

UNIVERSITÄT PADERBORN

DISSERTATION

**Elektronische und optische Eigenschaften
von Alkaliniobaten berechnet innerhalb
der Dichtefunktionaltheorie**

Autor: M.Sc. Falko Schmidt

Dissertation zum Erlangen des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (*Dr. rer. nat.*)

vorgelegt dem

Department Physik, Fakultät Naturwissenschaften,
Universität Paderborn

Erstgutachter: Prof. Dr. Arno Schindlmayr

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt

28. Juni 2023

Abstract

In this work, the ferroelectrics potassium niobate and lithium niobate shall be examined within density-functional theory and advanced methods. The focus lies in polarons in lithium niobate, additional charges bound to certain points within the crystal, which need to be determined, by a lattice relaxation. To this end, different point defects that could be the basis are investigated. Beyond the Nb_{Li} antisite and the V_{Li} lithium vacancy, which are sufficiently covered in literature, the $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ defect pair shall be examined.

After a thorough structural optimization of both materials, a multitude of methods is applied to identify promising candidates by comparison to experimental data. This includes charge densities, densities of states, band structures, binding energies, formation energies, and energy barriers. Special attention is given to the calculation of the dielectric function that allows for the deduction of different optical properties. The inherently underestimated band gap from density-functional theory is widened by quasiparticle shifts from a GW calculation, while excitonic and local-field effects are included by solving the Bethe-Salpeter equation. For potassium niobate, which is modelled without defects, nonlinear optical calculations could be performed in addition to the mentioned methods.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollen die Ferroelektrika Kaliumniobat und Lithiumniobat innerhalb der Dichtefunktionaltheorie und darauf aufbauender Methoden untersucht werden. Der Fokus liegt dabei auf Polaronen in Lithiumniobat, also Zusatzladungen, die durch eine Gitterverzerrung auf zu bestimmende Punkte im Kristall lokalisiert werden. Dazu werden verschiedene Punktdefekte betrachtet, die als möglicher Ausgangspunkt in Betracht kommen. Neben dem Nb_{Li} Antisite und der V_{Li} Lithiumvakanz, welche in der Literatur hinreichend beschrieben werden, soll auch das $\text{Nb}_{\text{V}} - \text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar betrachtet werden.

Nach einer gründlichen Strukturoptimierung beider Materialien wird eine Vielzahl an Methoden angewendet, um im Vergleich mit dem Experiment aussichtsreiche Kandidaten zu identifizieren. Dazu zählen Ladungsdichten, Zustandsdichten, Bandstrukturen, Bindungsenergien, Bildungsenergien und Energiebarrieren. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Berechnung der dielektrischen Funktion, welche die Ableitung verschiedener optischer Größen erlaubt. Die an sich zu kleine Bandlücke aus der Dichtefunktionaltheorie wird durch Quasiteilchenverschiebungen aus einer GW-Rechnung verbreitert, während exzitonische und Lokalfeldeffekte durch das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung eingebunden werden. Für Kaliumniobat, welches ohne Defekte modelliert wird, konnten zusätzlich zu den bereits genannten Methoden auch einige Rechnungen zur nichtlinearen Optik durchgeführt werden.

Danksagung

Zunächst möchte ich Arno Schindlmayr und Gero Schmidt für das Betreuen der Arbeit danken. Das Vertrauen welches sie in mich legten, die Dissertation auf meine Art zu Ende zu bringen, ist sicherlich nicht selbstverständlich.

Bei der Arbeitsgruppe möchte ich mich für Hilfestellungen aller Art bedanken. Beispielhaft und in beliebiger Reihenfolge möchte ich hierzu Maximilian Kulke für die entspannte Stimmung im Büro, Marc Landmann und Uwe Gerstmann für technische Hilfe, sowie Sergej Neufeld, Adriana Bocchini und Agnieszka Kozub für ertragreiche Gespräche nennen.

Da die theoretische Physik ohne experimentelle Bestätigung nicht immer sonderlich handfest wirkt, möchte ich an dieser Stelle auch meine Koautoren aus der Experimentalphysik erwähnen. Die Zusammenarbeiten mit der AG Silberhorn sowie der von Simone Sanna vermittelten AG Chatterjee von der Uni Gießen verliefen reibungslos und lieferten wirklich erfreuliche Ergebnisse.

Natürlich besteht eine Uni nicht nur aus Forschenden. Daher möchte ich stellvertretend Heike Brenke für ihren unermüdlichen Einsatz, Karin Schäfer für ihre Empathie und Simone Lange für die positive Stimmung danken.

Zu guter Letzt möchte ich mich beim Musikverein "Harmonie" Brenken für die willkommene Ablenkung bedanken. Denn wie meine Oma immer sagte: "Wer arbeiten kann, kann auch feiern". Oder hatte sie es anders herum formuliert?

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Die Dichtefunktionaltheorie	5
2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	5
2.1.2 Die Hartree-Fock-Näherung	6
2.1.3 Das Hohenberg-Kohn-Theorem	8
2.1.4 Das Kohn-Sham-Verfahren	8
2.1.5 Die Jakobsleiter	9
2.1.6 DFT+ U	11
2.1.7 Pseudopotentiale	13
2.1.8 Anwendung der Dichtefunktionaltheorie	15
2.2 Bandstrukturen und elektronische Zustandsdichten	16
2.3 Die GW-Näherung	17
2.4 Dielektrische Funktion: Näherung der unabhängigen (Quasi)Teilchen .	20
2.5 Die nichtlineare Antwortfunktion	21
2.6 Die Bethe-Salpeter-Gleichung	22
2.7 Die Elektronenspinresonanz	23
2.8 Polaronen	24
3 Methodik	27
3.1 Kaliumniobat	27
3.2 Lithiumniobat	29
4 Kaliumniobat	33
4.1 Strukturoptimierung	33
4.2 Bandstrukturen und elektronische Zustandsdichten	35
4.3 Lineare Optik: Dielektrische Funktion und abgeleitete Größen	39
4.4 Nichtlineare Optik	45
5 Lithiumniobat	51
5.1 Stöchiometrisches und kongruentes Lithiumniobat	51
5.2 Strukturoptimierung und Ladungsdichten	54
5.3 Slater-Janak-Übergangszustände	64
5.4 Energiebarrieren	66
5.5 Lineare Optik	69
5.6 Elektronische Zustandsdichten	84
6 Fazit und Ausblick	89
7 Veröffentlichungen des Autors	93

Abkürzungsverzeichnis

B	Bipolaron
BCM	bond-charge model
BSE	Bethe-Salpeter-Gleichung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DFT+U	Dichtefunktionaltheorie mit Hubbard- U
DOS	elektronische Zustandsdichte
DTH	defektgebundenes Lochpolaron
EP	Exzitonpolaron
EPR	Elektronenspinresonanz
evGW₀	Eigenwert-selbstkonsistente GW-Näherung mit konstantem Coulomb-Potential
FP	freies Elektronpolaron
GGA	Näherung der generalisierten Gradienten
GW	GW-Näherung der Hedin-Gleichungen
GW₀	GW-Näherung mit konstantem Coulomb-Potential
G₀W₀	GW-Näherung mit konstanter Green-Funktion und Coulomb-Potential
HOMO	höchstes besetztes Orbital
HP	Lochpolaron
HSE	Austausch-Korrelations-Funktional nach Heyd, Scuseria und Ernzerhof
IPA	Näherung der unabhängigen Teilchen
IQA	Näherung der unabhängigen Quasiteilchen
KN	Kaliumniobat
KNbO₃	Kaliumniobat
LDA	Näherung der lokalen Dichte
LN	Lithiumniobat
LiNbO₃	Lithiumniobat
LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital
NEB	nudged elastic band
P	gebundenes Elektronpolaron
PBE	Austausch-Korrelations-Funktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof
PBEsol	PBE, optimiert für Festkörper
pDOS	partielle elektronische Zustandsdichte
QE	Quantum ESPRESSO
SCAN	Strongly Constrained and Appropriately Normed, Austausch-Korrelations-Funktional
SHG	Frequenzverdopplung
SLN	stöchiometrisches Lithiumniobat
STH	selbstgebundenes Lochpolaron
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package

Kapitel 1

Einleitung

Primär soll in dieser Arbeit das Ferroelektrikum Lithiumniobat (LiNbO_3 , LN) untersucht werden, welches eine kostengünstige und bleifreie Alternative für gängige optische Materialien darstellt [1]. Stöchiometrisch sehr ähnlich dazu ist das Perovskit Kaliumniobat (KNbO_3 , KN), das auch zur Bestätigung der Methodik herangezogen werden soll. Beide Materialien verfügen über eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften, von Piezoelektrizität über nichtlineare optische Eigenschaften hin zu Ferroelektrizität. Dies eröffnet eine breite Auswahl an Einsatzmöglichkeiten, etwa zur Frequenzverdopplung [2], Datenspeicherung [3, 4], als optische Regler [5] und Sensoren [6], oder als Wellenleiter [7, 8].

Obwohl KN und LN in ihrer Stöchiometrie fast identisch sind, unterscheiden sich die beiden Kristall durchaus in ihrer Struktur. KN ist ein Perovskit, das bei 1325 K in einer paraelektrischen kubischen Phase mit Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ kristallisiert und in einer fünfatomigen Einheitszelle dargestellt werden kann (Abb. 1.1c). Durch Abkühlen lassen sich Übergänge zu einer tetragonalen (Raumgruppe $P4mm$, 691 K), orthorhombischen (Raumgruppe $B2mm$, 498 K) und rhomboedrischen Phase (Raumgruppe $R3m$, 263 K) beobachten [9], welche allesamt ferroelektrisch sind. In Nanostrukturen wurde zusätzlich eine monokline Phase (Raumgruppe Pm) um Raumtemperatur beobachtet [10]. Die Abweichungen von der kubischen Phase sind jeweils nur sehr gering [11], wodurch die einfachere kubische oder tetragonale Phase als eine gute Näherung für die kompliziertere orthorhombische Phase erscheint, welche wegen ihrer Stabilität bei Raumtemperatur die in der Anwendung entscheidende Phase ist. Die Güte dieser Näherung soll in dieser Arbeit überprüft werden, ebenso wie der Einfluss kleiner Änderungen der Atompositionen auf abgeleitete Größen wie die optischen Eigenschaften.

LN auf der anderen Seite kristallisiert in einer zehnatomigen rhomboedrischen Zelle (Abb. 1.1a) mit Raumgruppe $R3c$. Es ist zwar möglich, Basisvektoren zu wählen, die eine Zelle ähnlich der Perovskitstruktur erzeugen (Abb. 1.1b), jedoch ist das Sauerstoffgitter hier so sehr gestört, dass LN üblicherweise nicht zu den Perovskiten gezählt wird, insbesondere weil die Periodizität in dieser kleineren Zelle aufgehoben ist.

Eine zentrale Rolle für das Verständnis der strukturellen Eigenschaften von LN spielen Punktdefekte. Der Kristall wird üblicherweise mit dem Czochralski-Verfahren gezüchtet, was zu einem Li : Nb Verhältnis von 48.5 : 51.5 führt [12]. Dieser Lithiummangel kann auf vielfältige Weise realisiert werden [13]. In der Literatur wird dabei der Nb_{Li} Antisite, ladungskompensiert durch vier V_{Li} Lithiumvakanz, favorisiert [14]. Denkbar sind aber auch andere Defekte wie das $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Paar [15]. In dieser Arbeit sollen daher die plausibelsten Defektarten durch numerische Optimierung der Atompositionen simuliert werden, wodurch sich weitere Größen ableiten lassen, von denen einige im Nachfolgenden beschrieben werden.

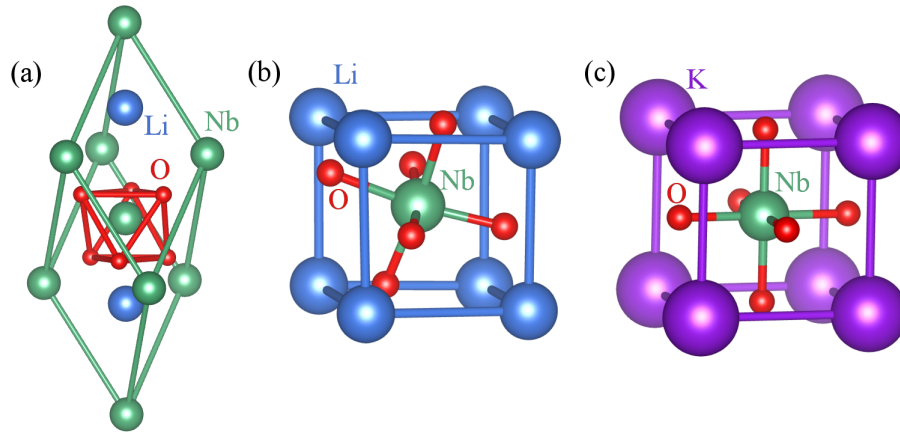


ABBILDUNG 1.1: Kristallstruktur von LiNbO_3 in der rhomboedrischen Phase (a). Innerhalb der $2 \times 2 \times 2$ -Wiederholung des Kristalls lässt sich ein Ausschnitt finden (b), welcher der kubischen Phase von KNbO_3 (c) ähnelt, jedoch wegen der starken Verzerrung nicht periodisch ist. Rote (blaue, grüne, violette) Kugeln repräsentieren Sauerstoff (Lithium, Niob, Kalium).

In der Literatur wird LN häufig mit Fremdatomen wie etwa Magnesium dotiert. Es wird angenommen, dass diese extrinsischen Defekte intrinsische Punktdefekte wie den Antisite unterbinden, was die optischen Eigenschaften des Kristalls verbessern soll [16, 17]. Dieses spannende Feld konnte im Zuge dieser Arbeit nicht realisiert werden, bietet aber sicherlich Stoff für weitere Projekte.

Punktdefekte sind deshalb so interessant, weil sie Keimzellen für verschiedene Arten von Polaronen bilden können. Polaronen sind Quasiteilchen, die aus einer Ladung und einer Gitterverzerrung um diese Ladung herum bestehen. Sie können Zustände in die Bandlücke einbringen, was enormen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Materials hat. Experimentelle Messungen legen nahe, dass etwas weniger als ein Prozent der Punktdefekte mit einem Polaron besetzt sind [18].

Abhängig vom Vorzeichen der Ladung sind sowohl Elektronpolaronen als auch Lochpolaronen möglich, wobei sich die Literatur eher auf Elektronpolaronen beschränkt. In dieser Arbeit werden ausgehend von verschiedenen experimentellen Beobachtungen folgende Polaronen unterschieden: Das freie Polaron (FP) wird für die Absorption bei 0.9 eV verantwortlich gemacht [19]. Da es nur bei starker Dotierung, zum Beispiel mit Magnesium, beobachtet werden kann [16], ist es vermutlich schwach an ein reguläres Nb_{Nb} gebunden, denn die Ausbildung von Antisites wird durch Dotierung verhindert. Das gebundene Polaron (P) dagegen liegt an einem Nb_{Li} Antisite vor, wobei die stärkere Bindung zu einer Absorption bei einer höheren Energie von 1.6 eV führt [20]. Diese Resonanz kann mit einem EPR-Signal verknüpft werden [21], was die Annahme eines ungepaarten Elektrons weiter stützt. Die Absorption um 2.5 eV wird dem Bipolaron (B) zugeschrieben, welches als eine Kombination von FP und P an benachbarten Niobatomen interpretiert wird [22]. Das Lochpolaron (HP) wird an einem Sauerstoffatom in der Nähe einer Lithiumvakanz vermutet [23, 24], und ihm wird die Absorption zwischen 2.5 und 2.8 eV zugeschrieben [25, 18]. Außerdem soll in dieser Arbeit das Exzitonpolaron (EP) untersucht werden, welches als eine Kombination aus einem Elektronpolaron und einem Lochpolaron interpretiert werden kann. Dem EP wird eine Absorption im identischen Bereich wie dem HP nachgesagt [26, 27], was sich so interpretieren lässt, dass es bisher nicht

gelungen ist, diese beiden Polarontypen im Experiment zu unterscheiden.

Aus den optimierten Strukturen können nun also zum Beispiel elektronische Ladungsdichten berechnet werden, mithilfe derer Aussagen über die Stärke der Lokalisierung oder der Form der Ladungsverteilung gemacht werden können. Über einen Vergleich der Gesamtenergien kann die Bildungsenergie von Defekten berechnet werden, wodurch die Stabilität der verschiedenen Punktdefekte gegeneinander abgewogen werden kann. Die Berechnung der Bindungsenergien verrät, in welchem Ladungszustand die unterschiedlichen Defekte abhängig von der Fermi-Energie vorliegen, während die elektronische Zustandsdichte Einblicke in Zusammensetzung der Orbitale im Bereich der Bandlücke erlaubt. Die dielektrische Funktion liefert schließlich Energien, bei denen der Kristall einfallendes Licht absorbiert. All diese Ergebnisse sollen mit experimentell bestimmten Literaturwerten verglichen werden, um Aussagen über die Plausibilität der verschiedenen Defektmodelle treffen zu können.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Die Dichtefunktionaltheorie

2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Ziel dieser Arbeit ist es, strukturelle und optische Eigenschaften von Festkörpern zu berechnen. Selbst wenn relativistische Effekte vernachlässigt und Elektronen und Atomkerne als Punktladungen betrachtet werden, ist dies wegen der hohen Anzahl an Freiheitsgraden in der Praxis nicht ohne Weiteres umsetzbar. Daher sollen zunächst einige Näherungen eingeführt werden.

Zum Lösen der Schrödinger-Gleichung $H\Psi = E\Psi$ wird der Hamilton-Operator

$$H = T^e + T^n + V^{e-n} + V^{e-e} + V^{n-n} \quad (2.1)$$

aufgestellt. Dabei beschreiben

$$T^e = \sum_{j=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 \quad (2.2)$$

und

$$T^n = \sum_{k=1}^{N_n} \frac{-\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \quad (2.3)$$

die kinetische Energie der im System enthaltenen N_e Elektronen und N_n Kerne mit Massen m und M_k , welche sich an den Positionen $\mathbf{r}_j$ und $\mathbf{R}_k$ befinden. Weiterhin gehen neben den Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen

$$V^{e-n} = \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{-e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_k|} \quad (2.4)$$

auch die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Elektronen

$$V^{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{\substack{j'=1 \\ j \neq j'}}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \quad (2.5)$$

sowie Kernen und Kernen

$$V^{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{\substack{k'=1 \\ k \neq k'}}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} \quad (2.6)$$

ein. Dabei sind e die Elementarladung und Z_k die Kernladungszahl des k -ten Atomkerns. Die Elektron-Kern-Wechselwirkung

$$V^{e-n} = \sum_{j=1}^{N_e} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_j) \quad (2.7)$$

kann auch als Summe der externen Potentiale

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_j) = \sum_{k=1}^{N_n} \frac{-e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_k|} \quad (2.8)$$

an den verschiedenen Elektronen notiert werden.

Ein einzelnes Proton ist um einen Faktor 1836 so schwer wie ein Elektron, für schwerere Kerne wird dieses Verhältnis entsprechend noch größer. Als Konsequenz daraus bewegen sich Elektronen und Kerne auf verschiedenen Zeitskalen: Aus Sicht der sehr viel beweglicheren Elektronen ruhen die Kerne, während Kerne Elektronen verschmiert wahrnehmen. Dadurch können in der Born-Oppenheimer-Näherung die Dynamiken von Elektronen und Kernen voneinander getrennt werden. Die Wellenfunktion wird dazu in einen elektronischen Anteil $\phi^e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$, der parametrisch von den Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}\}$ abhängt, und einen nuklearen Anteil $\phi^n(\{\mathbf{R}\})$, der unabhängig von den Elektronenkoordinaten $\{\mathbf{r}\}$ ist, aufgeteilt. Dadurch lässt sich eine elektronische Schrödinger-Gleichung

$$(T^e + V^{n-n} + V^{e-n} + V^{e-e}) \phi_j^e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_j(\{\mathbf{R}\}) \phi_j^e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \quad (2.9)$$

schreiben, in der die kinetische Energie der Kerne zunächst auf Null gesetzt wird. Mit den so ermittelten Eigenwerten $E_j(\{\mathbf{R}\})$ kann die nukleare Schrödinger-Gleichung

$$(T^n + E_j(\{\mathbf{R}\})) \phi_{jk}^n(\{\mathbf{R}\}) = E_{jk} \phi_{jk}^n(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.10)$$

gelöst werden. Diese hängt nicht explizit von den Koordinaten der Elektronen ab, denn aus Sicht der Kerne sind die sehr viel schnelleren Elektronen verschmiert, sodass sie nur deren Potential spüren. In Gleichung 2.10 wurde bereits die Born-Oppenheimer-Näherung vollzogen, das heißt es wurden die verschiedenen Koppelungsterme unterschiedlicher elektronischer Wellenfunktionen vernachlässigt. Die beiden Gleichungen sind dabei einzeln leichter zu Lösen als das vollständige Problem.

2.1.2 Die Hartree-Fock-Näherung

Eine weitere Reduktion des Rechenaufwands ließe sich erreichen, wäre die elektronische Schrödinger-Gleichung (2.9) separierbar. Dies scheitert jedoch an der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Um dieses Problem zu umgehen, werden in der Hartree-Näherung Einteilchen-Zustände φ_j postuliert, sodass jedes Elektron für sich isoliert ist und nur die summierte Coulomb-Abstoßung der anderen Elektronen spürt. Dadurch lässt sich die Hartree-Gleichung

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \tilde{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

mit dem effektiven Potential

$$\tilde{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \tilde{v}_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

aufstellen. Dabei sind $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ das externe Potential aus Gleichung (2.8) und

$$\tilde{v}_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_{j'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.13)$$

das Hartree-Potential, welches durch die Bedingung $j' \neq j$ um die Selbstwechselwirkung bereinigt ist. An die Wellenfunktion $\varphi_j(\mathbf{r})$ heranmultipliziert wird letzteres als Hartree-Term bezeichnet.

Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich in der Hartree-Näherung als Produkt der Einteilchen-Wellenfunktionen. Dadurch kann jedoch nicht beschrieben werden, dass die Vielteilchen-Wellenfunktion total antisymmetrisch ist, sich beim Vertauschen von zwei Elektronen also das Vorzeichen ändern muss.

Dies wird in der Hartree-Fock-Näherung behoben, indem die Wellenfunktion als Slater-Determinante der Einteilchen-Wellenfunktionen konstruiert wird. In der Hartree-Fock-Gleichung

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \tilde{v}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{N_e} \delta_{s_j s_{j'}} \int \frac{\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{j'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

ergibt sich ein weiterer Term im Vergleich zur Hartree-Gleichung, welcher als Austausch bezeichnet wird. Der Name stammt daher, dass unter dem Integral ein Produkt aus Einteilchen-Wellenfunktionen von $\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_{j'}(\mathbf{r})$ statt $\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{j'}(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r})$ wie beim Hartree-Term steht, also die Argumente der nicht-konjugierten Wellenfunktionen ausgetauscht sind. Für den Fall $j' = j$ dagegen sind Hartree-Term und Fock-Term identisch, sodass die Korrektur der Selbstwechselwirkung automatisch geschieht und daher nicht explizit hingeschrieben werden muss. Dadurch ergibt sich eine Hartree-Fock-Gleichung

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j'=1}^{N_e} \delta_{s_j s_{j'}} \int \frac{\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{j'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

mit Selbstwechselwirkungsterm, deren Hartree-Potential

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j'=1}^{N_e} \int \frac{|\varphi_{j'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

ebenfalls den Selbstwechselwirkungsterm enthält.

Während im Hartree-Term die Wellenfunktion $\varphi_j(\mathbf{r})$ aus dem Integral herausgezogen werden kann, ist dies im nichtlokalen Fock-Term nicht möglich, was dessen Berechnung verkompliziert. Durch das Kronecker- δ liefert der Fock-Term nur einen Beitrag, wenn die Elektronen j und j' den selben Spin haben. Diese nichtklassische Abstoßung wirkt also nur zwischen ununterscheidbaren Teilchen. Die elektrostatische Abstoßung der Elektronen untereinander wird auch mit dem Pauli-Prinzip assoziiert, also dem Verbot von zwei (oder mehr) Elektronen identischer Quantenzahlen am selben Ort.

Die Lagrange-Parameter ϵ_j können durch Koopmans Theorem als negative Ionisationsenergien identifiziert werden.

Der in Gleichung (2.15) angegebene Ausdruck für den Austausch wird in den folgenden Abschnitten als exakter Austausch bezeichnet werden. Dennoch ist Hartree-Fock kein Allheilmittel, da in dieser Näherung die Korrelation fehlt. Somit kann es zu keiner Fehlerkompensation zwischen Austausch und Korrelation kommen, welche die weiter unten beschriebene Dichtefunktionaltheorie so attraktiv macht.

2.1.3 Das Hohenberg-Kohn-Theorem

Bisher wurde die Verteilung der Elektronen durch Wellenfunktionen beschrieben. Dies wird in größeren Systemen unhandlich, da für jedes Elektron j eine eigene Wellenfunktion $\varphi_j(\mathbf{r})$ nötig ist. Aus numerischer Sicht ist es daher einfacher, mit einer Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

zu rechnen. Dazu wird das Hohenberg-Kohn-Theorem ausgenutzt, welches zweiteilig ist. In der ersten Hälfte wird gezeigt, dass das externe Potential v_{ext} , bis auf eine additive Konstante, eindeutig durch die elektronische Grundzustandsdichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt ist, und anders herum. Die Dichte definiert somit auch alle weiteren Eigenschaften des Systems, inklusive der Wellenfunktion.

Der zweite Teil sagt aus, dass die Grundzustandselektronendichte tatsächlich die Grundzustandsenergie liefert. Dazu wird ein universelles, also nicht vom externen Potential abhängiges, Funktional $F[\rho]$ definiert, welches die kinetische Energie und Wechselwirkung der Elektronen untereinander umfasst. Damit kann die Austausch-Korrelations-Energie

$$E^{\text{DFT}}[\rho] = F[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.18)$$

aufgestellt werden. Dieses muss bezüglich ρ minimiert werden, um die Grundzustandsdichte und damit alle weiteren Größen zu erhalten. Der numerische Aufwand wird dadurch reduziert, dass nur noch die Dichte, welche von einer Raumvariablen abhängt, statt der Wellenfunktion, welche abhängig ist von allen Elektronenkoordinaten, benötigt wird.

2.1.4 Das Kohn-Sham-Verfahren

Beim Kohn-Sham-Verfahren wird zunächst die Annahme gemacht, dass es ein Hilfsystem ohne Coulomb-Wechselwirkung gibt, welches die gleiche Grundzustandsdichte liefert wie das wechselwirkende reale System. Dann können die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

mit dem effektiven Potential

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

gelöst werden, wobei das Hartree-Potential nach Gleichung (2.16) den Selbstwechselwirkungsterm einschließt. Im Vergleich zum effektiven Potential $\tilde{v}_{\text{eff}}$ der Hartree-Näherung (2.12) enthält v_{eff} das Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} . Dieses beinhaltet alle Effekte, welche in der Hartree-Näherung fehlen, nämlich Austausch und Korrelation, und hängt gemäß

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

mit der Austausch-Korrelations-Energie (2.18) zusammen. Das Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} ist analytisch nicht bekannt. Daher haben sich in der Praxis verschiedenste Ansätze etabliert, von denen einige in Abschnitt 2.1.5 beschrieben werden sollen. Der Austausch entspricht dem der Hartree-Fock-Näherung aus Abschnitt 2.1.2, während die Korrelation angibt, wie sehr die Bewegung eines einzelnen Elektrons durch die Anwesenheit aller anderen Elektronen beeinflusst wird. In der Praxis wird in der Regel darauf verzichtet, den exakten Hartree-Fock-Austausch zu verwenden, da es üblicherweise eine vorteilhafte Fehlerkompensation zwischen Austausch und Korrelation gibt, die mit exaktem Austausch entfallen würde.

Die Eigenwerte ϵ_j haben streng genommen keine physikalische Bedeutung, werden aber typischerweise als Elektronenzustände interpretiert. Gleiches gilt für die Kohn-Sham-Wellenfunktionen φ_j , da diese nur Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen sind und zum nichtwechselwirkenden Hilffsystem gehören.

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erfolgt selbstkonsistent. Aus der Dichte lässt sich das effektive Potential (2.20) berechnen, daraus durch Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen (2.19) die Einteilchen-Wellenfunktionen, und aus diesen schließlich über Gleichung (2.17) wieder die Dichte. Diese Schleife wird durchlaufen, bis sich die Ergebnisse nur noch geringfügig ändern.

In der Praxis wird dazu das Broyden-Verfahren verwendet, welches ein Quasi-Newton-Verfahren darstellt. Das Newton-Verfahren erfordert jedoch die numerisch aufwändige Berechnung der Jacobi-Matrix in jedem Schritt. Beim Broyden-Verfahren wird die Jacobi-Matrix nur einmal am Anfang gesetzt und in allen weiteren Schritten lediglich aktualisiert. In die neue Ladungsdichte geht üblicherweise eine Linearkombination der letzten 4 – 8 Schritte ein [28].

Die Strukturoptimierung erfolgt nach dem Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Verfahren, welches ähnlich wie das Broyden-Verfahren ein generalisiertes Sekantenverfahren nutzt. Dabei wird ausgehend von einem Startwert $\mathbf{x}_0$ iterativ $\mathbf{x}_n$ verbessert, um $F[\mathbf{x}_n] = x_{n+1}$ zu minimieren. Zunächst wird für jeden Schritt n eine Suchrichtung $\mathbf{p}_n$ bestimmt, indem die Gleichung $B_n \mathbf{p}_n = -\nabla F[\mathbf{x}_n]$ mit der genäherten Hesse-Matrix B_n gelöst wird. Der nächste Punkt $\mathbf{x}_{n+1}$ ergibt sich über die Minimierung von $F[\mathbf{x}_n + \gamma \mathbf{p}_n]$ über $\gamma > 0$. Damit kann die Hesse-Matrix aktualisiert werden. Diese Schritte werden wiederholt, bis ein vorgegebenes Abbruchkriterium erreicht wird [29].

Die Kohn-Sham-Gleichungen werden auf einem vorgegebenen Satz aus Punkten $\mathbf{k}$ des reziproken Gitters gelöst. Außerdem werden, wie in Abschnitt 2.1.8 diskutiert, abhängig von $\mathbf{k}$, nur Gittervektoren $\mathbf{G}$ bis zu einer Abschneideenergie $E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2$ berücksichtigt, wobei $|\mathbf{G} + \mathbf{k}| < G_{\text{cut}}$ gelten muss.

2.1.5 Die Jakobsleiter

Um das Kohn-Sham-Verfahren mit Leben zu füllen, muss ein Ausdruck für das Austausch-Korrelations-Funktional v_{xc} gefunden werden. Dazu haben sich in der

Praxis verschiedenste Methoden durchgesetzt, die sich in die Stufen der Jakobsleiter einteilen lassen. Beim Aufsteigen der Leiter steigt zwar der numerische Aufwand, die Genauigkeit sollte aber dafür zunehmen. Letzteres ist jedoch nicht garantiert.

Die unterste Stufe bildet die Näherung der lokalen Dichte (LDA). Hierbei wird ein Austausch-Korrelations-Funktional der Form

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho \epsilon_{xc}^{unif}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d^3r \quad (2.22)$$

mit der Austausch-Korrelations-Energie ϵ_{xc}^{unif} des homogenen Elektronengases verwendet, welches lediglich von der Dichte der beiden Spinkanäle abhängt. In dieser Arbeit wird die Parametrisierung von Perdew und Zunger [30] verwendet. Dazu wird für die Korrelation

$$E_c^{PZ} = E_c^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \sum_{\alpha\sigma} E_c^{LDA}[\rho_{\alpha\sigma}, 0] \quad (2.23)$$

die übliche LDA-Korrelation E_c^{LDA} um die Selbstwechselwirkung korrigiert, während der Austausch unverändert bleibt.

Bei der Näherung der verallgemeinerten Gradienten (GGA) gehen zusätzlich zu den Dichten noch deren Gradienten ein. Aus dieser Gruppe von Funktionalen werden neben PBE [31], dem vermutlich bekanntesten DFT-Funktional überhaupt, auch PBEsol [32] und AM05 [33] verwendet.

Beim PBE-Funktional werden Austausch und Korrelation getrennt berechnet. Der Austausch

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho \epsilon_x^{unif}(\rho) F_x^{PBE}(s) d^3r \quad (2.24)$$

hängt vom Funktional

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (2.25)$$

ab, wobei $\mu = 0.21951$ und $\kappa = 0.804$ so gewählt werden, dass die Lieb-Oxford-Schranke und das Grenzverhalten für $r_s \rightarrow 0$ nicht verletzt werden. Außerdem bezeichnet

$$\epsilon_x^{unif}(\rho) = \frac{-3k_F}{4\pi} \quad (2.26)$$

die Austauschenergie des homogenen Elektronengases mit der Fermi-Wellenzahl $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. Die Korrelation

$$E_c^{PBE} = \int n \left(\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \right) d^3r \quad (2.27)$$

verwendet die Korrelation des homogenen Elektronengases ϵ_c^{unif} , mit $n = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ und $\zeta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$ sowie dem Seitz-Radius $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$. Weiterhin ergibt sich die gradient contribution zu

$$H^{PBE} = \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \cdot \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \quad (2.28)$$

mit $\beta = 0.066725$, $\gamma = \frac{1 - \ln(2)}{\pi^2} \approx 0.031091$ und spin-scaling factor $\phi = ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3})/2$. Außerdem ist $t = |\nabla n|/2\phi k_s n$ der Dichtegradient mit der Thomas-Fermi screening Wellenzahl $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$ und $A = \frac{\beta}{\gamma} (\exp(-\epsilon_c^{unif}/\gamma\phi^3) - 1)^{-1}$.

Für das Funktional PBEsol werden im Vergleich zu PBE lediglich $\mu = \mu^{GE} =$

$10/81 \approx 0.123$ passend zur Gradienten-Erweiterung gewählt und $\beta = 0.046$ an Oberflächenenergien des meta-GGA TPSS gefittet. Dadurch ergeben sich für Strukturoptimierungen verbesserte Ergebnisse.

Auf der nächsten Stufe der Jakobsleiter, meta-GGA genannt, gehen zusätzlich die zweiten Ableitungen der Dichte in das Austausch-Korrelations-Funktional ein. Aus dieser Gruppe wird das Funktional SCAN [34] getestet, in einer vorausgehenden Arbeit [11] wurde zusätzlich RTPSS [35] verwendet.

Hybridfunktionale bilden schließlich die vierte Stufe. Hier wird dem genäheren Austausch aus einer DFT-Rechnung ein gewisser Anteil exakten Austauschs aus einer Hartree-Fock-Rechnung beigemischt. Dadurch weitet sich die Bandlücke, welche von reinen DFT-Rechnungen üblicherweise nur halb so groß vorhergesagt wird wie im Experiment gemessen. Von dieser Stufe wird das HSE-Funktional [36] getestet. Dieses verwendet ursprünglich einen Anteil von 25 % für den exakten Austausch. Dieser Anteil ist jedoch empirisch und wird daher in dieser Arbeit variiert. Außerdem wird der Coulomb-Operator in einen lang- und einen kurzreichweitigen Anteil aufgespalten und der exakte Austausch nur dem kurzreichweitigen Anteil beigemischt.

Im Laufe der Arbeit konnte ein enormer Anstieg des Rechenaufwands zwischen der dritten und vierten Stufe der Jakobsleiter beobachtet werden, während die ersten drei Stufen vergleichbare Rechenzeiten benötigten. Daher wird die fünfte Stufe, in der auch unbesetzte Zustände berücksichtigt werden und die somit noch einmal deutlich höheren numerischen Aufwand erfordern wird, gemieden.

2.1.6 DFT+U

Neben der Beschreibung der Bandlücke ist ein weiteres Problem der Dichtefunktionaltheorie, dass sie für stark korrelierte Systeme häufig scheitert. Dies lässt sich so begründen, dass die DFT aus einem Einteilchen-Bild heraus abgeleitet ist, während die Korrelation gerade eine Vielteilcheneigenschaft darstellt [37]. Eine mögliche Lösung dieses Problems liefert DFT+U. Zur Berechnung ihres Energiefunktionals

$$E^{\text{DFT}+U} = E^{\text{DFT}} + E^U - E^{\text{dc}} \quad (2.29)$$

wird dem Funktional E^{DFT} aus einer DFT-Rechnung ein Hubbard-Term

$$E^U = \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.30)$$

hinzuaddiert. Außerdem wird der „double counting“-Term

$$E^{\text{dc}} = \frac{1}{2}UN(N-1) \quad (2.31)$$

abgezogen, welcher diejenigen Energiebeiträge aus der DFT-Beschreibung löscht, welche nun durch den Hubbard-Term beschrieben werden. Somit ergeben sich die Eigenwerte zu

$$\epsilon_i^{\text{DFT}+U} = \frac{\partial E^{\text{DFT}+U}}{\partial n_i} = \epsilon_i^{\text{DFT}} + U \left(\sum_{j \neq i} n_j - \frac{1}{2}(N-1) - \frac{1}{2}N \right) \quad (2.32)$$

$$= \epsilon_i^{\text{DFT}} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.33)$$

mit der Elektronenzahl $N = \sum_i n_i$.

Aus (2.33) wird ersichtlich, dass die Energie durch den Hubbard-Term abgesenkt (erhöht) wird, falls der Zustand i besetzt (unbesetzt) ist. Abbildung 2.1 stellt diese Energieverschiebung grafisch dar.

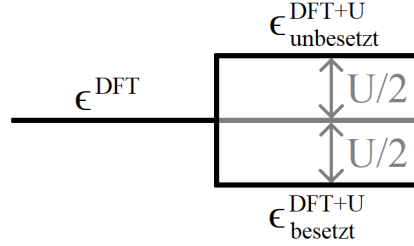


ABBILDUNG 2.1: Ein DFT-Zustand (links) wird durch Anwenden des Hubbard- U , abhängig davon ob er besetzt oder unbesetzt ist, energetisch abgesenkt oder angehoben (rechts).

Es kommt zu einer Lokalisierung (Delokalisierung), falls der Zustand mehr (weniger) als halb besetzt ist. Der Ansatz erlaubt also eine adäquate Beschreibung von d - und f -Elektronen, welche innerhalb der DFT häufig fälschlicherweise zu delokalisiert beschrieben werden [37].

Der bisher gezeigte Ansatz mit einem universellen Hubbard- U behandelt alle Elektronen gleich. Dies ist aber in der Regel nicht erwünscht, da lediglich bestimmte Orbitale ausgewählter Atome bearbeitet werden sollen, in dieser Arbeit etwa die d -Elektronen des Niob. Daher soll eine atomare Orbitalbesetzung

$$n_{m\sigma}^I = \sum_{\mathbf{k},v} \langle \psi_{\mathbf{k},v}^\sigma | P_m^I | \psi_{\mathbf{k},v}^\sigma \rangle \quad (2.34)$$

definiert werden. Dabei bezeichnet $\psi_{\mathbf{k},v}^\sigma$ die Wellenfunktion des Valenzbands v mit Spin σ am reziproken Gitterpunkt $\mathbf{k}$, P_m^I ist der Projektor auf das Orbital m am Atomkern I . Daraus kann analog zu Gleichung (2.29) die Energie

$$E^{\text{DFT}+U} = E^{\text{DFT}} + \sum_I \sum_{\substack{m \neq m' \\ \sigma \neq \sigma'}} \frac{U}{2} n_{m\sigma}^I n_{m'\sigma'}^I - \sum_I \frac{U}{2} n^I (n^I - 1) \quad (2.35)$$

mit

$$n^I = \sum_{m,\sigma} n_{m\sigma}^I \quad (2.36)$$

aufgestellt werden. Durch die Funktionalableitung nach der Dichte ergibt sich dann schließlich die Orbitalenergie

$$\epsilon_{m\sigma}^{I,\text{DFT}+U} = \frac{\partial E^{\text{DFT}+U}}{\partial n_{m\sigma}^I} = \epsilon_{m\sigma}^{I,\text{DFT}} + U \left(\frac{1}{2} - n_{m\sigma}^I \right) \quad (2.37)$$

analog zum oben gezeigten vereinfachten Fall.

Zur Berechnung eines optimalen Werts für das Hubbard- U wird folgende Überlegung gemacht: Elektronen sind diskrete Teilchen, sodass nicht-ganzzahlige Besetzungen mit n Elektronen nur als zeitliches Mittel auftreten können. Die Energie $E_n = (1 - \omega)E_N + \omega E_{N+1}$ berechnet sich also als Linearkombination der Systeme mit N und $N + 1$ Elektronen, mit dem statistischen Gewicht ω . Die Gesamtenergie

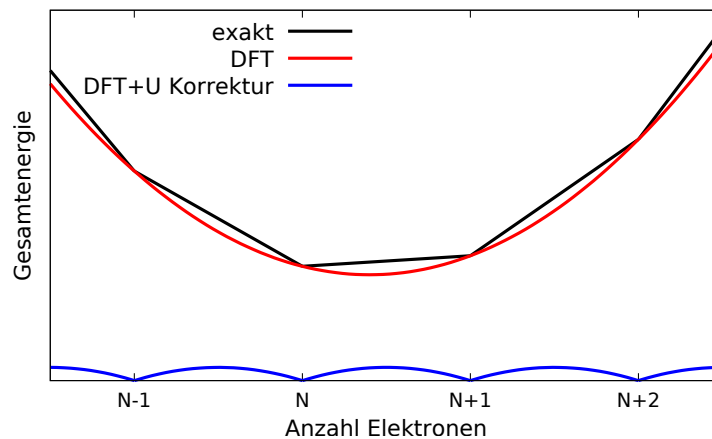


ABBILDUNG 2.2: Gesamtenergie als Funktion der Elektronenzahl, exakt (schwarz) und innerhalb der DFT (rot). Die blaue Kurve deutet die Form der Korrektur in DFT+ U an.

als Funktion der Besetzung ist daher stückweise linear (Abbildung 2.2, schwarze Linie). Die Dichtefunktionaltheorie (Abbildung 2.2, rot) dagegen zeigt eine stetig differenzierbare Kurve, welche ihr absolutes Minimum nicht bei einer ganzzahligen Besetzungszahl haben muss. Diese Eigenschaft wird insbesondere dann unphysikalisch, wenn der Atomabstand gegen Unendlich geht, denn dann müssten die Elektronen unendliche Distanzen springen, um die nicht-ganzzahlige Besetzung zu gewährleisten. Durch das Hubbard- U (Abbildung 2.2, blau) kann diese unphysikalische Krümmung korrigiert werden. Der konkrete Wert muss dazu so gewählt werden, dass die Kurve stückweise linear wird.

