilton-Operators als Index trägt, in einer Basis ebener Wellen darzustellen. Formal ist dies dasselbe wie eine Fourier-Reihenentwicklung in den reziproken Raum

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{(N\Omega)}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{(N\Omega)}} \sum_l u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_l) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_l)\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.56)$$

was ebene Wellen zu einer natürlichen Wahl werden lässt, da sie die Periodizität enthalten. Normierung erfolgt durch die Wurzel des Volumens  $N\Omega$  des Gebietes, welches durch die Born-von-Kármán-Randbedingungen [55] abgesteckt wird, wobei  $\Omega$  das Volumen der Einheitszelle ist. Die Fourier-Entwicklungskoeffizienten  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_l)$  werden im Folgenden verkürzt mit  $u_{l\mathbf{k}}$  bezeichnet. Mit der Reihendarstellung des effektiven Potentials

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_l v_{\text{eff}}(\mathbf{G}_l) e^{i\mathbf{G}_l\cdot\mathbf{r}} \quad (2.57)$$

ergibt sich die Kohn-Sham-Gleichung zu

$$\begin{aligned} & \sum_l \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_l)^2 u_{l\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_l)\cdot\mathbf{r}} \\ & + \sum_m v_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m) \sum_l u_{l\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_l+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}} = \sum_l \epsilon_{l\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_l)\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Das liefert insbesondere eine Bestimmungsgleichung für die Entwicklungskoeffizienten  $u_{l\mathbf{k}}$ :

$$\sum_l \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 \delta_{nl} + v_{\text{eff}}(\mathbf{G}_n - \mathbf{G}_l) \right] u_{l\mathbf{k}} = \epsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}. \quad (2.59)$$

Die Bedingung der Zurückfaltung des Wellenvektors führt zu einer zusätzlichen Quantenzahl, dem Bandindex  $n$ . Für jeden  $\mathbf{k}$ -Vektor, oder auch  $\mathbf{k}$ -Punkt als Punkt aus der ersten Brillouin-Zone, ist diese Matrixgleichung zu lösen ( $n$  trägt der Länge der Gittervektoren Rechnung). Dies führt zu einer Bandstruktur. Die Dichte der  $\mathbf{k}$ -Punkte sowie die Tatsache, dass nur eine begrenzte Anzahl an Gittervektoren  $\mathbf{G}_l$  zugelassen werden kann, geben Anlass zu zwei Konvergenzparametern. Im Hinblick auf die Einteilchenenergien, die bei kaum veränderlichem effektivem Potential direkt mit dem ersten Summanden in der Klammer identifiziert werden können, führt man dazu die Abschneideenergie

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (2.60)$$

ein. Die Menge der Gittervektoren zu begrenzen ist mathematisch gerechtfertigt, da Beiträge an das effektive Potential für große Gittervektoren verschwinden. In der Praxis ist es viel zu aufwendig und de facto auch nicht nötig, die gesamte Kohn-Sham-Matrix zu diagonalisieren, da (für Grundzustandsrechnungen) lediglich die Eigenvektoren  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$  und ihre Eigenwerte für die besetzten Zustände gebraucht werden, was eine deutlich niedrigere Anzahl als die Größe der Matrix bzw. der Anzahl der ebenen Wellen ausmacht. Vielmehr bieten sich hier iterative Ansätze wie das Verfahren der konjugierten Gradienten oder der Davidson-Algorithmus an, die eine ausgewählte Anzahl an Eigenvektoren und -werten berechnen [56–58]. Ersteres löst gleichzeitig das Selbstkonsistenzproblem der Kohn-Sham-Gleichung, indem Band für Band vorgegangen wird und für das darauf folgende Band im neuen Potential Eigenwert und -funktion bestimmt werden.

### 2.2.9 Pseudopotentiale

Die Entwicklung der Wellenfunktionen in ebene Wellen hat den Nachteil, dass für die starken Oszillationen der elektronischen Wellenfunktionen nah am Atomkern eine extrem hohe Abschneideenergie gewählt werden muss, um diese korrekt beschreiben zu können. Diese Elektronen tragen jedoch nicht zu chemischen Bindungen innerhalb des Kristalls bei und die Änderung ihrer Wellenfunktion in unterschiedlichen chemischen Umgebungen ist vernachlässigbar. Daher ist ein Ausschluss dieser Elektronen aus den Kohn-Sham-Gleichungen wünschenswert. Dies kann umgesetzt werden, indem mit Pseudowellenfunktionen im Pseudopotential gerechnet wird [59]. Dazu wird zunächst eine DFT-Rechnung, die alle Elektronen umfasst (*all electron*-Rechnung), für ein einzelnes Atom durchgeführt. Durch das radialsymmetrische Potential liegt ein System analog zum Wasserstoffproblem vor, dessen Wellenfunktionen  $\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = r R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  abhängig von der Drehimpuls- und der Magnetquantenzahl sind. Die Wellenfunktion ist dabei in Radialanteil  $R_{nl}$  und Winkelanteil  $Y_{lm}$  separiert.

Für die Erzeugung von Pseudopotentialen erfolgt eine nicht unbedingt eindeutige, dem späteren Einsatzgebiet angepasste Trennung in Rumpfelektronen mit  $|\phi_c\rangle$  und Valenzelektronen mit  $|\varphi_v\rangle$ , wobei nur letztere explizit in die späteren DFT-Rechnungen in Festkörpern Einzug halten werden. Da die Wellenfunktionen der Valenzelektronen durch die Orthogonalitätsbedingung zu den Kernwellenfunktionen ebenfalls großen Schwankungen unterliegen, werden diese „pseudisiert“, indem sie mithilfe der Kernwellenfunktionen entwickelt werden zu

$$|\tilde{\varphi}_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c a_{cv} |\phi_c\rangle \quad (2.61)$$

mit  $a_{cv} = \langle \phi_c | \tilde{\varphi}_v \rangle$ . Die Oszillationen sind somit geglättet, und die Pseudowellenfunktionen  $|\tilde{\varphi}_v\rangle$  erfordern eine verringerte Abschneideenergie. Damit einher geht die Notwendigkeit der Konstruktion eines Pseudopotentials. Bei normerhaltenden Pseudopotentialen [60]

wird das Pseudopotential aus den Wellenfunktionen der *all electron*-Rechnung konstruiert

$$\hat{V}_{nlm}^{\text{PP}} = \sum_{lm} \left[ \epsilon_{nlm} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \frac{\hbar^2}{2mR_{nl}} \frac{d^2}{dr^2} R_{nl} \right] |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| - v_{\text{H}}[n_v] - v_{\text{xc}}[n_v] \quad (2.62)$$

mit  $n_v$  als Elektronendichte der Valenzelektronen und  $|Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$  als Projektion auf das  $l, m$ 'te Drehmoment. Der Ausdruck in Gl. (2.62) ist aufgrund seiner Lokalität im Radialanteil und der  $l$ -Abhängigkeit im Winkelanteil semilokal. Da  $v_{\text{xc}}[n] \neq v_{\text{xc}}[n_c] + v_{\text{xc}}[n_v]$ , mit  $n_c$  als Elektronendichte der Kernelektronen, nichtlinear von der Elektronendichte abhängig, ist die separate Berechnung des Austauschfunctionals in Abhängigkeit von der Valenzelektronendichte  $n_v$  bei Überlappung von Kern- und Valenzwellenfunktionen problematisch und bedarf der Korrektur (nichtlokale Kernkorrektur); in dieser Arbeit, falls nötig, durch einen Ausdruck von Louie *et al.* [61].

Die Bedingungen an normerhaltende Pseudopotentiale sind [60], dass

- (i) Pseudo- und *all electron*-Wellenfunktionen dieselben Eigenwerte haben,
- (ii) der Radialanteil der Pseudowellenfunktionen keine Knoten aufweist und außerhalb eines Abschneideradius mit dem der *all electron*-Wellenfunktion übereinstimmt,
- (iii) die integrierte *all electron*- und Pseudoladungsdichte der Valenzelektronen innerhalb des Abschneideradius übereinstimmen,
- (iv) (mehrfache) Ableitungen des Logarithmus der beiden Wellenfunktionen außerhalb des Abschneideradius gleich sind.

Die Semilokalität des Pseudopotentials sorgt für einen gesteigerten Rechenaufwand, da in Gl. (2.59)  $N_{\text{PW}} \times N_{\text{PW}}$  ebene Wellen miteinander gekoppelt werden und somit  $N_{\text{PW}}^2$  Integrale ausgewertet werden müssen. Noch schwerer wiegt eine erhöhte Komplexität der Implementierung, besonders von Theorien, die über die Dichtefunktionaltheorie hinausgehen [62]. Nach Kleinman und Bylander [63] kann mithilfe des Projektionsvektors  $|\zeta_{nlm}^{\text{KB}}\rangle = \hat{V}_{nlm}^{\text{PP}} |\tilde{\varphi}_{nlm}\rangle$  das Pseudopotential so geschrieben werden, dass Integrale über gemischte Wellenfunktionen vermieden werden:

$$\hat{V}_{nlm}^{\text{KB}} = \frac{|\zeta_{nlm}^{\text{KB}}\rangle \langle \zeta_{nlm}^{\text{KB}}|}{\langle \tilde{\varphi}_{nlm} | \zeta_{nlm}^{\text{KB}} \rangle}. \quad (2.63)$$

Man überzeugt sich leicht, dass die Anwendung von  $\hat{V}_{nlm}^{\text{KB}}$  auf  $|\tilde{\varphi}_{nlm}\rangle$  auf dasselbe Resultat wie  $\hat{V}_{nlm}^{\text{PP}} |\tilde{\varphi}_{nlm}\rangle$  führt. Ein Nachteil dieser separablen Form von Kleinman-Bylander (KB) ist, dass die Streuung der ebenen Wellen am Pseudopotential nur für den Referenzenergieeigenwert  $\epsilon_{nlm}$  der Projektionsfunktion korrekt ist. Die in dieser Arbeit benutzten orthogonalen normerhaltenden Vanderbilt-Pseudopotentiale (ONCV) [64] gehen darüber

hinaus, indem ein zweiter Projektor eingeführt wird, sodass

$$\hat{V}^{\text{OV}} = \sum_{ij=1}^2 \frac{|\zeta_i\rangle \langle \zeta_j|}{\langle \tilde{\varphi}_i | \zeta_j \rangle} \quad (2.64)$$

gilt. Damit zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Genauigkeit im Vergleich zum KB-Ansatz und eine quantitativ gute Übereinstimmung mit *all electron*-Ergebnissen. Weiterhin sind die ONCV-Pseudopotentiale in ihrer Genauigkeit bzgl. Gitterkonstanten mit aufwendigeren ultraweichen Pseudopotentialen [66] und der *projector augmented wave*-Methode [67] vergleichbar [65]. Außerdem wird ein weiterer Nachteil der KB-Pseudopotentiale, das mögliche Auftreten von *ghost states*, abgemildert [68].

## 2.3 Gitterschwingungen

Viele physikalische Größen in Festkörpern hängen von der Gitterdynamik ab. Dazu gehören Infrarot-, Raman- und Neutronenbeugungsspektren, spezifische Wärme, thermische Ausdehnung, Wärmeleitung sowie diverse Elektron-Phonon-Effekte, wie Widerstands- und Temperaturabhängigkeit der optischen Spektren sowie Supraleitung [69].

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln ein Weg für die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung aufgezeigt wurde, geht es nun darum, das vollständige Problem (Gl. 2.1) zu lösen. Dies setzt voraus, dass für die Konstruktion der Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) = \sum_{\nu} \Lambda_{\nu}(\{\mathbf{R}\}) \Psi_{\nu}^e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) \quad (2.65)$$

die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{\nu}^e$  für beliebige Konstellationen  $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}$  bekannt ist. Angenommen, dass dies der Fall ist, ist die Schrödinger-Gleichung der Kernwellenfunktionen unter Kenntnis der  $\Psi_{\nu}^e$  und zugehörigen Eigenwerten  $E_{\nu}^e$  nach Einsetzen in Gl. (2.1) gegeben durch [70]

$$\begin{aligned} \left( \hat{T}_K + E_{\nu}^e(\{\mathbf{R}\}) \right) \Lambda_{\nu}(\{\mathbf{R}\}) &+ \sum_{\mu} \left[ \sum_k \frac{1}{M_k} \langle \Psi_{\mu}^e | \hat{P}_k | \Psi_{\nu}^e \rangle \hat{P}_k + \langle \Psi_{\mu}^e | \hat{T}_K | \Psi_{\nu}^e \rangle \right] \Lambda_{\mu}(\{\mathbf{R}\}) \\ &= E \Lambda_{\nu}(\{\mathbf{R}\}) \end{aligned} \quad (2.66)$$

mit Index  $k$  als Summe über Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_k$  und  $\hat{P}_k = -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_k}$ . In der adiabatischen Näherung wird davon ausgegangen, dass aufgrund des Vorfaktors  $1/M_k$  im zweiten Summanden die Terme für  $\mu \neq \nu$  vernachlässigbar sind und als kleine Störung im Vergleich zu  $E_{\nu}^e(\{\mathbf{R}\})$  in die Gleichung eingehen. Sie beschreiben die Kopplung unterschiedlicher elektronischer Wellenfunktionen. Ihre Nichtberücksichtigung führt dazu, dass die elektronischen Zustände ihren Eigenzustand nicht ändern, also nicht angeregt werden können durch die Kernbewegung. Die Gesamtwellenfunktion nimmt dann die separable

Gestalt  $\Psi(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) = \Lambda_\nu(\{\mathbf{R}\})\Psi_\nu^e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})$  an. Zusätzlich nimmt man in der Born-Oppenheimer-Näherung an, dass das semilokale Potential für  $\mu = \nu$  vernachlässigt werden kann, was für Halbleiter und Isolatoren weniger bedenklich ist als für Metalle. Damit vereinfacht sich die Schrödinger-Gleichung für die Kerndynamik zu

$$\left(\hat{T}_K + E_\nu^e(\{\mathbf{R}\})\right)\Lambda_{\nu n}(\{\mathbf{R}\}) = E_{\nu n}\Lambda_{\nu n}(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.67)$$

und es findet sich ein Ausdruck für die Grundzustandsgesamtwellenfunktion  $\Psi_{00}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) = \Lambda_{00}(\{\mathbf{R}\})\Psi_0^e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})$ . Die elektronische Gesamtenergie nimmt die Rolle eines Potentials ein und wird auch als Potentielle-Energie-Oberfläche bezeichnet. Die Einflüsse der Kopplung verschiedener Wellenfunktionen (Elektron-Phonon-Kopplung) werden später störungstheoretisch berechnet.

Eine approximative Lösung der Gleichung (2.67) ist möglich, indem ausgenutzt wird, dass die Kerne nur geringförmig aus ihrer (kräftefreien) Gleichgewichtslage  $\{\mathbf{R}^{(0)}\}$  ausgelenkt werden. In diesem Fall kann die elektronische Gesamtenergie  $E_0^e$  bis zur harmonischen Näherung Taylor-entwickelt werden: [55]

$$V^{\text{harm}}(\{\mathbf{R}\}) = E_0^e(\{\mathbf{R}_0\}) + \frac{1}{2} \sum_{a\mu\alpha, b\nu\beta} \left. \frac{\partial^2 E_0^e(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_{a\mu\alpha} \partial R_{b\nu\beta}} \right|_{\{\mathbf{R}_0\}} u_{a\mu\alpha} u_{b\nu\beta}. \quad (2.68)$$

In periodischen Festkörpern ist die Kernausslenkung  $\mathbf{u}_{a\mu} = \mathbf{R}_{a\mu} - \mathbf{R}_{a0} - \boldsymbol{\tau}_\mu$  die Differenz aus dem Ortsvektors des  $\mu$ 'ten Kerns  $\mathbf{R}_{a\mu}$  der  $a$ 'ten Einheitszelle und dem Gittervektor zur  $a$ 'ten Einheitszelle  $\mathbf{R}_{a0}$ , sowie dem Vektor zur Ruhelage des  $\mu$ 'ten Kerns  $\boldsymbol{\tau}_\mu$ .  $\alpha$  bezeichnet die kartesischen Koordinaten. Die erste Ableitung verschwindet unter der Vorgabe, dass die Kerne sich in der Gleichgewichtsposition befinden. Quantenmechanisch handelt es sich dann um einen harmonischen Oszillator.

Aufgrund der Größe der Atomkerne genügt es, das Problem klassisch zu behandeln. Die entsprechende Bewegungsgleichung lautet

$$M_\mu \ddot{u}_{a\mu\alpha} = - \frac{\partial V^{\text{harm}}}{\partial u_{a\mu\alpha}} = - \sum_{b\nu\beta} \Phi_{a\mu\alpha, b\nu\beta} u_{b\nu\beta} \quad (2.69)$$

mit den Kraftkonstanten

$$\Phi_{a\mu\alpha, b\nu\beta} = \left. \frac{\partial^2 E_0^e(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_{a\mu\alpha} \partial R_{b\nu\beta}} \right|_{\{\mathbf{R}^{(0)}\}}. \quad (2.70)$$

Sie wird durch

$$\mathbf{u}_{a\mu} = \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \boldsymbol{\xi}_\mu e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a - \omega_{j\mathbf{q}} t)} \quad (2.71)$$

gelöst, wobei die Eigenwertgleichung zur Bestimmung der Polarisationsvektoren  $\boldsymbol{\xi}_\mu$  und ihren Eigenwerten, den Quadraten der Schwingungsfrequenzen  $\omega_{j\mathbf{q}}^2$ , durch Einsetzen in

2.69 gewonnen wird und auf

$$\omega_{j\mathbf{q}}^2 \xi_{\mu\beta}(\omega_{j\mathbf{q}}, \mathbf{q}) = \sum_{\nu\beta} D_{\mu\alpha\nu\beta}(\mathbf{q}) \xi_{\nu\beta}(\omega_{j\mathbf{q}}, \mathbf{q}) \quad (2.72)$$

führt.  $D_{\mu\alpha\nu\beta}(\mathbf{q})$  sind die Einträge der Fourier-transformierten dynamischen Matrix mit

$$D_{\mu\alpha\nu\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{a'} D_{\mu\alpha\nu\beta}(\mathbf{R}_{a'}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{a'}} = \sum_{a'} \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \Phi_{\mu\alpha\nu\beta}(\mathbf{R}_{a'}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{a'}}. \quad (2.73)$$

Die Indizes  $a$  und  $b$  wurden hierbei entfernt, da aufgrund der Translationsinvarianz des Kristalls nur die relative Lage  $R_{a'} = R_a - R_b$  der Einheitszellen, in denen die Atome ausgelenkt werden, eine Rolle spielen. Die zugelassene Periodizität von Auslenkungen in unterschiedlichen Einheitszellen richtet sich nach  $\mathbf{q}$ , dem Wellenvektor der Gitterschwingungen. Der Index  $j$  unterscheidet die verschiedenen Eigenzustände.

Aus der quantenmechanischen Beschreibung des Problems mit

$$\hat{H}^{\text{harm}} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}^t \mathbf{p} + \mathbf{u}^t \mathbf{D} \mathbf{u}), \quad (2.74)$$

wobei  $\mathbf{D}$  die dynamische Matrix und  $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_{a\mu}} / \sqrt{M_\mu}$  ist, ergibt sich die Gesamtenergie zu

$$E(n_{j\mathbf{q}}) = \sum_{j\mathbf{q}} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} \left( n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.75)$$

in Abhängigkeit der Besetzungszahl  $n_{j\mathbf{q}} \in \mathbb{N}_0$  der bosonischen Gitterschwingungen. Diese Quasiteilchen der quantisierten diskreten Anregungen werden Phononen genannt. Die Helmholtz'sche freie Energie des Gesamtsystems lässt sich dann berechnen zu

$$F^{\text{H}} = -k_{\text{B}} T \ln \sum_{n_{j\mathbf{q}}} e^{\frac{-(E(n_{j\mathbf{q}}) + E_0^{\text{e}})}{k_{\text{B}} T}} = E_0^{\text{e}}(\Omega) + \sum_{j\mathbf{q}} \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} + k_{\text{B}} T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{j\mathbf{q}}}{k_{\text{B}} T}} \right) \right]. \quad (2.76)$$

$E_0^{\text{e}}(\Omega)$  bezeichnet die elektronische Grundzustandsenergie, normiert auf die Einheitszelle.

Die Generierung der phononischen Eigenfrequenzen und Polarisationsvektoren aus Gl. (2.73) ist simpel. Die Herausforderung ist die Berechnung der Kraftkonstanten für beliebige Wellenvektoren  $\mathbf{q}$ . Eine mögliche Herangehensweise ist die Verwendung von Superelementen, in denen jeweils ein Atom ausgelenkt wird und die Kraftkonstanten durch finite Differenzbildung gebildet werden. [71] In diesem *frozen phonon*-Ansatz wird Gebrauch vom Hellmann-Feynman-Theorem gemacht, welches es erlaubt, die Kräfte  $\mathbf{F}_\mu$  auf die jeweiligen Atome bei der Auslenkung eines Atoms zu berechnen durch

$$\mathbf{F}_\mu = -\nabla_{\mathbf{R}_\mu} E_0^{\text{e}}(\mathbf{R}) = -\langle \Psi^{\text{e}} | \nabla_{\mathbf{R}_\mu} \hat{H}^{\text{e}} | \Psi^{\text{e}} \rangle, \quad (2.77)$$



was im Rahmen der DFT auf

$$\mathbf{F}_\mu = - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_\mu} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) + \sum_{\nu=1, \nu \neq \mu}^{N_K} \frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|^3} \quad (2.78)$$

führt, wobei hier die Kern-Kern-Wechselwirkung im elektronischen Hamilton-Operator berücksichtigt werden muss (klassische Betrachtung ausreichend). Dies gelingt, da die Kernkoordinaten nur Parameter darstellen. Die zweite Ableitung der Energie wird durch den Quotienten der Kräfte  $\mathbf{F}_\mu$  und der Auslenkung des Atoms  $\nu$  approximiert. Dieses Verfahren ist durch die Tatsache limitiert, dass nur wenige  $\mathbf{q}$ -Vektoren durch Superzellen dargestellt werden können, in denen mit vertretbarem Aufwand Rechnungen durchgeführt werden können. Somit beschränkt sich dieses Verfahren auf  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  oder zumeist Hochsymmetriepunkte, die kleine Superzellen erfordern. Ein mächtigeres Verfahren zur Bildung der Kraftkonstanten, dessen Aufwand  $\mathbf{q}$ -unabhängig ist, ist die Dichtefunktionalstörungstheorie (DFPT), die im nächsten Kapitel beschrieben wird. Der *frozen phonon*-Ansatz sollte hier dennoch erwähnt werden, da die Hellmann-Feynman-Kräfte in dieser Arbeit auch zur Optimierung der atomaren Positionen genutzt werden und das Verfahren außerdem einen intuitiven Zugang bietet.

## 2.4 Dichtefunktionalstörungstheorie

Ein erster Dichtefunktionalstörungstheorie-Formalismus wurde 1987 von Baroni, Gianozzi und Testa [72] veröffentlicht. Die hier vorgestellte Weiterentwicklung von Gonze *et al.* zu Variations- und stationären Ausdrücken für Ableitungen der elektronischen Gesamtenergie aufbauend auf dem  $(2n+1)$ -Theorem [73] ist in [74, 75] ausführlich dargestellt. Innerhalb dieses erweiterten Dichtefunktionalformalismus ist es damit möglich, die dynamische Matrix in Phononen-Rechnungen, die elastischen Konstanten, die dielektrische Suszeptibilität, die Born'schen Effektivladungen, die piezoelektrischen Konstanten und internen Verspannungen aus Ableitungen zweiter Ordnung zu gewinnen. Außerdem bedeutet es wegen des  $(2n+1)$ -Theorems kaum mehr Aufwand, Größen dritter Ordnung wie die nichtlineare dielektrische Suszeptibilität, die Phonon-Phonon-Wechselwirkung, den Grüneisenparameter und anharmonische elastische Konstanten zu berechnen.

Externe Einflüsse wie atomare Auslenkungen oder ein elektrisches Feld auf den Hamilton-Operator können, wenn sie geringfügig sind, störungstheoretisch durch den Abbruch einer Taylor-Reihenentwicklung approximativ behandelt werden. Die Taylor-Reihe

$$X = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.79)$$

des Hamilton-Operators bzw. seiner Einzelterme, sowie der Wellenfunktionen und Eigen-

werte mit den Entwicklungskoeffizienten

$$X^{(i)} = \frac{1}{i!} \left. \frac{d^i X}{d\lambda^i} \right|_{\lambda=0} \quad (2.80)$$

wird dabei genutzt, um die elektronische Gesamtenergie in beliebiger Ordnung darzustellen. In Hinblick auf die Störungsentwicklung des Variationsausdrucks der elektronischen Grundzustandsenergie in Gl. (2.8) ist dabei das  $(2n+1)$ -Theorem von Bedeutung, welches aussagt, dass sich aus der  $n$ 'ten Ableitung der Wellenfunktion die  $(2n+1)$ 'te Ableitung der Energie berechnen lässt. Dies ist deshalb von Bedeutung, da der rechentechnisch aufwändige Teil die Bestimmung der gestörten Wellenfunktion ist und nicht die Berechnung der gestörten Energien. Ein Beispiel ist die Berechnung der Kraft als erste Ableitung der Gesamtenergie im letzten Kapitel, die lediglich von den ungestörten Wellenfunktionen Gebrauch macht. Nach Potenzreihenentwicklung ist außerdem für die Terme gerader Ordnung  $O(\lambda^{2n})$  ein Variationsausdruck nach Hylleraas [76]

$$E_0^{(2)} \leq E^{(2)}[\Psi^{(0)}; \Psi^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.81)$$

zu finden, welcher unter der Bedingung normierter Wellenfunktionen bzw. der Ableitung der Normierungsbedingung

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.82)$$

minimiert werden kann [77], um Lösungsmethoden ähnlich wie für die ungestörte Grundzustandsenergie (2.8) anwenden zu können. Der weitere Vorteil des Variationsprinzips ist die exaktere Bestimmung der Gesamtenergie, deren Fehler nun vom Quadrat des Fehlers der Wellenfunktion abhängt.

Im Falle der Dichtefunktionaltheorie ergibt sich der Variationsausdruck für die zweite Ordnung der Gesamtenergie mit der Nebenbedingung  $\langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle + \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_j^{(1)} \rangle = 0$  zu

$$E^{(2)}[\{\varphi^{(0)}\}, \{\varphi^{(1)}\}] = \sum_{i=1}^{N_e} [\langle \varphi_i^{(1)} | \hat{h}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle + \langle \varphi_i^{(1)} | \hat{h}^{(1)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{h}^{(1)} | \varphi_i^{(1)} \rangle + \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{h}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle]. \quad (2.83)$$

Nach Potenzreihenentwicklung von Gl. (2.22) ergibt sich in erster Ordnung

$$\hat{h}^{(1)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \hat{h}^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = \sum_{j=1}^{N_e} [\epsilon_{ij}^{(0)} | \varphi_j^{(1)} \rangle + \epsilon_{ij}^{(1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle]. \quad (2.84)$$

Wegen der Eichfreiheit der Wellenfunktionen ist es eine natürliche Wahl, sich der Kohn-

Sham-Wellenfunktionen für  $\varphi_i^{(0)}$  zu bedienen, sodass  $\epsilon_{ij}^{(0)} = \delta_{ij}\epsilon_j$  und

$$(\hat{h}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) |\varphi_i^{(1)}\rangle = -\hat{h}^{(1)} |\varphi_i^{(0)}\rangle + \sum_{j=1}^{N_e} \epsilon_{ij}^{(1)} |\varphi_j^{(0)}\rangle \quad (2.85)$$

gilt. Da es andererseits mithilfe einfacher Störungstheorie möglich ist, die  $\varphi_i^{(1)}$  auch als Summe über unendlich viele ungestörte Wellenfunktionen

$$|\varphi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} |\varphi_j^{(0)}\rangle \frac{\langle \varphi_j^{(0)} | \hat{h}^{(1)} | \varphi_i^{(0)} \rangle}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}} \quad (2.86)$$

zu entwickeln, lohnt sich für die Berechnung der  $\varphi_i^{(1)}$  ihre Aufteilung in zwei komplementäre Unterräume, um aus (2.85) eine anwendbare Bestimmungsgleichung für die Wellenfunktionen erster Ordnung zu generieren. Durch die Definition eines Projektionsoperators  $\hat{P}_c = \sum_j^{\text{no}} |\varphi_j^{(0)}\rangle \langle \varphi_j^{(0)}|$  auf die unbesetzten (no) Zustände, das Leitungsband, und seinem komplementären Operator  $\hat{P}_v = \hat{1} - \hat{P}_c$  als Projektion auf die besetzten Zustände kann (2.86) genutzt werden, um den Anteil von  $|\varphi_i^{(1)}\rangle$  zu berechnen, der durch die besetzten Zustände  $\hat{P}_v |\varphi_i^{(1)}\rangle$  aufgespannt wird. Insbesondere entfällt damit die Notwendigkeit der Summation über unendlich viele Zustände. Der fehlende Anteil kann durch die Anwendung von  $\hat{P}_c$  auf  $|\varphi_i^{(1)}\rangle$  mithilfe von (2.85) bestimmt werden. Wird die Gleichung eingeschränkt auf  $\hat{P}_c |\varphi_i^{(1)}\rangle$ , folgt nach Linksmultiplikation von  $\langle \varphi_j^{(0)} |$  ( $j \in \{1, \dots, N_e\}$ ) ein Ausdruck für die Lagrange-Multiplikatoren erster Ordnung

$$\epsilon_{ij}^{(1)} = \langle \varphi_j^{(0)} | \hat{h}^{(1)} | \varphi_i^{(0)} \rangle, \quad (2.87)$$

der wieder eingesetzt in (2.85) unter Verwendung der Definition der Projektionsoperatoren die modifizierte, selbstkonsistente Sternheimer-Gleichung

$$\hat{P}_c (\hat{h}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}) \hat{P}_c |\varphi_i^{(1)}\rangle = -\hat{P}_c \hat{h}^{(1)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \quad (2.88)$$

liefert. [78].

Die Eichfreiheit für die gestörte Wellenfunktion erster Ordnung offenbart einen weiteren Weg, Gl. (2.88) zu erhalten, indem die *parallel-transport gauge*

$$\langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.89)$$

eingeführt wird. Diese Wahl bedeutet also eine Verschärfung der ursprünglichen Nebenbedingung. Die *parallel-transport gauge* bietet damit im Gegensatz zur einfachen Normierungsbedingung nun auch eine Bedingung für den Imaginärteil der Wellenfunktionen. Mit ihr lässt sich durch Variation von Gl. (2.83) nach  $\langle \varphi_i^{(1)} |$  ebenfalls die Sternheimer-Gleichung (2.88) herleiten.

Zusammenfassend zeigt sich in diesem Vorgehen eine Stärke des Dichtefunktionalstörungstheorie-Formalismus, indem die störungstheoretische Summe über unendlich viele unbesetzte Zustände umgangen wird. Dies wird noch einmal genauer im Rahmen der Elektron-Phonon-Kopplung in Kapitel (2.5) thematisiert. Die Summanden des Kohn-Sham-Operators erster Ordnung sind durch

$$\hat{h}^{(1)} = v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' n^{(1)}(\mathbf{r}') \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Big|_{n^{(0)}} + \frac{d}{d\lambda} \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n^{(0)}} \quad (2.90)$$

gegeben mit

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} [\varphi_i^{(1)*}(\mathbf{r}) \varphi_i^{(0)}(\mathbf{r}) + \varphi_i^{(0)*}(\mathbf{r}) \varphi_i^{(1)}(\mathbf{r})]. \quad (2.91)$$

$E_{\text{Hxc}}$  ist die Summe aus Hartree- und Austauschkorrelationsenergie und  $n^{(0)}$  die (ungestörte) Grundzustandselektronendichte  $n_0$ . Mit ebenen Wellen als Basissatz kann Gl. (2.83) mithilfe der Gleichungen (2.88), (2.90) und (2.91) mit denselben Mitteln wie in der DFT bei Gl. (2.59) minimiert werden, indem wieder Band für Band mit dem konjugierten-Gradienten-Algorithmus gearbeitet wird [74]. Das Verfahren ist selbstkonsistent, da die Wellenfunktionen erster Ordnung bzw. die gestörte Dichte wieder in das Potential von  $\hat{h}^{(1)}$  und  $\hat{h}^{(2)}$  mit

$$\sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{h}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i^{(0)} | v_{\text{ext}}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{\text{Hxc}}[n]}{d\lambda^2} \Big|_{n^{(0)}} \quad (2.92)$$

eingehen, jedoch geschehen die Selbstkonsistenzschritte und die Lösung der Sternheimer-Gleichung im konjugierten-Gradienten-Verfahren wieder parallel.

Bisher wurden nur Ableitungen nach der gleichen Störung betrachtet. Da die Nichtdiagonalelemente der dynamischen Matrix  $\mathbf{D}$  oder andere gemischte Ableitungen wie nach einer bestimmten atomaren Auslenkung und dem homogenen elektrischen Feld mehrere Störparameter erfordern, ist eine Erweiterung

$$X = X^{(0)} + \sum_{j_1} \lambda_{j_1} X^{(j_1)} + \sum_{j_1, j_2} \lambda_{j_1} \lambda_{j_2} X^{(j_1 j_2)} + \dots \quad (2.93)$$

notwendig, wobei die  $j_1, j_2, \dots$  verschiedene Störungen benennen mit

$$X^{(j_1 j_2 \dots)} = \frac{1}{i!} \frac{d^i X}{d\lambda_{j_1} d\lambda_{j_2} \dots} \Big|_{\lambda_{j_1} = \lambda_{j_2} = \dots = 0} \quad (2.94)$$

und  $i$  die Gesamtzahl der Ableitungen angibt. Damit folgt ein stationärer Ausdruck für die zweite gemischte Ableitung der elektronischen Gesamtenergie [75],

$$E^{(j_1 j_2)} = \frac{1}{2} (\tilde{E}^{(j_1 j_2)} + \tilde{E}^{(j_2 j_1)}) \quad (2.95)$$

mit

$$\begin{aligned}
\tilde{E}^{(j_1 j_2)}[\{\varphi^{(0)}; \varphi^{(j_1)}, \varphi^{(j_2)}\}] &= \sum_{i=1}^{N_e} [\langle \varphi_i^{(j_1)} | \hat{h}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)} | \varphi_i^{(j_2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(j_1)} | v_{\text{ext}}^{(j_2)} + v_{\text{Hxc}0}^{(j_2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \\
&\quad + \langle \varphi_i^{(0)} | v_{\text{ext}}^{(j_1)} + v_{\text{Hxc}0}^{(j_1)} | \varphi_i^{(j_2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(0)} | v_{\text{ext}}^{(j_1 j_2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle] \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n^{(j_1)}(\mathbf{r}) n^{(j_2)}(\mathbf{r}') \frac{\delta^2 E_{\text{Hxc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Big|_{n^{(0)}} \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{\text{Hxc}}[n]}{d\lambda_{j_1} d\lambda_{j_2}} \Big|_{n^{(0)}}
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Hier wurde  $v_{\text{Hxc}0}^{(j_1)}$  definiert als

$$v_{\text{Hxc}0}^{(j_1)}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d\lambda_{j_1}} \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n^{(0)}}. \tag{2.97}$$

Unter der Annahme, dass die exakten  $\varphi_i^{(j_1)}$  gegeben sind, gilt für sie die Sternheimer-Gleichung, sodass sie in Abhängigkeit der ungestörten  $\varphi_i^{(0)}$  geschrieben werden können. Dies führt zu einer nicht-stationären Vereinfachung von Gl. (2.95) zu

$$E^{(j_1 j_2)} = \sum_{i=1}^{N_e} [\langle \varphi_i^{(0)} | v_{\text{ext}}^{(j_1)} + v_{\text{Hxc}0}^{(j_1)} | \varphi_i^{(j_2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(0)} | v_{\text{ext}}^{(j_1 j_2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle] + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{\text{Hxc}}}{d\lambda_{j_1} d\lambda_{j_2}} \Big|_{n^{(0)}}, \tag{2.98}$$

welche alternativ die Berechnung von nur einer gestörten Wellenfunktion hinsichtlich eines Störparameters erfordert anstelle zweier Wellenfunktionen erster Ordnung hinsichtlich unterschiedlicher Störparameter. Diese einfacheren Ausdrücke sind auch Teil der DFPT-Formulierung von Baroni *et al.* Dabei sind die Energien nun jedoch direkt vom Fehler der gestörten Wellenfunktion abhängig.

### 2.4.1 Periodische Störungen ungleich der Gitterperiodizität

Der entscheidende Vorteil der DFPT ist die Behandlung von periodischen Störungen, die nicht vereinbar mit der Periodizität des zugrundeliegenden ungestörten Kristallgitters sind. Für sie gilt

$$v_{\text{ext},\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a} v_{\text{ext},\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}), \tag{2.99}$$

wobei  $\mathbf{q}$  den Wellenvektor der Störung darstellt. Damit sind auch die Wellenfunktion und die Elektronendichte in erster Ordnung periodisch bezüglich der Störung:

$$\varphi_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a) = e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_a} \varphi_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}) \tag{2.100}$$

und

$$n_{\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a} n_{\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}). \tag{2.101}$$

Wie im Falle der ungestörten Wellenfunktion (2.56) lässt sich der gitterperiodische Anteil von  $\varphi_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$  und  $n_{\mathbf{q}}^{(1)}$  abspalten mit

$$u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \varphi_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (2.102)$$

und

$$\bar{n}_{\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} n_{\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (2.103)$$

beziehungsweise

$$\bar{n}_{\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{m=1}^{N_e} \int_{\text{BZ}} u_{m\mathbf{k}}^{(0)*}(\mathbf{r}) u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (2.104)$$

sodass der Variationsausdruck in Gl. (2.83) sich nun in gitterperiodische Funktionen schreiben lässt als

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{q}}^{(2)}[\{u^{(0)}; u^{(1)}\}] = & \frac{\Omega}{2\pi^2} \sum_{m=1}^{N_e} \int_{\text{BZ}} [\langle u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} | \hat{h}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{(0)} | u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \rangle + \langle u_{m\mathbf{k}}^{(0)} | v_{\text{ext},\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(2)} | u_{m\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \\ & + \langle u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} | v_{\text{ext},\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(1)} + v_{\text{Hxc}0,\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(1)} | u_{m\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \\ & + \langle u_{m\mathbf{k}}^{(0)} | v_{\text{ext},\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(1)} + v_{\text{Hxc}0,\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(1)} | u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \rangle] d\mathbf{k} \\ & + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{\text{Hxc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Big|_{n^{(0)}} \bar{n}_{\mathbf{q}}^{(1)*}(\mathbf{r}) \bar{n}_{\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ & + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{\text{Hxc}}}{d\lambda d\lambda^*}, \end{aligned} \quad (2.105)$$

wobei natürlich auch  $v_{\text{ext},\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(1)}$  mit einer Phase faktorisiert werden kann. Variation unter der Zwangsbedingung

$$\langle u_{i\mathbf{k}}^{(0)} | u_{j\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \rangle = 0 \quad (2.106)$$

führt über die Sternheimer-Gleichung

$$\hat{P}_{c\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\hat{h}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)}) \hat{P}_{c\mathbf{k}+\mathbf{q}} | u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \rangle = -\hat{P}_{c\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{h}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(1)} | u_{m\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \quad (2.107)$$

zur Bestimmung von  $u_{m\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ .  $c$  bezeichnet dabei Zustände des Leitungsbandes. Wegen der *parallel-transport gauge* müssen nicht nur die  $u_{m\mathbf{k}}^{(0)}$  sondern auch die  $u_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)}$  zur Berechnung der gestörten Wellenfunktionen bekannt sein.

Insbesondere handelt es sich bei Phononen um eine kollektive Auslenkung wie die oben beschriebene Störung. Die periodisch fortgesetzte Auslenkung eines Atoms  $\mu$  lässt sich schreiben als

$$R_{a\mu\alpha} = R_{a\alpha} + \tau_{\mu\alpha} + \lambda e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a}. \quad (2.108)$$

Man vollzieht leicht nach, dass das gestörte Potential

$$v_{\text{ext},\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_a e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a} \frac{\partial}{\partial \tau_{\mu\alpha}} v_{\mu}(\mathbf{r} - \tau_{\mu} - \mathbf{R}_{a0}) \quad (2.109)$$

die Bedingung (2.99) erfüllt. Damit sind nun keine Superzellen mehr notwendig, um Auslenkungen gemäß eines Wellenvektors in unterschiedlichen Zellen zu beschreiben. Analog lassen sich die Kraftkonstanten gemischter Auslenkungen unterschiedlicher Atome bzw. Richtungen basierend auf Gl. (2.95) oder (2.98) berechnen.

### 2.4.2 Statische homogene Felder

In polaren Halbleitern und Isolatoren erzeugen longitudinale optische Phononen makroskopische elektrische Felder  $\mathbf{E}$  aufgrund der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  [69]. Die daraus resultierenden zusätzlichen Kräfte auf die Atome geben Anlass zum sogenannten LO-TO-Splitting zwischen longitudinalen optischen (LO) und transversalen optischen (TO) Phononen. Die Richtung, aus der man sich  $\Gamma$  nähert, ist bei uniaxialen Materialien entscheidend und kann dort für Unstetigkeiten in der phononischen Bandstruktur sorgen. Problematisch ist, dass die makroskopischen Felder  $\mathbf{E}$  und das von ihnen erzeugte elektronische Potential  $v_{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$  nicht gitterperiodisch sind und in den oben beschriebenen Phononen-Rechnungen unberücksichtigt bleiben. Die Auswertung des Operators in Impulsdarstellung umgeht dieses Problem. Man berücksichtigt die makroskopischen elektrischen Felder, indem die Kraftkonstantenmatrix  $\Phi_{\mu\alpha,\nu\beta}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$  im Brillouin-Zonen-Zentrum mit einem nicht-analytischen Term  $\Phi_{\mu\alpha,\nu\beta}^{\text{na}}(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0})$  ergänzt wird, der sich schreibt als

$$\Phi_{\mu\alpha,\nu\beta}^{\text{na}}(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(\mathbf{q}^t \cdot \mathbf{Z}_{\mu}^*)_{\alpha} (\mathbf{q}^t \cdot \mathbf{Z}_{\nu}^*)_{\beta}}{\mathbf{q}^t \varepsilon^{\infty} \mathbf{q}}. \quad (2.110)$$

Die dabei auftretenden Größen wie die Born'schen Effektivladungen  $\mathbf{Z}_{\mu}^*$  bezüglich Atom  $\mu$  und der Tensor der statischen dielektrischen Konstante  $\varepsilon^{\infty}$  lassen sich ebenfalls mithilfe der DFPT berechnen. Das  $*$  gehört zur gängigen Bezeichnung der Born'schen Effektivladungen und ist stets nicht als komplexe Konjugation aufzufassen. So ist  $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$  als zweifache Ableitung der elektronischen Gesamtenergie nach den elektrischen Feldern zu berechnen:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{\Omega} 2E^{(\mathbf{E}_{\alpha}^* \mathbf{E}_{\beta})}. \quad (2.111)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned}
E^{(\mathbf{E}_\alpha^* \mathbf{E}_\beta)}[\{u^{(0)}; u^{(\mathbf{E}_\alpha)}, u^{(\mathbf{E}_\beta)}\}] = & \frac{\Omega}{(2\pi)} \int_{\text{BZ}} \sum_{m=1}^{N_e} [\langle u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{E}_\alpha)} | \hat{h}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(0)} - \epsilon_{m\mathbf{k}}^{(0)} | u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{E}_\beta)} \rangle \\
& + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (\langle u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{E}_\alpha)} | i u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{k}_\beta)} \rangle + \langle i u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{k}_\alpha)} | u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{E}_\beta)} \rangle)] d\mathbf{k} \\
& + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{dv_{\text{xc}}}{dn} \Big|_{n^{(0)}(\mathbf{r})} [n^{(\mathbf{E}_\alpha)}(\mathbf{r})]^* n^{(\mathbf{E}_\beta)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
& + \frac{2\pi\Omega e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{[n^{(\mathbf{E}_\alpha)}(\mathbf{G})]^* n^{(\mathbf{E}_\beta)}(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2}
\end{aligned} \tag{2.112}$$

ein stationärer Ausdruck zur Berechnung der gestörten elektronischen Gesamtenergie zweiter Ordnung. Der letzte Term ist die zweifach gestörte Hartree-Energie ausgedrückt in Fourier-Entwicklungskoeffizienten. Die gestörten Wellenfunktionen  $u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{E}_\alpha)}$  können über Minimierung des obigen Ausdrucks mit  $\alpha = \beta$  sowie Zwangsbedingung (2.89) bestimmt werden, was selbstverständlich wieder auf die Sternheimer-Gleichung führt. Die zusätzliche Wellenfunktion erster Ordnung  $u_{m\mathbf{k}}^{(\mathbf{k}_\alpha)} = du_{m\mathbf{k}}^{(0)}/dk_\alpha$  trägt der Tatsache Rechnung, dass der Operator  $i(\partial/\partial k_\alpha)$  den Ortsoperator in  $v_{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$  ersetzen muss, der nicht gitterperiodisch ist. Sie kann ebenfalls mit den Mitteln der DFPT über Variationsausdruck und Sternheimer-Gleichung berechnet werden.

Die zweite auftretende Größe in Gl. (2.110) ist die Born'sche Effektivladung  $Z^*$ , deren Komponenten als

$$Z_{\mu,\beta,\alpha}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{\mu\alpha}(\mathbf{q} = \mathbf{0})} \Big|_{\mathbf{E}=\mathbf{0}}, \tag{2.113}$$

definiert sind also als Änderung der makroskopischen Polarisation  $P$  in  $\beta$ -Richtung aufgrund einer Auslenkung von Atom  $\mu$  in Richtung  $\alpha$  bei  $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ . Die Komponenten lassen sich berechnen als

$$Z_{\mu,\beta,\alpha}^* = Z_\mu e \delta_{\beta\alpha} + \Delta Z_{\mu,\beta,\alpha}^*. \tag{2.114}$$

Dabei ist  $\Delta Z_{\mu,\beta,\alpha}^*$  die gemischte Störung bezüglich eines homogenen elektrischen Feldes und atomarer Auslenkung und schreibt sich als

$$\Delta Z_{\mu,\beta,\alpha}^* = \frac{\partial F_{\mu\alpha}}{\partial \mathbf{E}_\beta} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{\mu\alpha} \partial \mathbf{E}_\beta}, \tag{2.115}$$



wobei der stationäre Ausdruck für die zweifache Energieableitung

$$\begin{aligned}
\Delta Z_{\mu,\beta,\alpha}^* = & 2 \left[ \frac{\Omega}{(2\pi)} \int_{\text{BZ}} \sum_{m=1}^{N_e} [\langle u_{m,\mathbf{k},\mathbf{q}=0}^{(\tau_{\mu\alpha})} | \hat{h}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(0)} - \epsilon_{m,\mathbf{k}}^{(0)} | u_{m,\mathbf{k}}^{(\mathbf{E}_\beta)} \rangle + e \langle u_{m,\mathbf{k},\mathbf{q}=0}^{(\tau_{\mu\alpha})} | i u_{m,\mathbf{k}}^{(\mathbf{k}_\beta)} \rangle ] d\mathbf{k} \right. \\
& + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [(v_{\text{ext},\mathbf{q}=0}^{(\tau_{\mu\alpha})}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc},\mathbf{q}=0}^{(\tau_{\mu\alpha})}(\mathbf{r})) (\bar{n}^{(\mathbf{E}_\beta)}(\mathbf{r}))^*] d\mathbf{r} \\
& + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{dv_{\text{xc}}}{dn} \Big|_{n^{(0)}(\mathbf{r})} [n_{\mathbf{q}=0}^{(\tau_{\mu\alpha})}(\mathbf{r})]^* n^{(\mathbf{E}_\beta)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
& \left. + \frac{2\pi\Omega e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{[n_{\mathbf{q}=0}^{(\tau_{\mu\alpha})}(\mathbf{G})]^* n^{(\mathbf{E}_\beta)}(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \right] \quad (2.116)
\end{aligned}$$

lautet.

## 2.5 Elektron-Phonon-Kopplung

Die Trennung der Elektronen- und Kerndynamik durch die Born-Oppenheimer-Näherung sorgt dafür, dass Kopplungseffekte zwischen Elektronen und Phononen ausgeschlossen werden. Das betrifft die elektronische Bandstruktur, die sich unter Einfluss der Kernvibrationen bei 0 K (Nullpunktsschwingungen) oder bei endlicher Temperatur ändert.

Ausgehend von dem Ausdruck

$$\epsilon_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle, \quad (2.117)$$

der sich aus Linksmultiplikation von Gl. (2.22) mit  $|\varphi_j\rangle$  ergibt, ist es im Rahmen der DFPT möglich, die elektronischen Eigenwerte bis zur zweiten Ordnung zu entwickeln. So gilt

$$\epsilon_{ij}^{(1)} = \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{h}^{(1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle \quad (2.118)$$

und

$$\epsilon_{ii}^{(2)} = \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{h}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \langle \varphi_i^{(1)} | \hat{h}^{(1)} | \varphi_j^{(0)} \rangle + \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{h}^{(1)} | \varphi_i^{(1)} \rangle + \langle \varphi_i^{(1)} | \hat{h}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle. \quad (2.119)$$

Im Falle von  $\epsilon_{ij}^{(2)}$  genügt es, für das weitere Vorgehen nur die Diagonalanteile zu betrachten. Aufgrund der Tatsache, dass die gestörten  $\epsilon_{ij}^{(1)}$  und  $\epsilon_{ij}^{(2)}$  zunächst keine Diagonaldarstellung besitzen, da für die Generierung der Wellenfunktionen erster Ordnung die *parallel-transport gauge* und keine für dieses Problem angemessenere Diagonalität / Orthogonalität der Lagrange-Multiplikatoren  $\epsilon_{ij}^{(n)}$  gefordert werden kann, muss im Nachhinein eine unitäre Transformation der  $\epsilon_{ij}^{(n)}$  erfolgen, um die Änderung der Kohn-Sham-Eigenwerte  $\epsilon_i$  angeben zu können. Dazu wird die unitäre Transformation  $\sum_j \epsilon_{ij} U_{lj}^* = \epsilon_i U_{li}^*$  der ungestörten  $\epsilon_{ij}$  aus Gl. (2.25) nach zweiter Ordnung entwickelt. Dies führt unter der

Bedingung  $\epsilon_{ij}^{(0)} = \epsilon_i^{(0)} \delta_{ij}$  zu einem Ausdruck für  $\epsilon_i^{(2)}$  mit [78]

$$\epsilon_i^{(2)} = \epsilon_{ii}^{(2)} + \sum_{j=1}^{N_e} \epsilon_{ij}^{(1)} U_{ij}^{(1)*} - \epsilon_{ii}^{(1)} U_{ii}^{(1)*}, \quad (2.120)$$

wobei sich die Diagonalanteile erster Ordnung zu 0 summieren und die Nichtdiagonalelemente  $i \neq j$  der unitären Matrix erster Ordnung  $U^{(1)}$  gegeben sind durch

$$U_{ij}^{(1)*} = \frac{-\epsilon_{ij}^{(1)}}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}}. \quad (2.121)$$

Die Diagonalelemente der unitären Matrix erster Ordnung können als 0 gewählt werden, sodass formal der letzte Term in Gl. (2.120) wegfällt. Unter Einsetzen von Gl. (2.118), (2.119) und (2.121) in Gl. (2.120) und der Verwendung der Blochquantenzahlen  $i = n\mathbf{k}$  ergibt sich zusammenfassend die zweite Ableitung der elektronischen Eigenwerte nach unterschiedlichen Kernkoordinaten  $\tau_{\mu\alpha}$  zu

$$\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b))} &= \langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle + \langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \hat{h}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \\ &+ \langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} \rangle + \langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \hat{h}^{(0)} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} \rangle \\ &- \sum_{n'\mathbf{k}' \neq n\mathbf{k}}^{\text{occ.}} \frac{\langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}'}} \end{aligned} \quad (2.122)$$

wobei  $a$  und  $b$  Kernpositionen in unterschiedlichen Einheitszellen berücksichtigen.

Multiplikation der Sternheimer-Gleichung (2.88) mit  $\varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))}$  zeigt, dass der zweite und vierte Summand sich aufheben. Des Weiteren lässt sich ausgehend von der Darstellung

$$|\varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))}\rangle = \sum_{n'\mathbf{k}'}^{\text{nonocc}} |\varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} \rangle, \quad (2.123)$$

mit der die gestörte Wellenfunktion auf Basis der ungestörten Wellenfunktionen entwickelt wird, die Verwandtschaft des dritten und fünften Summanden zeigen. Aufgrund der *parallel-transport gauge* läuft die Summe „nur“ über nicht besetzte Zustände. Die Entwicklungskoeffizienten  $\langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} \rangle$  sind durch Linksmultiplikation der Sternheimer-Gleichung mit  $\langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} |$  zu erhalten, sodass gilt

$$|\varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))}\rangle = \sum_{n'\mathbf{k}'}^{\text{nonocc}} |\varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)}\rangle \frac{\langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle}{\epsilon_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(0)}}. \quad (2.124)$$

Der Operator  $\hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))}$  angewandt auf  $|\varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))}\rangle$  und linksmultipliziert mit  $\langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} |$  liefert

$$\langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} \rangle = \sum_{n'\mathbf{k}'}^{\text{nonocc}} \frac{\langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle}{\epsilon_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(0)}}. \quad (2.125)$$

Somit ist nun klar, dass der dritte Summand von (2.122) die Notwendigkeit der Summation über unendlich viele Leitungsbänder mithilfe der gestörten Wellenfunktion umgeht.