2.1.7 Pseudopotentiale

Zur Minimierung des Rechenaufwands sollen Pseudopotentiale eingeführt werden. Dabei werden die Elektronen in Rumpf- und Valenzzustände aufgeteilt. Dieser Schritt lässt sich so begründen, dass die Elektronen tieferer Schalen, lokalisiert in unmittelbarer Nähe ihres Kerns, nicht an Bindungen beteiligt sind und somit weitgehend unabhängig von ihrer Umgebung sind. Ihr Beitrag kann daher, für jede Atomsorte einzeln, für ein isoliertes Atom berechnet und dieses Ergebnis für alle weiteren Rechnungen verwendet werden. Diese Approximation wird als Eingefrorener-Kern-Näherung bezeichnet. Dadurch müssen einerseits weniger Kohn-Sham-Gleichungen gelöst werden, da nur noch die Valenzelektronen berechnet werden müssen. Andererseits können die Wellenfunktionen der Valenzelektronen so als ebene Wellen entwickelt werden, ohne dass die von starken Oszillationen betroffenen Rumpfelektronen eine aus numerischer Sicht zu hohe Abschneideenergie erfordern würden. Die Valenzelektronen befinden sich in der Bindungszone zwischen den Atomkernen, haben daher eine kleinere kinetische Energie und somit auch eine glattere Wellenfunktion.

Die Einteilung in Rumpf- und Valenzzustände ist natürlich nicht eindeutig. Je mehr Elektronen zur ersten Gruppe gezählt werden, desto geringer wird der numerische Aufwand. Da insbesondere Optikkrechnungen numerisch kostspielig sind, ist diese Näherung auch absolut notwendig und wird unter Umständen etwas aggressiv vollzogen. Dadurch besteht aber auch die Gefahr, nicht auskonvergierte Ergebnisse zu erhalten, wenn zu viele Elektronen eingefroren werden. In Abbildung 5.15

wird die direkte Bandlücke als Funktion der Anzahl an berücksichtigten Bändern für verschiedenen Pseudopotentiale aufgetragen, und es zeigt sich tatsächlich ein Unterschied. Das unterstreicht die Notwendigkeit der Suche nach passenden Pseudopotentialen.

Während benachbarte Atome einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Rumpfelektronen haben, kann ein solcher Einfluss durch die Valenzelektronen nicht kategorisch ausgeschlossen werden. Insbesondere für stark geladene Ionen wie etwa Nb^{5+} liegt dieser Verdacht nahe. Daher macht es Sinn, die Pseudopotentiale solcher Atomsorten in einem geladenen Zustand zu berechnen. Das in dieser Arbeit verwendete Niob-Pseudopotential ist tatsächlich für ein zweifach positiv geladenes Ion berechnet.

Die Valenzwellenfunktionen zeigen in Kernnähe starke Oszillationen, da sie orthogonal zu den Rumpfzuständen stehen müssen. Daher ist zu ihrer Berechnung ein feines Gitter nötig, was den numerischen Aufwand erhöht. Für die Berechnungen zu Kaliumniobat wird daher die projector augmented wave (PAW) Methode [38] verwendet. Hierzu wird eine lineare Transformation $\mathcal{T}$ eingeführt, mit der eine numerisch angenehmere Hilfswellenfunktion $|\tilde{\psi}\rangle$ gemäß $|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle$ in die echte Wellenfunktion $|\psi\rangle$, welche alle Elektronen umfasst, umgewandelt werden kann. Diese Transformation muss so gewählt werden, dass die Hilfswellenfunktion senkrecht zu allen Kernwellenfunktionen steht und ihre Knoten mit denen der echten Wellenfunktion übereinstimmen. Weiterhin wird die Hilfswellenfunktion $|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$ in partiellen Wellen $|\tilde{\phi}_i\rangle$ entwickelt. Da $\mathcal{T}$ linear ist, können die Koeffizienten c_i als $c_i = \langle p_i | \tilde{\psi} \rangle$ geschrieben werden mit Projektor-Funktionen $|p_i\rangle$. Weder die Projektor-Funktionen noch die partiellen Wellen müssen untereinander orthogonal sein. Die Transformation $\mathcal{T}$ kann somit als $\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle p_i|$ geschrieben werden, wobei i über alle partiellen Wellen aller Atome läuft. Mit dieser Transformation kann nun aus der Hilfswellenfunktion die echte Wellenfunktion konstruiert werden und daraus die Gesamtenergie. Die PAW-Methode setzt also insgesamt drei Näherungen voraus: Zum einen wird, wie im Pseudopotential-Formalismus üblich, die oben angesprochene Eingefrorener-Kern-Näherung gemacht. Weiterhin ist die Entwicklung der ebenen Wellen der Hilfswellenfunktion durch eine Abschneideenergie begrenzt. Zuletzt wird auch die Entwicklung der partiellen Wellen abgeschnitten.

Für Lithiumniobat werden normerhaltende Pseudopotentiale [39] verwendet. Auch hier wird zwischen zwei Bereichen unterschieden, abhängig von der Entfernung zum Atomkern. Ähnlich wie in der PAW-Methode wird eine handlichere Pseudowellenfunktion konstruiert, deren Eigenwerte mit denen der echten Wellenfunktion übereinstimmen. Außerhalb eines Abschneideradius r_c ist die Pseudowellenfunktion identisch zur echten Wellenfunktion. Außerdem ist für $r > r_c$ das Integral über die Ladungsdichte der Pseudo- und echten Wellenfunktion, integriert von 0 bis r , gleich. Diese Normerhaltung gibt dem Ansatz seinen Namen. Durch die Verwendung dieser Methodik können niedrigere Abschneideenergien verwendet werden, was den numerischen Aufwand reduziert.

Da unterschiedliche Drehimpulsquantenzahlen l unterschiedlich gestreut werden, ist ein nichtlokales Pseudopotential nötig, um die kombinierten Effekte von Kern und inneren Elektronen zu beschreiben. Innerhalb der semilokalen Form kann das Potential daher als

$$V(\mathbf{r}) = \sum_l V_l(\mathbf{r}) = V^{\text{loc}}(r) + V^{\text{SL}}(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

geschrieben werden. Der Potentialanteil $V^{\text{loc}}(r)$ hängt dabei nur vom Betrag r des

Vektors $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$, also dem Radius in Kugelkoordinaten, ab, weswegen $V^{\text{loc}}(r)$ lokal ist. Der zweite Anteil

$$V^{\text{SL}}(\mathbf{r}) = \sum_l V_l^{\text{SL}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} |Y_{lm}(\theta, \varphi)\rangle V_l \langle Y_{lm}(\theta, \varphi)| \quad (2.39)$$

ist zwar ebenso lokal in r . Wegen der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, für die über die Quantenzahlen l und m summiert wird, ist dieser Anteil dagegen nichtlokal in θ und φ , sodass V^{SL} insgesamt semilokal ist. Diese semilokale Form ist jedoch numerisch teuer, sodass üblicherweise die Kleinman-Bylander-Form

$$V^{\text{NL}} = \sum_{lm} \frac{|V_l^{\text{SL}} \psi_{lm}\rangle \langle \psi_{lm} V_l^{\text{SL}}|}{\langle \psi_{lm} | V_l | \psi_{lm} \rangle} \quad (2.40)$$

des nichtlokalen Potentialanteils verwendet wird [40]. Dabei sind ψ_{lm} die zum Pseudopotential gehörenden Wellenfunktionen mit Quantenzahlen l und m .

2.1.8 Anwendung der Dichtefunktionaltheorie

Soll die Dichtefunktionaltheorie auf einen Festkörper angewendet werden, so ist die Anzahl der Atome ein limitierender Faktor. In einem Mol sind bereits $6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen enthalten, was numerisch nicht zu bewältigen ist. Daher werden in dieser Arbeit periodische Kristalle untersucht. Diese sind aus einem Bravais-Gitter $\mathbf{R}_n$ aufgebaut, wobei $\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i$ mit $n_i \in \mathbb{Z}$ eine ganzzahlige Kombination der primitiven Gittervektoren $\mathbf{a}_i$ ist. Das heißt, dass lediglich eine Elementarzelle mit wenigen Atomen berechnet werden muss, welche dann in alle drei Raumrichtungen periodisch fortgesetzt wird. Da die Anordnung der Atome also periodisch ist, ist folglich auch das Potential $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ periodisch. Dadurch ergibt sich eine ebenfalls periodische elektronische Ladungsdichte. Nach dem Bloch-Theorem muss die Wellenfunktion

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.41)$$

dagegen streng genommen nicht periodisch sein. Stattdessen wird eine gitterperiodische Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ mit einer ebenen Welle $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ multipliziert, was als Bloch-Funktion bezeichnet wird. Bei der Bildung des Betragsquadrats beim Übergang von der Wellenfunktion zur Ladungsdichte fällt dieser Faktor weg, sodass die Ladungsdichte tatsächlich periodisch bleibt. Der Wellenvektor $\mathbf{k}$ taucht dabei als Quantenzahl auf.

Durch Fourier-Transformation erfolgt der Übergang vom Ortsraum in den Impulsraum. Analog zum direkten Gitter sind die reziproken Gittervektoren $\mathbf{G}_n = \sum_{i=1}^3 \tilde{n}_i \mathbf{b}_i$ eine ganzzahlige Linearkombination der primitiven reziproken Gittervektoren $\mathbf{b}_i$. Nun kann die Wellenfunktion

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_n u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_n) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{G}_n\mathbf{r}} = \sum_n u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}_n) \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_n)\mathbf{r}} \quad (2.42)$$

Fourier-transformiert werden. Die Periodizität überträgt sich dabei auf die Wellenfunktion im reziproken Raum: Wird $\mathbf{k}$ durch $\mathbf{k} + \mathbf{G}_n$ ersetzt, so fällt in Gleichung 2.41 der Faktor $e^{i\mathbf{G}_n\mathbf{r}}$ weg, da das Produkt von einem direkten mit einem reziproken Gittervektor ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist, wie aus Gleichung 2.45 deutlich wird. Dadurch kann $\mathbf{k}$ auf die erste Brillouin-Zone beschränkt werden, Wellenvektoren außerhalb dieser können hierher zurückgeschoben werden ohne das Ergebnis zu ändern.

Da die Eigenfunktionen $\varphi_{\mathbf{k}}$ des Hamilton-Operators periodisch bezüglich $\mathbf{k}$ sind, sind es die Eigenwerte $\epsilon_{\mathbf{k}}$ auch. Wie oben diskutiert sind jedoch alle reziproken Gittervektoren gleichberechtigt. Dadurch müssen prinzipiell unendlich viele Energiebänder berücksichtigt werden, eines für jeden reziproken Gittervektor. In der Praxis werden die Bänder in die erste Brillouin-Zone zurückgefaltet, es ergeben sich dadurch verschiedene Äste die mit der Quantenzahl n durchnummeriert werden. Somit hängen die Eigenwerte $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ von zwei Quantenzahlen ab: Die $\mathbf{k}$ -Punkte, welche eigentlich kontinuierlich sind, werden mit einem diskreten Gitter angenähert. Der Bandindex n wird ab einem bestimmten Wert abgeschnitten. Übersteigt $|\mathbf{G} + \mathbf{k}| < G_{\text{cut}}$ einen Abschneidevektor G_{cut} , so wird die Entwicklung der ebenen Wellen hier abgebrochen. In der Praxis wird dazu eine Abschneideenergie $E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2$ vorgegeben. Sowohl die Anzahl der Bänder als auch die Abschneideenergie sind Konvergenzparameter, die sorgfältig getestet werden müssen.

Da die $\mathbf{k}$ -Punkte diskret sind, können Symmetrien innerhalb des zu untersuchenden Kristalls ausgenutzt werden. Sind $m \geq 2$ $\mathbf{k}$ -Punkte äquivalent, so reicht es aus, die Kohn-Sham-Gleichungen nur für einen von ihnen zu lösen und seinen Beitrag mit m zu gewichten. Dadurch lässt sich einiger Rechenaufwand einsparen.

Die Dichtefunktionaltheorie wird üblicherweise als ein Werkzeug für die Berechnung des Grundzustands angesehen. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem, welches die Grundlage der DFT ist, liefert die Grundzustandsdichte das externes Potential und daher auch den Hamilton-Operator. Dieser besteht aus verschiedenen in Abschnitt 2.1.1 diskutierten Termen, insbesondere der kinetischen Energie der Elektronen, der Coulomb-Wechselwirkung sowie Austausch und Korrelation. All diese Größen sind zunächst einmal Funktionale der Grundzustandsdichte. Der Hamilton-Operator beschreibt aber neben dem Grundzustand auch angeregte Zustände. Daher kann zunächst der Grundzustand bestimmt werden. Alle Energiebeiträge des angeregten Zustands, also kinetische Energie, Coulomb-Wechselwirkung, Austausch und Korrelation, lassen sich dann als Funktionale der Grundzustandsdichte schreiben, sodass dadurch der angeregte Zustand berechnet werden kann. Somit liefert die Grundzustandsdichte nicht nur den Grundzustand, sondern auch angeregte Zustände. [41]

Ein wesentlicher Fokus dieser Arbeit liegt auf geladenen Punktdéfekten. Da periodische Zellen verwendet werden, würden diese eine unnatürliche Wechselwirkung mit ihren periodischen Spiegelbildern erfahren, was das Ergebnis der Rechnungen spürbar verfälschen würde. Deshalb wird in solchen Fällen eine homogene Hintergrundladung mit entgegengesetztem Vorzeichen angewendet, wodurch die Zelle insgesamt ladungsneutral wird.

2.2 Bandstrukturen und elektronische Zustandsdichten

Wie in Abschnitt 2.1.4 bereits beschrieben, haben die Eigenwerte ϵ der Kohn-Sham-Gleichung keine physikalische Bedeutung. In der Praxis werden sie jedoch als Elektronenzustände interpretiert. Dadurch können Bandstrukturen berechnet werden, was im reziproken Raum mit Wellenvektor $\mathbf{k}$ stattfindet. Abhängig von $\mathbf{k}$ -Punkt und Zustand können somit die erlaubten Elektronenenergien innerhalb eines Kristalls bestimmt werden.

Aus den direkten Gittervektoren $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ und $\mathbf{a}_3$ lassen sich mit

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.43)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \quad (2.44)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (2.45)$$

die reziproken Gittervektoren $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ und $\mathbf{b}_3$ berechnen. Daraus lässt sich die erste Brillouin-Zone konstruieren, also der Bereich um einen Punkt des reziproken Gitters, der diesem Punkt näher ist als allen anderen reziproken Gitterpunkten. Das Zentrum der Brillouin-Zone wird stets mit Γ bezeichnet, für die anderen Hochsymmetriepunkte ergeben sich je nach Kristallsymmetrie unterschiedliche Bezeichnungen. Nach der Fourier-Transformation kann die Kohn-Sham-Gleichung auf einem vorgegebenen Satz von $\mathbf{k}$ -Punkten gelöst werden. Bandstrukturrechnungen werden dabei in der Regel entlang von Pfaden durch die Brillouin-Zone durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden aber auch Banddiagramme berechnet, bei denen für jeden Zustand der Mittelwert über alle $\mathbf{k}$ -Punkte ermittelt wird. Dieses Verfahren nutzt die geringe Dispersion von stark lokalisierten Systemen aus.

Sehr ähnlich zu Bandstrukturen verhalten sich elektronische Zustandsdichten (DOS). Diese geben Aufschluss darüber, wie dicht die elektronischen Zustände bei vorgegebener Energie liegen. Im Rahmen der partiellen Zustandsdichte (pDOS) erfolgt zusätzlich dazu eine Projektion P auf eine vorgegebene Atom- und Orbital-sort, sodass die Beiträge der unterschiedlichen Atome des Kristalls auf bestimmte Bereiche der Bandstruktur untersucht werden können.

Die partielle Zustandsdichte

$$\text{pDOS}(\omega) = \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \langle n\mathbf{k} | P | n\mathbf{k} \rangle g(\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2.46)$$

wird aus den Wellenfunktionen $|n\mathbf{k}\rangle$ mit Einteilchen-Energie $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ berechnet, wobei die Summen über die Bänder n und reziproken Gitterpunkte $\mathbf{k}$ laufen. Das diskrete $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter wird über die Gauß-Funktion g kompensiert. P projiziert die Einteilchen-Wellenfunktionen auf orthogonalisierte Atomorbitale entsprechend der verwendeten Pseudopotentiale. Für $P = 1$ ergibt sich die totale Zustandsdichte (DOS).

2.3 Die GW-Näherung

Alternativ zu den in Abschnitt 2.1.5 vorgestellten Hybridfunktionalen kann das Bandlückenproblem der DFT auch durch den Einsatz von Greenschen Funktionen

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \langle \Psi_{N,0} | \mathcal{T} \hat{\psi}_H(\mathbf{1}) \hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{2}) | \Psi_{N,0} \rangle \quad (2.47)$$

überwunden werden. Dabei sind $\Psi_{N,0}$ die zeitunabhängige Grundzustandswellenfunktion und $\mathcal{T}$ der Zeitordnungsoperator. Die Argumente $(\mathbf{1})$ und $(\mathbf{2})$ umfassen Raum- und Zeitkoordinaten gemäß $(\mathbf{i}) = (\mathbf{r}_i, t_i)$. Die Feldoperatoren im Heisenberg-Bild $\hat{\psi}_H(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \hat{c}_{\alpha}$ und $\hat{\psi}_H^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \hat{c}_{\alpha}^\dagger$ vernichten beziehungsweise erzeugen ein Teilchen am Ort $\mathbf{r}$. Im Gegensatz dazu vernichtet der Vernichtungs-Operator $\hat{c}_{\alpha}$ ein Teilchen im Zustand α gemäß $\hat{c}_{\alpha} |n_1 \dots n_{\alpha} \dots\rangle = (-1)^{S_{\alpha}} n_{\alpha} |n_1 \dots n_{\alpha} - 1 \dots\rangle$, während der Erzeugungs-Operator $\hat{c}_{\alpha}^\dagger$ ein Teilchen im Zustand α gemäß $\hat{c}_{\alpha}^\dagger |n_1 \dots n_{\alpha} \dots\rangle =$

$(-1)^{S_\alpha}(1 - n_\alpha)|n_1 \dots n_\alpha + 1 \dots\rangle$ erzeugt. Dabei zählt $S_\alpha = \sum_{\delta=1}^{\alpha-1} n_\delta$ die besetzten Zustände kleiner als α ab. $G(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ beschreibt damit für $t_2 < t_1$ ($t_1 < t_2$) die Dynamik eines Elektrons (Lochs), das dem System bei $(\mathbf{2})$ hinzugefügt und bei $(\mathbf{1})$ entfernt wurde.

Die in diesem Formalismus verwendeten Wellenfunktionen beschreiben nun keine Elektronen oder Löcher, sondern schwach wechselwirkende Quasiteilchen. Diese stellen Anregungen des Systems dar, welche aus einem Elektron beziehungsweise Loch und der lokalisierten Störung der Ladung darum bestehen. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Selbstenergie Σ , welche als nichtlokales und energieabhängiges Austausch-Korrelations-Potential dient und die Potentialveränderung durch das Einbringen eines Elektrons beschreibt. Zur Berechnung dieser werden die Hedin-Gleichungen [42] gelöst. Die Vertex-Funktion

$$\Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{3})\delta(\mathbf{2}, \mathbf{3}) + \int G(\mathbf{1}, \mathbf{4})G(\mathbf{5}, \mathbf{2}) \frac{\delta \Sigma(\mathbf{4}, \mathbf{5})}{\delta G(\mathbf{6}, \mathbf{7})} \Gamma(\mathbf{6}, \mathbf{7}; \mathbf{3}) d(\mathbf{4}, \mathbf{5}, \mathbf{6}, \mathbf{7}) \quad (2.48)$$

dient zur Berechnung der Polarisationsfunktion

$$P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \int G(\mathbf{1}, \mathbf{3})G(\mathbf{4}, \mathbf{1}^+) \Gamma(\mathbf{3}, \mathbf{4}; \mathbf{2}) d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) , \quad (2.49)$$

wobei das Plus an der Koordinate $(\mathbf{1}^+)$ aussagt, dass die Zeitkomponente $t_1^+ = t_1 + \eta$ um einen infinitesimalen positiven Wert η erhöht ist. Weiterhin ergeben sich die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = v(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int v(\mathbf{1}, \mathbf{3})P(\mathbf{3}, \mathbf{4})W(\mathbf{4}, \mathbf{2}) d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) , \quad (2.50)$$

die Selbstenergie

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = i \int G(\mathbf{1}, \mathbf{3}^+)W(\mathbf{1}, \mathbf{4})\Gamma(\mathbf{4}, \mathbf{2}; \mathbf{3}) d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \quad (2.51)$$

sowie die Greensche Funktion

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = G_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int G_0(\mathbf{1}, \mathbf{3})\Sigma(\mathbf{3}, \mathbf{4})G(\mathbf{4}, \mathbf{2}) d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) . \quad (2.52)$$

Dabei sind v das Coulomb-Potential und G_0 die Greensche Funktion des wechselwirkungsfreien Systems.

Die Hedin-Gleichungen sind erst einmal exakt, lassen sich wegen der Funktionalableitung $\frac{\delta \Sigma}{\delta G}$ in der Vertex-Funktion jedoch in der Praxis nicht so einfach auswerten. Daher wird ausgehend von der Hartree-Näherung, wo Austausch und Korrelation vernachlässigt werden, zunächst $\Sigma = 0$ gesetzt. Es ergeben sich

$$\Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{3})\delta(\mathbf{2}, \mathbf{3}) \quad (2.53)$$

und daraus

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = iG(\mathbf{1}, \mathbf{2})W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) . \quad (2.54)$$

Die Selbstenergie ergibt sich also als Produkt aus Greenscher Funktion G und dynamisch abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung W , was der GW-Näherung ihren Namen gibt. Grundsätzlich kann die Berechnung der Selbstenergie um einen weiteren Durchlauf der Hedin-Gleichungen erweitert werden, was in der Theorie bessere Ergebnisse liefern sollte. In der Praxis ist dies aber nicht zwangsläufig der Fall [43], während der numerische Aufwand sehr wohl steigt, sodass die Entwicklung der

Selbstenergie bei Gleichung (2.54) abgebrochen wird.

In der Praxis wird die Fourier-transformierte Greensche Funktion

$$G_{n\mathbf{k}}(\omega) = [\omega - \epsilon_{n\mathbf{k}} - (\Sigma(\omega) - V_{xc})]^{-1} \quad (2.55)$$

mit

$$G_{n\mathbf{k}}(\omega) = \langle n\mathbf{k} | G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) | n\mathbf{k} \rangle \quad (2.56)$$

verwendet, mit dem Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} . Die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \int \epsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{3}) v(\mathbf{3}, \mathbf{2}) d\mathbf{3} \quad (2.57)$$

wird über die inverse dielektrische Funktion

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - i \int v(\mathbf{1}, \mathbf{2}) G(\mathbf{3}, \mathbf{2}) G(\mathbf{2}, \mathbf{3}) d\mathbf{3} \quad (2.58)$$

berechnet, welche in Abschnitt 2.4 näher beschrieben wird. Dadurch kann die Quasiteilchen-Gleichung

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}_1) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) \right) \psi_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) + \int \Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}}) \psi_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}} \psi_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) \quad (2.59)$$

gelöst werden mit der Selbstenergie

$$\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega'\delta} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega + \omega') W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega') d\omega' \quad (2.60)$$

mit $\delta > 0$. In Gleichung (2.59) muss die Selbstenergie dabei an der Quasiteilchen-Energie $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}}$ ausgewertet werden, welche in der Regel aber unbekannt ist. Daher erfolgt die Auswertung bei der Kohn-Sham-Energie $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{DFT}}$, wodurch ein Renormalisierungsfaktor

$$Z_{n\mathbf{k}} = \left[1 - \frac{\partial \Sigma_{n\mathbf{k}}(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{DFT}}} \right]^{-1} \quad (2.61)$$

nötig wird. Damit können schließlich die Quasiteilchen-Energien

$$\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}} = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{DFT}} + Z_{n\mathbf{k}}(\Sigma_{n\mathbf{k}} - V_{xc}) \quad (2.62)$$

aus den Kohn-Sham-Eigenwerten $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{DFT}}$ berechnet werden.

Beim Lösen von Gleichung (2.60) muss beachtet werden, dass über die Frequenz ω' integriert wird. Dabei haben G und W üblicherweise Polstellen. Im Rahmen der Plasmonenpolnäherung (PPA) wird daher ausgenutzt, dass die inverse dielektrische Funktion ϵ^{-1} durch eine Polstelle bei der Plasmonenfrequenz ω_p dominiert wird [44]. Dieser Pol entspricht einer kollektiven Anregung des Materials, also einem Plasmon [45]. Es wird angenommen, dass nur ein Plasmonenzweig angeregt wird. Deswegen soll die Form der dielektrischen Funktion durch eine Funktion mit einem einzigen Pol angenähert werden. Die Güte der PPA soll in Abbildung 5.14 untersucht werden.

Bei der Implementierung der GW-Näherung können verschiedene Stufen verwendet werden [46]. In der einfachsten, G_0W_0 genannt, werden sowohl die Greensche Funktion G als auch das abgeschirmte Coulomb-Potential W einmalig berechnet, sodass auch die Wellenfunktionen unverändert bleiben. Andererseits können auch die Hedin-Gleichungen weiter gelöst werden, wobei die Vertex-Funktion Γ stets konstant gehalten wird. Bleibt auch das abgeschirmte Coulomb-Potential W konstant, spricht man von der GW_0 -Näherung. Wird W ebenso iteriert, so entspricht dieser Ansatz der vollen GW-Näherung. Hierbei kann noch zwischen zwei Varianten unterschieden werden: In der selbstkonsistenten Näherung (sc GW_0 , scGW) werden Quasiteilchenenergien und Quasiteilchenamplituden iteriert, in der Eigenwert-selbstkonsistenten Näherung (ev GW_0 , evGW) dagegen nur die Quasiteilchenenergien [47]. In dieser Arbeit wird die Eigenwert-selbstkonsistente Näherung ev GW_0 verwendet.

2.4 Dielektrische Funktion: Näherung der unabhängigen (Quasi)Teilchen

Die optische Polarisation

$$P_\alpha(\omega) = \chi_{\alpha\beta}^{(1)}(-\omega, \omega)E^\beta(\omega) + \int d\omega' \int d\omega'' \delta[\omega - (\omega' + \omega'')] \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-\omega' - \omega'', \omega', \omega'') E^\beta(\omega') E^\gamma(\omega'') + \dots \quad (2.63)$$

lässt sich als Entwicklung des makroskopischen elektrischen Feldes $E(\omega)$ schreiben. Die Indizes α, β, γ stehen dabei für die kartesische Raumrichtungen, über doppelte Indizes wird getreu der Einsteinschen Summenkonvention summiert. In erster Ordnung, der linearen Optik, fällt ein Photon der Frequenz ω in das Material ein und ein Photon der selben Frequenz verlässt das Material. Für die nichtlineare Optik wird in dieser Arbeit nur die zweite Ordnung untersucht, und hier auch nur die Frequenzverdopplung (SHG). Hierbei fallen zwei Photonen der Frequenz ω in das Material ein und es wird ein Photon der Frequenz 2ω emittiert.

Die dielektrische Funktion $\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}^{(1)}$ ist mit der linearen Suszeptibilität $\chi_{\alpha\beta}^{(1)}$ verknüpft und gibt die Fähigkeit eines Materials an, durch externe Felder polarisiert zu werden. In der Näherung der unabhängigen Teilchen (IPA) wird sie durch

$$\epsilon_{\alpha\alpha}^{\text{IPA}}(\omega) = 1 + \frac{16\pi}{V} \sum_{v,c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\epsilon_{c\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}^{\text{KS}}} \frac{|\langle v\mathbf{k} | \mathbf{p}_\alpha + i[V^{\text{NL}}, \mathbf{r}_\alpha] | c\mathbf{k} \rangle|^2}{(\epsilon_{c\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}^{\text{KS}})^2 - (\omega + i\gamma)^2} \quad (2.64)$$

angegeben. Die erste Summe läuft über eine zuvor festzulegende Zahl von Valenzbändern v und Leitungsbändern c , die zweite Summe über die in der DFT-Rechnung berücksichtigten Punkte des $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitters. Die Verbreiterung γ soll die Nachteile dieses diskreten Gitters kompensieren und wird in der Regel mit einem einzigen festen Wert realisiert. In einigen Fällen bietet es sich jedoch an, die Verbreiterung für kleine Anregungsenergien klein zu wählen, um unphysikalische Übergänge zu vermeiden, und von dort linear zu erhöhen. Die Kohn-Sham-Eigenwerte ϵ^{KS} stammen aus einer DFT-Rechnung. Die Impulsmatrixelemente $p_{vc\mathbf{k}}^\alpha = \langle v\mathbf{k} | \mathbf{p}_\alpha + i[V^{\text{NL}}, \mathbf{r}_\alpha] | c\mathbf{k} \rangle$ enthalten den Impulsoperator $\mathbf{p}$ und den nichtlinearen Kommutatorterm $[V^{\text{NL}}, \mathbf{r}_\alpha]$ mit dem in Gleichung 2.40 beschriebenen nichtlokalen Potentialanteil V^{NL} .

Die Näherung der unabhängigen Quasiteilchen (IQA) funktioniert ähnlich wie die IPA, verwendet jedoch statt der Kohn-Sham-Eigenwerte ϵ^{KS} die Eigenwerte ϵ^{GW}

aus einer GW-Rechnung. Die Impulsmatrixelemente

$$p_{v\mathbf{k}}^{\text{IQA}} = \frac{\epsilon_m^{\text{GW}} - \epsilon_n^{\text{GW}}}{\epsilon_m^{\text{KS}} - \epsilon_n^{\text{KS}}} p_{v\mathbf{k}}^{\text{IPA}} \quad (2.65)$$

müssen reskaliert werden [48, 49].

Eine numerisch günstigere Variante der IQA stellt die Verbesserung der IPA mittels Scissors-Shift dar. Hier wird zunächst eine GW-Rechnung auf einem groben $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter durchgeführt und eine mittlere Verschiebung der Leitungsbänder gegenüber den Valenzbändern ermittelt. Diese Verschiebung kann dann bei einer Optikrechnung auf einem dichteren $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter auf alle Leitungsbänder angewendet werden, um die Bandlücke zu verbreitern. Offensichtlich funktioniert dieser Ansatz besonders dann, wenn die GW-Rechnung hauptsächlich zu einer Verbreiterung der Bandlücke führt und die Form der Bänder nicht oder nur geringfügig verändert wird. Dies ist jedoch bei vielen Halbleitern gegeben [50], wie später in Abschnitt 4.3 demonstriert werden soll.

Aus dem Realteil ϵ_R und Imaginärteil ϵ_I der dielektrischen Funktion lässt sich der komplexe Brechungsindex $n + i\kappa$ mit Realteil

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\epsilon_R^2(\omega) + \epsilon_I^2(\omega)} + \epsilon_R(\omega))} \quad (2.66)$$

und Imaginärteil

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\epsilon_R^2(\omega) + \epsilon_I^2(\omega)} - \epsilon_R(\omega))} \quad (2.67)$$

berechnen.

Aus dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex kann schließlich der Absorptionsquerschnitt

$$\sigma = \alpha / n \quad (2.68)$$

berechnen werden. Dabei ist

$$\alpha = \frac{4\pi}{\hbar c} \kappa E \quad (2.69)$$

der Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie $E = \hbar\omega$ und

$$n = N/V \quad (2.70)$$

die Anzahldichte mit N Teilchen pro Volumen V .

2.5 Die nichtlineare Antwortfunktion

Die nichtlineare Optik fasst viele Effekte zusammen, darunter Summen- und Differenzfrequenzerzeugung oder Vier-Wellen-Mischen. In dieser Arbeit soll von diesen Möglichkeiten lediglich die Frequenzverdopplung untersucht werden, bei der zwei Photonen der Frequenz ω in das Material einfallen und ein Photon der Frequenz 2ω emittiert wird. Innerhalb der IPA lässt sich die nichtlineare Suszeptibilität als

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2), \text{IPA}}(-2\omega, \omega, \omega) &= \frac{-ie^3}{\hbar^2 m^3 \tilde{\omega}^3 V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{nml} \frac{1}{\omega_{m\mathbf{n}\mathbf{k}} - 2\tilde{\omega}} \\ &\times \left(\frac{f_{nl\mathbf{k}} p_{nm\mathbf{k}}^\alpha \{p_{ml\mathbf{k}}^\beta p_{ln\mathbf{k}}^\gamma\}}{\omega_{ln\mathbf{k}} - \tilde{\omega}} + \frac{f_{ml\mathbf{k}} p_{nm\mathbf{k}}^\alpha \{p_{ml\mathbf{k}}^\gamma p_{ln\mathbf{k}}^\beta\}}{\omega_{ml\mathbf{k}} - \tilde{\omega}} \right) \end{aligned} \quad (2.71)$$

mit $\{p_{m\mathbf{k}}^\beta p_{l\mathbf{k}}^\gamma\} = \frac{1}{2} (p_{m\mathbf{k}}^\beta p_{l\mathbf{k}}^\gamma + p_{m\mathbf{k}}^\gamma p_{l\mathbf{k}}^\beta)$ schreiben [51]. Dabei ist die Frequenz $\tilde{\omega} = \omega + i\eta$ um eine infinitesimale positive Zahl η erhöht, $\hbar\omega_{mn\mathbf{k}} = \epsilon_m^{\text{KS}}(\mathbf{k}) - \epsilon_n^{\text{KS}}(\mathbf{k})$ entspricht der Differenz der Kohn-Sham-Eigenwerte, und $f_{nm\mathbf{k}} = f_{n\mathbf{k}} - f_{m\mathbf{k}}$ der Differenz der Besetzungszahlen der Zustände $|n\mathbf{k}\rangle$ und $|m\mathbf{k}\rangle$.

Gleichung (2.71) lässt sich ebenso für die IQA verwenden. Dazu müssen analog zu Gleichung (2.64) aus der linearen Optik die Kohn-Sham-Eigenwerte durch solche aus einer GW-Rechnung ersetzt und die Impulsmatrixelemente nach Gleichung (2.65) reskaliert werden.

2.6 Die Bethe-Salpeter-Gleichung

Durch die in Abschnitt 2.3 vorgestellte GW-Näherung kann die zu geringe DFT-Bandlücke zwar verbreitert werden, jedoch zeigt sich im Vergleich zum Experiment, dass diese nun häufig überschätzt wird [50]. Dies liegt daran, dass die GW-Rechnung die elektronische Bandlücke liefert, während im Experiment in aller Regel die optische Bandlücke gemessen wird. Letztere ist gegenüber der ersten um die Exzitonen-Bindungsenergie geringer. Diese Hürde kann durch das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) überwunden werden, was einen direkten Vergleich mit experimentellen Messungen ermöglicht. Dazu wird der Zweiteilchen-Hamilton-Operator

$$H_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'}^{\text{exz}} = (\epsilon_{c\mathbf{k}}^{\text{QP}} - \epsilon_{v\mathbf{k}}^{\text{QP}}) \delta_{v,v'} \delta_{c,c'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + (f_{c\mathbf{k}} - f_{v\mathbf{k}}) [2\bar{V}_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'} - W_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'}] \quad (2.72)$$

mit den Besetzungszahlen $f_{v\mathbf{k}}$ ($f_{c\mathbf{k}}$) der Valenzbänder v (Leitungsbänder c) und den Eigenwerten ϵ^{QP} aus einer vorausgegangenen GW-Rechnung aufgestellt. Diese Eigenwerte können auch die um einen festen Scissors-Shift modifizierten Eigenwerte aus einer DFT-Rechnung sein. Der Ausdruck $2\bar{V}_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'} - W_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'}$ wird auch als Kernel bezeichnet. Darin werden Lokalfeldeffekte mit dem aus dem Hartree-Potential hergeleiteten Elektron-Loch-Austausch

$$\bar{V}_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} v(\mathbf{G}) \langle c\mathbf{k} | e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} | v\mathbf{k} \rangle \langle v'\mathbf{k}' | e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} | c'\mathbf{k}' \rangle \quad (2.73)$$

und exzitronische Effekte durch die Elektron-Loch-Anziehung

$$W_{vc\mathbf{k},v'c'\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} v(\mathbf{G} + \mathbf{k} - \mathbf{k}') \epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle c\mathbf{k} | e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}} | c'\mathbf{k}' \rangle \langle v'\mathbf{k}' | e^{-i(\mathbf{G}' + \mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}} | v\mathbf{k} \rangle \quad (2.74)$$

beschrieben. Der Zweiteilchen-Hamilton-Operator führt zu einem Eigenwertproblem, welches durch Diagonalisierung gelöst werden kann. Die makroskopische dielektrische Funktion

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{M}}(\omega) = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{8\pi}{|\mathbf{q}|^2 V} \sum_{vc\mathbf{k}} \sum_{v'c'\mathbf{k}'} p_{vc\mathbf{k}}^\alpha p_{v'c'\mathbf{k}'}^\beta \sum_{\lambda} \frac{A_{vc\mathbf{k}}^\lambda (A_{v'c'\mathbf{k}'}^\lambda)^*}{\omega - E_\lambda} \quad (2.75)$$

kann dann aus den Eigenwerten E_λ und Eigenvektoren $\mathbf{A}^\lambda$ des Zweiteilchen-Hamilton-Operators berechnet werden.

Die BSE-Matrix ist zunächst einmal nichthermitesch, da der Faktor $(f_{c\mathbf{k}} - f_{v\mathbf{k}})$ in Gleichung (2.72) nur von c und v abhängt, nicht jedoch von c' und v' , sodass die

Matrix nicht invariant gegenüber Transposition ist. Sie kann jedoch in die Form

$$H^{\text{exz}} = \begin{pmatrix} H^{\text{exz, res}} & H^{\text{exz, cop}} \\ -[H^{\text{exz, cop}}]^* & -[H^{\text{exz, res}}]^* \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

überführt werden, wobei der resonante Anteil $H^{\text{exz, res}}$ hermitisch ist und der Coupling-Anteil $H^{\text{exz, cop}}$ symmetrisch. Um den Rechenaufwand für sehr große BSE-Matrizen zu verringern, kann die Tamm-Dancoff-Näherung angewendet werden. Dazu wird der kleinere Coupling-Anteil vernachlässigt, sodass nur eine BSE-Matrix

$$H^{\text{exz}} \approx \begin{pmatrix} H^{\text{exz, res}} & 0 \\ 0 & -[H^{\text{exz, res}}]^* \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

mit effektiv halber Dimension gelöst werden muss. Zahlreiche Studien legen nahe, dass diese Näherung lediglich zu geringen Abweichungen führt und daher gerechtfertigt ist [52, 53, 54, 55].

Sowohl das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung als auch der Übergang von der linearen zur nichtlinearen Optik erhöhen den Rechenaufwand massiv. Während es für einfachere Materialien prinzipiell möglich ist, die Frequenzverdopplung im BSE-Formalismus zu berechnen [56], ist dies für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien nicht ohne weiteres möglich. Dazu sind weitere Anstrengungen nötig [57], sodass die BSE hier nur für die lineare Optik gelöst werden soll.

2.7 Die Elektronenspinresonanz

Um die strukturellen Eigenschaften eines Materials zu charakterisieren, bietet sich die Elektronenspinresonanz (EPR) an. Hierbei werden die Spins ungepaarter Elektronen angeregt. Elektronen haben ein magnetisches Moment m_s , welches sich in einem magnetischen Feld B entweder parallel ($m_s = \frac{1}{2}$) oder antiparallel ($m_s = -\frac{1}{2}$) ausrichtet. Wegen des Zeeman-Effekts ergibt sich ein Energiebeitrag $E = m_s g \mu_B B$ mit dem Bohrschen Magneton μ_B . Für freie Elektronen nimmt der Landé-Faktor g einen Wert von 2.0023 an. Die Aufspaltung $\Delta E = g \mu_B B$ zwischen den Ausrichtungen ist proportional zur Stärke des Magnetfelds B . Um in den anderen Spinkanal zu wechseln, muss ein Elektron entweder ein Photon der Energie $\hbar\omega$ absorbieren oder emittieren, was gerade der Energiedifferenz zwischen den Ausrichtungen entsprechen muss, sodass

$$\hbar\omega = g \mu_B B \quad (2.78)$$

gilt. In experimentellen Messungen wird in der Regel die Frequenz des anregenden Lasers festgehalten, während das Magnetfeld B variiert wird; der umgekehrte Fall ist auch möglich, wird aber nur sehr selten angewendet. Die Elektronen befinden sich hierbei bevorzugt im niederenergetischeren Kanal, daher kann eine effektiv Energieabsorption genau dann beobachtet werden, wenn gemäß Gleichung (2.78) die Photonenenergie der Energiedifferenz zwischen den Ausrichtungen entspricht. Es ist daher hilfreich, das Experiment bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen, damit möglichst viele Elektronen im energetisch niedrigeren Zustand anzutreffen sind. Dargestellt wird dann üblicherweise die erste Ableitung der Absorption als Funktion der Magnetfeldstärke.

Der Landé-Faktor g ist genau genommen keine Zahl, sondern eine 3×3 -Matrix. Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems kann dieser Tensor diagonalisiert

werden und es verbleiben die drei Komponenten g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} auf der Hauptdiagonalen. Dabei hängt g von der Umgebung ab. Die Anisotropie kann somit herangezogen werden, um Aussagen über die Umgebung des Elektrons zu machen. Das ungepaarte Elektron spürt nämlich nicht nur das angelegte äußere Magnetfeld, sondern auch lokale Felder der Atome in seiner Umgebung. Deren Einflüsse sind ebenfalls in g enthalten, sodass eine Messung des Landé-Faktors Auskunft über die Umgebung des Elektrons gibt. Eine Abweichung vom Wert $g = 2.0023$ freier Elektronen ergibt sich nämlich nur dann, wenn das Elektron einen Drehimpuls durch Spin-Bahn-Wechselwirkung verloren oder gewonnen hat.

Mit der bisher besprochenen Theorie würde jedes ungepaarte Elektron eine einzelne Resonanz im EPR-Spektrum erzeugen. Kompliziertere Verläufe ergeben sich erst durch die Hyperfeinstruktur. Diese beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Kernen in seiner Umgebung. So ergeben sich bei M äquivalenten Stellen mit Kernspin I jeweils $2MI + 1$ Linien. Gibt es zwei Radikale 1 und 2, die M_1 und M_2 äquivalente Kerne mit Spin I_1 und I_2 aufweisen, so ergeben sich insgesamt $(2M_1I_1 + 1)(2M_2I_2 + 1)$ Linien. Während die Zuordnung in diese Richtung eindeutig ist, muss dies umgekehrt nicht der Fall sein; häufig können EPR-Spektren nur durch auf Sachkenntnis gestützte Vermutungen bestimmten Atomen zugeordnet werden.

2.8 Polaronen

Polaronen stellen Quasiteilchen dar, welche sich aus einer Ladung und der durch sie verursachten Verzerrung des Kristallgitters zusammensetzen. Je nach Vorzeichen der eingebrachten Ladung wird zwischen Elektronpolaronen und Lochpolaronen unterschieden. Die Kombination aus beiden soll als Exzitonpolaron bezeichnet werden. Die Relaxation der benachbarten Atome führt bei Elektronpolaronen (Lochpolaronen) zu einer Absenkung (Anhebung) des ehemals unbesetzten (besetzten) Zustands, wodurch es zu einer Lokalisierung der Ladung kommt. In dieser Arbeit werden verschiedene Arten von Polaronen in Lithiumniobat untersucht, deren Besetzungszustände in Abbildung 2.3 mit dem stöchiometrischen Kristall (2.3a) verglichen werden.

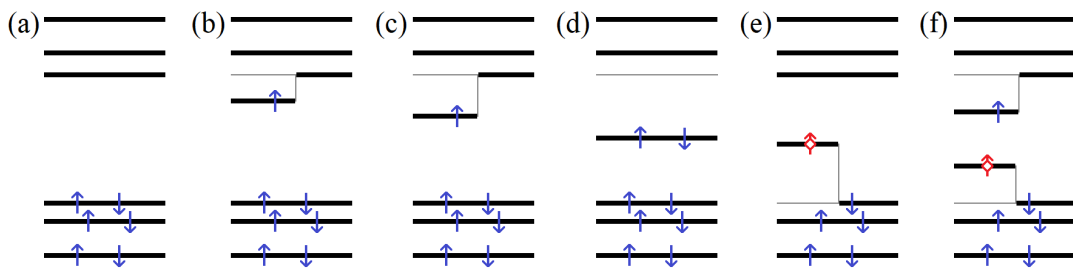


ABBILDUNG 2.3: Besetzung verschiedener Systeme: Stöchiometrischer Kristall (a), freies Polaron (b), gebundenes Polaron (c), Bipolaron (d), Lochpolaron (e), Exzitonpolaron (f). Blaue Pfeile (rote Pfeile mit leerer Raute) stellen Elektronen (Löcher) dar, ihre Ausrichtung zeigt den Spin.

Das freie (Elektron-)Polaron (Abbildung 2.3b) besteht aus einem zusätzlichen Elektron, welches sich an einem regulären Niobatom lokalisiert. Da sich die Zusatzladung in einem ehemaligen regulären Leitungsband befindet, ist die Lokalisierung

nur relativ schwach ausgeprägt.

Das gebundene (Elektron-)Polaron (Abbildung 2.3c) dagegen lokalisiert an einem Defektatom. In der Literatur wird hier in der Regel der Nb_{Li} Antisite-Defekt genannt [58], möglicherweise ist aber auch das $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar beteiligt [15]. Das gebundene Polaron ist deutlich stärker lokalisiert als das freie, was sich in einer stärkeren Energieabsenkung des Defektzustands äußert.

Das Bipolaron (Abbildung 2.3d) umfasst zwei Elektronen in unmittelbarer Nachbarschaft. In der Literatur findet sich häufig eine Baustein-artige Verbindung aus einem freien und einem gebundenen Polaron in benachbarten Sauerstoff-Oktaedern [58]. Auch hier ist neben dem in der Literatur dominierenden Antisite-Defekt ebenso das $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar ein realistisches Modell, welches untersucht werden soll. Beim Bipolaron kommt es noch einmal zu einer deutlichen Absenkung der Energie verglichen mit dem gebundenen Polaron. Da das Bipolaron in der Optik die am leichtesten aufzufindende Polaronart ist, in EPR-Messungen jedoch nicht auftaucht, wird angenommen, dass es sich hierbei um einen Singulett-Zustand handelt, die beiden Elektronen also entgegengesetzten Spin haben.

Das Lochpolaron (Abbildung 2.3e) lokalisiert an einem Sauerstoffatom [23]. Es kann, analog zum freien Polaron, als self-trapped hole (STH) ohne Punktdefekt oder, analog zum gebundenen Polaron, als defect-trapped hole (DTH) neben einer Lithiumvakanz vorliegen. Das Loch wird in dieser Arbeit in den spin-up Kanal eingefügt. Dies bricht die in der Literatur übliche Konvention, dass spin-up den Majoritätskanal bildet.

Das Exziton-Polaron (Abbildung 2.3f) kombiniert ein Elektron- und ein Lochpolaron miteinander. Abgebildet ist hier ein Singulett-Zustand, also Elektron und Loch im selben Spinkanal. Dies entspricht einer einfachen Anregung. Denkbar ist auch ein Triplett-Zustand, bei dem Elektron und Loch in entgegengesetzten Kanälen vorliegen.

Kapitel 3

Methodik

3.1 Kaliumniobat

Die Berechnungen zu KNbO_3 werden mit dem Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [59, 60] durchgeführt. In den Pseudopotentialen werden für Kalium die $3s$, $3p$ und $3d$ Elektronen explizit als Valenzzustände berücksichtigt, für Niob $4s$, $4p$ und $4d$, und für Sauerstoff $2s$ und $2p$. Zur Beschreibung von Austausch und Korrelation wurden Funktionale von den ersten drei Stufen der in Abschnitt 2.1.5 vorgestellten Jakobsleiter verwendet, nämlich die Näherung der lokalen Dichte (Parametrisierung von Perdew und Zunger [30]), Näherung der verallgemeinerten Gradienten (PBE [31], PBEsol [32] und AM05 [33]), und meta-GGA (RTPSS [35] und SCAN [34]). Dabei konnte sich im Vorfeld PBEsol durchsetzen, welches die beste Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt hat [11]. Die Ergebnisse der anderen Funktionale sollen dennoch vorgestellt werden, um den massiven Einfluss geringer Änderungen der Atompositionen zu demonstrieren.

Für die Abschneideenergie der ebenen Wellen werden 600 eV gewählt. Die Atome werden relaxiert, bis die Kräfte unter $1 \text{ meV}/\text{\AA}$ fallen. Es wird ein verschobenes Monkhorst-Pack-Gitter mit $6 \times 6 \times 6$ $\mathbf{k}$ -Punkten verwendet.

Die so ermittelten äußeren (Längen der Gittervektoren sowie Winkel zwischen ihnen) und inneren (Atompositionen innerhalb der Einheitszelle) Parameter können mit experimentellen Studien verglichen werden. Diese nutzen verschiedene Variationen der Kristallstrukturbestimmung durch Beugung. Dabei wird die zu untersuchende Probe in der Regel einer monochromatischen Röntgenstrahlung ausgesetzt, deren Beugung winkelabhängig aufgezeichnet wird. Anhand der Positionen der Maxima können dann Rückschlüsse auf die Geometrie der Einheitszelle gezogen werden, während die Stärken der Maxima Aussagen über die Anordnung der Atome erlauben. Die Röntgenstrahlung wechselwirkt dabei streng genommen nicht mit den Atomkernen selbst, sondern mit den Elektronen im Material. Wird statt Röntgenstrahlung Neutronenstrahlung verwendet, so kann direkt die Wechselwirkung mit den Kernen beobachtet werden. Üblicherweise führen aber beide Methoden zu sehr ähnlichen Ergebnissen, da Elektronen in aller Regel um die Kerne herum zentriert sind.

Für die Auswertung wünschenswert ist prinzipiell die Untersuchung eines Einkristalls mit bekannter Ausrichtung. In der Praxis sind die zu untersuchenden Kristalle aber häufig zu klein dafür, sodass auf Kristallpulver zurückgegriffen wird. Die darin enthaltenen Nanokristalle können zwar durch Anlegen eines Magnetfelds ausgerichtet werden, was jedoch wegen der nötigen Stärke des Magnetfelds nicht immer praktikabel ist. Daher hat sich die Rietveld-Methode [61] durchgesetzt, bei der ein experimentell gemessenes Spektrum mit einem theoretisch berechneten verglichen wird. Letzteres wird ausgehend von begründeten Annahmen und Erkenntnissen aus der Literatur so lange optimiert, bis eine ausreichende Übereinstimmung

zwischen beiden Spektren vorliegt. Dabei werden die einzelnen Peaks durch Gauß-Kurven angenähert und das gesamte Spektrum als Summe dieser Gauß-Kurven. Während [62] und [63] Röntgenstrahlung nutzen, verwendet [64] Neutronenstrahlung. [64] und [63] greifen auf Kristallpulver zurück, [62] verwenden einen Einkristall.

Da die verschiedenen Phasen allesamt sehr nah an der kubischen liegen, sind für die numerische Optimierung der Atompositionen möglichst genaue Startwerte nötig, andernfalls fällt der Kristall in die kubische Struktur zurück. Daher werden die Atompositionen von Fontana *et al.* [9] als Ausgangspunkt verwendet.

Die Bandstrukturen werden mit dem HSE-Funktional [36] berechnet, wobei der Anteil des exakten Austauschs über den Standardwert von 25 % hinaus erhöht wird. Zudem wird die Abschneideenergie der ebenen Wellen von 600 eV auf 400 eV reduziert. Aus den Bandstrukturen werden dann die elektronischen Zustandsdichten extrahiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten theoretischen Bandlücken können mit verschiedenen experimentellen Literaturwerten verglichen werden [65, 66, 67, 68, 69]. Letztere verwenden in der Regel Remissionsspektroskopie mit Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Bereich [70]. Hierbei wird der Reflexionsgrad gemessen, welcher dann über die Kubelka-Munk-Funktion [71] in den Absorptionskoeffizienten α umgerechnet werden kann.

Über ein Tauc-Diagramm kann dann die Bandlücke ermittelt werden. Dazu wird $(\alpha \hbar\omega)^{1/\gamma}$ über der Photonenergie $\hbar\omega$ aufgetragen. Der Koeffizient γ nimmt die Werte $\frac{1}{2}$ für direkte beziehungsweise 2 für indirekte Übergänge an. Der lineare Bereich an der ansteigenden Flanke der ersten Absorption wird dann bis zur x -Achse verlängert und der Schnittpunkt wird als Näherung für die Bandlücke herangezogen. Da Störungen im Kristall, beispielsweise Defektzustände innerhalb der Bandlücke, die Gerade abflachen können, kann der Schnittpunkt mit der x -Achse fälschlicherweise bei zu niedriger Photonenenergie vorausgesagt werden, sodass diese Methode nicht in allen Fällen exakt ist und eher eine untere Schranke liefert [70].

Die GW-Näherung wird mithilfe der Implementierung von Shishkin und Kresse [72, 73] umgesetzt, genauer mit der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Variante evGW_0 [73, 44]. Dazu wird, um numerische Kosten zu sparen, ein $8 \times 8 \times 8$ $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter mit 384 Bändern verwendet, die Abschneideenergie der ebenen Wellen wird auf 200 eV reduziert.

Um das Sampling der Brillouin-Zone auf die für die nachfolgenden Optikrechnungen nötige Dichte zu erhöhen, wird Wannier-Interpolation [74] verwendet. Dadurch sind die GW-Eigenwerte innerhalb von 0.1 eV auskonvergiert. Es ergeben sich Scissors-Shifts von 1.21, 1.58 und 1.67 eV für die kubische, tetragonale und orthorhombische Phase [75].

Für die Berechnung der linearen Optik wird die Bethe-Salpeter-Gleichung in der Implementierung von Schmidt *et al.* [76] gelöst. Dabei wird zunächst nur der Imaginärteil berechnet, welcher über die Kramers-Kronig-Beziehung zum Realteil führt. Dazu wird über alle Punkte des Imaginärteils integriert. Dieser ist jedoch nur bis zu einer bestimmten Energie bekannt, da lediglich Zustände in einem Energiefenster von 15 eV um die Fermi-Energie herum berücksichtigt werden. Um trotzdem Beiträge von höheren Energien einzubinden, wenn auch nur sehr grob genähert, wird ein exponentiell abfallender Schweif an den Imaginärteil gehängt [77].

Das $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter wird für die lineare Optik auf $12 \times 12 \times 12$ $\mathbf{k}$ -Punkte erhöht. Für die Verbreiterung der Bandlücke wird der oben genannte Scissors-Shift aus evGW_0 verwendet.

Der experimentelle Vergleich erfolgt anhand einer Studie von Wiesendanger [78]. Hier wurde ein Kristall mit ausreichend großen Domänen auf seine Reflektivität hin untersucht. Das senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Licht fiel dabei fast senkrecht auf die Oberfläche. Aus der Reflektivität wurde dann die dielektrische Funktion errechnet, welche für den Vergleich mit den in dieser Arbeit berechneten theoretischen Werten herangezogen werden soll.

Zur Berechnung der Frequenzverdopplung nach Gleichung (2.71) kann die BSE wegen des hohen Rechenaufwands nicht mehr gelöst werden. Daher bleibt lediglich der Vergleich zwischen der IPA und der IQA, wobei in letztere wieder ein Scissors-Shift aus evGW_0 eingeht. Die Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilität erfolgt in der Implementierung von Leitsmann *et al.* [51]. Es werden $16 \times 16 \times 16$ $\mathbf{k}$ -Punkte verwendet. Alle Zustände von 40 eV unterhalb bis 30 eV oberhalb der Fermi-Energie gehen in die Rechnung ein.

Der Vergleich mit experimentellen Messungen wird durch die Vernachlässigung exzitoner Effekte in unseren Rechnungen innerhalb der IPA und IQA erschwert, soll aber dennoch erfolgen. Im Experiment werden Einkristalle mit polierten Oberflächen untersucht. Diese werden mit einem Laser bestrahlt, dessen Reflexion mit einem Spektrometer gemessen wird. Der Laserstrahl kann entweder senkrecht auf die Probe fallen und mit einem Czechy-Turner-Spektrometer analysiert werden, welches die verschiedenen Frequenzen der einfallenden Strahlung räumlich trennt [75]. Alternativ kann der Winkel zwischen einfallendem Laser und polierter Probenoberfläche variiert werden, wodurch die Intensität der zweiten Harmonischen periodisch variiert [79]. Aus der Amplitude dieser Maker Fringes kann auf die nichtlinearen optischen Koeffizienten geschlossen werden [80]. Als Referenz wird jeweils ein Quarzkristall herangezogen.

3.2 Lithiumniobat

Anders als bei den Rechnungen zum Kaliumniobat wird für Lithiumniobat nicht das Programmpaket VASP verwendet, sondern Quantum ESPRESSO (QE) [29]. Aufbauend darauf wird Yambo [81] für die optischen Eigenschaften eingesetzt. Dieser Schritt war nötig, da LN inklusive intrinsischer Defekte untersucht werden soll, was deutlich größere Zellen erfordert. Dadurch steigt auch der Rechenaufwand, was zum damaligen Zeitpunkt mit VASP nicht bewältigt werden konnte. Es sei aber erwähnt, dass die Strukturrelaxation, welche mit beiden Programmpaketen durchgeführt wurde, sehr ähnliche Ergebnisse liefert.

Wenn nicht anders angegeben, werden die Strukturen in einer $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle mit insgesamt 80 Atomen relaxiert. Dazu werden experimentelle Gitterparameter [82] verwendet, welche mit der in Abschnitt 3.1 vorgestellten Kristallstrukturbestimmung durch Neutronenbeugung ermittelt wurden. Ausgehend davon werden alle internen Freiheitsgrade vollständig relaxiert. Als Konvergenzparameter dienen dabei 10^{-4} Ry für Energien und 10^{-8} Ry/Bohr für Kräfte, sowie 85 Ry für die kinetische Energie. Es wird ein verschobenes $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-Pack $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter verwendet. Die Ladungskompensation erfolgt durch das Hinzufügen einer homogenen Hintergrundladung.

Als Austausch-Korrelations-Funktional wird wieder PBEsol gewählt, wobei die 2s und 2p Elektronen des Sauerstoffs sowie die Li 2s Elektronen explizit als Valenzzustände behandelt werden. Für Niob werden die 4s, 4p, 4d und 5s Elektronen berücksichtigt, wobei dieses Pseudo-Potential für einen geladenen Zustand berechnet wurde, um die numerische Stabilität zu erhöhen und kleinere Abschneideradien zu

ermöglichen. Auf diese Weise ergeben sich insgesamt 256 Valenzbänder für freie und 260 für gebundene und Bipolaronen, sowie 255 für Lochpolaronen.

Auf die $4d$ -Elektronen des Niob wird DFT+ U angewendet. Der Wert für U wurde, wie in Abschnitt 2.1.6 beschrieben, selbstkonsistent zu 5.2 eV für Antisite Nb_{Li} und Zwischengitter Nb_{V} , sowie zu 4.7 eV für reguläres Nb_{Nb} , einschließlich des freien Polarons, bestimmt [83]. Insbesondere für freie Polaronen ist dieser Ansatz essentiell, da andernfalls die Elektronen delokalisiert vorlägen und sich somit auch kein Polaron bilden würde. Für Lochpolaronen ist ein zusätzliches Hubbard- U auf die Sauerstoffatome nötig, um lokalisierte Zustände zu erhalten. Die selbstkonsistente Bestimmung ist hierbei, wie in [84] diskutiert, schwieriger als beim Niob. Es wird daher ein empirischer Wert von 11.0 eV auf alle Sauerstoffe angewendet, da dies zu einer realistischen elektronischen Bandlücke von 5.3 eV führt [85]. Für Exzitonpolaronen ist dieser Schritt nicht zwingend nötig, ein Hubbard- U auf die Niobatome reicht zur Ladungslokalisierung aus.

Die in Abschnitt 2.8 vorgestellten möglichen Konfigurationen für die verschiedenen Polartypen, welche in dieser Arbeit untersucht werden sollen, sind hauptsächlich von experimentellen Arbeiten abgeleitet. Diese verwenden verschiedene Methoden wie eine Kombination aus der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Elektronen- und Neutronenbeugung [13] oder die Differenz-Thermoanalyse [14]. Bei letzterem Verfahren werden die zu untersuchende Probe und ein Referenzmaterial in identischen Messkammern einer konstanten Wärmezufuhr ausgesetzt, wobei die Referenz in diesem Temperaturfenster keinerlei Phasenübergänge zeigt. Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Materialien ergeben sich somit genau dann, wenn die Probe selbst einen Phasenübergang aufweist, sodass aus dem Kurvenverlauf Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe möglich sind.

Zur Bestimmung der Slater-Janak Umladungsniveaus wird der Kohn-Sham Eigenwert ϵ_{HOMO} des höchsten besetzten Zustands eines Systems mit halbzahlgiger Besetzungszahl $n + \frac{1}{2}$ berechnet. Dadurch ergibt sich die Umladung zwischen den Ladungen n und $n + 1$ bei einer Fermi-Energie von $(n/n + 1) \approx \epsilon_{\text{HOMO}}(n + \frac{1}{2})$. Als Austausch-Korrelations-Funktional werden HSE und PBEsol+ U verwendet. Die Ergebnisse sind fast identisch, wegen der unterschätzten Bandlücke sagt PBEsol die Umladungen aber bei etwa 1.35 eV kleineren Energien voraus.

Die in Abschnitt 5.3 berechneten Energiebarrieren werden bestimmt, indem die Atompositionen der beiden Randpunkte linear interpoliert werden. Mit den oben vorgestellten Parametern aus der Strukturoptimierung wird dann die Grundzustandsenergie berechnet und mit den Randpunkten verglichen. Dieses Vorgehen ist numerisch deutlich günstiger als zum Beispiel Nudged Elastic Band (NEB), sollte in diesem speziellen Fall aber trotzdem zu verlässlichen Ergebnissen führen, da sich beim Übergang zwischen Nb_{Li} und $\text{Nb}_{\text{V}} - \text{V}_{\text{Li}}$ im Wesentlichen nur das Defektniob durch ein Dreieck aus Sauerstoffatomen zwingen muss, welches senkrecht zur Bewegung des Niob und in der Mitte der beiden Endpunkte liegt. Es gibt keinen Grund zur Annahme, dass diese Bewegung nicht entlang einer geraden Linie geschehen sollte, sodass eine lineare Interpolation der Atompositionen gerechtfertigt ist. Somit entfallen die vergleichsweise hohen numerischen Kosten von NEB [15], wo die einzelnen Punkte des Reaktionspfads durch Federkräfte miteinander gekoppelt sind.

Zur Berechnung der elektronischen Zustandsdichten werden 800 Bänder verwendet. Dies gewährleistet, dass Zustände bis etwa 37 eV oberhalb der Valenzbandkante berücksichtigt werden. Die Rechnung erfolgt auf einem verschobenen $4 \times 4 \times 4$ k-Punkt-Satz, die Verbreiterung beträgt 0.05 eV.

Anders als beim Kaliumniobat sollen für Lithiumniobat keine Bandstrukturen berechnet werden. Insbesondere für Loch- und Exzitonpolaronen ist jedoch die Lage

des Defektniveaus innerhalb der Bandlücke interessant. Da diese Defektzustände stark lokalisiert sind und daher eine zu vernachlässigende Dispersion aufweisen [15], reicht es, die Bandstruktur an einem einzigen $\mathbf{k}$ -Punkt auszurechnen, was als Banddiagramm bezeichnet wird.

Die dielektrische Funktion wird ausgehend von PBEsol+ U Wellenfunktionen berechnet, mit einer Dämpfung von 0.15 eV in der IPA und IQA. Für letztere werden Quasiteilchenshifts aus einer G_0W_0 -Rechnung mit 800 Bändern und einer Blockgröße der Antwortfunktion von 7 Ry verwendet.

Zum Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung wird wegen der hohen numerischen Kosten die Anzahl der Bänder zunächst für die Abschirmung auf 96 Valenzbänder, 1 Defektband und 84 Leitungsbänder reduziert. Der Kernel wird dann nur noch für 36 Valenz-, 1 Defekt- und 44 Leitungsbänder berechnet.

Diese Reduktion der Bänder hat, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, natürlich Auswirkungen auf die dielektrische Funktion, insbesondere für höherenergetische Übergänge. Für stöchiometrisches LN in der 10-atomigen Zelle (blau) können pro Atom mehr Bänder berücksichtigt werden. Es ergibt sich eine deutliche Resonanz um 4.5 eV. Nach zwei Schultern an der abfallenden Flanke um 6 eV steigt die dielektrische Funktion wieder an bis zu einem Peak um 9 eV [50], welcher hier nicht dargestellt ist.

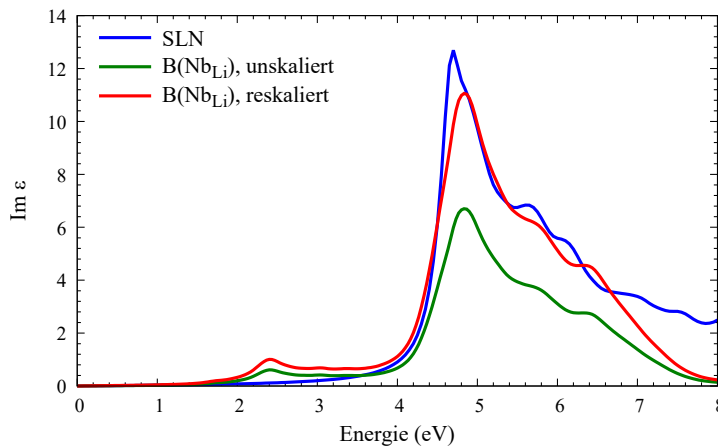


ABBILDUNG 3.1: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von stöchiometrischem Lithiumniobat in der 10-atomigen Zelle (blau) sowie LiNbO_3 mit einem Bipolaron am Nb_{Li} Antisite in der 80-atomigen Superzelle (grün). Durch Reskalierung mit dem Faktor 1.6 ergibt sich eine ähnliche Resonanzhöhe wie für SLN (rot).

Das Bipolaron dagegen muss in der 80-atomigen Superzelle berechnet werden (grün), da sonst die Wechselwirkung zwischen den periodischen Spiegelbildern zu unnatürlichen Ergebnissen führen würde. Hier sind dann weniger Bänder pro Atom möglich, sodass der dielektrischen Funktion höherenergetische Übergänge fehlen. Der Hauptabsorptionspeak um 4.5 eV ist dadurch signifikant flacher, jedoch immer noch an gleicher Stelle wie bei der Rechnung zum SLN mit mehr Bändern. Auch die Schultern um 6 eV können weiterhin dargestellt werden, danach fällt die dielektrische Funktion jedoch auf Null ab. Da durch das Bipolaron ein besetzter Zustand in die Bandlücke eingeführt wird, ergibt sich zusätzlich ein Defektpeak um 2.5 eV, welcher im stöchiometrischen Kristall fehlt.

Um die geringe Zahl an Bändern zu kompensieren, kann die dielektrische Funktion der $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle mit einem Faktor von 1.6 reskaliert werden (rot). Dadurch wird die Kurve zwischen 4 und 7 eV fast identisch zu der von SLN. Der Defektpeak um 2.5 eV wird jedoch eventuell überbetont. Dies sollte allerdings nicht weiter tragisch sein, da diese Resonanz zum Übergang von einem einzelnen Zustand, dem Defektzustand, in die niedrigsten Leitungsbänder gehört. Die Ergebnisse entsprechen somit einfach einem Material mit höherer Defektdichte. Gesucht wird in dieser Arbeit lediglich die Position des Defektpeaks um 2.5 eV, und dieser ist sicherlich an der richtigen Stelle, da es der Hauptabsorptionspeak um 4.5 eV ebenso ist.

Das Bipolaron besteht aus zwei Elektronen entgegengesetzten Spins, sodass dieses System ohne Spinpolarisation berechnet werden kann. Freie und gebundene Polaronen dagegen bestehen aus einem ungepaarten Elektron, was prinzipiell spinpolarisierte Rechnungen voraussetzt. Dadurch verdoppelt sich aber auch der Rechenaufwand, welcher bereits für das Bipolaron ein erhebliches Problem darstellt. Abbildung 3.2 zeigt ein solches spinpolarisiertes System (links): Während ein Kanal besetzt ist (gefüllter blauer Kreis), ist der andere Spinkanal leer (leerer roter Kreis), wobei die beiden Kanäle um $\Delta\epsilon_{\text{spin}}$ voneinander getrennt sind. Wird stattdessen ohne Spinpolarisation gerechnet, indem je ein halbes Elektron in jeden Spinkanal gesetzt wird, ergibt sich der Zustand näherungsweise als energetisches Mittel der beiden Spinausrichtungen (rechts). Die Spinpolarisation wirkt sich dabei hauptsächlich auf das Defektniveau aus, da alle anderen Elektronen gepaart vorliegen. In den ohne Spinpolarisation berechneten optischen Spektren liegt der Defektpeak bei einer zu niedrigen Energie, da das Defektband, wie in Abbildung 3.2 durch den grünen Pfeil angedeutet, um $\Delta\epsilon_{\text{spin}}/2$ zu hoch liegt, also $\Delta\epsilon_{\text{spin}}/2$ zu nahe an der Leitungsbandkante. Folglich muss die Position des Defektpeaks nachträglich um diesen Betrag blauverschoben werden. Die numerisch günstigen DFT-Rechnungen werden also mit Spinpolarisation durchgeführt, um die Aufspaltung zu erhalten, sodass die aufwändigeren GW- und BSE-Rechnungen lediglich ohne Spinpolarisation realisiert werden müssen.

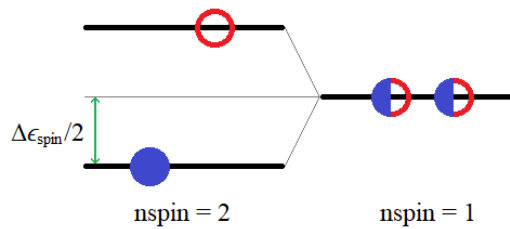


ABBILDUNG 3.2: Energetischer Vergleich des einfach besetzten Polaronzustands, berechnet mit (links) und ohne (rechts) Spinpolarisation. Gefüllte blaue (leere rote) Kreise zeigen besetzte (leere) Zustände.

Für den experimentellen Vergleich werden Messungen der Absorption herangezogen, üblicherweise von dünnen Scheiben (~ 1 mm) eines Einkristalls. Das durch diese Probe gesendete Licht wird mit einem Spektrophotometer detektiert. Durch den Beschuss der Probe mit einem Pumplaser können zusätzliche Polarontypen angeregt werden, deren Absorption dann mit einer zweiten Strahlungsquelle untersucht werden kann [86]. Bei all diesen Messungen wird streng genommen die Transmission aufgenommen, aus welcher dann die Absorption berechnet wird [25, 26, 83].

Kapitel 4

Kaliumniobat

4.1 Strukturoptimierung

Kaliumniobat (KNbO_3 , KN) kristallisiert unterhalb von 1325 K zunächst in einer paraelektrischen kubischen Phase mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Beim Abkühlen können mehrere Phasenübergänge beobachtet werden: Bei 691 K zu einer tetragonalen Struktur (Raumgruppe $P4mm$), bei 498 K zur orthorhombischen ($Bmm2$) und bei 263 K zur rhomboedrischen Phase ($R3m$) [64]. Neuere Untersuchungen legen außerdem die Existenz einer monoklinen Phase mit Raumgruppe Pm nahe, welche in einem ähnlichen Temperaturfenster wie die orthorhombische Phase existiert [10]. In der Praxis ist vor allem die orthorhombische Raumtemperaturphase interessant, jedoch sollen zunächst die symmetrischere kubische und tetragonale Phase untersucht werden. Abbildung 4.1 zeigt diese drei Phasen. Die Abweichungen von der kubischen Phase sind übertrieben dargestellt, da alle Phasen sehr ähnlich sind.

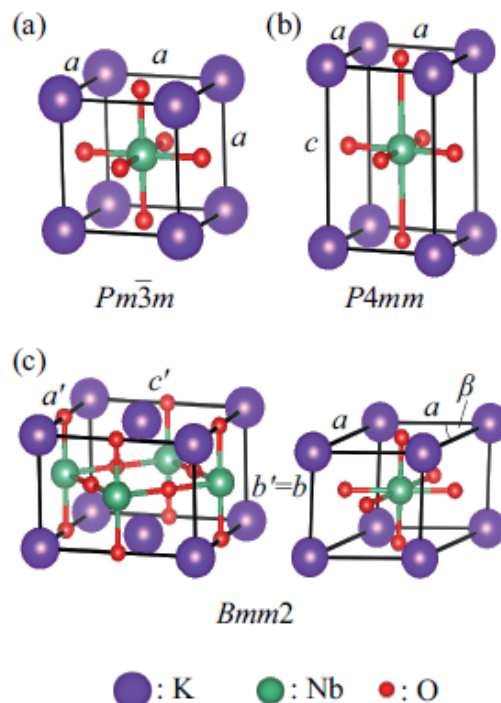


ABBILDUNG 4.1: Die (a) kubische, (b) tetragonale und (c) orthorhombische Phase (links: konventionell, rechts: primitiv) von KNbO_3 . Abweichungen von der kubischen Phase sind überzeichnet dargestellt.

TABELLE 4.1: Atompositionen von kubischem KNbO_3 .

K	0	0	0
Nb	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O _I	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
O _{II}	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O _{III}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

Die kubische Phase (Abb. 4.1a) hat drei identische Gitterparameter $a = b = c$ sowie drei rechte Winkel $\alpha = \beta = \gamma$. Sämtliche Atome liegen auf ihren idealen Gitterplätzen, wie in Tabelle 4.1 angegeben. Als Freiheitsgrad bei der Strukturoptimierung verbleibt daher lediglich der Gitterparameter a .

Beim Übergang zur tetragonalen Phase (Abb. 4.1b) verbleiben alle Gittervektoren rechtwinklig zueinander, jedoch wird hier ein Gitterparameter $c > a = b$ gestreckt, während die beiden anderen gestaucht werden. Zusätzlich können sich die Atome parallel zu diesem Gittervektor $\mathbf{c}$ bewegen, sodass die tetragonale Struktur ferroelektrisch ist.

Die orthorhombische Phase lässt sich entweder mithilfe der zehnatomigen konventionellen oder der fünfatomigen primitiven Zelle beschreiben. In der konventionellen Zelle treten, wie in der kubischen und tetragonalen Struktur, ausschließlich rechte Winkel auf. Die Gitterparameter $a' \neq b' \neq c'$ sind allesamt verschieden voneinander. In der primitiven Zelle dagegen gibt es einen spitzen Winkel β , welcher von zwei gleich langen Gittervektoren ($a = c$) eingeschlossen wird. Der Gittervektor $\mathbf{b} = \mathbf{b}'$ ist in konventioneller und primitiver Schreibweise identisch, Abbildung 4.2 zeigt den Zusammenhang zwischen den anderen beiden Vektoren. Die dort eingetragenen Pfeile zeigen die Verschiebungen der Atome in der Ebene senkrecht zum Gittervektor $\mathbf{b}$ an. Anders als in der tetragonalen Phase ist somit eine Bewegung der Atome in zwei Dimensionen erlaubt, was die Zahl der Freiheitsgrade erhöht und dadurch die Strukturoptimierung verkompliziert.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass neben der hier verwendeten Notation mit Symmetriegruppe $Bmm2$ und spitzem Winkel $\beta \neq 90^\circ$ auch Arbeiten in der Notation von Symmetriegruppen $Amm2$ ($\alpha \neq 90^\circ$) [65] und $Cmm2$ ($\gamma \neq 90^\circ$) [87] existieren. Beim Literaturvergleich ist daher Vorsicht geboten.

Wie anderswo [11, 75] beschrieben, wurden die verschiedenen Phasen von Kaliumniobat mit unterschiedlichen DFT-Funktionalen relaxiert. Dabei wurden explizit Funktionale von verschiedenen Stufen der Jakobsleiter [88, 89] verwendet. Alle getesteten Funktionale lieferten zufriedenstellende Ergebnisse. Insbesondere ergab sich beim Vergleich der Grundzustandsenergie jeweils genau die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Phasen abhängig von der Temperatur vorliegen: Für die rhomboedrische Tieftemperaturphase wird die geringste Grundzustandsenergie vorausgesagt, gefolgt von der monoklinen, orthorhombischen, tetragonalen und kubischen Phase. Beim Vergleich der Funktionale konnte sich PBEsol [32] aus der Näherung der verallgemeinerten Gradienten durchsetzen [11]. Trotz geringeren Rechenaufwandes, verglichen mit Funktionalen von höheren Stufen der Jakobsleiter, konnte dieses Funktional experimentell gemessene externe (Gitterparameter und die Winkel zwischen diesen) und interne (Verschiebungen der Atome von ihren idealen Gitterplätzen) Freiheitsgrade am genauesten reproduzieren [9, 62, 63, 64]. Tabelle 4.2 zeigt die auf diese Weise bestimmten Zellparameter. Auffällig sind dabei die sehr geringen Abweichungen der anderen Phasen von der kubischen. In den folgenden Abschnitten soll untersucht werden, ob diese Ähnlichkeiten in Struktur

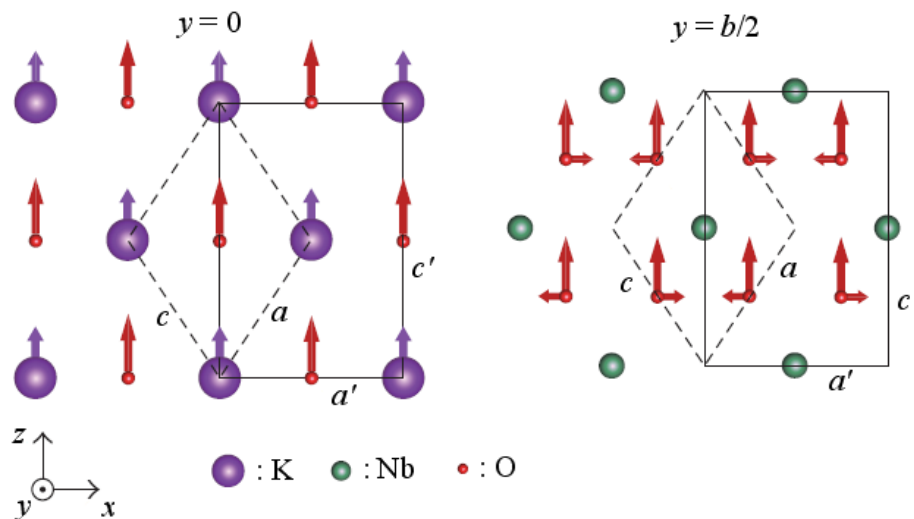


ABBILDUNG 4.2: Zusammenhang zwischen den Gittervektoren der konventionellen (durchgezogene Linien) und primitiven (gestrichelte Linien) Einheitszelle von orthorhombischem KNbO_3 . Die Pfeile geben die Richtungen der Atomverschiebungen im Vergleich zu den idealen Gitterplätzen an.

und Grundzustandsenergie auch für weitere physikalische Größen gelten, die aus den hier bestimmten Strukturen berechnet werden.

4.2 Bandstrukturen und elektronische Zustandsdichten

Im nächsten Schritt sollen die Bandstrukturen der verschiedenen Phasen von KNbO_3 berechnet und miteinander verglichen werden. Als Testsystem wurde hierzu die kubische Phase gewählt, welche als Freiheitsgrad nur den Gitterparameter a aufweist und somit relativ robust im Hinblick auf die atomare Struktur ist. Tabelle 4.3 zeigt, dass es hierbei einen merklichen Unterschied macht, welche Struktur zugrunde liegt und welches Austausch-Korrelationsfunktional zur Berechnung der Bandlücke verwendet wird. In allen Fällen wird die indirekte Bandlücke jedoch zwischen dem

TABELLE 4.2: Optimierte Gitterparameter (in Å) und Winkel zwischen diesen (in °) der kubischen, tetragonalen und primitiven orthorhombischen Phase von KNbO_3 , berechnet mit PBEsol. Ebenso angegeben ist die Differenz der Grundzustandsenergie bezogen auf die kubische Phase (in meV).

Phase	kubisch	tetragonal	orthorhombisch
a (Å)	3.985	3.969	4.021
b (Å)	3.985	3.969	3.961
c (Å)	3.985	4.058	4.021
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	89.82
γ (°)	90	90	90
ΔE (meV)	0	-20.1	-24.5

TABELLE 4.3: Indirekte $R_v \rightarrow \Gamma_c$ Bandlücken der kubischen Phase von KNbO_3 (in eV) ausgehend von verschiedenen Strukturen, berechnet mit verschiedenen DFT-Funktionalen.

Struktur	Funktional	Bandlücke (eV)
Expt. [9]	PBE	1.426
LDA	LDA	1.377
PBE	PBE	1.426
	PBEsol	1.125
PBEsol	PBE	1.540
	PBEsol	1.396
PBEsol	HSE-25	2.701
	HSE-29	3.080
	HSE-30	3.138
	HSE-31	3.194
	HSE-32	3.252
	HSE-33	3.346
	HSE-50	4.176

Valenzbandmaximum bei R , der Ecke der Brillouin-Zone, und dem Leitungsbandminimum bei Γ , ihrem Zentrum, vorausgesagt.

Vergleicht man Rechnungen, die jeweils das selbe Funktional für die atomare Struktur und die Bandstruktur verwenden, liefert LDA den niedrigsten und PBE den höchsten Wert, während PBEsol in der Mitte liegt. Konsistent hierzu schrumpft (wächst) die Bandlücke, wenn ausgehend von einer PBE (PBEsol) Struktur die Bandstruktur mit PBEsol (PBE) berechnet wird. Wird eine experimentelle Struktur zugrunde gelegt und die Bandstruktur mit PBE berechnet, stimmt die Bandlücke im Rahmen der angegebenen Genauigkeit mit einer reinen PBE-Rechnung überein, was wegen der guten Übereinstimmung zwischen experimentell gemessenen und hier berechneten Struktur [11] zu erwarten ist.

Experimentell bestimmte Bandlücken von kubischem KNbO_3 liegen typischerweise in einem Bereich zwischen 3.14 [66] und 3.24 eV [65] und damit deutlich über den in Tabelle 4.3 gezeigten Werten von unter 2 eV aus reinen DFT-Rechnungen. Diese Unterschätzung der DFT-Bandlücke ist in der Literatur hinreichend bekannt [90, 91, 92] und motiviert einige Methoden, durch welche die Bandlücke vergrößert werden kann. An dieser Stelle soll dazu das Hybridfunktional HSE [36] verwendet werden, welches, wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, dem Austausch einen bestimmten Prozentsatz x aus einer Hartree-Fock Rechnung beimischt. Dieser Anteil wird in Tabelle 4.3 variiert, wodurch sich mit wachsendem Anteil auch eine wachsende Bandlücke beobachten lässt. Als untere Schranke ergibt sich für $x = 0$ die selbe Bandlücke wie in der DFT, bei der oberen Schranke von $x = 100$ wird der exakte Austausch aus der Hartree-Fock-Näherung mit der Korrelation aus der DFT kombiniert. Die Anhebung des Anteils des exakten Austauschs über den Standardwert von 25 % hinaus hat sich für KNbO_3 [93] und andere Halbleiter [94, 95, 96] als hilfreich erwiesen.

Der Anteil des exakten Austauschs wird schließlich auf 30 % festgelegt, mit folgender Begründung: Tabelle 4.4 zeigt die berechneten Bandlücken der drei betrachteten Phasen zusammen mit einigen Literaturwerten. Dabei fällt auf, dass die hier

TABELLE 4.4: Mit HSE-30 berechnete indirekte, sowie indirekte und direkte GW_0 Bandlücken der kubischen, tetragonalen und orthorhombischen Phase von KNbO_3 , verglichen mit experimentellen Literaturwerten. Alle Werte in eV.