Mit der (gedanklichen) Reduktion auf zwei Summanden lässt sich nun der Zusammenhang zwischen der Dichtefunktionalstörungstheorie und der Allen-Heine-Cardona-Theorie (AHC-Theorie) [79, 80] herstellen. Die Autoren vereinheitlichten die folgenden zwei Ansätze für die Theorie der Temperaturabhängigkeit der elektronischen Bandstruktur und zeigten, dass sie gleichermaßen in ihre Berechnung mit eingehen. Zum einen glaubte man, dass die Fan-Theorie [81], die im Rahmen des Quasiteilchen-Formalismus als Beitrag zur elektronischen Selbstenergie aufgrund der dynamischen Polarisierung des Kristallgitters aufgefasst werden kann, alleinig zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung beiträgt. Dieser Term entspricht ausgedrückt in Kohn-Sham-Zuständen

$$\epsilon_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b)),\text{FAN}} = \sum_{n'\mathbf{k}' \neq n\mathbf{k}} \frac{\langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle}{\epsilon_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(0)}}. \quad (2.126)$$

Aus dem zweiten unabhängigen Ansatz [82] geht der Debye-Waller-Beitrag hervor, der die direkte Änderung der elektronischen Eigenenergien durch die atomaren Vibrationen beschreibt. Dieser Beitrag entspricht dem ersten Summanden

$$\epsilon_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b)),\text{DW}} = \langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \quad (2.127)$$

in Gl. (2.122). Die Dichtefunktionalstörungstheorie reproduziert diese Ergebnisse und bietet weiterhin eine Reduktion der rechentechnischen Komplexität durch die Vermeidung der Summation über alle Leitungsbänder durch die Sternheimer-Gleichung.

Die konkrete Änderung der elektronischen Eigenwerte ergibt sich aus dem thermodynamischen Mittel der phononischen Auslenkungen. Die gemittelte Korrektur erster Ordnung verschwindet dabei. Aus der zweiten Ableitung der elektronischen Einteilchenenergien lässt sich mithilfe der Bose-Einstein-Verteilung

$$n_{j\mathbf{q}}(T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1} \quad (2.128)$$

die temperaturabhängige Änderung ihrer Eigenenergien berechnen mit

$$\Delta\epsilon_{n\mathbf{k}}(T) = \frac{1}{N_{\mathbf{q}}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3N_K} \frac{\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial n_{j\mathbf{q}}} \left( n_{j\mathbf{q}}(T) + \frac{1}{2} \right). \quad (2.129)$$

$\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}/\partial n_{j\mathbf{q}}$  enthält Fan- und Debye-Waller Beitrag

$$\frac{\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial n_{j\mathbf{q}}} = \frac{\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{FAN}}}{\partial n_{j\mathbf{q}}} + \frac{\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{DW}}}{\partial n_{j\mathbf{q}}}, \quad (2.130)$$

die sich wiederum ergeben aus

$$\frac{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{FAN}}}{\partial n_{j\mathbf{q}}} = \frac{\hbar}{\omega_{j\mathbf{q}}} \sum_{\mu\alpha\nu\beta} \sum_{ab} \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b)),\text{FAN}} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_a-\mathbf{R}_b)} \xi_{\mu\alpha}^*(\omega_{j\mathbf{q}}, \mathbf{q}) \xi_{\nu\beta}(\omega_{j\mathbf{q}}, \mathbf{q}) \quad (2.131)$$

und

$$\frac{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{DW}}}{\partial n_{j\mathbf{q}}} = \frac{\hbar}{2\omega_{j\mathbf{q}}} \sum_{\mu\alpha\nu\beta} \sum_{ab} \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b)),\text{DW}} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_a-\mathbf{R}_b)} \xi_{\mu\alpha}^*(\omega_{j\mathbf{q}}, \mathbf{q}) \xi_{\nu\beta}(\omega_{j\mathbf{q}}, \mathbf{q}). \quad (2.132)$$

Wegen der Nullpunktsvibrationen der Phononen gibt es auch bei  $T = 0$  K eine Nullpunktskorrektur der elektronischen Eigenwerte.

Ähnlich wie im Fall von Phononen, wo es eine akustische Summenregel gibt, die der Tatsache Rechnung trägt, dass unter Verrückung des gesamten Kristalls die Summe der zweiten Ableitungen der elektronischen Gesamtenergie verschwinden muss, gilt im Fall der Elektron-Phonon-Kopplung, dass es unter dieser Translationsinvarianz keine Änderung der elektronischen Energiezustände geben darf, also

$$0 = \sum_{\nu=1}^{N_K} \left[ \langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a)\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle + \sum_{n'\mathbf{k}' \neq n\mathbf{k}} \frac{\langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle + \langle \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\nu\beta}(b))} | \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} | \hat{h}^{(\tau_{\mu\alpha}(a))} | \varphi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle}{\epsilon_{n'\mathbf{k}'}^{(0)} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{(0)}} \right]. \quad (2.133)$$

Hier wurde gleichzeitig ein symmetrisierter Fan-Term verwendet, da die Reihenfolge der Ableitungen unerheblich ist. Unter der Voraussetzung, dass alle nicht diagonalen Beiträge  $\tau_{\mu\alpha}(a) \neq \tau_{\nu\beta}(b)$  verschwinden, kann dieser Ausdruck genutzt werden, um die zweite Ableitung des Kohn-Sham-Operators zu umgehen und ihn als das Produkt zweier Ausdrücke erster Ordnung umzuschreiben. Dies hat den Vorteil, dass numerische Ungenauigkeiten zwischen Beiträgen erster und zweiter Ordnung beseitigt werden. Dieser Ansatz ist soweit gerechtfertigt, da die zweite Ableitung des nackten Potentials der Kerne  $v_{\text{ext}}$  nach unterschiedlichen Auslenkungen verschwindet und damit lediglich die Einflüsse des Hartree- und Austauschkorrelationspotentials vernachlässigt werden. Dieses Vorgehen wird Approximation der festen Kerne genannt. Zur Beschleunigung der Konvergenz bezüglich der verwendeten  $\mathbf{q}$ -Punkte wird ein kleiner imaginärer Summand im Nenner ergänzt, da nah beieinander liegende Eigenwerte sonst sehr hohe Beiträge liefern.

Auch ein finite-Differenzen-Ansatz soll hier kurz Erwähnung finden, da er in dieser Arbeit genutzt wird, um die DFPT-Ergebnisse zu verifizieren. Die mit dem DFPT-Ansatz errechneten phononischen Polarisationsvektoren werden bei kleiner Auslenkung  $h$  in das Kristallgitter eingefroren. Dann ergibt sich die Nullpunktskorrektur der elektronischen

Eigenwerte in Abhängigkeit des jeweiligen Phononen-Wellenvektors  $\mathbf{q}$  durch [83]

$$\Delta\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{FD}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N_K} \frac{\hbar}{2\omega_{j\mathbf{q}}} \frac{\partial^2}{\partial h^2} \epsilon_{n\mathbf{k}} \left[ \left\{ \mathbf{R}_{a,\mu}^{(0)} + h\boldsymbol{\xi}_\mu(\omega_{j\mathbf{q}}, \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a} \right\} \right] \Big|_{h=0}. \quad (2.134)$$

Die geschweifte Klammer umfasst die Gesamtheit aller Kernausslenkungen und Einheitszellen der betreffenden Superzelle.

## 2.6 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Beim Versuch, eine angemessenere Beschreibung für elektronische Anregungszustände zu finden, landet man unweigerlich entweder bei der Vielteilchenstörungstheorie oder bei der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT), die wie die DFT ebenfalls ermöglicht, die Komplexität der zeitabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, t) \Psi^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, t), \quad (2.135)$$

wobei  $\Psi^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, t_0)$  am Zeitpunkt  $t_0$  als bekannt vorausgesetzt wird, auf ein effektives Einteilchensystem zu reduzieren. Der Hamilton-Operator ist bis auf das externe Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ , welches nun zeitabhängig ist, wie im stationären Fall definiert. Zum Zeitpunkt  $t_0$  gelte die Gleichheit  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}^{(0)}(\mathbf{r})$  zwischen dem zeitabhängigen externen Potential und dem externen Potential des stationären Problems sowie  $\Psi^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, t_0) = \Psi^{e(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) e^{-iE^{(0)}t_0/\hbar}$ , wobei  $\Psi^{(0)}$  und  $E^{(0)}$  Grundzustandswellenfunktion und -energie des stationären Problems sind.

Analog zur Dichtefunktionaltheorie bewiesen Runge und Gross 1984 folgenden Zusammenhang zwischen externen Potential und Dichte: *Für jedes Einteilchenpotential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ , das um  $t_0$  Taylor-entwickelt werden kann, kann mithilfe der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit bekannter Wellenfunktion  $\Psi^e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, t_0)$  und deren Dichte eine Abbildung  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \rightarrow n[v_{\text{ext}}](\mathbf{r}, t)$  definiert werden. Diese ist bijektiv bis auf eine additive nur von der Zeit abhängige Funktion des Potentials* [84]. Somit liegt auch für das zeitabhängige System ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Elektronendichte und externem Potential vor. Außerdem stellten sie mit drei weiteren Theoremen ein Kohn-Sham-ähnliches Einteilchenschema zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung vor, welches anstelle des Rayleigh-Ritz-Prinzips in der DFT auf ein Funktional der Wirkung aufbaut. In dieser Arbeit wird jedoch von einem schwachen zeitabhängigen externen Störpotential ausgegangen, wofür die folgende Beschreibung angemessen ist.

### 2.6.1 Lineare Antwortfunktion

Da das zusätzliche zeitabhängige externe Potential  $v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  in  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}^{(0)}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ , welches die Wechselwirkung von Festkörpern mit Licht beschreibt, verhältnismäßig klein ist, ist es meist eine erste gute Näherung, die lineare Antwortfunktion  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$  der Elektronendichte bei zeitabhängiger Störung zu betrachten. Die Korrektur der Elektronendichte in erster Ordnung ist gegeben durch

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}', t'). \quad (2.136)$$

Das Runge-Gross-Theorem gilt ebenfalls für die Terme erster Ordnung von Elektronendichte und externem Potentials [85]. Daher kann die lineare Dichte-Antwortfunktion ausgedrückt werden als [86, 87]

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \left. \frac{\delta n[v_{\text{ext}}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{\text{ext}}[n^{(0)}](\mathbf{r}', t') = v_{\text{ext}}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}')}, \quad (2.137)$$

wobei gilt  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = 0$  für  $t < t'$ . Das Runge-Gross-Theorem ist außerdem für nicht-wechselwirkende Teilchen im effektiven Kohn-Sham-Potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$  gültig, sodass die lineare Dichte-Antwortfunktion unabhängiger Teilchen berechenbar ist als

$$\chi^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \left. \frac{\delta n[v_{\text{eff}}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{\text{eff}}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}')}. \quad (2.138)$$

$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$  setzt sich wie in Gl. (2.18) zusammen aus

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.139)$$

mit

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.140)$$

Für das Austauschkorrelationspotential  $v_{\text{xc}}$  sind später wieder geeignete Näherungen zu finden. Die Elektronendichten des Vielteilchenproblems sind selbstverständlich identisch mit denen des Ansatzes unabhängiger Teilchen im effektiven Potential. Mithilfe der Kettenregel für Funktionale kann Gl. (2.137) mit Gl. (2.138) umgeschrieben werden zu

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \int d\mathbf{r}'' \left. \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}'', t'')} \frac{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{\text{ext}}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}')}. \quad (2.141)$$

Ein nochmaliges Anwenden der Kettenregel auf  $\frac{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')}$  mithilfe der Dichte  $n$

$$\frac{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} = \int_{-\infty}^{\infty} dt''' \int d\mathbf{r}''' \frac{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta n(\mathbf{r}''', t''')} \frac{\delta n(\mathbf{r}''', t''')}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \quad (2.142)$$

ist sinnvoll für seine Summanden  $v^H$  und  $v_{xc}$  und führt mit

$$K^H(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t'' - t''') = \frac{\delta v_H(\mathbf{r}'', t'')}{\delta n(\mathbf{r}''', t''')} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\delta(t'' - t''')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'''|} \quad (2.143)$$

und

$$f^{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t'' - t''') = \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta n(\mathbf{r}''', t''')} \quad (2.144)$$

und Ausnutzung von Gl. (2.137) und (2.138) auf eine Dyson-Gleichung für  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$  mit

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') &= \chi^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') + \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \int d\mathbf{r}'' \int_{-\infty}^{\infty} dt''' \int d\mathbf{r}''' \chi^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'') \\ &\quad \times (K^H(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t'' - t''') + f^{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t'' - t''')) \chi(\mathbf{r}''', \mathbf{r}', t''' - t'). \end{aligned} \quad (2.145)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich durch Fourier-Transformation in den Frequenzraum zu

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \chi^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int d\mathbf{r}'' \int d\mathbf{r}''' \chi^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \\ &\quad \times (K^H(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', \omega) + f^{xc}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', \omega)) \chi(\mathbf{r}''', \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (2.146)$$

Die lineare Antwortfunktion in Unabhängige-Teilchen-Approximation (IPA) kann explizit mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet werden zu [88, 89]

$$\chi^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0+} \sum_{j,k=1}^{\infty} (f_j - f_k) \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k^*(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - (\epsilon_k - \epsilon_j) + i\eta}, \quad (2.147)$$

wobei die Besetzungszahlen  $f_j$  und  $f_k$  in Halbleitern und Isolatoren gleich 1 für besetzte und gleich 0 für unbesetzte Zustände zu wählen sind.

Die weitere Transformation in den reziproken Raum liefert

$$\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{KS}(\mathbf{q}, \omega) + \sum_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'''} \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}''}^{KS}(\mathbf{q}, \omega) \left( K_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'''}^H(\mathbf{q}) + f_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'''}^{xc}(\mathbf{q}, \omega) \right) \chi_{\mathbf{G}'''\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.148)$$

mit

$$K_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'''}^H(\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}''|^2} \delta_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'''} = K_{\mathbf{G}''}^H(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'''}, \quad (2.149)$$

und

$$\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{KS}(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0+} \frac{2}{\Omega} \sum_{n,n',\mathbf{k}} (f_{n\mathbf{k}} - f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \frac{\langle u_{n\mathbf{k}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \langle u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | u_{n\mathbf{k}} \rangle}{\hbar\omega - (\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}) + i\eta}. \quad (2.150)$$

Die Nichtdiagonalelemente von  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{KS}$  beschreiben eine Abschirmung durch die inhomogene Dichteverteilung, die lokalen Feldeffekte. Sehr grobe Approximationen können an dieser

Stelle vorgestellt werden. Die Vernachlässigung des Klammerausdrucks von Gl. (2.148) führt auf die Unabhängige-Teilchen-Approximation und bedeutet damit (unter anderem) die Vernachlässigung der Lokale-Feld-Effekte. Die alleinige Berücksichtigung des Coulomb-Terms mit  $f_{xc} = 0$  nennt sich *random-phase-Approximation* (RPA) und führt die Lokale-Feld-Effekte wieder ein.

Die Interaktion mit Licht wird durch den Wellenvektor im optischen Limit ( $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ ) beschrieben. Besondere Aufmerksamkeit muss dabei den Elementen von  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  zuteil werden, die  $\mathbf{G}$  oder  $\mathbf{G}'$  gleich  $\mathbf{0}$  enthalten, da in diesem Fall der Coulomb-Term  $K_{\mathbf{G}''\mathbf{G}'''}^H$  divergiert. Hier wird in den Matrixelementen  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$  in linearer Ordnung entwickelt, so dass gilt [90]:

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} \langle u_{n\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle &= \lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} i\mathbf{q} \langle u_{n\mathbf{k}} | \mathbf{r} | u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \\ &= \lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} i\mathbf{q} \frac{\langle u_{n\mathbf{k}} | [\mathbf{r}, \hat{h}] | u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \\ &= \lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} \hbar \mathbf{q} \frac{\langle u_{n\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{p}} | u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}}. \end{aligned} \quad (2.151)$$

Damit ist der führende Beitrag in  $\chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\text{KS}}(\mathbf{q}, \omega)$  für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  gegeben durch

$$\chi_{00}^{\text{KS}}(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0+} \frac{2\hbar^2}{\Omega} \sum_{n,n',\mathbf{k}} (f_{n\mathbf{k}} - f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \frac{|\mathbf{q}|^2 \langle u_{n\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{p}} | u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle \langle u_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \hat{\mathbf{p}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 (\hbar\omega - (\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}) + i\eta)}. \quad (2.152)$$

Analog zur Dichtefunktionaltheorie gibt es in praktischen Rechnungen auch hier wieder Konvergenzparameter. Die bereits bekannten sind die Dichte des  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitters und die Anzahl der verwendeten reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$ , die hier direkt angegeben werden, da ein direkter Bezug zur Abschneideenergie fehlt. Außerdem fällt dem Bandindex  $n$  nun explizit die Rolle eines Konvergenzparameters zu, der die Anzahl der elektronischen Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen im unabhängigen Teilchen Kohn-Sham-Formalismus kontrolliert. Um Selbstenergieeffekte einer *GW*-Näherung auf einfache Weise zu berücksichtigen, kann ein sogenannter *scissors shift* angewendet werden, der die Eigenenergien der unbesetzten Kohn-Sham-Zustände in Gl. (2.150) um einen definierten Wert nach oben verschiebt und somit die Bandlücke öffnet.

Der Zusammenhang zwischen der linearen Dichte-Antwortfunktion und messbaren Größen wie der makroskopischen dielektrischen Funktion  $\epsilon_M$  kann über die mikroskopische dielektrische Matrix, deren Inverse gegeben ist durch

$$\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + K_{\mathbf{G}}^H(\mathbf{q}) \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.153)$$

hergestellt werden über

$$\epsilon_M(\omega) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} \frac{1}{[\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)]_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=\mathbf{0}}}. \quad (2.154)$$



### 2.6.2 Austauschkorrelationsfunktional

Da für das zeitabhängige nichtlokale Funktional Näherungen benötigt werden, ist ein erster naheliegender Schritt, das in der Dichtefunktionaltheorie erfolgreiche LDA-Funktional zu verwenden. Was im Falle von Atomen und Molekülen durchaus erfolgreich sein kann [87], ist im Falle periodischer Festkörper ungeeignet, da, wie oben gezeigt, die lineare Antwortfunktion des effektiven Kohn-Sham-Potentials im Falle  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  proportional zu  $|\mathbf{q}|^2$  ist. Daher bleibt das lokale Funktional, welches in diesem Fall die Rolle einer Konstanten einnimmt, wirkungslos. Auf der Basis eines direkten Vergleichs zwischen dem  $f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\text{xc}}$ -Funktional und der Bethe-Salpeter-Gleichung lässt sich die Gestalt eines nichtlokalen Terms herleiten [91]. Dieser enthält einerseits einen Beitrag, der für eine Verschiebung der Kohn-Sham-Einteilchenenergien hin zu den  $GW$ -Eigenwerten sorgt, während ein zweiter Beitrag die Elektron-Loch-Wechselwirkung beschreibt. De facto öffnet der erste Term im Austauschkorrelationsfunktional  $f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\text{xc}}$  also die Bandlücke, während sie der zweite Term durch die Elektron-Loch-Anziehung wieder reduziert. Während der erste Term durch einen *scissors shift* der Kohn-Sham-Eigenenergien in der unabhängigen Teilchen Dichte-Antwortfunktion realisiert werden kann, gibt der Vergleich zur Bethe-Salpeter-Gleichung Anlass zu einer  $\mathbf{q}^{-2}$ -Abhängigkeit der Elektron-Loch-Wechselwirkung im Austauschkorrelationsfunktional, die über einen Parameter  $\alpha$  an das jeweilige Material angepasst werden kann:

$$f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\text{xc,LRC}}(\mathbf{q}) = -\frac{\alpha}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (2.155)$$

Hiermit können, zumindest für simple Halbleiter und Isolatoren, exzitonische Effekte in teils sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment berücksichtigt werden [92]. Andererseits zeigt sich, dass Pole der IPA-Antwortfunktion nicht verschoben werden können, sondern Oszillatorstärke umverteilt wird. Das statische Funktional kann dabei um einen frequenzabhängigen Term erweitert werden, sodass exzitonische Effekte in verschiedenen Frequenzbereichen mit dem zusätzlichen Parameter  $\beta$  reproduziert werden können [93]:

$$f_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\text{xc,LRC}}(\mathbf{q}) = -\frac{\alpha + \beta\omega^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (2.156)$$

## Kapitel 3

# Vibrationseigenschaften von Lithiumniobat und Lithiumtantalat

### 3.1 Einleitung

Die Kenntnis über die Phononenmoden und -frequenzen in  $\text{LiNbO}_3$  bei  $\Gamma$  war noch bis vor kurzem unvollständig, bis experimentelle [94] und theoretische [95] Untersuchungen erste eindeutige Zuordnungen der Phononenfrequenzen zuließen. Bestehende Schwierigkeiten hängen mit der Sensitivität der Raman-Spektroskopie bei kleinen Strukturänderungen oder Änderungen in der Stöchiometrie zusammen sowie niedrigen Raman-Intensitäten und nahe beieinanderliegende Frequenzen einiger Phononenmoden [95, 96]. Während viele experimentelle Messungen [94, 96–102] und theoretische Berechnungen [103–106] zu Gitterschwingungen in LN durchgeführt wurden, wurde sich dabei jedoch größtenteils auf das Zentrum der Brillouin-Zone beschränkt. De facto gibt es nur zwei theoretische Studien, die sich mit der kompletten Phononendispersion von LN auseinandersetzen: Parlinski *et al.* [104] berechneten die Phononenfrequenzen und Auslenkungsmuster im *frozen phonon*-Ansatz an vier Hochsymmetriepunkten des rhomboedrischen Gitters und interpolierten die Dispersion auf Grundlage der Kristallsymmetrie. Dasselbe Verfahren wurde von Toyoura *et al.* [107] mit Punkten aus der ersten Brillouin-Zone, die sich mit einer  $2 \times 2 \times 1$  Superzelle des hexagonalen Kristallgitters darstellen lassen, angewendet. Das Konvergenzverhalten der Phononendispersion hinsichtlich des verwendeten  $\mathbf{q}$ -Punkt Satzes ist dabei methodisch bedingt in beiden Fällen noch ungeklärt. Das LO-TO-Splitting wurde entweder mit einem semiempirischen Beitrag zur dynamischen Matrix [104] oder mithilfe von Gleichung (2.110) im DFPT-Formalismus berücksichtigt [107]. Messungen über  $\Gamma$  hinaus wurden bisher nicht durchgeführt. Außerdem wurde die winkelaufgelöste Dispersion von Raman-aktiven Phononenmoden an  $\Gamma$  theoretisch bestimmt in [105].

Das Wissen über die Vibrationseigenschaften in Lithiumtantalat ist sogar noch lückenhafter.

Während Theorie und Experiment mittlerweile in der Zuordnung der transversalen optischen Moden am  $\Gamma$  Punkt übereinstimmen [94, 95], gibt es nur eine Arbeit von Toyoura *et al.* [107], in der die Phononenmoden an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone im oben genannten *frozen phonon*-Verfahren bestimmt wurden. Um das Verständnis der Vibrationseigenschaften der beiden Materialien zu erhöhen, wird die komplette Phononendispersion der ferro- und paraelektrischen Phasen in der ersten Brillouin-Zone innerhalb des DFPT-Formalismus mit hoher Genauigkeit, insbesondere im Hinblick auf die Konvergenz des  $\mathbf{q}$ -Punkt Gitters, berechnet. Dabei unterliegt die Genauigkeit nicht mehr der Güte des verwendeten Interpolationsschemas zwischen den  $\mathbf{q}$ -Punkten. Darüber hinaus werden die longitudinalen optischen Phononen ohne Nutzung empirischer Parameter bestimmt und mit den zur Verfügung stehenden Daten verglichen. Besonders für  $\text{LiTaO}_3$  bedeutet dies die erste theoretische Berechnung der LO-Frequenzen. Gemeinsamkeiten und Unterschiede von LN und LT werden herausgearbeitet.

Die Berechnung der Phononendispersionen dient nicht nur ihrem Selbstzweck, sondern ermöglicht die Bestimmung weiterer thermodynamischen Größen wie die spezifische Wärmekapazität oder die Vibrationsenergie, die die strukturelle Energiedifferenz beider Phasen kompensiert und somit Aufschluss über den Phasenübergang geben kann. Der ferroelektrische-paraelektrische Phasenübergang findet in  $\text{LiNbO}_3$  bei 1480 K statt und ist seit über fünf Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Verschiedene Untersuchungen interpretierten diesen entweder als displaziv [97, 108, 109] oder vom Ordnungs-Unordnungs-Typ [99, 110, 111]. Auch ein kombinierter Phasenübergang der beiden Typen wurde auf Grundlage experimenteller Befunde vorgeschlagen [112] und fand Zuspruch von theoretischer Seite [113–115]. Auch in den theoretischen Untersuchungen gibt es Widersprüche, indem Toyoura *et al.* [107] vorschlugen, dass es sich ausschließlich um einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang mit hoher gegenseitiger Abhängigkeit der zwei Kationen unterschiedlicher Atomsorte handelt. Ebenso widersprüchliche Resultate existieren für  $\text{LiTaO}_3$ , welches den ferroelektrischen-paraelektrischen Phasenübergang bei 940 K durchläuft [10]. Während es Untersuchungen gibt, die einen displaziven Übergang favorisieren [116] fanden andere Studien einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang vor [117]. In dieser Arbeit werden die berechneten Phononendispersionen beider Phasen verwendet, um die Curie-Temperatur von  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{LiTaO}_3$  mit einem vereinfachten Modell abzuschätzen. Außerdem wird die spezifische Wärmekapazität als Nachweis der Güte der berechneten Phononendispersionen theoretisch bestimmt.

Abschließend bietet die Dichtefunktionalstörungstheorie den Zugang zu Korrekturen der elektronischen Bandstruktur aufgrund der Kernoszillationen. Im Allgemeinen ist die fundamentale Bandlücke von Lithiumniobat Gegenstand aktueller Forschung mit hoher Bedeutung für optische Anwendungen. Während experimentelle Werte zwischen 3.28 [118] und 4.3 eV [119] schwanken, rangieren theoretische Vorhersagen zwischen 2.62 eV im Einteilchenschema [120] bis 6.53 eV in vereinfachten Quasiteilchen-Rechnungen [106]. Diese Diskrepanzen können durch die jeweilige (Rechen-)Methode [121], die Stöchiometrie der

Proben [122], aber auch zusätzlich durch Vibrationseffekte hervorgerufen werden. Im Bezug zum letzteren wurde von Redfield und Burke [122] eine temperaturabhängige Verschiebung der fundamentalen Absorptionskante um 0.5 eV im Bereich von 0–667 K festgestellt. Eine Temperaturabhängigkeit wurde ebenfalls beim Brechungsindex beobachtet [123, 124]. In der theoretischen Beschreibung werden elektronische und optische Anregungen von der Elektron-Phonon-Kopplung beeinflusst. Schon bei 0 K unterliegen die Kohn-Sham-Eigenwerte einer Kopplung mit den quantisierten Nullpunktsschwingungen der Atomkerne, die bei endlicher Temperatur weiter ansteigt. In diesem Kapitel werden die Auswirkungen von Phononeneffekten auf die elektronische Bandstruktur untersucht, indem die Nullpunktsrenormierung (ZPR) und die temperaturabhängige Änderung der elektronischen Kohn-Sham-Eigenwerte und damit der Bandlücke innerhalb des DFPT-Formalismus berechnet werden. Um Fehler der jungen Implementierung in ABINIT sowie der verwendeten Approximationen wie der festen Kerne auszuschließen, werden die Resultate mit der finite-Differenzen-Methode bei fünf verschiedenen phononischen Wellenvektoren verglichen. ZPR und temperaturabhängige Korrekturen können mit Daten, die aus experimentellen Messungen der fundamentalen Absorptionskante [122] gewonnen werden, verglichen werden.

## 3.2 Rechentechnische Details

Die Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie bzw. Dichtefunktionalstörungstheorie werden mit dem ABINIT Programmpaket [125–127] ausgeführt. Die Approximation der Austauschkorrelationsenergie erfolgt in Lokale-Dichte-Näherung, parametrisiert von Perdew und Zunger [21], sowie in den Generalisierte Gradienten-Näherungen von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [26], von Perdew *et al.* (PBEsol) [28] und von Armiento und Mattsson (AM05) [29]. Letztere beiden Funktionale sind dafür bekannt, dass sie experimentelle Gitterkonstanten gut reproduzieren [128], worauf in dieser Arbeit besonderen Wert gelegt wird, da die Gittergeometrie interatomare Kraftkonstanten und somit Phononenfrequenzen stark beeinflusst. Im Gegensatz dazu sind LDA-Gitterkonstanten für gewöhnlich 1–2 % zu klein, während PBE verglichen mit experimentellen Werten 1–2 % größere Gitterkonstanten ergibt. Die Elektron-Ion-Wechselwirkung wird mit den optimierten normerhaltenden Vanderbilt-Pseudopotentialen von Hamann [64] modelliert. Dazu werden die 1s und 2s Orbitale des Lithiums, die 2s und 2p Orbitale des Sauerstoffs, die 4s, 4p, 4d und 5s Orbitale des Niobs und die 5p, 5d und 6s Orbitale des Tantals als Valenzzustände behandelt. Der Ebene-Wellen-Basissatz ist durch eine Abschneideenergie von 1250 eV bei Lithiumniobat und 1035 eV bei Lithiumtantalat begrenzt. Ihm liegt ein Monkhorst-Pack-Gitternetz [129] mit  $4 \times 4 \times 4$   $\mathbf{k}$ -Punkten in der ersten Brillouin-Zone zugrunde. Damit ist die elektronische Gesamtenergie innerhalb von weniger als 1 meV konvergiert. Atomare Positionen werden mithilfe des effektiven Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Minimierungsschemas [130] bestimmt, bis die Hellmann-Feynman-Kräfte unter

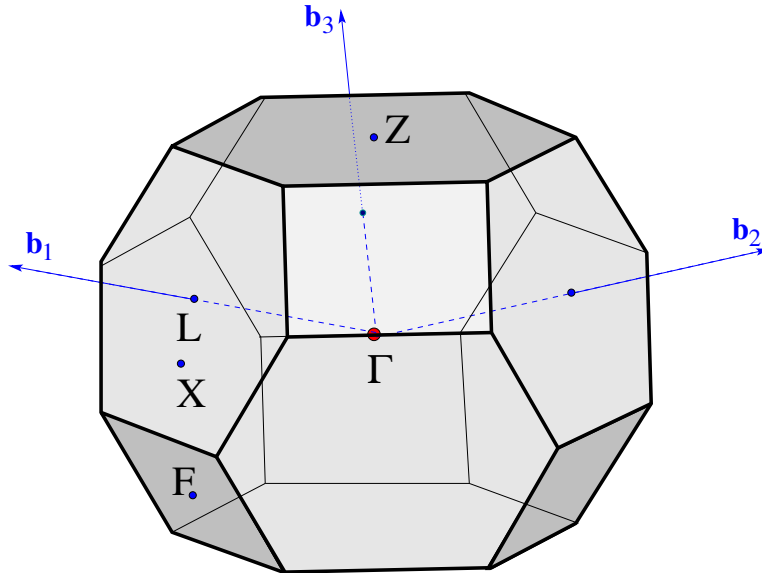
$10^{-4} \text{ eV/\AA}$  fallen.

Der Gitterbeitrag zur spezifischen Wärmekapazität pro Einheitszelle bei konstanten Volumen ist gegeben durch

$$C_V = 3N_K k_B \int \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (3.1)$$

und wird aus der Phononenzustandsdichte  $g(\omega)$  berechnet. Sie wird auf einem  $15 \times 15 \times 15$   $\mathbf{q}$ -Punktgitter mit einer  $5 \text{ cm}^{-1}$  Frequenzintervallbreite bestimmt, sodass der numerische Fehler unterhalb von 0.1% liegt.  $N_K$  gibt die Anzahl der Atome pro Einheitszelle an. Für die Berechnung des Vibrationsanteils zur freien Energie in Gl. (2.76) wird ein  $14 \times 14 \times 14$   $\mathbf{q}$ -Punktgitter verwendet, was zu einer Ungenauigkeit unterhalb von 1 meV führt.

Während in der Berechnung der phononischen Bandstruktur und Auslenkungen ein  $4 \times 4 \times 4$   $\mathbf{q}$ -Punktgitter genügt, um die Schwingungsfrequenzen innerhalb von  $1 \text{ cm}^{-1}$  auszukonvergieren, ist im Falle von Lithiumniobat ein weitaus feineres Gitter erforderlich, um die Nullpunktsrenormierung und die Temperatureffekte zu simulieren. Die  $\mathbf{q}$ -abhängigen Phononeneffekte  $\Delta\epsilon_{n\mathbf{k}}(\mathbf{q}, T)$  auf die elektronischen Kohn-Sham-Eigenenergien werden mithilfe der finite-Differenzen-Technik (Gl. 2.134) sowie der DFPT-Implementierung der Allen, Heine und Cardona Theorie in ABINIT berechnet. Unter Verwendung eines  $8 \times 8 \times 8$   $\mathbf{q}$ -Punktgitters sind innerhalb der DFPT Fehlerbalken von durchschnittlich 0.007 eV und höchstens 0.033 eV für die Korrektur der elektronischen Eigenwerte  $\epsilon_{n\mathbf{k}}$  zu erreichen. Um den hohen Rechenaufwand zu reduzieren und trotzdem die hohe  $\mathbf{q}$ -Punktabhängigkeit nahe  $\Gamma$  korrekt einzubeziehen, werden 98 zusätzliche  $\mathbf{q}$ -Punkte nahe des Brillouin-Zonen-zentrums, die einem lokalen  $16 \times 16 \times 16$   $\mathbf{q}$ -Punktgitter entsprechen, einbezogen, sodass



**Abbildung 3.1:** Brillouin-Zone des rhomboedrischen Gitters mit den primitiven reziproken Gittervektoren  $\mathbf{b}_1(\frac{2}{\sqrt{3}a}, 0, \frac{1}{c})$ ,  $\mathbf{b}_2(\frac{-1}{\sqrt{3}a}, \frac{1}{a}, \frac{1}{c})$  und  $\mathbf{b}_3(\frac{-1}{\sqrt{3}a}, \frac{-1}{a}, \frac{1}{c})$ . Die Hochsymmetriepunkte  $\Gamma$ , L, F und Z, sowie der Punkt X auf der ersten Koordinatenachse sind mit eingezeichnet.

sich der maximale Fehler auf 0.015 eV reduziert. In der finite-Differenzen-Methode wird die Krümmung  $\partial^2 \epsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}} / \partial h^2$  ausgewertet, indem  $\epsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(h = 0)$  und  $\epsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(h = 5 \sqrt{m_e} \text{ Bohr})$  an eine Parabel gefittet wird. Die Wahl von  $h$  führt zu einer Auslenkung von etwa  $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ . Dieses Verfahren wird auf  $\Gamma$ , die Hochsymmetriepunkte  $L(0.5; 0.0; 0.0)$ ,  $F(0.5; 0.5; 0.0)$  und  $Z(0.5; 0.5; 0.5)$ , sowie den Punkt  $L'(0.25; 0.0; 0.0)$  zwischen  $\Gamma$  und  $L$  angewendet. Die Koordinaten der Punkte geben Skalierungsfaktoren der jeweiligen reziproken Gittervektoren an, also sogenannte reduzierte Koordinaten. Abbildung 3.1 illustriert die Lage der genannten Punkte und die Gittervektoren in der rhomboedrischen Brillouin-Zone. Frühere Arbeiten [83, 131, 132] legen starke  $\mathbf{q}$ -Punkt-Abhängigkeiten der Korrekturen der elektronischen Eigenenergien in Materialien wie Diamant nahe.

### 3.3 Atomare Struktur

Für Lithiumniobat sind die berechneten optimierten Gitterparameter für alle eingesetzten Funktionale in Tabelle 3.1 aufgeführt und verglichen mit Neutronenbeugungsmessungen bei 300 K für die ferroelektrische und bei 1500 K für die paraelektrische Phase [5], sowie älteren Berechnungen innerhalb der LDA von Veithen und Ghosez [105] und innerhalb der GGA-PW91 von Schmidt *et al.* [106]. Obwohl die Berechnungen in der rhomboedrischen primitiven Einheitszelle durchgeführt werden, ist es gebräuchlicher, strukturelle Eigenschaften im hexagonalen Gitter mit  $a$  und  $c$  als Gitterkonstanten und  $u, v, w, z$ , and  $x$  als Freiheitsgrade der atomaren Positionen anzugeben. Die Bedeutung der internen Parameter  $u, v, w, z$  und  $x$  ist in Tabelle 3.2 erklärt. Wie bereits angedeutet, reproduzieren PBEsol und AM05 die experimentellen Gitterkonstanten am besten, während sie innerhalb der LDA und PBE, ähnlich zu älteren Berechnungen [105, 106], unter- bzw. überschätzt werden. Die internen Parameter stimmen mit Ausnahme der LDA, die deutlich kleinere Werte für  $v$  liefert, generell besser überein. In diesem Zusammenhang wurden zu kleine theoretische Werte für  $v$  bereits in [106] und [105] berichtet.

In der paraelektrischen Phase ist kein Funktional befähigt, die experimentell beobachteten Gitterkonstanten vorherzusagen. Dies ist nicht verwunderlich, da die DFT als Grundzustandstheorie die thermische Expansion nicht voraussagen kann. Außerdem wird der interne Parameter  $x$ , der die Rolle von  $v$  aus der ferroelektrischen Phase einnimmt, konsequent unterschätzt. PBE zeigt aufgrund einer Fehleraufhebung mit der PBE-inhärenten Überschätzung der Gitterkonstanten die beste Übereinstimmung mit [5]. Um die thermische Expansion zu simulieren, werden zusätzliche Strukturbestimmungen für die Einheitszelle und die atomaren Positionen, also für die internen Parameter, durchgeführt, bei denen das Zellvolumen auf den experimentellen Wert bei 1500 K [5] fixiert wird. Die entsprechenden Resultate sind mit  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  gekennzeichnet. In diesem Fall liegen nicht nur die Gitterkonstanten, sondern auch der interne Parameter  $x$  sehr nah bei den experimentellen Werten. Offensichtlich unterschätzen die anderen theoretischen Resultate den

Ferroelektrische Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$u$	$v$	$w$	$z$
LDA	5.060	13.707	0.0130	0.0273	0.0177	0.0337
PBE	5.194	14.030	0.0094	0.0378	0.0202	0.0317
PBEsol	5.149	13.860	0.0111	0.0355	0.0187	0.0325
PBEsol ( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ )	5.251	14.050	0.0088	0.0480	0.0193	0.0328
AM05	5.171	13.902	0.0103	0.0387	0.0191	0.0323
Expt. [5]	5.151	13.876	0.0095	0.0383	0.0192	0.0329
Theorie [105]	5.067	13.721	0.0125	0.0302	0.0183	0.0350
Theorie [106]	5.161	13.901	0.0121	0.0278	0.0191	0.0339

Paraelektrische Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$x$
LDA	5.116	13.595	0.039
PBE	5.231	13.817	0.047
PBEsol	5.199	13.688	0.046
PBEsol ( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ )	5.285	13.869	0.055
AM05	5.215	13.712	0.048
Expt. [5]	5.289	13.848	0.060
Theorie [105]	5.125	13.548	0.042
Theorie [106]	5.219	13.756	0.041

**Tabelle 3.1:** Berechnete LiNbO<sub>3</sub> Gitterparameter im Vergleich mit experimentellen Daten für die ferroelektrische Phase bei 300 K, für die paraelektrische Phase bei 1500 K und mit früheren Berechnungen. PBEsol ( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ ) bezeichnet Berechnungen bei festgehaltenem gemessenen Einheitszellenvolumen bei 1500 K.

	Ferroelektrische Phase	Paraelektrische Phase
Li	$(0, 0, \frac{1}{4} + z)$	$(0, 0, \frac{1}{4})$
Nb	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 0)$
O	$(-\frac{1}{3} + v, -\frac{1}{3} - u, \frac{7}{12} - w)$	$(-\frac{1}{3} + x, -\frac{1}{3}, \frac{7}{12})$
O	$(\frac{1}{3} + u, u + v, \frac{7}{12} - w)$	$(\frac{1}{3}, x, \frac{7}{12})$
O	$(-u - v, \frac{1}{3} - v, \frac{7}{12} - w)$	$(-x, \frac{1}{3} - x, \frac{7}{12})$
Li	$(0, 0, \frac{3}{4} + z)$	$(0, 0, \frac{3}{4})$
Nb	$(0, 0, \frac{1}{2})$	$(0, 0, \frac{1}{2})$
O	$(\frac{1}{3} - u - v, \frac{1}{3} - u, \frac{5}{12} - w)$	$(\frac{1}{3} - x, \frac{1}{3}, \frac{5}{12})$
O	$(-\frac{1}{3} + u, -v, \frac{5}{12} - w)$	$(-\frac{1}{3}, -x, \frac{5}{12})$
O	$(v, -\frac{1}{3} + u + v, \frac{5}{12} - w)$	$(x, -\frac{1}{3} + x, \frac{5}{12})$

**Tabelle 3.2:** Reduzierte hexagonale Koordinaten der zehn Atome der rhomboedrischen Einheitszelle von Lithiumniobat und Lithiumtantalat. Für die eindeutige Bestimmung aller Atompositionen genügt die Angabe der ersten drei Atomkoordinaten. Alle anderen Koordinaten sind dann durch Symmetrioperationen der Raumgruppe  $R3c$  bzw.  $R\bar{3}c$  festgelegt.  $v$  und  $x$  nehmen in ihren jeweiligen Strukturen dieselbe Rolle ein.

Ferroelektrische Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$u$	$v$	$w$	$z$
PBEsol	5.129	13.678	0.0094	0.0421	0.0125	0.0327
PBEsol( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ )	5.211	13.810	0.0082	0.0525	0.0130	0.0328
Experiment	5.154	13.783	0.0103	0.0398	0.0146	0.0290

Paraelektrische Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$x$
PBEsol	5.169	13.568	0.0501
PBEsol( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ )	5.234	13.692	0.0570
Experiment	5.220	13.763	0.0531

**Tabelle 3.3:** Berechnete LiTaO<sub>3</sub> Gitterparameter. Zum Vergleich sind experimentelle Daten von Abrahams *et al.* [117] bei 297 K für die ferroelektrische Phase und bei 940 K für die paraelektrische Phase aufgelistet.  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  beschreibt wie bei LN das Ergebnis von Gitterrelaxationen, die bei einem gemessenen Einheitszellvolumen bei 940 K durchgeführt werden, um Auswirkungen der thermischen Expansion zu simulieren.

internen Parameter aufgrund des zu kleinen theoretischen Volumens. Da es keinen Hinweis auf eine Volumenänderung während des Phasenübergangs gibt [9], wird dasselbe Volumen  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ , welches bei 1500 K in der paraelektrischen Phase gemessen wurde, verwendet, um die Struktur von ferroelektrischen LN bei hohen Temperaturen zu bestimmen. Daher bezeichnet  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  beide Volumen der ferroelektrischen und der paraelektrischen Phase bei 1500 K. Auch hierfür werden Gitter- und interne Parameter relaxiert. Konsistent mit den Beobachtungen für  $x$  bei der paraelektrischen Phase vergrößert sich der interne Parameter  $v$ . Im Vergleich zum Experiment ist das Verhältnis  $c/a$  gut wiedergegeben.

Da in den ausführlichen Tests der Austauschkorrelationsfunktionale an LN das PBEsol-Funktional im Weiteren bei Struktur und Phononenfrequenzen die besten Ergebnisse erzielt, wird die Studie im Falle von LT auf PBEsol beschränkt. Die berechneten Strukturparameter der Einheitszelle sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Sie werden mit experimentellen Daten von Abrahams *et al.* [117] verglichen, gewonnen aus Neutronenstreuungsmessungen bei 297 K und 940 K. Die Gitterparameter des ferroelektrischen LT befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, die innerhalb einer Abweichung von 0.7 % nach unten reproduziert wurden. Im Vergleich mit LN wird praktisch derselbe Abstand  $0.25 + z$  der Lithiumatome zum Niob bzw. Tantal vorhergesagt, im leichten Unterschied zum Experiment, bei dem der Abstand sich minimal reduziert. Beide wiederum rücken im Vergleich mit LN etwas in Richtung der zentrosymmetrischen Position in den Sauerstoffoktaedern, da sich der Parameter  $w$  vermindert. Die Abweichung zu den experimentellen Daten ist hier geringer.

Die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie vergrößert sich bei der paraelektrischen Phase aus denselben Gründen wie für LN und ist am höchsten für den Parameter  $c$ , der um 1.4 % unterschätzt wird. Aus diesem Grund werden für beide Phasen wieder zusätzliche Berechnungen bei  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  durchgeführt, da auch hier keine Anzeichen einer schlagartigen Volumenänderungen beim Phasenübergang vorliegen. Innerhalb dieses Ansatzes ist die berechnete Einheitszellengeometrie gegenüber den Daten von Abrahams *et al.* [117] etwas



verzerrt. Somit werden auch die internen Parameter etwas überschätzt. Das liegt daran, dass der Parameter  $x$  schon beim theoretischen Zellvolumen sehr nah am experimentellen Wert lag. Durch das höhere experimentelle Volumen bei 940 K wird dieser Wert, wie bei LN gesehen, deutlich gesteigert. Da LT eine hohe Defektdichte aufweist, ist es auch möglich, dass große Unsicherheiten in der experimentellen Bestimmung der inneren Parameter vorliegen.

### 3.4 Phononen bei $\Gamma$

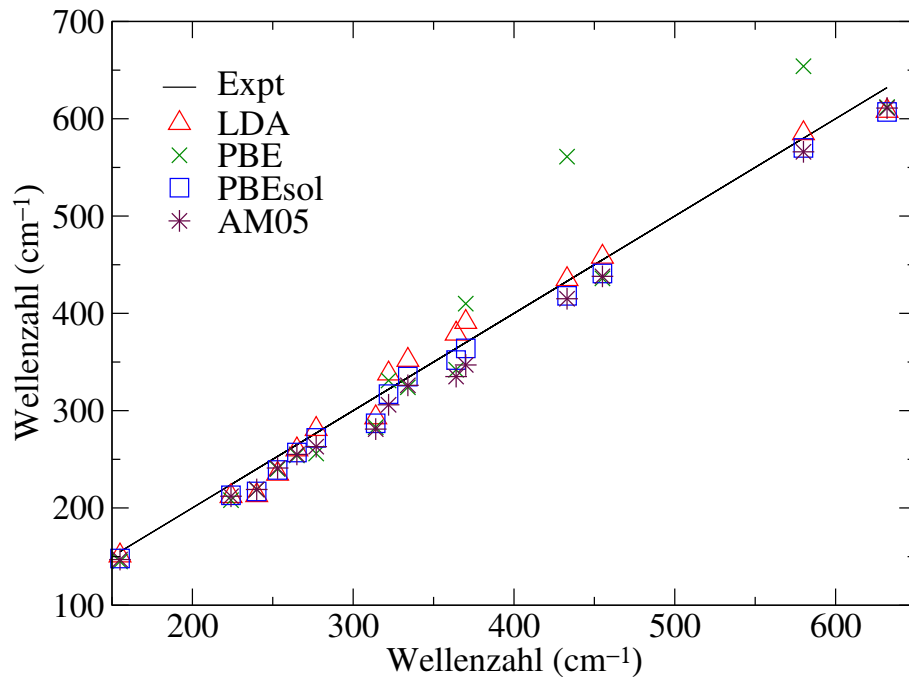
Die transversalen optischen Phononenfrequenzen (TO) im Brillouin-Zonenzentrum sind für die ferroelektrische Phase von Lithiumniobat in Tabelle 3.4 dargestellt. Laut Gruppentheorie gibt es in der  $R3c$  Raumgruppe bei  $\Gamma$  18 Moden, die in vier  $A_1$ , fünf  $A_2$  und neun (zweifach entartete)  $E$  Moden aufgeteilt sind [96]. Aktuelle Resultate werden mit Raman-Messungen an fast stöchiometrischem Lithiumniobat bei Raumtemperatur [94] verglichen, die ihrerseits in guter Übereinstimmung mit [96–98, 100–102] sind. Anders als die  $E$  Moden sind die  $A_1$  und  $A_2$  Moden symmetrieeerhaltend. Bei den  $A_2$  Moden schwingen Atome gleicher Sorte entlang der  $c$ -Achse gegeneinander und sind daher Raman und infrarot inaktiv. Eine der wenigen Messungen an  $A_2$  Moden von Chowdhury *et al.* [99] mittels Neutronenstreuung dient als Vergleich mit den theoretisch berechneten Frequenzen.

Es zeigt sich, dass die berechneten Frequenzen in sehr guter Übereinstimmung mit den zur Verfügung stehenden Messungen liegen. Die Abweichungen zu den experimentellen Phononenfrequenzen bei  $\Gamma$  sind für alle getesteten Funktionale in Abb. 3.2 visualisiert. Zu beobachten ist eine leichte systematische Unterschätzung von durchschnittlich 4.0% bei PBEsol und 5.2% bei AM05 verglichen mit Ref. [94]. Dieses Resultat ist konsistent mit den Befunden von He *et al.* [133] bezüglich DFPT-Phononenberechnungen mit verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionalen, wobei ebenfalls festgestellt wurde, dass innerhalb der DFPT systematisch Phononenfrequenzen unterschätzt werden. Das Problem ist jedoch nicht speziell auf die Dichtefunktionalstörungstheorie zurückzuführen, sondern tritt auch beim *frozen phonon*-Ansatz auf, hier verdeutlicht durch die Ergebnisse von Schmidt *et al.* [106]. Als Folge daraus kann die LDA durch eine Fehlerkorrektur (kleinere Gitterparameter erhöhen Kraftkonstanten und somit Phononenfrequenzen) zu besseren Resultaten führen, während PBEsol und AM05 etwas schlechter abschneiden.

Größere Abweichungen treten laut He *et al.* für das PBE-Funktional auf. Dies ist in Übereinstimmung mit den aktuellen Befunden, jedoch ist wahrscheinlich aufgrund der höheren Ungenauigkeit der LDA-Werte für die internen Parameter, besonders  $v$ , eine Über- und Unterschätzung der betreffenden Phononenfrequenzen zu verzeichnen. Die systematische Frequenzunterschätzung innerhalb PBEsol bzw. AM05 im Vergleich zu dem weniger systematischen Verhalten der LDA wird jedoch die Interpretation weiterer Er-

Mode	Aktuelle Theorie		Frühere Theorie		Experiment
	PBEsol	AM05	Ref. [105]	Ref. [106]	
$A_1$	239 (332)	241 (263)	243 (287)	238	253 (276)
	272 (272)	263 (325)	288 (348)	279	277 (334*)
	335 (403)	326 (404)	355 (413)	350	334 (421)
	607 (839)	611 (836)	617 (855)	605	632 (871)
$A_2$	213	212	218	212	224*
	287	281	297	298	314*
	397	390	412	406	
	441	438	454	443	455*
	876	875	892	868	
$E$	148 (198)	147 (185)	155 (197)	147	155 (199)
	217 (222)	219 (222)	218 (224)	216	240 (241)
	257 (290)	255 (285)	264 (298)	260	265 (298)
	317 (334)	306 (323)	330 (349)	321	322 (343)
	352 (410)	335 (402)	372 (423)		364 (426)
	364 (364)	347 (347)	384 (384)	384	370 (370)
	418 (438)	415 (434)	428 (452)	421	433 (457)
	570 (660)	566 (659)	585 (675)	573	580 (659*)
	662 (846)	662 (845)	677 (863)	662	660–667* (879)

**Tabelle 3.4:** Berechnete TO (LO)  $\Gamma$  Frequenzen der ferroelektrischen Phase von LN verglichen mit früheren theoretischen Resultaten und experimentellen Messungen. Die Frequenzen der  $A_1$  und  $E$  Moden stammen aus Infrarot- und Raman-Messungen an stöchiometrischen LN von Margueron *et al.* [94], während die  $A_2$  Moden für diese Verfahren unsichtbar sind und deren Frequenzen via Neutronenstreuung bestimmt wurden [99]. Die mit \* gekennzeichneten Frequenzen wurden an kongruenten Lithiumniobat gemessen.



**Abbildung 3.2:** Abweichungen der theoretischen Phononenfrequenzen von den experimentellen Daten bei  $\Gamma$  für die vier getesteten Austauschkorrelationsfunktionale.

gebnisse, die die Phononendispersion mit einbeziehen, erleichtern. Außerdem ist es für die Berechnung der elektronischen Eigenwerte von Vorteil, die korrekten Gitterparameter zu verwenden. Aus diesem Grund wird die LDA wie PBE nicht für weitere Berechnungen verwendet.

Auf der theoretischen Seite können die aktuellen Ergebnisse mit früheren DFPT-Rechnungen von Veithen *et al.* [105] sowie Daten aus dem *frozen phonon*-Ansatz von Schmidt *et al.* [106] verglichen werden (siehe Tabelle 3.4). Die leichten Abweichungen zu den früheren Berechnungen können teilweise durch die unterschiedliche Implementierung der verschiedenen Methoden erklärt werden aber hauptsächlich durch die verschiedenen theoretischen Gitterparameter, die diesen Arbeiten zugrunde liegen. Dies wird durch die Tatsache verdeutlicht, dass die aktuellen PEBsol Resultate nahe bei denen aus [106] liegen, wo ähnliche Gitterparameter verwendet wurden, obwohl ein anderer Ansatz gewählt wurde. Andererseits verursacht der kleine Wert für  $v$  aus [106] einige Abweichungen zu den aktuellen Daten. Dies ist ein Befund, der im Vergleich mit den Werten von Veithen *et al.* [105] geteilt wird, die auch ein zu kleines  $v$  berechneten.