Phase	HSE-30		GW_0		Expt.
	ind.	ind.	dir.	dir.	
kub. ($R_v \rightarrow \Gamma_c$)	3.14	3.19	3.61	3.14 [66], 3.16 [68], 3.24 [65]	
tetr. ($M_v \rightarrow \Gamma_c$)	3.23	3.20	4.06	3.08 [65]	
orth. ($T_v \rightarrow \Gamma_c$)	3.59	3.63	4.49	3.15 [65], 3.17 [69], 3.25 [67]	

berechneten Werte deutlich stärker zwischen den einzelnen Phasen streuen als die experimentellen. Mit einem Anteil von 30 % lässt sich für die kubische Phase das untere Ende der Literaturwerte erreichen, während die Bandlücke der tetragonalen und orthorhombischen Phase nur minimal größer als im Experiment ist. Diese leichte Überschätzung ist allerdings gewollt, da in unseren Rechnungen die elektronische Bandlücke berechnet wird, während alle in Tabelle 4.4 aufgeführten Experimente optische Bandlücken gemessen haben. Die elektronische Bandlücke ist gegenüber der optischen um die Exzitonen-Bindungsenergie größer. Diese wird in Abschnitt 4.3 auf 0.6 eV für die kubische sowie 0.5 eV für die tetragonale und orthorhombische Phase geschätzt. Zum Zeitpunkt der in diesem Abschnitt vorgestellten Rechnungen [11] war jedoch lediglich bekannt, dass die Exzitonen-Bindungsenergie für das eng verwandte Lithiumniobat einen nicht unerheblichen Beitrag liefert [97], während über Kaliumniobat keine Aussagen gemacht werden konnte. Aus diesem Grund ist der Anteil des exakten Austauschs nicht ideal abgestimmt worden, passt für die in der Praxis relevante orthorhombische Phase jedoch sehr gut.

Unkorrigiert bleiben thermische Effekte wie beispielsweise die Wärmeausdehnung oder Elektron-Phonon-Kopplung, welche insbesondere für Experimente bei hohen Temperaturen eine Rolle spielen dürften. Ebenso entspricht die Annahme eines defektfreien, unendlich ausgedehnten Kristalls wohl nicht der Realität. Experimentelle Messungen werden üblicherweise an Oberflächen durchgeführt, teilweise sogar an Nanostrukturen wie zum Beispiel Nanodrähten [67]. Für TiO_2 etwa zeigen Nanoteilchen deutlich kleinere Bandlücken als im Volumenmaterial [98]. Die im Folgenden ermittelten Werte für die Bandstruktur können also nur als Annäherung an die Realität verstanden werden.

In Abbildung 4.3 sind die mit HSE-30 berechneten Bandstrukturen der kubischen (a), tetragonalen (b) und orthorhombischen Phase (c) dargestellt. Rechts daneben finden sich die zugehörigen elektronischen Zustandsdichten, auf der linken Seite sind die in den Bandstrukturen dargestellten Pfade durch die Brillouin-Zone skizziert. Die Bandlücken sind in allen Phasen indirekt. Während das Leitungsbandminimum jeweils bei Γ liegt, variiert das Valenzbandmaximum zwischen den Phasen. Zusätzlich zu diesen Extremalpunkten gibt es in allen Phasen weitere $\mathbf{k}$ -Punkte, welche sehr dicht an den Valenzbandmaxima und Leitungsbandminima liegen. In Tabelle 4.5 sind einige dieser Punkte aufgeführt. In der orthorhombischen Phase etwa gibt es mit R und Y gleich zwei Hochsymmetriepunkte, welche nur 0.04 eV unter dem Valenzbandmaximum bei T liegen. Diese beinahe Entartung wird sicherlich Auswirkungen auf optische Eigenschaften haben, da auf diese Weise Beiträge von mehreren $\mathbf{k}$ -Punkten zu optischen Übergängen beitragen.

Die Zustandsdichte ist in allen Phasen sehr ähnlich: Die Valenzbandkante wird

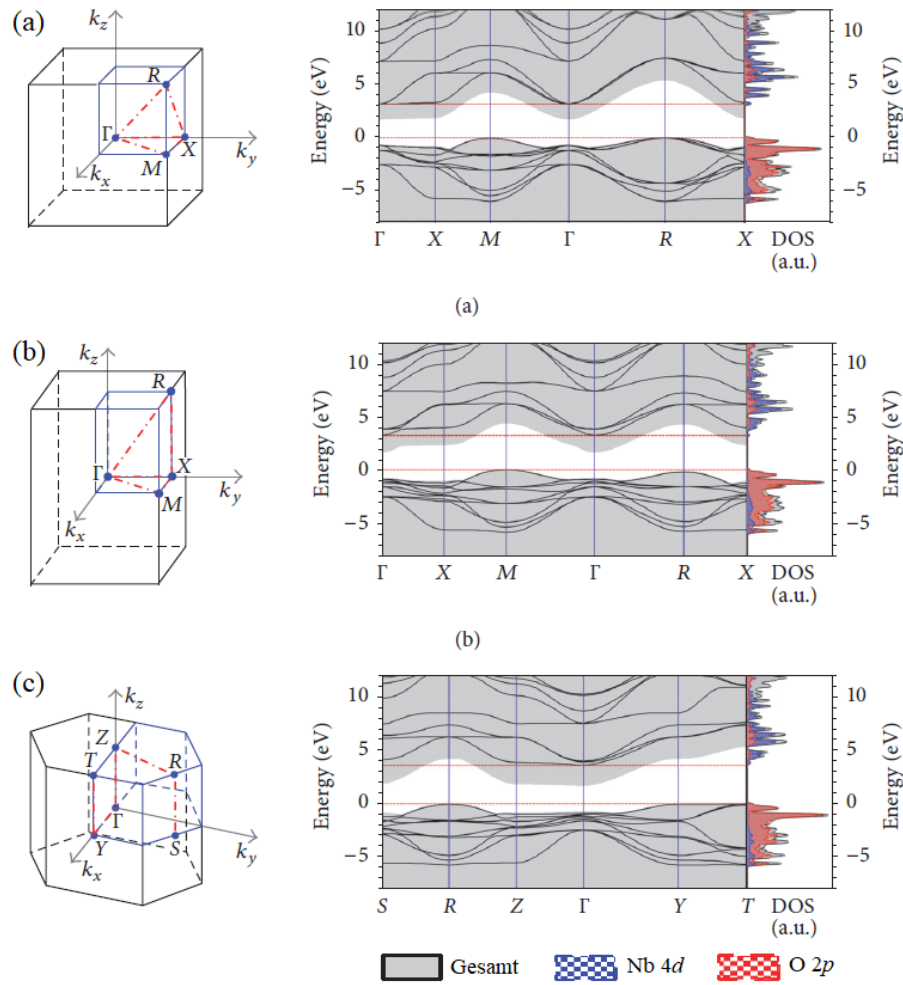


ABBILDUNG 4.3: Bandstruktur berechnet mit HSE-30 (Mitte) mit zugehöriger elektronischer Zustandsdichte (rechts) von (a) kubischem, (b) tetragonalem und (c) orthorhombischem KNbO_3 . Die waagerechten roten Linien markieren die Bandlücke, graue Schatten deuten die PBE-Bandstruktur an. Auf der linken Seite ist die erste Brillouin-Zone mit dem in der Bandstrukturrechnung verwendeten Pfad (rot) durch ihren irreduziblen Teil (blau) dargestellt.

durch O 2p Zustände dominiert, wobei etwa 1 eV unterhalb des Valenzbandkantenpeaks ein zweiter, höherer Peak folgt, welcher durch Beiträge um den Γ -Punkt herum zustande kommt. Außerdem ist eine deutliche Beimischung von Nb 4d zu beobachten. Die Leitungsbandkante dagegen setzt sich vor allem durch Nb 4d Orbitale zusammen, mit Beimischung von O 2p. Auch hier ist die Form der einzelnen Peaks in den verschiedenen Phasen sehr ähnlich. Kalium liefert um den Bereich der Bandlücke herum keine Beiträge.

Neben den mit dem HSE-30 Funktional berechneten Bandstrukturen sind in Abbildung 4.3 zusätzlich die Bandkanten aus einer PBE Rechnung als graue Schatten eingetragen. Die Valenzbandkante stimmt dabei in allen Phasen überein. Auch die Leitungsbandkante zeigt die gleiche Form, ist jedoch auf der Energieskala verschoben. Somit lässt sich folgern, dass HSE-30 im Vergleich zu PBE zu einer größeren Bandlücke führt, die Form der Bänder aber nahezu unverändert bleibt.

Alternativ zum bisher verwendeten Hybridfunktional kann die Bandlücke auch

TABELLE 4.5: Berechnete Valenzband- ($E_v(\mathbf{k})$) und Leitungsbandkante ($E_c(\mathbf{k})$) an verschiedenen Hochsymmetriepunkten $\mathbf{k}$ der untersuchten Phasen von KNbO_3 , in Relation zur Valenzbandkante. Alle Werte in eV.

kubisch			tetragonal			orthorhombisch		
$\mathbf{k}$	$E_v(\mathbf{k})$	$E_c(\mathbf{k})$	$\mathbf{k}$	$E_v(\mathbf{k})$	$E_c(\mathbf{k})$	$\mathbf{k}$	$E_v(\mathbf{k})$	$E_c(\mathbf{k})$
Γ	-0.72	3.14	Γ	-0.90	3.23	S	-1.23	4.10
X	-0.94	3.27	X	-1.24	3.96	R	-0.04	6.30
M	-0.04	6.11	M	0	6.26	Z	-1.01	3.87
R	0	7.51	R	-0.21	6.16	Γ	-0.92	3.59
						Y	-0.04	6.30
						T	0	7.36

mit Hilfe der in Abschnitt 2.3 beschriebenen GW-Näherung aufgeweitet werden. Die in Tabelle 4.4 aufgeführten indirekten Bandlücken aller drei Phasen zeigen gute Übereinstimmungen zwischen HSE-30 und GW_0 , was die Güte beider Methoden unterstreicht. Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich zwischen der PBE-Bandstruktur (schwarze, durchgezogene Linien) und der GW_0 -Bandstruktur (blaue, gestrichelte Linien) von orthorhombischem KNbO_3 . Dabei zeigt sich, wie bei HSE-30, dass die Bandlücke zwar vergrößert wird, die Form der Bänder aber im Wesentlichen unverändert bleibt. Da die GW-Näherung, anders als Hybridfunktionale, ohne empirische Parameter wie den Anteil des exakten Austauschs auskommt, soll im Folgenden dieser Ansatz verwendet werden.

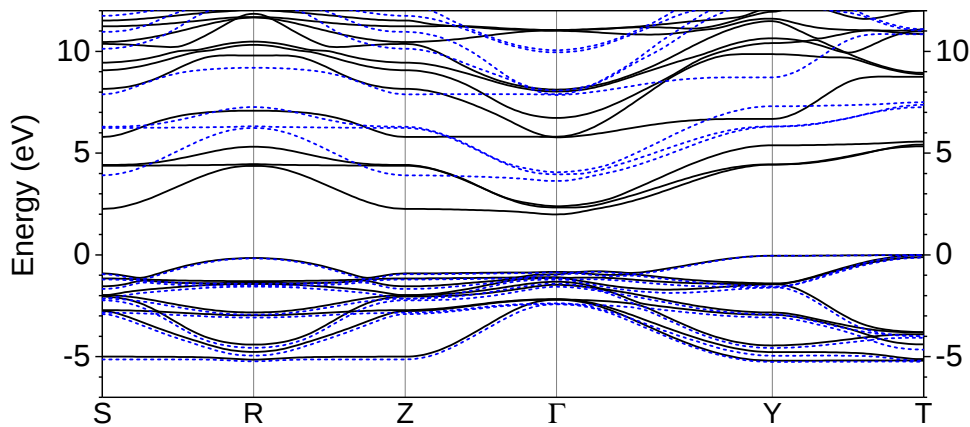


ABBILDUNG 4.4: Bandstruktur von orthorhombischem KNbO_3 berechnet mit dem PBE-Funktional (schwarz, durchgezogen) und mit GW_0 Quasiteilchenverschiebungen (blau, gestrichelt).

4.3 Lineare Optik: Dielektrische Funktion und abgeleitete Größen

Bei der Berechnung der linearen dielektrischen Funktion soll die orthorhombische Phase als Testsystem dienen, da sich für diese experimentelle Werte zur Validierung

finden [78]. Abbildung 4.5 vergleicht verschiedene Methoden mit dieser experimentellen Studie (grau): Die Näherung der unabhängigen Teilchen (IPA), berechnet mit dem PBE-Funktional (schwarz), leidet unter dem oben angesprochenen Bandlückenproblem der DFT. Wegen der stark unterschätzten Bandlücke sind die Leitungsbänder zu nahe an den Valenzbändern und die Übergänge werden bei zu kleinen Energien vorausgesagt, sodass die dielektrische Funktion gegenüber dem Experiment deutlich rotverschoben ist.

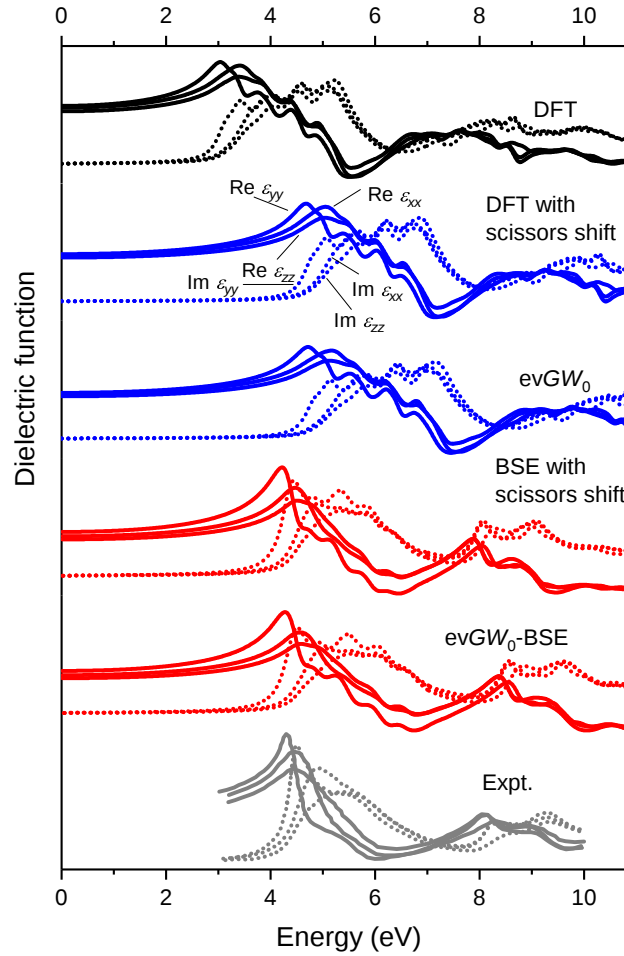


ABBILDUNG 4.5: Real- (durchgezogen) und Imaginärteil (gestrichelt) der orthorhombischen Phase von KNbO_3 berechnet mit (von oben nach unten): DFT, DFT mit konstanter Aufweitung der Bandlücke oder vollständigen Quasiteilchenverschiebungen aus GW_0 , und BSE mit konstanter Aufweitung der Bandlücke oder vollständigen Quasiteilchenverschiebungen aus GW_0 . Experimenteller Vergleich aus [78].

Die Bandlücke wird daher mithilfe der in Abschnitt 2.3 vorgestellten GW_0 -Näherung aufgeweitet, was zur Näherung der unabhängigen Quasiteilchen (IQA) führt. Damit kann die lineare dielektrische Funktion auf zwei Arten berechnet werden: Zum einen können die Quasiteilchenverschiebungen aus der GW_0 -Rechnung einzeln auf den jeweiligen $\mathbf{k}$ -Punkt und das jeweilige Band angewendet werden (blau,

unten). Einfacher in der Auswertung dagegen ist die Variante mit einem konstanten Scissors-Shift (blau, oben). Hierbei werden alle Leitungsbänder um einen festen Wert, für die orthorhombische Phase sind dies 1.67 eV, nach oben verschoben, während die Valenzbänder unverändert bleiben. Abbildung 4.5 zeigt, dass diese beiden Methoden zu fast identischen Ergebnissen führen. Dies ist kein Zufall, denn die GW-Bandstruktur entspricht, wie in Abbildung 4.4 gezeigt werden konnte, im Wesentlichen einer DFT-Bandstruktur mit vergrößerter Bandlücke. Im Vergleich zum Experiment (grau) ist die dielektrische Funktion der IQA aber deutlich blauverschoben. Diese Überschätzung der optischen Übergangsenergien von Halbleitern ist in der Literatur bekannt und liegt in der Vernachlässigung von exzitonischen Effekten begründet [50].

Durch das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) können diese exzitonischen Effekte sowie Lokalfeldeffekte eingebunden werden. Wie in Abbildung 4.5 dargestellt, wird dadurch die dielektrische Funktion rotverschoben. Außerdem kommt es zu einer Umverteilung der Oszillatorstärken, wobei der Schwerpunkt der Resonanzen jeweils zum niederenergetischeren Ende hin verschoben wird. Wie in der IQA können hierbei sowohl eine konstante Verschiebung (rot, oben) als auch die vollen Quasiteilchenverschiebungen (rot, unten) verwendet werden. Diese zeigen wieder eine starke Ähnlichkeit zueinander. Durch die Rotverschiebung der dielektrischen Funktion kommt es nun auch zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aus der Literatur (grau). Diese Übereinstimmung ist für die Rechnung mit konstanter Verschiebung minimal besser bei leicht geringerem Rechenaufwand, sodass diese Methode in der Folge verwendet werden soll.

Abbildung 4.6 zeigt die lineare dielektrische Funktion der kubischen (oben), tetragonalen (Mitte) und orthorhombischen (unten) Phase von KNbO_3 , ausgehend von der mit PBEsol berechneten Struktur. Zunächst fällt dabei die unterschiedliche Aufspaltung ins Auge: Die dielektrische Funktion der kubischen Phase ist in allen drei Raumrichtungen identisch, während es für die tetragonale (orthorhombische) Phase zwei (drei) voneinander verschiedene Komponenten gibt. Diese Aufteilung folgt genau der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Entartung der Gittervektoren. Generell ähneln sich die dielektrischen Funktionen der unterschiedlichen Phasen deutlich, was wegen der geringen Abweichungen in der Geometrie (vergleiche auch Tabelle 4.2) zu erwarten war: Der Realteil zeigt einen deutlichen Peak um 4 eV sowie einen flacheren Doppelpack um 8 eV. Im Imaginärteil lässt sich ebenso eine breite Resonanz um 5 eV sowie ein flacherer Doppelpack um 9 eV beobachten.

Ein zusätzlicher Literaturvergleich soll mit der theoretischen Arbeit von Xu *et al.* [99] erfolgen. Diese berechnen die dielektrische Funktion der tetragonalen und orthorhombischen Phase mit dem HSE06 Funktional, also einem Hybridfunktional mit 25 % exaktem Austausch aus Hartree-Fock. Die Methodik kann daher am ehesten mit der IQA verglichen werden, da die Aufweitung der Bandlücke durch den exakten Austausch zu ähnlichen Ergebnissen führt wie die Einbindung von Quasiteilcheneffekten in der GW-Näherung, während in beiden Ansätzen die exzitonischen Effekte fehlen. Tabelle 4.4 zeigt die Ähnlichkeit der Resultate dieser Ansätze anhand der Bandlücke.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung inklusive der Form der Resonanzen, des Doppelpacks in der ersten Resonanz des Realteils der tetragonalen Phase, sowie der stärkeren Aufspaltung der tetragonalen Phase verglichen mit der orthorhombischen. Die im Experiment [78] beobachtete Aufspaltung der orthorhombischen Phase kann in unseren Rechnungen sogar besser reproduziert werden. Die Bandlücke der tetragonalen Phase ist in dieser Arbeit 0.43 eV kleiner als die der orthorhombischen, während Xu *et al.* nur einen Unterschied von 0.05 eV sehen. Dies ist

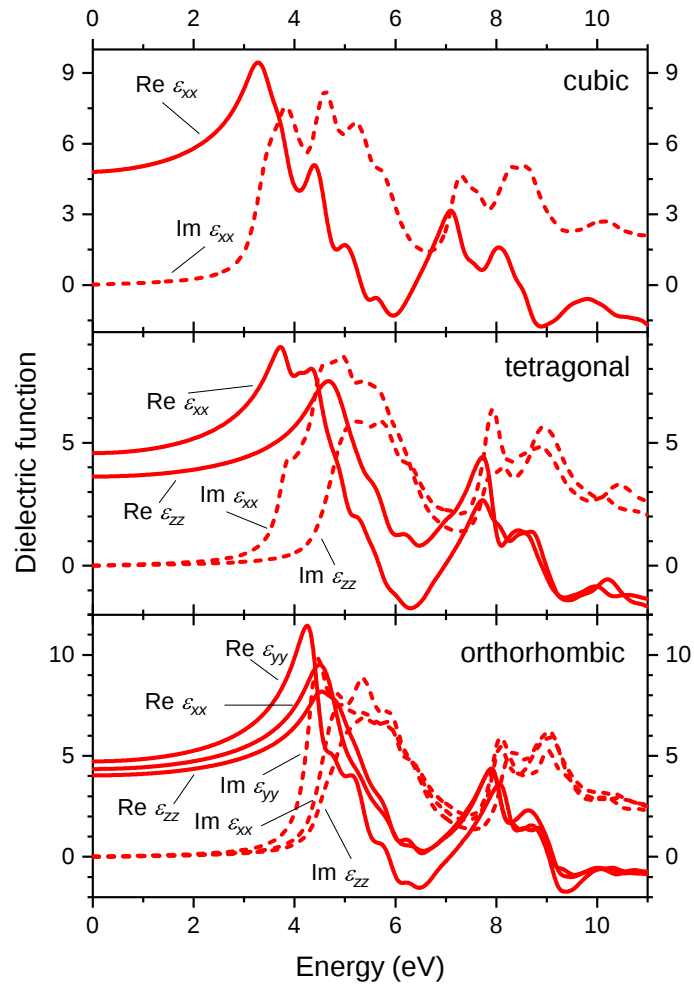


ABBILDUNG 4.6: Real- (durchgezogen) und Imaginärteil (gestrichelt) der kubischen (oben), tetragonalen (Mitte) und orthorhombischen Phase (unten) von KNbO_3 berechnet durch Lösen der BSE mit konstanter Verbreiterung der Bandlücke.

vermutlich der Grund für die Rotverschiebung der tetragonalen Phase gegenüber der orthorhombischen, welche bei Xu *et al.* fehlt, da eine geringere Bandlücke das optische Spektrum rotverschiebt.

Während sich die grobe Form der dielektrischen Funktion in allen Phasen stark ähnelt, gibt es dennoch merkbare Unterschiede in den genauen Peakpositionen. Die Resonanzen der orthorhombischen Phase liegen bei etwa 1 eV höheren Energien als die der kubischen Phase, während sich die tetragonale Struktur in der Mitte zwischen den anderen beiden einordnet. Diese Verschiebungen folgen grob den in Tabelle 4.4 gezeigten direkten GW_0 -Bandlücken. Die Ursache dieser Differenzen soll im Folgenden untersucht werden. Dazu werden zusätzlich zu den ferroelektrischen Konfigurationen der tetragonalen und orthorhombischen Phase auch ihre paraelektrischen Variationen untersucht. Hierbei werden alle Atome auf die in Tabelle 4.1 gezeigten idealen Gitterpositionen gelegt, sodass der Einfluss von externen (Gittervektoren) und internen (Atompositionen) Freiheitsgraden unabhängig voneinander untersucht werden kann.

Abbildung 4.7 zeigt den Imaginärteil dieser fünf Phasen, berechnet in der IPA. Dabei zeigen bereits die paraelektrischen Konfigurationen der tetragonalen und orthorhombischen Phase eine leichte Aufspaltung. Die Peakpositionen gleichen jedoch stark denen der kubischen Phase. Erst in den ferroelektrischen Konfigurationen ergeben sich die zuvor beobachteten deutlichen Abweichungen der tetragonalen und orthorhombischen Phase. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer sorgfältigen Relaxation aller Atome der Einheitszelle.

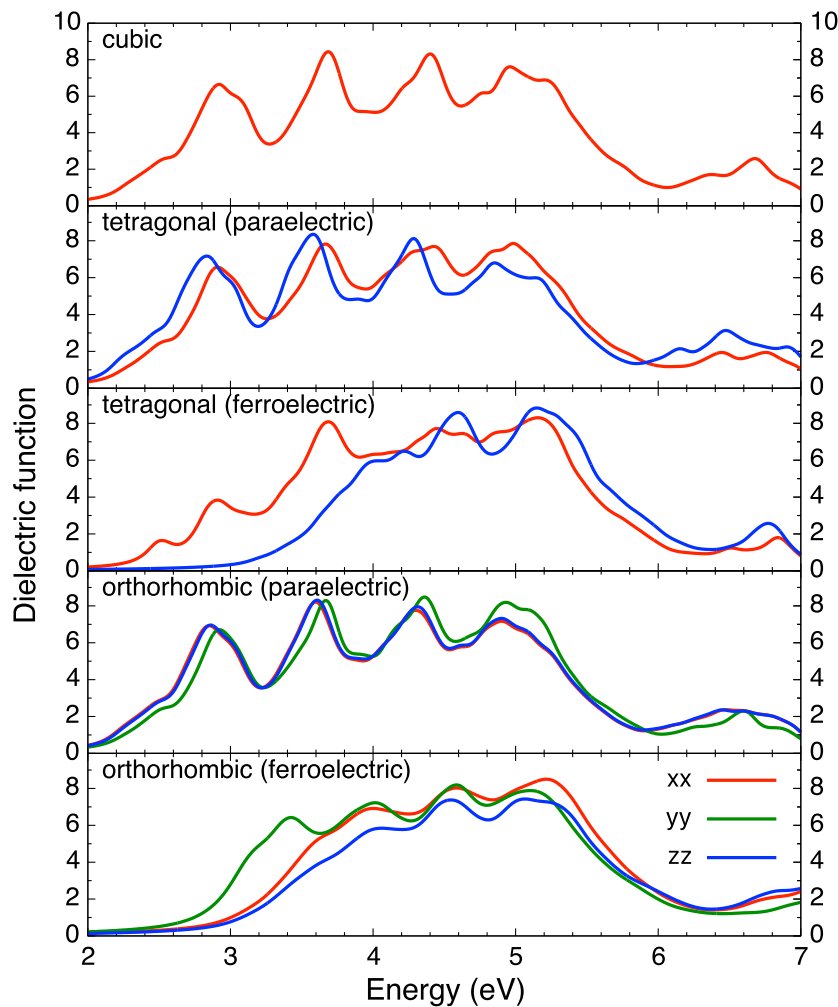


ABBILDUNG 4.7: In der IPA berechneter Imaginärteil der dielektrischen Funktion für die kubische sowie para- und ferroelektrische tetragonale und orthorhombische Phase von KNbO_3 , richtungsabhängig dargestellt.

Um mehr über die Natur der beteiligten Übergänge zu erfahren, sind in Abbildung 4.8 die partiellen Ladungsdichten der kubischen (a) sowie der para- (b) und ferroelektrischen (c) tetragonalen Phase dargestellt. Dabei zeigt die linke (rechte) Seite die drei höchsten Valenzbänder (niedrigsten Leitungsbande). Durch eine Zerlegung der Absorption in die Beiträge der Bänder konnten diese als verantwortlich für die Absorptionskante identifiziert werden. In allen drei Phasen ist die Ladung

der höchsten Valenzbänder an den Sauerstoffatomen lokalisiert, während die Ladung der niedrigsten Leitungsbänder einen Käfig um das zentrale Niobatom herum bildet. Diese Beobachtung deckt sich mit der in Abbildung 4.3 dargestellten Zustandsdichte, wo ebenfalls die höchsten Valenzbänder (niedrigsten Leitungsbänder) durch Sauerstofforbitale (Nioborbitale) dominiert werden. Während sich die Form der niedrigsten Leitungsbandszustände in allen Phasen gleicht, gibt es bei den höchsten Valenzbandzuständen Unterschiede: Sowohl in der kubischen als auch in der paraelektrischen Konfiguration der tetragonalen Phase bildet die Ladung an den Sauerstoffatomen Ellipsoide. Werden nun die Atome auf ihre ferroelektrischen Positionen verschoben, bildet sich an den vertikalen Sauerstoffnachbarn des Niob eine Hantelform, während die horizontalen Nachbarn bei ihrer Ellipsoidenform verbleiben. Dies führt zu einer starken Anisotropie, welche sich dann in der dielektrischen Funktion zeigt. Somit wird der entscheidende Einfluss der Relaxation des Sauerstoffgitters auf die optischen Eigenschaften des Kristalls deutlich.

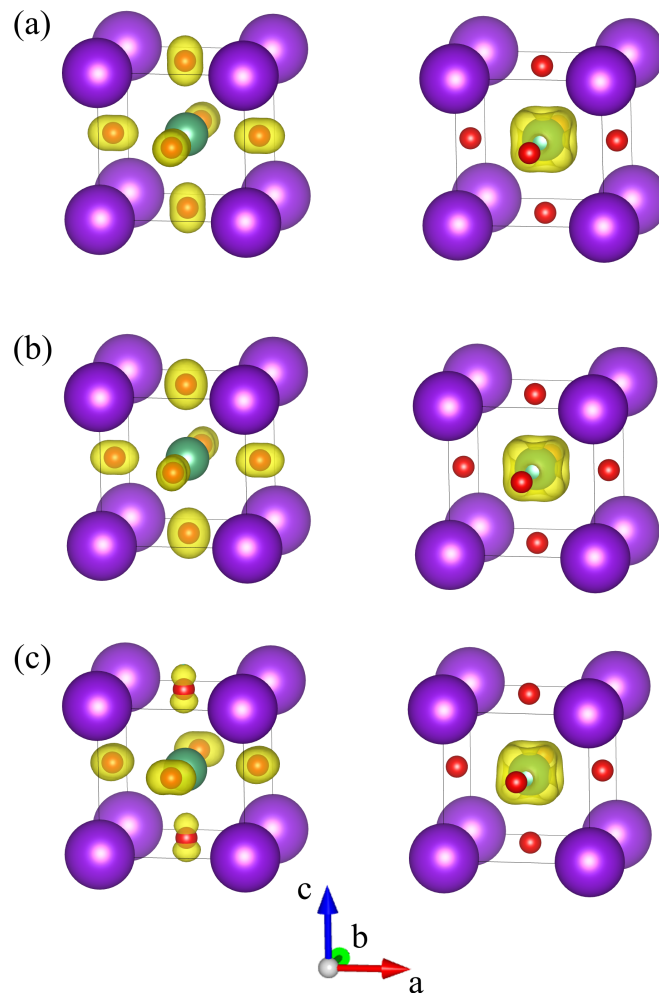


ABBILDUNG 4.8: Partielle Ladungsdichte (gelb) der höchsten drei Valenz- (links) und niedrigsten drei Leitungsbänder (rechts) von kubischem (a), paraelektrisch tetragonalem (b) und ferroelektrisch tetragonalem KNbO_3 (c). Kalium, Niob und Sauerstoff sind durch große violette, mittlere grüne und kleine rote Kugeln dargestellt.

TABELLE 4.6: Direkte Bandlücke der kubischen sowie der tetragonalen und orthorhombischen Phase in para- (p) und ferroelektrischer (f) Konfiguration, berechnet mit dem PBEsol-Funktional an verschiedenen Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone. Alle Werte in eV.

k	kubisch	tetr. (p)	tetr. (f)	orth. (p)	orth. (f)
X	2.55	2.49	3.47	3.53	3.96
Y	2.55	2.49	3.47	3.49	3.57
Z	2.55	2.55	2.56	3.54	4.07

Schließlich sollen in Tabelle 4.6 noch die direkten Bandlücken an den Seitenflächen der ersten Brillouin-Zonen verglichen werden. Dabei zeigt die kubische Phase identische Bandlücken in allen drei **k**-Punkten, was wegen der Äquivalenz der Gittervektoren zu erwarten ist und die dreifache Entartung der dielektrischen Funktion in Abbildung 4.7a bestätigt.

Für die tetragonale Phase ergibt sich bereits in der paraelektrischen Konfiguration eine minimale Aufspaltung. In der ferroelektrischen Konfiguration ist die Bandlücke bei X, welche zuvor noch kleiner war als die bei Z, signifikant erhöht. Dieses Verhalten konnte ebenso für die dielektrische Funktion in Abbildung 4.7b,c beobachtet werden, hier ist die *zz*-Komponente ebenfalls deutlich blauverschoben.

Die orthorhombische Phase weist wegen einer weiteren Symmetriebrechung drei unterschiedliche direkte Bandlücken auf. Wie in der tetragonalen Phase unterscheiden sie sich in der paraelektrischen Konfiguration nur minimal, während es in der ferroelektrischen Konfiguration zu einer deutlichen Aufspaltung kommt. Dabei ist die Bandlücke bei Y am kleinsten, gefolgt von X und Z. Die dielektrische Funktion in Abbildung 4.7e folgt der gleichen Reihenfolge.

Die ferroelektrische Konfiguration der tetragonalen Phase zeigt einen Unterschied von 0.91 eV bei der Bandlücke an X und Z, deutlich mehr als die ferroelektrische orthorhombische Phase mit 0.50 eV. Dazu passt die stärkere Aufspaltung in der dielektrischen Funktion, insbesondere aber auch die größeren Auslenkungen der Sauerstoffatome von ihren idealen Gitterplätzen, welche in Abschnitt 4.1 beobachtet werden konnte. Somit kann gefolgert werden, dass die Atomverschiebungen einen größeren Einfluss auf die dielektrische Funktion haben als die Verformung der Einheitszelle.

Durch den Vergleich der Position des ersten Peaks des Imaginärteils der dielektrischen Funktion, berechnet in der IQA sowie durch Lösen der BSE, beide mit konstanter Verschiebung der Bänder, lässt sich die Exzitonen-Bindungsenergie der verschiedenen Phasen abschätzen. Es ergibt sich für die kubische Struktur ein Wert von 0.6 eV, während die tetragonale und orthorhombische Phase beide 0.5 eV liefern. Diese Werte ähneln denen des eng verwandten Lithiumniobats [97].

4.4 Nichtlineare Optik

Abschließend sollen die nichtlinearen optischen Eigenschaften von Kaliumniobat berechnet werden, hier am Beispiel der Frequenzverdopplung. Die kubische Phase zeigt wegen ihrer Inversionssymmetrie keine Suszeptibilität zweiter Ordnung, sodass nur die tetragonale und orthorhombische Phase untersucht werden sollen. Als Austausch-Korrelationsfunktional für die Strukturrelaxation dient neben PBE, welches in der Praxis am weitesten verbreitet ist, und PBEsol, welches sich in den vorangegangenen Abschnitten beweisen konnte, zusätzlich noch SCAN aus der Gruppe

TABELLE 4.7: SHG-Komponenten $\chi_{ijk}^{(2)}$ der tetragonalen Phase bei $\omega = 0$, basierend auf der mit PBE, SCAN oder PBEsol berechneten beziehungsweise der von Hewat gemessenen [64] Geometrie. Verglichen wird mit theoretischen Ergebnissen von Xue und Zhang [100] im bond-charge model (BCM) sowie mit Cabuk [101], welcher LDA mit verbreiterter Bandlücke verwendete. Alle Werte in Å/V.

ijk	PBE	SCAN	PBEsol		Hewat [64]	BCM [100]	LDA [101]
	IQA	IQA	IPA	IQA	IQA	–	IQA
<i>xxz</i>	0.326	0.313	0.823	0.308	0.331	–	0.146
<i>zxx</i>	0.139	0.221	0.823	0.278	0.282	0.251	0.146
<i>zzz</i>	0.484	0.424	0.818	0.392	0.413	0.685	0.355

der metaGGA-Funktionale. Die eigentliche Optikrechnung wird dann stets mit PBE durchgeführt.

Tabelle 4.7 zeigt die nichtverschwindenden Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(2)}$ der tetragonalen Phase bei $\omega = 0$. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben sind die Richtungen x und y äquivalent zueinander, was sich ebenso in den Komponenten von $\chi_{ijk}^{(2)}$ widerspiegelt. Um den Einfluss der Strukturoptimierung zu untersuchen, werden die Geometrien optimiert mit PBE, PBEsol und SCAN sowie die experimentelle Struktur von Hewat [64] als Ausgangspunkt verwendet. Zur Aufweitung der Bandlücke in der IQA wird ein Scissors-Shift von 1.58 eV aus einer GW_0 -Rechnung angewendet.

Für alle Strukturen dominiert die *zzz*-Komponente, wobei die *xxz*-Komponente etwa mittig zwischen ersterer und *zxx* liegt. Weiterhin fällt auf, dass die Ergebnisse für das SCAN-Funktional ebenso fast mittig zwischen denen von PBE und PBEsol liegen, was bereits bei der Strukturoptimierung in [75] beobachtet werden konnte. Auch die Rechnungen ausgehend von der experimentellen Struktur liefern Werte ähnlich zu den eben genannten, was die gute Übereinstimmung der in Abschnitt 4.1 berechneten Geometrien mit experimentellen Messungen unterstreicht. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch der Vergleich von Rechnungen mit (IQA) und ohne (IPA) Aufweitung der Bandlücke, welcher hier am Beispiel von PBEsol vorgenommen wird: Während die Werte der IPA für alle Elemente von $\chi_{ijk}^{(2)}$ im Vergleich zur IQA mindestens verdoppeln, fehlt in der IPA die in der IQA beobachtete Aufspaltung zwischen *xxz* und *zxx*. Außerdem liefert *zzz* in der IPA den kleinsten der drei Werte. Dies zeigt, welchen Einfluss eine möglichst genaue Beschreibung der Bandlücke auch auf später abgeleitete Größen hat. Ähnliches lässt sich sicherlich auch über den Einfluss von exzitonischen Effekten sagen, welche bei einfacheren Materialien zu einer Verstärkung der optischen Signale führen [51, 56, 102, 103]. Wegen des enormen Rechenaufwands konnten diese jedoch nicht in die hier präsentierten Rechnungen eingebunden werden.

Ein Vergleich mit experimentellen Daten kann für die tetragonale Phase mangels Literatur nicht erfolgen, jedoch ließen sich zwei theoretische Studien finden: Xue und Zhang [100] verwendeten das bond-charge model (BCM), während Cabuk [101], sehr ähnlich zum hier beschriebenen Verfahren, die LDA mit konstanter Verbreiterung der Bandlücke anwendet. Die Literaturwerte befinden sich grundsätzlich im Bereich der hier vorgestellten Ergebnisse.

Tabelle 4.8 zeigt die Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität für die orthorhombische Phase. Hier sind wieder die mit PBE, PBEsol und SCAN relaxierten

TABELLE 4.8: SHG-Komponenten $\chi_{ijk}^{(2)}$ der orthorhombischen Phase bei 1.16 eV, basierend auf der mit PBE, SCAN oder PBEsol berechneten beziehungsweise der von Katz und Megaw gemessenen [62] Geometrie. Verglichen wird mit experimentell gemessenen Werten von Baumert *et al.* [106] sowie mit theoretischen Ergebnissen von Xue und Zhang [100] im bond-charge model (BCM) und von Duan *et al.* [107] in der LDA. Alle Werte in Å/V.

ijk	PBE	SCAN	PBEsol	[62]	Expt. [106]	BCM [100]	LDA [107]
<i>xxz</i>	0.234	0.143	0.086	0.128	0.330	—	—
<i>yyz</i>	0.407	0.407	0.441	0.453	0.342	—	—
<i>zxx</i>	0.612	0.631	0.683	0.596	0.316	0.158	0.663
<i>zyy</i>	0.232	0.357	0.514	0.757	0.366	0.154	0.287
<i>zzz</i>	0.149	0.134	0.127	0.112	0.548	0.433	0.252

sowie die von Katz und Megaw [62] experimentell gemessenen Strukturen aufgeführt, jeweils mit einem Scissors-Shift von 1.67 eV. Im Gegensatz zur tetragonalen Phase wird $\chi_{ijk}^{(2)}$ nun jedoch bei einer Energie von 1.16 eV ausgewertet, da sich hier eine häufig verwendete Laserfrequenz befindet und somit experimentelle Vergleichswerte [79, 104, 105, 106] vorliegen.

Die Ergebnisse des SCAN-Funktionalen liegen, ähnlich wie in der tetragonalen Phase, zwischen denen von PBE und PBEsol. Allerdings findet sich hier keine feste Reihenfolge der Komponenten untereinander. Während sich die Komponenten *yyz*, *zxx* und *zzz* durch alle Funktione hindurch ähneln, gibt es deutliche Unterschiede für *xxz* und *zyy*. Für die drei theoretisch berechneten Geometrien zeigt die *zxx*-Komponente den größten Beitrag, während die Rechnung ausgehend von der experimentell gemessenen Struktur bei *zyy* am größten ist.

Beim Vergleich mit Literaturwerten fällt zunächst die nicht unerhebliche Streuung zwischen verschiedenen Quellen auf, worauf später auch im Zusammenhang mit Abbildung 4.9 eingegangen werden soll. In Tabelle 4.8 sind exemplarisch Werte von Baumert *et al.* und zusätzlich zwei theoretische Arbeiten aufgeführt: Xue und Zhang verwenden das bond-charge model, während Duan *et al.* innerhalb der LDA rechnen. Letztere Arbeit ist der hier vorliegenden methodisch am ähnlichsten und zeigt tatsächlich eine gute Übereinstimmung. Davon abgesehen gibt es zwar immer wieder Komponenten mit ähnlichen Werten, ein wirklich schlüssiges Bild ergibt sich aber weder in der Literatur noch im Vergleich dazu. Insbesondere sind sich verschiedene Studien uneins darüber, welche Komponente von $\chi_{ijk}^{(2)}$ am größten oder kleinsten ist.

All dies zeigt die hohe Komplexität einer zuverlässigen Beschreibung der nichtlinearen Optik. Besonders auffällig ist dies im Vergleich zwischen den in dieser Arbeit getesteten DFT-Funktionalen. Obwohl sich die errechneten Geometrien untereinander stark ähneln [11], führen sie dennoch zu teilweise deutlich unterschiedlichen Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität. In diesem Zusammenhang lassen sich auch die weitaus besseren Übereinstimmungen in der tetragonalen Phase verglichen mit der orthorhombischen erklären: Während in der orthorhombischen Struktur Verschiebungen der Atome in zwei Raumrichtungen auftreten, muss in der tetragonalen nur eine Raumrichtung berücksichtigt werden. Eine mögliche Interpretation der Abweichungen in der orthorhombischen Phase könnte also sein, dass bei der Strukturoptimierung lediglich ein lokales Minimum gefunden wurde und

die falschen Atompositionen zu einer falschen nichtlinearen Suszeptibilität führt. Der bloße Wechsel zu experimentell gemessenen Atompositionen führt jedoch auch nicht zu einer besseren Übereinstimmung mit experimentell gemessener Optik. Der Grund für diese Abweichungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht klar identifiziert werden und könnte etwa in der Vernachlässigung von exzitonischen Effekten in unseren Rechnungen oder dem Vorhandensein von Punktdefekten im Experiment zu finden sein.

Da die zugrunde liegende Geometrie als wahrscheinlich größte Fehlerquelle identifiziert wurde, soll im Folgenden das PBEsol-Funktional verwendet werden, da dieses bei der Strukturoptimierung am besten abgeschnitten hat. Abbildung 4.9 zeigt die nichtlineare Suszeptibilität der tetragonalen (links) und orthorhombischen (rechts) Phase, berechnet mit (blau) und ohne (schwarz) Scissors-Shift, in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Lichts. Ebenfalls eingetragen sind frequenzabhängige experimentelle Ergebnisse aus [75] (rote Punkte), Experimente bei fester Frequenz [79, 104, 105, 106] (grüne Kreuze und Balken) sowie einige theoretische Arbeiten [100, 101] (grüne und blaue Kreuze).

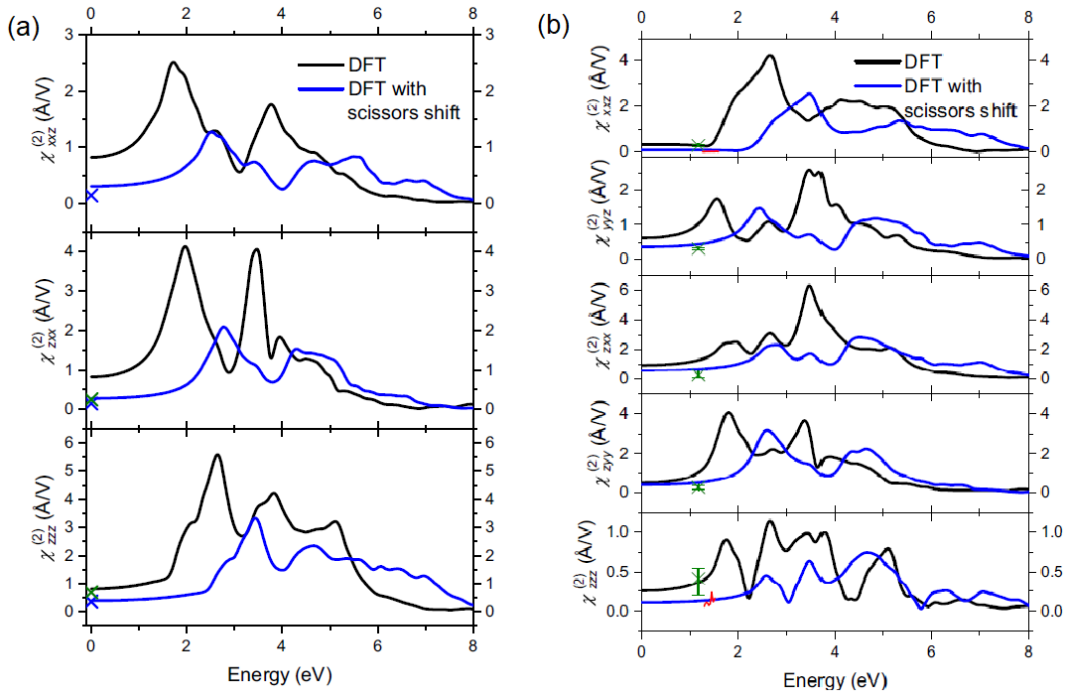


ABBILDUNG 4.9: Nichtverschwindende Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität von tetragonalem (a) und orthorhombischem (b) KNbO_3 , berechnet mit der DFT (schwarz) und mit aufgeweiteter Bandlücke (blau). Für die tetragonale Phase sind Literaturwerte aus [100] (grüne Kreuze) und [101] (blaue Kreuze) eingetragen. Die Ergebnisse der orthorhombischen Phase werden mit frequenzabhängigen Messungen aus [75] (rote Linien) sowie Messungen bei fester Frequenz aus [79, 104, 105, 106] verglichen, wobei grüne Kreuze (Balken) deren Mittelwert (Spanne) angeben.

Auffällig ist, dass das Aufweiten der Bandlücke nicht bloß zu einer Blauverschiebung des gesamten Spektrums führt, wie dies etwa in Abbildung 4.5 für die lineare Optik beobachtet werden kann. Zusätzlich dazu wird das Spektrum gestaucht,

teilweise wird sogar die relative Höhe der verschiedenen Peaks einer Komponente verändert. Die yyz -Komponente der orthorhombischen Phase etwa zeigt für die Rechnung auf DFT-Niveau eine Resonanz um 3.5 eV, welche den ersten Peak bei 1.5 eV deutlich überragt. Nach der Verbreiterung der Bandlücke ist der vormals dominierende Peak deutlich verbreitert und kleiner als die erste Resonanz.

Beim Vergleich mit Literaturwerten schneidet das Spektrum mit verbreiteter Bandlücke in der Regel besser ab, jedoch gibt es auch Ausnahmen. So zeigt die schwarze Kurve für die zzz -Komponente der orthorhombischen Phase eine bessere Übereinstimmung mit den bei fester Frequenz ausgenommenen Experimenten (grün). Das frequenzabhängige Experiment (rot), welches bei etwas höherer Energie einsetzt, bestätigt dagegen wieder die blaue Kurve. Aus diesen Gründen lassen sich nur schwer Aussagen über die Zuverlässigkeit der vorliegenden Rechnungen machen. Insgesamt wäre es wünschenswert, die Frequenzverdopplung durch Lösen der BSE zu berechnen, da in Abschnitt 4.3 gezeigt werden konnte, dass dies für eine adäquate Beschreibung der linearen Optik nötig ist. Leider ist der Rechenaufwand für die nichtlineare Optik ungleich höher, sodass diese Rechnungen zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt werden können.

Abschließend lässt sich durch einen Vergleich der Ergebnisse für die tetragonale und orthorhombische Phase zeigen, dass sich die optischen Eigenschaften der verschiedenen Phasen durchaus unterscheiden. Am Beispiel der zzz -Komponente etwa wird deutlich, dass die orthorhombische Raumtemperaturphase nicht durch die numerisch einfachere tetragonale Phase genähert werden kann, wie dies nach der Strukturoptimierung in Abschnitt 4.1 vielleicht noch vermutet werden konnte. Die kubische Phase scheidet für die Frequenzverdopplung sogar komplett aus, da sie wegen ihrer Paraelektrizität keine nichtlinearen optischen Eigenschaften zeigt. In der linearen Optik ließ sich dieses Verhalten ebenfalls beobachten, wenn auch in einem nicht ganz so deutlichen Ausmaß.

Kapitel 5

Lithiumniobat

5.1 Stöchiometrisches und kongruentes Lithiumniobat

Lithiumniobat kristallisiert in einer rhomboedrischen Struktur mit 10 Atomen, wie in Abbildung 5.1 links dargestellt. Die drei Gittervektoren sind gleich lang und haben identische spitze Winkel zwischen ihnen. Die Raumdiagonale wird auch als Kristallachse bezeichnet und ist üblicherweise entlang der z -Achse ausgerichtet. Sie entspricht der c -Achse der hexagonalen Struktur mit 30 Atomen, welche häufig in experimentellen Arbeiten verwendet wird. Entlang dieser Achse bilden die Sauerstoffatome Oktaeder, hier angedeutet durch den roten Käfig im Zentrum der Struktur. Diese sind im stöchiometrischen Material abwechselnd mit Lithium, Niob und Leere gefüllt (Abbildung 5.1a), wobei diese leeren Oktaeder häufig etwas irreführend als Vakanten bezeichnet werden. Die Atome befinden sich dabei aber nicht in der Mitte ihrer Oktaeder, sondern weichen ihrem Nachbarn entlang der z -Achse aus und nähern sich somit den unbesetzten Oktaedern. In Abbildung 5.1a würden also Nb nach oben schieben und Li nach unten. Diese Beobachtung liefert eine Erklärung für die im Experiment beobachtete Ferroelektrizität von LiNbO_3 . Für stöchiometrisches LiNbO_3 wandert das Niobatom 11 % des Oktaeders nach unten und das Lithiumatom 19 % des Oktaeders nach oben. Die höhere Mobilität des Lithiums lässt sich mit seiner geringeren Masse erklären.

Im kongruenten Material kann die regelmäßige Stapelfolge auf vielfältige Weise gestört werden, um das experimentell beobachtete Lithiumdefizit zu erzielen. Der einfachste Defekt ist die V_{Li} Lithiumvakanz (Abbildung 5.1b). Diese ist jedoch einfach negativ geladen, sodass im Sinne der Ladungskompensation Kationen in den Kristall eingebracht werden müssen. Hierzu bietet sich offensichtlich Niob an.

In der Literatur am weitesten verbreitet ist der Nb_{Li} Antisite [14], bei dem ein Lithiumatom durch ein Niobatom ausgetauscht wird (Abbildung 5.1c). Das Ersetzen des einfach positiv geladenen Li^+ durch das fünffach positive Nb^{5+} wird dann durch vier V_{Li} Lithiumvakanten ladungskompensiert. Denkbar wäre auch die Kompensation von fünf Antisites durch vier Niobvakanten [108]. Obwohl sowohl das Lithiumvakanz-Modell [109, 110] als auch das Niobvakanz-Modell [111] durch verschiedene Beugungsexperimente gestützt werden, soll in dieser Arbeit nur das erste Modell verfolgt werden, da dieses offensichtlicher scheint und auch in der restlichen Literatur begünstigt wird.

Alternativ zum Antisite ist auch eine Kombination aus einer Lithiumvakanz sowie einem Nb-Zwischengitteratom im vormalig leeren Sauerstoffoktaeder direkt darunter denkbar (Abbildung 5.1d), im Folgenden als $\text{Nb}_V - V_{\text{Li}}$ Defektpaar bezeichnet [13]. Auch hier ist eine Ladungskompensation durch vier Lithiumvakanten nötig. Dieser Defekt kann als Modifikation des Antisites verstanden werden, bei dem das Nb_{Li} -Atom in den nächsten freien Oktaeder rutscht. Derartige Verschiebungen der

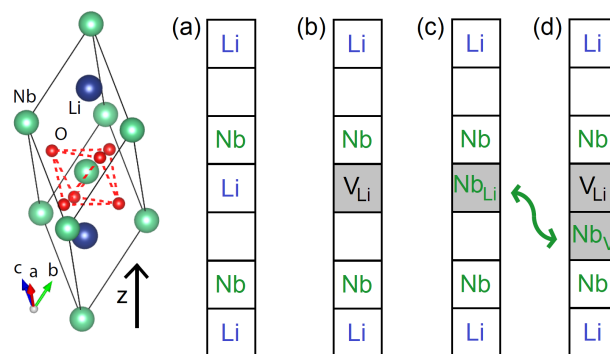


ABBILDUNG 5.1: Rechts: Zehnatomige Einheitszelle von stöchiometrischem LiNbO_3 . Links: Die regelmäßige Stapelfolge von stöchiometrischem LN (a), wobei jedes Kästchen für einen Sauerstoffoktaeder steht. Die Stapelfolge kann durch Punktdefekte gestört werden, wobei Abweichungen von der defektfreien Struktur durch graue Kästchen hervorgehoben werden. Bei der V_{Li} Lithiumvakanz (b) fehlt ein Lithiumatom. Beim Nb_{Li} Antisite (c) wird ein Lithiumatom durch Niob ersetzt. Beim $\text{Nb}_{\text{V}}-V_{\text{Li}}$ Defektpaar (d) wird das Niobatom dagegen in den leeren Oktaeder direkt unterhalb der Lithiumvakanz platziert. Der Doppelpfeil deutet einen möglichen Übergang zwischen den beiden Defekten an, bei dem das Niobatom in den benachbarten Sauerstoffoktaeder wandert.

Kationen sind für Lithium bereits bei Raumtemperatur sichtbar [112] und bei höheren Temperaturen umso deutlicher [82, 113]. Da Lithium und Niob ähnliche Atomradien [114] und mittlere thermische Verschiebungen [111] zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass auch Nb in benachbarte Oktaeder springen kann. Genauere Untersuchungen dazu sollen in Abschnitt 5.4 erfolgen.

Da in vielen Perovskiten Sauerstoffvakancen vorliegen, wurde dieser Mechanismus zunächst auch für LiNbO_3 angenommen [20]. Experimentelle Messungen zeigen jedoch, dass die Dichte des Kristalls mit sinkendem Li:Nb-Verhältnis steigt, sodass die Autoren Sauerstoffvakancen ausschließen und stattdessen von Nb_{Li} Antisites ausgehen [14]. Diese Annahme wird gestützt durch Rechnungen zur Reaktionsenergie mithilfe des Schalenmodells, wobei das Ausdampfen von Li_2O aus dem Kristall energetisch günstiger ist, wenn dies durch Erzeugen eines Antisites erfolgt, verglichen mit Sauerstoffvakancen [115].

All diese in Abbildung 5.1 dargestellten Punktdefekte können prinzipiell Polaronen an sich binden. Elektronpolaronen lokalisieren dabei an Nb-Atomen [58]. Abbildung 5.2 zeigt die verschiedenen hier untersuchten Varianten: Wird, ausgehend vom stöchiometrischen Kristall (Abbildung 5.2a), ein zusätzliches Elektron in das System eingefügt, lokalisiert es an einem regulären Nb_{Nb} -Atom und verzerrt das umliegende Gitter, was als freies Polaron (FP) bezeichnet wird (Abbildung 5.2b). Durch diese Verzerrung ist das Elektron eigentlich nicht mehr frei, da sie zu einer Absenkung der Gesamtenergie führt und das Elektron somit an ein einzelnes Niobatom bindet. Diese Senke ist aber, im Vergleich zu den folgenden Polarontypen, flach, sodass sich in der Literatur eben die Bezeichnung "frei" durchgesetzt hat.

Liegt im untersuchten Kristall ein Punktdefekt vor, entweder als Nb_{Li} Antisite (Abbildung 5.2c) oder $\text{Nb}_{\text{V}}-V_{\text{Li}}$ Defektpaar (Abbildung 5.2d), so lokalisiert das zusätzlich eingebrachte Elektron an diesem Defekt-Niob und bildet ein gebundenes Polaron (P), welches deutlich stärker gebunden ist als das freie Polaron.

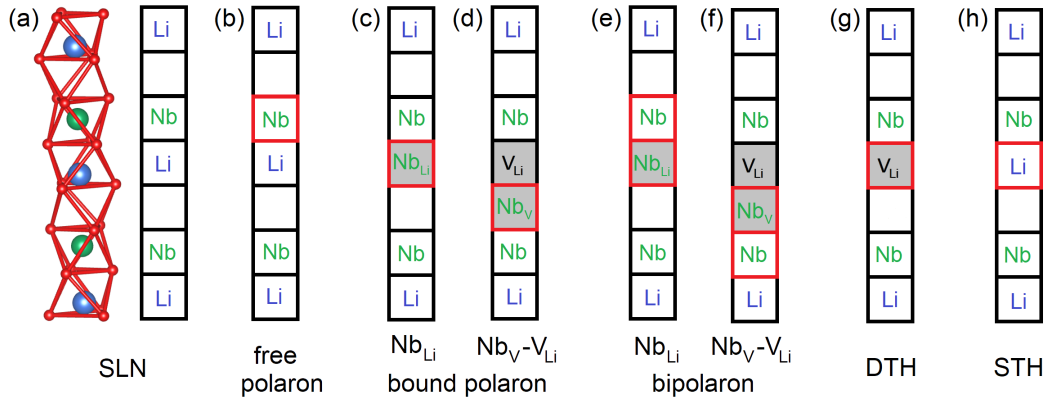


ABBILDUNG 5.2: Stapelfolgen der in dieser Arbeit untersuchten Polaronkonfigurationen: Das defektfreie Material (a), in welchem sich durch Einfangen eines Elektrons ein freies Polaron bildet (b), das gebundene Polaron am Nb_{Li} Antisite (c) oder $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar (d), das Bipolaron am Nb_{Li} Antisite (e) oder $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar (f), sowie das Lochpolaron gebunden an eine Vakanz (g) oder an ein reguläres Lithiumatom (h). Schwarze Kästen symbolisieren Sauerstoffoktaeder, wobei ein grauer Hintergrund Abweichungen vom stöchiometrischen Kristall andeuten. Rote Umrandungen zeigen, wo sich die Polaronen lokalisieren.

Wird ein zweites Elektron in das System eingeführt, so verbinden sich diese wegen des negative- U Effekts [116] zu einem einzigen Quasiteilchen, dem Bipolaron (B), statt zweier separater Polaronen. Dieses Bipolaron kann, wie das gebundene Polaron, am Antisite (Abbildung 5.2e) oder Defektpaar (Abbildung 5.2f) vorliegen. Es erstreckt sich über zwei Niobatome, nämlich das Nb_{Li} oder Nb_{V} Defekttatom plus das direkt benachbarte reguläre Nb_{Nb} . Das Resultat erinnert etwas an ein Wassermolekül, mit einer starken Absenkung der Energie und ausgeprägter Störung des Kristallgitters [15].

Im Gegensatz zu den an Niob gebundenen Elektronpolaronen lokalisieren Lochpolaronen an O-Atomen (Abbildung 5.2g). Sie werden direkt neben Lithiumvakanz vermutet [23, 24] und sind somit, analog zum gebundenen (Elektron-)Polaron, an einen Defekt gebunden und sollen daher als defect-trapped hole (DTH) bezeichnet werden. Denkbar ist aber auch eine Konfiguration analog zum freien Polaron, bei der das Lochpolaron an einem Sauerstoffatom eines mit Lithium besetzten Oktaeders lokalisiert (Abbildung 5.2h). Diese Variante soll als self-trapped hole (STH) bezeichnet werden.

Relativ neu innerhalb der wissenschaftlichen Debatte um Polaronen in LiNbO_3 ist das Exzitonpolaron (EP), welches als Kombination aus einem Lochpolaron und einem Elektronpolaron in unmittelbarer Nachbarschaft verstanden werden kann [26, 17]. Die Datenlage hierzu ist relativ dünn, sodass nicht klar ist, ob die beiden Polaronen gleichen oder entgegengesetzten Spin haben, also als Singulett oder Triplett vorliegen.

Die Zuordnung von Elektronpolaronen an Niobatome und Lochpolaronen an Sauerstoffatome kann durch einen Blick auf die elektronische Zustandsdichte begründet werden. Aus der Literatur [117, 116, 118] ist bekannt, dass die untersten Leitungsbänder durch Nb $4d$ -Orbitale dominiert werden, während die obersten Valenzzustände hauptsächlich O $2p$ -Orbitalen zuzuordnen sind, was später in Abschnitt

5.6 durch eigene Rechnungen bestätigt wird. Da Elektronpolaronen zusätzlich in das Material eingebrachte Elektronen sind und daher die untersten Leitungsbandzustände besetzen, sollten sie an Niobatomen vorliegen. Bei Lochpolaronen dagegen wird ein Elektron aus den höchsten Valenzbändern entfernt, sodass diese aller Wahrscheinlichkeit nach an Sauerstoffatomen lokalisieren.

5.2 Strukturoptimierung und Ladungsdichten

Als Grundlage für alle weiteren Rechnungen sollen die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Polaronkonfigurationen zunächst relaxiert werden. Entscheidend hierbei ist die Größe der Superzelle, da eine zu kleine Zelle zu falschen Ergebnissen führen würde, während eine zu große den Rechenaufwand unnötig erhöhen würde. Da die Position der Lithiumvakanz relativ zum Nb_{Li} Antisite oder $\text{Nb}_{\text{V}} - \text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar nicht abschließend geklärt ist, soll die Ladungskompensation durch das Hinzufügen einer homogenen Hintergrundladung erfolgen, was sich bereits in der Vergangenheit bewährt hat [15].

Stöchiometrisches LiNbO_3 weist eine dreizählige Rotationssymmetrie mit der z-Achse als Symmetrieachse auf. Die Niobatome, an denen Elektronpolaronen lokalisieren, liegen auf dieser Achse. Auch das Einbringen von Nb_{Li} Antisite oder Nb_{V} Zwischengitteratom stört diese Symmetrie nicht. Daher liegt der Schluss nahe, dass die Rotationssymmetrie selbst nach der Ausbildung von Polaronen erhalten bleibt. Entsprechend wurden erste EPR-Experimente unter dieser Annahme ausgewertet [23]. Spätere Experimente mit höherer Auflösung deuten aber eher auf eine Brechung der Rotationssymmetrie hin, mit einem von der Kristallachse ausgehenden Niobatom als mögliche Erklärung [21, 119]. Tatsächlich zeigen unsere EPR-Rechnungen [83] eine exzellente Übereinstimmung mit diesen neueren Experimenten für die unten vorgestellten verkippten Konfigurationen. Bei diesen kommt es zu einem Quasi-Jahn-Teller-Effekt, also einer Symmetriebrechung, welche die Gesamtenergie des Systems absenkt. Der Vollständigkeit wegen und weil die axialen Konfigurationen interessante Rückschlüsse zulassen, sollen jedoch beide Konfigurationen untersucht werden.

Zur Legitimierung der Zellgröße von 80 Atomen werden zunächst nur die beiden Konfigurationen des Bipolarons betrachtet werden, da diese die größten Abweichungen zum idealen Kristall zeigen [15]. Abbildung 5.3 zeigt daher die Verschiebungen der Niob- und Sauerstoffatome relativ zum idealen Kristall als Funktion des Abstands des Atoms zum Nb_{Li} - beziehungsweise Nb_{V} -Atom (links). Zur Illustration der räumlichen Lage der interessanten Atome sind diese auf der rechten Seite separat dargestellt, wobei die Atome auf beiden Seiten identisch durchnummeriert sind. Einige Atome am Rand der Superzelle sehen zwei Instanzen des Bipolarons und werden somit Opfer von finite-size Effekten, sie werden daher nicht aufgeführt. Ebenfalls nicht aufgeführt werden sämtliche Lithiumatome, da sie für die Defektbildung unerheblich sind und, wie später in Abschnitt 5.6 gezeigt, keine Beiträge im Bereich der Bandlücke zeigen. Der Betrag der Verschiebung fällt mit zunehmendem Abstand zum Punktdefekt schnell ab, wird jedoch niemals Null, ähnlich wie in [15]. Daher wird eine Schwelle von $0.05 \text{ \AA}$ gezogen, unterhalb derer ein Atom als ungestört betrachtet wird.

Das Bipolaron am Antisite (Abbildung 5.3a, b) stört den Kristall nur in einem eng begrenzten Bereich. Um das Nb_{Li} -Atom (Kennzeichnung "0") und das andere am Bipolaron beteiligte Nb_{Nb} -Atom ("3") herum ist eine Schale aus Niobatomen merklich

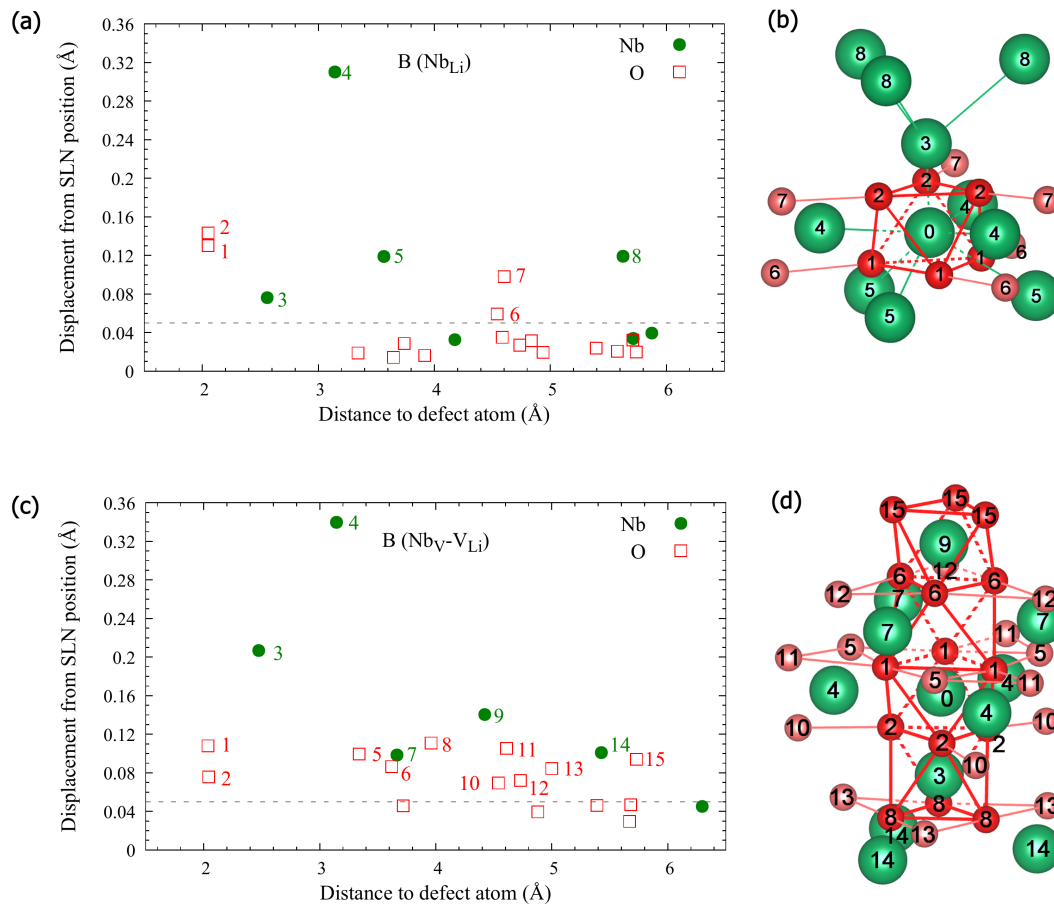


ABBILDUNG 5.3: Atomverschiebungen relativ zum defektfreien Kristall als Funktion ihres Abstands vom Defektniob, für das Bipolaron am Antisite (a) und Defektpaar (c). Grüne Kreise zeigen Niob, Sauerstoff wird durch offene rote Kästchen dargestellt. Die Teilbilder (b) und (d) illustrieren die räumliche Lage der verschiedenen Atome, wobei die „0“ das Defektniob markiert und die anderen Ziffern analog zur linken Hälfte gewählt sind. Die großen grünen Kugeln stehen dabei für Niob, während die kleinen roten (blassroten) Kugeln Sauerstoff innerhalb (außerhalb) der zentralen Säule aus Sauerstoffoktaedern symbolisieren.

verschoben ("4", "5", "8"). Im etwas stabileren O-Untergitter zeigen der Sauerstoffkäfig des Antisites ("1", "2") sowie einige horizontale Nachbarn ("6", "7") Abweichungen zum idealen Kristall.

Deutlich mehr Atome müssen für das Bipolaron am Defektpaar (Abbildung 5.3c, d) berücksichtigt werden. Auffällig ist hier besonders das Nb_{Nb}-Atom über der Lithiumvakanz (Kennzeichnung "9"), welches nun zwischen zwei leeren Oktaedern liegt und somit, anders als im idealen Kristall, die Mitte seines Sauerstoffkäfigs einnimmt. Dadurch wird auch sein eigener Käfig ("6", "15") gestört. Diese Störung des Sauerstoffgitters setzt sich fort auf den Bereich zwischen diesem Nb_{Nb}-Atom und dem Bipolaron ("0", "3") und betrifft auch die in einem blasseren Rotton gezeichneten O-Atome abseits der zentralen Säule.

Obwohl ein bedeutender Teil der 80-atomigen Superzelle gestört ist, insbesondere für das Defektpaar, reicht sie dennoch aus, um die zu untersuchenden Defekte präzise zu beschreiben, wenn auch nur gerade eben. Dies wurde bereits in einer

früheren Arbeit durch den Vergleich von Zellen mit 80 und 270 Atomen gezeigt [15]. Zudem zeigt die Hyperfeinwechselwirkung nur einen Unterschied von 2% zwischen Zellen mit 80 und 270 Atomen [83]. Eine größere Zelle wäre zwar in der Theorie vielleicht wünschenswert, würde aber die Rechenzeiten deutlich erhöhen und einige Methoden, insbesondere für optische Anwendungen, völlig verbieten. Diese skalieren typischerweise mit der dritten Potenz der Anzahl an Atomen, was zu einer Erhöhung der Rechenzeit um einen Faktor von $(270/80)^3 \approx 40$ führen würde.

Hand in Hand mit der Größe der Superzelle geht die Dichte der $\mathbf{k}$ -Punkte. Daher soll deren Konvergenz in Abbildung 5.4 am Beispiel von stöchiometrischem Lithiumniobat in der 10-atomigen Zelle getestet werden. Hierzu wird der Imaginärteil der dielektrischen Funktion untersucht, da für Kaliumniobat in Abschnitt 4.3 eine empfindliche Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der atomaren Struktur festgestellt wurde.

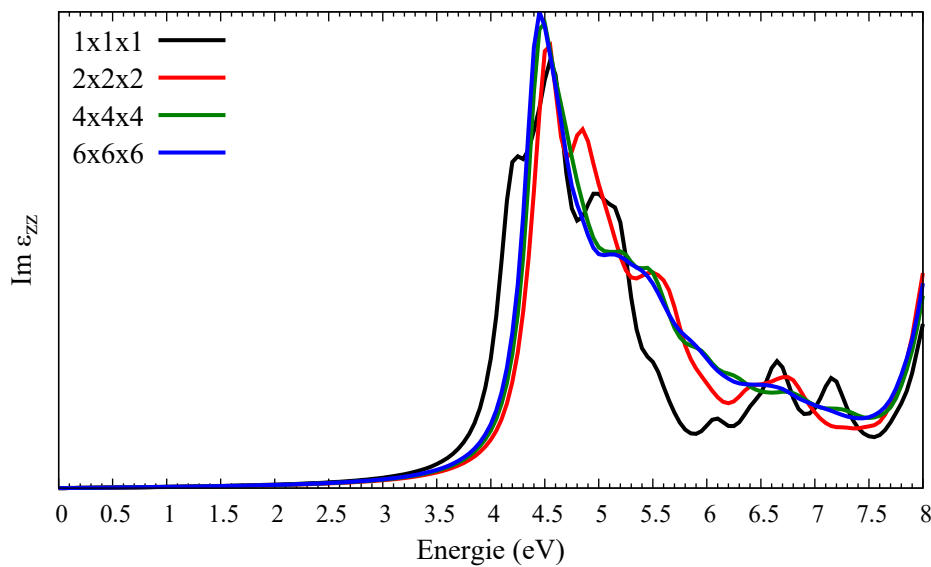


ABBILDUNG 5.4: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von stöchiometrischem LN in der 10-atomigen Einheitszelle berechnet mit unterschiedlicher Dichte des $\mathbf{k}$ -Punktgitters.

Der Unterschied zwischen einem $\mathbf{k}$ -Punktsatz von $2 \times 2 \times 2$ (rot) und $4 \times 4 \times 4$ (grün) ist bereits gering, während ein $\mathbf{k}$ -Punktsatz von $6 \times 6 \times 6$ (blau) keinen Mehrwert bietet. Daraus kann gefolgert werden, dass $4 \times 4 \times 4$ $\mathbf{k}$ -Punkte für die kleine 10-atomige Zelle ausreichen. Um in der $2 \times 2 \times 2$ Superzelle mit 80 Atomen eine identische Dichte an $\mathbf{k}$ -Punkten zu erhalten, erfolgen alle Rechnungen auf einem $2 \times 2 \times 2$ $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter. Für die $3 \times 3 \times 3$ Superzelle mit 270 Atomen reicht entsprechend ein einzelner $\mathbf{k}$ -Punkt.

Zunächst werden die Elektronpolaronen untersucht. In Abbildung 5.5 soll dazu ein genauerer Blick auf die Verschiebungen der Atome in unmittelbarer Nähe der untersuchten Polaronen geworfen werden. Hierzu werden die Atompositionen der relaxierten Superzellen (farbige Kugeln) mit denen des stöchiometrischen Materials (schwarze Kugeln) verglichen. Sauerstoffatome bewegen sich in allen Konfigurationen um einen ähnlichen Betrag, und zwar hauptsächlich in der Ebene senkrecht zur z -Achse; Niobatome dagegen bewegen sich für freie Polaronen (a,b) und gebundene Polaronen am Antisite (c,d) deutlich weniger als für gebundene Polaronen am Defektpaar (e,f) und Bipolaronen (g,h), wo Verschiebungen bis $0.6 \text{ \AA}$ beobachtet werden

können.

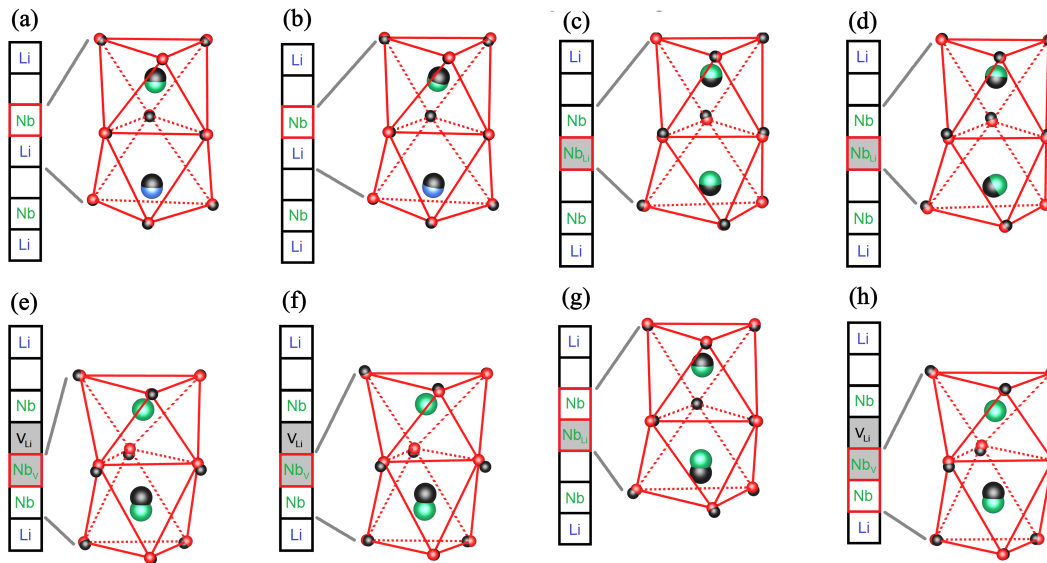


ABBILDUNG 5.5: Atompositionen des freien (a, b) und gebundenen Polarons am Antisite (c, d) und Defektpaar (e, f), sowie des Bipolarons am Antisite (g) und Defektpaar (h). Die Teilbilder (b), (d) und (f) zeigen verkippte Strukturen, während die dreifache Rotationssymmetrie in den anderen Teilbildern erhalten bleibt. Rote (blaue, grüne) Kugeln stellen Sauerstoff (Lithium, Niob) dar, schwarze Schatten deuten die Atompositionen im defektfreien Material an. Für das Defektpaar (e, f) wurde ein anderer Ausschnitt gewählt als für das freie Polaron (a, b) und den Antisite (c, d, g), wie aus der Stapelfolge links neben den Atompositionen ersichtlich wird.

Beim freien Polaron, sowohl in axialer (a) als auch verkippter (b) Konfiguration, lokalisiert das zusätzliche Elektron an einem regulären Nb_{Nb} -Atom, wodurch dessen effektiver Radius wächst. Es schiebt daher vom oberen Rand des Oktaeders in die Mitte, wodurch auch das Li-Atom im Oktaeder darunter nach unten geschoben wird. Im axialen Fall ist die Bewegung beider Kationen aus Symmetriegründen auf die z -Achse beschränkt. In der verkippten Konfiguration entfällt diese Einschränkung, was zu einer Absenkung der Gesamtenergie um 80 meV führt. Die Bewegung des Niobatoms ist mit einem Betrag von jeweils etwa $0.1 \text{ \AA}$ zwar eher gering, jedoch für das Lokalisieren der Ladung essentiell.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich für das gebundene Polaron am Antisite beobachten, für die axiale (c) wie die verkippte (d) Konfiguration. Auch hier bewegt sich das Nb_{Li} -Atom, an welchem das Polaron lokalisiert, in die Mitte des Oktaeders, in diesem Fall nach oben, und das benachbarte Kation, hier ein Nb_{Nb} -Atom, weicht in die selbe Richtung aus. Jedoch ist die Ausweichbewegung des zweiten Atoms hier geringer als beim freien Polaron, vermutlich wegen der höheren Masse des Niobs verglichen mit Lithium. Die Verkipfung ist intensiver als beim freien Polaron. Auch hier ist die verkippte Konfiguration energetisch günstiger, jedoch nur um 43 meV.

Durch das Hinzufügen eines zweiten Elektrons zum gebundenen Polaron entsteht ein Bipolaron (g). Dieses zeigt deutlich stärkere Verschiebungen. Auch weicht das benachbarte Nb_{Nb} -Atom dem Nb_{Li} -Atom nicht aus, sondern bewegt sich darauf zu. Dies ist eine Folge der erhöhten Elektronendichte zwischen den beiden Niobatomen, wodurch eine Situation ähnlich einem H_2 -Molekül entsteht, da sich beide

Nb-Atome wegen des geteilten Elektronenpaares anziehen. Eine verkippte Konfiguration existiert für das Bipolaron nicht, wie später in diesem Abschnitt gezeigt werden wird.

Auch am anderen untersuchten Punktdefekt, dem $\text{Nb}_\text{V}-\text{V}_\text{Li}$ Defektpaar, lässt sich ein gebundenes Polaron lokalisieren, abermals axial (e) wie verkippt (f). Das Nb_V -Atom besetzt hierbei einen vormals leeren Oktaeder. Das reguläre Nb_Nb -Atom direkt darunter war im stöchiometrischen Kristall noch an der Oberkante seines Oktaeders, weicht nun aber dem Nb_V nach unten aus. Dadurch lässt sich eine stärkere Verschiebung beobachten. Die Verkipfung erscheint weniger ausgeprägt als für den Antisite, was zum geringeren Unterschied von 38 meV bei der Gesamtenergie passt.

Wieder führt das Hinzufügen eines weiteren Elektrons zum Ausbilden eines Bipolarons (h). Im Vergleich zum gebundenen Polaron wird das obere Nb_V -Atom weiter und das untere Nb_Nb -Atom weniger nach unten verschoben. Dies lässt sich so interpretieren, dass es hier wie beim Bipolaron am Antisite eine Anziehung zwischen den beiden Niobatomen gibt, die jedoch durch das Ausweichen des Nb_Nb in die Mitte seines Oktaeders maskiert wird.

Testweise wurde auch eine Variante des Bipolarons untersucht, bei der jeweils ein freies und ein gebundenes Polaron in eine gemeinsame Superzelle eingefügt werden, und zwar räumlich getrennt. In Abwesenheit des gebundenen Polarons würde die Gitterverzerrung des freien Polarons ausreichen, um ein Elektron an diesen Gitterplatz zu binden. Das gebundene Polaron stellt aber eine tiefere Absenkung des Potentials dar, sodass es beide Elektronen an sich bindet und ein Bipolaron ausbildet. Die Gitterverzerrung des freien Polarons wird dabei aufgelöst. Dies kann physikalisch so interpretiert werden, dass gebundene Polaronen in der Lage sind, freie Polaronen in ihrer Nachbarschaft einzufangen, wodurch die beiden Polaronen zu einem Bipolaron kombinieren.

Abbildung 5.6 zeigt die partiellen Ladungsdichten der Defektzustände der unterschiedlichen Polaronenkonfigurationen. Alle axiale Konfigurationen der freien und gebundenen Polaronen (Abbildung 5.6a,c,e) zeigen eine hantelförmige Ladungsverteilung, welche entlang der z-Achse ausgerichtet ist und die Rotationssymmetrie des Kristalls widerspiegelt. Für die verkippten Strukturen (Abbildung 5.6b,d,f) wird diese Symmetrie gebrochen, die Ladungsverteilung geht in ein Kleeblatt über.

Die Ladung ist hierbei hauptsächlich an Niobatomen lokalisiert, also im Fall von freien Polaronen am regulären Nb_Nb und für gebundene Polaronen am Nb_Li oder Nb_V Defektatom. Ein nicht unerheblicher Teil der Ladung ist jedoch auch an denjenigen Sauerstoffatomen lokalisiert, welche die Polaronen einschließen. Dies deckt sich mit der aus der Literatur bekannten Zusammensetzung der untersten Leitungsbändern, welche des Polaron ja besetzt, aus hauptsächlich Nb 4d mit Beimischung von O 2p [117, 116, 118], was später in Abschnitt 5.6 bestätigt wird.

Eine Besonderheit ergibt sich für das gebundene Polaron am Defektpaar: In der axialen Konfiguration (Abbildung 5.6e) lässt sich eine deutliche Hybridisierung mit dem regulären Nb_Nb -Atom unterhalb des Nb_V beobachten. In der verkippten Konfiguration (Abbildung 5.6f) dagegen ist diese Hybridisierung signifikant abgeschwächt. Dieser Unterschied lässt sich über die Form der Ladungsverteilung erklären: Während die Ladungsdichten der axialen Strukturen allesamt entlang der z-Achse gestreckt sind und somit leicht auf Atome entlang dieser Achse überspringen können, sind die verkippten Strukturen in diese Richtung deutlich kompakter und zeigen auch nicht auf weitere Niobate. Somit hilft die Verkipfung bei der Lokalisierung des Polarons, was die Absenkung der Gesamtenergie zumindest teilweise erklären kann.