In Tabelle 3.4 sind zusätzlich zu den TO-Frequenzen die berechneten longitudinalen optischen Phononenfrequenzen (LO) aufgelistet. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, erfolgt ein LO-TO-Splitting der infrarot aktiven  $A_1$  und  $E$  Moden im Brillouin-Zonenzentrum, die durch den additiven Term für die dynamische Matrix mithilfe der Bornschen Effektivladungen berücksichtigt werden können. In Übereinstimmung mit dem Experiment und früheren Rechnungen wird praktisch kein LO-TO-Splitting für die zweite  $A_1$  und die sechste  $E$  Mode in Tabelle 3.4 beobachtet. Diese Identifikation kann aus dem hohen Überlapp  $\sum_{\mu,\alpha} M_\mu \xi_{\mu\alpha}^{\text{LO}}(\omega_{j\mathbf{0}}, \mathbf{0}) \xi_{\mu\alpha}^{\text{TO}}(\omega_{j'\mathbf{0}}, \mathbf{0})$  der zugehörigen Polarisationsvektoren  $\xi_{\mu\alpha}$  der LO- und TO-Phononen gefolgert werden, der 95% ( $A_1$ ) und 100% ( $E$ ) beträgt, in Übereinstimmung mit Hermet *et al.* [134]. Damit zeigt sich, dass das makroskopische elektrische Feld diese Auslenkungsvektoren kaum oder gar nicht beeinflusst.

Tabelle 3.5 enthält die TO- und LO-Phononenfrequenzen der paraelektrischen Phase von Lithiumniobat. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den zwei früheren theoretischen Untersuchungen [105, 106], die ebenfalls auf zu kleinen Werten für  $a$ ,  $c$ , und  $x$  basieren als die experimentell bestimmten. Leider gibt es keine Messungen zu Phononenfrequenzen bei 1500 K. Da die paraelektrische Phase nur bei sehr hohen Temperaturen stabil ist, ist die Messung der Vibrationseigenschaften äußerst anspruchsvoll und wurde bisher weder für LN noch für LT durchgeführt. Zudem wären die anharmonischen Beiträge so bedeutend, dass der Vergleich mit der Theorie schwierig wäre. Beim Vergleich vom theoretischen und experimentellen Zellvolumen ist eine deutliche Änderung zu verzeichnen. Dabei gibt es keinen einheitlichen Abfall der Frequenzen aufgrund des größeren Volumens, sondern es zeigt sich, dass manche Frequenzen fallen, während andere unverändert bleiben oder sogar steigen. Diese Tatsache kann mit der Änderung des  $x$  Parameters und des  $c/a$  Verhältnisses in Verbindung gebracht werden. Obwohl manche Frequenzen für  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  star-

Mode	Aktuelle Ergebnisse			Frühere Ergebnisse	
	PBEsol	PBEsol ( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ )	AM05	Ref. [105]	Ref. [106]
$A_{1g}$	379	334	369	403	406
$A_{1u}$	273	262	271	279	283
	418	386	411	435	432
$A_{2g}$	104 <i>i</i>	91 <i>i</i>	101 <i>i</i>	115 <i>i</i>	92 <i>i</i>
	404	404	407	405	410
	873	846	870	889	868
$A_{2u}$	198 <i>i</i> (76 <i>i</i> )	203 <i>i</i> (58 <i>i</i> )	202 <i>i</i> (74 <i>i</i> )	201 <i>i</i>	183 <i>i</i>
	79 (347)	31 (357)	61 (350)	94	47
	468 (825)	454 (797)	464 (822)	478	476
$E_g$	170	161	169	175	204
	409	345	398	425	436
	471	433	459	501	481
	569	525	560	589	578
$E_u$	78 <i>i</i> (179)	133 <i>i</i> (190)	103 <i>i</i> (181)	53 <i>i</i>	18
	182 (275)	195 (273)	185 (275)	177	207
	382 (400)	336 (345)	378 (389)	393	384
	424 (481)	363 (438)	403 (468)	460	443
	516 (826)	484 (793)	508 (821)	532	533

**Tabelle 3.5:** Berechnete  $\Gamma$  TO (LO) Phononenfrequenzen der paraelektrischen Phase von LN im Vergleich mit früheren theoretischen Resultaten. Außer in der mit  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  gekennzeichneten Spalte wurden alle Frequenzen bei theoretischem Gleichgewichtsvolumen bestimmt.

ke Abweichungen zu den früheren theoretischen Resultaten zeigen, können die aktuellen Werte als verlässlicher angesehen werden, da sie die Gitterexpansion berücksichtigen.

Das Auftreten von imaginären Frequenzen ist eine Folge der Tatsache, dass das Modell für die paraelektrische Phase als zur Raumgruppe  $R\bar{3}c$  gehörigen Struktur sogar beim experimentellen Volumen einen energetischen Sattelpunkt darstellt. Dass im Gegensatz dazu die paraelektrische Phase als zeitliches Mittel einer zufälligen Verteilung der Lithiumatome ober- und unterhalb der Sauerstoffflächen aufgefasst werden kann (mit einer durchschnittlichen Polarisation von null), zeigen Berechnungen von Phillpot *et al.* [113] und Sanna *et al.* [115]. Die Anwesenheit der imaginären Frequenzen gilt als weitere Bestätigung dieses Bildes. Weitere imaginäre Frequenzen wie eine instabile kleinste  $E_u$  Mode treten in Übereinstimmung mit Veithen *et al.* [105] auf, während keine solche Instabilitäten bei Parlinski *et al.* [104], Schmidt *et al.* [106] und eigenen Testrechnungen mit LDA- und GGA-Troullier-Martins-Pseudopotentialen [135] auftreten. Offensichtlich hängt die Stabilität dieser  $E_u$  Mode empfindlich von der Wahl der Pseudopotentiale und der rechentechnischen Details ab. Diese Annahme wird von Grundzustandsrechnungen mit einer Auslenkung der Atome entlang der instabilen  $E_u$  Mode bestätigt, wobei nur eine sehr kleine Verringerung der elektronischen Gesamtenergie vorliegt.

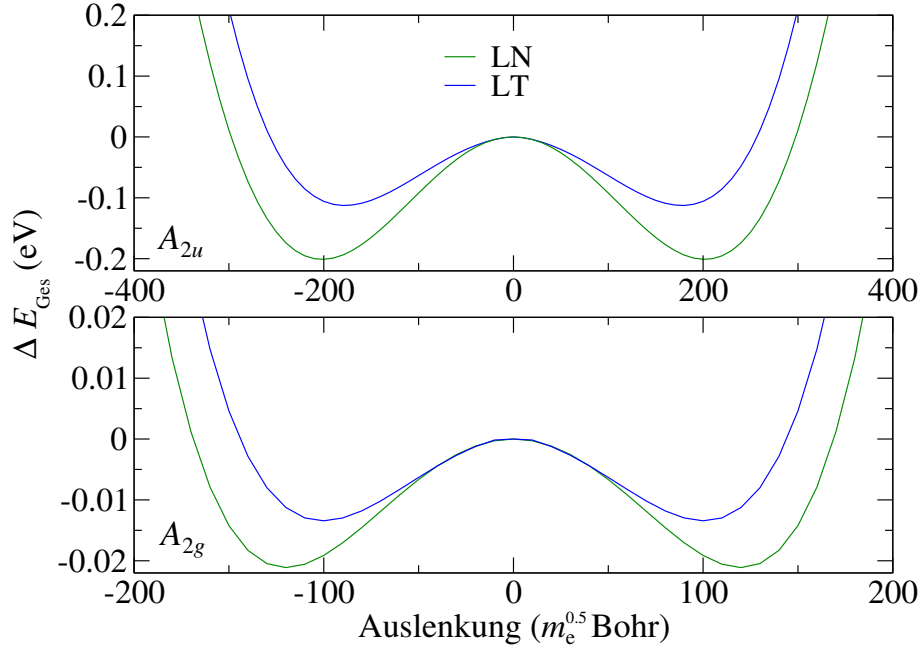
Die Phononenfrequenzen der ferroelektrischen Phase von LT bei  $\Gamma$  sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Die transversalen und longitudinalen optischen Frequenzen werden dabei mit den von Sanna *et al.* [95] veröffentlichten experimentellen Daten verglichen. Im Falle der TO-Frequenzen liegt eine exzellente Übereinstimmung mit den Raman-Daten vor, wobei eine Unterschätzung der gemessenen Werte von durchschnittlich 2 % auftritt. Die Verbesserung der durchschnittlichen Abweichung bezüglich LN ist auf die Unterschätzung der Gitterkonstanten im Vergleich zum Experiment und die daraus folgende Fehleraufhebung zurückzuführen. Die größte Abweichung von etwa  $20 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich für die  $A_1 \text{ TO}_4$  Mode feststellen. Unerwartet aufgrund der Beobachtungen an LN führt die Abweichung bei den internen Parametern nicht zu einer Streuung der Frequenzen um die experimentellen Werte. Leider liegen keine Messwerte aus Neutronenstreuungsexperimenten zu den Raman inaktiven  $A_2$  Moden vor, mit denen die Werte in Tabelle 3.6 verglichen werden können.

Zusätzlich zu den transversalen Moden bietet die DFPT die Möglichkeit, die longitudinalen optischen Phononen bei  $\Gamma$  für LT zum ersten Mal zu berechnen. Wie in Tabelle 3.6 zu sehen ist, liegt auch hier eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten vor. Dabei lassen sich zwei  $E$  Moden identifizieren, die zwar nicht von Sanna *et al.* [95] bestimmt werden konnten, aber experimentell von Margueron *et al.* [94] bestätigt wurden. Die LO- und TO-Moden wurden in der Tabelle wieder so einander zugeordnet, dass der Überlapp der phononischen Polarisationsvektoren am größten ist. Konkret beträgt dieser 99.94 % für die zweite und 81.18 % für die dritte  $A_1$  Mode, was auch hier zeigt, dass die Moden nicht oder nur geringfügig vom makroskopischen elektrischen Feld beeinflusst werden. Obwohl zu erwarten ist, dass die zusätzlichen Kräfte durch das makroskopische elektrische Feld zu höheren Phononenfrequenzen führen, ist die dritte LO-Mode etwas kleiner als die dritte TO-Mode, wodurch dieser verhältnismäßig kleinere Überlapp zu erklären ist. Im Fall der  $E$  Moden liegt kein Splitting der Moden 2, 6 und 9 vor, da ihr Überlapp 100% beträgt, im grundsätzlicher Übereinstimmung mit [94, 95]. Ihre niedrigen Raman-Intensitäten sind dafür verantwortlich, dass einige Moden zuvor nicht experimentell beobachtet werden konnten. Die vierte LO  $E$  Mode konnte lediglich mithilfe von Infrarot-Messungen von Margueron *et al.* [94] identifiziert werden. Ein experimenteller Nachweis der zweiten  $E$  Mode fehlt bislang.

In Tabelle 3.6 sind außerdem die berechneten TO-Frequenzen der paraelektrischen Phase unter Verwendung des theoretisch bestimmten und experimentellen Zellvolumens aufgeführt. Wie in LN weist auch hier die Anwesenheit von imaginären Frequenzen darauf hin, dass diese Phase bei 0 K nicht stabil ist. Es liegen zwei imaginäre Moden vor, die bei phononischer Auslenkung einen energetischen Sattelpunkt der potentiellen Energieoberfläche offenbaren. Es sind dieselben zwei  $A_{2u}$  und  $A_{2g}$  Moden, die auch in Lithiumniobat imaginär sind. Für beide Materialien ist der Verlauf der elektronischen Gesamtenergie in Abhängigkeit der Auslenkung der Atome entlang der Polarisationsvektoren der beiden Moden in Abb. 3.3 illustriert. Ähnlich wie in LN ist das Auslenkungsmuster der

Ferroelektrische Phase			Paraelektrische Phase		
Mode	Theorie	Expt.	Mode	Theorie ( $\Omega_{\text{Theorie}}^{\text{PE}}$ )	Theorie ( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ )
$A_1$	204 (396)	209–210 (403)	$A_{1g}$	377	344
	258 (258)	256–257 (255)	$A_{2g}$	95i	88i
	356 (352)	359–360 (355)		426	426
	581 (842)	600 (866)		910	890
$A_2$	180		$A_{1u}$	232	229
	283			384	355
	379		$A_{2u}$	163i (8i)	152i (35)
	448			162 (360)	144 (344)
	908			522 (834)	507 (814)
$E$	144 (191)	143 (190)	$E_g$	178	170
	196 (196)	210		413	359
	248 (277)	254–257 (279)		481	458
	312 (334)	315–317 (344*)		632	601
	360 (444)	383–384 (453)	$E_u$	118 (185)	102 (190)
	373 (373)	383–384 (381)		201 (245)	208 (246)
	456 (465)	460–465 (476*)		325 (367)	310 (334)
	579 (838)	592 (866)		419 (486)	351 (447)
	660 (660)	661–662 (660)		560 (834)	536 (811)

**Tabelle 3.6:** Berechnete TO (LO)  $\Gamma$  Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  für LT. Linke Spalten:  $A_1$ ,  $A_2$  und  $E$  Moden der ferroelektrischen Phase verglichen mit experimentellen Messungen [95]. Die mit \* gekennzeichneten experimentellen Werte konnten nur von Margueron *et al.* [94] gefunden werden. Rechte Spalten:  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_g$  und  $E_u$  Moden der paraelektrischen Phase mit theoretischen Gitterkonstanten bei theoretischem Gleichgewichtsvolumen ( $\Omega_{\text{Theorie}}^{\text{PE}}$ ) und experimentellem Volumen ( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ ).



**Abbildung 3.3:** Änderung der DFT elektronischen Gesamtenergie mit der atomaren Auslenkung der Eigenvektoren der instabilen  $A_{2u}$  und  $A_{2g}$  Phononenmoden. Der energetische Nullpunkt ist bei der ungestörten Gesamtenergie gewählt.

kleinsten  $A_{2u}$  Mode in LT fast identisch mit dem paraelektrischen–ferroelektrischen Phasenübergang mit den Werten 0.0101, 0.0441, 0.0139, und 0.0319 für die Parameter  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , und  $z$ . Sie korrespondieren mit dem Minimum der Gesamtenergie bei einer Verrückung der Atome um  $175\sqrt{m_e}$  Bohr mal dem phononischen Eigenvektor der kleinsten  $A_{2u}$  Mode. Wie in Abb. 3.3 zu sehen, ist die Energiedifferenz des instabilen Sattelpunktes und dem energetischen Minimum bei beiden Materialien, LN und LT, fast zehn mal größer für die  $A_{2u}$  Mode als für die  $A_{2g}$  Mode, was wieder zeigt, dass vor allem die  $A_{2u}$  Mode den Phasenübergang antreibt. Für LN ergibt sich im Energieminimum bei einer Auslenkung von  $200\sqrt{m_e}$  Bohr ein Muster, welches den Werten 0.0053, 0.0432, 0.0179 und 0.0247 für die Parameter  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , und  $z$  entspricht. Auch in diesen Parametern ist die ferroelektrische Verschiebung noch gut zu erkennen. Die genaue Größe der Parameter ist dabei stark strukturabhängig und eine Eins-zu-eins-Übereinstimmung mit der ungestörten ferroelektrischen Struktur kann nicht erwartet werden. Mit den PBEsol Gitterkonstanten der ferroelektrischen Phase für LN ergeben sich die Parameter  $u$  und  $v$  zu 0.0086 und 0.0404.

### 3.5 Phononendispersion

Unter den in diesem Kapitel berücksichtigten Austauschkorrelationsfunktionalen ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Phononenfrequenzen an  $\Gamma$  für PBEsol am besten. Daher wird im weiteren nur noch dieses Funktional verwendet. Unter diesem Aspekt ist es erwähnenswert, dass He *et al.* [133] feststellten, dass das PBEsol-Funktional allgemein bessere Ergebnisse zeigt als das AM05, wenn Phononenfrequenzen mit den experimentellen Gitterkonstanten berechnet werden. Die Studie wird nun erweitert auf die vollen Phononendispersionen für beide betrachteten Materialien, die experimentell bisher nicht bestimmt wurden. Da schon bei den Phononenfrequenzen an  $\Gamma$  offensichtlich wurde, dass thermische Expansion einen großen Einfluss hat und somit auch auf spätere thermodynamische Berechnungen, werden außerdem die Dispersionskurven für das ausgedehnte Gitter bei  $T = 1500$  K, bezeichnet mit PBEsol ( $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ ), berechnet. Der Pfad X– $\Gamma$ –Z–F–L– $\Gamma$  wird gewählt, um die phononische Bandstruktur zu visualisieren. Dies ist derselbe Pfad, den Parlinski *et al.* [104] und Toyoura *et al.* [107] wählten, um ihre Dispersionskurven darzustellen. Dabei wurden die Phononenfrequenzen von beiden Gruppen mithilfe der Hellmann-Feynman Kräfte innerhalb des *frozen phonon*-Ansatzes berechnet. Bei Parlinski *et al.* geschieht dies an den vier Hochsymmetrie  $\mathbf{q}$ -Punkten, was einem  $2 \times 2 \times 2$   $\mathbf{q}$ -Punktgitter in der aktuellen Rechnung entspricht. Wie auch im hier benutzten Verfahren wird für Zwischenpunkte innerhalb dieses Gitters ein Interpolationsschema verwendet, welches die Kristallsymmetrie ausnutzt.

Die Phononendispersionen der ferro- und paraelektrische Phase von Lithiumniobat sind in Abb. 3.4 zusammen mit der zugehörigen Zustandsdichte dargestellt. Wie zu erwar-



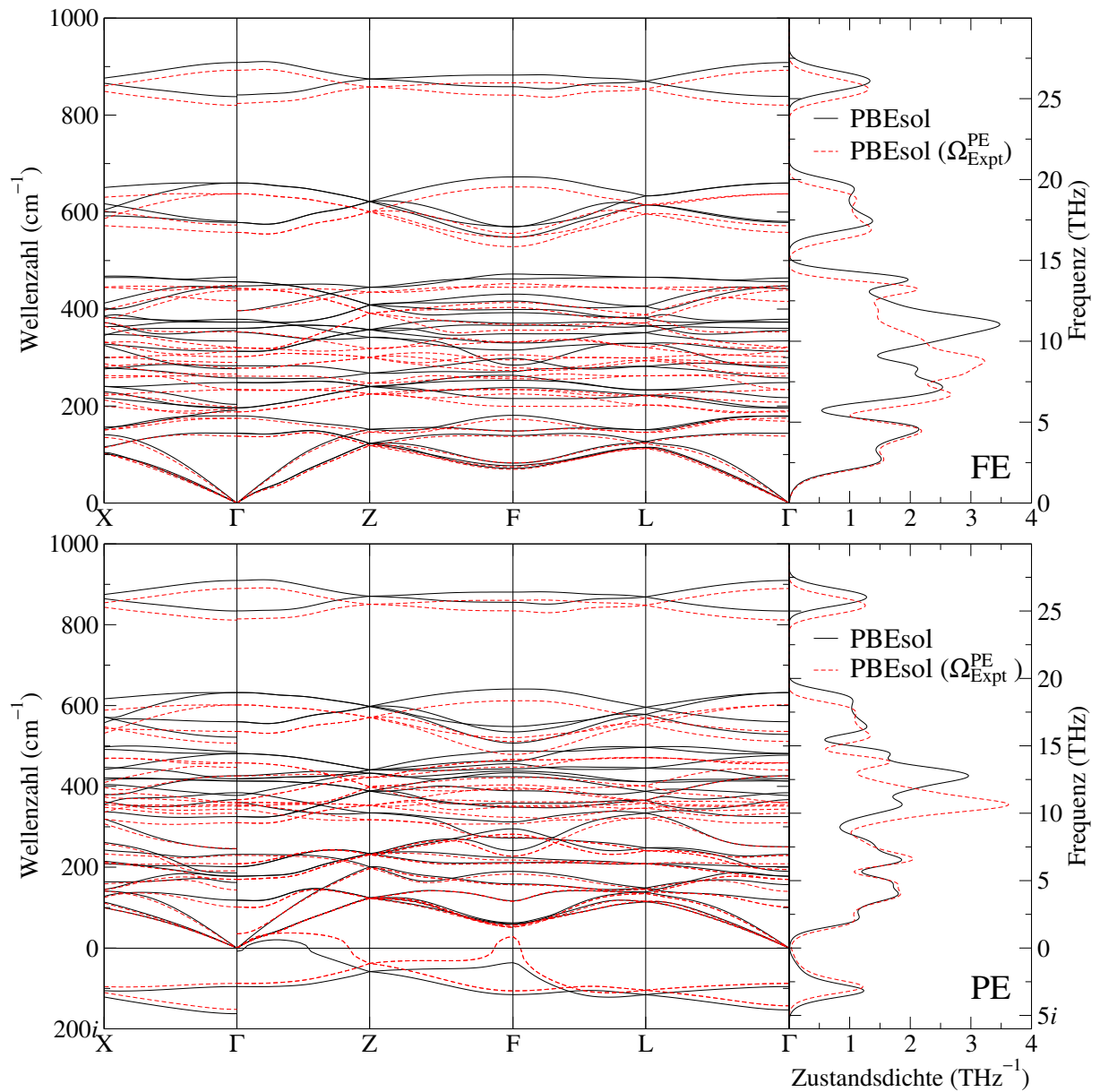


einer höheren Anzahl entarteter Moden bei Z. Die berechnete Phononendispersion zeigt weiterhin, dass imaginäre Frequenzen nicht nur bei  $\Gamma$  auftreten, sondern in der gesamten Brillouin-Zone präsent sind. Die Resultate von Parlinski *et al.* stimmen generell gut mit den aktuellen überein, unterscheiden sich jedoch insoweit, dass die Dispersion einiger weniger Phononenbänder deutlich stärker ist. Die Breite der obersten in [104] berechneten Bänder ist zum Beispiel fünf mal größer als in Abb. 3.4 zu sehen ist. Daher findet sich auch im deutlichen Gegensatz zu den aktuellen Befunden keine Bandlücke vor. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Artefakt des verwendeten Interpolationsschemas, welches auf wenigen  $\mathbf{q}$ -Punkten basiert. Insbesondere kann das Ergebnis in [104] reproduziert werden, wenn das  $\mathbf{q}$ -Punkt Sampling auf ein grobes  $2 \times 2 \times 2$  Gitter reduziert wird. Dieselben Befunde, die bei Parlinski *et al.* beobachtet wurden, treffen prinzipiell auch auf die Arbeit von Toyoura *et al.* zu. Auffällige Differenzen sind bezüglich des LO-TO-Splittings zu verzeichnen, wobei das experimentell nachgewiesene Splitting der höchsten  $A_1$  und  $E$  Mode zu Frequenzen um  $850 \text{ cm}^{-1}$  von ihnen theoretisch nicht beschrieben wird. Andererseits zeigen sich in der paraelektrischen Phase außer der  $A_{2g}$  und  $A_{2u}$  Moden wie in den aktuellen Kurven ebenfalls weitere imaginäre Moden (vermutlich ebenfalls  $E$  Moden) an  $\Gamma$  und F.

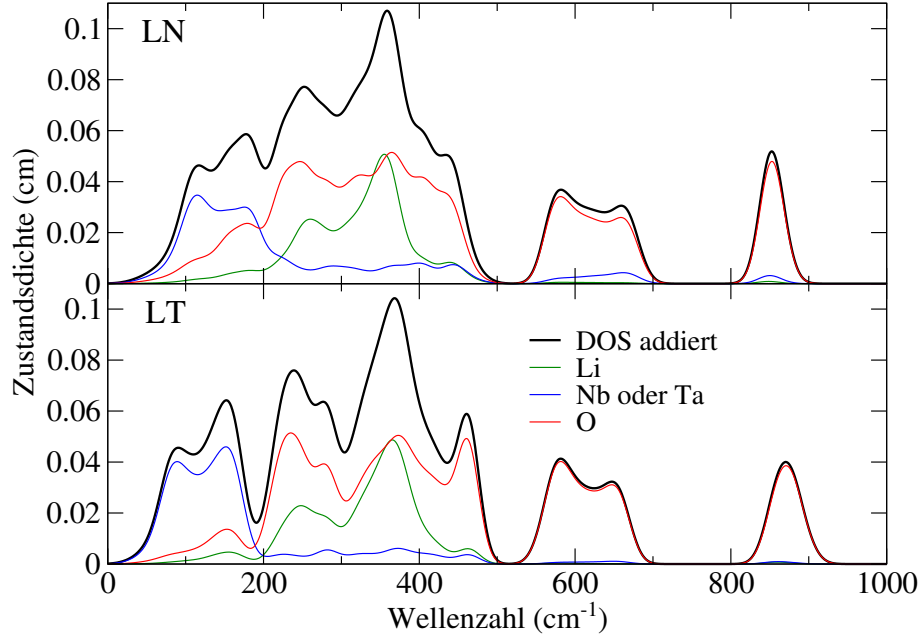
Der Pfad X– $\Gamma$ –Z–F–L– $\Gamma$  innerhalb der Brillouin-Zone wird ebenfalls verwendet, um die Phononendispersion der ferroelektrischen und paraelektrischen Phase von  $\text{LiTaO}_3$  in Abb. 3.5 darzustellen und um damit den Vergleich mit  $\text{LiNbO}_3$  und den früheren Arbeiten zu erleichtern [104, 107]. Die berechnete Phononendispersion von LT ähnelt dabei stark der von LN. Dies ist soweit aufgrund der sehr ähnlichen Kristallstruktur beider Materialien nicht verwunderlich. Der größte Unterschied fällt besonders in der Zustandsdichte der ferroelektrischen Phase um  $200 \text{ cm}^{-1}$  auf, bei der sich im Gegensatz zu Lithiumniobat fast eine Lücke ergibt. Dies kann der hohen Unausgeglichenheit der Massen zwischen den schweren Tantal- und den leichten Lithium- bzw. Sauerstoffatomen zugeschrieben werden, die die Bewegungen der Atome weiter entkoppeln. In Abbildung 3.6 kann dies im Vergleich der nach Atomsorte aufgelösten phononischen Zustandsdichte beider betrachteten Materialien noch einmal verdeutlicht werden. Die Abbildung zeigt allgemein, dass in beiden Materialien die zu Sauerstoff gehörige Zustandsdichte einen Großteil der höchsten Frequenzen ausmacht, während das leichtere aber schwächer im Material gebundene Lithium im mittleren bis unteren Frequenzbereich schwingt. Die Zustandsdichte der Lithiumvibrationen weist äußerst geringe Änderungen in Abhängigkeit davon auf, ob Niob oder Tantal als zweites Kation im Material vorhanden ist.

Anders als im Fall von LN werden in der paraelektrischen Phase keine instabilen  $E$  Moden bei  $\Gamma$  und F beobachtet. Sogar die  $A_{2g}$  Moden werden aufgrund des makroskopischen elektrischen Feldes, also aufgrund des LO-TO-Splittings, teilweise stabil. Das kann mit der Relaxation hin zu verschiedenen Gitterparametern der beiden Materialien zusammenhängen. Wie experimentell und in den aktuellen theoretischen Strukturparametern beobachtet, ist die ferroelektrische Verschiebung der Lithium- und Tantalatome etwas we-

niger stark ausgeprägt als bei den Lithium- und Niobatomen in LN, sodass die Differenz zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase geringer ist. Die berechnete Dispersion von LT mit dem experimentellen Volumen  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  ist ebenfalls in Abb. 3.5 dargestellt. Wie erwartet, sind diese Frequenzen wegen der größeren Gitterkonstanten niedriger, aber auch hier sind wie bei LN leichte Abweichungen vom konsistenten Verhalten aufgrund der internen Parameter zu verzeichnen. Im Vergleich zu Toyoura *et al.* [107] zeigt sich in der paraelektrischen Phase übereinstimmend, dass dort ebenfalls keine imaginären  $E$  Moden mehr vorkommen. Die aktuellen Befunde für das Volumen bei 1500 K befinden sich dabei näher an denen von Toyoura *et al.*, da das PBE-Funktional, was in ihrer Arbeit verwendet wurde, zu große Gitterkonstanten lieferte. Die Abweichungen bezüglich des LO-TO-Splittings und des unterschiedlichen  $\mathbf{q}$ -Punkt-Samplings berücksichtigt, sind



**Abbildung 3.5:** Mit dem PBEsol Funktional berechnete Phononendispersion und phononische Zustandsdichte von ferroelektrischem (oben) und paraelektrischem (unten)  $\text{LiTaO}_3$ .



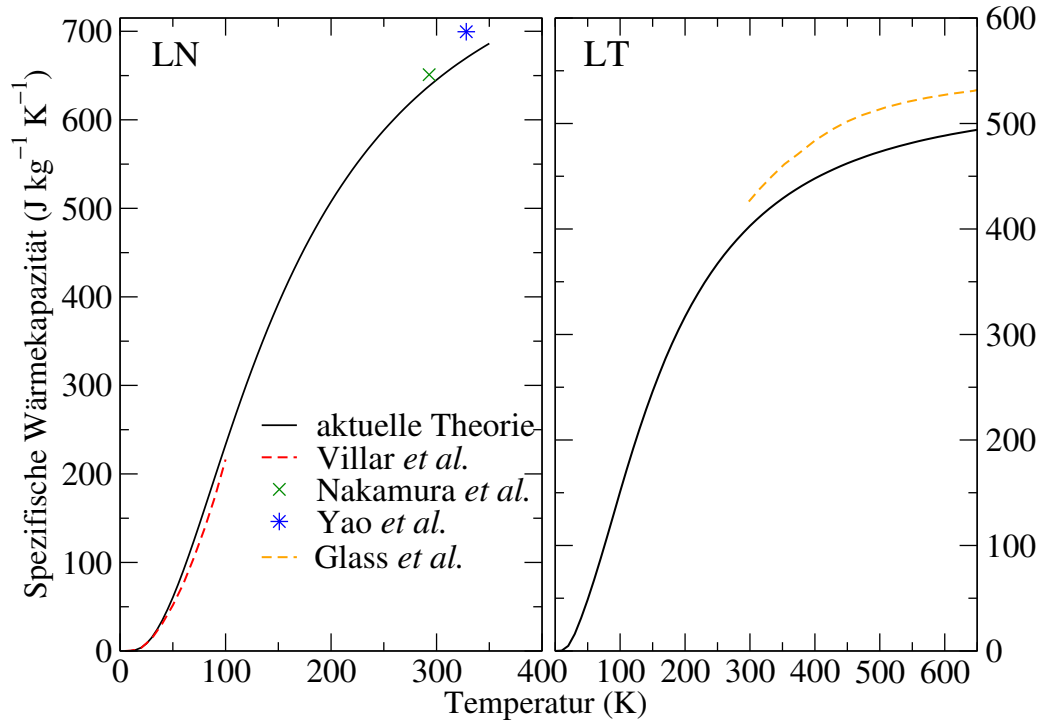
**Abbildung 3.6:** Vergleich der nach Atomsorte aufgelösten phononischen Zustandsdichte (DOS) der ferroelektrischen Phase von LN und LT.

beide komplementären Methoden in guter Übereinstimmung.

Wie bereits erwähnt wurde, sind die imaginären Frequenzen, die überall im reziproken Raum auftreten, ein Zeichen dafür, dass das gängige Modell für die paraelektrische Phase keine Minimumgrundzustandsstruktur verkörpert. Da besonders für die  $A_{2g}$  und  $A_{2u}$  Moden über den gesamten Bereich der Brillouin-Zone imaginäre Frequenzen vorkommen, kann dies als ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang ausgelegt werden [107]. Je nach Periodizität des Wellenvektors kommt es dabei zu Verschiebungen in die eine oder andere Richtung entlang der  $c$ -Achse. Im Gegensatz dazu würde das Auftreten von imaginären Frequenzen ausschließlich an  $\Gamma$  für einen displaziven Phasenübergang sprechen, da das ferroelektrische Auslenkungsmuster Einheitszellen-periodisch fortgesetzt würde. Es soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass *ab initio*-Molekulardynamikrechnungen [107, 115] auf einen ferroelektrischen Übergang zweiter Ordnung hinweisen, der (überwiegend) Ordnungs-Unordnungs-Charakter besitzt.

### 3.5.1 Spezifische Wärmekapazität

Die aktuellen Berechnungen zur spezifischen Wärmekapazität  $C_V$  bei konstantem Volumen mittels Gl. (3.1) für LN und LT sind zusammen mit experimentellen Daten in Abb. 3.7 abgebildet. Im Falle von LN werden Messungen der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  an einer fast stöchiometrischen Probe im Temperaturbereich von 4.2–100 K, die mit einem automatischen adiabatischen Kalorimeter durchgeführt wurden und eine dort angegebene Genauigkeit von 1% aufwiesen [136], mit den aktuellen



**Abbildung 3.7:** Theoretische Resultate für die spezifische Wärmekapazität für LN und LT im Vergleich mit experimentellen Messungen von Villar *et al.* [136], Nakamura *et al.* [137] und Yao *et al.* [138] (LN) bzw. Glass [141] (LT).

Ergebnissen verglichen. Außerdem stehen mittels Differentialkalorimetrie gemessene spezifische Wärmekapazitäten  $C_p$  bei Raumtemperatur ( $651 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , stöchiometrisches LN) [137] und bei  $328.15 \text{ K}$  ( $699.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , fast stöchiometrisches LN) [138] zur Verfügung. Zur Fehlerabschätzung ist in [139] ein genereller Fehler dieser Messungen von  $1.5\%$  vermerkt. Da die spezifische Wärmekapazität in [137] und [138] für kongruentes LN höher angegeben werden als für stöchiometrisches, werden weitere Messungen [140] nicht berücksichtigt, da deren Proben vermutlich eine hohe Konzentration von Gitterdefekten oder Verunreinigungen aufwiesen [136]. Die berechnete Wärmekapazität für  $\text{LiNbO}_3$  weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Kleinere Abweichungen können mit der Tatsache erklärt werden, dass die Proben in [136] nicht vollkommen stöchiometrisch waren. Außerdem sind die Messungen bei konstanten Druck und nicht bei konstanten Volumen erfolgt, sodass die Effekte durch Volumenexpansion einen deutlichen Unterschied zu den aktuellen Berechnungen ausmachen können. Diese Tatsache zeigt sich später bei LT deutlicher. Für höhere Temperaturen können die als zu niedrig berechneten Phononenfrequenzen außerdem zu kleineren Werten für die spezifische Wärmekapazität führen als in [137] und [138]. Nichtsdestotrotz betragen die Abweichungen zu den beiden experimentellen Werten nur  $1.5\%$  bzw.  $4.2\%$ .

Im Fall von Lithiumtantalat ergibt die theoretisch berechnete Wärmekapazität  $C_V$  einen Wert von  $402 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $298 \text{ K}$ , was im Bereich der experimentellen Unsicherheit zum von Glass [141] bestimmten Wert von  $(426 \pm 36) \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  liegt, der mittels Lichtpulsen induzierte Temperaturänderungen in LT bestimmt wurde. Dieser Wert ist im Vergleich zu

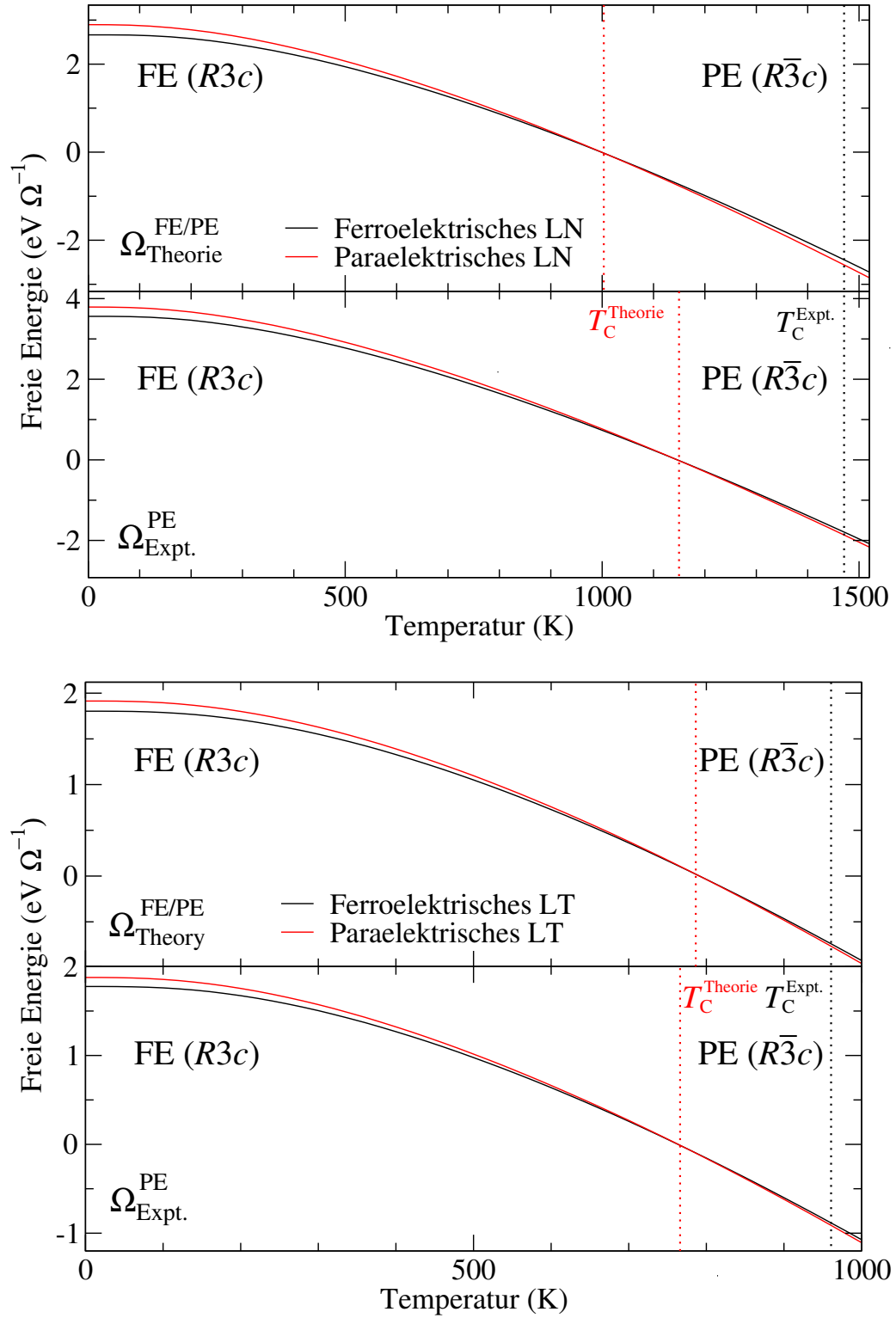
LN ( $651 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) aufgrund der unterschiedlichen Atommassen von LN und LT niedriger. Die Wärmekapazität in Abhängigkeit der molaren Masse beträgt  $193 \text{ J kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (LN) und  $190 \text{ J kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (LT), was die Ähnlichkeit in den Phononendispersionen der beiden Materialien unterstreicht. Die theoretische  $C_V$ -Kurve in Abhängigkeit der Temperatur ist im Vergleich zu den Messungen von Glass im Temperaturbereich von 298–1000 K ebenfalls in Abb. 3.7 dargestellt. Die größere Abweichung bei sich erhöhender Temperatur lässt sich neben den oben angegebenen Gründen durch in [141] ab 650 K klar identifizierbare bis zum Phasenübergang sich verstärkende anharmonische Effekte in der gemessenen  $C_P$ -Kurve erklären. Insgesamt sind die dargelegten Befunde für beide Materialien ein klarer, indirekter Beweis für die Korrektheit der berechneten Phononendispersionen bei 0 K.

### 3.5.2 Phasenübergang

Die strukturelle Phase einer Verbindung wird bei einer gegebenen Temperatur durch die Phase mit der niedrigsten freien Energie  $F$  bestimmt. Der Punkt, in dem die Energiedifferenzen zweier freier Energien von verschiedenen Phasen verschwindet, markiert die Temperatur des Phasenübergangs. Diese wird bei einem paraelektrischen-ferroelektrischen Phasenübergang Curie-Temperatur genannt. Mittels DFT konnten freie Energien verschiedener struktureller Phasen mit Erfolg berechnet werden und kritische Temperaturen für den Phasenübergang für eine große Bandbreite von Strukturen wie ausgedehnte Festkörper [142], Oberflächen [143] und Quasi-eindimensionale Strukturen [144] ermittelt werden. Innerhalb des auch in dieser Arbeit verwendeten Ansatzes konnte bereits die Übergangstemperatur des ferroelektrischen-paraelektrischen Phasenübergangs in Bariumtitanat bestimmt werden [145].

Es werden nun die temperaturabhängigen freien Energien der ferroelektrischen und paraelektrischen Phase für Lithiumniobat und Lithiumtantalat berechnet und in Abb. 3.8 dargestellt. Es werden dabei die freien Energien beider Phasen mit dem theoretisch bestimmten Volumen ( $\Omega_{\text{Theorie}}^{\text{FE}}$  bzw.  $\Omega_{\text{Theorie}}^{\text{PE}}$ ) sowie mit dem experimentell gemessenen Volumen  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  bei 1500 K (LN) bzw. 940 K (LT) berechnet und miteinander in Beziehung gesetzt. Damit können zusätzlich die Auswirkungen der thermischen Ausdehnung im Bereich des Phasenübergangs mit berücksichtigt werden.

Im Fall von Lithiumniobat beläuft sich die Differenz der elektronischen Grundzustandsenergien zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase auf 0.259 eV, was einen vergleichbaren Wert zu früheren Studien repräsentiert [106, 146]. Dieser Wert ist gleichzeitig die Anfangsenergiedifferenz, die im zweiten Schritt mit der freien Vibrationsenergie ergänzt wird. Dies führt zu einer Aufhebung des Energieunterschieds bei etwa 1000 K, was 480 K geringer ist als die gemessene Temperatur des Phasenübergangs. Ein Teil der Diskrepanz kann durch die thermische Ausdehnung verursacht werden. Das hier verwendete experimentelle Volumen der paraelektrischen Phase wurde bei 1500 K ermittelt, eine Tem-



**Abbildung 3.8:** Freie Energie  $F$  der ferroelektrischen (schwarze kurve) und paraelektrischen (rote Kurve) Phase von  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{LiTaO}_3$ , berechnet für das theoretische (jeweils das obere Panel) und das experimentelle (jeweils das untere Panel) Volumen. Der Schnittpunkt der freien Energien zwischen ferro- und paraelektrischer Phasen ist als Energienullpunkt gewählt. Die jeweiligen theoretischen bzw. experimentellen Übergangstemperaturen sind durch die vertikalen rot bzw. schwarz gepunkteten Linien angedeutet.

peratur die sehr nah bei der Curie-Temperatur liegt. Die zugehörige Grundzustandsenergie-differenz der beiden Phasen bei experimentellen Volumen bleibt fast unverändert bei 0.262 eV. Unter Verwendung der entsprechenden Phononendispersion für  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$  in der Berechnung der freien Energie verschiebt sich die vorhergesagte Phasenübergangstemperatur damit um 160 K nach oben. Bei Lithiumtantalat beträgt die elektronische Grundzustandsenergie-differenz 0.127 bzw. 0.115 eV für die primitive Einheitszelle mit den theoretisch bestimmten Volumina  $\Omega_{\text{Theorie}}^{\text{FE/PE}}$  bzw. für  $\Omega_{\text{Expt}}^{\text{PE}}$ . Die freie Energiedifferenz kompensiert diese Werte in beiden Fällen bei etwa 800 K. Der experimentell bestimmte Wert liegt in diesem Fall bei 958 K [10].

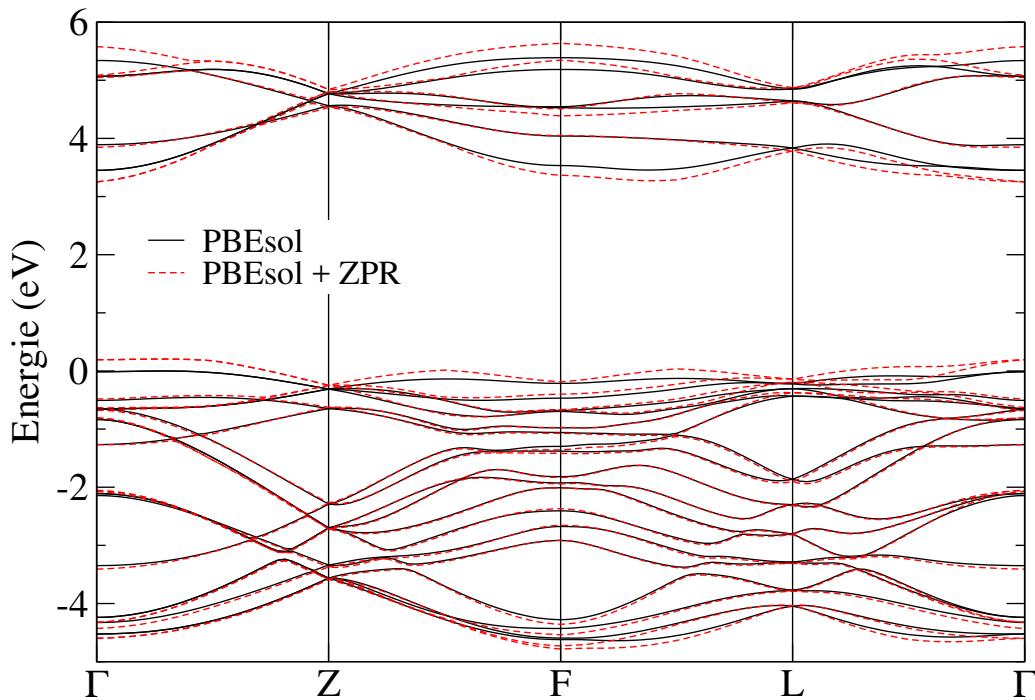
Die bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden bei LT im Vergleich mit LN ist zumindest teilweise mit der niedrigeren Curie-Temperatur zu erklären: Bei einer Temperatur von 800 K ist davon auszugehen, dass die Gitterschwingungen weit weniger von Anharmonizitäten beeinflusst werden als bei LN um 1500 K, was mit Sicherheit die Fehleranfälligkeit der aktuellen Berechnungen reduziert. Die aktuellen Berechnungen vernachlässigen Effekte höherer Ordnung wie die Phonon-Phonon-Kopplung, die über die harmonische Approximation hinausgehen und bei den höheren Temperaturen, die beim Phasenübergang vorliegen, relevant werden. Eine weitere erhebliche aber ebenfalls schwer abzuschätzende Unsicherheit in den vorgestellten Ergebnissen macht die Behandlung der imaginären Phononenfrequenzen in den paraelektrischen Phasen aus, die durch die Bewegung der Atome in einem anharmonischen Doppelmuldenpotential auftreten. Diese können innerhalb der harmonischen Näherung und somit grundsätzlich nicht in Gl. (2.76) berücksichtigt werden. Aufgrund einer hohen Anzahl von  $\mathbf{q}$ -Punkten, die zur Konvergenz der freien Energie benötigt werden, sind typische Ansätze, die diese Frequenzen angemessen erfassen [147], hier nicht anwendbar. Daher werden alle Frequenzen, eingeschlossen die imaginären, als harmonisch approximiert, also ihr Absolutbetrag in Gl. (2.76) verwendet.

Trotz der Tatsache, dass die theoretischen Curie-Temperaturen von  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{LiTaO}_3$  in qualitativer Übereinstimmung mit den gemessenen Werten liegen, sollte das nicht darüber hinwegtäuschen, dass es sich bei der gewählten Approximation hinsichtlich der imaginären Frequenzen um ein Vorgehen handelt, welches keine direkte theoretische Grundlage besitzt. Die Anwendung ist erfolgreich, da niedrigere Beiträge der Phononenfrequenzen höhere Beiträge zur freien Energie liefern (siehe Gleichung (2.76)). Damit kompensieren die niedrigen Beträge der imaginären Frequenzen einen Großteil des strukturellen Energieunterschieds zwischen ferro- und paraelektrischer Phase. Deshalb dürfen die theoretischen Werte lediglich als grobe Abschätzung einer unteren Grenze der Übergangstemperatur angesehen werden. Die Beispiele Bariumtitanat [145], Lithiumniobat und Lithiumtantalat rechtfertigen die Anwendung dieses Verfahrens nachträglich durch seinen Erfolg. Die Anwendung bei weiteren Materialien sollte aber in jedem Einzelfall deutlich hinterfragt und geprüft werden. Eine größer angelegte Studie an einer größeren Bandbreite von Materialien könnte weiteren Aufschluss über die Sinnhaftigkeit geben.

### 3.6 Nullpunktsrenormierung und Temperaturabhängigkeit der Bandlücke

Die theoretischen Phononendispersionen und Auslenkungsmuster werden nun genutzt, um die Nullpunktsrenormierung und Temperaturabhängigkeit der elektronischen Kohn-Sham-Eigenenergien in Abhängigkeit des phononischen Wellenvektors  $\mathbf{q}$  zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden DFPT- und finite-Differenzen-Rechnungen durchgeführt, um beide Ansätze gegeneinander abzuschätzen. Die DFT-Bandstruktur ist in Abbildung 3.9 abgebildet. Wie dort zu erkennen ist, verlaufen die elektronischen Bänder sehr flach, besonders die oberen Valenzbänder. Die Bandlücke von 3.46 eV ist (fast) direkt bei  $\Gamma$  angesiedelt. Auf der ersten Hälfte des Pfades  $\Gamma$ –Z wird sie minimal um 13 meV reduziert. Da es mit dem regulären  $4 \times 4 \times 4$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Sampling nicht möglich ist, den entsprechenden  $\mathbf{k}$ -Punkt zwischen  $\Gamma$  und Z zu beschreiben, wird sich im Folgenden auf die direkte Bandlücke bezogen. Bei  $\Gamma$  sind die obersten zwei Valenzbänder und die niedrigsten zwei Leitungsbänder entartet.

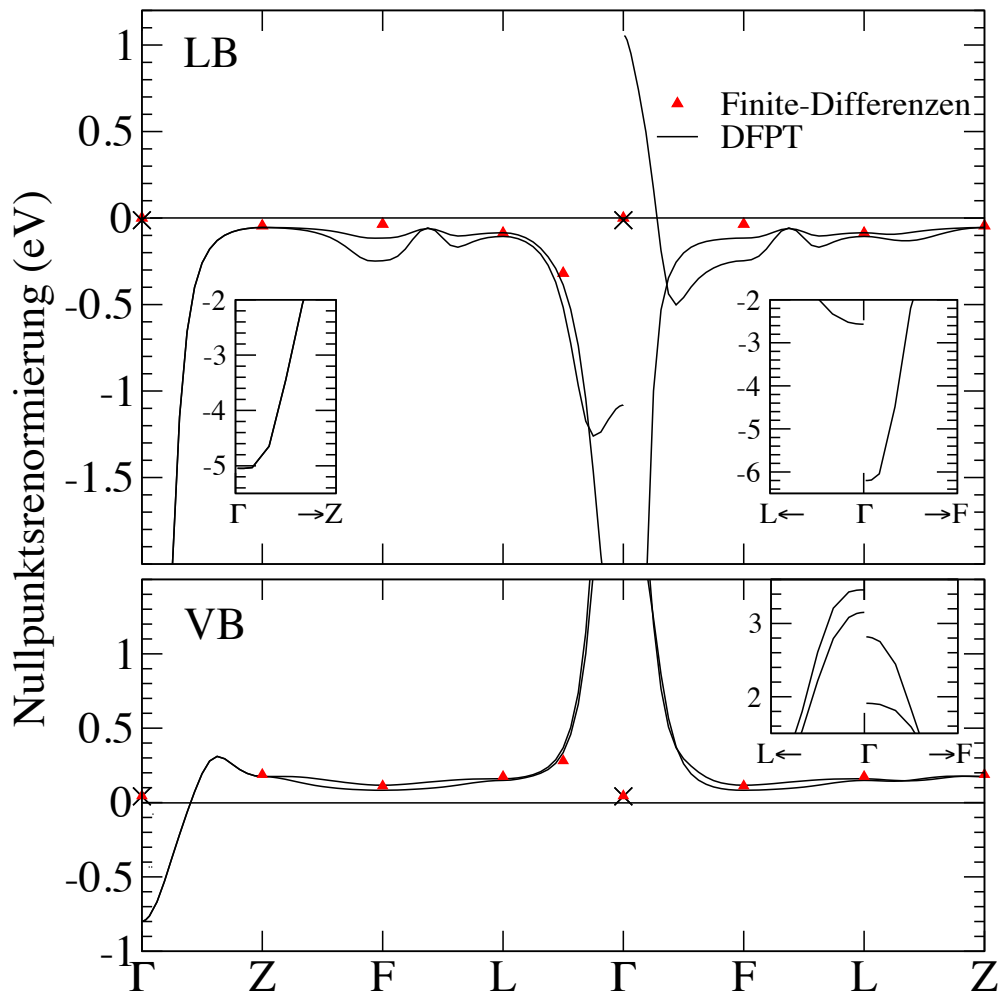
Da die Elektron-Phonon-Korrekturen bekanntermaßen stark  $\mathbf{q}$ -Punkt abhängig sind, lohnt es sich in Abb. 3.10 einen Blick auf die Beiträge zur Nullpunktsrenormierung  $\Delta\epsilon_{nk}^{\text{ZPR}}(\mathbf{q})$  der Bandkantenzustände bei  $\Gamma$  zu werfen. Die Korrekturen der zwei höchsten entarteten Valenzbänder und der zwei niedrigsten entarteten Leitungsbänder werden dort dargestellt. Sie sind mit teilweise etwa 6 eV von beträchtlicher Größe und wie erwartet stark vom phononischen Wellenvektor  $\mathbf{q}$  abhängig. Mitunter variiert sogar ihr Vorzeichen. Leichte-



**Abbildung 3.9:** Berechnete DFT-PBESol Bandstruktur von LN. Die gestrichelten roten Linien entstehen durch Addition des Betrags der jeweiligen Nullpunktsrenormierung auf die einzelnen Bänder. Für die äußersten Zustände der gezeigten Valenz- und Leitungsbänder fällt die ZPR im Allgemeinen höher aus.



re Ausschläge der Korrekturen sind bei den Valenzbändern zwischen  $\Gamma$  und Z und bei den Leitungsbandern an F bzw. zwischen F und L festzustellen. Dies wird dadurch hervorgerufen, dass durch das Auftreten flacher Bänder mit sehr ähnlichen elektronischen Eigenenergien wie an  $\Gamma$  mehr elektronische Zustände durch die Phononen miteinander gekoppelt werden, die nur von der (praktisch vernachlässigbaren) Energie der Phononen voneinander getrennt sind. Die Phononen müssen dabei einen Wellenvektor aufweisen, der der Differenz der verschiedenen  $\mathbf{k}$ -Punkte entspricht. Im Hinblick auf die Bandstruktur weisen folgerichtig die  $\mathbf{k}$ -Punkte zwischen  $\Gamma$  und Z bei den oberen Valenzbändern und zwischen F und L bei den unteren Leitungsbandern nahezu die gleichen elektronischen Eigenwerte wie an  $\Gamma$  auf. Insbesondere führt dieses Verhalten auch zu der divergierenden Elektron-Phonon-Korrektur für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ , da mit steigender Nähe benachbarter  $\mathbf{k}$ -Punkte die Differenz der elektronischen Eigenwerte selbstverständlich auch beliebig klein wird. Nichtsdestotrotz verschwindet die Elektron-Phonon-Kopplung bei  $\mathbf{q} \cong \mathbf{0}$ , da in diesem Fall keine Kopplung der elektronischen Zustände mit sich selbst möglich ist und die Phononenenergie zu klein für eine Interbandkopplung ist.



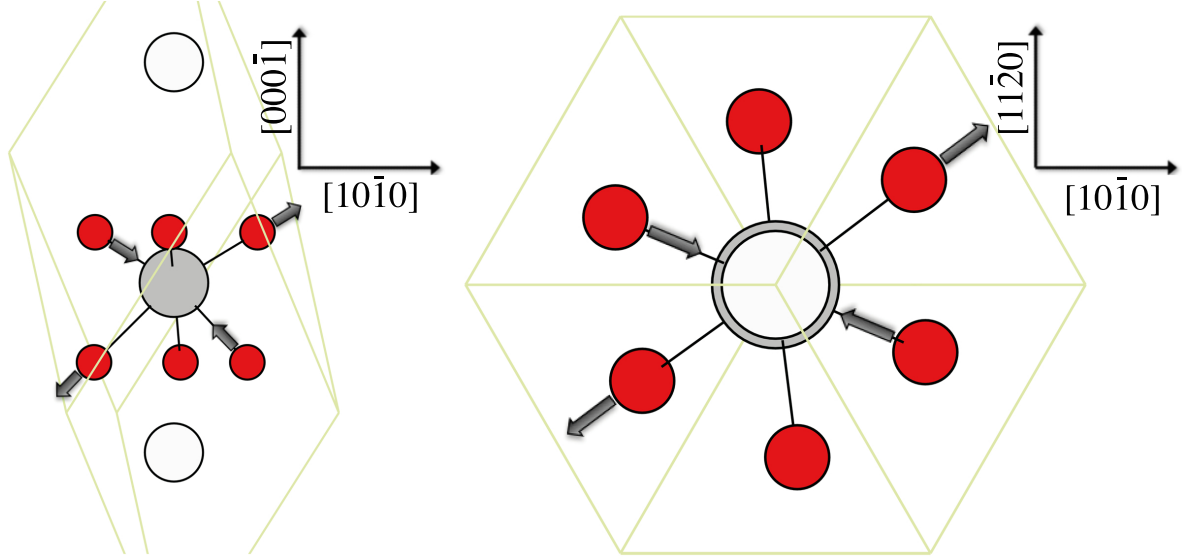
**Abbildung 3.10:** Beiträge zur Nullpunktsrenormierung der zwei höchsten entarteten Valenzzustände (unten) und der beiden niedrigsten entarteten Leitungsbandzustände (oben) bei  $\Gamma$  in Abhängigkeit verschiedener phononischer Wellenvektoren  $\mathbf{q}$  der ersten Brillouin-Zone.

Die starke  $\mathbf{q}$ -Punktabhängigkeit der ZPR, besonders um  $\Gamma$ , zeigt, dass eine genaue Kenntnis der phononischen Bandstruktur vorausgesetzt werden muss, um den Elektron-Phonon-Kopplungs-Einfluss auf die elektronische Bandstruktur in LN zuverlässig zu bestimmen. Mit Einführung eines dichteren  $\mathbf{q}$ -Punkt-Samplings nahe  $\Gamma$ , wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wird diese Variation in dieser Region berücksichtigt.

Die Übereinstimmung der beiden Rechenmethoden, DFPT und finite-Differenzen, ist sehr gut. Die Differenzen bei F decken eine wesentliche Schwäche des finite-Differenzen-Ansatzes auf: Die phononischen Auslenkungen brechen die Kristallsymmetrie. Dadurch splitten insbesondere die zuvor entarteten elektronischen Eigenwerte der Bandkanten-zustände bei  $\Gamma$  auf und verkomplizieren dabei die Zuordnung der geänderten Eigenwerte untereinander bei 30 verschiedenen Phononenmoden. Dieses Problem lässt sich zunächst lösen, indem bei den zwei äußersten entarteten Bandkanten-zuständen jeweils alle Änderungen gemittelt werden. Dies ist in diesem Falle unproblematisch, da die DFPT-Ergebnisse zeigen, dass bei den meisten mit der finite-Differenzen-Technik berechneten  $\mathbf{q}$ -Punkten keine groß voneinander abweichenden Korrekturen zu erwarten sind. Dies geschieht in Übereinstimmung mit [132, 148]. Außerdem ergibt sich integriert über alle  $\mathbf{q}$ -Punkte der Brillouin-Zone derselbe ZPR-Wert für die jeweiligen zwei Valenz- oder Leitungsbandkanten-zustände bei  $\mathbf{k} = \Gamma$ . Leider werden durch die Bildung von Superzellen Eigenwerte äußerer  $\mathbf{k}$ -Punkte der ersten Brillouin-Zone auf  $\mathbf{k}$ -Punkte der neu entstandenen kleineren Brillouin-Zone der Superzelle zurückgefoldet. Beim Blick auf die Bandstruktur in Abbildung 3.9 lässt sich erkennen, dass die Bandkanten des Leitungsbandes bei  $\Gamma$  und F sehr nah beieinander liegen. Die Darstellung des F  $\mathbf{q}$ -Phononen-Wellenvektors erfordert eine Superzelle, in der die Eigenwerte des F  $\mathbf{k}$ -Punktes auf  $\Gamma$  gefaltet werden. Das bedeutet, dass Änderungen der Eigenwerte im F-Punkt nicht mehr von denen im  $\Gamma$ -Punkt zu trennen sind. Um dennoch ein Ergebnis angeben zu können, ist die in Abb. 3.10 gezeigte ZPR der Leitungsbänder bei F die gemittelte Korrektur der drei nah beieinander liegenden Eigenwerte. Wird der Elektron-Phonon-Beitrag aus der DFPT des F-Punktes mit +0.221 eV miteinbezogen und alles gemittelt, ergibt sich eine Gesamtkorrektur von 0.047 eV in guter Übereinstimmung mit den 0.038 eV der finite-Differenzen-Methode.

Die energetisch zweithöchste Phononenmode ist eine transversale optische  $E$  Mode ( $\text{TO}_9$ ) und liefert den Hauptbeitrag der Phononenmoden zur ZPR. Insgesamt werden die obersten Phononenzweige durch Vibrationen der Sauerstoffatome verursacht (vgl. Abb. 3.6). So führt diese Mode zu einer Verzerrung des Sauerstoffoktaeders wie in Abb. 3.11 dargestellt. Daher ist es naheliegend, dass gerade diese Mode die Bandkanten-zustände, die hauptsächlich durch O  $2p$  und Nb  $4p$  Zustände gebildet werden [149], stark von dieser  $E$  Mode betroffen sind, da Niob sich im Sauerstoffoktaeder befindet. Die Größe ihres Beitrags zur ZPR entspricht damit an manchen  $\mathbf{q}$ -Punkten der Summe der anderen 29 Phononenmoden.

Die in der ersten Brillouin-Zone aufintegrierten Beiträge zur Nullpunktsrenormierung der



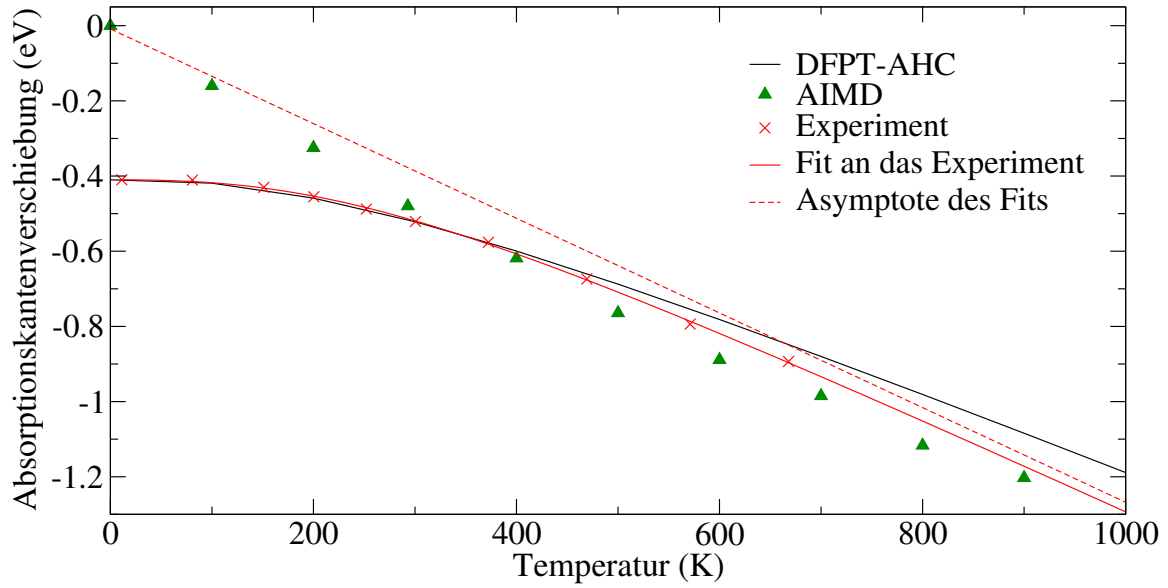
**Abbildung 3.11:** Die Visualisierung der höchsten  $E$  Mode an  $\Gamma$  ( $E\text{ TO}_9$ ) zeigt die Verzerrung des Sauerstoffoktaeders, von der Seite (links) und von oben (rechts) betrachtet. Sauerstoffatome sind rot, Niobatome grau und Lithiumatome weiß eingezeichnet.

Bandkantenzustände ist in Abb. 3.9 für alle  $\mathbf{k}$ -Punkte eines  $\Gamma$ -zentrierten  $4\times 4\times 4$ -Gitters dargestellt. So liefert insbesondere die  $\mathbf{q}$ -Punkt aufgelöste ZPR in Abb. 3.10 integriert in der ersten Brillouin-Zone die gesamte Nullpunktsrenormierung in  $\mathbf{k} = \Gamma$ . Die ZPR zwischen den Punkten des  $4\times 4\times 4$   $\mathbf{k}$ -Punktgitters wird für den Plot der Bandstruktur linear interpoliert. Die direkte Bandlücke bleibt dabei bei  $\Gamma$ ; sie wird durch die ZPR um 0.41 eV reduziert. Aufgrund des Verlaufs der Valenzbänder ist es plausibel, dass dieser Wert für die ZPR auch eine sehr gute Approximation für die indirekte Bandlücke darstellt.

Im Experiment ist es möglich, die ZPR aus temperaturabhängigen Messungen der fundamentalen Absorptionskante abzuschätzen [122]. Offensichtlich kann die Nullpunktsrenormierung nicht direkt gemessen werden. Jedoch kann sie mittels Isotopensubstitution oder mittels des asymptotischen Grenzfalles der temperaturabhängigen Reduktion der elektronischen Bandlücke für  $T \gg T_D$  abgeleitet werden [150], wobei  $T_D$  die Debye-Temperatur ist. Daten für letzteres Verfahren stehen durch Redfield *et al.* [122] zur Verfügung, die die temperaturabhängige Änderung der fundamentalen Absorptionskante im Bereich von 0–667 K bestimmten. Die Messungen sind aufgrund der Verbreiterung des optischen Spektrums auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Wie in [150, 151] vorgeschlagen, werden die experimentellen Werte an den empirischen Ausdruck

$$\Delta E_g(T) = -\frac{\alpha T_D}{2} \left[ \left( 1 + \left( \frac{2T}{T_D} \right)^p \right)^{1/p} - 1 \right] \quad (3.2)$$

mit den Parametern  $\alpha$ ,  $p$ , und  $T_D$  gefittet. Die ZPR wird dabei aus Gl. (3.2) extrahiert, indem das lineare Verhalten für  $T \gg T_D$  extrapoliert wird. Mit  $\alpha = 1.25929$  meV/K,  $p = 2.57023$ , und  $T_D = 637.466$  K erhält man eine Nullpunktsrenormierung der elektronischen Bandlücke von  $\alpha T_D/2 = 0.40$  eV. Dabei wird empfohlen, die Debye-Temperatur  $T_D$



**Abbildung 3.12:** Theoretische Änderung der  $\text{LiNbO}_3$  Bandlücke mit der Temperatur innerhalb des aktuellen DFPT-AHC-Formalismus und mittels Molekulardynamik [154]. Die Nullpunktsrenormierung ist durch die Absenkung der theoretischen DFPT-AHC-Kurve um 0.41 eV angedeutet. Gleichung (3.2) wird an die experimentellen Daten aus der Messung der temperaturabhängigen fundamentalen Absorptionskante von Redfield *et al.* [122] gefittet, die aus Konsistenzgründen ebenfalls mit dem ZPR-Offset versehen werden. Die lineare Asymptote, die nicht akkurat aus den limitierten experimentellen Daten extrahiert werden kann, bestimmt den experimentellen Wert der ZPR bei 0 K.

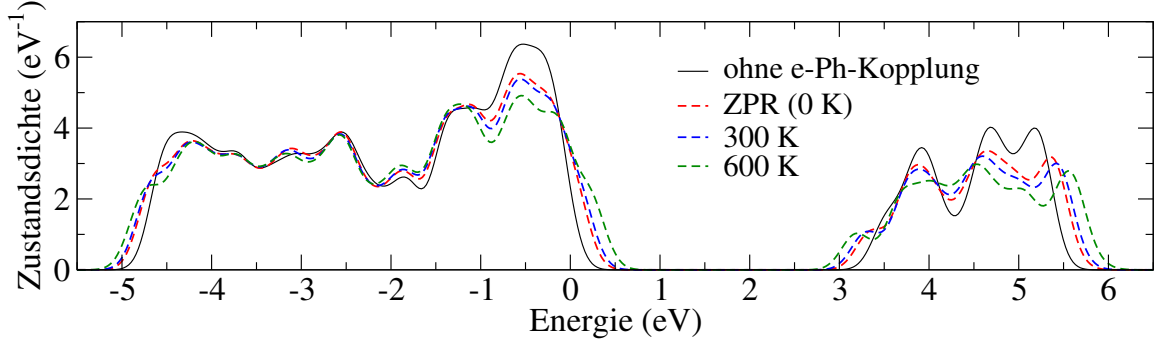
als Fit-Parameter zu verwenden, um bessere Resultate zu erzielen [151] (siehe Abb. 3.12). Dieselbe Methode wurde von Cardona [152] angewendet, um die ZPR von Germanium und Silizium aus Messungen der Absorptionskante abzuschätzen, ebenfalls mit experimentellen Daten aus einem begrenzten Temperaturbereich. Die erzielten Resultate sind in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen, die aus Isotopeneffekten geschlossen wurden. Die Anwendung elaborierterer Methoden [153] ist aufgrund der mangelnden Messpunkte nicht möglich.

Die Übereinstimmung des extrapolierten Wertes, also der Differenz aus den Schnittpunkten der gestrichelten Linie mit der  $y$ -Achse und des experimentellen Fits mit der  $y$ -Achse in Abb. 3.12, mit dem aktuellen theoretischen Resultat der ZPR für LN ist exzellent. Dennoch bleibt zu erwähnen, dass beide Werte Unsicherheiten unterliegen; auf der einen Seite durch die Fitprozedur und zum anderen durch fehlende Selbstenergieeffekte in der DFT [132, 148]. Durch Anwendung des Fits auf die aktuelle theoretische Temperaturabhängigkeitskurve der Bandlücke erhält man eine ZPR von 0.31 eV. Eine Fehlerabschätzung bezüglich der Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann mithilfe von Hybridfunktionalen innerhalb der finite-Differenzen-Methode erfolgen. Da es rechenstechnisch sehr aufwendig ist, 30 DFT-Rechnungen pro  $\mathbf{q}$ -Punkt mit einem Hybrid-Austauschkorrelationsfunktional in einer Superzelle durchzuführen, stellt es einen guten Kompromiss dar, sich auf den L Punkt zu beschränken, da der Aufwand hier am niedrigsten ist, da die Einheitszelle nur verdoppelt wird und die Methode innerhalb der gewöhnlichen DFT, wie zuvor gesehen, dort funktioniert. Wie in Abb. 3.4 zu se-

hen ist, sind bei L alle Phononenzweige zweifach entartet, was die Anzahl der erforderlichen Grundzustandsrechnungen mit den eingefrorenen Phononenauslenkungen in der doppelten  $2 \times 1 \times 1$  Superzelle halbiert. Hybridfunktionale sind im Quantum Espresso (QE) Programmpaket implementiert. Rechentechnische Details sind in Kapitel 4.2.1 nachzulesen. Alle Rechnungen erfolgen auf einem  $2 \times 4 \times 4$   $\mathbf{k}$ -Punkt Gitter für die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung und auf einem  $1 \times 2 \times 2$  Gitter für die Auswertung des *exakten* Austauschfunktionals. Berechnungen der phononischen Frequenzen und Polarisationsvektoren erfolgen aus Konsistenzgründen innerhalb des QE-Programmpaketes im DFPT-Formalismus mit dem PBEsol-Funktional. Tests mit den PBEsol-Auslenkungsmustern der beiden höchsten entarteten Phononenmoden zeigen, dass ihr ZPR-Beitrag auch bei den HSE06-Hybridfunctionalen nicht voneinander abweicht (unter 0.1 meV) und die PBEsol-Moden somit eine sehr gute Näherung für die HSE06-Auslenkungsvektoren liefern. Die Phononenfrequenzen an L weichen durchschnittlich um 2.6 und höchstens um  $4.7 \text{ cm}^{-1}$  von den mit ABINIT und demselben Formalismus berechneten ab. Der mit dem PBEsol-Funktional berechnete Beitrag zur ZPR an  $\Gamma$  aufgrund des L  $\mathbf{q}$ -Punktes beträgt 0.154 eV für das oberste Valenzband und -0.085 eV für das unterste Leitungsband. Die Beiträge sind um 21 meV niedriger bzw. 2 meV höher als die Werte desselben Verfahrens in ABINIT. Damit ist die Konsistenz der Rechnungen innerhalb der beiden Programmpakete hinreichend zufriedenstellend, wobei die leichten Abweichungen durch die Verwendung unterschiedlicher Pseudopotentiale und leicht abweichender Gitterkonstanten erklärt werden können.

Mit dem HSE06-Hybridfunktional und den mit den PBEsol-Funktional berechneten phononischen Auslenkungen und Eigenfrequenzen erhöht sich der Beitrag zur ZPR der Bandkantenzustände um 0.229 eV für die beiden entarteten obersten Valenzbänder und um -0.120 eV für die beiden untersten Leitungsbander. Die Erhöhung um 49 % bzw. 41 % entspricht den Beobachtungen von Antonius *et al.* [132], die den Vergleich von DFPT und finite-Differenzen-Methode innerhalb der selbstkonsistenten *GW*-Näherung vollzogen haben und einen Anstieg der ZPR bei Diamant um mehr als 40 % vorhersagten. Allerdings stellt der mit HSE06 berechnete Wert nur eine obere Schranke der Korrektur dar, da Abschirmungseffekte aufgrund der mit Hybridfunctionalen unzureichend beschriebenen Korrelation nicht korrekt berücksichtigt sind [132]. Insgesamt lassen sich daher die Fehlerbalken der DFPT-AHC und der experimentellen Extrapolation auf mindestens 0.1 eV abschätzen, wobei die Abweichung in beiden Fällen nach oben stattfindet. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die tatsächliche Nullpunktsrenormierung bei etwa 0.5 eV liegt.

Mithilfe der Bose-Einstein-Verteilung ist es einfach, neben der ZPR auch die Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplung zu berücksichtigen. Die aktuelle temperaturabhängige Änderung der Bandlücke ist in Abb. 3.12 zusammen mit den *ab initio*-Molekulardynamik-Ergebnissen (AIMD) von Riefer *et al.* in einer  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle [154] und den Messungen der fundamentalen Absorptionskante von Redfield *et al.* dargestellt.



**Abbildung 3.13:** Elektronische Zustandsdichte ohne Elektron-Phononen-Kopplung (e-Ph) und mit ZPR und temperaturabhängigen Korrekturen.

Die Kurve von Riefer *et al.* kann methodisch bedingt keine Nullpunktsschwingungen der Atome miteinbeziehen, jedoch anharmonische Effekte, die der aktuellen AHC-Methode verborgen bleiben. Daher vermögen die Ergebnisse aus der Molekulardynamiksimulation die experimentellen Ergebnisse für niedrige Temperaturen nicht zu beschreiben. Im Gegensatz dazu stellen die aktuellen Ergebnisse eine sehr gute Approximation für (relativ) niedrige Temperaturen bis etwa 500 K dar. Bei Raumtemperatur kann man somit von einer Reduzierung der PBEsol-Bandlücke von 0.5 eV ausgehen. Für hohe steigende Temperaturen weichen die aktuellen Ergebnisse zunehmend von der experimentellen Kurve bzw. dem Fit ab, da anharmonische Effekte stärker zum Tragen kommen. Dies wird dadurch verdeutlicht, dass die sich Beschreibung der anharmonischen Effekte durch die AIMD bei 900 K als kompatibler mit dem experimentellen Fit erweist. Die Änderung der elektronischen Zustandsdichte aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung ist in Abbildung 3.13 illustriert. Die Reduktion der Bandlücke ist Folge der allgemeinen Verbreiterung der elektronischen Bänder.

### 3.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Rechnungen innerhalb der Dichtefunktionaltheorie und Dichtefunktionalstörungstheorie durchgeführt, um die strukturellen Eigenschaften und die phononische Bandstruktur von  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{LiTaO}_3$  zu bestimmen. Die Genauigkeit von LDA- sowie PBE-, PBEsol- und AM05-Austauschkorrelationsfunktionalen bezüglich der LN-Gitterparameter und Phononenfrequenzen wurde getestet. Unter ihnen war insbesondere das PBEsol-Funktional fähig, experimentelle Gitterkonstanten und interne Parameter zu reproduzieren und Phononenfrequenzen bei  $\Gamma$  zuverlässig zu beschreiben. Durch Fehleraufhebung aufgrund zu kleiner Gitterkonstanten bei  $\text{LiTaO}_3$  stimmten die Phononenfrequenzen besser mit den experimentellen Werten überein als bei  $\text{LiNbO}_3$ . Im Fall von  $\text{LiTaO}_3$  wurden zum ersten Mal die longitudinalen optischen Frequenzen bei  $\Gamma$  bestimmt und somit die experimentell gefolgerte Zuordnung dieser Moden bestätigt [94]. Des Weiteren wurde bei beiden Materialien die volle Phononendispersion für die ferro-

und paraelektrischen Phasen bei theoretischem Einheitszellvolumen sowie beim größeren experimentellen Volumen nahe des Phasenübergangs berechnet. Mit dem expandierten Gitter ging eine Erhöhung des internen  $x$  Parameters in der paraelektrischen Phase einher, der im Fall von LN den im Vergleich zum Experiment zu kleinen Wert erhöhte. Das Vorliegen von imaginären Moden im gesamten reziproken Raum in der paraelektrischen Phase, wie es schon in früheren Rechnungen vorausgesagt wurde [104, 107], ist ein Zeichen eines Ordnung-Unordnungs-Phasenübergangs bei beiden Materialien [107]. Der Phasenübergang wird von der niedrigsten imaginären  $A_{2u}$  Mode getrieben, deren Auslenkung ein Minimum in der elektronischen Gesamtenergie offenbart, die einen Großteil der strukturellen Energiedifferenz zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase kompensiert. Ihr Auslenkungsmuster gleicht dem der ferroelektrischen Verschiebung aller Atome.

Die theoretisch berechnete spezifische Wärmekapazität  $C_V$  als Funktion der Temperatur validiert die Resultate für die Phononendispersion in der ersten Brillouin-Zone. Bei LN ist  $C_V$  in einem ausgedehnten Temperaturbereich in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [136–138]. Auch die berechnete spezifische Wärmekapazität von  $402 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{LiTaO}_3$  [141] befand sich bei Raumtemperatur nah bei den experimentellen Messungen, wobei sich jedoch die Grenzen der harmonischen Approximation bei steigender Temperatur offenbarten.

Im Weiteren wurde die Phononendispersion verwendet, um die temperaturabhängigen freien Energien der ferro- und paraelektrischen Phase von  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{LiTaO}_3$  zu bestimmen. Ein pragmatisches Modell, welches die Beträge der imaginären Frequenzen in der paraelektrischen Phase einbezieht, fand dabei Anwendung. Damit konnten untere Temperaturgrenzen für die Phasenübergänge berechnet werden, die etwa 320 K (LN) bzw. 160 K (LT) niedriger liegen als die experimentell bestimmten Curie-Temperaturen [9, 10].

Zum Schluss konnte die Kenntnis der Vibrationseffekte auf die elektronischen Eigenwerte stark erweitert werden. Es wurde gezeigt, dass die Nullpunktsrenormierung der elektronischen Bandstruktur beträchtlich ist und besonders nahe des Brillouin-Zonenzentrums stark (sogar im Vorzeichen) vom phononischen Wellenvektor abhängt. Die gut auskonvergierten Resultate für die ZPR offenbarten eine Reduktion der Bandlücke von  $\text{LiNbO}_3$  um 0.41 eV, die in exzellenter Übereinstimmung mit dem Wert 0.40 eV war, der aus der temperaturabhängigen Verschiebung der fundamentalen Absorptionskante in [122] extrapoliert wurde. Sorgfältige Fehleranalyse, die die Anwendung des HSE06-Hybrid-Austauschkorrelationfunktionals einschloss, welches die Elektron-Elektron-Wechselwirkung besser beschreiben sollte, ergab, dass dieser Wert sogar um bis zu 40 % höher ausfallen könnte. Wird die Temperaturabhängigkeit in die aktuellen Ergebnisse mit einbezogen, ergibt sich bei Raumtemperatur eine Verringerung der elektronischen Bandlücke aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung von 0.5 eV mit dem PBEsol-xc-Funktional.

Die DFPT-AHC-Methode wird bisher nicht standardmäßig angewendet. Der Grund dafür

liegt in dem teilweise enormen Aufwand, die Korrekturen der elektronischen Kohn-Sham-Eigenwerte bezüglich der phononischen Wellenvektoren auszukonvergieren. Die Anzahl der Arbeiten ist übersichtlich und meistens auf einfachere Verbindungen beschränkt [155]. Die erfolgreiche Anwendung auf  $\text{LiNbO}_3$  wird durch das freundliche Verhalten der  $\mathbf{q}$ -abhängigen Korrekturen mit einem divergenten Verhalten lediglich bei  $\Gamma$  begünstigt.



## Kapitel 4

# Defektstruktur und optische Eigenschaften intrinsischer und extrinsischer Punktdefekte in Lithiumniobat

### 4.1 Einleitung

Kongruentes Lithiumniobat, welches durch die Czochralski-Methode gewonnen wird, weist ein Li:Nb Verhältnis von 48.4:51.6 auf [156]. Somit liegt eine sehr hohe Konzentration an intrinsischen Defekten vor, bei denen die Anwesenheit von  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  Substitutionsatomen (Antisites) als direkte Ursache des Lithiummangels eindeutig bestätigt ist [157–159]. Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, müssen eine Anzahl weiterer Defekte existieren, die die überschüssigen positiven Ladungen kompensieren. Da ein  $\text{Li}_{\text{Li}}^+$  Ion mit einer  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  Antisite ersetzt wird, liegen vier überschüssige negative Ladungen vor. Die Mechanismen der Ladungskompensation und die genaue Zusammensetzung aller möglichen Typen intrinsischer Defekte sind bis heute in letzter Konsequenz unklar. Verschiedene Ansätze wurden in den letzten Jahrzehnten vorgestellt.

Auf Grundlage von Dichtemessungen schlugen Lerner *et al.* [4] 1968 vor, dass vier Lithiumvakanzan ( $\text{V}_{\text{Li}}^{+}$ ) die Ladungsüberschüsse einer  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  Antisite kompensieren (Li-Vakanz-Modell). Kurz darauf wurde 1972 von Peterson *et al.* [157] ein weiteres Defektmodell auf der Grundlage von Kernspinresonanzspektren (NMR) abgeleitet. In diesem sogenannten Nb-Vakanz-Modell werden fünf  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  Antisites von vier Niobvakanzan ( $\text{V}_{\text{Nb}}^{4+}$ ) kompensiert. Neuere NMR-Messungen sowie Neudeutungen der alten NMR-Ergebnisse kamen wiederum zu dem Resultat, dass das Li-Vakanz-Modell wahrscheinlicher ist [160]. Strukturelle Analyse mittels Röntgen- und/oder Neutronenpulverbeugung favorisierten entweder das

Li-Vakanz- [159, 161, 162] oder das Nb-Vakanz-Modell [158].

Um die beiden widersprüchlichen experimentellen Befunde zu vereinen, schlug Smyth 1983 eine äquivalente Struktur für LN vor, in der es Regionen mit einer Ilmenit-ähnlichen Stapelung der Kationen gibt [163]. Die Idee beruht darauf, dass das Nb-Vakanz-Modell, in dem 6 % der Lithiumplätze durch Niobatome besetzt sind, mit dem dazu widersprüchlichen Li-Vakanz-Modell, in dem nur 1 % Antisites vorkommen, mithilfe der unterschiedlichen Stapelfolgen in Ilmenit und normalen LN in Einklang gebracht wird. In Ilmenitregionen, die bei der Auswertung von Messergebnissen (fälschlicherweise) mit normalen LN identifiziert werden, erscheint demnach ein Niobatom auf seinem regulären Platz als ein Antisiteatom. Aufbauend darauf untersuchten Donnerberg *et al.* [164] mittels semiempirischer Rechnungen verschiedene Defektcluster und bestätigten die Möglichkeit dieses Defekts. Kalorimetrische Messungen zeigen, dass diese Stapelfolge nur 0.1 eV pro Formeleinheit energetisch ungünstiger als stöchiometrisches Lithiumniobat ist [165]. Damit wurde auch experimentell gezeigt, dass Regionen einer Ilmenit-ähnlichen Stapelung in stöchiometrischem LN prinzipiell vorkommen können.

Ein alternatives Modell, welches neben den Antisites auch Zwischengitter-Niobatome im nicht besetzten Sauerstoffoktaeder ( $\text{Nb}_V^{5+}$ ) vorsieht und in dem wiederum Lithiumvakanz der Ladungskompensation dienen, wurde 1994 von Zotov *et al.* [159, 166] vorgeschlagen. Unter verschiedenen untersuchten Modellen beschreibt dieses sowie das Li-Vakanz-Modell in Röntgen- oder Neutronenpulverbeugungsmessungen die Struktur mit demselben Signifikanzniveau des Bestimmtheitsmaßes. Des Weiteren ist die Beobachtung von Leroux *et al.* auf Bildern hochauflösender Elektronenmikroskopie erwähnenswert, auf denen kleine, etwa 1 nm große Defektstrukturen zu sehen sind, die durch kleine  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Cluster oder dem Nb-Vakanz-Modell erklärt werden können. Eine Mischung der beiden Vakanz Modelle schlugen Adbi *et al.* [167] vor, was die Auswirkung auf Phononenfrequenzen und -dämpfung in Raman-Messungen bei unterschiedlicher Stöchiometrie erklärt.

Heutzutage ist das Li-Vakanz-Modell als hauptsächliche Defektstruktur in CLN überwiegend akzeptiert. Es wird außerdem von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen sowohl unter Verwendung eines GGA [168] als auch eines Hybridfunktionals [169], welches die Beschreibung der Austauschkorrelationsenergie verbessern soll, unterstützt. Die Bildung von Niobvakanz kann jedoch nicht ausgeschlossen werden [170, 171] und einen zusätzlichen Mechanismus zur Ladungskompensation ausmachen. Die Anzahl der Studien zeigt die Schwierigkeit einer genauen Strukturbestimmung auf mikroskopischer Ebene. Wie auch immer die tatsächlichen Defektcluster beschaffen sind, ist zumindest die Tatsache gewiss, dass die Defektstruktur des kongruenten Materials klar vom idealen stöchiometrischen LN abweicht und die optischen Eigenschaften beeinflusst. Letztere werden gewöhnlich mit dem Polaronenmodell beschrieben [6].

Kleine elektronische Polaronen bilden sich, wenn ein Elektron durch die kurzreichweitige Wechselwirkung des Ladungsträgers mit dem umliegenden Gitter an einer Stelle einge-

fangen wird. Durch die Coulomb-Wechselwirkung werden gebundene Polaronen vor allem an positiv geladenen Gitterdefekten lokalisiert, wo die zusätzliche Stabilisierung durch Gitterverzerrungen ihren polaronischen Charakter ausmachen. Sowohl die metastabilen gebundenen Polaronen mit einem thermisch induzierten oder photoangeregten Peak um 1.64 eV als auch die gebundenen Bipolaronen, die durch einen breiten Peak im Absorptionsspektrum um 2.5 eV charakterisiert sind, dominieren die optischen Eigenschaften von Lithiumniobat [6, 172, 173]. Schirmer *et al.* untermauern diese Identifikation mit einer Vielzahl von Anhaltspunkten, die andere alternative Erklärungen dieser Absorptionspeaks unwahrscheinlich erscheinen lassen [6]. Dabei wird angenommen, dass  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites bzw.  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$  Paare für die Bildung von Polaronen bzw. Bipolaronen verantwortlich sind. Diese Zuordnung kann jedoch im Falle der Bipolaronen experimentell nicht direkt nachgewiesen werden, da die diamagnetischen Bipolaronen in den (paramagnetischen) Elektronenspinresonanzmessungen unsichtbar sind. Außerdem fehlt bisher eine vollständige theoretische Untersuchung der intrinsischen Defekte mit ihren optischen Eigenschaften, die über die Unabhängige-Teilchen-Approximation (IPA) hinausgeht. Bisherige Rechnungen beschränkten sich auf reine DFT-Berechnungen der Elektronenstruktur gebundener Polaronen an  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites im idealen Gitter [174], wobei das gängige Polaronenszenario von Schirmer *et al.* bestätigt wurde. Optische Antwortfunktionen innerhalb der IPA weisen außerdem eine optische Absorption durch Polaronen nach [169], jedoch fehlen in der theoretischen Beschreibung die starken Vielteilcheneffekte in Lithiumniobat [149] oder an lokalisierten Defektzuständen im Allgemeinen [175]. Die theoretische Auseinandersetzung mit den strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Punktdefekte in LN hinkt den technologischen Anwendungen somit weit hinterher.

Neben den intrinsischen Defekten sind auch extrinsische Verunreinigungen von Lithiumniobat von Interesse. Diese werden gezielt herbeigeführt, um die optischen Eigenschaften zu justieren. Um die Anwendung von LN als Wellenleiter möglich zu machen, können eine Menge verschiedener Metalle in das Material eindiffundiert werden. Diese Arbeit fokussiert sich dabei auf Titan, da es als einziger bekannter Dopand den ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex anhebt [176], wobei die photorefraktive Empfindlichkeit jedoch nicht direkt erhöht wird. Damit sind Anwendungen wie verlustarme Wellenleiter für eine Polarisierung parallel und orthogonal zur Oberfläche der Wellenleiterstruktur realisierbar. Die Einbringung von Titan hat einen großen Effekt auf die optischen und elektro-optischen Eigenschaften in Wellenleitern [6]. Trotz dieser technischen Anwendungen sind die mikroskopischen Eigenschaften vieler Dotierungsstoffe wie Ti, Fe, usw. unbekannt. Elektronenspinresonanz- und Elektron-Kern-Doppelresonanz-Messungen in reduzierten Proben zeigen Signale, die  $\text{Ti}^{3+}$  Ionen auf Nb Gitterplätzen zugeordnet werden können [177, 178], während Röntgenabsorptionsmessungen direkt bei (XANES) oder ferner (ENDOR) der Absorptionskante auf  $\text{Ti}^{4+}$  Ionen auf Li Plätzen hinweist [179]. Auch weitere experimentelle Studien favorisieren entweder das  $\text{Ti}_{\text{Nb}}$  [180, 181] oder das  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  [182] Substitutionmodell, bzw. eine Kombination der beiden [183]. Es wurde spekuliert, dass die Abhängigkeit des gewöhnlichen Brechungsindex von der Ti-Konzentration von

einer konzentrationsabhängigen Verschiebung der Titanionen in der  $xy$ -Ebene beeinflusst wird [184], ein eindeutiger Beweis fehlt jedoch. Ein akzeptiertes (theoretisches) Modell für die Titaneinbringung in LN fehlt immer noch [185].

Aufgrund der Notwendigkeit von großen Superzellen bei der Modellierung von Punktdefekten ist die Berechnung von Quasiteilchenenergien und exzitonischen Effekten innerhalb der  $GW$ -Näherung bzw. durch Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung unmöglich. Die Berechnung von optischen Spektren mittels TDDFT, die für dieses Szenario und allgemein den rechnerischen Aufwand stark reduziert, ist hier eine ernstzunehmende Alternative, da durch die Einführung des LRC-Kernels exzitonische Effekte in qualitativer Übereinstimmung mit der Bethe-Salpeter-Gleichung beschrieben werden können [92]. Ziel dieses Kapitels ist es, die atomare und Elektronenstruktur der intrinsischen und extrinsischen Defekte in unterschiedlich großen Superzellen zu berechnen, wobei diese durch isolierte Punktdefekte modelliert werden. Explizit sind dies in stöchiometrischen LN  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites,  $\text{Nb}_{\text{V}}$  Zwischengitteratome, optional gepaart mit einer benachbarten Lithiumvakanz sowie  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites in LN mit Ilmenitstruktur für die intrinsischen Defekte. Außerdem ermöglichen  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  Substitutionsatome die Modellierung des Ti-dotierten LNs. Damit entfällt es, komplette Defektcluster zu modellieren und eine unübersichtliche Vielzahl an möglichen Ladungskompensationsszenarien zu berücksichtigen. Als zweiter Schritt werden die optischen Eigenschaften mittels TDDFT-LRC untersucht. Dies ermöglicht den Vergleich mit optischen Messungen und damit mit experimentellen Daten zur (frequenzabhängigen) dielektrischen Funktion, optischen Absorption, Reflexion und zum Brechungsindex. Somit kann ein vollständiges atomistisches Bild über Polaronen und Bipolaronen gezeichnet werden und die Plausibilität der größtenteils akzeptierten Theorie diesbezüglich von Schirmer *et al.* überprüft werden. Des Weiteren soll das Verständnis von nicht reduzierten, Titan eindiffundierten Lithiumniobat, das den Einsatz in optischen Wellenleitern ermöglicht und welches primär mit der  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  Ersetzung arbeitet, auf mikroskopischer Ebene erweitert werden.  $\text{Ti}^{3+}$  Ionen auf Niob-Gitterplätzen spielen in dieser Betrachtung eine untergeordnete Rolle, da schnell gezeigt werden kann, dass dieses Szenario selbst bei hoher Ti-Konzentration entgegen den experimentellen Beobachtungen bei Ti-Eindiffusion fast zu keinem Anstieg des Brechungsindex führt.

## 4.2 Struktur der Einheitszelle und der Punktdefekte

### 4.2.1 Rechentechnische Details

Da einige Parameter für die Erzeugung der Pseudopotentiale, die in ABINIT verwendet wurden, unbekannt sind, werden für die Rechnungen im Quantum Espresso (QE) Programmpaket [57] andere orthogonalisierte normerhaltende Vanderbilt-Pseudopotentiale nach Hamann verwendet. Bei ihrer Konstruktion werden jedoch dieselben Zustände als

Valenzelektronen beschrieben wie im letzten Kapitel vorgestellt. Zusätzlich werden für Titan die  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  und  $4s$  Orbitale explizit in die Rechnungen mit eingebunden. Das PBEsol-Austauschkorrelationsfunktional wird für die weiteren Rechnungen beibehalten.

Auch bei den folgenden Rechnungen wird wieder sorgfältig auf die Konvergenz der relevanten Größen geachtet. Die elektronische Gesamtenergie ändert sich bei einer Abschneideenergie von 1150 Elektronenvolt im Bereich von 5 meV bezüglich des auskonvergierten Wertes. Insbesondere variieren die relaxierten Gitterkonstanten und atomaren Positionen bei diesem Konvergenzparameter im Bereich kleiner als  $10^{-4}$  Å. Der  $\mathbf{k}$ -Punkt Satz besteht aus einem  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack-Gitter, mit dem sich die elektronische Gesamtenergie hin zu höheren Punktdichten praktisch nicht mehr ändert. Für die Simulation von Punktdefekten wird auf Superzellen verschiedener Größe zurückgegriffen, um unterschiedliche Defektkonzentrationen zu realisieren. Dabei ergibt ein Defektatom in der 80 atomigen  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle eine Defektkonzentration von  $1.16 \times 10^{21}$  Atomen pro Kubikzentimeter, während durch ein Defektatom in der 270 atomigen  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle eine Konzentration von  $0.35 \times 10^{21}$  Atomen pro Kubikzentimeter erreicht werden kann. Zusätzlich kann mit drei Fremdatomen in der  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle die Konzentration von  $1.05 \times 10^{21}$  Atomen pro Kubikzentimeter umgesetzt werden. Für das Sampling der nun kleineren Brillouin-Zone wird in beiden Fällen ein  $2 \times 2 \times 2$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter für beide Superzellgrößen verwendet. Eine Superzellenkorrektur für geladene Defekte, welche die künstliche Defekt-Defekt-Wechselwirkung korrigiert, wird nicht verwendet.

Um die Lokalisierung der Elektronen der  $d$ -Orbitale in die Rechnungen einzubeziehen, die insbesondere bei den Niob- und Titandefektatomen von Interesse sind, wird die DFT+ $U$  Methode verwendet. Damit wird die bekanntermaßen problematische Behandlung der korrelierten Elektronen in der DFT als Mittelfeldtheorie korrigiert und somit auch die Unterschätzung polaronischer Effekte [174, 186, 187]. Die Anpassung des  $U$ -Parameters erfolgt im Vergleich zu vorhergehenden Arbeiten, in denen die Gitter- und Elektronenstruktur in Abhängigkeit verschiedener  $U$  bestimmt wurde [174, 187, 188]. Diese legen die Verwendung von  $U = 4$  für die beiden Defektatome nahe. Normalerweise ergibt sich durch die Lokalisierung eines Defektenergieniveaus eine Verschiebung zu höheren Energien aufgrund der Coulomb-Abstoßung. Im Falle von Polaronen wird dieser Effekt aufgehoben und sogar umgekehrt, da die frei werdende Energie aufgrund der mit der Lokalisierung einhergehenden Gitterrelaxation die Polaronenniveaus absenkt. Die DFT+ $U$  Methode wird in dieser Arbeit ausschließlich auf das Defektatom und, im Falle von Bipolaronen, seines nächsten Nachbarn angewendet. Rechnungen ohne DFT+ $U$  erzielen bereits sehr gute Resultate bezüglich der atomaren Struktur, weshalb eine zusätzliche Korrektur aller Niob  $d$  Niveaus nicht als zielführend erachtet wird. Um die Beschreibung der elektronischen Bandstruktur zu verbessern, wird das HSE06-Hybridfunktional verwendet. Unter Beibehaltung der Konvergenzparameter ist die elektronische Gesamtenergie auskonvergiert bis zu einem Wert kleiner als 35 meV und innere atomare Koordinaten lassen sich bis auf eine Genauigkeit von  $10^{-3}$  Å bestimmen. Die Wahl des  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitters für die Auswer-

Methode	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$u$	$v$	$w$	$z$
PBEsol	5.133	13.828	0.0108	0.0357	0.0191	0.0324
HSE06	5.133	13.828	0.0098	0.0376	0.0195	0.0308
Expt. [5]	5.151	13.876	0.0095	0.0383	0.0192	0.0329
ABINIT,PBEsol	5.149	13.860	0.0111	0.0355	0.0187	0.0325

**Tabelle 4.1:** Berechnete Gitterkonstanten von stöchiometrischen LN im Vergleich zu experimentellen Befunden von Boysen *et al.* [5] und zu den Ergebnissen, die mit ABINIT erzielt wurden (vgl. Kapitel 3.3).

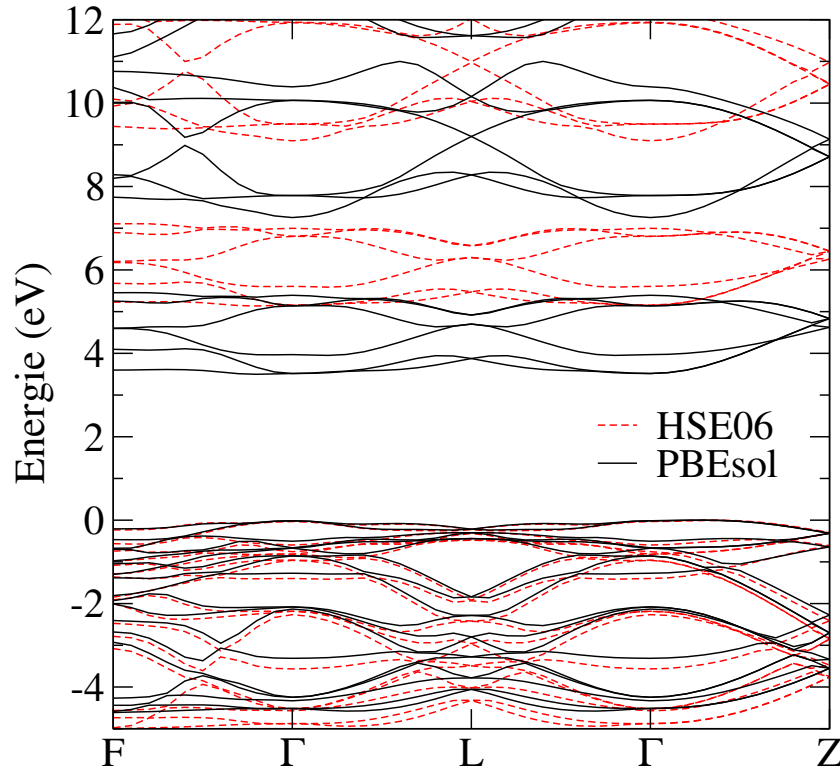
tung des exakten Austausches fällt auf ein  $2 \times 2 \times 2$  Untergitter der Einheitszelle, welches in der Superzelle erlaubt, die Berechnung auf den jeweiligen  $\mathbf{k}$ -Punkt zu beschränken und auf diese Weise den enormen Rechenaufwand handhabbar zu machen. Dies gelingt, da die Größe der Brillouin-Zone auf ein Achtel reduziert wird und elektronische Eigenwerte der neuen  $\mathbf{k}$ -Punkte aus der Zusammenfaltung von acht unterschiedlichen  $\mathbf{k}$ -Punkten der alten Brillouin-Zone der Einheitszelle entstehen. Die DFT- und Hybrid-DFT-Rechnungen werden für das einfach besetzte Polaronenniveau spinpolarisiert durchgeführt.

Mittels des BFGS-Algorithmus bzw. gedämpfter Molekulardynamik bei den größere Zellen werden die relaxierten Gitterkonstanten und atomaren Koordinaten ermittelt. Um mögliche Auswirkungen von Defekten auf die Gitterkonstanten zu vermeiden und bessere Vergleichbarkeit zwischen Einheitszelle und Superzellen zu gewährleisten, werden in den Superzellen lediglich die internen Koordinaten der Atome relaxiert. Bei allen HSE06-Rechnungen findet ebenfalls lediglich die Relaxation der Atome unter Verwendung der PBEsol+ $U$  Gitterkonstanten von SLN statt. Die Auffindung der Gleichgewichtsgeometrie wird stets mit einer Genauigkeit von mindestens  $10^{-2}$  eV/Å bezüglich der Konvergenz der Hellmann-Feynman-Kräfte durchgeführt.

#### 4.2.2 Einheitszelle

Das Ergebnis der Strukturbestimmung für die Einheitszelle für stöchiometrisches Lithiumniobat (SLN) ist in Tab. 4.1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Gitterparameter im Vergleich zu experimentellen Messungen minimal zu klein abgeschätzt werden (-0.35%), das Verhältnis  $a : c$  aber korrekt wiedergegeben wird und es keine Verzerrungen gibt. Das zeigt sich an den internen Parametern  $u$ ,  $v$ ,  $w$  und  $z$ , die in sehr guter Übereinstimmung zum Experiment und den ABINIT-Rechnungen aus Kapitel 3.3 stehen.

Die strukturellen Ergebnisse auf Basis der Hybridfunktional-Rechnungen weisen im Vergleich ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen bezüglich der inneren Parameter auf. Die elektronische Bandstruktur ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die direkte (indirekte) Bandlücke beträgt 3.53 (3.50) eV bei PBEsol und 5.17 (5.15) eV bei HSE06, was einer Öffnung der Bandlücke um 1.7 eV entspricht. Dies sind fast dieselben Werte wie aus einer vergleichbaren HSE06-Rechnung, die eine Bandlücke von 5.16 (5.15) eV lieferte [154]. Des



**Abbildung 4.1:** Elektronische Bandstruktur von stöchiometrischem Lithiumniobat. Das HSE06-Hybrid-Austauschkorrelationsfunktional öffnet die fundamentale Bandlücke bezüglich PBEsol, weist jedoch eine fast identische Dispersion auf.

Weiteren liegt dieser Wert in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis elaborierter HSE06+QSGW<sub>0</sub> Rechnungen, die unter Einbeziehung der Elektron-Phonon-Kopplung bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 5.4 eV ergaben [154].

### 4.2.3 Intrinsische Punktdefekte

Die intrinsischen Defekte in Lithiumniobat weisen eine so hohe Anzahl an Nb<sub>Li</sub> Antisites auf – vermutlich im Bereich von 1% [5] – 6% [158] – dass Simulationen mit realistischen Defektkonzentrationen in überschaubaren Superzellgrößen möglich sind. Die zwei verwendeten Superzellen ermöglichen die Konzentrationen von 6.7% (2×2×2) und 1.9% (3×3×3). Wenn man die Superzellen mit Punktdefekten mit dem kongruenten Material identifizieren möchte, ist in der Literatur die Angabe des Verhältnisses Li:Nb bzw. Li:(Li+Nb) der Anzahl der betreffenden Atome geläufig. Es sei noch einmal angemerkt, dass beim Vergleich mit dem kongruenten Material Achtsamkeit geboten ist, da im realistischen Material weitere Defektarten auftreten, die eine Ladungskompensation ermöglichen, die hier aber vernachlässigt werden. Um Übersicht über die verschiedenen Zahlenwerte zu bewahren, die denselben Sachverhalt beschreiben, befindet sich in Tab. 4.2 eine Zusammenfassung. Ein exaktes Li:Nb Verhältnis bezüglich experimenteller Ergebnisse wird somit am ehesten mit einem Atom in der 3×3×3 Zelle modelliert. Je nach Anzahl tatsächlicher Nb<sub>Li</sub> Antisites bietet ein Atom in der 2×2×2 Superzelle jedoch auch einen zutreffenden Blick

	Anzahl Defektatome pro Superzelle			Expt.
	1 in $2 \times 2 \times 2$	3 in $3 \times 3 \times 3$	1 in $3 \times 3 \times 3$	
Li:Nb	88.24%	89.47%	96.36%	93.72% [156]
Li:(Li+Nb)	46.88%	47.22%	49.07%	48.84% [156]
Nb <sub>Li</sub> :Li	6.67%	5.88%	1.89%	1% [5] bzw. 6% [158]
Defekte pro cm <sup>3</sup>	$1.16 \times 10^{21}$	$1.05 \times 10^{21}$	$0.35 \times 10^{21}$	

**Tabelle 4.2:** Defektkonzentrationen in unterschiedlichen Darstellungsvarianten. Die unterschiedlichen experimentellen Angaben bezüglich Nb<sub>Li</sub>:Li ist den unterschiedlichen Mechanismen der Ladungskompensation – also Nb-Vakanz- oder Li-Vakanz-Modell – geschuldet. Die letzten beiden Zeilen können für die Umrechnung der Titankonzentration in Lithiumniobat genutzt werden, wobei dort auch mit 3 Atomen in 3 der  $3 \times 3 \times 3$  Zelle gerechnet wird. Die Angabe der intrinsischen Defekte in Anzahl pro Raumeinheit ist nicht üblich.