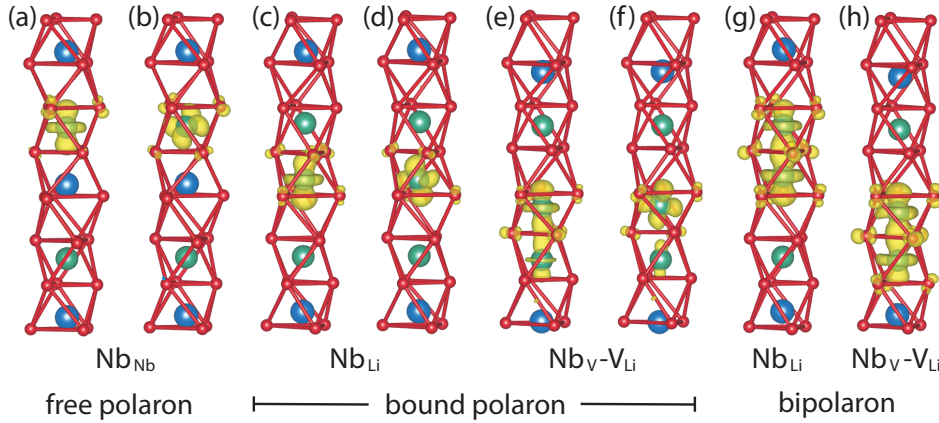


ABBILDUNG 5.6: Partielle Ladungsdichte des Defektzustands, berechnet für das freie Polaron (a, b), das gebundene Polaron am Nb_{Li} Antisite (c, d) und $\text{Nb}_{\text{V-V}_{\text{Li}}}$ Defektpaar (e, f) sowie für das Bipolaron am Nb_{Li} Antisite (g) und $\text{Nb}_{\text{V-V}_{\text{Li}}}$ Defektpaar (h). Teilbilder (b), (d) und (f) zeigen verkippte Strukturen, in den übrigen ist die axiale Symmetrie erhalten. Kleine rote (große blaue, grüne) Kugeln symbolisieren wieder Sauerstoff (Lithium, Niob).

Die Ladungsdichte des Bipolarons am Nb_{Li} Antisite (Abbildung 5.6g) zeigt eine Doppelhantel, welche entlang der z-Achse ausgerichtet ist. Sie kann daher als Überlapp von einem freien (Abbildung 5.6a) und einem gebundenen Polaron (Abbildung 5.6c) interpretiert werden, was der Deutung in der Literatur entspricht [58]. Somit wird auch verständlich, warum für das Bipolaron keine verkippten Strukturen gefunden werden konnten. Denn wie am Beispiel des gebundenen Polarons am Defektpaar gezeigt, erleichtert eine axialsymmetrische Ladungsverteilung eine Hybridisierung mit dem in z-Richtung benachbarten Niobatom. Diese Hybridisierung von zwei Elektronen an zwei Niobatomen sorgt wegen des negative- U Effekts für eine deutliche Absenkung der Gesamtenergie [116] und macht die axiale Konfiguration somit deutlich vorteilhafter als die verkippte.

In der etwas umfangreicheren Darstellung von Abbildung 5.6 fällt eine Besonderheit aller Konfigurationen am Defektpaar (e,f,h) auf: Das Lithiumatom über dem gebundenen Polaron oder Bipolaron rutscht einen Oktaeder nach unten. Dadurch gleicht die Umgebung des Polarons am Defektpaar fast der am Antisite, allerdings kopfüber. Somit ist es nicht überraschend, dass die Ladungsdichte des Bipolarons am Defektpaar (Abbildung 5.6h) im Wesentlichen der umgedrehten Ladungsdichte des Bipolarons am Antisite (Abbildung 5.6g) entspricht.

Das Lithiumatom unter dem Polaron, welches für eine noch bessere Übereinstimmung mit dem Antisite ebenfalls einen Oktaeder nach unten springen müsste, tut dies jedoch nicht. Selbst wenn dieses Atom zu Beginn einer Relaxation in den unteren Oktaeder gesetzt wird, springt es im Verlauf der Rechnung zurück nach oben. Die beiden Punktdefekte, Nb_{Li} und $\text{Nb}_{\text{V-V}_{\text{Li}}}$, sind somit nicht völlig gleich und müssen daher als getrennte Defekte betrachtet werden, auch wenn eine deutliche Ähnlichkeit vorliegt.

Neben den bis hierher behandelten Elektronpolaronen sind in LiNbO_3 auch Lochpolaronen beobachtet worden, welche ebenfalls in dieser Arbeit untersucht werden sollen. In der Literatur werden Lochpolaronen in der Regel an Sauerstoffatomen direkt neben Lithiumvakancen verortet [23, 24, 17]. Dies ist wenig überraschend, da

die obersten Valenzbänder, aus denen die Elektronen dieser Polaronkonfigurationen entnommen wurden, hauptsächlich aus O $2p$ Zuständen bestehen [117, 116, 118]. Da die Löcher somit an einen Defekt gebunden sind, werden sie als DTH (defect trapped hole) bezeichnet. Möglich ist prinzipiell aber auch ein STH (self-trapped hole), bei dem das Lochpolaron, analog zum freien Elektronpolaron, ohne Defekt auskommt. Stattdessen reicht die lokale Verzerrung des Gitters, verursacht durch seine Ladung, aus, um eine Mulde im Potential zu erzeugen, welche das Polaron an seine Position bindet. Diese Konfiguration wäre zumindest als Zwischenzustand beim Wandern des Lochpolarons durch den Kristall interessant.

Die Lithiumvakanz wird von einem Oktaeder eingeschlossen, der aus sechs Sauerstoffatomen besteht. Davon liegen drei Atome in einer Ebene über der Vakanz und drei darunter, wobei beide Ebenen senkrecht zur z -Achse liegen, vergleiche Abbildung 5.1. Wegen der dreifachen Rotationssymmetrie von LN sind die drei Sauerstoffe einer Ebene jeweils äquivalent, sodass nur zwei Konfigurationen untersucht werden müssen, nämlich mit einem Loch über (HP-a wegen "above") oder unter (HP-b wegen "below") der Vakanz.

Anders als bei Elektronpolaronen muss hier nicht zwischen axialen und verkipperten Konfigurationen unterschieden werden. Die Lokalisierung einer zusätzlichen Ladung an einem Sauerstoffatom, welches immer abseits der Rotationsachse liegt, bricht in jedem Fall die Symmetrie.

In Abbildung 5.7 sind die partiellen Ladungsdichten der verschiedenen Konfigurationen dargestellt (orangene Wolken). Das HP-a (Abbildung 5.7a) zeigt eine hantelförmige Ladungsverteilung, welche typisch ist für p -Orbitale, lokalisiert an einem einzelnen Sauerstoff über der Vakanz. Diese Hantel ist in Richtung der Vakanz ausgerichtet. Auch das HP-b (Abbildung 5.7a) lokalisiert an einem einzelnen Sauerstoffatom, dieses Mal unterhalb der Vakanz. Die Ladungsverteilung ist ebenso hantelförmig, allerdings steht die Hantel anders als beim HP-a senkrecht zur Vakanz.

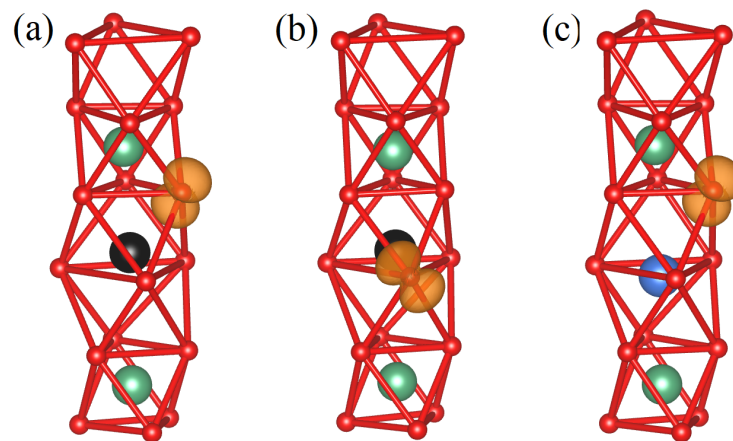


ABBILDUNG 5.7: Partielle Ladungsdichten der Lochpolaronkonfigurationen HP-a (a), HP-b (b) und STH (c). Kleine rote (große blaue, grüne) Kugeln symbolisieren Sauerstoff (Lithium, Niob), schwarze Kugeln Lithiumvakanz. Die Ladungsverteilung des Lochs wird durch orangene Wolken dargestellt.

Durch Wiedereinfügen des Li-Atoms in das HP-a und anschließendes Nachrelaxieren lässt sich ein STH erzeugen. Die Ladungsdichte ist fast identisch zum HP-a.

Dies ist wenig überraschend, da Lithium keinen Einfluss auf die Zustände im Bereich der Bandlücke hat, wo das Lochpolaron anzusiedeln ist, wie in Abschnitt 5.6 gezeigt werden wird. Das positiv geladene Lithiumatom springt in den freien Oktaeder darunter, um dem ebenfalls positiven STH auszuweichen. Die hohe Mobilität des Li, bedingt durch seine geringe Masse, konnte bereits beim Elektronpolaron am Defektpaar in Abbildung 5.6 beobachtet werden. Dieser Ausweichmechanismus scheitert beim HP-b wegen des Niobatoms darüber. Vermutlich ist dies der Grund, warum nur eine Konfiguration für das STH realisiert werden kann.

Um Vermutungen über das tatsächliche Auftreten der so ermittelten Lochpolaronen zu machen, wird die Bindungsenergie des DTH über einen Energievergleich mit dem STH berechnet. Dazu wird die Summe aus DTH und dem stöchiometrischen Kristall verglichen mit der Summe aus STH und Lithiumvakanz, jeweils in der $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle, sodass auf beiden Seiten die gleiche Anzahl an Atomen und Elektronen vorliegt. Die defektgebundenen Konfigurationen sind dabei stabiler, nämlich um 0.1 eV für das HP-a und 0.2 eV für das HP-b. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass für zweifach und dreifach koordinierte Sauerstoffatome andere Werte für das Hubbard- U angewendet werden müssen, was in [84] näher beschrieben wird.

Wie aus Abbildung 5.7 deutlich wird, unterscheiden sich HP-a und HP-b in der Ausrichtung ihrer Ladungswolken. Daher sollten sie in EPR-Rechnungen unterscheidbar sein. Und tatsächlich zeigen aktuelle Rechnungen [84], dass HP-a und STH wie erwartet sehr ähnlich sind, und sich im Vorzeichen der Anisotropie von HP-b unterscheiden. HP-b passt dabei qualitativ wie quantitativ zu experimentellen Ergebnissen [23]. Deswegen, und weil sie energetisch minimal günstiger ist, kann davon ausgegangen werden, dass HP-b die Konfiguration ist, die in EPR-Experimenten beobachtet wird.

Bei Elektronpolaronen führt das Einfügen eines zweiten Elektrons wegen des negative- U Effekts zur Ausbildung eines Bipolarons, also eines einzelnen, kombinierten Quasiteilchens. Diese Möglichkeit wurde auch für Lochpolaronen getestet, Abbildung 5.8 zeigt die partielle Ladungsdichte an einem Beispiel. Die Ladung des ersten Lochs (rechts) befindet sich tatsächlich direkt neben der Lithiumvakanz, wie erwartet. Das zweite Loch (links) dagegen weicht dem ersten aus und lokalisiert in einiger Entfernung zur Vakanz. Die beiden Löcher trennen sich also und bilden separierte Lochpolaronen aus, ein gebundenes HP (rechts) und ein STH (links). Daher muss die Idee eines Loch-Bipolarons verworfen werden.

Abschließend soll noch kurz der Einfluss des Hubbard- U untersucht werden. Dazu sind in Abbildung 5.9 die Ladungsdichten des HP-a dargestellt. Einmal, wie in Abbildung 5.7a, mit einem selbstkonsistent bestimmten Wert von 11 eV auf alle Sauerstoffatome (a) sowie mit einem geratenen Wert von 8 eV, angewendet nur auf das Sauerstoffatom, welches das Lochpolaron hält (b). Auf der linken Seite befindet sich das Lochpolaron, wie bereits geschildert, lediglich an einem Sauerstoffatom. Die Ladung ist also stark lokalisiert. Auf der rechten Seite dagegen ist die Lokalisierung deutlich schwächer ausgeprägt. Auffällig ist besonders die Hybridisierung mit dem benachbarten Niobatom, welches einen beträchtlichen Teil der Ladungswolke an sich bindet. In beiden Fällen zeigt die Ladungsverteilung am Sauerstoff jedoch die für p -Orbitale typische Hantelform. Außerdem ist diese Hantel in beiden Fällen in Richtung der Vakanz ausgerichtet.

Somit lassen sich zwei Erkenntnisse folgern: Einerseits ist das auf das Sauerstoff angewendete Hubbard- U essentiell, damit das Lochpolaron lokalisiert. Ohne U lässt sich gar keine Lokalisierung erreichen, mit einem teilweise angewendeten U immerhin eine solide. Aber erst mit Hubbard- U auf alle Sauerstoffatome ergibt sich eine

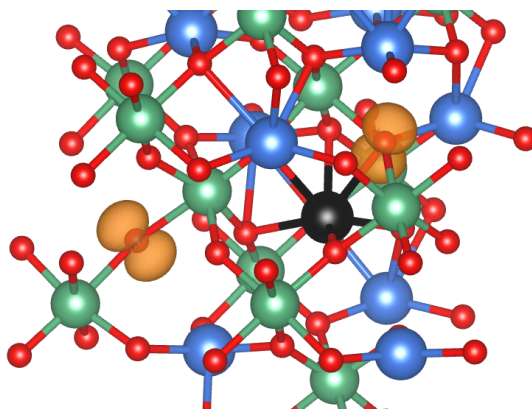


ABBILDUNG 5.8: Partielle Ladungsdichte des hypothetischen Loch-Bipolarons. Kleine rote (große blaue, grüne) Kugeln symbolisieren Sauerstoff (Lithium, Niob), schwarze Kugeln Lithiumvakancen. Die Ladungsverteilung wird durch orangene Wolken dargestellt.

wirklich überzeugende Lokalisierung. Das System scheint hier sehr empfindlich auf diesen Parameter zu reagieren, sodass größte Sorgfalt angemessen ist. Andererseits scheinen grundlegende physikalische Eigenschaften bereits in der eigentlich minderwertigen Beschreibung mit einem eigentlich zu kleinen Hubbard- U auf ein einzelnes Sauerstoffatom korrekt beschrieben zu sein. Besser für verlässliche Aussagen ist aber trotzdem eine Beschreibung des Lochpolarons mit Hubbard- U auf alle Sauerstoffatome.

Die bereits beschriebenen Elektron- und Lochpolaronen können kombiniert werden zu einem Exzitonpolaron (EP). Da Elektronen in aller Regel deutlich mobiler sind als Löcher, erscheint es logisch, dass Exzitonpolaronen genau wie Lochpolaronen an Lithiumvakancen vorliegen. Abbildung 5.10 zeigt die verschiedenen hier getesteten Konfigurationen, wobei die Ladung des Elektronpolarons (Lochpolarons) durch eine gelbe (orangene) Wolke dargestellt wird. Die Größe der Superzelle wurde dabei von 80 auf 270 Atome erhöht, da das Exzitonpolaron deutlich ausgedehnter ist als die bisher untersuchten Polaronen.

Für das Exzitonpolaron mit dem Loch über der Vakanz (Abbildung 5.10a), EP-a genannt ("above"), ergibt sich, wie beim HP-a, eine p -artige Hantel, welche in Richtung der Vakanz zeigt. Das Elektronpolaron lokalisiert am Nb direkt neben dem Lochpolaron, sodass Elektronpolaron, Lochpolaron und Vakanz ein Dreieck bilden. Die Ladungsdichte des Elektronpolarons ist dabei kleeblattförmig, was stark an die verkippten Konfigurationen von freiem und gebundenem Elektronpolaron erinnert (Abbildung 5.6b,d,f).

Analog zum HP-b kann das Loch des Exzitonpolarons, wie in [84] beschrieben, auch unter der Lithiumvakanz gepinnt werden (Abbildung 5.10b), was im Folgenden als EP-b ("below") bezeichnet werden soll. Die hantelförmige Ladungsdichte des Lochs steht in dieser Konfiguration senkrecht zur Vakanz, wie dies auch schon beim HP-b der Fall war. Das Elektron, welches abermals eine kleeblattförmig Dichte zeigt, lokalisiert wieder direkt neben dem Loch, wobei das Trio aus Elektron, Loch und Vakanz etwas gestreckter ist als beim EP-a.

Bei der dritten hier untersuchten Konfiguration (Abbildung 5.10c) lokalisiert das Loch an zwei benachbarten Sauerstoffen neben der Vakanz. Das Elektron, wieder mit kleeblattförmiger Ladungswolke, befindet sich auf der anderen Seite des Lochs.

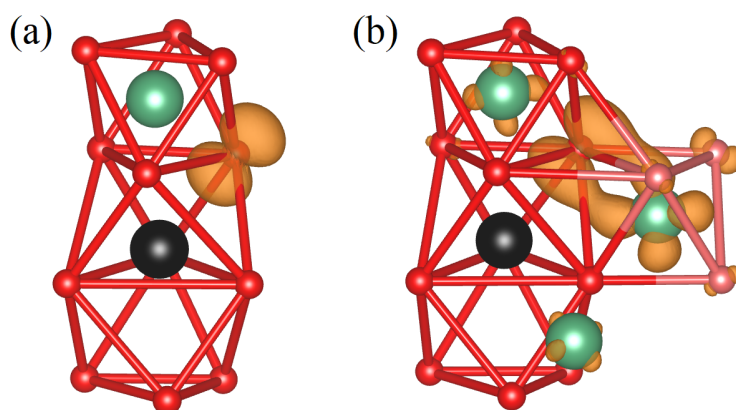


ABBILDUNG 5.9: Partielle Ladungsdichte des HP-a, berechnet mit einem selbstkonsistent bestimmten Hubbard- U von 11 eV auf alle Sauerstoffatome (a) und einem Hubbard- U von 8 eV nur auf das Polaron-Sauerstoff (b). Kleine rote (blassrote, große grüne, schwarze) Kugeln symbolisieren Sauerstoff innerhalb der zentralen Säule (Sauerstoff abseits der zentralen Säule, Niob, Lithiumvakanz), orangene Wolken die Ladungsverteilung.

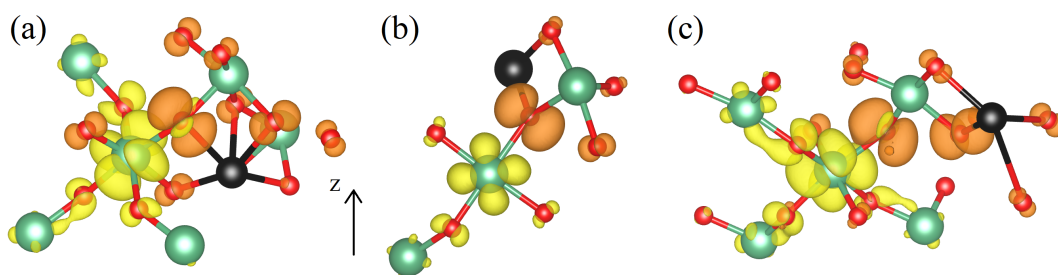


ABBILDUNG 5.10: Partielle Ladungsdichte der Exzitonpolaronkonfigurationen EP-a (a), EP-b (b) und EP-d (c). Kleine rote (große grüne) Kugeln symbolisieren Sauerstoff (Niob), schwarze Kugeln verweisen auf Lithiumvakanz. Orangene (gelbe) Wolken zeigen die Ladungsverteilung des Lochs (Elektrons).

Somit liegen Elektron, Loch und Vakanz auf einer beinahe geraden Linie. Die einzelnen Teile des Polarons sind relativ weit voneinander entfernt, insbesondere auch das Lochpolaron von der Vakanz. Daher soll diese Konfiguration als EP-d ("distant") bezeichnet werden. Wegen der erheblichen Ausdehnung muss diese Konfiguration als eher unwahrscheinlich eingestuft werden.

Nicht abschließend beantwortet werden konnte die Frage, ob das Exzitonpolaron als Singulett- oder Triplett-Zustand vorliegt, also ob Elektronpolaron und Lochpolaron gleichen oder entgegengesetzten Spin haben. Für einen Singulett-Zustand würde sprechen, dass es bisher keine EPR-Experimente gibt, die dem Exziton ein Signal zuordnen konnten. Für einen Triplett-Zustand würde sprechen, dass in der transienten Absorptionsspektroskopie auch einige Zeit nach dem Anregen eines Exzitons durch einen Laserpuls noch eine Veränderung der Absorption gemessen werden kann. Das Exziton sollte also eine vergleichsweise lange Lebensdauer haben

und muss daher relativ stabil sein [26]. Mit EP-a und EP-d werden zwei Singulett-Zustände und mit EP-b ein Triplett-Zustand untersucht.

Wie beim Lochpolaron kann auch für das Exzitonpolaron eine Bindungsenergie berechnet werden. Dazu werden die Gesamtenergien der separierten Quasiteilchen, also freies Polaron und DTH, verglichen mit der des Exzitonpolarons. Um auf beiden Seiten die gleiche Anzahl an Atomen und Elektronen zu haben, wird dem Exzitonpolaron noch eine Superzelle SLN hinzuaddiert. Außerdem werden wieder die in [84] beschriebenen Korrekturen für das Hubbard- U der zweifach koordinierten Sauerstoffatome angewendet. Auf diese Weise ergeben sich Bindungsenergien von 0.4 eV für das EP-a und EP-b sowie 0.2 eV für das EP-d [84]. Während das EP-d wegen seiner geringeren Bindungsenergie und bereits angesprochenen größeren Ausdehnung eher unwahrscheinlich ist, kann aus den bisher vorliegenden Daten keine der drei vorgestellten Konfigurationen final ausgeschlossen werden.

Eine zentrale Rolle bei der Lokalisierung von Loch- und Exzitonpolaronen spielt, wie in diesem Abschnitt gezeigt werden konnte, die Lithiumvakanz. Das Li-Untergitter wird bei der Beschreibung von Punktdefekten in LN in der Regel etwas stiefmütterlich behandelt, sodass etwa die durch das Einbringen eines Nb_{Li} Antisite erforderliche Ladungskompensation durch eine homogene Hintergrundladung erfolgt statt durch vier Lithiumvakancen [15, 83]. Dieses Vorgehen wird dadurch begründet, dass Lithium, wie in Abschnitt 5.6 gezeigt werden wird, keine Zustände im Bereich der Bandlücke beiträgt. Während dieser Ansatz durchaus gerechtfertigt ist, soll dennoch betont werden, dass Lithium, obwohl es optisch inaktiv ist, einen nichtverschwindenden Einfluss auf die Struktur hat.

5.3 Slater-Janak-Übergangszustände

Wie bei der Strukturoptimierung im vorherigen Abschnitt gezeigt, sind prinzipiell verschiedene Ladungszustände für das Elektronpolaron sowohl am Antisite als auch am Defektpaar denkbar: Wird lediglich ein Li^+ -Ion durch Nb^{5+} ersetzt, liegt der Ladungszustand +4 vor. Durch Hinzufügen eines Elektrons ergibt sich ein gebundenes Polaron mit Ladungszustand +3, bei zwei Elektronen ein Bipolaron mit +2. Theoretisch sind durch Hinzufügen zusätzlicher Elektronen auch weitere Ladungszustände denkbar, hier sollen +1 und 0 untersucht werden. Ziel dieses Abschnitts ist es, die relative Stabilität der verschiedenen Ladungszustände durch Vergleich ihrer Bildungsenergien als Funktion der Fermi-Energie zu bestimmen. Dazu werden die Slater-Janak-Übergangsenergien berechnet, also die Fermi-Energien, bei denen sich die Bildungsenergien von zwei benachbarten Ladungszuständen schneiden.

In einer ersten Vorüberlegung werden zunächst die partiellen Ladungsdichten der Ladungszustände +1 und 0 berechnet. Dabei zeigt sich, dass sich die weitere Ladung nicht zu einem „Tripolaron“ aufsummiert, sondern dass Elektronen ab dem dritten dem Bipolaron ausweichen. Für den Ladungszustand +1 (0) ergibt sich also ein Bipolaron plus ein freies Polaron (zwei freie Polaronen). Folglich sind +1 und 0 also keine echten Ladungszustände und sollten somit in der Argumentation nicht berücksichtigt werden. Da sich der Ladungszustand 0 jedoch sehr gut zum Normieren eignet, werden beide in Abbildung 5.11 gestrichelt dargestellt.

In Tabelle 5.1 sind die Umladungsniveaus der beiden Defektypen dargestellt, berechnet sowohl in PBEsol+ U als auch in HSE. Dabei sind die Werte aus HSE gegenüber denen aus PBEsol+ U um 1.35 eV hin zu höheren Energien verschoben. Dieser Unterschied ist eine Folge des Bandlückenproblems der Dichtefunktionaltheorie.

TABELLE 5.1: Mit PBEsol+ U und dem HSE Hybridfunktional berechnete Umladungsniveaus (in eV) am Antisite und Defektpaar aus den vollständig relaxierten Slater-Janak-Übergangszuständen. Werte in Klammern gehören zu künstlichen Ladungszuständen, bei denen sich freie Polaronen fernab des Defektzentrums bilden.

Umladung	PBEsol+ U		HSE	
	Nb _{Li}	Nb _V –V _{Li}	Nb _{Li}	Nb _V –V _{Li}
(+4/+3)	3.09	3.15	4.36	4.48
(+3/+2)	3.25	2.69	4.56	4.09
(+2/+1)	(3.13)	(3.18)	(4.52)	(4.74)
(+1/+0)	(3.04)	(3.11)	(4.63)	(4.50)

PBEsol+ U liefert mit 3.42 eV einen Wert, der typisch für DFT-Bandlücken ist [118]. In HSE dagegen ist die Bandlücke auf 5.39 eV aufgeweitet, was sehr nahe an typische GW-Bandlücken kommt [50], welche die in der DFT fehlenden Quasiteilcheneffekte berücksichtigen. Daher sollten zum Vergleich mit dem Experiment grundsätzlich die Ergebnisse aus HSE bevorzugt werden, die numerisch günstigeren Daten aus PBE+ U werden jedoch zum Bestätigen der Methodik ebenso gezeigt.

Mit den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Umladungsniveaus lassen sich die in Abbildung 5.11 dargestellten Defektbildungsenergien berechnen. Dabei wurde für den Nb_{Li} Antisite der Ladungszustand 0 auf die Null der Energieskala normiert, um handlichere Zahlen zu erhalten. Die Positionen für das Nb_V–V_{Li} Defektpaar ergeben sich aus der Differenz der Grundzustandsenergie zum Antisite.

Es ist auffällig, dass sich die Linien in einem engem Energiefenster schneiden. Somit ist bei der Berechnung höchste Sorgfalt geboten, da andernfalls die falschen Ladungszustände als stabil vorausgesagt werden würden. Die mit PBEsol+ U und HSE berechneten Ergebnisse zeigen jedoch einen sehr ähnlichen Verlauf, mit dem einzigen Unterschied einer durch die Bandlücke bedingten konstanten Verschiebung auf der Abszisse. Das spricht dafür, dass die Stärken des Slater-Janak-Formalismus ausgespielt werden konnten, da hierbei gerade die Schnittpunkte der Linien berechnet werden. Mit beiden Funktionalen werden Bipolaronen für Fermi-Energien im oberen Bereich der Bandlücke vorausgesagt, also für Systeme reich an Elektronen.

Beim Nb_{Li} Antisite zeigt sich, dass das gebundene Polaron in einem kleinen Energiefenster um 3.15 eV (PBEsol+ U) beziehungsweise 4.45 eV (HSE) stabil ist. Dies widerspricht vorherigen Rechnung, die das gebundene Polaron durch den bereits angesprochenen negativ- U -Effekt des Bipolarons unterdrückt sehen [120]. Dort wurde eine hexagonale Superzelle mit 120 statt 80 Atomen verwendet, während die restliche Methodik sehr ähnlich ist. Für das Nb_V–V_{Li} Defektpaar ergibt sich jedoch besagter negativ- U -Effekt, das Polaron ist hier also verboten.

In der unteren Hälfte von Abbildung 5.11 sind die stabilen Ladungszustände des Antisites in das Diagramm zum Defektpaar als Schatten eingetragen. Dadurch wird deutlich, dass der Bipolaron-Zustand für das HSE-Funktional in beiden Modellen energetisch fast gleich ist. Daher ist ein Übergang zwischen beiden Defektmodellen denkbar, was im Abschnitt 5.4 näher untersucht werden soll.

Analog zum Elektronpolaron konnten erste Rechnungen zu den Umladungsenergien des Lochpolarons angefertigt werden. Diese sind zwar auf dem Niveau von PBEsol+ U und leiden somit unter dem Bandlückenproblem der DFT, in Abbildung 5.11 konnte aber gezeigt werden, dass die so ermittelten Ergebnisse sehr ähnlich zu numerisch aufwändigeren HSE-Rechnungen sind. Abbildung 5.12 zeigt die

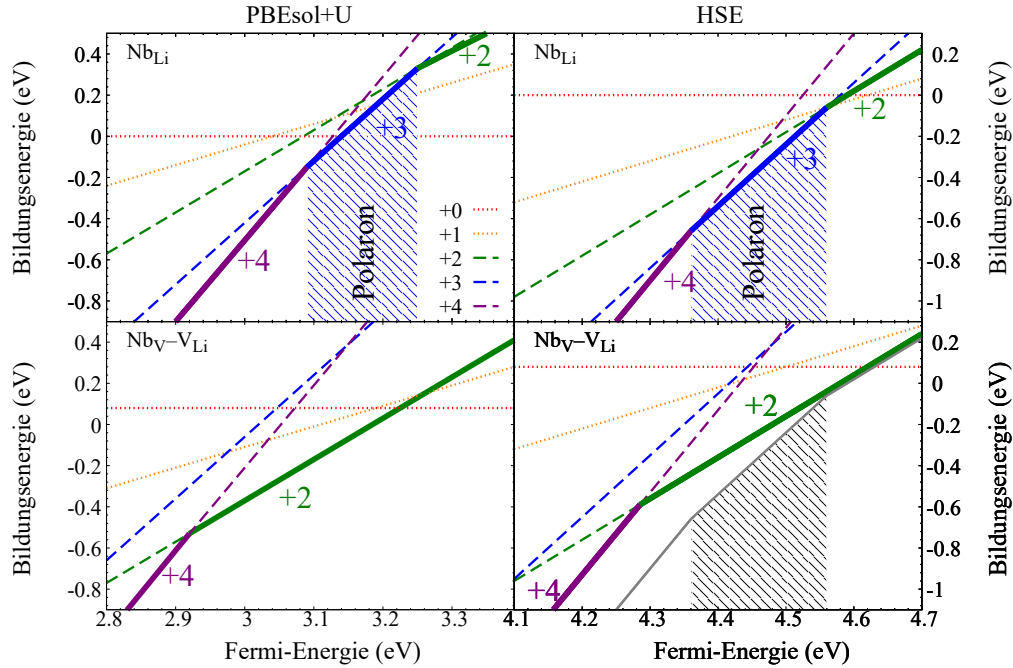


ABBILDUNG 5.11: Bildungsenergien verschiedener Ladungszustände des Elektronpolarons am Nb_{Li} Antisite (oben) und $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar (unten) berechnet in PBEsol+ U (links) und HSE (rechts). Künstliche Ladungszustände sind gestrichelt dargestellt, die verbreiterten Linien entsprechen dem Zustand, der bei der jeweiligen Fermi-Energie stabil ist. Zum Vergleich der beiden Defektarten sind die stabilen Zustände des Antisites als grauer Schatten in das Diagramm des Defektpaars eingetragen.

Bildungsenergien des HP-a berechnet mit einem Hubbard- U von 8 eV angewendet auf das Sauerstoffatom, an dem das Polaron lokalisiert.

Über fast den gesamten Bereich der Bandlücke ist die V_{Li}^- Lithiumvakanz (grün), also der Zustand ohne Polaron, stabil. Lediglich für sehr kleine Fermi-Energien unter 0.05 eV, also für Bedingungen arm an Elektronen, wird das Lochpolaron (rot) als stabil vorausgesagt. Dies würde teilweise erklären, warum experimentelle Studien Schwierigkeiten haben, das Lochpolaron zu identifizieren [121].

Das Exzitonpolaron (blau) verläuft parallel zur Vakanz (grün), da es die selbe Anzahl von Elektronen hat und lediglich eines von diesen angeregt wurde. Es handelt sich hierbei also um einen angeregten Zustand, dessen Anregungsenergie auf 3.09 eV geschätzt wird. Dieser Wert sollte aber nur als grobe Näherung betrachtet werden, da er auf dem sehr simplen DFT-Niveau bestimmt wurde.

Das hypothetische Loch-Bipolaron (grau gestrichelt) würde im Bereich kleiner Fermi-Energien tatsächlich noch stabiler als das Lochpolaron (rot) sein. Da diese Konfiguration aber in Abschnitt 5.2 bereits ausgeschlossen wurde, muss es als Artefakt abgetan werden und das Lochpolaron bleibt der stabile Zustand.

5.4 Energiebarrieren

Experimentelle Untersuchungen der lichtinduzierten Absorption zeigen, dass gebundene Polaronen und Bipolaronen ineinander umgeformt werden können [58].

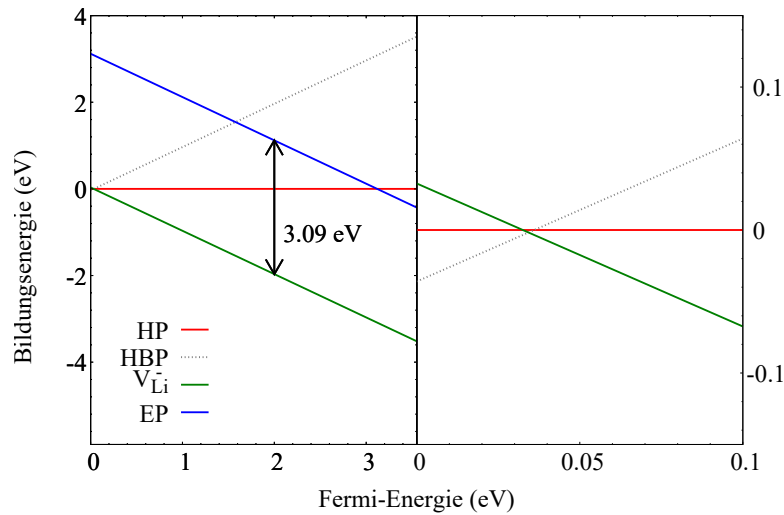


ABBILDUNG 5.12: Bildungsenergien verschiedener Ladungszustände des HP-a berechnet in PBEsol+ U . Dargestellt sind die gesamte Bandlücke (links) sowie eine Vergrößerung des Bereichs, in dem die Umladungen stattfinden (rechts).

So können Bipolaronen einerseits optisch durch kurze intensive Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm, also 2.33 eV, aufgespalten werden, was sich in der Absorption als Funktion der Zeit zeigt [122]. Andererseits kann die thermische Aufspaltung mit einer Dissoziationsenergie von 0.27 eV demonstriert werden, indem die lichtinduzierte Absorption über der Temperatur aufgetragen wird [22]. Ziel dieses Abschnitts ist es, diese Aufspaltung mit einem Übergang zwischen den beiden Defektarten in Verbindung zu bringen. Hierbei bewegt sich im Wesentlichen das Nb_V Defektatom, an welchem das (Bi)Polaron lokalisiert, entlang der z -Achse durch ein senkrecht zur Bewegungsrichtung liegendes Dreieck aus Sauerstoffatomen in den nächsten Oktaeder hinein und wird dadurch zu einem Nb_{Li} Antisite. Die Energiebarriere wird daher wie folgt berechnet: Die Atompositionen werden linear interpoliert zwischen Antisite und Defektpaar, mit 7 Werten zwischen diesen beiden Randpunkten. Anschließend wird für jede Konfiguration eine vollständige Relaxation der inneren Freiheitsgrade durchgeführt. Ausgenommen davon sind lediglich das Defektniob, welches festgehalten wird, sowie die drei Sauerstoffe welche ersteres passiert, die sich nur senkrecht zur z -Achse bewegen dürfen. Diese Zwangsbedingungen sind nötig, um das Hindurchzwängen des Niobs durch die drei Sauerstoffe zu simulieren. Die Gesamtenergie der so erhaltenen Konfigurationen aufgetragen über der generalisierten Koordinate liefert dann eine Abschätzung der Energiebarriere beim Übergang vom $\text{Nb}_V - \text{V}_{Li}$ Defektpaar zum Nb_{Li} Antisite.

Der Übergang des Defektatoms wird in verschiedenen Ladungszuständen untersucht. In Abbildung 5.13 sind die Ladungen +2 (Bipolaron), +3 (Polaron) und +4 (vollständig ionisiert) dargestellt. Für das Bipolaron (oben, grün) ergibt sich eine Barriere von 2.0 eV. Diese ist in beide Richtungen ähnlich, da die beiden Bipolaronmodelle energetisch fast entartet sind, wie in Abbildung 5.11 gezeigt. Beim Polaron dagegen ist diese Entartung aufgehoben, was ebenfalls in Abbildung 5.11 dadurch deutlich wird, dass das gebundene Polaron nur für den Antisite stabil ist. Deshalb

wird die Barriere richtungsabhängig (Abbildung 5.13 Mitte, blau). In der hier untersuchten Richtung von Defektpaar zu Antisite fällt die Barriere für die axiale Symmetrie auf 1.05 eV, in der verkippten Struktur sogar auf 0.59 eV. Eine weitere Umladung in den Ladungszustand +4 führt wieder zu einer leichten Erhöhung der Barriere auf 0.94 eV, sodass dieser Ladungszustand nicht weiter berücksichtigt werden soll.

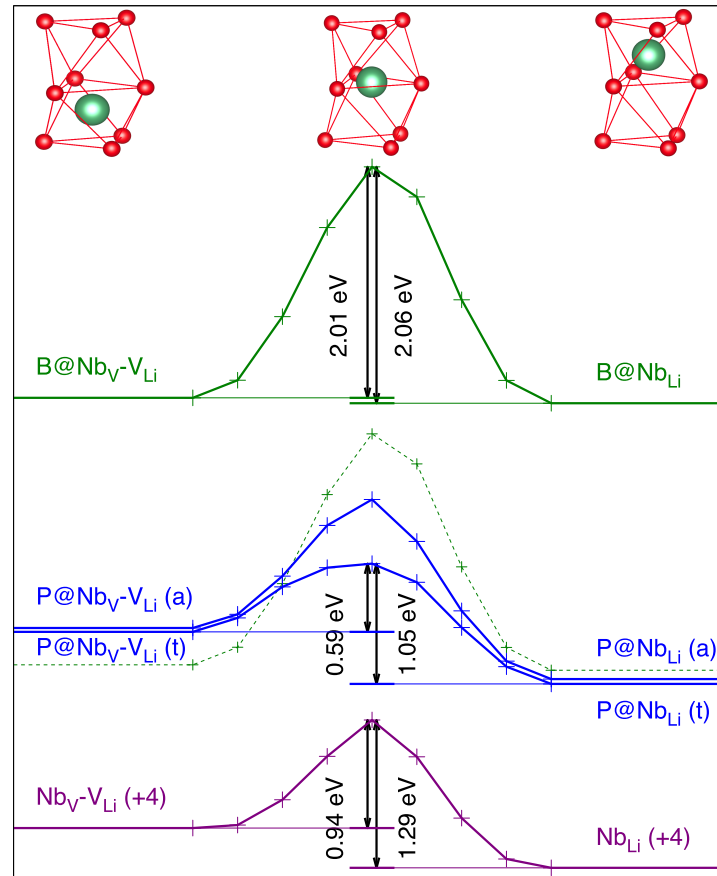


ABBILDUNG 5.13: Mit PBEsol+ U berechnete Energiebarrieren zwischen $\text{Nb}_V\text{-V}_{\text{Li}}$ Defektpaar (links) und Nb_{Li} Antisite (rechts), wobei sich das Niobatom auf einer geraden Linie durch ein Dreieck aus Sauerstoffatomen bewegt (Mitte). Es wurden die Ladungszustände +2 (Bipolaron „B“, grün), +3 (Polaron „P“, blau) in axialer („a“, oben) und verkippter Konfiguration („t“, unten), sowie +4 (vollständig ionisiert, violett) untersucht. Die gestrichelte grüne Linie zeigt bei einer Fermi-Energie von 4.45 eV, der Mitte des Bereichs in dem das gebundene Polaron laut Abschnitt 5.3 stabil ist, die Lage des Bipolarons relativ zum gebundenen Polaron an.

Abgesehen von der energetischen Lage der Ausgangs- und Endzustände zeigen die Barrieren aller Ladungen einen sehr ähnlichen Umriss, nämlich eine Glockenform mit einem Maximum in der Mitte. Dieser Punkt entspricht, wie zu erwarten, dem Moment wo das Niobatom genau zwischen den drei Sauerstoffatomen liegt. Die Höhe der Barriere wird somit maßgeblich durch das Sauerstoffgitter bestimmt. Es ist daher durchaus möglich, dass die Barriere weiter gesenkt werden kann, wenn

auch den horizontalen Nachbarn dieser drei Sauerstoffe gestattet wird, auszuweichen. Dass insbesondere die horizontalen Nachbarn auf Bewegungen im Sauerstoffgitter reagieren, konnte bereits in Abbildung 5.3 gezeigt werden. Derartige Rechnungen konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden und bieten Grundlage für weitere Forschung.

Mit einer numerisch aufwändigeren NEB-Rechnung (nudged elastic band) konnten in einer anderen Arbeit Energiebarrieren von 1.61, 0.84 und 0.86 eV für die Ladungszustände +2, +3 und +4 ausgerechnet werden [15]. Die Barrieren wurden hier jedoch für die umgekehrte Richtung bestimmt, sodass sie mit 2.06, 1.05 und 1.29 eV verglichen werden müssen. Die in der aktuellen Arbeit berechneten Werte liegen etwa 25% höher, was wegen der verwendeten Methodiken nicht überrascht: NEB sucht nach dem Weg mit der niedrigsten Barriere, der, anders als hier angenommen, nicht geradlinig sein muss und findet daher niedrigere Werte. Dennoch ist die Übereinstimmung gut und es konnten darüber hinaus auch sehr ähnliche Verhältnisse zwischen den Barrieren unterschiedlicher Ladungszustände erzielt werden.

Für die optische Aufspaltung mit einer Energie von 2.33 eV [122] kann die Barriere am Bipolaron zur Erklärung herangezogen werden, da diese in beide Richtungen knapp über 2 eV liegt. Für die thermische Aufspaltung mit einer Dissoziationsenergie von 0.27 eV [22] reicht diese einfache Erklärung jedoch nicht aus.

Stattdessen ist ein mehrschrittiges Verfahren denkbar, da die Barriere für gebundene Polaronen niedriger liegt, insbesondere in der verkippten Struktur. Somit kann die Barriere überwunden werden, indem zunächst eine Umladung von Bipolaron zu Polaron stattfindet. Bei einer Fermi-Energie von 4.45 eV, was der Mitte des Bereichs, in dem das Polaron stabil ist, entspricht, ergibt sich eine thermische Aktivierungsenergie von 0.37 eV. Dann geht die axiale Konfiguration in die verkippte über, wobei die Energiebarriere hierbei auf weniger als 30 meV geschätzt wird [83]. Nun muss das Nb_V Niobatomb nur noch eine Barriere von 0.59 eV überwinden, um in den benachbarten Oktaeder überzugehen und zu einem Nb_{Li} Antisite zu werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung zu den oben zitierten 0.27 eV [22], wenn man bedenkt, dass energiesenkende Effekte wie Phononen und Entropie in dieser Rechnung nicht berücksichtigt werden.

Somit kann insgesamt die optische Aufspaltung des Bipolarons durch einen direkten Transfer des Defektniobs in den benachbarten Oktaeder erklärt werden, während für die thermische Aufspaltung ein mehrschrittiger Prozess inklusive Umladung zum gebundenen Polaron erforderlich ist.

5.5 Lineare Optik

Die Berechnung der optischen Eigenschaften von Polaronen in LN ist wegen der hohen Anzahl von Atomen in den hierzu nötigen Superzellen numerisch sehr aufwändig. Daher sind zunächst einige vorsichtige Konvergenztests nötig, um möglichst zuverlässige Ergebnisse zu erhalten ohne Ressourcen zu verschwenden. Als Vergleichswert wird dabei jeweils die direkte Bandlücke am Γ -Punkt herangezogen, da es sich hierbei um einen einzelnen, gut vergleichbaren Wert handelt. Als Zielwert für die Konvergenz wird wegen der nicht unerheblichen Zahl an Näherungen und hohen numerischen Kosten ein Wert von 0.1 eV angesetzt.

Yambo verwendet zur Berechnung der dielektrischen Funktion die in Abschnitt

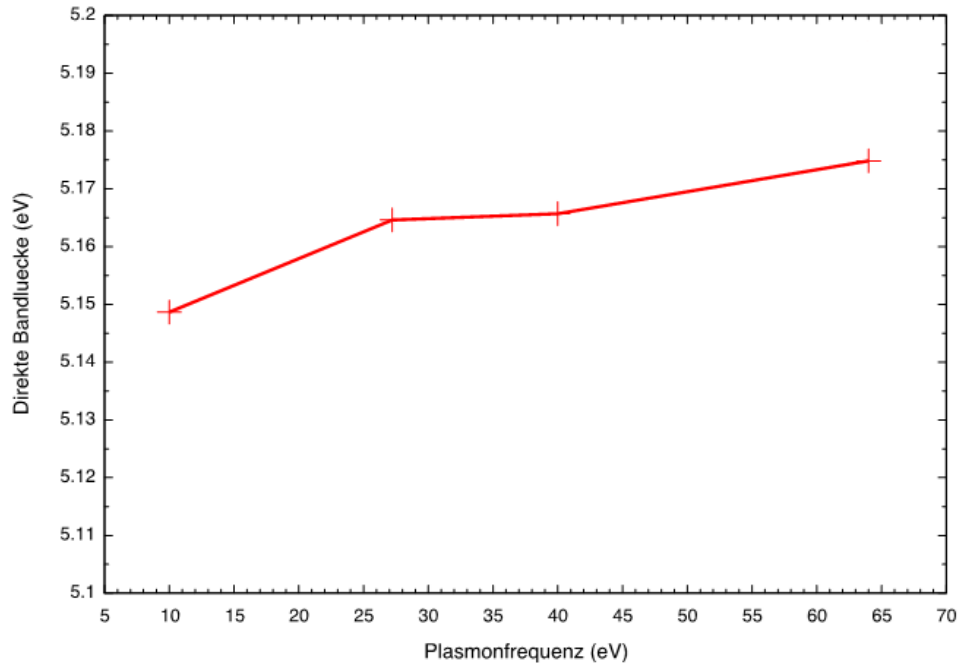


ABBILDUNG 5.14: Direkte Bandlücke am Γ -Punkt als Funktion der Plasmonenfrequenz.

2.3 beschriebene PPA. Um diese zu rechtfertigen, wird in Abbildung 5.14 die imaginäre Plasmonenfrequenz variiert. Auch deutliche Abweichungen vom Standardwert von 27.21 eV verändern die Bandlücke nur geringfügig. Daraus kann geschlossen werden, dass das Anwenden der PPA in der Tat gerechtfertigt ist.

Die in Abbildung 5.15 dargestellte Konvergenz mit der Anzahl der in der GW-Rechnung berücksichtigten Bänder hängt auch vom verwendeten Pseudopotential ab, wie bereits in Abschnitt 2.1.7 angedeutet. Für das erste getestete Pseudopotential (rot) fällt die Bandlücke stetig ab und konvergiert nur langsam. Erst bei etwa 360 Bändern kann hier von Konvergenz gesprochen werden.

Ein fast identisches Bild ergibt sich, wenn das k -Punktgitter von $2 \times 2 \times 2$ auf $3 \times 3 \times 3$ erhöht wird (grün). Dies deckt sich mit der in Abbildung 5.4 gezeigten Konvergenz des k -Punktsatzes, wo der Unterschied zwischen $4 \times 4 \times 4$ und $6 \times 6 \times 6$ k -Punkten fast verschwindet. Da in jenem Fall die Einheitszelle mit 10 Atomen verwendet wurde, muss die Zahl der k -Punkte pro Raumrichtung halbiert werden, um eine identische Dichte zu erhalten. Dies führt dann ebenfalls zu k -Punktsätzen von $2 \times 2 \times 2$ und $3 \times 3 \times 3$.

Wird statt des bisher verwendeten Γ -zentrierten Gitters ein verschobenes genutzt (dunkelblau), so wird die direkte Bandlücke an einem anderen k -Punkt ausgewertet. Somit ergeben sich insgesamt andere Werte, der generelle Verlauf ist aber sehr ähnlich.

Eine deutlich schnellere Konvergenz ergibt sich für das zweite getestete Pseudopotential (hellblau). Hier ändert sich die Bandlücke, grob geschätzt, ab ungefähr 200 Bändern nur noch geringfügig, es sind also nur etwa halb so viele Bänder nötig. Dies zeigt den enormen Einfluss von Pseudopotentialen auf die Ergebnisse numerischer Studien.

Natürlich kommt es bei der Wahl des Pseudopotentials nicht nur darauf an, dass die Rechnungen möglichst schnell auskonvergieren, die erhaltenen Ergebnisse

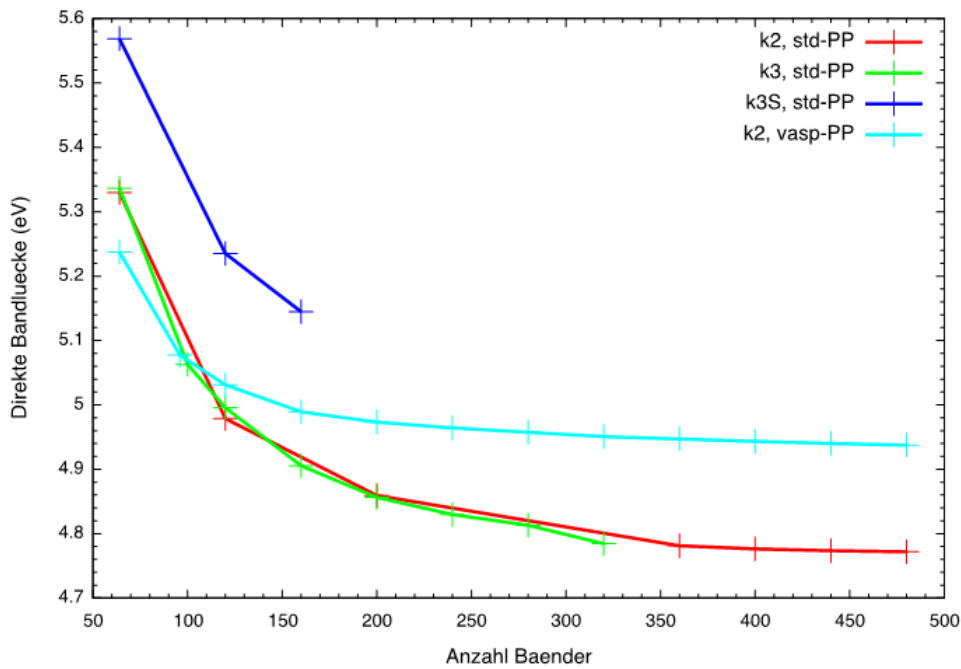


ABBILDUNG 5.15: Direkte Bandlücke am Γ -Punkt als Funktion der Anzahl an Bändern in der GW-Rechnung, berechnet mit verschiedenen k -Punktdichten und verschiedenen Pseudopotentialen.

müssen auch physikalisch sinnvoll sein. Und tatsächlich zeigte sich im Verlauf des Projekts für die beiden in Abbildung 5.15 getesteten Pseudopotentiale ein unphysikalisches Verhalten bei der Berechnung der Hyperfeinkonstanten, was auf Probleme bei der Beschreibung der Niob s Orbitale zurückgeführt werden konnte [83]. Für Nb wurde daher ein optimiertes Pseudopotential verwendet, was diesen Makel korrigiert. Die Anzahl der Bänder wurde auf 800 festgelegt. Dieser Wert ist gerade noch mit vertretbarem Aufwand umsetzbar und sollte auf jeden Fall auskonvergiert sein.

Die Abschneideenergie für die Wellenfunktionen ($ecutwfc$) hat neben der Bedeutung für die Strukturoptimierung auch Einfluss auf die Bandlücke, wie aus Abbildung 5.16 deutlich wird. Bereits ab etwa 70 Ry ändert sich diese nicht mehr erheblich, sodass der bei der Strukturoptimierung gewählte Wert von 85 Ry sicher ausreicht.

Die in Abbildung 5.17 dargestellte Blockgröße der Antwortfunktion (NGsBlkXP) zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Bandlücke. Während sich die Ergebnisse zwischen 7 und 10 Ry langsam stabilisieren, ist die Bandlücke auch bei 15 Ry noch nicht vollständig auskonvergiert. Da sich die numerischen Kosten beim Erhöhen der Blockgröße schnell erhöhen, muss dieser Parameter mit größtmöglicher Vorsicht gewählt werden. Neben den weitläufig bekannten Fehlerquellen k -Punktsatz und Anzahl der Bänder ist die Blockgröße der Antwortfunktion somit ein weiterer erheblicher Stolperstein. Hier wurde schließlich ein Wert von 7 Ry gewählt, was den numerischen Aufwand gerade noch im Rahmen hält.

Deutlich unkritischer ist die Anzahl der G -Vektoren im Austausch (EXXRLvcs) in Abbildung 5.18. Während es zwischen 10000 und 20000 reziproken Gittervektoren noch einen nichtverschwindenden Unterschied gibt, bleibt die Bandlücke bei einer weiteren Erhöhung dieses Konvergenzparameters im Wesentlichen unverändert.

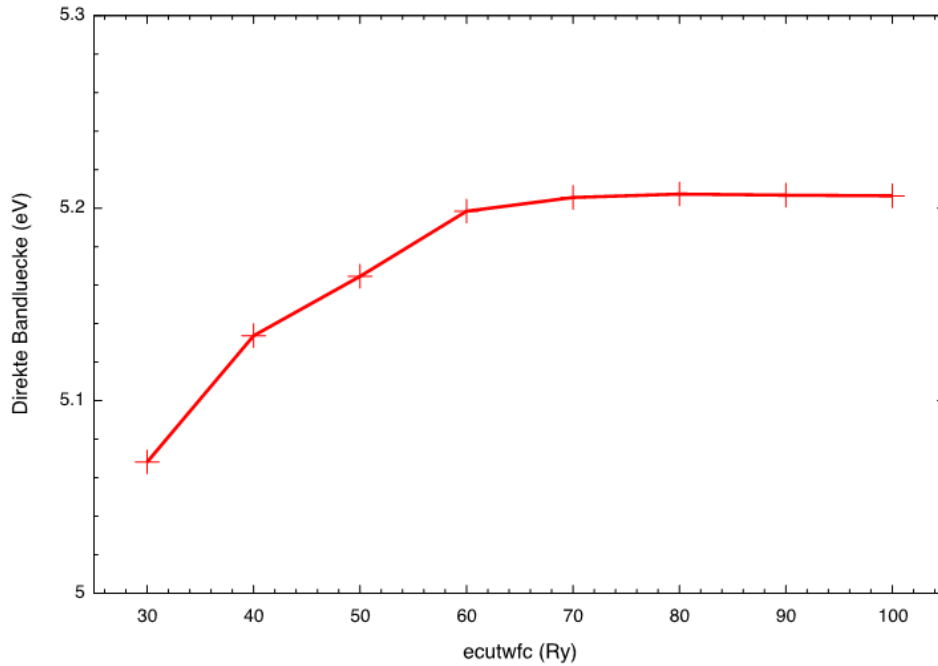


ABBILDUNG 5.16: Direkte Bandlücke am Γ -Punkt in Abhängigkeit von der Abschneideenergie der Wellenfunktionen (ecutwfc).

Zur Berechnung der optischen Eigenschaften von LiNbO_3 sollen die Einflüsse von Quasiteilcheneffekten und exzitonischen Effekten untersucht werden. Dazu wird in Abbildung 5.19 die lineare dielektrische Funktion in x -Richtung für das Bipolarons am $\text{Nb}_V - \text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar betrachtet. In der numerisch einfachsten Methode, der Näherung der unabhängigen Teilchen (IPA, violett), werden weder Quasiteilcheneffekte noch exzitonische Effekte berücksichtigt. Wegen des hinlänglich diskutierten Bandlückenproblems der Dichtefunktionaltheorie liegen Valenz- und Leitungsbänder in dieser Näherung zu dicht beieinander, sodass die optischen Übergänge bei zu kleinen Energien vorausgesagt werden.

Im nächsten Schritt werden Quasiteilcheneffekte durch die GW-Näherung in der Variante evG_0W_0 eingebunden, wodurch die Bandlücke verbreitert wird. Die sich so ergebenden Eigenwerte liefern dann die Näherung der unabhängigen Quasiteilchen (IQA), in Abbildung 5.19 blau dargestellt. Im Vergleich zur IPA ist das Spektrum der IQA im Wesentlichen blauverschoben und zeigt etwas kleinere Amplituden. Die Form des Spektrums ist jedoch nicht sichtbar verändert. Dies ist zu erwarten, da im Vergleich zur IPA hauptsächlich eine Aufweitung der Bandlücke stattfindet, ohne dass die Form der Bänder spürbar verändert wird [97]. Im Abschnitt 4.3 konnte daher für das verwandte Material KNbO_3 , bei dem ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet werden kann, ein numerisch einfacherer Scissors-Shift verwendet werden. Dieser Ansatz scheitert jedoch für Polaronen in LiNbO_3 , da das Defektniveau in der Mitte der Bandlücke nicht korrekt verschoben würde. Dieser Umstand soll später in diesem Kapitel näher beleuchtet werden.

Im Vergleich zum Experiment zeigt sich, dass die Spektren der IQA zu weit blauverschoben werden [50, 83]. Dies liegt daran, dass in der IQA die elektronische Bandlücke berechnet wird, während im Experiment üblicherweise die optische Bandlücke gemessen wird. Der Unterschied zwischen den beiden Bandlücken ist

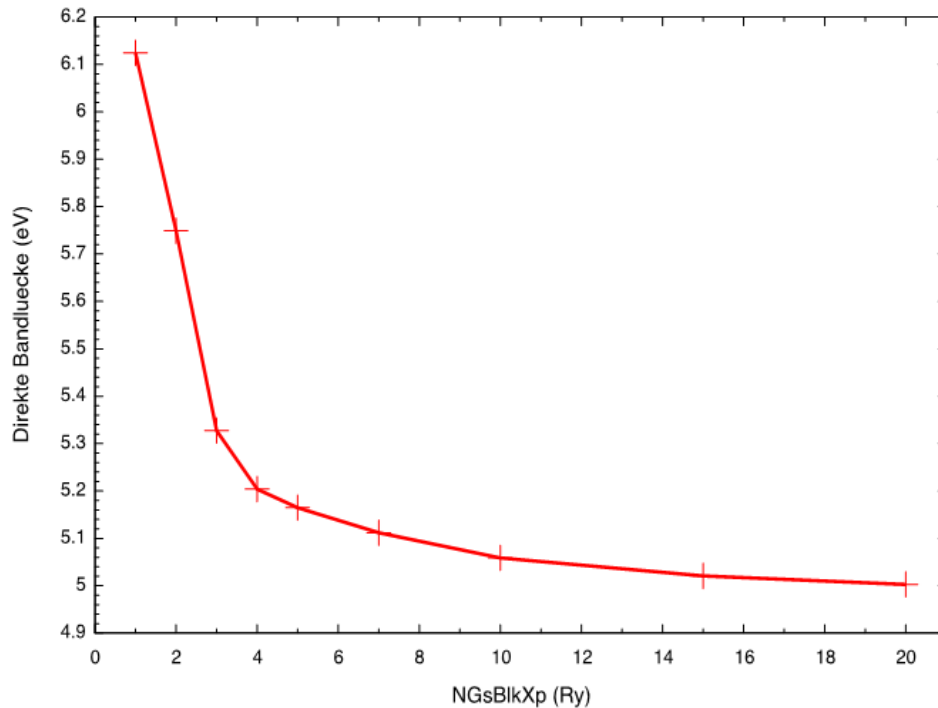


ABBILDUNG 5.17: Direkte Bandlücke am Γ -Punkt als Funktion der Blockgröße der Antwortfunktion (NGsBlkXp).

die Exzitonen-Bindungsenergie. Es müssen zum direkten Vergleich mit dem Experiment also noch exzitonische Effekte eingebunden werden, was durch das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) umgesetzt wird, in Abbildung 5.19 rot dargestellt. Das Spektrum wird rotverschoben und liegt nun zwischen IPA und IQA, wie dies auch schon beim KNbO_3 in Abschnitt 4.3 beobachtet werden konnte. Weiterhin kommt es zu einer Reskalierung der Oszillatorstärken, wobei das Gewicht der Peaks auf den niederenergetischen Teil verschoben wird.

Die Exzitonen-Bindungsenergie wird durch den Vergleich von IQA- und BSE-Spektrum für das Bipolaron am Defektpaar auf etwa 0.5 eV geschätzt.

Ebenfalls abgebildet in Abbildung 5.19 ist das BSE-Spektrum des defektfreien Volumenmaterials in einer zehnatomigen Basis (orange). Im Vergleich zum Bipolaron, welches in einer 80-atomigen Basis berechnet wird, können hier deutlich mehr Bänder pro Atom mitgenommen werden ohne den numerischen Rahmen zu sprengen. Dadurch werden mehr Übergänge von Valenz- in Leitungsbander berücksichtigt, sodass das optische Spektrum zusätzliche Beiträge bei höheren Energien erhält. Der Vergleich zwischen Bipolaron mit wenigen Bändern (rot) und Volumenmaterial mit vielen Bändern (orange) zeigt, dass das Defektniveau des Bipolarons im Bereich unterhalb von 4 eV zu Übergängen führt, welche im defektfreien Material nicht stattfinden. Zwischen 4 eV und 6.5 eV zeigen beide Spektren eine hohe Übereinstimmung. Das Bipolaronspektrum ist gegenüber dem Volumenspektrum allerdings um etwa 0.1 eV rotverschoben. Dieser Umstand ist aus experimentellen Messungen der Transmission bekannt [123] und kann durch die Relaxation des Kristalls infolge der Erzeugung des Bipolarons [15] erklärt werden. Oberhalb von 6.5 eV fällt das Spektrum des Bipolarons auf Null ab, während das Volumenmaterial zu einem zweiten Peak um 9 eV führt [50], welcher hier nur angedeutet ist. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Anzahl der in den beiden Rechnungen berücksichtigten Bändern pro

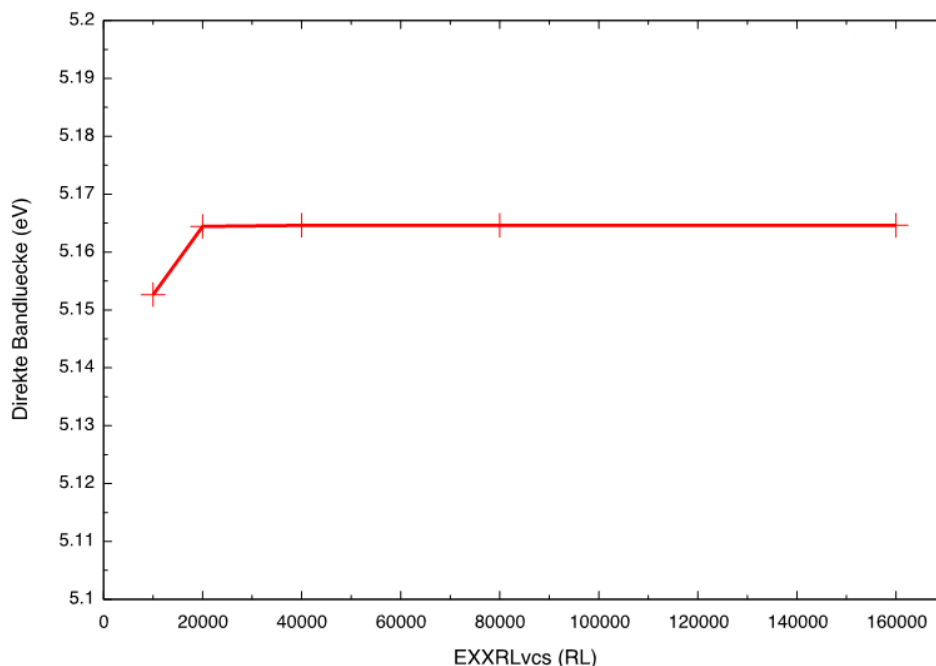


ABBILDUNG 5.18: Direkte Bandlücke am Γ -Punkt aufgetragen über der Anzahl der G -Vektoren im Austausch (EXXRLvcs).

Atom: Während für das defektfreie Material in der kleinen Zelle genügend Bänder auch für höherenergetische Übergänge enthalten sind, fehlen diese in der größeren Zelle des Bipolarons. Insgesamt lässt sich also beobachten, dass mit den hier gewählten Parametern die dielektrische Funktion bis etwa 6.5 eV verlässlich berechnet werden kann. Der erste Absorptionspeak des Volumenmaterials kann somit vollständig dargestellt werden, sogar inklusive der beiden Schultern an der abfallenden Flanke um 6 eV.

Bisher wurde nur das Bipolaron untersucht. Dieses besteht aus zwei Elektronen entgegengesetzten Spins und kann daher ohne Spinpolarisation berechnet werden. Anders verhält es sich mit freien und gebundenen Polaronen, die jeweils nur aus einem ungepaarten Elektron bestehen. Hier müsste eigentlich spinpolarisiert gerechnet werden, wodurch sich der Rechenaufwand verdoppelt. Dies ist mit den aktuellen technischen Möglichkeiten aber nicht umsetzbar. Daher wird, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, zunächst mit einem nicht spinpolarisierten Testsystem gerechnet und die Position des Defektpeaks anschließend um $\Delta\epsilon_{\text{spin}}/2$ verschoben. In Abbildung 5.20 ist die so berechnete dielektrische Funktion der verschiedenen Defektmodelle dargestellt, zunächst noch ohne die spinbedingte Verschiebung.

Zunächst fällt auf, dass die x - und y -Komponenten der axialsymmetrischen Modelle (Abbildung 5.20a, c, e, g und h) entartet sind. Dies ist eine Folge der in Abschnitt 5.1 gezeigten Rotationssymmetrie der Polaronmodelle bezüglich der z -Achse. Für die verkippten Strukturen (b, d und f), in denen diese Symmetrie gebrochen ist, gilt dies nicht; hier zeigen sich geringe Unterschiede der beiden Komponenten, insbesondere für den Defektpeak. Das ist nicht überraschend, denn diese Resonanz gehört zu Übergängen von den $4d$ Orbitalen des Defektatoms. Dieses Defektatom bricht ja gerade die Rotationssymmetrie, wie in Abbildung 5.5 gezeigt werden konnte.

In z -Richtung ist der Hauptabsorptionspeak des Imaginärteils bei 5 V gegenüber

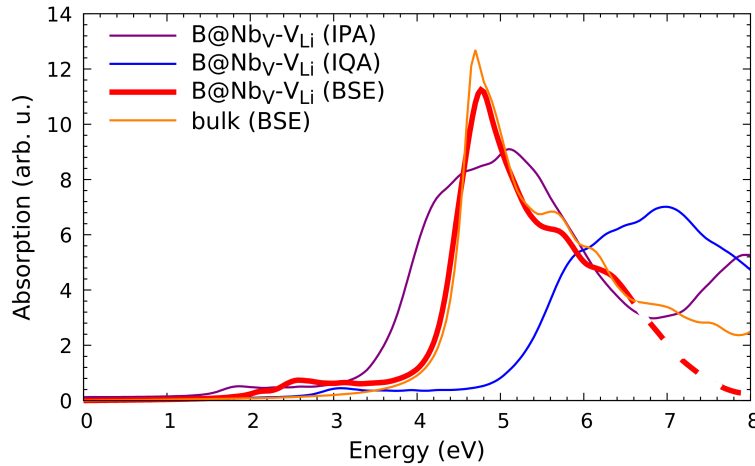


ABBILDUNG 5.19: Imaginärteil der linearen dielektrischen Funktion in x -Richtung für das Bipolaron am Defektpaar, berechnet innerhalb der Näherung der unabhängigen Teilchen (violett), unabhängigen Quasiteilchen (blau) und durch Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung (rot). Um den Einfluss des Bipolarons zu verdeutlichen, ist zusätzlich ein BSE-Spektrum des defektfreien Volumenmaterials (orange) eingezeichnet. Wegen des hohen Rechenaufwands in der 80-atomigen Bipolaronzelle muss die Zahl der leeren Zustände in der Bethe-Salpeter-Gleichung von 539 auf 84 (44) für die Abschirmung (den Kernel) gesenkt werden, sodass Übergänge oberhalb von 6.5 eV (gestrichelter Bereich) in der Lösung fehlen.

der x -Komponente in allen Modellen leicht blauverschoben und etwas höher. Insgesamt ähneln sich sowohl Real- als auch Imaginärteile verschiedener Polarisierungen aber stark. Um axiale und verkippte Strukturen besser vergleichen zu können, wird im Folgenden immer der Mittelwert aus x - und y -Komponente verwendet und der Einfachheit wegen mit x bezeichnet.

Oberhalb von etwa 4 eV ist die dielektrische Funktion durch alle Modelle hindurch sehr ähnlich. Unterhalb von 4 eV können nur Übergänge vom Defektband in die Leitungsbänder stattfinden, da diese Energie kleiner ist als die Bandlücke des Volumenkristalls. Abbildung 5.21 zeigt für alle untersuchten Modelle eine Vergrößerung der Defektpeaks im Imaginärteil.

Hier springt besonders die stark unterschiedliche Stärke der Resonanzen ins Auge. Während für das axialsymmetrische freie Polaron (a) in z -Richtung eine Peakhöhe von 13 erreicht wird, was dafür sorgte dass die Spitze des Peaks in Abbildung 5.20 nicht ins Bild passte, kommt das Bipolaron am Defektpaar in x -Richtung lediglich auf eine Höhe von 0.45. Insgesamt fällt auch auf, dass die Resonanzen in z -Richtung stärker ausgeprägt sind als in x -Richtung, in der Regel sogar deutlich. Dies wird so erklärt, dass die Polaronenorbitale entlang der z -Achse ausgerichtet sind, vergleiche Abbildung 5.6, und sich somit in diese Richtung höhere Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben.

Sowohl in Abbildung 5.20 als auch Abbildung 5.21 fallen nach dem deutlich ausgeprägten Defektpeak weitere schwächere Resonanzen ins Auge. Dabei entspricht der erste Peak dem Übergang vom Defektniveau in die untersten Leitungsbänder. Die nachfolgenden Peaks werden durch Übergänge vom Defektniveau in höher liegende Leitungsbänder erzeugt.

In Tabelle 5.2 werden schließlich die Peakpositionen aus Abbildung 5.21 um die

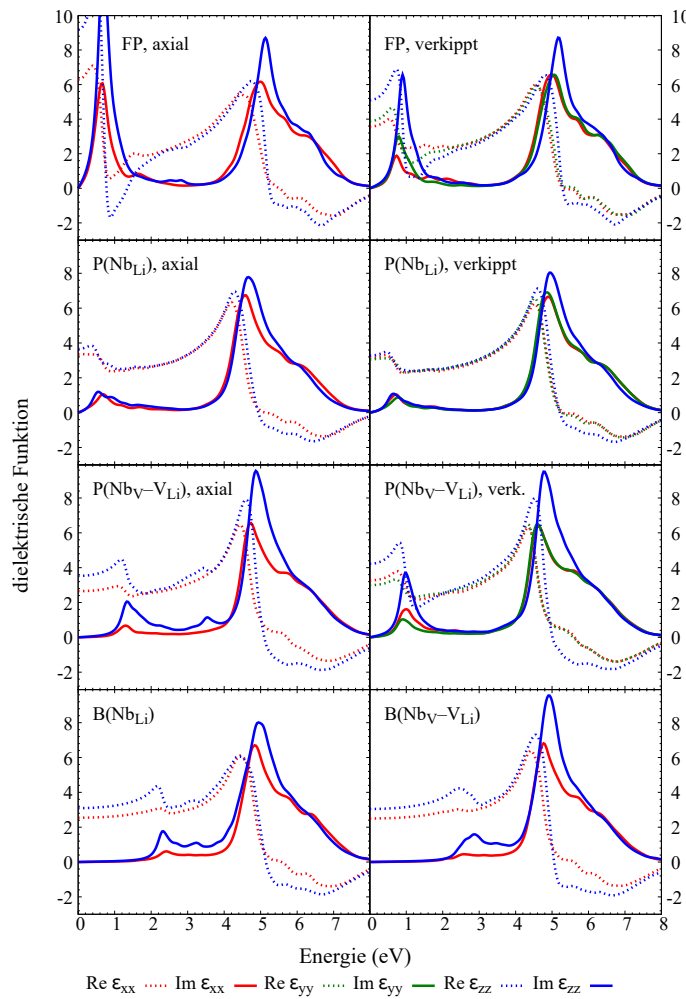


ABBILDUNG 5.20: Real- (gestrichelt) und Imaginärteil (durchgezogen) der dielektrischen Funktion in x - (rot), y - (grün) und z -Richtung (blau) von freien („FP“), gebundenen („P“) und Bipolaronen („B“). Sämtliche Rechnungen wurden ohne Spinpolarisation durchgeführt, die Defektpeaks von freien und gebundenen Polaronen müssen also noch verschoben werden.

durch die Spinpolarisation bedingte Verschiebung korrigiert. Für das Bipolaron ist diese Korrektur nicht erforderlich, da es aus einem Elektronenpaar mit entgegengesetztem Spin besteht und somit beide Spinkanäle gleich sind.

Beim Vergleich mit dem Experiment ist zu beachten, dass dort in der Regel die z -Richtung gemessen wird, da der Kristall für diese Ausrichtung am einfachsten zu präparieren ist [83]. Außerdem ergeben sich in diese Richtung, wie oben gezeigt, stärkere Signale. Somit müssen die von Schirmer *et al.* [58] gemessenen 0.94 eV sowie die 0.99 eV von Enomoto und Ashihara [86] des freien Polarons mit 1.25 eV für die axiale und 1.44 eV für die verkippte Struktur verglichen werden. Es fällt auf, dass beide berechnete Werte deutlich zu hoch sind. Dies kann so erklärt werden, dass lokalisierte aber schwach gebundene überschüssige Elektronen in Supercell-rechnungen nur schwer modelliert werden können [124]. Da die hier vorgestellten Rechnungen einer Temperatur von 0 K entsprechen, könnte dies ebenfalls die Differenz zu den experimentellen Messungen erklären. Dieser Unterschied kann aber

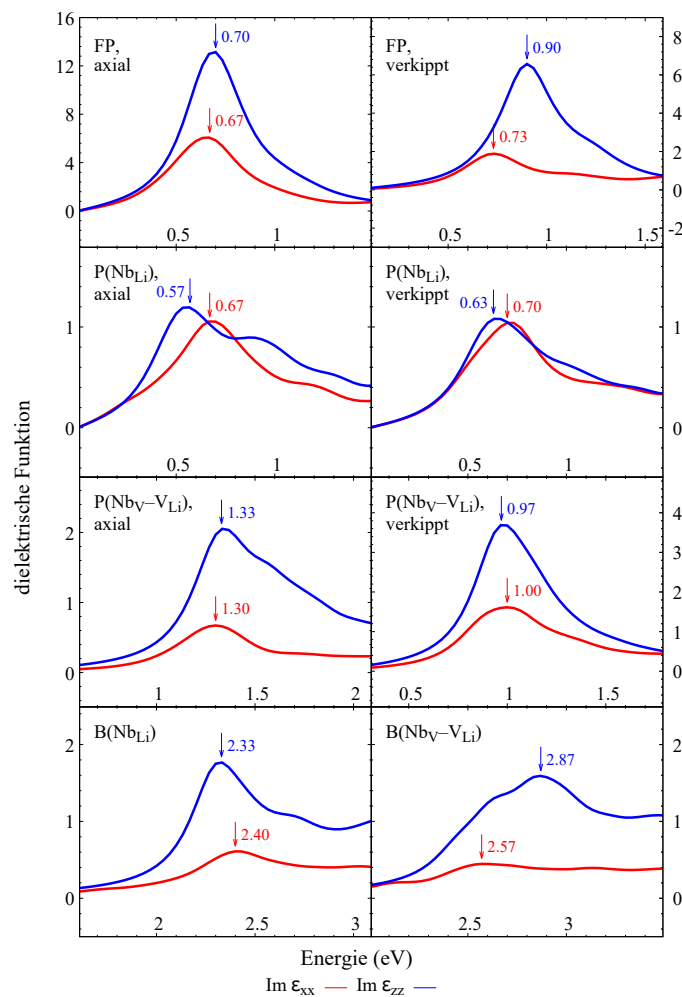


ABBILDUNG 5.21: Resonanzen des Imaginärteils der dielektrischen Funktion in x - (rot) und z -Richtung (blau) von freien („FP“), gebundenen („P“) und Bipolaronen („B“). Sämtliche Rechnungen wurden ohne Spinpolarisation durchgeführt, die Spektren von freien und gebundenen Polaronen müssen also noch verschoben werden.

höchstens einen Teil der Diskrepanz erklären, da eine Abkühlung des Materials von 295 auf 6 K lediglich zu einer Verschiebung der Absorption von etwa 0.95 auf etwa 1.10 eV führt [19]. Leider konnte der Einfluss der Temperatur auf die Peakpositionen im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Für das gebundene Polaron sind als Literaturwerte 1.6 eV [21], 1.69 eV [58] und 1.95 eV [83] verfügbar. Auch hier liegen die in dieser Arbeit berechneten Werte auf den ersten Blick zu hoch. Allerdings zeigen die Modelle mit verkippter Struktur, in denen es zu einer Absenkung der Gesamtenergie kommt, auch eine Rotverschiebung des Absorptionspeaks und folglich auch eine verbesserte Übereinstimmung mit dem Experiment. So liegt insbesondere das verkippte Polaron am Antisite mit 1.87 eV sehr nahe an den Literaturwerten. Folglich kann dieses Modell durch die hier präsentierten Rechnungen bestätigt werden. Allerdings kann wegen Breite und Form der Peaks im Experiment [83] eine Beimischung des verkippten Polarons am Defektpaar nicht ausgeschlossen werden. Die gebundenen Polaronen in axialer Symmetrie dagegen sind nicht nur energetisch ungünstiger, sondern zeigen im Vergleich

TABELLE 5.2: Defektpeakpositionen der verschiedenen Modelle von freien (FP), gebundenen (P) und Bipolaronen (B) im Imaginärteil von $(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$ und ε_{zz} , korrigiert um die spinbedingte Verschiebung. Alle Werte in eV.

Modell	Verschiebung	xx/yy	zz
FP, axial	0.55	1.22	1.25
FP, verkippt	0.54	1.31	1.44
P(Nb _{Li}), axial	1.19	1.86	2.09
P(Nb _{Li}), verkippt	1.24	1.97	1.87
P(Nb _V –V _{Li}), axial	0.77	2.07	2.10
P(Nb _V –V _{Li}), verkippt	1.00	2.07	1.97
B(Nb _{Li})	–	2.40	2.33
B(Nb _V –V _{Li})	–	2.57	2.87

TABELLE 5.3: Lage des Defektzustands und der Leitungsbandkante relativ zur Valenzbandkante für das Bipolaron am Nb_{Li}, berechnet in der IPA und der IQA. Alle Werte in eV.

Band	IPA	IQA
Leitungsbandkante	3.489	5.050
Defektzustand	2.006	2.434
Valenzbandkante	0.000	0.000

zum Experiment auch zu hohe Peakpositionen und müssen daher ausgeschlossen werden.

Für das Bipolaron sind aus dem Experiment Peakpositionen von 2.4 eV [21], 2.50 eV [58] und 2.70 eV [83] bekannt. Während das Bipolaron am Antisite mit 2.33 eV hier eine kleinere Energie zeigt, liegt das Bipolaron am Defektpaar mit 2.87 eV darüber. Dieses Verhalten konnte auch in einer kürzlich veröffentlichten Studie [125] beobachtet werden, in der die Anzahl der in die BSE eingehenden Bänder noch einmal kritisch überprüft wurde. Daraus kann geschlossen werden, dass das Bipolaron in einer Überlagerung aus Antisite und Defektpaar vorliegt.

Für die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Optikrechnungen zu Kaliumniobat konnte ein Scissors-Shift verwendet werden, wodurch die numerisch kostspieligen GW-Rechnungen nur einmal durchgeführt werden mussten statt für jedes System einzeln. Dieser Ansatz konnte, wie zu Beginn dieses Kapitels angedeutet, für die hier untersuchten Systeme mit Zuständen innerhalb der Bandlücke nicht angewendet werden. Tabelle 5.3 illustriert diesen Umstand am Beispiel des Bipolarons am Nb_{Li} Antisite: In der IPA, also auf reinem DFT-Niveau, beträgt die Bandlücke 3.489 eV, während das Defektniveau 2.006 eV über der Valenzbandkante beziehungsweise 1.483 eV unter der Leitungsbandkante liegt. Werden nun im Rahmen der IQA Quasiteilchen-Shifts eingebunden, wird die Bandlücke auf 5.050 eV aufgeweitet. Der Defektzustand liegt nun 2.434 eV über der Valenzbandkante und 2.616 eV unter der Leitungsbandkante. Während die Leitungsbänder also um 1.561 eV von den Valenzbändern weg verschoben werden, vergrößert sich ihr Abstand zum Defektzustand lediglich um 1.133 eV. Die Anwendung eines einzelnen Scissors-Shifts ist somit nicht möglich.

Da der Defektpeak im Imaginärteil der dielektrischen Funktion dem Übergang

TABELLE 5.4: Absorptionsquerschnitte der verschiedenen Modelle von freien (FP), gebundenen (P) und Bipolaronen (B) in x - und z -Richtung. Alle Werte in 10^{-21} m^2 .

Modell	x	z
FP, axial	9.21	16.2
FP, verkippt	3.51	9.44
P(Nb _{Li}), axial	2.10	2.18
P(Nb _{Li}), verkippt	2.05	1.87
P(Nb _V –V _{Li}), axial	2.37	6.34
P(Nb _V –V _{Li}), verkippt	4.27	5.68
B(Nb _{Li})	3.76	9.18
B(Nb _V –V _{Li})	2.93	10.3

von einem einzelnen Band in die untersten Leitungsbänder entspricht, ist die Reskalierung der Oszillatorstärken in der BSE für diese Resonanz deutlich geringer als im restlichen Spektrum. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit auch versucht, das GW+BSE-Spektrum durch ein verschobenes IPA-Spektrum anzunähern. Hierbei würde ein simples System, etwa das stöchiometrische Material in der Einheitszelle mit 10 Atomen, mit der vollen Methodik inklusive GW und BSE berechnet. Die GW-Blauverschiebung wird dabei teilweise durch die BSE-Rotverschiebung kompensiert und die so berechnete Verschiebung könnte dann auf die numerisch günstigen IPA-Spektren komplizierterer Systeme angewendet werden. Dieses Verfahren scheitert aber, wie mit einem Blick auf Abbildung 5.19 deutlich wird: Während der Defektpeak um 2 eV von der IPA (violett) zur BSE (rot) um etwa 0.7 eV blauverschoben wird, wird der Hauptabsorptionspeak um 4 eV lediglich um etwa 0.5 eV blauverschoben. Folglich führt das bloße Verschieben des IPA-Spektrums entweder zu einem falschen Defektpeak oder zu einem falschen Hauptabsorptionspeak. Dieses Verfahren muss also abgewiesen werden.

Aus der dielektrischen Funktion kann über Gleichung (2.68) der Absorptionsquerschnitt berechnet werden. In Tabelle 5.4 sind die Maxima für x - und z -Polarisation aufgelistet. Ähnlich wie der zugrundeliegende Imaginärteil der dielektrischen Funktion zeigt auch der Absorptionsquerschnitt deutlich größere Werte in z -Richtung als in x -Richtung. In x -Richtung zeigen alle Modelle sehr ähnliche Werte. Lediglich das freie Polaron in axialer Symmetrie liegt deutlich höher. Offensichtlich ist das Defektband nicht weit genug von den Leitungsbändern getrennt, sodass zu hohe Übergangswahrscheinlichkeiten vorausgesagt werden. In z -Richtung ergeben sich dagegen deutliche Unterschiede von fast einer Größenordnung zwischen den verschiedenen Polarontypen.