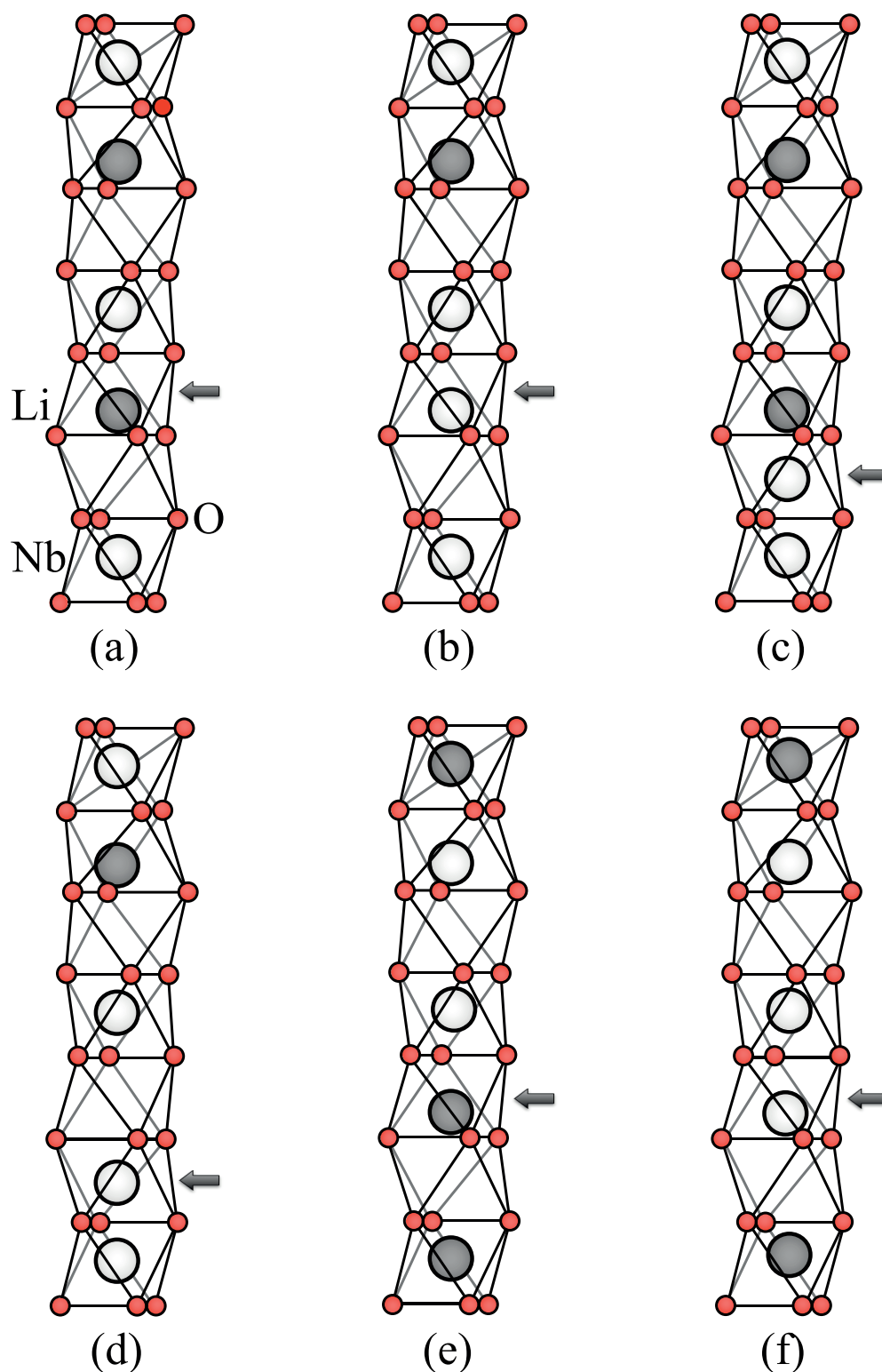
auf das Material.

Da sich früh abzeichnete, dass Modelle, die nur auf den Nb<sub>Li</sub> Antisitedefekten basieren, im Rahmen der verwendeten Theorie nicht konsistent die experimentellen Befunde beschreiben konnten, findet hier eine Erweiterung der Studie auf alle in der Literatur vermerkten Defekte, die die Bildung von Polaronen und Bipolaronen zulassen, statt. Zusätzliche Möglichkeiten sind dabei Nb<sub>Li</sub> Antisitedefekte in LN mit einer Ilmenit-ähnlichen Stapelung der Atome (Nb–V–Nb–Li–V–Li) – im weiteren als Ilmenit LN (ILN) bezeichnet – sowie ein Niob Zwischengitteratom auf einer strukturellen Vakanz V. V ist hier nicht als Fehlstelle des Kristallgitters aufzufassen, sondern als nicht besetzter Sauerstoffoktaeder. Im Falle des Zwischengitteratoms ist es aufgrund des Li Mangels im kongruenten LN sinnvoll, nicht nur den Nb<sub>V</sub> Punktdefekt selbst, sondern auch ein Nb<sub>V</sub>–V<sub>Li</sub> Defektpaar zu betrachten, in Übereinstimmung mit Zotov *et al.* [159]. Zur Übersicht über die analysierten Defektmodelle siehe Abb. 4.2.

Dank der Ähnlichkeit von SLN und ILN kann defektfreies ILN innerhalb der zehnatomigen Einheitszelle von SLN simuliert werden. Die Ergebnisse der Strukturrelaxation zeigen aufgrund der unterschiedlichen atomaren Anordnung deutlich höhere Gitterkonstanten von  $a_H = 5.198 \text{ \AA}$  und  $c_H = 14.197 \text{ \AA}$ . Dies bedeutet einen Anstieg von 1.3% für  $a_H$  und 2.7% für  $c_H$  im Vergleich zu SLN. Das HSE06-Funktional öffnet die direkte Bandlücke vom PBEsol-Wert von 4.0 eV auf 5.6 eV. Hinsichtlich der Gesamtenergie von SLN und ILN ergibt sich eine Grundzustandsenergiedifferenz von 0.24 eV (PBEsol) und 0.21 eV (HSE06) pro Einheitszelle. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung zu experimentellen Ergebnissen von Mehta *et al.* [165], die den Enthalpieunterschied auf  $0.20 \pm 0.08 \text{ eV}$  bestimmten, während frühere Rechnungen auf Grundlage eines ionischen Schalenmodells 0.1 eV pro Einheitszelle ergaben [164].

Der Ladungszustand des Lithiumatoms in Lithiumniobat beträgt +1, da das 2s Valenzelektron an die umliegenden Sauerstoffatome abgegeben wird. Die Substitution mit einem Niobatom unter der Bedingung des gleichen Valenzzustandes erfordert ein +5-fach geladenes Niobatom Nb<sup>5+</sup>. Damit ergeben sich vier überschüssige Elektronen, die aus der Superzelle entfernt werden. Insbesondere sind die 4d-Orbitale des Niobatoms damit unbesetzt





**Abbildung 4.2:** Defektfreies stöchiometrisches LN (a) ist charakterisiert durch die Nb–V–Li Stapelung (von unten nach oben) der Kationen innerhalb der Sauerstoff Oktaeder. Intrinsische Defekte können (b) isolierte Nb<sub>Li</sub> Antisites und (c) Nb<sub>V</sub> Zwischengitteratome auf strukturellen Vakanzen V im leeren Sauerstoff Oktaeder, sowie (d) ein Defektpaar aus dem Zwischengitteratom und einer Li Vakanz (Nb<sub>V</sub>–V<sub>Li</sub>) sein. Die Ilmenitstruktur (e) ist ähnlich der Struktur von Lithiumniobat, jedoch mit einer anderen Stapelung der Kationen, die jeweils zwei benachbarte Atome einer Sorte beinhaltet. Als intrinsische Defekte werden dort Nb<sub>Li</sub> Antisites untersucht (f). Die Oktaeder, auf die sich Tabellen 4.3, 4.4 und 4.5 beziehen, sind zur besseren Übersicht mit einem Pfeil markiert.

( $4d^0$ ). Da die Superzelle nun +4-fach geladen ist, wird eine homogene negative Hintergrundladung, die sich über die Superzelle zu  $-4e$  integriert, zur Ladungskompensation eingeführt. Damit entfällt die Notwendigkeit, ganze Defektcluster zur Ladungskompensation zu modellieren. Derselbe Mechanismus gilt für das  $\text{Nb}_\text{V}-\text{V}_\text{Li}$  Defektpaar. Für den Fall des Zwischengitteratom-Punktdefekts  $\text{Nb}_\text{V}$  wird ebenfalls der  $4d^0$  Ladungszustand angenommen. Hierbei entfällt allerdings die +1-fache Teilkompensation der Überschussladungen durch eine Lithiumvakanz und es wird mit einer +5-fach geladenen Superzelle gerechnet, wobei der Ladungsüberschuss wieder durch Hintergrundladung kompensiert wird.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Diese Werte beziehen sich auf die  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle; Berechnungen mit dem PBEsol-Funktional für die größere  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle ergeben lediglich kleine Änderungen, was bestätigt, dass die lokalen Deformationen des Kristallgitters nicht wesentlich von der Zellgröße abhängig sind. Im Vergleich mit den  $\text{Li}_\text{Li}-\text{O}_\downarrow$  und  $\text{Li}_\text{Li}-\text{O}_\uparrow$  Abständen in SLN ist es zu beobachten, dass die Sauerstoffatome in defektbehafteten Systemen an die  $\text{Nb}_\text{Li}$  Antisites bzw. die Zwischengitteratome  $\text{Nb}_\text{V}$  heranrücken. Die resultierenden Abstände und somit auch die Volumenkontraktion des Sauerstoffoktaeders sind praktisch identisch für  $\text{Nb}_\text{Li}$  und  $\text{Nb}_\text{V}-\text{V}_\text{Li}$ , sowie für  $\text{Nb}_\text{Li}$  in ILN. Dies ist hinsichtlich der Zwischengitteratome bemerkenswert, da in der Literatur oft angenommen wird, dass schlicht zu wenig Platz für die Bildung dieses Defektes herrscht [189]. Dies gilt auch für den  $\text{Nb}_\text{V}$  Punktdefekt, dessen Abstände 1.980 und 1.970 Å zu den Sauerstoffatomen nicht kleiner sind als die 1.916 Å des  $\text{Nb}_\text{Li}$  Defekts. Außerdem ist der  $\text{Li}_\text{Li}-\text{O}_\downarrow$  Abstand im stöchiometrischen Ilmenit LN deutlich größer als in der normalen SLN Stapelung, was unter den betrachteten Strukturen zum größten Sauerstoffoktaeder führt.

Das nächstgelegene Niobatom  $\text{Nb}_\text{nah}$  in der letzten Spalte von Tabelle 4.3 ist für alle Konfigurationen über dem Nb Defektatom angesiedelt mit Ausnahme der Strukturen mit einem  $\text{Nb}_\text{V}$  Zwischengitteratom (siehe Abb. 4.2). Dort ist es unterhalb gelegen, da es sich in einer anderen Stapelschicht befindet. Damit sind die Rollen der  $\text{O}_\downarrow$  und  $\text{O}_\uparrow$  Atome ober- und unterhalb des Defekts ebenfalls vertauscht. Werden alle Defektstrukturen miteinander verglichen, verzeichnen die Nb- $\text{Nb}_\text{nah}$  Paare der Zwischengitteratome kleinere Abstände als die der Antisites. Das liegt daran, dass sich die Niobatome in der ungestörten Struktur entlang der  $c$ -Achse aus der zentrosymmetrischen Position des Sauerstoffoktaeders in Richtung des leeren Sauerstoffoktaeders anordnen. Dieses ist jedoch nun mit einem Zwischengitteratom besetzt. Die Situation wird im Falle des  $\text{Nb}_\text{V}$  Punktdefekts verschärft, da sich ein zusätzliches Atom entlang der  $c$ -Achse befindet und somit der Raum zusätzlich beengt wird.

Die interatomaren Abstände, die mit dem HSE06-Funktional berechnet werden, stimmen gut mit den PBEsol-Werten überein, wohlbemerkt, dass dieselben Gitterkonstanten verwendet werden. Außerdem stimmen die berechneten Werte, wie oben anhand der internen Parameter  $u$  bis  $z$  gesehen, gut mit den experimentellen Werten für SLN [9], sowie mit

PBEsol	X-O <sub>↓</sub>	X-O <sub>↑</sub>	X-Nb <sub>nah</sub>
Li <sub>Li</sub> (SLN)	2.050	2.238	3.009
	2.068	2.238	3.010 [9]
Nb <sub>Li</sub> (SLN)	1.916	2.086	3.084
			3.032 [174]
Nb <sub>V</sub>	1.980	1.970	2.801
Nb <sub>V</sub> -V <sub>Li</sub>	2.092	1.918	2.927
Li <sub>Li</sub> (ILN)	2.141	2.240	3.014
Nb <sub>Li</sub> (ILN)	1.935	2.069	3.058
HSE06	X-O <sub>↓</sub>	X-O <sub>↑</sub>	X-Nb <sub>nah</sub>
Li <sub>Li</sub> (SLN)	2.051	2.251	3.031
Nb <sub>Li</sub> (SLN)	1.906	2.088	3.105
Nb <sub>V</sub>	1.974	1.966	2.811
Nb <sub>V</sub> -V <sub>Li</sub>	2.088	1.911	2.927
Li <sub>Li</sub> (ILN)	2.138	2.268	3.042
Nb <sub>Li</sub> (ILN)	1.919	2.080	3.074

**Tabelle 4.3:** Mit den PBEsol- und HSE06-Funktionalen berechnete interatomare Abstände in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle in Å, verglichen mit experimentellen Werten. X bezeichnet Li<sub>Li</sub> im Fall von SLN und ILN und für die Antisites Nb<sub>Li</sub> bzw. Zwischengitteratome Nb<sub>V</sub> bei den anderen beiden Defekten. Die gelisteten Atome sind im Oktaeder von Abb. 4.2 mit einem Pfeil markiert. Die Symbole O<sub>↓</sub>, O<sub>↑</sub> und Nb<sub>nah</sub> bezeichnen, bezogen auf Abb. 4.2, Sauerstoffatome unterhalb und oberhalb von X, sowie das nächstliegende Niobatom. Die elektronische Konfiguration des Niob Defektatoms ist Nb<sup>5+</sup> ( $4d^0$ ). Zum Vergleich sind die Werte aus Neutronenstreuungsexperimenten [9] und DFT+*U* mit  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$  [174] angegeben.

den DFT+*U* Ergebnissen von Nahm und Park [174] für die Nb<sub>Li</sub> Antisites in SLN überein. Bei allen Defekten tritt eine teils deutliche Reduktion der HSE06-Bandlücke auf, da die Leitungsbandkante Nb- $4d$ -Charakter hat. Sie beträgt für die Nb<sub>Li</sub> (SLN), Nb<sub>V</sub>, Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> bzw. Nb<sub>Li</sub> (ILN) Defekte 4.90, 4.60, 4.68 bzw. 4.89 eV.

#### 4.2.4 Polaronen

Ein Polaron entsteht, indem ein Ladungsträger unter kurzreichweitiger Wechselwirkung an einer Stelle im Kristallgitter eingefangen wird. Dieser kann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zu einer anderen Gitterstelle wechseln (*hopping*). Bei *kleinen* Polaronen ist die sich daraus ergebende Gitterverzerrung lokal auf eine Einheitszelle begrenzt. In Lithiumniobat kommen zwei Arten von Polaronen vor. Das *freie* Polaron kann sich durch die selbstinduzierte Gitterverzerrung und die resultierende Potentialmulde an einem regulären Niobatom bilden (*self-trapping*) und wird in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Beim *gebundenen* Polaron wird ein Elektron von einem positiv geladenen Defektion durch sein Defektpotential eingefangen, wobei es wiederum zusätzlich durch die Gitterdeformation stabilisiert wird [6]. Wegen der Kopplung an einen Gitterdefekt liegt hier eine sehr weitgefasste Definition des Polaronenbegriffs vor, der außerhalb der Anwendung in Lithiumniobat weniger gebräuchlich ist. Es liegt jedoch eine starke Verwandtschaft der beiden Mechanismen in LN vor, sodass sich dieselben physikalischen Grundlagen anwenden lassen

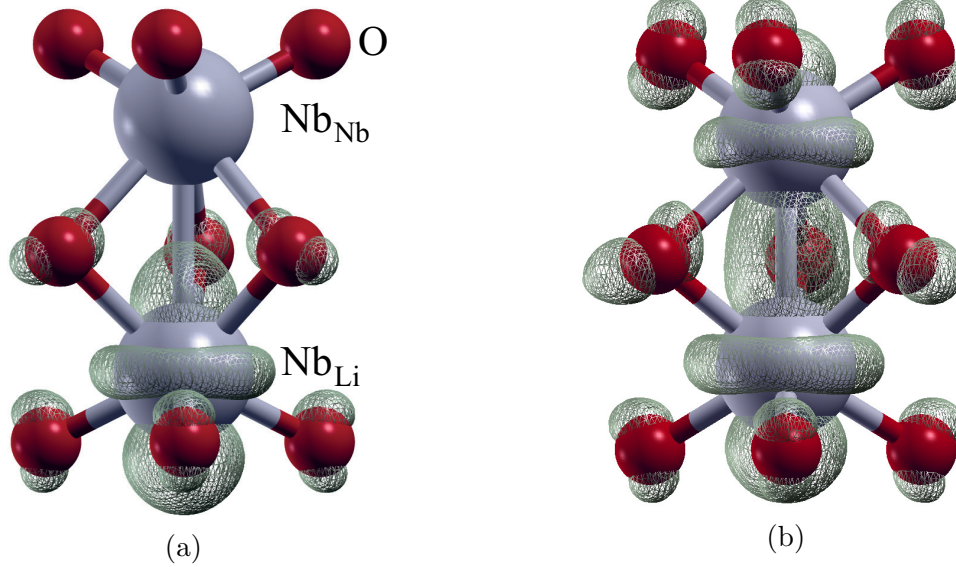
PBEsol	X-O <sub>↓</sub>	X-O <sub>↑</sub>	X-Nb <sub>nah</sub>
Nb <sub>Li</sub> (SLN)	2.000	2.097	2.977
			2.890 [174]
Nb <sub>V</sub>	2.004	2.028	2.629
Nb <sub>V</sub> -V <sub>Li</sub>	2.088	1.981	2.720
Nb <sub>Li</sub> (ILN)	2.036	2.093	3.053
HSE06	X-O <sub>↓</sub>	X-O <sub>↑</sub>	X-Nb <sub>nah</sub>
Nb <sub>Li</sub> (SLN)	1.997	2.096	3.001
Nb <sub>V</sub>	1.989	2.026	2.611
Nb <sub>V</sub> -V <sub>Li</sub>	2.080	1.968	2.694
Nb <sub>Li</sub> (ILN)	2.028	2.092	3.060

**Tabelle 4.4:** Interatomare Abstände intrinsischer Defekte in SLN and ILN in Å mit der elektronischen Konfiguration Nb<sup>4+</sup> ( $4d^1$ ). Die Notationen sind in Tab. 4.3 erklärt. Der Referenzwert für Nb<sub>Li</sub> (SLN) wurde ebenfalls mit einer DFT+*U*-Rechnung mit  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$  generiert [174].

[6].

Durch die polaronische Lokalisierung eines Elektrons an einem Niobdefekt wird dieser zu einem vierfach positiv geladenen Defektion reduziert, das nun einen besetzten  $4d$ -Zustand aufweist ( $4d^1$ ). Das Einfangen eines Polarons entspricht dem Übergang Nb<sup>5+</sup>( $4d^0$ ) → Nb<sup>4+</sup>( $4d^1$ ). Alle Defekte werden unter Verwendung der PBEsol- und HSE06-Funktionale analysiert. Die Simulation des Polarons erfolgt durch das Einbringen einer negativen Ladung in die Superzelle. Daher erfolgen die Berechnungen für die Nb<sub>Li</sub> und Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> Punktdefekte in einer dreifach positiv geladenen Superzelle, bzw. in einer vierfach geladenen Zelle im Falle von Nb<sub>V</sub>. Wegen der einhergehenden Gitterdeformation ist es notwendig, eine Strukturrelaxation durchzuführen. Das Ergebnis dieser Strukturbestimmung ist in Tab. 4.4 aufgeführt. Die Rechnungen werden mit spinpolarisierter Dichtefunktionaltheorie durchgeführt.

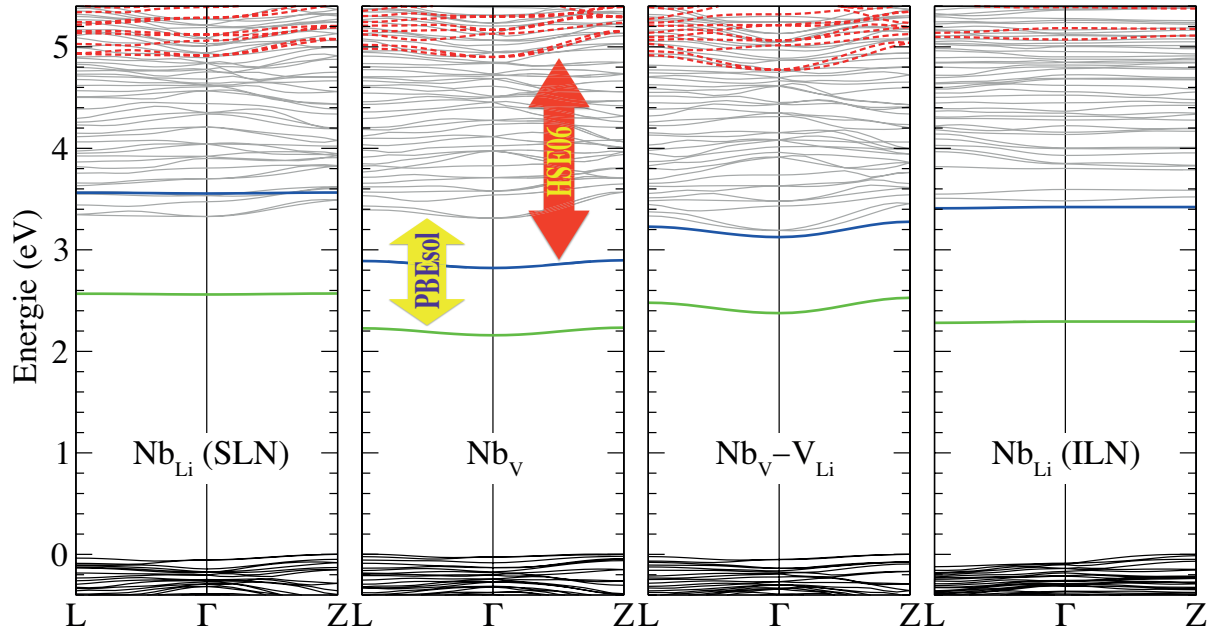
Aufgrund der Lokalisierung des Elektrons am Defekt verringern sich die Nb-Nb<sub>nah</sub> Abstände um Werte zwischen 0.11 Å bei Nb<sub>Li</sub> (SLN) bis 0.21 Å bei Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub>. Dabei liegt nun für Nb<sub>V</sub> der kleinste und für Nb<sub>Li</sub> (ILN) der größte Wert vor. Die größere Abweichung zu dem berechneten Abstand von Nahm und Park [174] im Falle des Nb<sub>Li</sub> (SLN) Antisitedefekts kann auf die Tatsache zurückzuführen werden, dass deren Berechnungen die Auswirkung der Spinpolarisation vernachlässigt oder die DFT+*U* Methode auf alle Nb Atome angewendet wurde. Die deutliche Gitterrelaxation als Folge der Formation eines Polarons ist beim kationischen und anionischen Untergitter unterschiedlicher Natur. Während zum Beispiel die Nb-Nb<sub>nah</sub> Abstände, wie in der Tabelle 4.4 zu sehen, reduziert werden, vergrößern sich die Nb-O Abstände. Dabei liegen wieder vergleichbare Nb-O Abstände für Nb<sub>Li</sub> (SLN), Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> und auch Nb<sub>Li</sub> (ILN) vor. Das unterschiedliche Verhalten ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die lokalisierte negative Ladung Atome aus dem positiven kationischen Untergitter anzieht und aus dem negativen anionischen Untergitter abstößt. Stellvertretend für alle betrachteten Strukturen zeigt Abbildung 4.3



**Abbildung 4.3:** (a) Ladungsdichte am Niobdefektatom  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , die mit dem Polaronniveau ( $4d^1$ ) assoziiert werden kann. Für die Defekte, die  $\text{Nb}_{\text{V}}$  beinhalten, gehört die Darstellung gedanklich um  $180^\circ$  gedreht. (b) Elektronenladungsdichte des Bipolarons ( $4d^1-4d^1$ ), welche sich über das nächste Niob Nachbaratom erstreckt. Auch diese Abbildung ist repräsentativ für alle Defektypen. Die verwendete Isofläche für die Darstellung der Ladungsdichte befindet sich bei  $0.0044 \text{ e}/\text{\AA}^3$  im Fall vom Polaron und bei  $0.0026 \text{ e}/\text{\AA}^3$  beim Bipolaron, was zeigt, dass jeweils die meiste Ladung dort lokalisiert ist und die Identifikation als *kleine* Polaronen gerechtfertigt ist.

noch einmal deutlich, dass die Ladungsdichte, die dem besetzten  $4d^1$  Zustand innerhalb der Bandlücke zuzuordnen ist, stark lokalisiert am Defekt angesiedelt ist, was die Deutung als kleines Polaron bekräftigt.

Auch bei der elektronischen Bandstruktur in Abb. 4.4 zeigt sich bei allen betrachteten Defekten, dass das Polaronenniveau aufgrund der Energie der Gitterrelaxation innerhalb der Bandlücke deutlich von den Valenz- und Leitungsbändern abgegrenzt ist. In dieser Abbildung wurden die PBEsol-Bänder um die Differenz der HSE06- und PBEsol-Bandlücken nach oben verschoben, um aufwendige Bandstrukturechnungen nur zum Zwecke der Darstellung zu vermeiden. Dies ist, wie in Abb. 4.1 zu sehen, legitim, da die Dispersion der Bänder vergleichbar ist. Genauso wurde mit den Polaronenniveaus als Differenz der Polaronlevel und der Valenzbandoberkante verfahren. Die Energieniveaus, die vor der Bildung des Polarons noch resonant mit den Leitungsbändern waren, sind auf die mit dem HSE06-Hybridfunktional berechneten Werte von 1.37, 2.08, 1.66 bzw. 1.61 eV unterhalb der Leitungsbandkante bei  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN),  $\text{Nb}_{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$  bzw.  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (ILN) abgerutscht. Dabei ist festzustellen, dass sich die Energieniveaus für gleiche Defektarten aufgrund der unterschiedlichen direkten chemischen Umgebung besonders für  $\text{Nb}_{\text{V}}$  mit 0.42 eV und 0.24 eV für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  relativ stark unterscheiden. Im Vergleich zu den Ergebnissen, die unter Verwendung des PBEsol-Funktional erzielt werden, verschieben sich die Energieniveaus um weitere 0.60, 0.98, 0.85 und 0.45 eV für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN),  $\text{Nb}_{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$  bzw.  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (ILN) von der Leitungsbandkante weg. Das stark unterschiedliche Verhalten ist hauptsächlich mit der Tatsache zu erklären, dass die DFT+ $U$  Methode auf Grundlage



**Abbildung 4.4:** Elektronische Bandstruktur mit besetztem Polaronenniveau ( $4d^1$ ) für alle betrachteten Defekte. Es wird nur der Spin-up Kanal gezeigt; im Spin-down Kanal treten keine Defektzustände in der Bandlücke auf, bzw. sind knapp unterhalb der Leitungsbandkante angesiedelt. Die schwarzen, grauen und grünen Bänder repräsentieren das Ergebnis der DFT+ $U$ -Rechnungen mit dem PBEsol-Funktional. Das HSE06-Hybridfunktional schiebt die blauen Polaronenlevel und die rot gestrichelten Leitungsbander etwa um 1.5 eV nach oben. Um eine übersichtlichere Darstellung zu gewährleisten werden die Pfeile, die jeweils für beide Funktionale die Energiedifferenzen der Polaronenniveaus und der Leitungsbandunterkante markieren, nicht in jedem Teilbild verwendet.

des PBEsol-Funktional und das HSE06-Funktional unterschiedlich auf die verschiedenen Defektstrukturen wirken. Im ersten Fall ist der  $U$ -Parameter eine Konstante und lokalisiert die Elektronendichte der Defektzustände in unterschiedlichen System gleichermaßen, wohingegen das kompliziertere exakte Austauschfunktional durch die Berücksichtigung aller elektronischen Zustände systemspezifischere Energiebeiträge liefert. Außerdem ist die Lage der PBEsol-Defektniveaus teilweise schon sehr unterschiedlich (siehe  $\text{Nb}_V$  im Vergleich zu den anderen) und wird bei Anwendung des HSE06-Hybridfunktionals weiter auseinanderskaliert.

#### 4.2.5 Bipolaronen

In Lithiumniobat entsteht ein Bipolaron, wenn ein Niob Nachbarpaar im Ladungszustand  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}\text{-Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  ( $4d^0\text{-}4d^0$ ) zwei Elektronen aufnimmt. Die zwei zusätzlichen Ladungsträger sind somit nicht komplett am Defektatom mit der möglichen Konfiguration  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3+}$  ( $4d^2$ ) lokalisiert, sondern bilden ein Hybridorbital in der Konfiguration  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  ( $4d^1\text{-}4d^1$ ), wobei diese Anordnung durch die Relaxation der beiden beteiligten Niobatome zueinander stabilisiert wird [6]. In dieser Arbeit findet eine Erweiterung des Konzepts auf Ilmenit LN und  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-Nb}_V^{4+}$  ( $4d^1\text{-}4d^1$ ) in den zwei betrachteten  $\text{Nb}_V$  Strukturen statt, da diese

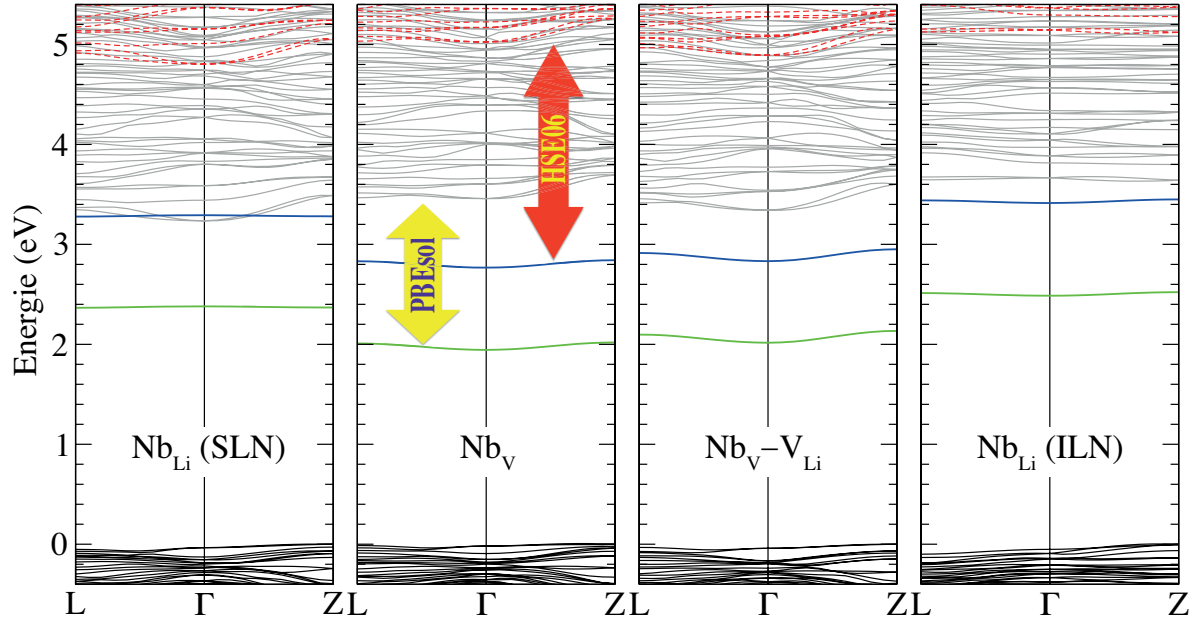
PBEsol	X-O <sub>↓</sub>	X-O <sub>↑</sub>	X-Nb <sub>nah</sub>
Nb <sub>Li</sub> (SLN)	2.051	2.070	2.639
			2.639 [174]
Nb <sub>V</sub>	2.016	2.066	2.469
Nb <sub>V</sub> -V <sub>Li</sub>	2.066	2.037	2.519
Nb <sub>Li</sub> (ILN)	2.085	2.067	2.691
HSE06	X-O <sub>↓</sub>	X-O <sub>↑</sub>	X-Nb <sub>nah</sub>
Nb <sub>Li</sub> (SLN)	2.047	2.068	2.626
Nb <sub>V</sub>	2.004	2.074	2.452
Nb <sub>V</sub> -V <sub>Li</sub>	2.056	2.045	2.494
Nb <sub>Li</sub> (ILN)	2.095	2.054	2.656

**Tabelle 4.5:** Interatomare Abstände intrinsischer Defekte in SLN and ILN in Å mit der elektronischen Konfiguration Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>-Nb<sub>Nb</sub><sup>4+</sup>. Die Notationen sind in Tab. 4.3 erklärt. Da das Bipolaron sich über das nächste Niobatom Nb<sub>nah</sub> erstreckt, findet eine starke Kontraktion des dazugehörigen Abstands statt. Der Referenzwert für Nb<sub>Li</sub> (SLN) wurde ebenfalls mit einer DFT+*U*-Rechnung mit  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$  generiert [174].

Strukturen selbstverständlich auch für die Bildung eines Bipolarons infrage kommen. Die Simulation erfolgt wie im Falle des Polarons durch Einbringen eines weiteren Elektrons in die für alle Defekte nun +2-fach bzw. 3+-fach (Nb<sub>V</sub>) geladene Superzelle.

Wie an den berechneten interatomaren Abständen in Tabelle 4.5 zu erkennen ist, findet im Vergleich zum Polaron eine weitere massive Kontraktion des Nb-Nb<sub>nah</sub> Abstands aufgrund des zusätzlichen lokalisierten Elektrons statt. Das legt nahe, dass eine Bindung (Hybridorbital) zwischen den Nb-Ionen entsteht (siehe Abb. 4.3(b)). Die Verkürzung dieser Bindungslänge reicht bei den PBEsol-Werten von 0.16 Å für Nb<sub>V</sub> bis 0.36 Å für Nb<sub>Li</sub> (ILN). Dabei fallen die Verkürzungen bei den Zwischengitterdefekten etwa halb so groß aus wie bei den Antisitedefekten. Dies scheint darin begründet zu liegen, dass die Bindungslänge der Zwischengitteratome zum nächsten Niobatom durch die Anordnung in unterschiedlichen Atomlagen bereits einen deutlich niedrigeren Ausgangswert ohne Polaron bzw. Bipolaron aufweist und die Repulsion zwischen beiden Niobatomen bei den schon geringen Abständen einen größer werdenden Anteil ausmacht. In absoluten Zahlen fallen die Nb-Nb<sub>nah</sub> Abstände der Zwischengitteratome immer noch deutlich kleiner aus als die der Antisitedefekte. Bezüglich der Abstände des Defektatoms zu den Sauerstoffatomen fällt auf, dass eine Angleichung dieser Abstände des Nb<sub>V</sub> Defekts zu den anderen Defekten stattfindet. Außer der starken Gitterrelaxation zeigt Abb. 4.3 (b) wieder, dass die Elektronendichte, die dem Defektniveau zugeordnet werden kann, stark an den beiden Niobatomen lokalisiert ist.

Die elektronische Bandstruktur mit den besetzten Bipolaronzuständen ist in Abb. 4.5 zu sehen. Bei der Betrachtung ist es wichtig, die absolute Lage der Bipolaronenenergieniveaus und die Änderung im Vergleich zu der 4d<sup>1</sup> Polaronenstruktur hervorzuheben. Die absolute Lage der HSE06-Defektniveaus beträgt 1.57, 2.26, 2.08 und 1.63 eV unterhalb der Leitungsbandkante für Nb<sub>Li</sub> (SLN), Nb<sub>V</sub>, Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> bzw. Nb<sub>Li</sub> (ILN), was jeweils ei-



**Abbildung 4.5:** Elektronische Bandstruktur aller berücksichtigten Defektarten nach Formation eines Bipolarons ( $4d^1-4d^1$ ). Das Darstellungsschema und Erläuterungen sind Abb. 4.4 zu entnehmen. Verglichen mit dem Polaronenniveau  $4d^1$  weist das Zwischengitterdefektpaar  $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$  unter allen betrachteten Strukturen die größte Änderung des Defektniveaus auf. Allgemein zeigen beide Strukturen, die das Zwischengitteratom  $\text{Nb}_V$  enthalten, die größte Energiedifferenz zwischen Defektniveau und Leitungsbandkante.

ne Absenkung um 0.20, 0.18, 0.42 und 0.02 eV bedeutet. Damit liegt für das  $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$  Defektpaar die größte Änderung vor, was im weiteren in Hinblick auf die spätere Berechnung der jeweiligen optischen Eigenschaften bedeutsam ist. Die optischen Absorptionspeaks, die in experimentellen Messungen den Polaronen und Bipolaronen zugeordnet werden, unterscheiden sich um einen Wert von 0.9 eV. Ein direkter Vergleich zu den Übergangsenergien in der HSE06-Bandstruktur ist aufgrund der nicht berücksichtigten Elektron-Loch-Wechselwirkung und der Auswahlregeln jedoch nur eingeschränkt möglich. Eine vorsichtige Analyse der Ergebnisse zeigt, dass die  $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$  Struktur diesen experimentellen Befund am besten beschreibt unter der Voraussetzung, dass die vernachlässigten Effekte dieselbe Größenordnung aufweisen. Ebenso interessant ist in dieser Hinsicht die absolute Lage der Defektniveaus unterhalb der Bandkante. Der in optischen Experimenten bestimmte Absorptionspeak von 2.5 eV erfordert Übergangsenergien in der Bandstruktur in derselben Größenordnung, vorausgesetzt diese Übergänge finden statt. Das Ergebnis der Hybridfunktional-Bandstrukturrechnungen legt somit nahe, dass die Zwischengitterdefekte in diesem Energiebereich liegen, während die Antisitedefekte energetisch deutlich niedriger angesiedelt sind.

Die Tatsache, dass die Energieniveaus der Bipolaronen niedriger liegen, ist eine Folge des geringeren  $\text{Nb-Nb}_{\text{nah}}$  Abstands. Wie bereits Nahn und Park durch ihre DFT+ $U$  Rechnungen gezeigt haben, werden die Defektlevel umso stärker abgesenkt, je näher die zwei Niobatome zueinander verschoben werden [174]. Des Weiteren kann an dieser Stelle



Konfiguration	$4d^0$	$4d^1$	$4d^1-4d^1$
PBEsol ( $2 \times 2 \times 2$ )	-0.619	-0.695	-0.164
PBEsol ( $3 \times 3 \times 3$ )	-0.669	-0.683	-0.140
HSE06 ( $2 \times 2 \times 2$ )	-0.694	-0.676	-0.132

**Tabelle 4.6:** Relative elektronische Gesamtenergie eines  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) Antisitedefekts in eV in Bezug zum  $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$  Defektpaar, die mit dem PBEsol (DFT+ $U$ ) und HSE06 Funktional berechnet wurden. Größere Superzellen oder unterschiedliche Austauschkorrelationsfunktionale ändern das Ergebnis qualitativ nicht.

darauf hingewiesen werden, dass die Gitterrelaxation aufgrund der Bildung des Bipolarons nicht nur das ehemalige Polaronenniveau leicht absenkt, sondern auch zu einer starken Absenkung des vorher unbesetzten  $4d^1$  Orbitals des Nachbaratoms  $\text{Nb}_{\text{nah}}$  führt.

#### 4.2.6 Energetische Betrachtung der intrinsischen Defekte

Der energetische Vergleich der betrachteten Defekttypen soll weiteren Aufschluss über die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens geben. Ein direkter Vergleich der elektronischen Gesamtenergien für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN),  $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$  und  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (ILN) ist aufgrund derselben jeweiligen Anzahl von Lithium-, Niob- und Sauerstoffatomen möglich. Es zeigt sich durchgängig, dass die  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) Struktur energetisch am günstigsten ist. Die Energiedifferenz ist abhängig von der Besetzung der Polaronenniveaus und in Tab. 4.6 aufgeführt. Während sich die Gesamtenergien der  $4d^0$  und  $4d^1$  Strukturen um Werte um 0.65 eV unterscheiden, schwindet diese Differenz auf Werte um 0.15 eV für die  $4d^1-4d^1$  Niveaus. Die Energiedifferenzen zwischen den  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) und  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (ILN) Strukturen sind hier nicht explizit aufgeführt, da sie im besten Fall ( $4d^2$ ) auf einen Wert von 3.52 eV mit dem PBEsol Austauschkorrelationsfunktional für die  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle führen. Um den Effekt der unterschiedlichen Umgebungen (SLN vs. ILN) herauszurechnen, sollte die achtfache Differenz der Gesamtenergien der defektfreien Einheitszellen von SLN und ILN, i.e.  $8 \times 0.21$  eV, abgezogen werden. Damit ist Struktur von SLN immer noch um 1.84 eV energetisch günstiger als die von ILN, wonach letztere dementsprechend mit geringer Wahrscheinlichkeit vorkommt.

Da die Superzellen, die den  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) Antisitedefekt und das  $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$  Defektpaar enthalten, energetisch nah beieinander liegen, ist davon auszugehen, dass sich das Defektpaar wie  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  ebenfalls spontan bei der Synthese von LN bilden wird. Um diesen Umstand allgemein für alle Punktdefekte genauer untersuchen zu können, sind die absoluten Formationsenergien  $E^{\text{Form}}$  aller Punktdefekte zu betrachten, die sich wie folgt berechnen [190]:

$$E^{\text{Form}}[X^q] = E_0[X^q] - E_0[\text{LN, bulk}] - \sum_i n_i \mu_i + q[E_{\text{F}} + E_{\text{V}} + \Delta E]. \quad (4.1)$$

$X^q$  bezeichnet dabei einen  $q$ -fach geladenen Punktdefekt oder ein  $q$ -fach geladenes Defektcluster.  $E_0$  ist die HSE06 elektronische Gesamtenergie der Defektstruktur  $E_0[X^q]$  und entweder der reinen SLN oder der reinen ILN Struktur  $E_0[\text{LN, bulk}]$ . Des Weiteren tritt die Summe über das chemische Potential  $\mu_i$  der jeweiligen Defekte auf, die entfernt

	aktuelle Theorie	frühere Theorie [191]	Experiment
$\Delta H$ [LiNbO <sub>3</sub> ]	-14.629	-14.624	-14.149 [192]
$\Delta H$ [Li <sub>2</sub> O]	-6.282	-6.239	-6.139 [193]
$\Delta H$ [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	-21.871	-20.251	-19.687 [193]

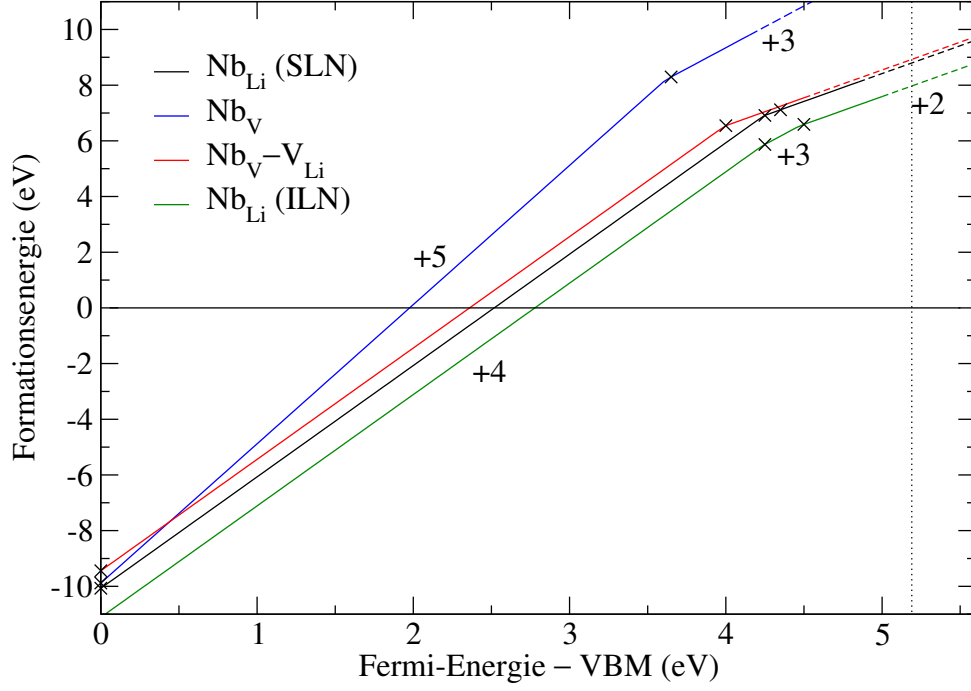
**Tabelle 4.7:** Vergleich von aktuellen theoretischen Reaktionswärmen von Lithiumniobat und seinen Ausgangsprodukten Lithiumoxid und Niobpentoxid und früheren Daten von Sanna *et al.* [191]. Experimentelle Ergebnisse stammen von Knacke *et al.* [192] und Barin *et al.* [193].

( $n_i < 0$ ) oder hinzugefügt ( $n_i > 0$ ) werden. Die Ladungszustände finden über den letzten Summanden Berücksichtigung, wobei die Fermi-Energie  $E_F$  variabel ist,  $E_V$  das Valenzbandmaximum des *bulks* darstellt und  $\Delta E$  eine Korrektur ist, die die Verschiebung der elektronischen Eigenwerte durch das Defektpotential korrigiert. Die Angleichung  $\Delta E$  der elektronischen Eigenwerte wird in dieser Arbeit mithilfe der untersten, mindestens 40 eV unter dem Valenzbandmaximum liegenden elektronischen Eigenwerte vorgenommen, die fast keine Dispersion aufweisen. Die Einschränkung auf die 80 atomige Superzelle liefert, begrenzt durch die Defekt-Defekt-Wechselwirkung, eine Genauigkeit der berechneten Defektformationsenergien von etwa 0.5 eV [168].

Die Bestimmung der chemischen Potentiale erfolgt über die Berechnung der elektronischen Gesamtenergie von Nb<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> (fest) und O<sub>2</sub> (gasförmig), sowie SLN und seiner Herstellungsmaterialien Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Li<sub>2</sub>O. Das genaue Vorgehen ist der Literatur zu entnehmen [168, 170, 191]. Für die Berechnung der Formationsenergien werden in Übereinstimmung mit Li *et al.* [170] Niob-reiche Bedingungen angenommen, da selbst für fast stöchiometrisches LN ein Lithiumdefizit besteht. Während die absoluten Gesamtenergien aufgrund der Verwendung der normerhaltenden Pseudopotentiale keine physikalische Aussagekraft besitzen, sondern nur Energiedifferenzen, können lediglich die Reaktionswärmen von SLN, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Li<sub>2</sub>O direkt mit früheren theoretischen und experimentellen Ergebnissen in Tabelle 4.7 verglichen werden. Diese stimmen sehr gut miteinander überein.

Die Defektenergien der Antisitepunktdefekte wurden als einer der wichtigsten Defekte in LN schon häufig untersucht [168, 170, 185]. Studien über den Antisitedefekt in ILN und das Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> Defektpaar fehlen bislang. Araujo *et al.* [185] und Xu *et al.* [168] untersuchten zwar den Zwischengitter Niobdefekt, nahmen jedoch für ihn nur eine Position in der Mitte des leeren Sauerstoffoktaeders an, ohne eine Strukturrelaxation durchzuführen. Beide Arbeiten sagten eine hohe Formationsenergie voraus. Die hier vorgestellten Ergebnisse beschränken sich auf die für die Bildung von Polaronen relevanten Ladungszustände sowie den Fall leerer Defekt-*d*-Orbitale ( $4d^0$ ). Die Formationsenergien sind in Abbildung 4.6 abgebildet.

In Übereinstimmung mit den früheren theoretischen Erkenntnissen kann gefolgert werden, dass sich der Antisitedefekt aufgrund der negativen Formationsenergie spontan bildet. Auf den ersten Blick überraschend wirkt im Vergleich zum SLN seine niedrigere Defektenergie in ILN, obwohl dieser bei der Betrachtung der elektronischen Gesamtenergie energetisch



**Abbildung 4.6:** Formationsenergien der vier betrachteten Punktdefekte und Defektpaare in den Niobdefektzuständen  $4d^0$ ,  $4d^1$  und  $4d^1-4d^1$ . Weitere Ladungszustände der Supercellen, die bei steigender Fermi-Energie energetisch günstiger sein können als die hier betrachteten, werden nicht berücksichtigt, was durch die gestrichelten Linien angedeutet ist. Abschnitte mit gleicher Steigung besitzen denselben Ladungszustand. Die vertikale gepunktete Linie zeigt die Position des Leitungsbandminimums in reinem SLN an. Das Ende der Skala markiert das Leitungsbandminimum in reinem ILN.

ungünstig war. Formal liegt dieser Befund an der niedrigeren Position des Valenzbandmaximums in ILN. Außerdem soll hier darauf hingewiesen werden, dass die energetisch ungünstigere defektfreie Ilmenit-*bulk*-Struktur mit  $E_0[\text{ILN}, \text{bulk}]$  als Referenz dient. Wie anhand der Gesamtenergien erwartet, liegt die Formationsenergie von  $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$  leicht über der von  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN), und es reduziert sich der Abstand beim Übergang vom Ladungszustand  $4+$  zu  $2+$ . Dieser findet bei Erhöhung der Fermi-Energie etwas früher für  $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$  als für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  statt. Die Bildung des  $\text{Nb}_V$  Defekts ist insbesondere für niedrigere Fermi-Energien sehr günstig. Während der Polaronenzustand bei den Zwischengitterdefekten nur metastabil ist, gibt es für die Antisitedefekte einen kleinen Bereich, in dem der  $3+$  Ladungszustand, bei dem sich das Polaron bei ihnen bildet, energetisch am günstigsten ist. Die Ergebnisse sind auch hier stets unter dem Vorbehalt der Notwendigkeit der Modellierung ladungskompensatorischer Defekte zu werten. Jedoch zeigen diese Erkenntnisse, dass alle studierten Defektarten grundsätzlich auftreten können.

Um die relative Stabilität des  $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$  Defektpaars bezogen auf  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) zu bestimmen, wird die *nudged elastic band*-Methode [194] angewendet, um die Diffusionsbarriere zu berechnen. Dabei werden zehn Bilder entlang eines zu berechnenden Pfades verwendet, dessen Anfang und Endpunkt die jeweiligen Konfigurationen von  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) und  $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$  markieren. Sie sind mit Federkonstanten zwischen 310 und 470 kg/s<sup>2</sup> verbunden. Trotz der Tatsache, dass  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  energetisch etwas günstiger ist, wird das Niobdefektatom  $\text{Nb}_V$  nicht die Gitterposition wechseln, da die Energiebarriere mit 0.86, 0.84 und 1.61 eV für

Material	X-O <sub>↓</sub>	X-O <sub>↑</sub>	X-Nb <sub>↓</sub>	X-Nb <sub>↑</sub>
SLN	2.050	2.238	3.905	3.009
Ti:SLN (2×2×2)	1.928	2.056	3.982	3.012
Ti:SLN (3×3×3)	1.922	2.052	3.986	3.004

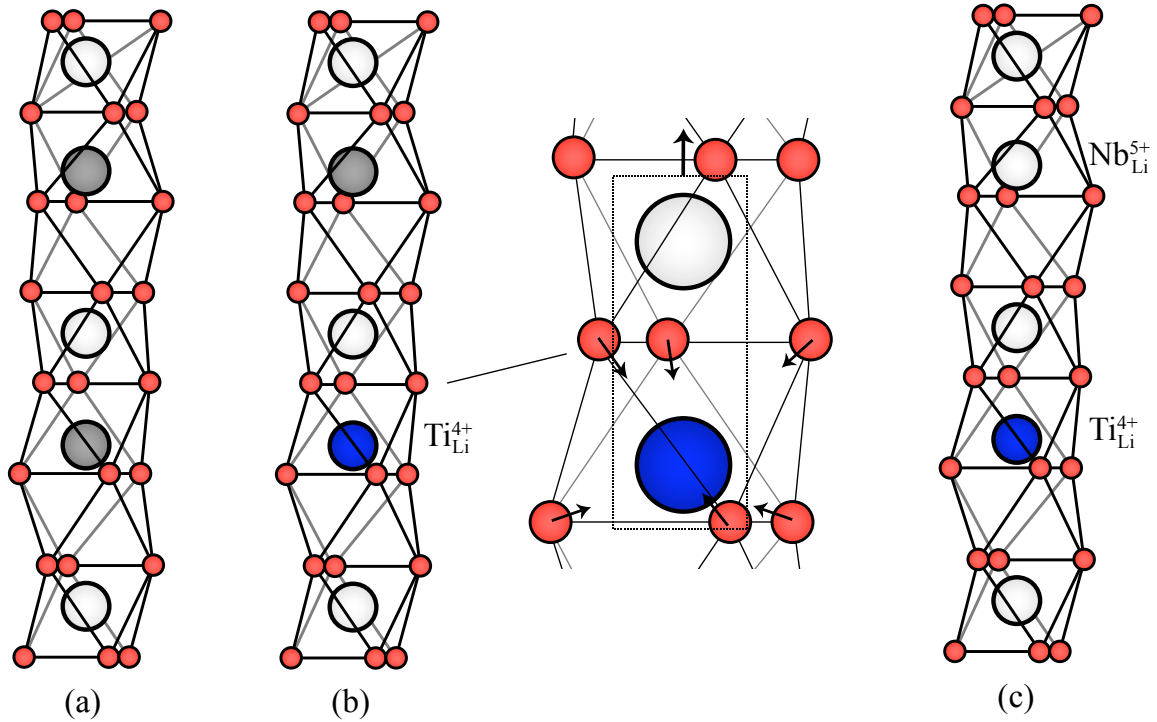
**Tabelle 4.8:** Bindungslängen zwischen X und benachbarten Atomen in Å, wobei X ein Platzhalter für Li (SLN) oder Ti<sub>Li</sub> Substitutionsatome (Ti:SLN) ist. Für Ti:SLN sind die Resultate der zwei verschiedenen Superzellgrößen gezeigt. Die O<sub>↓</sub> und Nb<sub>↓</sub> Symbole bezeichnen, bezogen auf Abb. 4.7, Sauerstoff- bzw. Niobatome unterhalb des Li or Ti<sub>Li</sub> Platzes, während O<sub>↑</sub> und Nb<sub>↑</sub> für die Atome oberhalb stehen.

die  $4d^0$ ,  $4d^1$  und  $4d^1-4d^1$  Ladungszustände hoch ist.

#### 4.2.7 Titanpunktdefekte

Die Modellierung der Titanpunktdefekte geschieht für alle in Tabelle 4.2 aufgeführten Konzentrationen. Insbesondere wird die Anwesenheit von Titan im stöchiometrischen (Abb. 4.7 (b)) sowie im kongruenten (Abb. 4.7 (c)) Lithiumniobat simuliert. Letzteres wird näherungsweise abgebildet, indem auf der Symmetrieachse der Superzelle zusätzlich ein Antisitedefekt platziert wird. Die unterschiedlichen Ansätze werden fortan als Ti:SLN und Ti:CLN bezeichnet. Insbesondere bietet es sich an, drei Titanatome in der 3×3×3 Superzelle anstelle eines Titanatoms in der 2×2×2 Zelle zu platzieren, um verschiedenartige Wechselwirkungen der Defekte bei ähnlicher Titankonzentration besser untersuchen zu können. So wird es ermöglicht, Defekt-Defekt-Wechselwirkungen für die zwei höheren Konzentrationen ab  $10^{21}$  Titanatomen pro  $\text{cm}^3$  auf zweierlei Weise zu betrachten. In der 2×2×2 Superzelle liegen die Titan Defektatome auf der  $c$ -Achse nahe beieinander, während die Distanzen in der 3×3×3 Superzelle in der  $x$ - $y$ -Ebene klein sind. Der Verlust von Symmetrien und die damit einhergehende Steigerung der rechentechnischen Anforderungen erschweren die beliebige Anordnung der Titandefekte sehr. Es ist davon auszugehen, dass die quantitativen Ergebnisse von der Defektanordnung und von der Unmöglichkeit, wirklich separate Defekte modellieren zu können, stark beeinflusst sind. Die zwei unterschiedlichen Modellierungen werden jedoch möglicherweise eine Bewertung der weiteren Ergebnisse erleichtern. Zuletzt sei angemerkt, dass die Titanfremdatome bei kongruenten LN aufgrund unterschiedlicher Superzellgrößen unterschiedlichen Li:Nb Verhältnissen ausgesetzt sind (vgl. Tab. 4.2). Diese Tatsache muss bei der späteren Analyse der optischen Spektren ebenfalls berücksichtigt werden.

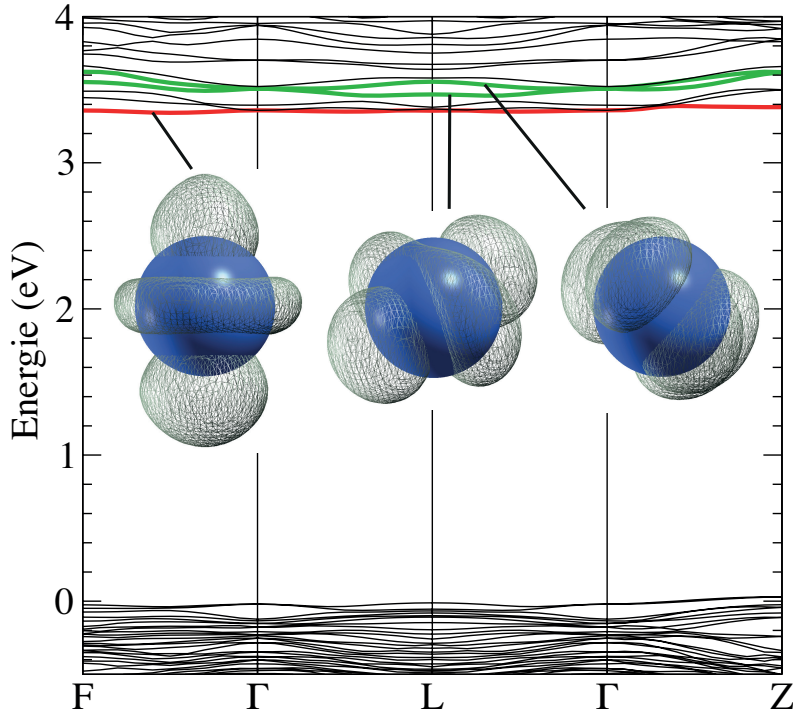
Die Ergebnisse der strukturellen Relaxation von Ti:SLN sind in Tabelle 4.8 für beide Superzellgrößen aufgelistet. Die Gitterparameter  $a$  und  $c$  bleiben dabei wieder auf die Werte des stöchiometrischen Lithiumniobats fixiert. Die atomaren Verschiebungen sind in der Vergrößerung von Abbildung 4.7 verdeutlicht: Im Vergleich zur stöchiometrischen Konfiguration sind das Niob- und Titanatom nach oben verschoben, während die Sauerstoffatome sich zum Titanplatz bewegen. Dies lässt sich mit dem kleineren Atomradius von vierfach positiv geladenen Titan erklären, der oktaedrisch koordiniert mit 0.745 Å



**Abbildung 4.7:** (a) Stöchiometrisches Lithiumniobat. (b) Das  $\text{Li}^+$  Ion wird mit einem  $\text{Ti}^{4+}$  Ion ersetzt. (c) Zusätzlich wird zur Simulation von Titandefekten in kongruentem LN eine  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisite eingebracht. Das Niob- und das Titanatom befinden sich nur für diese komprimierte Darstellung in derselben Einheitszelle. Der Ausschnitt zwischen (b) und (c) zeigt das Titandefektatom und das benachbarte Niobatom vergrößert. Die Verschiebungen relativ zum reinen Material sind mit schwarzen Pfeilen markiert.

kleiner ist als das einfach positiv geladene Lithiumatom mit  $0.90 \text{ \AA}$ . Auffällig ist die geringe Differenz der relaxierten Abstände zwischen  $2 \times 2 \times 2$  und  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle. Das bedeutet, dass die lokale Störung des Gitters durch das Titansubstitutionsatom kaum von der Zellgröße beeinflusst wird. Die Bindungslänge des Defektplatzes zu den benachbarten Sauerstoffatomen ist im Vergleich zum stöchiometrischen Material um 7–8 % reduziert und zum benachbarten Niobatom um 2.5 % vergrößert. Nächste Nachbarniobate in der  $x$ - $y$ -Ebene werden um 4 % der Bindungslänge nach außen gedrückt. Über einen Abstand von  $3.2 \text{ \AA}$  hinaus ist vor allem das kationische Untergitter betroffen, welches sich im Gegensatz zu dem in Abbildung 4.7 dargestellten Defekt–nächster-Nachbar-Paar überwiegend nach unten bewegt. Dies geschieht nicht nur auf der  $c$ -Achse, auf der sich der Defekt befindet, sondern in der gesamten  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle und wird durch die Coulomb-Repulsion verursacht. Das Verhalten des kationischen Untergitters klingt mit der Zellgröße und wachsendem Abstand zum Defekt ab, bleibt in der gesamten  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle jedoch präsent.

Für die spätere Analyse der optischen Funktionen ist es von großer Bedeutung, herauszustellen, wie sich der Einfluss von  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  auf die gesamte atomare Struktur von  $\text{Ti}_{\text{Li}}^{4+}$  unterscheidet, was wegen der übersichtlicheren Anzahl an Atomen am besten in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle gelingt. Allgemein treten für beide Defekte dieselben Gitterverzerrungen auf, wobei nur die Ausprägungen unterschiedlich sind. Dies lässt sich aus dem Vergleich der Abweichungen der Atompositionen in der stöchiometrischen Superzelle und der jeweiligen



**Abbildung 4.8:** Elektronische Bandstruktur der Ti:SLN  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle. Die Titan zugeordneten Bänder sind rot ( $a_1$  Symmetrie) und grün ( $e$  Symmetrie) hervorgehoben. Die Inset-Bilder zeigen um das Titanatom (blau) die Elektronendichte (grau) der Kohn-Sham-Orbitale der lokalisierten Defektzustände eines ausgewählten Punktes der Brillouin-Zone.

Defektsuperzelle folgern. Die atomaren Relaxationen im kationischen Untergitter fallen dabei für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  um 20 bis teilweise 70 % deutlich stärker aus als für  $\text{Ti}_{\text{Li}}$ . Gleichwohl sind die Änderungen im Sauerstoffuntergitter vergleichbar. Das einzige komplett abweichende Verhalten ist bezüglich des Titandefektatoms selbst festzustellen: Im Gegensatz zum Niobdefektatom wird es deutlich nach oben entlang der  $c$ -Achse verschoben.

Die elektronische Bandstruktur von Ti:SLN, modelliert in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle, ist in Abb. 4.8 abgebildet. Die Titan- $3d$ -Zustände splitten sich aufgrund der nicht-zentrosymmetrischen Position innerhalb des Sauerstoffoktaeders und des damit verbundenen elektrischen Feldes auf, ähnlich wie es von Sanson *et al.* [187] für Eisensubstitutionsatome beschrieben wurde. Das Einbringen eines Ti-Atoms pro Superzelle führt zu drei zusätzlichen leeren Bändern nahe oberhalb des Leitungsbandminimums, eines mit  $a_1$  und zwei mit  $e$  Symmetrie. Die Ergebnisse zeigen, dass die Defektzustände resonant mit dem Leitungsband sind, was vorab die experimentellen Befunde erklärt, in denen Titanverunreinigungen keine Absorptionsbanden in Wellenleitern verursachen [176, 195]. Das Ergebnis ist repräsentativ für Modellierung in der  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle, die ebenfalls leitungsbandresonante Titanzustände hervorbringen. Die PBEsol indirekte elektronische Bandlücke von 3.52 eV in SLN wird bei Ti:SLN ( $2 \times 2 \times 2$ ) auf 3.33 eV reduziert. Ein fast identischer Wert von 3.31 eV tritt im Falle für CLN mit  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisitedefekt auf, ebenfalls in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle. Beide Defekte kombiniert (Ti:CLN) in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle ergeben die höchste Titan- und Antisitekonzentration (vgl. Tab. 4.2) und liefern eine Bandlücke,

die weiter auf 3.28 eV absinkt. Dennoch erhält man für die Konfiguration mit einem Li:Nb Verhältnis von 96 % und der Titankonzentration von  $1.05 \times 10^{21}$  Atomen pro  $\text{cm}^3$  einen Wert, der um weitere 0.2 eV kleiner ist. Dies kann der Tatsache zugeschrieben werden, dass die Defektatome unterschiedlich angeordnet sind. Selbstverständlich unterschätzen die angegebenen Werte die experimentellen Bandlücken aufgrund des Bandlückenproblems. Da in diesem Fall jedoch keine Defektzustände innerhalb der Bandlücke vorkommen, deren exakte Energieniveaus von Interesse wären, werden an dieser Stelle keine spezifischen Korrekturen der elektronischen Energieniveaus vorgenommen. Die Bandlücke wird im Weiteren durch einen *scissors shift* von 1.4 eV auf Grundlage aufwendiger *GW*- und BSE-Rechnungen [149, 154] im stöchiometrischen LN korrigiert.

## 4.3 Optische Eigenschaften von LN und Punktdefekten

### 4.3.1 Rechentechnische Details

Die TDDFT-Rechnungen unter Verwendung des LRC-Kernels werden mit dem Yambo-Programmpaket [196] durchgeführt. Die Kohn-Sham-Orbitale und -Eigenenergien bilden die Grundlage der TDDFT-Rechnungen. Dazu ist es erforderlich, den nun  $\Gamma$ -zentrierten  $\mathbf{k}$ -Punktsatz der Einheitszelle auf  $6 \times 6 \times 6$  Punkte zu erhöhen. Dies ist äquivalent mit einem  $3 \times 3 \times 3$  Gitter in der 80 atomigen Superzelle und einem  $2 \times 2 \times 2$  Gitter in der 270 atomigen Superzelle. Im Vergleich zu DFT-Rechnungen, in denen die Abschneideenergie von 1150 eV äquivalent zu ca. 6300 reziproken Gittervektoren ist, kann die Anzahl der  $\mathbf{G}$ -Vektoren auf 1500 abgesenkt werden. In allen Rechnungen wird eine Verbreiterung von  $\eta = 0.15$  eV angewendet. Weiterhin werden 350 elektronische Bänder verwendet, um auskonvergierte optische Funktionen zu erhalten. Da die Rechenzeit und der Speicherbedarf unter der Verwendung von Superzellen stark ansteigen, müssen die Anzahl der  $\mathbf{G}$ -Vektoren und der Bänder im Verhältnis deutlich reduziert werden. Für die 80 atomige Superzelle genügen 640 Bänder und 4000 reziproke Gittervektoren, um die numerischen Ungenauigkeiten unter 1.0% für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion und den Brechungsindex sowie unter 1.5% für den Realteil der dielektrischen Funktion und der Reflektivität zu drücken. Dies entspricht 80 Bändern und 500  $\mathbf{G}$ -Vektoren in der Einheitszelle. Weiterhin werden 1620 Bänder und 2700 reziproke Gittervektoren in der 270 atomigen Superzelle verwendet, wofür die genannten Größen innerhalb von 1.5% bzw. 3.3% konvergiert sind. In der Einheitszelle entspricht dies Konvergenzparametern von 60 Bändern und 100 reziproken Gittervektoren.

Quantitative Vergleichbarkeit zwischen Ergebnissen unterschiedlicher Zellgrößen kann gewährleistet werden, indem TDDFT-Rechnungen in der Einheitszelle mit den geringeren oben angegebenen Konvergenzparametern durchgeführt werden. Die frequenzabhängige Differenz der jeweiligen dielektrischen Funktionen zu den konvergierten Resultaten be-

stimmt einen von den Konvergenzparametern der jeweiligen Superzellgröße abhängigen (frequenzabhängigen) Offset. Dieser kann auf die dielektrische Funktion der defektbehafteten Superzellen aufaddiert werden. Da die Defekte als Störung der optischen Funktionen auftreten ohne sie grundlegend zu verändern, kann der Offset auch für die Simulation der Punktedefekte eine klare Korrektur der Ergebnisse darstellen. Weiterhin positiv ist bei diesen Vorgehen die Tatsache hervorzuheben, dass das Konvergenzverhalten im Frequenzbereich von 0 bis 4 eV bei unterschiedlichen Konvergenzparametern fast identisch ist, also der Offset als konstant angesehen werden kann.

Die Güte der Offsetkorrektur lässt sich mit hundertprozentiger Sicherheit nur bestimmen, wenn auskonvergierte Funktionen in den Superzellen zur Verfügung ständen, was wegen der rechentechnischen Beschränkungen nicht möglich ist. Um dennoch eine Einschätzung darüber zu erhalten, werden Testrechnungen mit Nb<sub>Li</sub> und Ti<sub>Li</sub> Punktedefekten in der 2×2×2 Superzelle mit Konvergenzparametern durchgeführt, die denen der 3×3×3 Superzelle entsprechen. Die Abweichungen der somit erhaltenen dielektrischen Funktionen zu den respektiven Funktionen, die mit den oben angegebenen Konvergenzparametern der 2×2×2 Superzelle zu erhalten sind, betragen 0.9 % für den Imaginärteil und 1.8 % für den Realteil. Damit kommen die Fehlerabschätzungen hier und in der Einheitszelle zu demselben Ergebnis, was deren Plausibilität untermauert. Verwendet man nun die Offsetkorrektur (genauer gesagt die Differenz des 3×3×3-Offsets und des 2×2×2-Offsets) und addiert sie auf die unterkonvergierten dielektrischen Funktionen der 3×3×3 Konvergenzparameter, reduzieren sich die genannten Fehler unabhängig vom Punktedefekt um den Faktor 100 bei dem für die Berechnung des Brechungsindex besonders relevanten Realteils der dielektrischen Funktion. Faktisch bedeutet dies, dass die somit korrigierten Ergebnisse unterschiedlicher Konvergenzparameter vergleichbar gemacht werden können und die Punktedefekt-induzierten Änderungen, die sonst im Bereich der oben angegebenen Fehler liegen würden, verlässliche Angaben darstellen, bei denen der Fehler um bis zu zwei Zehnerpotenzen reduziert ist. Das Verfahren ist vor allem für die Analyse der quantitativen Änderung des Brechungsindex  $n$  bei Einbringung von Defekten bedeutend.

Neben diesen grundlegenden Konvergenzparametern ist es weiterhin erforderlich, das LRC- $\alpha$  und ggf. das LRC- $\beta$  auf Lithiumniobat abzustimmen. In dem Zusammenhang ist es wichtig, dass LRC und *scissors shift*  $\Delta$  der Kohn-Sham-Eigenwerte als getrennte Approximationen zweier unabhängigen Komponenten des exakten Austauschkorrelationskernels  $f_{xc}$  angesehen werden können [87]. Damit ist die Anwendung des LRC-Kernels so festgelegt, dass zunächst der *scissors shift* als Differenz der GW- und DFT-Bandlücke gebildet wird. Als Referenzwert wird der 2.03 eV Shift verwendet, der in der Arbeit von Riefer *et al.* [149] zwei IPA-Spektren auf Grundlage der dort verwendeten  $G_0W_0$  Näherung bzw. der DFT-PW91-Ergebnisse in exzellente Übereinstimmung gebracht hat. Unter Berücksichtigung von Nullpunkts- und Temperaturkorrekturen stimmen diese GWA-Ergebnisse außerdem mit der Selbstenergiekorrektur überein, die in der selbstkonsistenten  $GW_0$  (QSGW<sub>0</sub>) Approximation auf Grundlage des HSE06-Austauschkorrelation-



funktional berechnet wurde [154]. Weiterhin sind die  $G_0W_0$ -Ergebnisse Grundlage für die BSE-Rechnungen [149], mit denen die folgenden TDDFT-LRC-Spektren verglichen und geprüft werden. Daraufhin erfolgt die Anpassung des  $\alpha$  und  $\beta$  Parameters. Empirische Anhaltspunkte, wie  $\alpha$  zu wählen ist, liefert ein Fit verschiedener  $\alpha$  Werte, die zur besten Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Spektren führen, meist von Halbleitern mit  $sp^3$ -Bindungen. Dieser ergibt eine antiproportionale Abhängigkeit zur jeweiligen makroskopischen Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega = 0)$  [92] mit

$$\alpha = 4.615/\varepsilon_\infty - 0.213, \quad (4.2)$$

was der Tatsache Rechnung trägt, dass eine steigende Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung die Stärke der exzitonischen Effekte reduziert.

Versuchshalber werden empirisch hergeleitete Alternativen zum LRC-Kernel in Betracht gezogen, sogenannte *bootstrap*-Ansätze [197–199], in denen das  $f_{xc}$ -Kernel mithilfe der dielektrischen Funktion ausgedrückt wird und ohne justierbaren Parameter auskommt. Obwohl die *bootstrap*-Ansätze einen anderen Ansatz verfolgen, genügen sie denselben Prinzipien wie das LRC-Kernel. Im optischen Limit  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  ist der dominierende Ausdruck derselbe wie beim LRC, während der Zähler sich invers proportional zur makroskopischen Dielektrizitätskonstanten verhält, sowohl in der ursprünglichen Version (BO) von Sharma *et al.* [197] als auch in der überarbeiteten Version (RBO) von Rigamonti *et al.* [198], die auf die *random-phase*-Approximation vertraut. Die Rechnungen mit den *bootstrap*-Kernen werden mit dem Elk-Code [200] ausgeführt. Um optimale Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Codes zu gewährleisten, werden dieselben Gitterparameter und, wenn immer möglich, dieselben Konvergenzparameter gewählt. Trotz konzeptioneller Unterschiede zwischen dem *all electron* FPLAPW-Code (Abk. für engl. *full-potential linearised augmented-plane wave*) und den hier überwiegend verwendeten Pseudopotential-Codes zeigen Testrechnungen im Elk-Code mit dem LRC-Kernel, dass sich diese Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den mit QE und YAMBO erzielten Ergebnissen befinden und somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zusätzlich verifiziert ist.

### 4.3.2 Stöchiometrisches Lithiumniobat

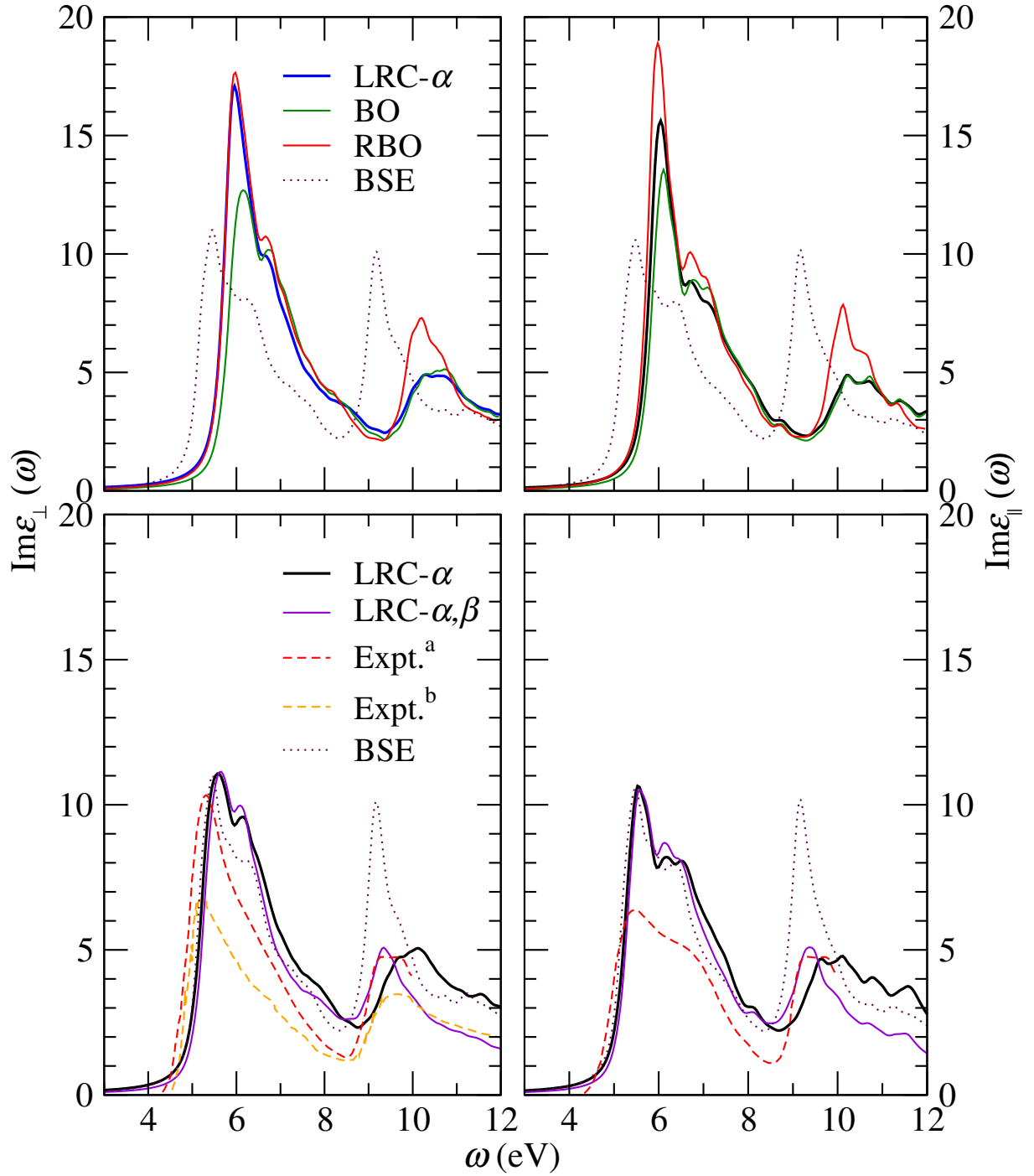
Verschiedene Anwendungsweisen des *scissors shifts* und des LRC-Kernels sind in Abb. 4.9 dargestellt. Die oberen Panele zeigen den Imaginärteil der dielektrischen Funktion, verglichen mit den BO-Ansätzen. Die dort gezeigte TDDFT-LRC Kurve entsteht unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.3.1 vorgestellten strikten unabhängigen Aufteilung des  $f_{xc}$ -Kernels als *scissors shift* mit  $\Delta = 2.03$  eV und LRC mit  $\alpha = 0.75$  nach Formel (4.2). Trotz ihrer verschiedenen Herkunft weisen LRC und BO bzw. RBO wegen der genannten Gründe ähnliche Resultate auf, wobei mit BO die Oszillatorstärke des Hauptabsorptionspeaks noch am besten beschrieben ist. Alle gezeigten Kurven werden mit BSE-

Rechnungen von Riefer *et al.* als Bezugsmarke verglichen. Dabei zeigt sich jedoch, dass alle drei TDDFT-Kurven blauverschoben sind und stark überhöhte Oszillatorstärken offenbaren. Der Grund für diese Diskrepanz liegt darin, dass das statische LRC-Kernel ausschließlich Oszillatorstärken zwischen schon existierenden Peaks umverteilen kann und nicht die Anregungsenergien selbst verschieben kann [92]. Dies ist eine Einschränkung, die es mit den BO- und RBO-Kernen teilt. Während dies ohne Konsequenz für einfache Halbleiter mit  $sp^3$ -Bindungen mit schwach gebundenen Exzitonen bleibt, verursacht diese Tatsache Probleme in Materialien wie LN, wo die optische Bandlücke stark von der elektronischen Bandlücke abweicht.

Um dieser Schwäche zu begegnen, werden die zuvor getrennten Approximationen des Austauschkorrelationskernels nun aufeinander abgestimmt. Dazu wird der Quasiteilchenshift nun nur anteilig als expliziter *scissors shift* in  $\chi_{\mathbf{GG}'}^{\text{KS}}$  (Gl. 2.150) behandelt, während die Differenz als Beitrag zu  $f_{\text{xc}}$  gewertet wird, was einem LRC-Term mit positivem Vorfaktor entspricht [87, 91, 92], in Addition also zu einer Reduktion des  $\alpha$  Parameters führt. Der *scissors shift* vermindert sich konkret um 0.6 eV. In den unteren Panelen von Abb. 4.9 ist die mit TDDFT-LRC berechnete dielektrische Funktion zu sehen, die mit  $\Delta = 1.4$  eV und  $\alpha = 0.44$  berechnet wurde. Da die *bootstrap*-Ansätze diese Justierungsmöglichkeiten nicht aufweisen und keine systematischen Verbesserungen der LRC-Ergebnisse liefern, werden sie nicht weiter verfolgt. Durch die Aufteilung des *scissors shifts* befindet sich die dielektrische Funktion nun in guter Übereinstimmung mit der BSE-Rechnung und mit experimentellen Messungen von Wiesendanger *et al.* [201] und Mamedov *et al.* [202] bezüglich der Peakpositionen und der spektralen Gewichte.

Mithilfe des Parameters  $\beta$  kann eine einfache Frequenzabhängigkeit des LRC-Kernel eingeführt werden. Dies kann zur besseren Beschreibungen exzitonischer Effekte an mehreren Peaks im Absorptionsspektrum dienen. Neben dem Hauptabsorptionspeak um 5 eV weist das LN-Absorptionsspektrum noch einen weiteren Peak um 10 eV auf. Im Vergleich zum BSE-Spektrum ist der zweite Absorptionspeak des TDDFT-LRC-Spektrums mit  $\alpha = 0.44$  blauverschoben. Über den Zusammenhang  $\alpha = \alpha' + \beta\omega_{\text{m}}^2$  kann das neue  $\alpha'$  für das LRC- $\alpha, \beta$ -Kernel angepasst werden mit  $\omega_{\text{m}}$  als Position des Hauptabsorptionspeaks, für den der  $\alpha$ -Wert von 0.44 eine gute Beschreibung war. Die Position und die Gestalt des zweiten Absorptionspeaks kann mit den Werten  $\alpha' = -0.322$  und  $\beta = 18.0$  in gute Übereinstimmung mit den BSE-Ergebnissen gebracht werden.

Die quantitativen Auswirkungen verschiedener Approximationen werden anhand des Brechungsindex analysiert. In Tabelle 4.9 sind der ordentliche ( $n_{\perp}$ ) und der außerordentliche ( $n_{\parallel}$ ) Brechungsindex unter Verwendung der Unabhängige-Teilchen-Approximation, der *random-phase*-Approximation, des LRC- $\alpha$ - und des LRC- $\alpha, \beta$ -Kernels im Vergleich zu experimentell bestimmten Werten bei  $\lambda = 633$  nm [124] aufgelistet. Der frequenzabhängige Brechungsindex bestimmt sich aus dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion



**Abbildung 4.9:** Imaginärteil der dielektrischen Funktion für die ordentliche ( $\varepsilon_{\perp}$ ) und außerordentliche ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) Polarisationsrichtung von stöchiometrischem Lithiumniobat im Vergleich zur BSE-Rechnung von Rießer *et al.* [149] (gepunktete Kurven). Die oberen zwei Graphen zeigen die dielektrischen Funktionen unter Verwendung verschiedener  $f_{xc}$ -Kerne. Diese TDDFT-Rechnungen werden mit einem scissors shift von  $\Delta = 2.03$  eV versehen. Das LRC-Kern wird mit  $\alpha = 0.75$  verwendet. Die unteren Panels zeigen Ergebnisse der TDDFT-Rechnungen mit einem *scissors shift* von  $\Delta = 1.4$  eV. Die schwarze Linie zeigt das LRC-Kern mit  $\alpha = 0.44$ , die violette das LRC- $\alpha, \beta$ -Kern mit  $\alpha = -0.322$  und  $\beta = 18.0$ . Experimentelle Daten stammen von Wiesendanger *et al.* [201] (a) und Mamedov *et al.* [202] (b).

Brechungsindex	IP	RPA	LRC- $\alpha$	LRC- $\alpha, \beta$	Expt.[124]
$n_{\perp}$	2.35	2.20	2.35	2.13	2.29
$n_{\parallel}$	2.26	2.16	2.30	2.10	2.19

**Tabelle 4.9:** Berechneter ordentlicher ( $n_{\perp}$ ) und außerordentlicher ( $n_{\parallel}$ ) Brechungsindex von stöchiometrischem LN in verschiedenen Approximationen bei einer Wellenlänge von 633 nm. Zum Vergleich werden experimentelle Brechungsindizes von fast stöchiometrischen Lithiumniobat, hergestellt mittels *vapor transport equilibration*, angegeben.

über

$$n(\omega) = \left( \frac{|\varepsilon(\omega)| + \text{Re } \varepsilon(\omega)}{2} \right)^{1/2}. \quad (4.3)$$

Die Anwendung der RPA äußert sich im Vergleich zur Unabhängige-Teilchen-Approximation durch eine leichte Blauverschiebung des Spektrums, bzw. einer Umverteilung von Oszillatorstärke zu höheren Energien, sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Die Verwendung der RPA liefert folglich niedrigere Brechungsindizes. Dadurch, dass  $K^H$  und das LRC-Kernel dieselbe  $\mathbf{q}^{-2}$ -Abhängigkeit besitzen, lassen sie sich in ihrer Wirkung direkt vergleichen. So entspricht die Anwendung der RPA der des LRC-Kernels mit positivem  $\alpha$ . Wie bereits erwähnt, ist dieses Verhalten eher geeignet, um GW-Ergebnisse zu reproduzieren und führt an dieser Stelle nicht zu Verbesserungen des Spektrums. Die Doppelbrechung von LN wird quantitativ am besten durch die unterste Stufe der Approximationen (IPA) beschrieben. Dies könnte daran liegen, dass den übrigen Näherungen eine komplizierte Frequenzabhängigkeit in  $f_{xc}$  fehlt, die mehr als nur eine Umverteilung von Oszillatorstärke bewirken. Das wird im Falle vom LRC- $\alpha, \beta$  bekräftigt, da durch den hohen  $\beta$ -Parameter viel Oszillatorstärke zu höheren Frequenzen verschoben wird, was sich im niedrigeren Frequenzbereich in stark reduzierten Brechungsindizes äußert und zu einer weiteren Verschlechterung der quantitativen Beschreibung der Doppelbrechung führt. Da im Weiteren vor allem der Frequenzbereich innerhalb der optischen Bandlücke von Interesse ist, wird in allen weiteren Rechnungen mit der  $\alpha = 0.44$  Variante des LRC-Kernels gearbeitet.

### 4.3.3 Kongruentes Lithiumniobat

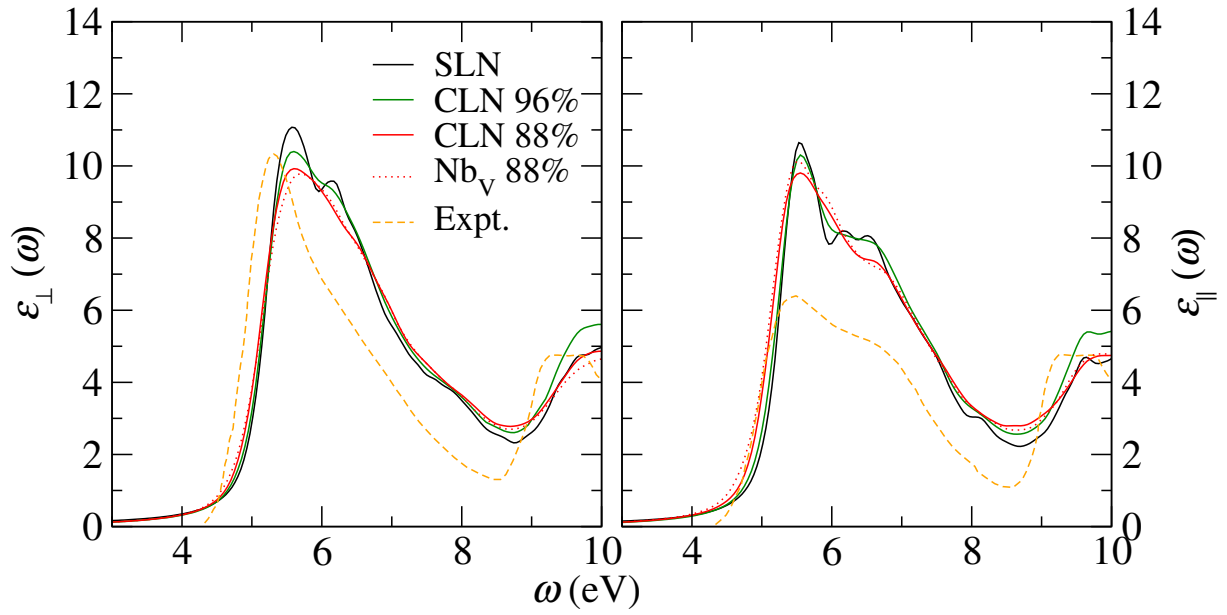
Kongruentes Lithiumniobat wird in dieser Arbeit durch isovalente  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  Punktdefekte im Zustand  $4d^0$  in der  $2 \times 2 \times 2$  und in der  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle simuliert. Da die Niobdefekte die Bandlücke relativ gering beeinflussen und es angenommen werden kann, dass die exzitatorische Bindungsenergie annähernd gleich bleibt, ist auch hier ein *scissors shift* von 1.4 eV und  $\alpha = 0.44$  angemessen. Abbildung 4.10 zeigt den Imaginärteil der dielektrischen Funktion von kongruentem LN mit den zwei verschiedenen  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisitedefektkonzentrationen im Vergleich zu stöchiometrischem LN und den experimentellen Messungen. Auswirkungen von Zwischengitteratomen auf das optische Absorptionsspektrum sind an dieser Stelle von geringerem Interesse, da sie quantitativ höchstens 10 % der Anzahl der  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Defekte ausmachen [166] und somit eine untergeordnete Rolle spielen. Um zu zeigen, dass die

Zwischengitterdefekte die dielektrische Funktion nicht stärker im Vergleich zu den Antisitedefekten beeinflussen, ist die entsprechende dielektrische Funktion des  $\text{Nb}_V$  Modells in hoher Defektkonzentration ebenfalls abgebildet. Er beeinflusst die dielektrische Funktion im vergleichbaren Maße wie der Antisitedefekt und kann somit bei realistischen Konzentrationen vernachlässigt werden.

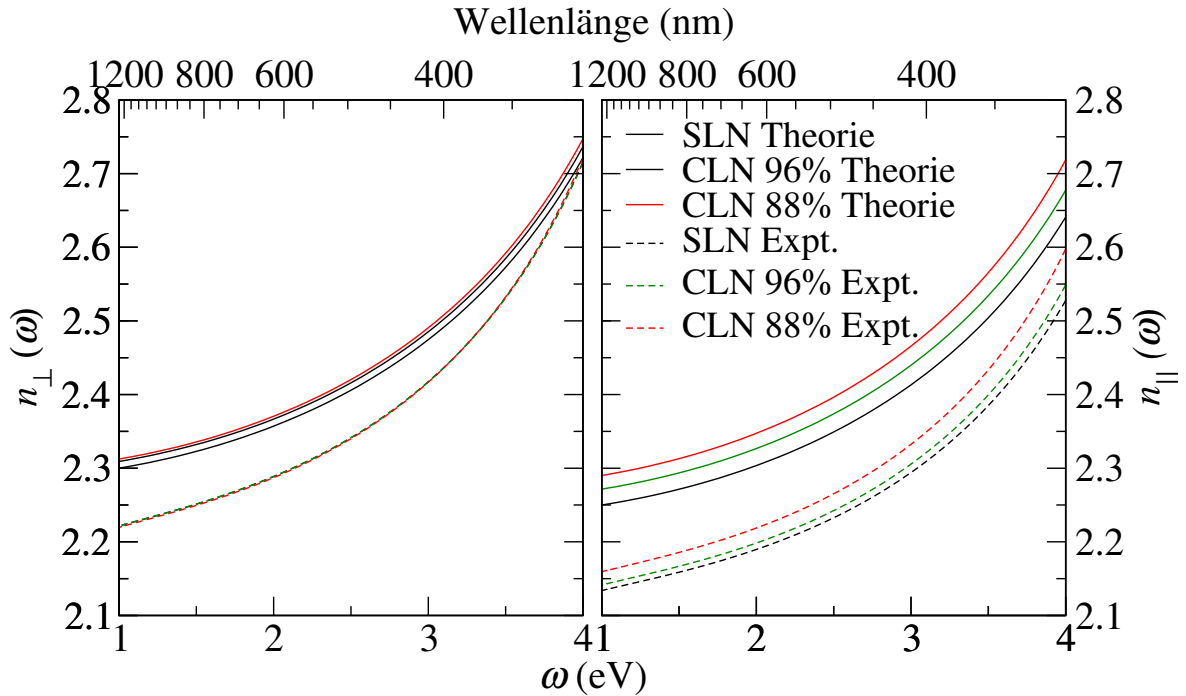
Es zeigt sich allgemein, dass die Strukturen im Absorptionspeak ausgewaschen werden. Dies wurde auch in früheren theoretischen Studien auf Grundlage der Unabhängigkeits-Teilchen-Approximation [149, 169] beobachtet und liegt daran, dass die einzelnen elektronischen Bänder homogener im Leitungsband verteilt sind. Somit werden die berechneten Spektren je nach  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Konzentration in bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren gebracht. Die deutliche Spitze im Absorptionspeak der außerordentlichen dielektrischen Funktion wird mit zunehmender Defektkonzentration abgeflacht, so dass die Form qualitativ besser mit dem Experiment übereinstimmt. Die Absorptionskante der berechneten Spektren ist unter 0.1 eV ( $\epsilon_{\perp}$ ) bis unter 0.2 eV ( $\epsilon_{\parallel}$ ) für CLN (88 %) gegenüber SLN rotverschoben, während diese Änderungen für CLN (96 %) wesentlich geringer ausfallen. Die Reduktion des Beginns des Absorptionspeaks hängt direkt mit der kleineren theoretischen elektronischen Bandlücke im kongruenten Material zusammen. Dieses Verhalten ist bekannt und kann in der Praxis angewendet werden, um die Stöchiometrie unbekannter LN-Proben zu bestimmen. Dies geschah in Messungen der fundamentalen Absorptionskante in Abhängigkeit der stöchiometrischen Zusammensetzung [203]. Dort ist eine Reduktion der Bandlücke von 0.15 eV für CLN (96 %) bzw. 0.3 eV für CLN (88 %) zu beobachten, was vermuten lässt, dass weitere (ladungskompensierende) Defekte einen zusätzlichen Effekt auf das Absorptionsspektrum herbeiführen. Die Tatsache, dass das höhere Li:Nb Verhältnis die Form der experimentellen Kurve am besten beschreibt, sollte daher nicht als Hinweis auf das Nb-Vakanz-Modell angesehen werden, da weitere Defekte wie Lithium- oder Niobfehlstellen hier außer Acht gelassen wurden.

Der Vergleich der frequenzabhängigen Brechungsindizes mit experimentell bestimmten Brechungsindizes [124] kann in Abb. 4.11 gezogen werden. Dort wurden Brechungsindizes bei unterschiedlicher Temperatur, Wellenlänge und Stöchiometrie ermittelt und an die generalisierte Sellmeier-Gleichung gefittet. Die Verwendung dieser Gleichung erleichtert hier die Darstellung der dort numerisch nicht aufgelisteten Werte und eine Extrapolation der experimentellen Befunde auf die hier verwendeten Defektkonzentrationen über einen kontinuierlichen Frequenzbereich von 1 bis 4 eV. Die Messungen verdeutlichen, dass das variierende Li:Nb Verhältnis einen sehr geringen Einfluss auf  $n_{\perp}$  hat, während sich  $n_{\parallel}$  stark ändert und sich dem höheren Wert von  $n_{\perp}$  nähert, also die Doppelbrechung reduziert.

Die theoretischen Ergebnisse reproduzieren dieses Verhalten ausgesprochen gut. Damit zeigt sich, dass die Korrektur der im Prinzip unzureichend konvergierten optischen Funktion in den Superzellen exzellent funktioniert. Damit können auch verlässliche quantitative Aussagen zu ihnen getroffen werden. Im Falle des außerordentlichen Brechungsindex



**Abbildung 4.10:** Berechneter Imaginärteil der ordentlichen ( $\varepsilon_{\perp}$ ) und außerordentlichen ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisite Konzentration, welches im weiteren als einfaches Modell für kongruentes Lithiumniobat verwendet wird. Die ausgewaschene Form der CLN Spektren in Vergleich zu SLN stimmt besser mit dem Experiment von Wiesendanger *et al.* überein. Zusätzlich ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Zwischengitterdefekts  $\text{Nb}_{\text{V}}$  abgebildet.

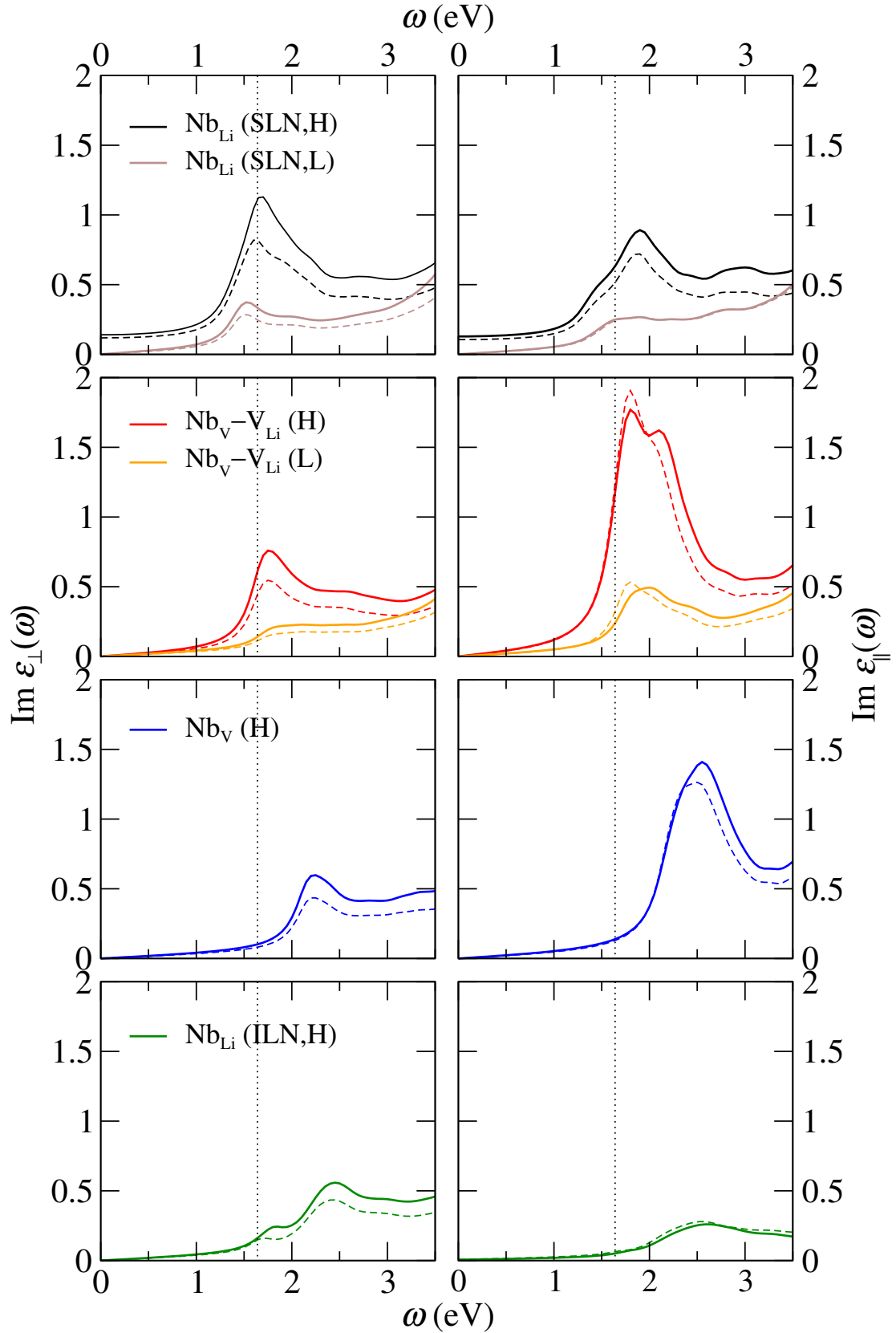


**Abbildung 4.11:** Ordentlicher ( $n_{\perp}$ ) und außerordentlicher ( $n_{\parallel}$ ) Brechungsindex von stöchiometrischen und kongruenten LN mit zwei unterschiedlichen Li:Nb Konzentrationen. Der Vergleich zum Experiment erfolgt über einen Fit an gemessene Brechungsindizes [124] und Extrapolation auf die hier verwendeten Li:Nb Verhältnisse.

sind die jeweiligen Anstiege des Brechungsindex von SLN zu CLN (96 %) und von CLN (96 %) zu CLN (88 %) äquidistant. Der Unterschied zum Experiment kann damit erklärt werden, dass die Defektatome bei Simulation in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle periodisch dicht auf der optischen Achse liegen und Wechselwirkungen untereinander auftreten, während in der  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle Gitterrelaxationen durch ein Defektatom weitreichender beschrieben werden können. Dadurch ist ein höherer Anstieg des Brechungsindex vermutlich simulationstechnisch begrenzt. Das Verhalten der Brechungsindizes könnte vorsichtig im Sinne des Li-Vakanz-Modells gedeutet werden: Wären wie im Nb-Vakanz-Modell 6 % der Lithiumplätze mit Niob besetzt, so müsste die Änderung von  $n_{\parallel}$  sehr viel stärker ausfallen, als die experimentellen Befunde offenbaren. Diese Deutung ist unter der Einschränkung zu verstehen, dass ladungskompensierende Defekte oder andere Effekte keinen erheblichen entgegengesetzten Effekt auf die Brechungsindizes erzeugen. Da im Nb-Vakanz-Modell jedoch eine große Anzahl an Niobvakanz vorliegt, dürften diese einen nicht vernachlässigbaren zusätzlichen Einfluss auf die optischen Funktionen ausmachen. Beim ordentlichen Brechungsindex weichen die theoretischen Kurven von CLN leicht von SLN und somit von dem Trend der experimentellen Ergebnisse ab, indem ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist. Die Änderungen sind jedoch deutlich kleiner als beim außerordentlichen Brechungsindex und zeigen, dass die einfache Fokussierung auf Punktdefekte die Physik schon sehr gut beschreibt.

#### 4.3.4 Polaronen

Die TDDFT-Rechnungen werden auf alle für die Bildung von Polaronen in Betracht gezogenen Strukturen ausgeweitet. Die Analyse fokussiert sich auf den für die Polaronenabsorption relevanten Bereich innerhalb der optischen Bandlücke. Der *scissors shift* muss zu diesem Zweck neu angepasst werden, da das Augenmerk nun nicht mehr auf die korrekte Beschreibung der Bandlücke und exzitonen Effekte des Hauptabsorptionspeaks liegt, sondern auf den (weitaus geringeren) energetischen Abstand zu den elektronischen Leitungsbändern und der exzitonen Bindungsenergie des Polaronenlevels. Daher wird der *scissors shift* so angewendet, dass die PBEsol-Energielücke zwischen den besetzten Defektlevel und den unbesetzten Leitungsbändern (gelber Pfeil in Abb. 4.4) auf den entsprechenden Wert des HSE06-Hybridfunktional (Roter Pfeil in Abb. 4.4) geöffnet wird. Deshalb entsprechen die *scissors shifts* von 0.60, 0.85, 0.98 und 0.45 eV für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN),  $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{V}}$  bzw.  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (ILN) den in Kapitel 4.2.4 genannten Werten. Die Erfahrungen durch die Anpassung des LRC-Kernels in Kapitel 4.3.2 nur auf Grundlage von GW-Quasiteilchenenergien und der empirischen Formel zeigen, dass diese Wahl nicht unproblematisch ist, da exzitonen Effekte möglicherweise stark unterschätzt werden. Dies muss bei der Analyse der Ergebnisse beachtet werden. Für alle Defekte werden TDDFT-Rechnungen in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle durchgeführt. Da sich an jedem Defekt ein Polaron bildet, sind Defekt- und Polaronenkonzentration äquivalent. Für die kleine Superzelle liegt damit eine hohe Konzentration vor, die mit H gekennzeichnet ist.



**Abbildung 4.12:** Imaginärteil der dielektrischen Funktion aus TDDFT-Rechnungen. Die durchgezogenen Linien markieren die Rechnungen mithilfe des LRC-Kernels. Zum Vergleich werden alle Daten mit Ergebnissen der Unabhängige-Teilchen-Approximation, die gestrichelt gekennzeichnet sind, ergänzt. Für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  und  $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$  wird neben den Berechnungen in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle, die durch eine hohe Konzentration an Polaronen charakterisiert ist (gekennzeichnet mit H) auch die  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle verwendet (L). Daher rühren die unterschiedliche Oszillatorstärken von L und H. Die vertikalen gepunkteten Linien zeigen die gemessene Position des polaronischen Absorptionspeaks [173].



Die TDDFT-Resultate werden in Abb. 4.12 gezeigt. In den Simulationen führen alle Defekte zu Polaronenabsorption innerhalb der Bandlücke. Für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) und  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{-V}_{\text{Li}}$  liegen die Absorptionspeaks zwischen 1.5 und 2.0 eV, aber da die energetische Trennung zwischen Defektlevel und Leitungsbändern für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) niedriger ist als für  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{-V}_{\text{Li}}$ , beginnt die Absorption dort bei leicht niedrigeren Energien. Aus demselben Grund ist der Absorptionspeak von  $\text{Nb}_{\text{V}}$  im Vergleich zu diesen Ergebnissen deutlich blauverschoben. Damit sind die Positionen der Absorptionspeaks dieser Struktur mit denen von ILN vergleichbar, obwohl das Defektlevel vom letzteren deutlich näher am Leitungsband liegt. Dies kann daran liegen, dass Übergänge zu den beiden untersten Leitungsbandleveln, die ebenfalls aufgrund ihrer Elektronendichtelokalisierung mit Defektzuständen assoziiert werden können, verboten sind (siehe Abb. 4.4, ILN).

Einzig  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) und  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{-V}_{\text{Li}}$  sind zu den verfügbaren Messungen kompatibel, die einen Polaronenpeak bei 1.64 eV nahelegen [173]. Experimentell sind die Peakpositionen bei ordentlicher und außerordentlicher Polarisierung identisch [6], was für  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{-V}_{\text{Li}}$  etwas besser zutrifft als für  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN), da beim letzteren die Maxima der ordentlichen dielektrischen Funktion im Vergleich mit der außerordentlichen dielektrischen Funktion leicht rotverschoben sind. Ergänzende, sehr aufwendige Berechnungen mit niedrigerer Polaronendichte in der  $3\times 3\times 3$  Superzelle (L) beschränken sich aufgrund der besseren Übereinstimmung mit dem Experiment auf die beiden genannten Modelle. Als direkte Folge der verschiedenen Defekt- bzw. Polaronenkonzentrationen reduziert sich die Oszillatorstärke gleich dem Verhältnis dieser Konzentrationen in den beiden Zellen. Es zeigt sich, dass die Peakpositionen der niedrigeren Polaronenkonzentrationen nicht so klar zu identifizieren sind wie bei den höheren Konzentrationen, da sie meist in ein Absorptionskontinuum münden. Während die Absorptionspeaks der beiden Defektstrukturen bei H nahe beieinander sind, ergeben sich nun stärkere Abweichungen für L. Dies liegt an weiteren Strukturrelaxationen in der nun deutlich größeren Superzelle. Die Absorptionspeaks der  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) Struktur mit der niedrigeren Defektkonzentration liegt somit leicht unter dem gemessenen Wert, während die anderen Modelle eine Blauverschiebung aufweisen. Trotz der Verschiebungen kann jedoch festgehalten werden, dass die polaronischen Absorptionspeaks schon in der kleineren Superzelle mit guter Genauigkeit vorhergesagt werden können, da die Positionsänderung in allen Fällen mit weniger als 0.15 eV relativ gering ausfällt.

Im Experiment ist die Absorption leicht stärker für die ordentliche Polarisationsrichtung [6]. Dies trifft bei den TDDFT-Spektren für die Defekte zu, die  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  beinhalten. Andererseits liegt bei den Defekten, die Zwischengitteratome aufweisen, der entgegengesetzte Befund vor: Bei  $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$  ist die Polaronenabsorption generell breiter und offenbart eine Oszillatorstärke, die mehr als das doppelte ausmacht als bei  $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ . Diese Beobachtung wird etwas abgemildert für die realistischere niedrigere Polaronenkonzentration L.

Die Wirkungsweise des LRC-Kernels lässt sich im Vergleich mit der Unabhängige-Teilchen-Approximation evaluieren. Es wird dabei deutlich, dass das Kernel überwiegend für erhöhte

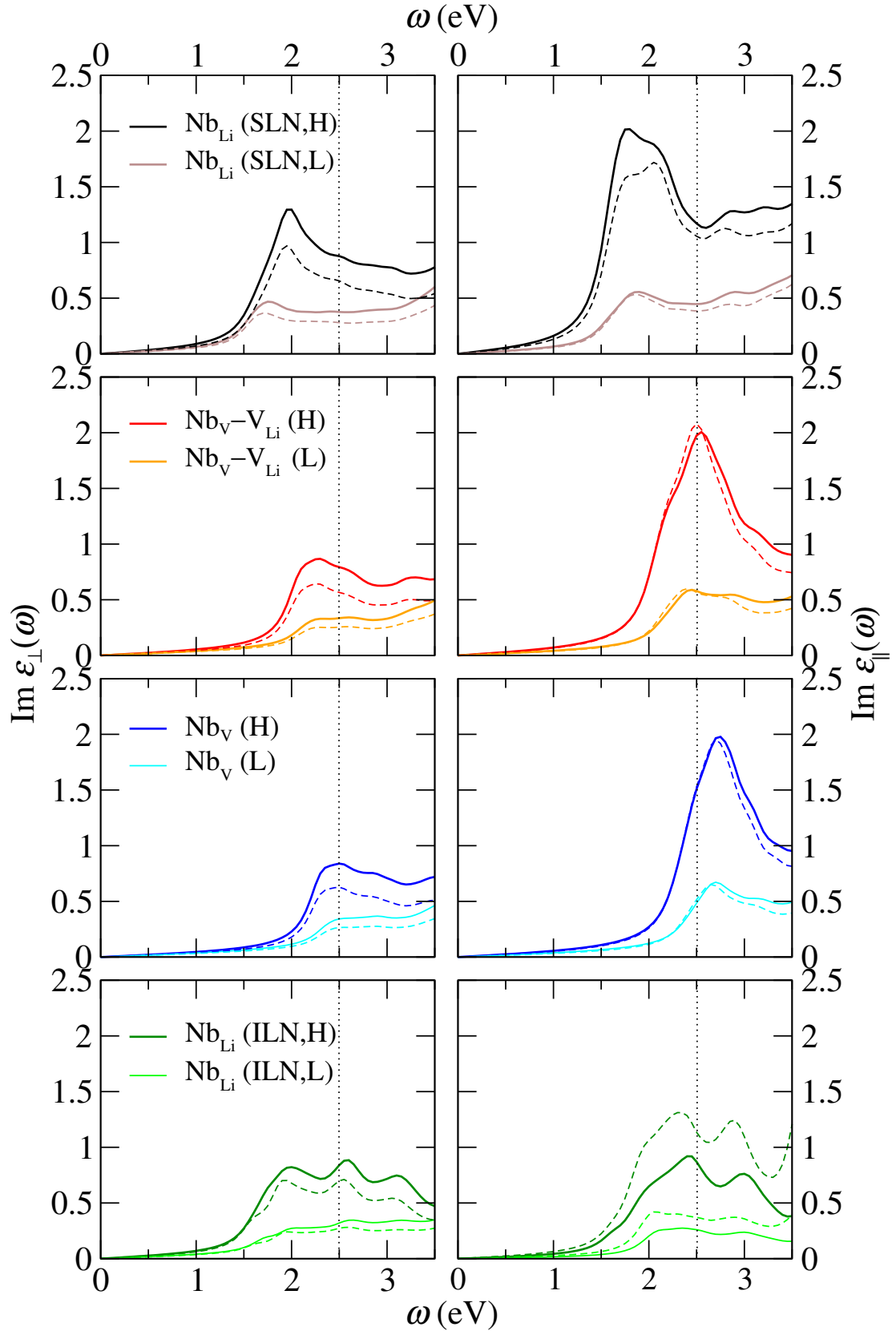
Oszillatorstärke sorgt, sodass als Folge daraus auch die polaronischen Absorptionskanten um bis zu 0.08 eV rotverschoben werden. Dies trifft allgemein für  $\varepsilon_{\perp}(\omega)$  zu, während für  $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$  außer für Nb<sub>Li</sub> sogar eine Blauverschiebung stattfindet. Das LRC-Kernel sorgt in letzteren Fällen eher für eine Ausbildung einer Doppelpeakstruktur. Damit zeigt sich, dass besonders hier eine Simulation der erwarteten exzitonischen Bindungsenergie ausbleibt. Die Wirkung ist geringer für L, was wiederum an der bloßen Umverteilung von Oszillatorstärke des dort kleineren Absorptionspeaks liegt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Nb<sub>Li</sub> (SLN) und Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> Modelle auf Grundlage der hier angewendeten Methoden die experimentellen Daten am ehesten reproduzieren, wobei Nb<sub>Li</sub> (SLN) wegen der leicht besseren Übereinstimmung der Peakpositionen die experimentellen Befunde noch etwas besser beschreibt, jedoch unter Vorbehalt der korrekten theoretischen Beschreibung der exzitonischen Effekte. Des Weiteren zeigt dieses Modell das korrekte Verhalten der Oszillatorstärken. Nb<sub>V</sub> und Nb<sub>Li</sub> (ILN) weisen deutliche Unterschiede im Vergleich zum Experiment auf.

#### 4.3.5 Bipolaronen

Für alle betrachteten Strukturen werden die TDDFT-Rechnungen im Einklang mit der Beschreibung für die Polaronen im vorangegangenen Kapitel ausgeführt. Dabei werden *scissors shifts* von 0.66, 0.73, 0.79 bzw. 0.46 eV auf Nb<sub>Li</sub> (SLN), Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub>, Nb<sub>V</sub> bzw. Nb<sub>Li</sub> (ILN) angewendet. Damit streut außer für ILN der Anstieg der Energiedifferenzen zwischen HSE06 und PBEsol weniger als es bei den Polaronen beobachtet wurde. Im Gegensatz zu Abb. 4.12 treten nun klare Unterschiede zwischen Nb<sub>Li</sub> (SLN) und Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> in den berechneten Spektren in Abb. 4.13 auf. Generell sind die Absorptionspeaks von Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> bezüglich Nb<sub>Li</sub> (SLN) um mindestens 0.5 eV blauverschoben mit Ausnahme der ordentlichen dielektrischen Funktion  $\varepsilon_{\perp}(\omega)$  im Falle der höheren Defektkonzentration. Dort zeigt das Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> Defektpaar eine Absorption in einem breiten Bereich um 2.4 eV. Während das Absorptionsmaximum für das Bipolaron am Antisitedefekt verglichen mit dem Peak des Polarons in SLN nur leicht blauverschoben ist, ist der entsprechende Shift für Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> klar erkennbar. Quantitativ beträgt dieser je nach Konzentration und Polarisationsrichtung 0.5 bis 0.7 eV. Vergleichbar mit den Peakpositionen von Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub> sind außerdem die der Defekte Nb<sub>V</sub> und Nb<sub>Li</sub> (ILN). Diese sind im Gegensatz bezüglich der Polaronenabsorptionspeaks jedoch nur leicht blauverschoben.

Hinsichtlich des experimentell gemessenen Absorptionsmaximums bei 2.5 eV [172] sind die Modelle, die Zwischengitteratome enthalten und mit Einschränkung das Antisiteatom in ILN, welches eine breitgefächerte zwei- oder dreifach Peakstruktur besitzt, geeignete Konfigurationen, um diesen Umstand zu beschreiben. Die Peakmaxima von Nb<sub>Li</sub> (SLN) sind im Vergleich mit dem Experiment dagegen deutlich rotverschoben. Leichte Abweichungen von 0.25 eV nach unten ( $\varepsilon_{\perp}(\omega)$  bei Nb<sub>V</sub>-V<sub>Li</sub>) oder nach oben ( $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$  bei Nb<sub>V</sub>)



**Abbildung 4.13:** Imaginärteil der dielektrischen Funktion aus LRC-TDDFT-Rechnungen (durchgezogene Linien). Zum Vergleich sind jeweils TDDFT-Ergebnisse mithilfe der Unabhängige-Teilchen-Approximation abgebildet. Die Bipolaronabsorption setzt bei  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) vor allem für  $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$  am frühesten ein. H bezeichnet eine hohe Defektkonzentration mit  $\text{Li:Nb} = 88\%$  und L eine niedrige Konzentration von  $\text{Li:Nb} = 96\%$ . Unterschiedliche Zellgrößen und Defektkonzentrationen erklären die verschiedenen Oszillatorstärken zwischen L und H. Die gepunkteten vertikalen Linien markieren das experimentell beobachtete Peakmaximum bei 2.5 eV [172].

berücksichtigt, werden die Peakmaxima bei den restlichen Modellen exakt beschrieben, wobei in ILN die Absorptionspeaks deutlich breiter sind als bei den Modellen mit Zwischengitterdefekten. Bei Kombination der beiden Befunde bezüglich Polaronen und Bipolaronen zeigt sich, dass eine geringere Separation der jeweiligen Peakmaxima nicht den experimentellen Ergebnissen entspricht, die einen Wert von 0.86 eV ergaben. Das bedeutet, dass die TDDFT-Ergebnisse das Zwischengitter–Lithiumvakanz–Defektmodell als einzige Konfiguration ausweisen, die im Einklang mit den Messungen steht. Das schließt insbesondere das in der Literatur verbreitete Modell des  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{--Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  ( $4d^1\text{--}4d^1$ ) Bipolarons aus. Auch hier gilt, dass experimentell gemessene Absorptionsspektren in ordentlicher und außerordentlicher Polarisationsrichtung dieselbe Peakposition aufweisen, wobei das ordentliche Spektrum ein wenig höher liegt. Dies trifft bezogen auf die TDDFT-Ergebnisse am ehesten auf die Ilmenitstruktur zu, wobei Unterschiede in den übrigen Strukturen bei nachlassender Polaronenkonzentration schwinden.

Der Effekt, den das LRC-Kernel auf den Imaginärteil der dielektrischen Funktion hat, ist in Stärke und Ausprägung mit der Wirkung des LRC-Kernels auf das Polaronenspektrum vergleichbar. Einzig bei  $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$  in ILN findet eine ungewöhnliche Absenkung der Oszillatorstärke unter Verwendung des LRC-Kernels statt. Die Gründe dafür sind unklar.

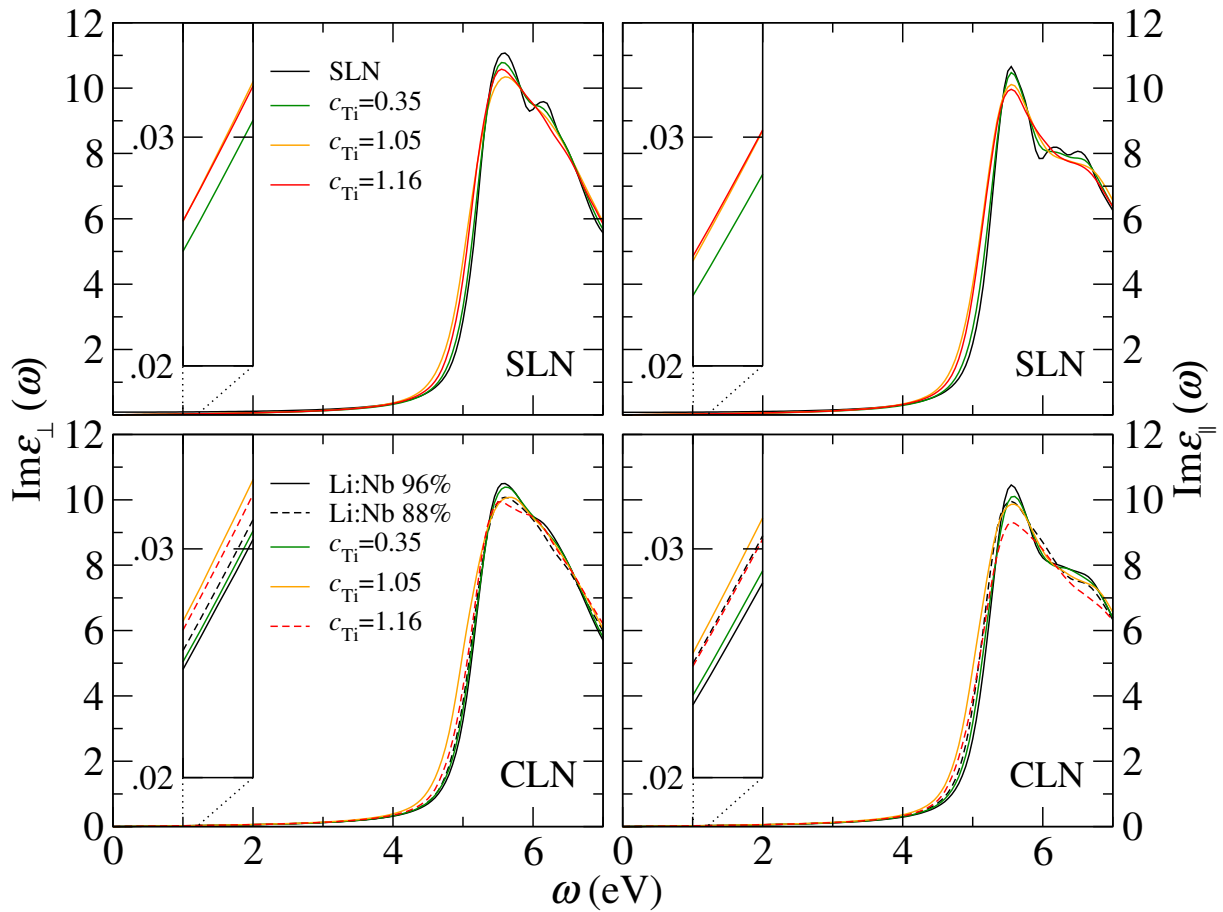
#### 4.3.6 Titan

Die berechneten Resultate für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind in Abb. 4.14 dargestellt. Wie im Fall von CLN wird bei den TDDFT-Rechnungen ein *scissors shift* von 1.4 eV und  $\alpha = 0.44$  verwendet, da wieder davon ausgegangen werden kann, dass die Defektatome die exzitonische Bindungsenergie und Bandlücke nicht fundamental ändern werden. Es werden weiterhin die drei Ti-Defektkonzentrationen im stöchiometrischen und kongruenten LN betrachtet. In der Abbildung zeigt sich, dass die Struktur des Hauptabsorptionspeaks im Vergleich mit SLN durch die Titandefekte größtenteils ausgewaschen wird, wie es auch bei CLN zu beobachten war. Ebenfalls wird der Beginn des Hauptabsorptionspeaks bei 5 eV zu niedrigeren Energien transferiert, was aus der Verschiebung der Leitungsbänder nach unten resultiert.

Im Fall von SLN ist es interessant festzustellen, dass die optische Absorption keine monotone Funktion der Titankonzentration ist: Bei Energien innerhalb der Bandlücke, vergrößert in den Insets von Abb. 4.14, fällt die dielektrische Funktion zunächst deutlich, wenn Titanatome in das Material eingebracht werden. Steigt die Titankonzentration weiter, steigt auch die dielektrische Funktion. Dieses Verhalten gilt nicht ausschließlich für die Titaneindiffundierung, sondern kann auch bei CLN im Vergleich zu SLN beobachtet werden. Die Einbettung von Titan in CLN hat mit wachsender Konzentration von  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  Substitutionsatomen ohne Ausnahme einen Anstieg der Absorption zur Folge. Generell ist hier anzumerken, dass die Änderungen in der dielektrischen Funktion durch die Ver-

breiterung  $\eta$  in der Kohn-Sham-Antwortfunktion überbetont werden. Der große Sprung zwischen SLN und defektbehafteten LN ist in seiner Ausprägung in erster Linie ein Artefakt dieser Verbreiterung. Wird die Verbreiterung gegen null reduziert, tendiert die imaginäre dielektrische Funktion innerhalb der Bandlücke gegen null. Die Tatsache, dass sich das Absorptionsverhalten durch (steigende) Titandotierung kaum ändert, bestätigt die exzellenten Wellenleitereigenschaften von Ti:LN auf Grundlage der  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  Modellierung.

Weiterhin ist es wichtig, anzumerken, dass die Änderungen der dielektrischen Funktionen durch Titaneindiffusion im Bereich der absoluten Genauigkeit der dielektrischen Funktionen liegen. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde, ist dieses Problem durch das Hinzufügen der Konvergenzoffsets weitgehend entschärft. Dies gilt selbstverständlich auch für die anderen optischen Funktionen, die im Weiteren hier betrachtet werden.



**Abbildung 4.14:** Imaginärteil der dielektrischen Funktion bei Konzentrationen von  $0.35$ ,  $1.05$  und  $1.16 \times 10^{21}$  Titanatomen pro  $\text{cm}^3$  im stöchiometrischen (obere Panele) und kongruenten (untere Panele) Lithiumniobat. Die Komponenten des elektrischen Feldes orthogonal (links,  $\perp$ ) und parallel (rechts,  $\parallel$ ) zur  $c$ -Achse sind separat dargestellt. Die Konzentrationen von  $0.35$  und  $1.05 \times 10^{21}$  Ti Atomen pro  $\text{cm}^3$  sind in der  $3 \times 3 \times 3$  Superzellen verwirklicht, wo sie im kongruenten Fall einem Li:Nb Verhältnis von 96 % ausgesetzt sind. Die Konfiguration mit  $1.16 \times 10^{21}$  Ti Atomen pro  $\text{cm}^3$  ist in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle modelliert, wobei bei kongruenten LN zusätzlich ein niedrigeres Li:Nb Verhältnisses von 88 % vorliegt, was durch die Strichelung der Linien betont werden soll. Die Vergrößerung in den Insets zeigt den Energiebereich von  $1.0$ – $1.2$  eV und ist repräsentativ für die Lage der dielektrischen Funktionen innerhalb der optischen Bandlücke. Auf die SLN-Kurven in den oberen Insets wird im Sinne einer besseren Auflösung verzichtet. Sie verlaufen knapp oberhalb von  $0.08$ .

Es gibt leider nur wenig experimentelle Daten für die Reflektivität von Titan-eindiffundiertem Lithiumniobat, die direkt mit den aktuellen Resultaten verglichen werden können. Die frequenzabhängige Reflektivität  $R(\omega)$  kann mithilfe des Brechungsindex  $n(\omega)$  und des Absorptionsindex

$$\kappa(\omega) = \left( \frac{|\varepsilon(\omega)| - \operatorname{Re} \varepsilon(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

berechnet werden, wobei gilt

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + \kappa(\omega)^2}{[n(\omega) + 1]^2 + \kappa(\omega)^2} . \quad (4.5)$$

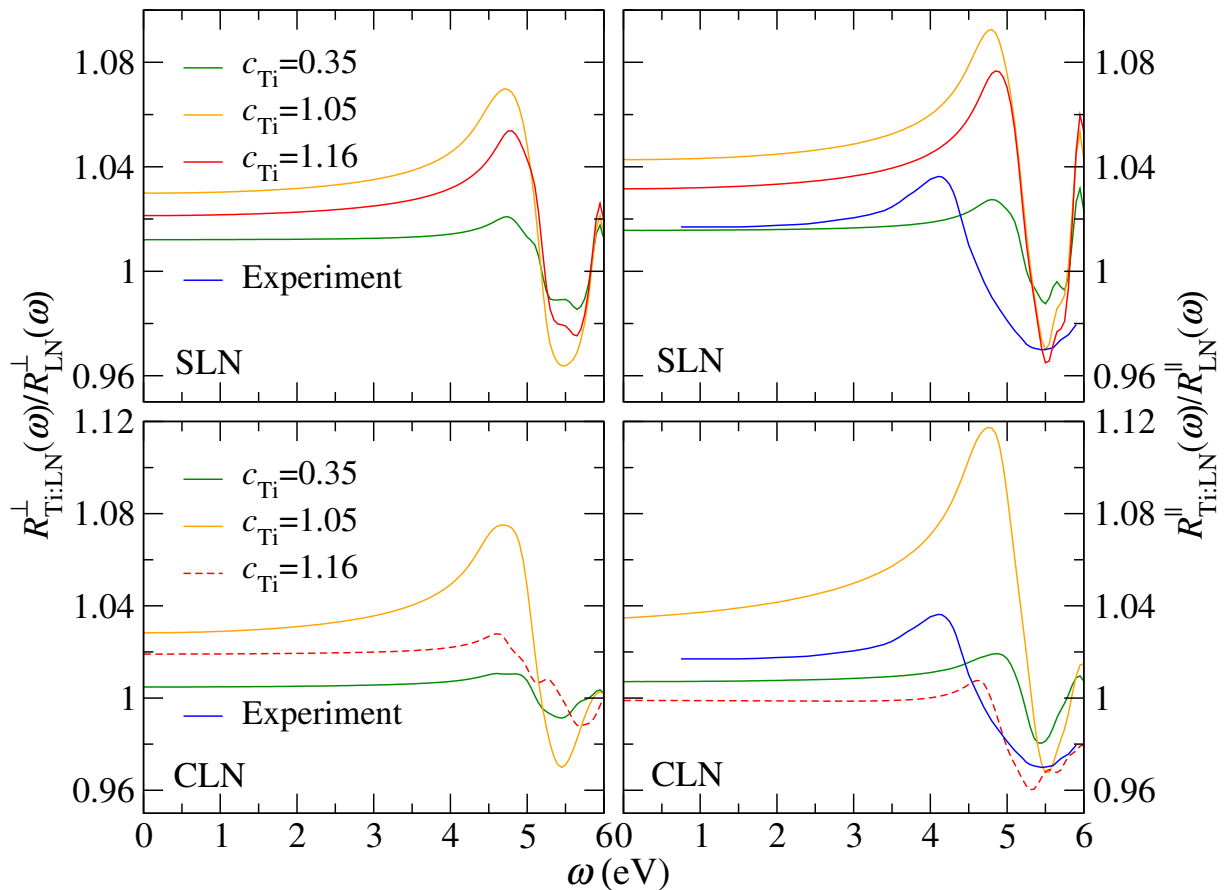
Suche *et al.* [195] haben das Verhältnis der Reflektivitäten von Titan-eindiffundiertem und kongruentem LN parallel zur  $c$ -Achse, also das Verhältnis  $R_{\text{Ti:CLN}}(\omega)/R_{\text{CLN}}(\omega)$ , an einer Probe mit unbekannter Verunreinigungskonzentration zwischen  $0.1$  und  $1.5 \times 10^{21}$  Titanatomen pro  $\text{cm}^3$  gemessen. In Abb. 4.15 sind die experimentellen Befunde zusammen mit den aktuellen Resultaten für  $R_{\text{Ti:SLN}}(\omega)/R_{\text{SLN}}(\omega)$  und  $R_{\text{Ti:CLN}}(\omega)/R_{\text{CLN}}(\omega)$  dargestellt. Es zeigt sich, dass die experimentelle Defektkonzentration durch die vergleichbare Größenordnung der Änderungen innerhalb des theoretisch modellierten Bereichs von  $0.35$  bis  $1.16 \times 10^{21}$  Titanatomen pro  $\text{cm}^3$  liegen könnte.

Die qualitativen Charakteristika der experimentellen Kurve können gut reproduziert werden. Das auffälligste Merkmal ist der Peak in der relativen Reflektivität zwischen  $4.5$  und  $5 \text{ eV}$ . Dieser wird durch die Reduktion der Bandlücke mit wachsender Fremdatomkonzentration im Material verursacht und hat damit dieselbe Ursache wie die Rotverschiebung des Absorptionspeaks in der imaginären dielektrischen Funktion von kongruentem LN. Daher ist der Peak der relativen Reflektivität keine direkte Signatur der Titanfremdatome sondern ein indirekter Effekt, dessen Peakposition jedoch Aufschluss über die Verunreinigungskonzentration geben kann: Mit steigender Anzahl an Fremdatomen verschiebt sich der Peak zu niedrigeren Energien. Des Weiteren hängt die Größe der Reflektivität von der Titankonzentration ab. Sie wird durch die Anzahl an zusätzlichen elektronischen Zuständen bestimmt, die resonant mit den Leitungsbändern sind und sich mit der Konzentration erhöhen. Die Inkonsistenzen bei den zwei höheren Titankonzentrationen ergeben sich aus der Anordnung der Punktdefekte, was im Fall von kongruentem LN noch einmal ausführlich diskutiert wird.

Bei CLN muss beachtet werden, dass Titandotierungen in Konfigurationen mit verschiedenen Li:Nb Verhältnissen, also  $88\%$  in Rechnungen in der  $80$  atomigen Superzelle und  $96\%$  in der  $270$  atomigen Superzelle, realisiert werden. Das Verhalten der optischen Funktionen ist stark von der Modellierung der Punktdefekte, insbesondere der Wechselwirkung unter ihnen, geprägt. Dies wird am offensichtlichsten für Ti:CLN in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle mit  $c_{\text{Ti}} = 1.16 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Dort befinden sich die  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  und  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Substitutionsatome in benachbarten Einheitszellen entlang der  $c$ -Achse. Da Niob- und Titandefekte an Lithiumpositionen für sehr ähnliche Gitterverzerrungen entlang der  $c$ -Achse im kationischen

Untergitter über die gesamte Einheitszelle sorgen, treten weitere Relaxationen für kongruentes LN nach Substitution des Lithiumatoms mit Titan aufgrund der begrenzten Zellgröße kaum auf. Dies erklärt, dass sich die Reflektivität im parallelen Fall innerhalb der Bandlücke nicht ändert. Die Struktur nach 4.5 eV ist wiederum mit der Änderung der Bandlücke und elektronischen Struktur zu begründen. Die Reflektivitätsänderung orthogonal zur  $c$ -Achse ist dagegen kaum von der geringen Superzellgröße betroffen.

Abweichungen vom erwarteten Verhalten sind außerdem für die Konzentrationen von  $1.05$  und  $1.16 \times 10^{21}$  Ti Atomen pro  $\text{cm}^3$  zu beobachten: Die zu erwartende Reihenfolge einer steigenden relativen Reflektivität ist vertauscht. Auch hier hängt dieser Befund von der begrenzten Superzellgröße und zusätzlich von der unterschiedlichen Modellierung der Defekte ab. Wie im Strukturvergleich zwischen  $2 \times 2 \times 2$  und  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle angemerkt wurde, finden weitere atomare Verschiebungen über die Grenze der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle, die für die Konzentration von  $1.16 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  benötigt wird, hinaus statt. Durch die Präsenz eines Defektatoms in jeder zweiten Superzelle entlang der  $c$ -Achse tritt so-



**Abbildung 4.15:** Relative Reflektivität  $R_{\text{Ti:SLN}}/R_{\text{SLN}}$  (oben) und  $R_{\text{Ti:CLN}}/R_{\text{CLN}}$  (unten) im Vergleich mit experimentellen Daten aus [195] für CLN bei einer unbekannten Titankonzentration  $c_{\text{Ti}}$  zwischen 0.1 und 1.5. Die Komponenten des elektrischen Feldes orthogonal und ( $\perp$ ) und parallel ( $\parallel$ ) zur  $c$ -Achse werden getrennt dargestellt. Die gestrichelte rote Linie bei CLN verdeutlicht die unterschiedliche Antisitekonzentration zu den beiden anderen Kurven. Weitere Informationen über die Verunreinigungskonzentrationen und Li:Nb Verhältnisse sind der Beschreibung von Abb. 4.14 zu entnehmen.

mit einer teilweise Redundanz der Gitterrelaxationen auf, die den entscheidenden Einfluss auf die optischen Funktionen aufweisen. Die Konzentration von  $1.05 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ist zwar ähnlich zu  $1.16 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , jedoch bietet die  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle andere Möglichkeiten der Defektanordnung. Hier äußert sich die verwendete Modellierung dahingehend, dass ein Titan-Defektcluster in der  $x$ - $y$ -Ebene um die  $c$ -Achse herum angeordnet ist, wobei trotz oder gerade aufgrund der Nähe zueinander größere optische Effekte erzielt werden können. Die Fälle zeigen, dass vergleichbare Defektkonzentrationen durch unterschiedliche Anordnung der Atome unterschiedliche Wirkung auf die optischen Funktionen aufweisen können. Damit ist, wie anfangs vermutet, bewiesen, dass die Bewertung der Ergebnisse unter Vorbehalt des Einflusses der Modellierung zu vollziehen ist.

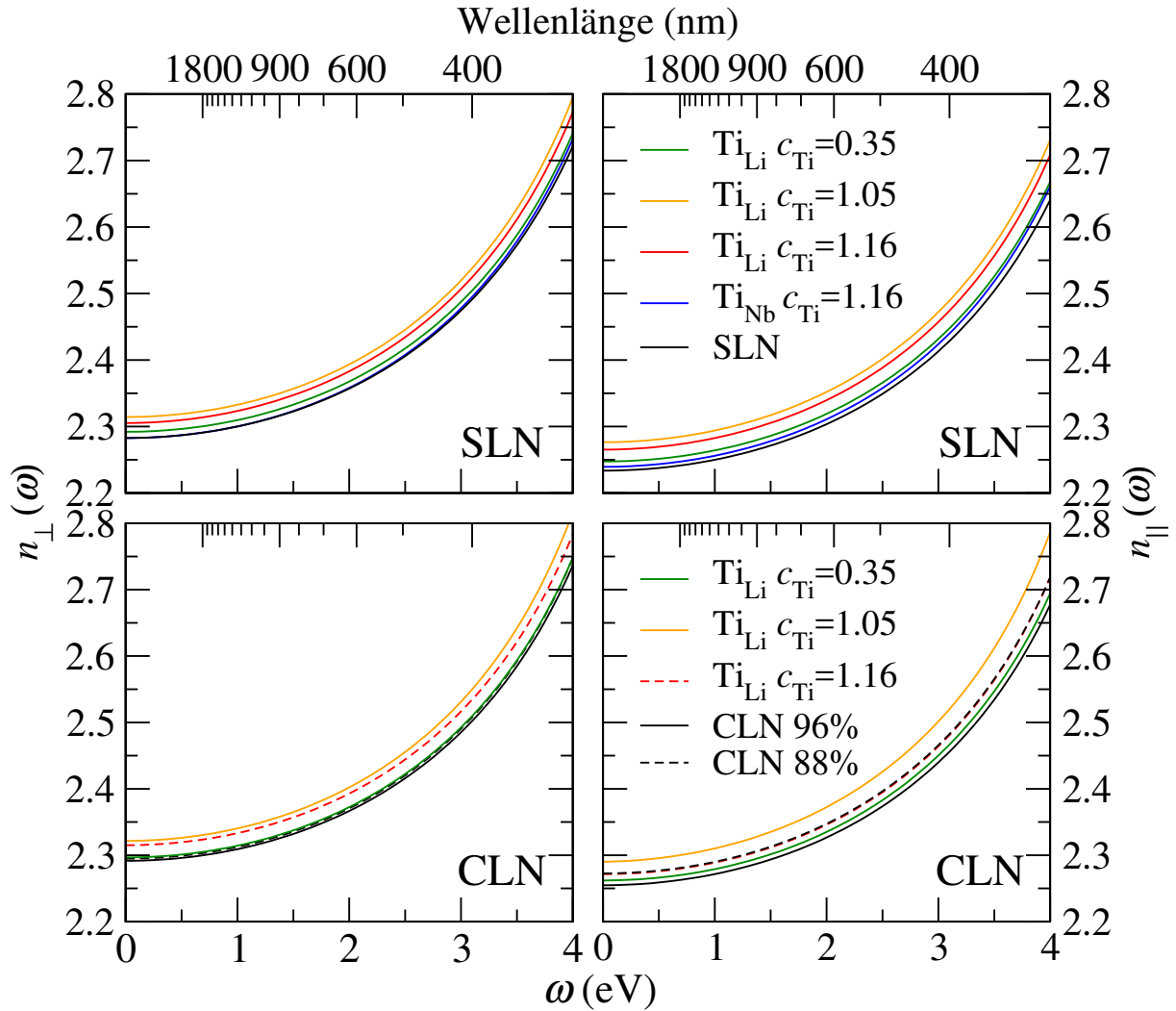
Quantitative Messungen der Änderung des Brechungsindex können weitere Erkenntnisse über die Plausibilität der verwendeten Defektmodelle bieten. Laut experimentellen Messungen induziert die Titaneindiffusion in LN eine absolute Änderung des Brechungsindex im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  [176, 195], die unterhalb der numerischen Genauigkeit liegt, die in den Berechnungen in den für die Simulation dieser Defekte benötigten Superzellen erzielt werden kann. Diese Situation wird durch das Offsetverfahren entschärft, welches die Genauigkeit um etwa den Faktor 100 erhöht.

Die berechneten Brechungsindizes werden in Abb. 4.16 präsentiert. Auch hier muss bei CLN beachtet werden, dass Titandefekte in Konfigurationen mit verschiedenen Li:Nb Verhältnissen eingebracht werden. Diese Tatsache ist beim Vergleich der Brechungsindizes von Ti:CLN zu berücksichtigen, insbesondere für die außerordentliche Einfallsrichtung  $n_{\parallel}(\omega)$ . Mit steigender Konzentration an Titanfremdatomen steigt dabei der Wert von  $n_{\parallel}(\omega)$ , jedoch kehrt eine hohe Konzentration von  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites und  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  Substitutionsatomen diesen Effekt um. Dies geschieht aufgrund der Defekt-Defekt-Wechselwirkung, wie es im Falle der Reflektivität bereits dargelegt wurde.

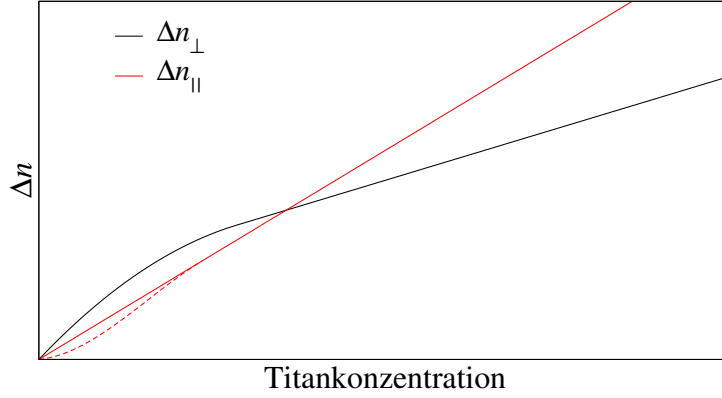
Es zeigt sich, dass der Versuch einer realitätsnäheren Beschreibung der Titaneindiffusion unter Berücksichtigung der Antisitedefekte für eine genauere Analyse der Änderung des Brechungsindex eher zu Problemen führt als mehr Klarheit zu verschaffen. Dieser Eindruck ist jedoch nicht durchgängig gültig. Da bei der Simulation der Titaneindiffusion in CLN in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle die optischen Effekte in außerordentlicher Richtung „ausgeschaltet“ werden, lässt sich nun genauer analysieren, welche Gitterverzerrungen dafür verantwortlich sind, dass es beim  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  Defekt zu einer deutlichen Erhöhung des gewöhnlichen Brechungsindex kommt und beim  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Defekt nicht. Die zusätzliche Einbringung des Titandefektatoms in CLN in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle verursacht weiterhin die starke Kontraktion des umgebenden Sauerstoffoktaeders und weitere Verschiebungen in der  $x$ - $y$ -Ebene, die nicht im Niobdefekt begründet sind. Dass lediglich Gitterverzerrungen für die Änderung des Brechungsindex verantwortlich sind, kann durch Resubstitution anderer Defektatome auf den  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  Gitterplatz bewiesen werden. Interessanterweise führt die erneute Ersetzung von  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  mit Niob ohne eine Gitterrelaxation durch-



zuführen zu ununterscheidbaren Kurven des Brechungsindex von der von  $\text{Ti}_{\text{Li}}$ . Sogar die Rücksubstitution mit Lithium sorgt für die Erhöhung des gewöhnlichen und außergewöhnlichen Brechungsindex. Damit ist der große Unterschied der Auswirkung von  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  und  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  auf den gewöhnlichen Brechungsindex klar auf den photoelastischen Effekt durch die unterschiedliche Relaxation der umgebenden Atome zurückzuführen und nicht etwa durch die verschiedene Polarisierbarkeit der Defektatome oder den elektrooptischen Effekt, in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen in [181], die aus experimentellen Beobachtungen hergeleitet wurden. Die Elektronendichte, die mit den Titanorbitalen assoziiert werden kann, ist an den Titanplätzen lokalisiert, so wie es bereits im Zusammenhang mit der Bandstruktur (Abb. 4.8) diskutiert wurde. Dies kann als Hinweis aufgefasst werden, dass die Titanzustände stark atomaren Orbitalen ähneln, die kaum mit den Hostzuständen hybridisieren.



**Abbildung 4.16:** Brechungsindizes  $n(\omega)$  von stöchiometrischen (obere Panele) und kongruenten (untere Panele) LN mit verschiedenen Titankonzentrationen. Die ordentliche  $n_{\perp}$  und außerordentliche  $n_{\parallel}$  Komponenten des Brechungsindex sind separat in den linken bzw. rechten Panelen dargestellt. Weitere Informationen über die Verunreinigungskonzentrationen und Li:Nb Verhältnisse sind der Beschreibung von Abb. 4.14 zu entnehmen.



**Abbildung 4.17:** Qualitativer Verlauf der Brechungsindexänderungen mit zunehmender Titankonzentration, wie sie von Suche *et al.* und Minakata *et al.* beobachtet wurden. Sättigungseffekte in den experimentellen Daten von Caccavale *et al.* sind hier nicht berücksichtigt. Die gestrichelte Linie deutet die Abweichung vom linearen Verhalten des außerordentlichen Brechungsindex an, welche von Suche *et al.* und Caccavale *et al.* beschrieben wurde.

Experimentelle Messungen bei einer Wellenlänge von 630 nm (1.97 eV) zeigen, dass der außerordentliche Brechungsindex fast linear mit der Titankonzentration steigt, während der ordentliche Brechungsindex eine konkave aber monoton steigende Kurve bildet, deren späterer Verlauf linear ist [176, 195, 204]. Ein qualitativer Verlauf der experimentellen Kurven ist in Abbildung 4.17 nachgebildet. Des Weiteren liegt die Änderung von  $n_{\perp}$  während des konkaven Verhaltens oberhalb der vom außerordentlichen Brechungsindex. Bei größeren Titankonzentrationen, die im Bereich der hier modellierten Konzentrationen liegen, beträgt die Steigung der Änderung des gewöhnlichen Brechungsindex etwa die Hälfte des außergewöhnlichen Brechungsindex. Dies zeigt sich beim Blick auf Abb. 4.16 auch in den aktuellen theoretischen Daten, die die obere Grenze der experimentell betrachteten Titankonzentrationen bilden, indem die außerordentlichen Brechungsindizes weiter auffächern als die ordentlichen. Die einzige Ausnahme, Ti:CLN in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle, kann mit der durch die Grenzen der Modellierung unrealistische Lage der Defektatome unberücksichtigt bleiben. Die Defekt-Defekt-Wechselwirkung, die bei hohen Konzentrationen vorliegt, erlaubt jedoch keine Aussagen über den genauen Verlauf des Brechungsindex-Konzentration-Profiles. Es kann jedoch festgehalten werden, dass der Brechungsindex mit zunehmender Titankonzentration steigt. Was die Auswirkungen des Umstandes betrifft, ob Titan in stöchiometrischem oder kongruentem LN simuliert wird, kann ausgesagt werden, dass ein Anstieg der Brechungsindizes in CLN etwas gedämpfter ausfällt als in SLN.

Die experimentellen Befunde sind uneindeutig, bis zu welcher Konzentration das konkave Verhalten vorliegt und wie lange die Änderung  $\Delta n_{\perp}$  oberhalb der Änderung  $\Delta n_{\parallel}$  liegt. Während Suche *et al.* [195] einen Schnittpunkt bei etwa  $0.38 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  beobachteten, bestimmten Minakata *et al.* [176] diesen bei etwa  $0.14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Dies kann möglicherweise auf die verschiedenen Messmethoden und auf die verwendeten Proben zurückzuführen sein. Während die Höhe der (extrapolierten) Brechungsindexänderung von Minakata *et al.* mit den aktuellen theoretischen Werten übereinstimmt, ist sie bei Suche *et al.* etwa

doppelt so hoch. Andererseits sahen Caccavale *et al.* [204] eine Saturierung der Brechungsindexänderung bei lediglich  $\Delta n_{\perp} = 0.0111$  und  $\Delta n_{\parallel} = 0.0284$ , d.h. Größenordnungen, die bei den aktuellen Ergebnissen schon in der  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle bei geringer Konzentration von etwa  $0.25 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  auftreten, was einen Widerspruch zu den Messungen von Suche *et al.* darstellt.

Diese stark schwankenden quantitativen Ergebnisse zeigen ihrerseits eine hohe Unsicherheit in den Messungen auf, in denen Konzentrationsprofil und Brechungsindex separat bestimmt und aufeinander kalibriert werden müssen. Die theoretischen konzentrationsabhängigen Änderungen der Brechungsindizes sind in einem Bereich modelliert, in dem das experimentell beobachtete konkave Verhalten nicht mehr (deutlich) auftritt. Es erscheint jedoch weniger plausibel, dass sich bei der Verwendung noch größerer Superzellen ein Effekt offenbart, der den ordentlichen Brechungsindex deutlich stärker ansteigen lässt als den außerordentlichen. Dies legt der Blick auf die Gitterverzerrungen der  $2 \times 2 \times 2$  und  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle nahe, die sich lokal ähneln und damit von der Zellgröße unabhängig sind.

In der Literatur wurden Szenarien diskutiert, bei denen die  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites entscheidend bei der Einbindung von Titan in das Kristallgitter von kongruentem Lithiumniobat mitwirken [183, 205–208]. Im Hinblick auf die gesammelten theoretischen Daten ist dabei ein Modell von Kollwe *et al.* [183] erwähnenswert, in dem bei niedrigeren Titankonzentrationen im Bereich der Antisitekonzentration (etwa  $0.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  im Li-Vakanz-Modell) vorwiegend eine Ersetzung von  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  durch  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  stattfindet. Die aktuellen Daten unterstützen im Wesentlichen dieses Modell, wobei jedoch neben einer Ersetzung der Antisites durch Titanatome auch eine Substitution der  $\text{Li}_{\text{Li}}$  Lithiumatome erfolgen müsste: Die optische Signatur der  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites zeigt sich in den aktuellen Berechnungen fast ausschließlich durch die Erhöhung des außerordentlichen Brechungsindex. Die Ersetzung der Antisites durch Titanatome hätte somit einen Anstieg des ordentlichen Brechungsindex zu bedeuten, während  $n_{\parallel}$  eher sinkt. Dies kann aus dem Vergleich von  $n(\omega)$  für  $\text{Ti}_{\text{Li}}:\text{SLN}$  und  $\text{CLN}$  gefolgert werden. Somit ist der alleinige Mechanismus, dass nur die Antisiteatome durch Titanatome ausgetauscht werden, unwahrscheinlich, da dies nicht zu einem Anstieg des außerordentlichen Brechungsindex führt. Finden beide Prozesse, Lithium- und Antisitesubstitution durch Titan, während der Titaneindiffundierung statt, könnte das zu den experimentell beobachteten Kurven der Brechungsindexänderung führen, wobei sich das lineare Verhalten bei Verringerung der zur Verfügung stehenden Antisites einstellt.

Bezüglich der von Caccavale *et al.* experimentell festgestellten Saturierung des Brechungsindex bei etwa  $0.25 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  besteht im Hinblick auf die aktuellen theoretischen Ergebnisse besonders für den außerordentlichen Brechungsindex bei dieser Konzentration die Möglichkeit, dass aufgrund der Defekt-Defekt-Wechselwirkung keine Änderung mehr auftritt. Dies ist im Rahmen der betrachteten Modelle jedoch eher unwahrscheinlich, da dies nicht oder eventuell deutlich später zur Saturierung von  $n_{\perp}$  führen würde. Ausgehend von

den experimentellen Befunden, welche Ti auf einen Nb Gitterplatz nachweisen, kann auch eine vermehrte Besetzung dieser Gitterplätze bei erhöhter Konzentration stattfinden. Die optische Signatur dieses Defektes zeigt sich in Abbildung 4.16, wo er in höchster Konzentration von  $1.16 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  in einer einfach negativ geladenen Superzelle modelliert ist, da das  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  Atom durch ein dreiwertiges Atom ersetzt wird. Auch bei hoher Konzentration ändert sich der ordentliche Brechungsindex nicht, während der außerordentliche sich nur marginal und weit weniger als in den anderen Modellen ändert. Dies würde sich mit der Interpretation von Kollewe *et al.* decken, die folgerten, dass bei  $0.6 \times 10^{21}$  Titanatomen pro  $\text{cm}^3$  die Besetzung von Lithiumgitterplätzen und bei  $1.7 \times 10^{21}$  Titanatomen pro  $\text{cm}^3$  von Lithium- und Niobplätzen wahrscheinlich ist. Hinsichtlich dieser Überlegungen kann die frühe Saturierung, die von Caccavale *et al.* beobachtet wurde, darauf zurückzuführen sein, dass dort eventuell eine defektarme Probe mit wenig Antisites verwendet wurde. Andere Gründe, die hier nicht simuliert wurden, können Versetzungen und Risse in der Diffusionsschicht sein [181].

Es kann zusammenfassend festgehalten werden, dass eine Besetzung des Lithiumgitterplatzes durch Titan beide Brechungsindizes erhöht. Aussagen über den genauen Verlauf der Brechungsindexänderung können nicht getroffen werden, da dieser stark von der konkreten Modellierung der Punktdefekte beeinflusst wird. Zur allgemeinen Diskussion, ob Titan entweder Niob- oder Lithiumplätze in Lithiumniobat einnimmt [208], können jedoch eindeutige Aussagen getroffen werden. Aus den aktuellen Daten für  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  und  $\text{Ti}_{\text{Nb}}$  im Vergleich zum experimentell beobachteten Ausmaß der Änderung der Brechungsindizes kann gefolgert werden, dass aufgrund des mangelnden Einflusses von  $\text{Ti}_{\text{Nb}}$  auf  $n$  eindeutig die Besetzung von Lithiumgitterplätzen durch Titan als Ursache ausgemacht werden kann. Darüber hinaus kann im hier verwendeten Modell der Punktdefekte die alleinige Ersetzung von  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  nicht als Ursache für die Anstiege beider Brechungsindizes ausgemacht werden, sondern es müssen ein erheblicher Anteil der  $\text{Li}_{\text{Li}}$  Plätze durch Titan eingenommen werden.

## 4.4 Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die ionische und elektronische Struktur verschiedener intrinsischer und extrinsischer Punktdefekte und einfacher Defektcluster in Lithiumniobat berechnet. Im kongruenten Lithiumniobat war zusätzlich die Betrachtung der elektronischen Polaronen und Bipolaronen ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit. Im Rahmen dessen wurden verschiedene Defektmodelle wie  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN),  $\text{Nb}_{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{--}\text{V}_{\text{Li}}$  und  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (ILN) betrachtet, die allesamt die Bildung von (Bi)Polaronen am Defekt selbst (Polaron) oder bis zum benachbarten Niobatom hinaus (Bipolaron) zuließen. Die Position ihrer Defektlevel innerhalb der Bandlücke wurde analysiert und ihr Absorptionsverhalten anhand der imaginären dielektrischen Funktion innerhalb der optischen Bandlücke bestimmt. Konkret

konnte für die polaronische Absorption festgestellt werden, dass die beiden Modelle  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) und  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{-V}_{\text{Li}}$  Peakpositionen in der imaginären dielektrischen Funktion aufwiesen, die im Bereich des von Koppitz *et al.* [173] experimentell beobachteten Absorptionspeak von 1.64 eV lagen. Im Fall der Bipolaronen zeigten die Modelle mit einem Zwischengitterniobatom  $\text{Nb}_{\text{V}}$  und  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{-V}_{\text{Li}}$ , sowie  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (ILN) Absorptionspeaks nahe 2.5 eV, die den experimentell gemessenen Werten entsprachen [172]. In Kombination konnte somit nur das  $\text{Nb}_{\text{V}}\text{-V}_{\text{Li}}$  Modell klar unterscheidbare Absorptionspeaks von Polaronen und Bipolaronen in der dielektrischen Funktion liefern und zeigte daher die beste Übereinstimmung zu allen verfügbaren experimentellen Daten. Überraschenderweise konnte insbesondere das  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) Antisitemodell, welches in der Literatur bisher für die Bildung von Polaronen und Bipolaronen verantwortlich gemacht wurde [6], die Trennung der Absorptionspeaks von 0.9 eV nicht erklären.

Die getroffenen Voraussagen stehen unter dem Vorbehalt, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung korrekt beschrieben wurde. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die exzitonische Bindungsenergie mit meist deutlich unter 0.1 eV als zu gering abgeschätzt wurde. Einzige Anhaltspunkte für die Größenordnung solcher Effekte im Falle von Defektzuständen liefern Rinke *et al.* [175], die die Bindungsenergie von einfach bzw. zweifach negativ geladenen Sauerstoffvakanz in Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) auf um die 0.5 eV mithilfe der Bethe-Salpeter-Gleichung bestimmten. Dieser Wert muss jedoch relativiert werden durch a) die größere Bandlücke bzw. höhere Defektlevel in  $\text{MgO}$  und b) der Tatsache, dass die Defektzustände an anionischen Fehlstellen anstatt an kationischen Defekten gebildet werden. Wie groß die vernachlässigten Bindungseffekte auch immer sein mögen, werden sie nicht die zu geringe Peakposition im Falle des Bipolarons beim Antisitedefekt in SLN nach oben korrigieren können. Somit bleibt die Haupteigenschaft, das  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (SLN) Modell auf Grundlage von Punktdefekten ausschließen zu können, unangetastet. Auch wenn in Testrechnungen Defektcluster im Sinne des Li-Vakanz-Modells nach Li *et al.* [169] berücksichtigt werden, bleibt die Lage des Bipolaronenniveaus nahezu unverändert.  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisites in ILN sind weiterhin denkbar, sofern sich erhebliche polaronische Bindungsenergien im Falle des Polarons ergeben. Voraussetzung wären ausgedehnte Ilmenitsequenzen im kongruenten Lithiumniobat, die starken Einfluss auf die elektronische Bandstruktur haben.

Da trotz diverser betrachteten Defektmodelle  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  als einer der Hauptdefekte in Lithiumniobat gilt, stand seine Auswirkung auf die optischen Spektren weiter im Mittelpunkt. Mit ihm als Punktdefekt wurde kongruentes LN modelliert. Kleine Strukturen in der imaginären dielektrischen Funktion wurden mit zunehmender Defektkonzentration ausgewaschen. Ebenso konnte mit wachsender Konzentration an Antisites gezeigt werden, dass der außerordentliche Brechungsindex weiter anstieg, während sich der ordentliche Brechungsindex kaum änderte. Dies und die damit einhergehende Verminderung der Doppelbrechung entsprach den experimentellen Befunden. Auch die Ersetzung von Lithium durch Titan konnte die optischen Funktionen in ähnlicher Weise beeinflussen. Ein zentraler Unter-

schied zum Antisitemodell war der klare Anstieg des ordentlichen Brechungsindex mit der Titankonzentration im Einklang mit den experimentellen Daten. Auch die Tatsache, dass sich die Brechungsindexänderung stärker für den außerordentlichen Brechungsindex vollzog, war für die betrachteten Titankonzentrationen in Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen. Insgesamt zeigte sich, dass sich trotz der unterschiedlichen von der Superzellgröße abhängigen Qualität der optischen Funktionen ein konsistentes Verhalten ergab und die Anwendung einer Offsetkorrektur erfolgreich war. So konnte gezeigt werden, dass wachsende Defektkonzentrationen wachsende Änderungen der Brechungsindizes induzierten. Die deutlich unterschiedlichen Ausprägungen der Änderungen bei Titan bei den beiden hohen Defektkonzentrationen ging auf die verschiedenen Defektmodelle zurück und offenbarte die Grenzen einer wechselwirkungsfreien Defektsimulation. Daher konnten unter dem Strich nur qualitative Aussagen getroffen werden. Die Anwesenheit eines zusätzlichen Antisitedefekts für die Simulation von Ti:CLN verursachte in der Regel dasselbe qualitative Verhalten der Brechungsindizes wie Ti:SLN bezüglich der Titankonzentration, fällt jedoch quantitativ gedämpfter aus. Nur die höchsten Antisite- und Titankonzentrationen verursachten Abweichungen von diesem Verhalten, was als Artefakt der Modellierung angesehen werden konnte.

Um sicherzustellen, dass ein  $\text{Ti}_{\text{Nb}}^{4+}$  Defekt nicht denselben Effekt auf die optischen Funktionen aufweisen konnte wie das  $\text{Ti}_{\text{Li}}^{4+}$  Substitutionsatom, wurde dieser in hoher Konzentration simuliert, womit gezeigt werden konnte, dass die durch ihn induzierten Änderungen marginal waren. Alle gesammelten Befunde stimmten am ehesten mit dem Modell von Kollwe *et al.* [183] überein, dass eine Besetzung von Antisites bei niedrigen und von  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  Plätzen bei hohen Titankonzentrationen vorsieht. Jedoch legte der Vergleich der Brechungsindizes von  $\text{Ti}_{\text{Li}}$  und  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  nahe, dass eine erhebliche Menge an Lithium Plätzen durch Titan bei geringerer Konzentration besetzt werden müsste, da sonst die experimentell beobachtete Änderung der Brechungsindizes, insbesondere des außerordentlichen Brechungsindex, nicht stattfinden kann.

## Kapitel 5

# Ausblick

In den vorangegangenen Kapiteln konnten verschiedene Ergebnisse präsentiert werden, die mehr Klarheit in den einzelnen Fragestellungen im Rahmen der Verwendung von LN als optisches Material bringen konnten. Die heutigen theoretischen und rechentechnischen Möglichkeiten wurden dabei oft ausgereizt. Dies führte im Allgemeinen zu sehr soliden Abschätzungen von realistischen Effekten in Lithiumniobat und Lithiumtantalat. Da es wie im Allgemeinen so auch hier immer Möglichkeiten der Verbesserung gibt, soll hier eine kurze Bewertung der verwendeten Methoden und ein Ausblick gegeben werden.

Die Berechnungen der Vibrationseffekte auf die elektronische Bandlücke entsprechen dem aktuellsten Stand der Forschung: Bessere Approximationen erfordern die konsequente Einbindung von elektronischen Selbstenergieeffekten im Rahmen des Quasiteilchenformalismus. Dies ist nach derzeitigem Kenntnisstand nur innerhalb einer GW-DFPT-AHC-Theorie zu erreichen [132]. Selbst wenn ein solcher Formalismus existierte, würde dieser höchstwahrscheinlich rechentechnisch zu anspruchsvoll sein.

Für eine quantitative Betrachtung des Phasenübergangs war der in dieser Arbeit präsentierte Ansatz aufgrund des Auftretens von anharmonischen Effekten nur eine ungefähre Approximation. Anharmonische Effekte lassen sich innerhalb der Dichtefunktionaltheorie gut mit Molekulardynamikmethoden beschreiben, wobei reine Molekulardynamik eine kaum erreichbare Vielzahl an Simulationsschritten ( $10^6 - 10^7$  [209]) im Falle von Lithiumniobat und Lithiumtantalat in der nötigen  $3 \times 3 \times 3$  Superzelle [154] beanspruchen würde. Alternative Methoden sollen an dieser Stelle kurz skizziert werden. Die UP-TILD-Methode (*upsampled thermodynamic integration using Langevin dynamics*) [209] vertraut auf die thermodynamische Integration einer  $\lambda$ -anteiligen Verbindung freier Vibrationsenergie, deren eine Grenze das komplett quasiharmonische System ist und die andere Seite durch das komplett anharmonische System gebildet wird, welches mittels Langevin-Molekulardynamik simuliert wird. Damit kann die Anzahl der nötigen Molekulardynamikschritte, die innerhalb des Langevin-Formalismus um eine zufällige Komponente ergänzt sind und im UP-TILD-Formalismus keine voll auskonvergierten Konvergenzpa-

parameter benötigen, um etwa zwei Größenordnungen reduziert werden, ist jedoch im Fall der hier betrachteten Materialien immer noch sehr aufwendig. Eine weitere signifikante Effizienzsteigerung kann mithilfe der Konstruktion von interatomaren Potentialen innerhalb der TU-TILD-Methode (*two-stage* UP-TILD) [210] erfolgen, die aus einer Langevin-Molekulardynamik (LD) Simulation extrahiert werden. Der oben beschriebene Schritt wird nun mit den interatomaren Potentialen durchgeführt. Eine zweite thermodynamische Integration zwischen diesem Hilfssystem und einer LD-Simulation liefert schließlich den anharmonischen freien Vibrationsenergiebeitrag mit deutlich reduzierter Anzahl an nötigen LD-Schritten. Damit kommt die Anwendung auch für LN und LT in Reichweite. Im Hinblick auf diesen dargelegten Aufwand ist die approximative Anwendung des vorgestellten pragmatischen Formalismus, der nur auf die verhältnismäßig leicht zu berechnende Phononendispersion beruht, für eine Vielzahl von Systemen eine deutliche Erleichterung.

Die Simulation der Punktdefekte wurde in verschiedenen großen Superzellen vorgenommen. Die atomare Struktur um die Punktdefekte herum konnte schon in der kleinen 80 atomigen Superzelle gut beschrieben werden. Durch genauere Analyse zeigte es sich jedoch, dass weitreichendere Effekte vermutlich noch in der 270 atomigen Superzelle durch die endliche Größe beschränkt waren, sodass dort immer noch schwache Defekt-Defekt-Wechselwirkungen auftraten. Die elektronische Struktur offenbarte, dass die Dispersion der Polaronenniveaus in der  $3\times 3\times 3$  Superzelle verschwand, sodass die elektronische Struktur keine offensichtlichen Wechselwirkungseffekte mehr offenbarte und somit eine vertrauensvolle Basis für weitere Rechnungen darstellte. Eine Erhöhung der Superzelle auf 480 Atome stellt in den DFT-Rechnungen keine übergroße Hürde dar [169], ist im Hinblick auf die optischen Berechnungen im TDDFT-Formalismus jedoch problematisch. Die  $3\times 3\times 3$  Superzelle offenbarte größere Schwierigkeiten, voll konvergierte Rechnungen durchzuführen, da Speicherbedarf und Rechenzeit enge Grenzen setzten. Aufgrund der überzeugenden Ergebnisse und der rechentechnischen Beschränkungen entspricht die in dieser Arbeit betrachtete Defektkonzentration den derzeitigen Möglichkeiten.

Der Einsatz der Hybridfunktionale ist selbstverständlich ein Kompromiss weitaus aufwendigere Quasiteilchen-Berechnungen zu vermeiden.  $G_0W_0$ - und HSE06-Bandlücken sind in hervorragender Übereinstimmung und die Lage der Polaronenniveaus werden durch das HSE06-Funktional im Vergleich zur experimentellen Lage der polaronischen Absorptionspeaks plausibel beschrieben, sodass auch ohne  $GW$ -Approximation sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Als Ausblick bietet es sich an, Polaronenniveaus aus HSE06- und  $GW$ -Rechnungen zu vergleichen, um besseren Einblick in deren Güte zu erhalten.

Die größte Unsicherheit in den TDDFT-Rechnungen in dieser Arbeit gehen aus der LRC-Approximation der exzitonischen Effekte im Austauschkorrelationsfunktional hervor. An dieser Stelle sind weitergehende Studien in erster Linie wünschenswert. Obwohl wahrscheinlich eine der grundlegenden Erkenntnisse, dass Polaronen und Bipolaronen am  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  Antisitedefekt im Gegensatz zu den experimentellen Befunden keine klar unterscheidba-



ren Absorptionspeaks liefern, sich durch die Berücksichtigung der exzitonischen Bindungsenergie nicht ändern wird, wäre es höchst interessant, diese Effekte weiter zu untersuchen. Leider stellt dieses Unterfangen derzeit eine enorme Hürde dar. Die Arbeit von Rinke *et al.* [175] zeigt, dass BSE-Rechnungen in einer 64 atomigen Supercelle erfolgreich sein können. Da die TDDFT-Ergebnisse in der 80 atomigen Supercelle schon in guter Übereinstimmung mit denen der 270 atomigen Supercelle waren, ließe sich die exzitonische Bindungsenergie sehr genau abschätzen. Dennoch ist es fraglich, ob dies in absehbarer Zeit möglich sein wird, da BSE-Rechnungen in LN deutlich komplexer sind als in MgO, welches Rinke *et al.* betrachteten.

Wie gesagt, wurden alle Erkenntnisse aus der Modellierung von Punktdefekten gewonnen, die die experimentell gemessenen atomaren Abstände und Charakteristika der optischen Funktionen schon erstaunlich gut beschrieben. Weitere Verbesserungen können durch die Modellierung von Defektclustern erzielt werden [169]. Andererseits sind dort größere Supercellen für eine realistische Simulation notwendig, was folglich die TDDFT-Rechnungen verkompliziert. Dennoch waren die hier veröffentlichten Rechnungen auf Grundlage der Punktdefekte bereits so erfolgreich, dass die wesentlichen Effekte kompletter Cluster schon beschrieben werden konnten. Weiterhin kann der Einfluss von Ladungskorrekturen, die dafür sorgen, dass die elektrostatische Energie geladener Defekte deutlich schneller mit der Supercellgröße konvergiert, mitberücksichtigt werden. Ebenfalls nicht untersucht wurde der Einfluss des Ti-Konzentrationsgradienten, der in realen Systemen durch die Technik der Eindiffusion entsteht und für eine zusätzliche Änderung der Brechungsindizes sorgen kann. Auch hier erschweren neben der aufzuwendenden Supercellgröße auch die Periodizität der Supercellen und das damit verbundene Sägezahnprofil der Konzentration eine mögliche Simulation.

## Anhang A

# Publikationen des Autors zum Thema

Michael Friedrich, Arthur Riefer, Simone Sanna, W. G. Schmidt und Arno Schindlmayr: *Phonon dispersion and zero-point renormalization of  $\text{LiNbO}_3$  from density-functional perturbation theory*. J. Phys.: Condens. Matter, 27(38):385402, 2015.

Arthur Riefer, Michael Friedrich, Simone Sanna, Uwe Gerstmann, Arno Schindlmayr und W. G. Schmidt:  *$\text{LiNbO}_3$  electronic structure: Many-body interactions, spin-orbit coupling, and thermal effects*. Phys. Rev. B, 93:075205, 2016.

Michael Friedrich, Arno Schindlmayr, W. G. Schmidt und Simone Sanna:  *$\text{LiTaO}_3$  phonon dispersion and ferroelectric transition calculated from first principles*. phys. status solidi (b), 253(4):683–689, 2016.

Michael Friedrich, W. G. Schmidt, Arno Schindlmayr und Simone Sanna: *Optical properties of titanium-doped lithium niobate from time-dependent density-functional theory*. Phys. Rev. Materials, 1:034401, 2017.

Michael Friedrich, W. G. Schmidt, Arno Schindlmayr und Simone Sanna: *Polaron optical absorption in congruent lithium niobate from time-dependent density-functional theory*. Phys. Rev. Materials, 1:054406, 2017.

Michael Friedrich, W. G. Schmidt, Arno Schindlmayr und Simone Sanna: *Erratum: Polaron optical absorption in congruent lithium niobate from time-dependent density-functional theory [Phys. Rev. Materials **1**, 54406 (2017)]*. Phys. Rev. Materials, 2:019902, 2018.

## Anhang B

# Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mir halfen, dass sie in dieser Form gelingen konnte. Ich danke Prof. Dr. Arno Schindlmayr für sein Vertrauen, dass er die notwendigen Rahmenbedingungen geschaffen hat und mir die Möglichkeit gab, wissenschaftlich zu arbeiten und fachfremd in der theoretischen Physik zu promovieren. Seine Fähigkeit, komplexe Sachverhalte einfach erklären zu können, ermöglichten mir schon vor Beginn meiner Promotion einen leichten Einstieg in die Welt der Dichtefunktionaltheorie. Besonderen Dank richtet sich ebenfalls an Prof. Dr. Simone Sanna, der stets ein offenes Ohr für mich hatte und dessen Anregungen mir halfen, meine Ergebnisse sukzessiv zu verbessern, auch während des Verfassens dieser Arbeit. Die hilfreichen Besprechungen mit und Ratschläge von Prof. Dr. Arno Schindlmayr, Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt und Prof. Dr. Simone Sanna bildeten den Grundstein für das Gelingen dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Dr. Arthur Riefer für die anfängliche Unterstützung in Softwarefragen, ohne die mir der Beginn meiner Promotionszeit wohl schwerer gefallen wäre. Außerdem bedanke ich mich bei Simone Lange, die mir bei einigen organisatorischen Belangen helfen konnte. Allgemein möchte ich das positive Arbeitsumfeld hervorheben, welches in der theoretischen Physik auf dem N3 Flur herrscht, in dem ich mich sehr wohlfühlte.

Zum Schluss möchte ich meiner Freundin Agnes einen Dank aussprechen, da sie mich geduldig meine Arbeit schreiben ließ, zu welcher Tageszeit es auch war und mich moralisch unterstützte.

# Literaturverzeichnis

- [1] WEIS, R. S. und T. K. GAYLORD: *Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure*. Applied Physics A, 37(4):191–203, 1985.
- [2] BALLMAN, A. A.: *Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique*. J. Am. Ceram. Soc., 48(2):112–113, 1965.
- [3] VOLK, T. und M. WÖHLECKE: *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, Band 115. Springer Science & Business Media, 2008.
- [4] LERNER, P., C. LEGRAS und J.P. DUMAS: *Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium*. J. Crys. Growth, 3(Supplement C):231 – 235, 1968.
- [5] BOYSEN, H. und F. ALTORFER: *A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in  $\text{LiNbO}_3$* . Acta Crystallogr. Sec. B, 50(4):405–414, 1994.
- [6] SCHIRMER, O. F., M. IMLAU, C. MERSCHJANN und B. SCHOKE: *Electron small polarons and bipolarons in  $\text{LiNbO}_3$* . J. Phys.: Condens. Matter, 21(12):123201, 2009.
- [7] JERMANN, F., M. SIMON und E. KRÄTZIG: *Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities*. J. Opt. Soc. Am. B, 12(11):2066–2070, 1995.
- [8] CARRUTHERS, J. R., G. E. PETERSON, M. GRASSO und P. M. BRIDENBAUGH: *Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate*. J. Appl. Phys., 42(5):1846–1851, 1971.
- [9] ABRAHAMS, S.C., H.J. LEVINSTEIN und J.M. REDDY: *Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24 and 1200 C*. J. Phys. Chem. Solids, 27(6):1019 – 1026, 1966.
- [10] BHAUMIK, I., S. GANESAMOORTHY, R. BHATT, A. K. KARNAL, V. K. WADHAWAN, P. K. GUPTA, K. KITAMURA, S. TAKEKAWA und M. NAKAMURA: *The ferroelectric phase transition in lithium tantalate single crystals: A composition-dependence study*. J. Appl. Phys., 103(1):014108, 2008.

- [11] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 136:B864–B871, 1964.
- [12] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, 1965.
- [13] HEDIN, L.: *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*. Phys. Rev., 139:A796–A823, 1965.
- [14] THOMAS, L. H.: *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23(5):542–548, 1927.
- [15] FERMI, E.: *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6:602–607, 1927.
- [16] FERMI, E.: *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. Z. Phys., 48(1):73–79, 1928.
- [17] JONES, R. O. und O. GUNNARSSON: *The density functional formalism, its applications and prospects*. Rev. Mod. Phys., 61:689–746, 1989.
- [18] BECKE, A. D.: *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*. J. Chem. Phys., 98(2):1372–1377, 1993.
- [19] CEPERLEY, D.: *Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions*. Phys. Rev. B, 18:3126–3138, 1978.
- [20] CEPERLEY, D. M. und B. J. ALDER: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett., 45:566–569, 1980.
- [21] PERDEW, J. P. und ALEX ZUNGER: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23:5048–5079, 1981.
- [22] KOHN, W.: *Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals*. Rev. Mod. Phys., 71:1253–1266, 1999.
- [23] BECKE, A. D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98(7):5648–5652, 1993.
- [24] PERDEW, J. P. und Y. WANG: *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. Phys. Rev. B, 33:8800–8802, 1986.
- [25] PERDEW, J. P. und Y. WANG: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, 45:13244–13249, 1992.

- [26] PERDEW, J. P., K. BURKE und M. ERNZERHOF: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868, 1996.
- [27] PERDEW, J. P.: *Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation*. In: ZIESCHE, P. und H. ESCHRIG (Herausgeber): *Electronic Structure of Solids '91*, Seite 11. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [28] PERDEW, J. P., A. RUZSINSZKY, G. I. CSONKA, O. A. VYDROV, G. E. SCUSE-  
RIA, L. A. CONSTANTIN, X. ZHOU und K. BURKE: *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*. Phys. Rev. Lett., 100:136406, 2008.
- [29] ARMIENTO, R. und A. E. MATTSSON: *Functional designed to include surface ef-  
fects in self-consistent density functional theory*. Phys. Rev. B, 72:085108, 2005.
- [30] MATTSSON, A. E., R. ARMIENTO, J. PAIER, G. KRESSE, J. M. WILLS und  
T. R. MATTSSON: *The AM05 density functional applied to solids*. J. Chem. Phys.,  
128(8):084714, 2008.
- [31] KOHN, W. und A. E. MATTSSON: *Edge Electron Gas*. Phys. Rev. Lett., 81:3487–  
3490, 1998.
- [32] VITOS, L., B. JOHANSSON, J. KOLLÁR und H. L. SKRIVER: *Exchange energy in  
the local Airy gas approximation*. Phys. Rev. B, 62:10046–10050, 2000.
- [33] MATTSSON, A. E., R. ARMIENTO und T. R. MATTSSON: *Comment on “Restoring  
the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”*. Phys. Rev.  
Lett., 101:239701, 2008.
- [34] PERDEW, J. P., R. G. PARR, M. LEVY und J. L. BALDUZ: *Density-Functional  
Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy*.  
Phys. Rev. Lett., 49:1691–1694, 1982.
- [35] PERDEW, J. P. und M. LEVY: *Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital  
Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities*. Phys. Rev. Lett., 51:1884–  
1887, 1983.
- [36] SHAM, L. J. und M. SCHLÜTER: *Density-Functional Theory of the Energy Gap*.  
Phys. Rev. Lett., 51:1888–1891, 1983.
- [37] GUNNARSSON, O. und K. SCHÖNHAMMER: *Density-Functional Treatment of an  
Exactly Solvable Semiconductor Model*. Phys. Rev. Lett., 56:1968–1971, 1986.
- [38] GODBY, R. W., M. SCHLÜTER und L. J. SHAM: *Accurate Exchange-Correlation  
Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron*. Phys. Rev.  
Lett., 56:2415–2418, 1986.
- [39] GODBY, R. W., M. SCHLÜTER und L. J. SHAM: *Trends in self-energy operators  
and their corresponding exchange-correlation potentials*. Phys. Rev. B, 36:6497–  
6500, 1987.

- [40] SCHONHAMMER, K. und O. GUNNARSSON: *Discontinuity of the exchange-correlation potential in density functional theory*. J. Phys. C, 20(24):3675, 1987.
- [41] MORI-SÁNCHEZ, P., A. J. COHEN und W. YANG: *Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction*. Phys. Rev. Lett., 100:146401, 2008.
- [42] COHEN, A. J., P. MORI-SÁNCHEZ und W. YANG: *Insights into Current Limitations of Density Functional Theory*. Science, 321(5890):792–794, 2008.
- [43] HEYD, J., G. E. SCUSERIA und M. ERNZERHOF: *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*. J. Chem. Phys., 118(18):8207–8215, 2003.
- [44] KRUKAU, A. V., O. A. VYDROV, A. F. IZMAYLOV und G. E. SCUSERIA: *Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals*. J. Chem. Phys., 125(22):224106, 2006.
- [45] PAIER, J., M. MARSMAN, K. HUMMER, G. KRESSE, I. C. GERBER und J. G. ÁNGYÁN: *Screened hybrid density functionals applied to solids*. J. Chem. Phys., 124(15):154709, 2006.
- [46] CURTISS, L. A., K. RAGHAVACHARI, P. C. REDFERN und J. A. POPLE: *Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation*. J. Chem. Phys., 106(3):1063–1079, 1997.
- [47] ADAMO, C., M. ERNZERHOF und G. E. SCUSERIA: *The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional*. J. Chem. Phys., 112(6):2643–2649, 2000.
- [48] GARZA, A. J. und G. E. SCUSERIA: *Predicting Band Gaps with Hybrid Density Functionals*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(20):4165–4170, 2016.
- [49] TERAOKURA, K., A. R. WILLIAMS, T. OGUCHI und J. KÜBLER: *Transition-Metal Monoxides: Band or Mott Insulators*. Phys. Rev. Lett., 52:1830–1833, 1984.
- [50] ANISIMOV, V. I., J. ZAAENEN und O. K. ANDERSEN: *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Phys. Rev. B, 44:943–954, 1991.
- [51] ANISIMOV, V. I., I. V. SOLOVYEV, M. A. KOROTIN, M. T. CZY.ZYK und G. A. SAWATZKY: *Density-functional theory and NiO photoemission spectra*. Phys. Rev. B, 48:16929–16934, 1993.
- [52] SOLOVYEV, I. V., P. H. DEDERICHs und V. I. ANISIMOV: *Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb*. Phys. Rev. B, 50:16861–16871, 1994.
- [53] DUDAREV, S. L., G. A. BOTTON, S. Y. SAVRASOV, C. J. HUMPHREYS und A. P. SUTTON: *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study*. Phys. Rev. B, 57:1505–1509, 1998.



- [54] COCOCCIONI, M. und S. DE GIRONCOLI: *Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method*. Phys. Rev. B, 71:035105, 2005.
- [55] CZYCHOLL, G.: *Theoretische Festkörperphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [56] DAVIDSON, E. R.: *Super-matrix methods*. Computer Physics Communications, 53(1):49 – 60, 1989.
- [57] GIANNOZZI, P., S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCOCCIONI, I. DABO, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI, S. FABRIS, G. FRATESI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A. P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI und R. M. WENTZCOVITCH: *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. J. Phys.: Condens. Matter, 21(39):395502, 2009.
- [58] TETER, M. P., M. C. PAYNE und D. C. ALLAN: *Solution of Schrödinger’s equation for large systems*. Phys. Rev. B, 40:12255–12263, 1989.
- [59] PHILLIPS, J. C. und L. KLEINMAN: *New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules*. Phys. Rev., 116:287–294, 1959.
- [60] HAMANN, D. R., M. SCHLÜTER und C. CHIANG: *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., 43:1494–1497, 1979.
- [61] LOUIE, S. G., S. FROYEN und M. L. COHEN: *Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations*. Phys. Rev. B, 26:1738–1742, 1982.
- [62] KOHANOFF, J.: *Electronic structure calculations for solids and molecules*. University Press Cambridge, 2006.
- [63] KLEINMAN, L. und D. M. BYLANDER: *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., 48:1425–1428, 1982.
- [64] HAMANN, D. R.: *Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials*. Phys. Rev. B, 88:085117, 2013.
- [65] SCHLIPF, M. und F. GYGI: *Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials*. Computer Physics Communications, 196:36 – 44, 2015.
- [66] VANDERBILT, D.: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B, 41:7892–7895, 1990.

- [67] BLÖCHL, P. E.: *Projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, 50:17953–17979, 1994.
- [68] GONZE, X., R. STUMPF und M. SCHEFFLER: *Analysis of separable potentials*. Phys. Rev. B, 44:8503–8513, 1991.
- [69] BARONI, S., S. DE GIRONCOLI, A. DAL CORSO und P. GIANNOZZI: *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*. Rev. Mod. Phys., 73:515–562, 2001.
- [70] BORN, M. und K. HUANG: *Dynamical Theory Of Crystal Lattices*. Oxford University Press Oxford, 1954.
- [71] YIN, M. T. und MARVIN L. COHEN: *Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to Si and Ge*. Phys. Rev. B, 26:3259–3272, 1982.
- [72] BARONI, S., P. GIANNOZZI und A. TESTA: *Green’s-function approach to linear response in solids*. Phys. Rev. Lett., 58:1861–1864, 1987.
- [73] GONZE, X. und J.-P. VIGNERON: *Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids*. Phys. Rev. B, 39:13120–13128, 1989.
- [74] GONZE, X.: *First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm*. Phys. Rev. B, 55:10337–10354, 1997.
- [75] GONZE, X. und C. LEE: *Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory*. Phys. Rev. B, 55:10355–10368, 1997.
- [76] HYLLERAAS, E. A.: *Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von  $H^-$ , He,  $Li^+$ ,  $Be^{++}$  usw.* Z. Phys., 65(3):209–225, 1930.
- [77] GONZE, X.: *Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order*. Phys. Rev. A, 52:1086–1095, 1995.
- [78] GONZE, X.: *Adiabatic density-functional perturbation theory*. Phys. Rev. A, 52:1096–1114, 1995.
- [79] ALLEN, P. B. und V. HEINE: *Theory of the temperature dependence of electronic band structures*. J. Phys. C, 9(12):2305, 1976.
- [80] ALLEN, P. B. und M. CARDONA: *Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium*. Phys. Rev. B, 23:1495–1505, 1981.
- [81] FAN, H. Y.: *Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors*. Phys. Rev., 82:900–905, 1951.

- [82] ANTONČÍK, E.: *On the theory of temperature shift of the absorption curve in non-polar crystals*. Czechoslovakij fiziceskij zurnal, 5(4):449–461, 1955.
- [83] PONCÉ, S., G. ANTONIUS, Y. GILLET, P. BOULANGER, J. LAFLAMME JANSSEN, A. MARINI, M. CÔTÉ und X. GONZE: *Temperature dependence of electronic eigenenergies in the adiabatic harmonic approximation*. Phys. Rev. B, 90:214304, 2014.
- [84] RUNGE, E. und E. K. U. GROSS: *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. Phys. Rev. Lett., 52:997–1000, 1984.
- [85] GROSS, E.K.U. und W. KOHN: *Time-Dependent Density-Functional Theory*. Adv. Quantum Chem., 21:255 – 291, 1990. Density Functional Theory of Many-Fermion Systems.
- [86] PETERSILKA, M., U. J. GOSSMANN und E. K. U. GROSS: *Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory*. Phys. Rev. Lett., 76:1212–1215, 1996.
- [87] BOTTI, S., A. SCHINDLMAYR, R. DEL SOLE und L. REINING: *Time-dependent density-functional theory for extended systems*. Rep. Prog. Phys., 70(3):357, 2007.
- [88] ADLER, S. L.: *Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids*. Phys. Rev., 126:413–420, 1962.
- [89] WISER, N.: *Dielectric Constant with Local Field Effects Included*. Phys. Rev., 129:62–69, 1963.
- [90] HYBERTSEN, M. S. und S. G. LOUIE: *Ab initio static dielectric matrices from the density-functional approach. II. Calculation of the screening response in diamond, Si, Ge, and LiCl*. Phys. Rev. B, 35:5585–5601, 1987.
- [91] REINING, L., V. OLEVANO, A. RUBIO und G. ONIDA: *Excitonic Effects in Solids Described by Time-Dependent Density-Functional Theory*. Phys. Rev. Lett., 88:066404, 2002.
- [92] BOTTI, S., F. SOTTILE, N. VAST, V. OLEVANO, L. REINING, H.-C. WEISSKER, A. RUBIO, G. ONIDA, R. DEL SOLE und R. W. GODBY: *Long-range contribution to the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory*. Phys. Rev. B, 69:155112, 2004.
- [93] BOTTI, S., A. FOURREAU, F. NGUYEN, Y.-O. RENAULT, F. SOTTILE und L. REINING: *Energy dependence of the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory: A simple model for solids*. Phys. Rev. B, 72:125203, 2005.
- [94] MARGUERON, S., A. BARTASYTE, A. M. GLAZER, E. SIMON, J. HLINKA, I. GREGORA und J. GLEIZE: *Resolved E-symmetry zone-centre phonons in LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub>*. J. Appl. Phys., 111(10):104105, 2012.

- [95] SANNA, S., S. NEUFELD, M. RÜSING, G. BERTH, A. ZRENNER und W. G. SCHMIDT: *Raman scattering efficiency in  $\text{LiTaO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$  crystals*. Phys. Rev. B, 91:224302, 2015.
- [96] RIDAH, A., P. BOURSON, M. D. FONTANA und G. MALOVICHKO: *The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in  $\text{LiNbO}_3$* . J. Phys.: Condens. Matter, 9(44):9687, 1997.
- [97] BARKER, A. S. und R. LOUDON: *Dielectric Properties and Optical Phonons in  $\text{LiNbO}_3$* . Phys. Rev., 158:433–445, 1967.
- [98] CLAUS, R., G. BORSTEL, E. WIESENDANGER und L. STEFFAN: *Directional dispersion and assignment of optical phonons in  $\text{LiNbO}_3$* . Z. Naturforsch. A, 27a:1187, 1972.
- [99] CHOWDHURY, M. R., G. E. PECKHAM und D. H. SAUNDERSON: *A neutron inelastic scattering study of  $\text{LiNbO}_3$* . J. Phys. C, 11(8):1671, 1978.
- [100] YANG, X., G. LAN, B. LI und H. WANG: *Raman Spectra and Directional Dispersion in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$* . Phys. Status Solidi (b), 142(1):287–300, 1987.
- [101] SCHWARZ, U. T. und M. MAIER: *Asymmetric Raman lines caused by an anharmonic lattice potential in lithium niobate*. Phys. Rev. B, 55:11041–11044, 1997.
- [102] REPELIN, Y., E. HUSSON, F. BENNANI und C. PROUST: *Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations*. J. Phys. Chem. Solids, 60(6):819 – 825, 1999.
- [103] CACIUC, V., A. V. POSTNIKOV und G. BORSTEL: *Ab initio structure and zone-center phonons in  $\text{LiNbO}_3$* . Phys. Rev. B, 61:8806–8813, 2000.
- [104] PARLINSKI, K., Z. Q. LI und Y. KAWAZOE: *Ab initio calculations of phonons in  $\text{LiNbO}_3$* . Phys. Rev. B, 61:272–278, 2000.
- [105] VEITHEN, M. und PH. GHOSEZ: *First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate*. Phys. Rev. B, 65:214302, 2002.
- [106] SCHMIDT, W. G., M. ALBRECHT, S. WIPPERMANN, S. BLANKENBURG, E. RAULS, F. FUCHS, C. RÖDL, J. FURTHMÜLLER und A. HERMANN:  *$\text{LiNbO}_3$  ground- and excited-state properties from first-principles calculations*. Phys. Rev. B, 77:035106, 2008.
- [107] TOYOURA, K.I, M. OHTA, A. NAKAMURA und K. MATSUNAGA: *First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate*. J. Appl. Phys., 118(6):064103, 2015.
- [108] JOHNSTON, W. D. und I. P. KAMINOW: *Temperature Dependence of Raman and Rayleigh Scattering in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$* . Phys. Rev., 168:1045–1054, 1968.

- [109] SERVOIN, J. L. und F. GERVAIS: *Soft vibrational mode in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*. Solid State Commun., 31(5):387 – 391, 1979.
- [110] OKAMOTO, Y., P. WANG und J. F. SCOTT: *Analysis of quasielastic light scattering in LiNbO<sub>3</sub> near T<sub>C</sub>*. Phys. Rev. B, 32:6787–6792, 1985.
- [111] KOJIMA, S.: *Order-disorder nature of ferroelectric phase transition in stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Crystals*. Ferroelectrics, 223(1):63–70, 1999.
- [112] LEHNERT, H., H. BOYSEN, F. FREY, A. HEWAT und P. RADAELLI: *A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>*. Z. Kristallogr., 212(10):712–719, 1997.
- [113] PHILLPOT, S. R. und V. GOPALAN: *Coupled displacive and order–disorder dynamics in LiNbO<sub>3</sub> by molecular-dynamics simulation*. Appl. Phys. Lett., 84(11):1916–1918, 2004.
- [114] LEE, D., H. XU, V. DIEROLF, V. GOPALAN und S. R. PHILLPOT: *Structure and energetics of ferroelectric domain walls in LiNbO<sub>3</sub> from atomic-level simulations*. Phys. Rev. B, 82:014104, 2010.
- [115] SANNA, S. und W. G. SCHMIDT: *Ferroelectric phase transition in LiNbO<sub>3</sub>: Insights from molecular dynamics*. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 59(9):1925–1928, 2012.
- [116] SAMUELSEN, E. J. und A. P. GRANDE: *The ferroelectric phase transition in LiTaO<sub>3</sub> studied by neutron scattering*. Z. Phys. B Condensed Matter, 24(2):207–210, 1976.
- [117] ABRAHAMS, S.C., E. BUEHLER, W.C. HAMILTON und S.J. LAPLACA: *Ferroelectric lithium tantalate–III. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the paraelectric structure at 940 K*. J. Phys. Chem. Solids, 34(3):521 – 532, 1973.
- [118] JIANGOU, Z., Z. SHIPIN, X. DINGQUAN, W. XIU und X. GUANFENG: *Optical absorption properties of doped lithium niobate crystals*. J. Phys.: Condens. Matter, 4(11):2977, 1992.
- [119] KASE, S. und K. OHI: *Optical absorption and interband faraday rotation in LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub>*. Ferroelectrics, 8(1):419–420, 1974.
- [120] CHING, W. Y., Z.-Q. GU und Y.-N. XU: *First-principles calculation of the electronic and optical properties of LiNbO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, 50:1992–1995, 1994.
- [121] THIERFELDER, C., S. SANNA, ARNO SCHINDLMAYR und W. G. SCHMIDT: *Do we know the band gap of lithium niobate?* Phys. Status Solidi (c), 7(2):362–365, 2010.

- [122] REDFIELD, D. und W. J. BURKE: *Optical absorption edge of LiNbO<sub>3</sub>*. J. Appl. Phys., 45(10):4566–4571, 1974.
- [123] HOBDEN, M.V. und J. WARNER: *The temperature dependence of the refractive indices of pure lithium niobate*. Phys. Lett., 22(3):243 – 244, 1966.
- [124] SCHLARB, U. und K. BETZLER: *Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: A generalized fit*. Phys. Rev. B, 48:15613–15620, 1993.
- [125] GONZE, X., G.-M. RIGNANESE, M. VERSTRAETE, J.-M. BEUKEN, Y. POUILLON, R. CARACAS, F. JOLLET, M. TORRENT, G. ZERAH, M. MIKAMI, P. GHOSEZ, M. VEITHEN, J.-Y. RATY, V. OLEVANO, F. BRUNEVAL, L. REINING, R. GODBY, G. ONIDA, D.R. HAMANN und D.C. ALLAN: *A brief introduction to the ABINIT software package*. Z. Kristallogr., 220:558–562, 2005.
- [126] GONZE, X., B. AMADON, P.-M. ANGLADE, J.-M. BEUKEN, F. BOTTIN, P. BOULANGER, F. BRUNEVAL, D. CALISTE, R. CARACAS, M. CÔTÉ, T. DEUTSCH, L. GENOVESE, PH. GHOSEZ, M. GIANTOMASSI, S. GOEDECKER, D.R. HAMANN, P. HERMET, F. JOLLET, G. JOMARD, S. LEROUX, M. MANCINI, S. MAZEVET, M.J.T. OLIVEIRA, G. ONIDA, Y. POUILLON, T. RANGEL, G.-M. RIGNANESE, D. SANGALLI, R. SHALTAF, M. TORRENT, M.J. VERSTRAETE, G. ZERAH und J.W. ZWANZIGER: *ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties*. Computer Physics Communications, 180(12):2582 – 2615, 2009. 40 YEARS OF CPC: A celebratory issue focused on quality software for high performance, grid and novel computing architectures.
- [127] MARQUES, M. A.L., M. J.T. OLIVEIRA und T. BURNUS: *Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory*. Computer Physics Communications, 183(10):2272 – 2281, 2012.
- [128] HAAS, P., F. TRAN und P. BLAHA: *Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals*. Phys. Rev. B, 79:085104, 2009.
- [129] MONKHORST, H. J. und J. D. PACK: *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B, 13:5188–5192, 1976.
- [130] SCHLEGEL, H. B.: *Optimization of equilibrium geometries and transition structures*. Journal of Computational Chemistry, 3(2):214–218, 1982.
- [131] PONCÉ, S., G. ANTONIUS, P. BOULANGER, E. CANNUCCIA, A. MARINI, M. CÔTÉ und X. GONZE: *Verification of first-principles codes: Comparison of total energies, phonon frequencies, electron–phonon coupling and zero-point motion correction to the gap between ABINIT and QE/Yambo*. Computational Materials Science, 83(Supplement C):341 – 348, 2014.

- [132] ANTONIUS, G., S. PONCÉ, P. BOULANGER, M. CÔTÉ und X. GONZE: *Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure*. Phys. Rev. Lett., 112:215501, May 2014.
- [133] HE, L., F. LIU, G. HAUTIER, M. J. T. OLIVEIRA, M. A. L. MARQUES, F. D. VILA, J. J. REHR, G.-M. RIGNANESE und A. ZHOU: *Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations*. Phys. Rev. B, 89:064305, 2014.
- [134] HERMET, P., M. VEITHEN und PH. GHOSEZ: *First-principles calculations of the nonlinear optical susceptibilities and Raman scattering spectra of lithium niobate*. J. Phys.: Condens. Matter, 19(45):456202, 2007.
- [135] TROULLIER, N. und J. L. MARTINS: *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Phys. Rev. B, 43:1993–2006, 1991.
- [136] VILLAR, R., E. GMELIN und H. GRIMM: *Specific heat of crystalline ferroelectrics at low temperatures*. Ferroelectrics, 69(1):165–178, 1986.
- [137] NAKAMURA, M., M. SEKITA, S. TAKEKAWA und K. KITAMURA: *Crystal growth and characterization of Nd, Mg co-doped near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>*. J. Crys. Growth, 290(1):144 – 148, 2006.
- [138] YAO, S., J. WANG, H. LIU, X. HU, H. ZHANG, X. CHENG und Z. LING: *Growth, optical and thermal properties of near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystal*. J. Alloys Compd., 455(1):501 – 505, 2008.
- [139] RUDTSCH, S.: *Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters*. Thermochimica Acta, 382(1):17 – 25, 2002. Developments in Calorimetry 2001.
- [140] LAWLESS, W. N.: *Specific heats of paraelectrics, ferroelectrics, and antiferroelectrics at low temperatures*. Phys. Rev. B, 14:134–143, 1976.
- [141] GLASS, A. M.: *Dielectric, Thermal, and Pyroelectric Properties of Ferroelectric LiTaO<sub>3</sub>*. Phys. Rev., 172:564–571, 1968.
- [142] KÖRMANN, F., A. DICK, B. GRABOWSKI, B. HALLSTEDT, T. HICKEL und J. NEUGEBAUER: *Free energy of bcc iron: Integrated ab initio derivation of vibrational, electronic, and magnetic contributions*. Phys. Rev. B, 78:033102, 2008.
- [143] VALTINER, M., M. TODOROVA, G. GRUNDMEIER und J. NEUGEBAUER: *Temperature Stabilized Surface Reconstructions at Polar ZnO(0001)*. Phys. Rev. Lett., 103:065502, 2009.
- [144] WIPPERMANN, S. und W. G. SCHMIDT: *Entropy Explains Metal-Insulator Transition of the Si(111)-In Nanowire Array*. Phys. Rev. Lett., 105:126102, 2010.

- [145] SANNA, S., C. THIERFELDER, S. WIPPERMANN, T. P. SINHA und W. G. SCHMIDT: *Barium titanate ground- and excited-state properties from first-principles calculations*. Phys. Rev. B, 83:054112, 2011.
- [146] INBAR, I. und R. E. COHEN: *Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$* . Phys. Rev. B, 53:1193–1204, 1996.
- [147] DRUMMOND, N. D. und G. J. ACKLAND: *Ab initio quasiharmonic equations of state for dynamically stabilized soft-mode materials*. Phys. Rev. B, 65:184104, 2002.
- [148] FABER, C., P. BOULANGER, C. ATTACALITE, E. CANNUCCIA, I. DUCHEMIN, T. DEUTSCH und X. BLASE: *Exploring approximations to the GW self-energy ionic gradients*. Phys. Rev. B, 91:155109, 2015.
- [149] RIEFER, A., S. SANNA, A. SCHINDLMAYR und W. G. SCHMIDT: *Optical response of stoichiometric and congruent lithium niobate from first-principles calculations*. Phys. Rev. B, 87:195208, 2013.
- [150] CARDONA, M.: *Renormalization of the Optical Response of Semiconductors by Electron–Phonon Interaction*. Phys. Status Solidi (a), 188(4):1209–1232, 2001.
- [151] PÄSSLER, R.: *Semi-empirical descriptions of temperature dependences of band gaps in semiconductors*. Phys. Status Solidi (b), 236(3):710–728, 2003.
- [152] CARDONA, M.: *Electron–phonon interaction in tetrahedral semiconductors*. Solid State Commun., 133(1):3 – 18, 2005.
- [153] MONSERRAT, B., G. J. CONDUIT und R. J. NEEDS: *Extracting semiconductor band gap zero-point corrections from experimental data*. Phys. Rev. B, 90:184302, 2014.
- [154] RIEFER, A., M. FRIEDRICH, S. SANNA, U. GERSTMANN, ARNO SCHINDLMAYR und W. G. SCHMIDT:  *$\text{LiNbO}_3$  electronic structure: Many-body interactions, spin-orbit coupling, and thermal effects*. Phys. Rev. B, 93:075205, 2016.
- [155] GIUSTINO, F.: *Electron-phonon interactions from first principles*. Rev. Mod. Phys., 89:015003, 2017.
- [156] BORDUI, P.F., R.G. NORWOOD, C.D. BIRD und G.D. CALVERT: *Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals*. J. Crys. Growth, 113(1):61 – 68, 1991.
- [157] PETERSON, G. E. und A. CARNEVALE:  *$93\text{Nb}$  NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate*. J. Chem. Phys., 56(10):4848–4851, 1972.
- [158] ABRAHAMS, S. C. und P. MARSH: *Defect structure dependence on composition in lithium niobate*. Acta Crystallogr. Sec. B, 42(1):61–68, 1986.



- [159] ZOTOV, N., H. BOYSEN, F. FREY, T. METZGER und E. BORN: *Cation substitution models of congruent LiNbO<sub>3</sub> investigated by X-ray and neutron powder diffraction.* J. Phys. Chem. Solids, 55(2):145 – 152, 1994.
- [160] BLÜMEL, J., E. BORN und TH. METZGER: *Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate.* J. Phys. Chem. Solids, 55(7):589 – 593, 1994.
- [161] IYI, N., K. KITAMURA, F. IZUMI, J.K. YAMAMOTO, T. HAYASHI, H. ASANO und S. KIMURA: *Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions.* J. Solid State Chem., 101(2):340 – 352, 1992.
- [162] WILKINSON, A. P., A. K. CHEETHAM und R. H. JARMAN: *The defect structure of congruently melting lithium niobate.* J. Appl. Phys., 74(5):3080–3083, 1993.
- [163] SMYTH, D. M.: *Defects and transport in LiNbO<sub>3</sub>.* Ferroelectrics, 50(1):93–102, 1983.
- [164] DONNERBERG, H., S. M. TOMLINSON, C. R. A. CATLOW und O. F. SCHIRMER: *Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO<sub>3</sub> crystals.* Phys. Rev. B, 40:11909–11916, 1989.
- [165] MEHTA, A., A. NAVROTSKY, N. KUMADA und N. KINOMURA: *Structural Transitions in LiNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub>.* J. Solid State Chem., 102(1):213 – 225, 1993.
- [166] ZOTOV, N., J. SCHNEIDER, H. BOYSEN und F. FREY: *Application of Combined Neutron and X-Ray Powder Diffraction Refinements to the Structure of Congruent Lithium Niobate.* In: *European Powder Diffraction 3*, Band 166 der Reihe *Materials Science Forum*, Seiten 631–636. Trans Tech Publications, 1994.
- [167] ABDI, F., M.D. FONTANA, M. AILLERIE und P. BOURSON: *Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO<sub>3</sub> and its relationship to optical properties.* Applied Physics A, 83(3):427–434, 2006.
- [168] XU, H., D. LEE, J. HE, S. B. SINNOTT, V. GOPALAN, V. DIEROLF und S. R. PHILLPOT: *Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO<sub>3</sub> from density functional theory calculations.* Phys. Rev. B, 78:174103, 2008.
- [169] LI, Y., W. G. SCHMIDT und S. SANNA: *Defect complexes in congruent LiNbO<sub>3</sub> and their optical signatures.* Phys. Rev. B, 91:174106, 2015.
- [170] LI, Y., W. G. SCHMIDT und S. SANNA: *Intrinsic LiNbO<sub>3</sub> point defects from hybrid density functional calculations.* Phys. Rev. B, 89:094111, 2014.
- [171] LI, Y., S. SANNA und W. G. SCHMIDT: *Modeling intrinsic defects in LiNbO<sub>3</sub> within the Slater-Janak transition state model.* J. Chem. Phys., 140(23):234113, 2014.

- [172] SWEENEY, K. L. und L. E. HALLIBURTON: *Oxygen vacancies in lithium niobate*. Appl. Phys. Lett., 43(4):336–338, 1983.
- [173] KOPPITZ, J., O. F. SCHIRMER und A. I. KUZNETSOV: *Thermal Dissociation of Bipolarons in Reduced Undoped LiNbO<sub>3</sub>*. EPL (Europhysics Letters), 4(9):1055, 1987.
- [174] NAHM, H. H. und C. H. PARK: *First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in LiNbO<sub>3</sub>: Comparison to phenomenological polaron theory*. Phys. Rev. B, 78:184108, 2008.
- [175] RINKE, P., A. SCHLEIFE, E. KIOUPAKIS, A. JANOTTI, C. RÖDL, F. BECHSTEDT, M. SCHEFFLER und C. G. VAN DE WALLE: *First-Principles Optical Spectra for F Centers in MgO*. Phys. Rev. Lett., 108:126404, 2012.
- [176] MINAKATA, M., S. SAITO, M. SHIBATA und S. MIYAZAWA: *Precise determination of refractive-index changes in Ti-diffused LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides*. J. Appl. Phys., 49(9):4677–4682, 1978.
- [177] CORRADI, G., I. M. ZARITSKII, A. HOFSTAETTER, K. POLGÁR und L. G. RAKITINA: *Ti<sup>3+</sup> on Nb site: A paramagnetic Jahn-Teller center in vacuum-reduced LiNbO<sub>3</sub>:Mg:Ti single crystals*. Phys. Rev. B, 58:8329–8337, 1998.
- [178] SÖTHE, H. und J.-M. SPAETH: *The site and local environment of Fe<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub> investigated with ENDOR*. J. Phys.: Condens. Matter, 4(49):9901, 1992.
- [179] ZALDO, C., C. PRIETO, H. DEXPERT und P. FESSLER: *Study of the lattice sites of Ti and Ni impurities in LiNbO<sub>3</sub> single crystals, by means of X-ray absorption spectroscopy*. J. Phys.: Condens. Matter, 3(23):4135, 1991.
- [180] BUCHAL, CH., S. MANTL und D. K. THOMAS: *Channeling Investigation of the Lattice Location of Ti in Ti-Implanted Optical Waveguides in LiNbO<sub>3</sub>*. MRS Proceedings, 100, 1988.
- [181] SUGII, K., M. FUKUMA und H. IWASAKI: *A study on titanium diffusion into LiNbO<sub>3</sub> waveguides by electron probe analysis and X-ray diffraction methods*. J. Mater. Sci., 13(3):523–533, 1978.
- [182] HAUER, B., R. VIANDEN, M. F. DA SILVA, L. REBOUTA, J. C. SOARES, E. DIEGUEZ und F. AGULLO-LOPEZ: *The lattice site of Ti in LiNbO<sub>3</sub>*. Journal of Physics: Condensed Matter, 6(1):267, 1994.
- [183] KOLLEWE, D., A. KLING, B.C. GRABMAIER, T. BREMER, W. HEILAND und W. ZIMMERMANN: *Lattice site location of Ti diffused and doped in LiNbO<sub>3</sub>*. Phys. Lett. A, 169(3):177 – 180, 1992.

- [184] SKEATH, P., W. T. ELAM, W. K. BURNS, F. A. STEVIE und T. H. BRIGGS: *Concentration dependence of the octahedral  $T^{4+}$  center in  $\text{LiNbO}_3$ : Its effect on refractive indices*. Phys. Rev. Lett., 59:1950–1953, 1987.
- [185] ARAUJO, R. M., K. LENGYEL, R. A. JACKSON, L. KOVÁCS und M. E. G. VALERIO: *A computational study of intrinsic and extrinsic defects in  $\text{LiNbO}_3$* . J. Phys.: Condens. Matter, 19(4):046211, 2007.
- [186] ROLLMANN, G., A. ROHRBACH, P. ENTEL und J. HAFNER: *First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite*. Phys. Rev. B, 69:165107, 2004.
- [187] SANSON, A., A. ZALTRON, N. ARGIOLOS, C. SADA, M. BAZZAN, W. G. SCHMIDT und S. SANNA: *Polaronic deformation at the  $\text{Fe}^{2+/3+}$  impurity site in  $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  crystals*. Phys. Rev. B, 91:094109, 2015.
- [188] ZWANZIGER, J. W.: *First-principles study of the nuclear quadrupole resonance parameters and orbital ordering in  $\text{LaTiO}_3$* . Phys. Rev. B, 79:033112, 2009.
- [189] NASSAU, K. und M. E. LINES: *Stacking-Fault Model for Stoichiometry Deviations in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  and the Effect on the Curie Temperature*. J. Appl. Phys., 41(2):533–537, 1970.
- [190] WALLE, CHRIS G. VAN DE und JÖRG NEUGEBAUER: *First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides*. Journal of Applied Physics, 95(8):3851–3879, 2004.
- [191] SANNA, SIMONE und WOLF GERO SCHMIDT: *Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory*. Phys. Rev. B, 81:214116, 2010.
- [192] KNACKE, O., O. KABASCHEWSKI und K. HESSELMANN: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [193] BARIN, I., O. KNACKE und O. KUBASCHEWSKI: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances: Supplement*. Springer-Verlag, New York, 1977.
- [194] JÓNSSON, H., G. MILLS und K. W. JACOBSEN: *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*. In: BERNE, B. J., G. CICCOTTI und D. F. COKER (Herausgeber): *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, Seite 385, Singapore, 1998. World Scientific.
- [195] LÜDTKE, H., W. SOHLER und H. SUCHE: *Characterization of  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  Optical Waveguides*. In: KERSTEN, R. T. und R. ULRICH (Herausgeber): *Dig. Workshop Integrated Optics*, Seiten 122–126. Technische Universität Berlin, 1980.
- [196] MARINI, A., C. HOGAN, M. GRÜNING und D. VARSANO: *yambo: An ab initio tool for excited state calculations*. Computer Physics Communications, 180(8):1392 – 1403, 2009.

- [197] SHARMA, S., J. K. DEWHURST, A. SANNA und E. K. U. GROSS: *Bootstrap Approximation for the Exchange-Correlation Kernel of Time-Dependent Density-Functional Theory*. Phys. Rev. Lett., 107:186401, 2011.
- [198] RIGAMONTI, S., S. BOTTI, V. VENIARD, C. DRAXL, L. REINING und F. SOTTILE: *Estimating Excitonic Effects in the Absorption Spectra of Solids: Problems and Insight from a Guided Iteration Scheme*. Phys. Rev. Lett., 114:146402, 2015.
- [199] BERGER, J. A.: *Fully Parameter-Free Calculation of Optical Spectra for Insulators, Semiconductors, and Metals from a Simple Polarization Functional*. Phys. Rev. Lett., 115:137402, 2015.
- [200] <http://elk.sourceforge.net>, 2004.
- [201] WIESENDANGER, E. und G. GÜNTHERODT: *Optical anisotropy of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{KNbO}_3$  in the interband transition region*. Solid State Commun., 14(4):303 – 306, 1974.
- [202] MAMEDOV, A. M., M. A. OSMAN und L. C. HAJIEVA: *VUV reflectivity of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  single crystals*. Applied Physics A, 34(3):189–192, 1984.
- [203] CORRADI, G., L. KOVÁCS und I. M. ZARITSKII: *Optical absorption edge and some shallow donor levels in  $\text{LiNbO}_3$  systems*. Radiation Effects and Defects in Solids, 150(1-4):211–219, 1999.
- [204] CACCAVALE, F., C. SADA, F. SEGATO und F. CAVUOTI: *Secondary ion mass spectrometry and optical characterization of  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  optical waveguides*. Appl. Surf. Sci., 150(1):195 – 201, 1999.
- [205] HOLMES, R. J. und D. M. SMYTH: *Titanium diffusion into  $\text{LiNbO}_3$  as a function of stoichiometry*. J. Appl. Phys., 55(10):3531–3535, 1984.
- [206] RICE, C. E. und R. J. HOLMES: *A new rutile structure solid-solution phase in the  $\text{LiNb}_3\text{O}_8\text{-TiO}_2$  system, and its role in Ti diffusion into  $\text{LiNbO}_3$* . J. Appl. Phys., 60(11):3836–3839, 1986.
- [207] TWIGG, M. E., D. M. MAHER, S. NAKAHARA, T. T. SHENG und R. J. HOLMES: *Study of structural faults in Ti-diffused lithium niobate*. Appl. Phys. Lett., 50(9):501–503, 1987.
- [208] SCHIRMER, O.F., O. THIEMANN und M. WÖHLECKE: *Defects in  $\text{LiNbO}_3$  – I. experimental aspects*. J. Phys. Chem. Solids, 52(1):185 – 200, 1991.
- [209] GRABOWSKI, B., L. ISMER, T. HICKEL und J. NEUGEBAUER: *Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum*. Phys. Rev. B, 79:134106, 2009.

- [210] DUFF, A. I., T. DAVEY, D. KORBMACHER, A. GLENSK, B. GRABOWSKI, J. NEUGEBAUER und M. W. FINNIS: *Improved method of calculating ab initio high-temperature thermodynamic properties with application to ZrC*. Phys. Rev. B, 91:214311, 2015.