Ein experimenteller Vergleich liegt in x -Richtung vor: Merschjann *et al.* [18] messen für das freie Polaron einen Absorptionsquerschnitt von $5.5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$, für das gebundene Polaron $7 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ und für das Bipolaron $1.4 \times 10^{-21} \text{ m}^2$. Da keine der in dieser Arbeit vorgestellten Konfigurationen mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden kann und die Ergebnisse teilweise sogar auf eine Koexistenz hindeuten, wird jeweils der Mittelwert aller Konfigurationen zum Vergleich herangezogen. Dies ergibt Absorptionsquerschnitte von $6.36 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ für das freie Polaron, $2.69 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ für das gebundene Polaron und $3.35 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ für das Bipolaron. Diese Werte sind auf den ersten Blick deutlich erhöht, liegen aber in der selben Größenordnung wie die experimentellen Ergebnisse. Insbesondere werden im zitierten Experiment, abhängig von der untersuchten Probe, Unterschiede um den Faktor 4

angegeben, was unterstreicht wie sensibel die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts ist. In Anbetracht dessen sind die Übereinstimmungen mit den hier berechneten Werten zufriedenstellend.

In Absorptionsexperimenten kann neben den bisher besprochenen Peaks noch eine Resonanz zwischen 2.5 und 2.8 eV beobachtet werden. Diese wird, je nach Quelle, entweder dem Lochpolaron [25, 18] oder dem Exzitonpolaron [26, 27] zugewiesen. Beim Betrachten der Bandstruktur wird jedoch schnell deutlich, dass der Defektzustand des Lochpolarons für alle Konfigurationen direkt unter der Leitungsbandkante oder gar darüber liegt. Für die im Experiment beobachteten Übergänge kommt das Lochpolaron somit nicht infrage.

Anders verhält es sich mit den drei Konfigurationen des Exzitonpolarons, deren Banddiagramme in Abbildung 5.22 mit dem stöchiometrischen Kristall (links) verglichen werden. Das ehemals leere Band (gelb), welches als Elektronpolaron interpretiert werden kann, ist dabei für das EP-a (Mitte) und EP-d (rechts) sehr ähnlich und liegt 2.20 eV über der Valenzbandkante sowie 1.23 beziehungsweise 1.27 eV unter der Leitungsbandkante. Der Zustand, aus dem dieses Elektron angeregt wurde (orange), also das Lochpolaron, unterscheidet sich dagegen. Während es beim EP-a noch 0.46 eV über der Valenzbandkante liegt, sind es beim EP-d nur 0.08 eV. Diese Beobachtungen konnten in ähnlicher Weise für die Ladungsdichten in Abbildung 5.10 gemacht werden, wo ebenfalls das Elektronpolaron (gelb) starke Ähnlichkeiten zwischen den Konfigurationen aufweist, während sich das Lochpolaron (orange) deutlich unterscheidet.

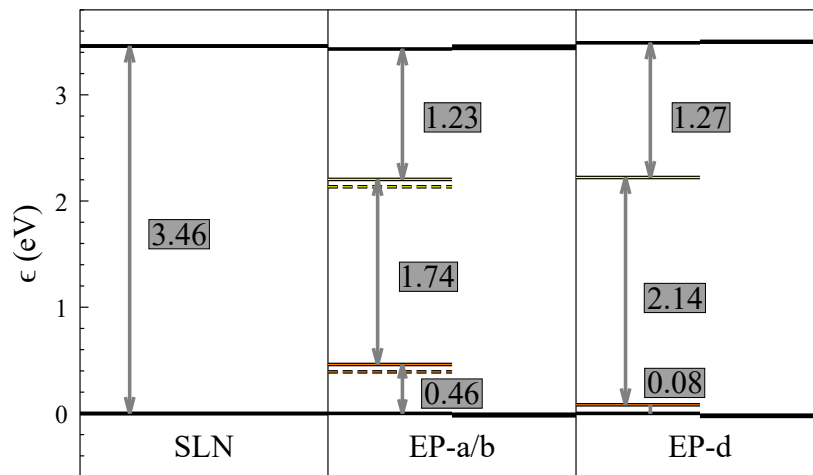


ABBILDUNG 5.22: Banddiagramme des EP-a und EP-b (Mitte) sowie EP-d (rechts), verglichen mit dem stöchiometrischen Kristall ohne Polaronen (links). Schwarze (orangene, gelbe) Linien zeigen reguläre Valenz- und Leitungsbander (den Lochpolaronzustand, den Elektronpolaronzustand). Die Abbildungen sind jeweils in die beiden Spinkanäle aufgeteilt. Alle Werte in eV.

Die elektronische Struktur des EP-b ähnelt der des EP-a stark, sodass sie lediglich als gestrichelte Linie in dessen Diagramm eingetragen wird. Sowohl Lochpolaron (orange) als auch Elektronpolaron (gelb) liegen für das EP-b um 0.07 eV niedriger als beim EP-a.

Die verschiedenen Konfigurationen des Exzitonpolarons wurden allesamt in einer $3 \times 3 \times 3$ Superzelle mit 269 Atomen berechnet. Eine derart große Anzahl an

Atomen, und somit notwendigerweise auch Bändern, macht die Berechnung optischer Eigenschaften unmöglich, da zum Beispiel die Dimension der BSE-Matrix zu groß wird. Diese numerisch teuren Methoden sind aber nötig, weil LiNbO_3 starke Quasiteilchen- und exzitonische Effekte aufweist [50]. Daher muss das Polaron in eine $2 \times 2 \times 2$ Superzelle mit 79 Atomen übertragen werden. Dazu wird exemplarisch das EP-a herangezogen, da dieses die kompakteste Konfiguration ist, vergleiche Abbildung 5.10, und somit am besten in die kleine Zelle passt. Der Übergang von der größeren in die kleinere Zelle ist natürlich nicht automatisch gerechtfertigt, da es sich beim Exzitonpolaron um einen relativ ausgedehnten Defekt handelt. Daher soll in Abbildung 5.23 das Banddiagramm der $3 \times 3 \times 3$ -Superzelle (links) mit der kleineren $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle (Mitte) verglichen werden.



ABBILDUNG 5.23: Banddiagramme des EP-a in der $3 \times 3 \times 3$ - (links) und $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle (Mitte), jeweils berechnet in der DFT, sowie der kleineren Zelle inklusive Quasiteilchenshifts (rechts). Schwarze (orangene, gelbe) Linien zeigen reguläre Valenz- und Leitungsbande (den Lochpolaronzustand, den Elektronpolaronzustand). Die Abbildungen sind jeweils in die beiden Spinkanäle aufgeteilt. Alle Werte in eV.

Die größere Zelle, welche identisch zu Abbildung 5.22 ist, weist einen unbesetzten Defektzustand 0.46 eV oberhalb der Valenzbandkante (orange) und einen besetzten 1.23 eV unterhalb der Leitungsbandkante (gelb) auf. Die Bandlücke beträgt 3.43 eV. In der kleineren Zelle fällt der unbesetzte Zustand auf 0.10 eV oberhalb der Valenzbandkante ab, während der oberere Defektzustand mit einem Abstand von 1.30 eV zu den Leitungsbandern mit der größeren Zelle vergleichbar ist. Wird berücksichtigt, dass die Bandlücke mit 3.53 eV etwas größer ist als für die $3 \times 3 \times 3$ -Superzelle, bleibt der Abstand des oberen Defektzustands zur Valenzbandkante sogar fast identisch. Somit muss gefolgert werden, dass die kleinere Superzelle nicht wirklich ausreichend ist zur Beschreibung des Lochanteils des Exzitonpolarons (orange). Der deutlich stabilere Elektronenanteil (gelb), welcher bereits in den Abbildungen 5.10 und 5.22 für alle Konfigurationen fast identisch war, kann jedoch angemessen dargestellt werden. Da für die angestrebten Optikrechnungen der Übergang von diesem oberen Defektzustand in die niedrigsten Leitungsbande entscheidend ist, soll für die folgenden Rechnungen die kleinere Superzelle verwendet werden, wenn auch mit Vorbehalt.

Die bisherigen Banddiagrammrechnungen wurden auf einem reinen DFT-Niveau berechnet, leiden also unter dem allgemein bekannten Bandlückenproblem. Daher wird in Abbildung 5.23 auch ein Banddiagramm aufgeführt, welches mit Quasiteilchenshifts aus einer G_0W_0 -Rechnung modifiziert wurde (rechts). Dabei zeigt sich, dass die Bandlücke um 1.55 eV aufgeweitet wird, was etwas geringer ist als die aus der Literatur bekannte Vergrößerung um etwa 2 eV von Elektronpolaronen [50, 83]. Das untere Defektband liegt nach wie vor 0.10 eV über der Valenzbandkante. Im späteren Verlauf des Projekts stellte sich heraus, dass dies auf ein Problem mit den verwendeten Programmpaketen zurückzuführen ist. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, wird für die Berechnung der Einteilchen-Energien Quantum ESPRESSO verwendet, welches eine freie Wahl der Besetzungszahlen gestattet und somit angeregte Zustände ermöglicht. Diese Besetzungszahlen werden jedoch von Yambo, welches für alle weiteren Rechnungen, inklusive GW, verwendet wird, nicht eingelesen. Stattdessen werden die Zustände von unten aufgefüllt. Dadurch wird fälschlicherweise der Lochzustand (orange) besetzt, während der Elektronzustand (gelb) leer bleibt. Der Lochzustand wird deswegen wie ein Valenzband behandelt und sein Abstand zu den eng benachbarten tatsächlichen Valenzbändern bleibt konstant. Der obere Defektzustand zeigt von Anfang an einen größeren Abstand von den Leitungsbändern, wodurch sein Abstand zu diesen leicht auf 1.44 eV vergrößert wird. Im Vergleich zur massiven Aufweitung der Bandlücke von 1.55 eV ist diese Vergrößerung um 0.14 eV jedoch unerheblich.

Abbildung 5.24 zeigt den Imaginärteil der dielektrischen Funktion des EP-a, zunächst berechnet mit den falsch eingelesenen Besetzungszahlen. Dabei werden wie bei den Elektronpolaronen drei Methoden gegenübergestellt. Die Näherung der unabhängigen Teilchen (IPA, grün) verwendet Eigenwerte auf Einteilchen-Niveau. Da das Hubbard- U nur auf die Niobatome angewendet wird, kommt zudem das Bandlückenproblem der Dichtefunktionaltheorie zum Tragen. Dieses Problem wird in der zweiten Methode, der Näherung der unabhängigen Quasiteilchen (IQA, blau) dadurch behoben, dass die Bandlücke mittels Quasiteilchenverschiebungen aus einer G_0W_0 -Rechnung aufgeweitet wird. Dadurch kommt es im Wesentlichen zu einer Blauverschiebung des gesamten Spektrums, denn der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsbändern wird um einen fast konstanten Betrag vergrößert. Durch das Einbinden von exzitonischen und Lokalfeldeffekten in der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE, rot), wird die Blauverschiebung durch eine kleinere Rotverschiebung wieder teilweise aufgehoben. Das Spektrum der BSE rutscht somit zwischen IPA und IQA. Dieses Verhalten konnte bereits in früheren Veröffentlichungen zu LiNbO_3 [50, 125] sowie weiter oben für KNbO_3 und Elektronpolaronen in LiNbO_3 beobachtet werden, wo die Lösung der BSE zu hervorragender Übereinstimmung mit experimentellen Messungen führt. Diese Methode ist somit am besten für den Vergleich mit Literaturwerten geeignet.

Wie bereits angesprochen, liest Yambo die Besetzungszahlen nicht korrekt ein, sodass der eigentlich leere Lochzustand besetzt und der eigentlich besetzte Elektronzustand leer ist. Dies wird auch aus der Form der dielektrischen Funktion in Abbildung 5.24 deutlich, verglichen mit den Banddiagrammen in Abbildung 5.23: Zur erwarten wären eine Resonanz, welche dem Übergang zwischen dem höchsten Valenzband und dem leeren Lochzustand (orange) entspricht, und eine zweite Resonanz für den Übergang zwischen dem besetzten Elektronzustand (gelb) und den niedrigsten Leitungsbändern. Abbildung 5.24 zeigt jedoch nur eine einzelne Resonanz, welche dem Übergang zwischen dem fälschlicherweise besetzten Lochzustand (orange) und leeren Elektronzustand (gelb) entspricht. Die so ermittelten Ergebnisse können daher, wenn überhaupt, nur als extrem grobe Näherung für die

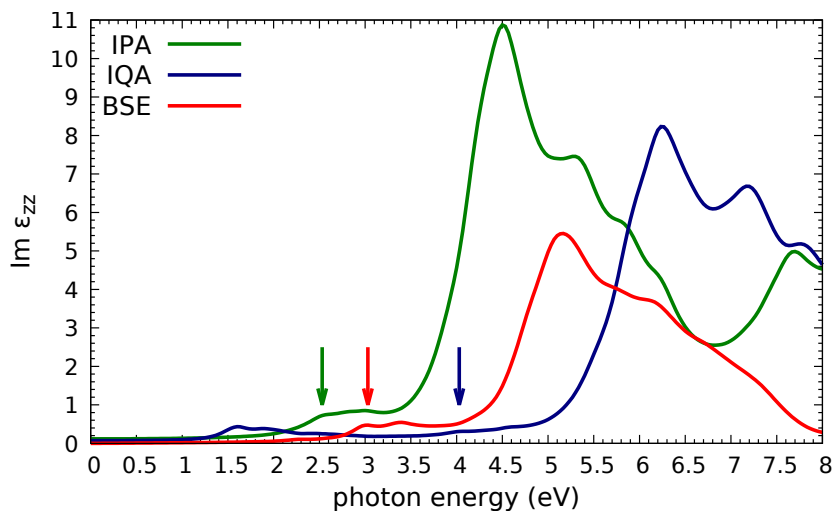


ABBILDUNG 5.24: Imaginärteil der dielektrischen Funktion mit falsch eingelesenen Besetzungszahlen für das EP-a in der kleineren Superzelle mit 79 Atomen, berechnet mit drei Methoden: Näherung der unabhängigen Teilchen auf DFT-Niveau (IPA, grün), Näherung der unabhängigen Quasiteilchen mit Quasiteilchenverschiebungen aus einer G_0W_0 -Rechnung (IQA, blau), und Bethe-Salpeter-Gleichung, die exzitonische und Lokalfeldeffekte beinhaltet (BSE, rot).

Lumineszenz, also die Rekombination von Elektron und Loch, dienen. Für die Berechnung der Absorption sind die Ergebnisse in Abbildung 5.24 jedoch auf keinen Fall geeignet, auch wenn die Resonanz bei 3 eV überraschend gut zu der im Experiment beobachteten Absorption zwischen 2.5 und 2.8 eV [18, 25, 26] passt.

Aus diesem Grund wurde in [84] eine etwas andere Herangehensweise gewählt. Zunächst wurde statt des bisher verwendeten Singulett-Zustands ein Triplett-Zustand verwendet. Die dielektrische Funktion wurde dann für die beiden Spinkanäle einzeln berechnet, wobei die Fermi-Energie von Hand gesetzt wurde um unterschiedliche Elektronenzahlen in den Kanälen zu erlauben. Dieses Vorgehen ist insbesondere für die BSE nur eine Näherung, da hier prinzipiell Übergänge zwischen verschiedenen Spineinstellungen möglich sind. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.25 abgebildet.

Tatsächlich ergeben sich im Imaginärteil nun jeweils zwei Resonanzen: Diese gehören zum Übergang zwischen Valenzbandkante und Loch-Zustand (kleine Pfeile) sowie zwischen Elektronenzustand und Leitungsbandkante (große Pfeile). Wie bereits diskutiert sollten experimentelle Ergebnisse mit der BSE verglichen werden, da diese Näherung als einzige hier vorgestellte Näherung alle wichtigen Effekte beinhaltet. Und in der Tat passt die Resonanz bei 2.6 eV exzellent zur experimentell gemessenen Absorption zwischen 2.5 und 2.8 eV [18, 25, 26].

Der zweite Peak bei 1.8 eV gehört zum Übergang von der Valenzbandkante in den unbesetzten Lochzustand und ist in der Literatur bisher nicht beschrieben. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen erzeugt das gebundene Elektronpolaron eine breite Absorption im selben Energiebereich, welche die Resonanz überdecken könnte [21, 58, 83]. Andererseits ist die energetische Lage des Lochzustands nicht abschließend geklärt, wie in der Diskussion zu Abbildung 5.23 deutlich wurde. Somit ist auch die Position des Absorptionspeaks unsicher, denn das ungeklärte Lochpolaronband ist ja gerade der Endzustand der Anregung. Tatsächlich unterscheiden

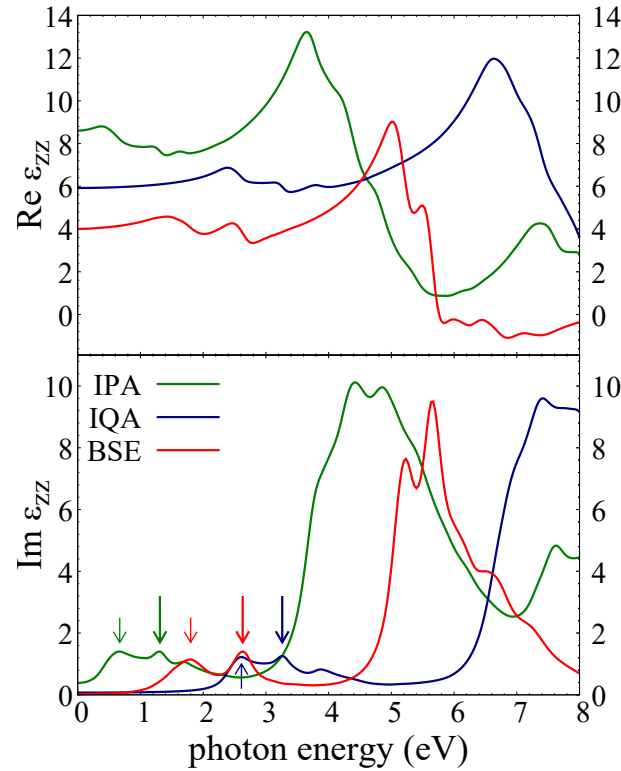


ABBILDUNG 5.25: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der dielektrischen Funktion mit korrigierten Besetzungszahlen für das EP-a in der kleineren Superzelle mit 79 Atomen [84]. Verglichen werden drei Methoden: Näherung der unabhängigen Teilchen auf DFT-Niveau (IPA, grün), Näherung der unabhängigen Quasiteilchen mit Quasiteilchenverschiebungen aus einer G_0W_0 -Rechnung (IQA, blau), und Bethe-Salpeter-Gleichung, die exzitronische und Lokalfeldeffekte beinhaltet (BSE, rot).

sich die in dieser Arbeit vorgestellten Konfigurationen des Exzitonpolarons hauptsächlich im Lochzustand, sodass die Position der Resonanz hilfreich bei der Identifizierung der im Experiment beobachteten Konfiguration sein könnte. Diese Fragestellung würde daher interessanten Stoff für weitere Forschung bieten. Hierzu wäre aber vermutlich eine Anpassung des Quellcodes von Yambo nötig, um die für das Exzitonpolaron nötigen angeregten Zustände umsetzen zu können.

5.6 Elektronische Zustandsdichten

In Abbildung 5.26 werden die Zustandsdichten der verschiedenen Konfigurationen des Elektronpolarons verglichen, und zwar aufgelöst nach Atomsorte und Orbital. Die Rechnungen wurden auf DFT-Niveau ohne Quasiteilchenkorrektur durchgeführt und die Null der Energieskala wird auf die Valenzbandkante gelegt. Abgebildet sind lediglich Nb 4*d*, O 2*s* und O 2*p*, denn nur diese Zustände haben einen Einfluss im Bereich der Bandlücke.

Wie bereits aus der Literatur bekannt [117, 116, 118], wird die Valenzbandkante von O 2*p* Zuständen dominiert, mit Beimischung von Nb 4*d*. An der Leitungsbandkante sind die Verhältnisse umgekehrt, also hauptsächlich Nb 4*d* mit Beimischung

von O $2p$. Oberhalb von 6.5 eV sind zusätzlich Beiträge der s -Orbitale des Sauerstoffs beigemischt. Diese Beobachtungen können für alle Konfigurationen gemacht werden, da es sich hierbei um Eigenschaften des Volumenmaterials handelt.

Etwas differenzierter ist das Bild für den Defektzustand innerhalb der Bandlücke, der sich zwischen 1 und 3 eV über der Valenzbandkante befindet. Er wird, wie an der Leitungsbandkante, deren leere Bänder das Polaron ja besetzt, von Nb $4d$ Zuständen dominiert. Es kann jedoch auch eine deutliche Beimischung von den O $2p$ Orbitalen der benachbarten Sauerstoffatome beobachtet werden, welche zu etwa einem Drittel der Resonanz beiträgt. Der Anteil des Niobs am Defektzustand ist in unseren Rechnungen mit rund 70 % also etwas geringer als die in der Literatur zitierten 80 % [117]. Dies kann vermutlich auf den Unterschied in der Methodik zurückgeführt werden, da die aktuelle Arbeit einen periodischen Kristall mit 80 Atomen verwendet, während in [117] ein Cluster mit lediglich 17 Atomen berücksichtigt wird. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, ist diese geringe Anzahl an Atomen vermutlich nicht ausreichend für eine zuverlässige Beschreibung der physikalischen Eigenschaften.

Wird der Beitrag des Niobs weiter aufgeschlüsselt auf einzelne Atome, so zeigt sich, dass für freie und gebundene Polaronen lediglich das Niobatome signifikant beiträgt, an welchem das entsprechende Polaron lokalisiert. Beim Bipolaron zeigen die beiden am Quasiteilchen beteiligten Niobatome, also das Substitutions- oder Zwischengitteratom sowie das benachbarte reguläre Atom, fast gleiche Beiträge. Diese Aussage wird gestützt durch die in Abbildung 5.6g,h gezeigten Ladungsdichten, bei denen die Ladungswolke ebenfalls zu fast gleichen Teilen auf die beiden Niobatome aufgeteilt ist. Gleichzeitig kann dort auch beobachtet werden, dass die Sauerstoffatome, welche die beiden Niobatome einschließen, einen nicht unerheblichen Teil der Ladung tragen. Daher ist das Elektronpolaron nicht, wie teilweise angenommen [58], an einem einzigen Atom lokalisiert, sondern auch benachbarte O-Atome tragen merklich bei. Trotzdem ist die Ladung auf einen (freie und gebundene Polaronen) oder zwei (Bipolaronen) Oktaeder begrenzt, sodass alle Polaronkonfigurationen als lokalisiert angesehen werden müssen.

Beim Vergleich der axialen und verkippten Konfigurationen fällt auf, dass die Anteile der Atomsorten am Defektpeak nicht wesentlich verändert sind, also keine Rehybridisierung stattfindet. Die Peaks sind jedoch im Mittel um etwa 0.2 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben, was den Energiegewinn beim Übergang von axialsymmetrisch zu verkippt widerspiegelt. Dazu passt, dass die Reihenfolge der Konfigurationen bezüglich der Größe der Resonanzverschiebung ($FP > P(Nb_{Li}) > P(Nb_V - V_{Li})$) übereinstimmt mit der Energieabsenkung.

Abschließend soll die Zustandsdichte mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion verglichen werden. Dadurch sollen Absorptionen mit Übergängen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen korreliert werden. Dazu wird ein identisches verschobenes $4 \times 4 \times 4$ Gitter von $\mathbf{k}$ -Punkten verwendet. Die dielektrische Funktion wird innerhalb der IPA berechnet, mit allen Valenzbändern, dem einzelnen Defektzustand und 267 Leitungsbändern. Die Verbreiterung wächst linear von 0.001 eV bei einer Photonenenergie von 0 eV auf 0.15 eV bei 5 eV um glatte Kurven zu erhalten. Resonanzen im optischen Spektrum der IPA entsprechen direkten Übergängen von besetzten zu unbesetzten Einteilchen-Zuständen. In kongruentem LN mit einem einzelnen besetzten Defektband innerhalb der Bandlücke kann angenommen werden, dass die niederenergetischsten Übergänge von eben jenem Defektzustand in die niedrigsten Leitungsbänder stattfinden. Der Defektzustand wird daher als Ausgangspunkt der Anregung im Einteilchen-Bild gewählt und die Null der Energieachse des Absorptionsspektrums hierher gelegt. Dieses Vorgehen ist nur bis

zum Einsetzen der Absorption des Volumenmaterials bei etwa 3 eV sinnvoll, sodass das IPA-Spektrum an dieser Stelle abgeschnitten wird. Es kann dabei für alle Konfigurationen beobachtet werden, dass das Einsetzen der Absorption mit den untersten Leitungsbandzuständen zusammenfällt. Daraus kann gefolgert werden, dass in der Absorption tatsächlich Übergänge vom Defektzustand in die untersten Leitungsbander beobachtet werden.

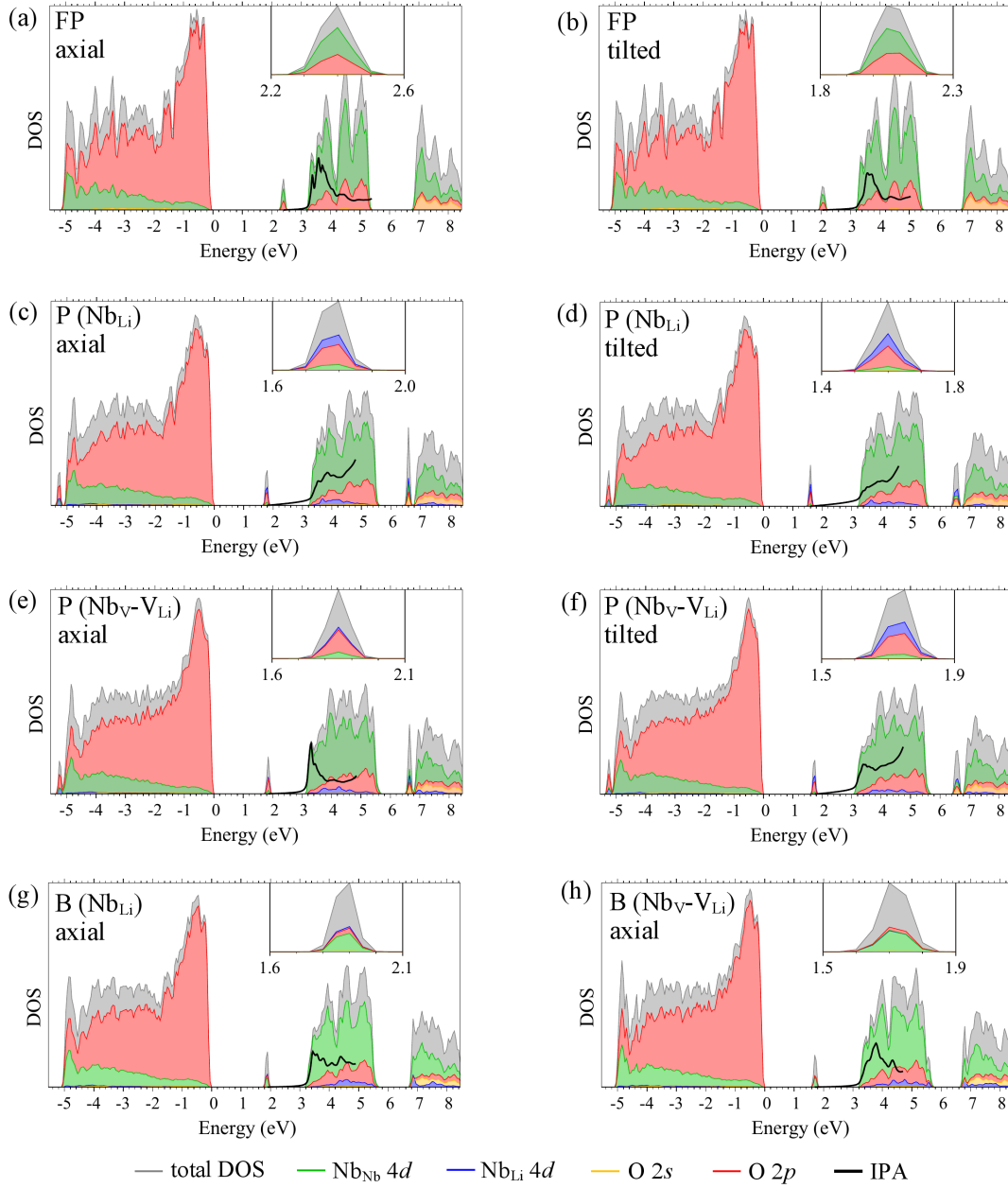


ABBILDUNG 5.26: Zustandsdichten des freien Polarons (a, b), gebundenen Polarons am Nb_{Li} Antisite (c, d) und Nb_V-V_{Li} Defektpaar (e, f) sowie des Bipolarons am Nb_{Li} Antisite (g) und Nb_V-V_{Li} Defektpaar (h). Zum Vergleich ist auch der Imaginärteil der in der Näherung der unabhängigen Teilchen berechneten dielektrischen Funktion (dicke schwarze Linien) eingezeichnet.

Kapitel 6

Fazit und Ausblick

Alle in dieser Arbeit gezeigten Strukturen konnten mit PBEsol relaxiert werden. Für KNbO_3 sind dies die kubische Phase mit drei identischen Gitterparametern und allen Atomen auf ihren idealen Gitterplätzen, die tetragonale mit zwei unterschiedlichen Gitterparametern und Atomverschiebungen entlang einer Raumrichtung, sowie die orthorhombische mit drei unterschiedlichen Gitterparametern und Atomverschiebungen in einer Ebene. Die Unterschiede zwischen den Gitterparametern der Phasen sind dabei sehr gering. Für LiNbO_3 , welches stets in der rhomboedrischen Struktur vorliegt, wurden das freie (Elektron-)Polaron und das selbstgebundene Lochpolaron (STH) im stöchiometrischen Kristall, das gebundene (Elektron-)Polaron und (Elektron-)Bipolaron an Nb_{Li} Antisite und $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar, sowie das defektgebundene Lochpolaron (DTH) und Exzitonpolaron (EP) an der V_{Li} Lithiumvakanz untersucht. DTH und EP können über (HP-a, EP-a) und unter (HP-b, EP-b) der Vakanz lokalisieren, das STH nur darüber; zusätzlich wurde eine ausgedehntere Konfiguration des EP (EP-d) untersucht. Zur Ladungslokalisierung der verschiedenen Polaronen ist das Anwenden eines Hubbard- U essentiell, wobei dieses für alle Polaronen auf die Nb $4d$ Orbitale angewendet werden muss und für Lochpolaronen zusätzlich auf O $2p$.

Für einfache Elektronpolaronen kann eine Brechung der Rotationssymmetrie beobachtet werden, was die Gesamtenergie für das freie Polaron um 80 meV senkt und für das gebundene Polaron um 43 meV am Antisite und 38 meV am Defektpaar. Die Ladungsdichte zeigt dabei einen Übergang von einer länglichen Hantel in der axialen Konfiguration zu einem kompakteren Kleeblatt in der verkippten, wobei im letzteren Fall die Hybridisierung mit dem benachbarten Niobatom verringert wird, was die Lokalisierung der Ladung unterstützt. Beim Bipolaron findet diese Verkipfung nicht statt, da sie die energetisch wertvolle Elektronenbindung zwischen den beiden beteiligten Niobatomen stören würde. Die Ladungsdichte des Bipolarons gleicht der Summe aus freiem und gebundenem Polaron in der axialen Konfiguration. Für Loch- und Exzitonpolaron wird die Rotationssymmetrie automatisch gebrochen, da hier Ladung an Sauerstoffatomen lokalisiert, welche abseits der Rotationsachse liegen. DTH und STH zeigen eine hantelförmige Ladungsdichte, während die Ladungsdichte des Exzitonpolarons eine Kombination aus Lochpolaron und freiem Polaron in der verkippten Konfiguration ist.

Über einen Vergleich der Gesamtenergien können Bindungsenergien von 0.1 eV (HP-a), 0.2 eV (HP-b), 0.4 eV (EP-a und EP-b) sowie 0.2 eV (EP-d) bestimmt werden, wobei DTH mit STH und EP mit getrenntem Loch- und Elektronpolaron verglichen werden.

Die Bildungsenergien wurden innerhalb des Slater-Janak-Formalismus berechnet. Dabei wird der vollständig ionisierte Kristall, also der Ladungszustand ohne

Polaronen, für den größten Teil der Bandlücke als stabil vorausgesagt. Für sehr kleine Fermi-Energien, also elektronenarme Verhältnisse, werden Lochpolaronen vorausgesagt, für relativ hohe Fermi-Energien Bipolaronen. Am Antisite ist zusätzlich das gebundene Polaron in einem sehr kleinen Energiefenster stabil.

Durch den Vergleich der Ladungsdichten des Bipolarons an Nb_{Li} Antisite und $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ Defektpaar wird deutlich, dass diese beiden Defekte auffallende Ähnlichkeiten zeigen. Tatsächlich können sie ineinander umgeformt werden, dazu muss lediglich das Defektniob in den benachbarten Sauerstoffoktaeder wandern. Für den Übergang von $\text{Nb}_{\text{V}}-\text{V}_{\text{Li}}$ zu Nb_{Li} konnten Barrieren von 2.0 eV für den Ladungszustand des Bipolarons, 1.05 eV für das axiale gebundene Polaron, 0.59 eV für das verkippte gebundene Polaron und 0.94 eV für den vollständig ionisierten Kristall berechnet werden. Die experimentell beobachtete optische Aufspaltung des Bipolarons mit einer Photonenenergie von 2.33 eV kann daher mit dem direkten Übergang im Bipolaronen-Ladungszustand erklärt werden. Für die thermische Aufspaltung mit einer Dissoziationsenergie von 0.27 eV ist eine Umladung zum gebundenen Polaron und ein anschließender Übergang in die verkippte Struktur nötig.

KNbO_3 und LiNbO_3 zeigen ähnliche Eigenschaften in ihrer elektronischen Zustandsdichte im Bereich der Bandlücke. Während die Valenzbandkante hauptsächlich Beiträge von O 2p mit Beimischung von Nb 4d zeigt, liegt an der Valenzbandkante der umgekehrte Fall vor. Andere Orbitale, insbesondere Kalium oder Lithium, tragen hier nicht bei. Der im Fall von LiNbO_3 durch die Elektronpolaronen in die Bandlücke eingebrachte Defektzustand zeigt hauptsächlich Beiträge von Nb 4d, was zu erwarten ist, da es sich hierbei um einen ehemaligen Leitungsbandzustand handelt. Allerdings ist auch eine deutliche Beimischung von etwa einem Drittel durch die 2p-Orbitale des das Polaron einschließenden Sauerstoffoktaeders sichtbar. Polaronen liegen somit zwar nicht an einem einzigen Atom vor, sind aber trotzdem klar lokalisiert.

Die umfangreichen Untersuchungen an Kaliumniobat zeigen, dass bereits die Bandlücke empfindlich vom verwendeten Austausch-Korrelations-Funktional abhängt. Wegen des Bandlückenproblems der Dichtefunktionaltheorie wurde die Bandstruktur sowohl mit dem HSE Hybridfunktional mit 30% exaktem Austausch sowie mit Quasiteilchenverschiebungen aus einer GW_0 -Rechnung verbessert. Ein Vergleich mit der DFT-Bandstruktur zeigt, dass beide Methoden die Bandlücke verbreitern, während die Form der Bänder fast unverändert bleibt. Daher kann für KNbO_3 ein einfacher Scissors-Shift empfohlen werden. In GW_0 ergeben sich indirekte (direkte) Bandlücken von 3.19 eV (3.61 eV) für die kubische, 3.20 eV (4.06 eV) für die tetragonale und 3.63 eV (4.49 eV) für die orthorhombische Phase. Das Hybridfunktional liefert sehr ähnliche Werte. Für Lithiumniobat ist die Situation etwas komplizierter, da hier Polaronen eingebunden werden. Diese bringen Defektzustände in die Bandlücke ein, welche eine Beschreibung durch die vollen Quasiteilchenverschiebungen erfordern.

Die dielektrische Funktion wurde mit verschiedenen Verfahren berechnet, wobei auch hier die Ergebnisse für KN und LN ähnlichen Mustern folgen. Die Näherung der unabhängigen Teilchen (IPA) zeigt Resonanzen bei zu kleiner Energie, da sie von der deutlich unterschätzten DFT-Bandlücke ausgeht. Diese wird in der Näherung der unabhängigen Quasiteilchen (IQA) durch eine GW-Rechnung aufgeweitet, was zu einer signifikanten Blauverschiebung führt, wegen der Vernachlässigung von exzitonischen Effekten jedoch in aller Regel nicht mit dem Experiment vergleichbar ist. Das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) bindet diese schließlich ein und führt zu einer kleineren Rotverschiebung, was Ergebnisse zwischen IPA und IQA sowie eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Messungen liefert. Durch

Vergleich von IQA und BSE wird die Exzitonenbindungsenergie auf 0.6 eV für kubisches KNbO_3 und 0.5 eV für tetragonales und orthorhombisches KNbO_3 sowie LiNbO_3 geschätzt.

Ein Vergleich der dielektrischen Funktion der drei in dieser Arbeit untersuchten Phasen von KNbO_3 spiegelt die Ergebnisse der Strukturoptimierung wider: Die kubische Phase zeigt eine dreifache Entartung, die tetragonale zwei verschiedene Komponenten mit deutlicher Aufspaltung und die orthorhombische drei Komponenten mit geringerer Aufspaltung. Die Peakpositionen können dabei mit den Unterschieden in der direkten GW_0 -Bandlücke korreliert werden. Die partielle Ladungsdichten, direkten Bandlücken an den Seiten der Brillouin-Zone sowie die dielektrischen Funktionen der künstlichen paraelektrischen Konfigurationen der tetragonalen und orthorhombischen Phase zeigen, dass die Symmetriebrechung der Gitterparameter zwar eine geringe Aufspaltung bewirkt, die Verschiebung der Atome aber einen deutlich größeren Einfluss hat.

In der nichtlinearen Optik konnte ein noch entscheidenderer Einfluss der Atompositionen beobachtet werden. Dabei ist die orthorhombische Phase kritischer als die tetragonale, da hier Atome in zwei Raumrichtungen verschoben werden statt in nur einer. Die Aufweitung der Bandlücke in der IQA führt, anders als in der linearen Optik, nicht nur zu einer Blauverschiebung des Spektrums, sondern variiert auch die relativen Höhen der Resonanzen. Zu theoretischen Arbeiten ähnlicher Methodik konnte eine gute Übereinstimmung erzielt werden, das Gesamtbild ist wegen der großen Streuung der Literaturwerte jedoch unklar. Insgesamt schneidet die IQA besser ab als die IPA, ähnlich wie in der linearen Optik dürften aber exzitonsche Effekte einen spürbaren Einfluss haben. Wegen des hohen Rechenaufwands konnten diese jedoch leider nicht berücksichtigt werden. Für technische Anwendungen könnte auch die nichtlineare Antwortfunktion der in der Literatur relativ neuen monoklinen Phase interessant sein, da diese im Experiment um einen Faktor von etwa 3 größer gemessen werden konnte als die der üblicherweise betrachteten orthorhombischen Phase [10]. Hier wäre noch Potential für weitere Forschung.

Abschließend soll noch die Frage beantwortet werden, ob die in der Praxis relevante orthorhombische Raumtemperaturphase durch die numerisch einfachere tetragonale oder kubische Phase genähert werden kann. Während die sehr ähnlichen Gittervektoren der verschiedenen Phasen diesen Ansatz zwar schlüssig erscheinen lassen, unterscheiden sich die Atompositionen sehr wohl. Da im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass letztere einen deutlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von KNbO_3 haben, muss von dieser Näherung abgeraten werden.

Für das Absorptionsspektrum von Lithiumniobat sind aus experimentellen Arbeiten verschiedene Resonanzen bekannt, die unterschiedlichen Polaronarten zugeordnet werden. Die in der Literatur zitierten 1.0 eV für das freie Polaron werden in dieser Arbeit überschätzt, was auf die Probleme bei der Lokalisierung des schwach gebundenen Elektrons zurückgeführt wird. Für das gebundene Polaron kann die verkippte Struktur am Antisite mit einer Resonanz bei 1.87 eV die experimentellen Werte zwischen 1.6 und 1.95 eV gut reproduzieren. Für das Bipolaron wird in der Literatur eine breite Resonanz mit einem Maximum zwischen 2.4 und 2.70 eV angegeben. Die in dieser Arbeit berechneten Werte von 2.33 eV am Antisite und 2.87 eV am Defektpaar deuten daher auf eine Superposition der beiden Konfigurationen hin. Durch einen Vergleich der elektronischen Zustandsdichte mit einem IPA-Spektrum kann zudem gezeigt werden, dass der Defektpeak durch Übergänge vom Defektzustand in die untersten Leitungsbänder zustande kommt.

Eine weitere Resonanz zwischen 2.5 und 2.8 eV wird in der Literatur entweder einem Loch oder einem Exziton zugeschrieben. Das Lochpolaron, welches zwar als

Ursache für experimentell gemessene EPR-Spektren identifiziert werden kann, muss für die optische Absorption ausgeschlossen werden, da sein Defektzustand an der Leitungsbandkante liegt und die im Experiment beobachtete Absorption somit nicht erklären kann. Das Exzitonpolaron dagegen zeigt Zustände in der Mitte der Bandlücke und ist daher deutlich plausibler. Wegen der größeren Ausdehnung des Exzitons ist aber eigentlich eine größere Zelle als für andere Polaronmodelle nötig, was numerisch aufwändige Optikrechnungen verbieten würde. Das relativ kompakte EP-a kann jedoch in die kleinere $2 \times 2 \times 2$ Superzelle überführt werden und liefert mit einer Resonanz um 2.6 eV tatsächlich eine exzellente Übereinstimmung mit dem Experiment [84]. Dabei muss aber angemerkt werden, dass dieses Resultat wegen Limitationen im verwendeten Programmpaket nur durch einige Kniffe erzielt werden konnte, eine Modifikation des Codes wäre hier wünschenswert gewesen. Sicherlich wären auch Rechnungen in der größeren $3 \times 3 \times 3$ Superzelle hilfreich, am besten mit mehr Bändern und k -Punkten. Dies ist aus technischen Gründen bisher leider nicht möglich.

Anders als bei den Elektron- und Lochpolaronen konnte beim Exzitonpolaron keine Konfiguration als diejenige identifiziert werden, welche im Experiment beobachtet wird. Die Lage des unteren Defektbands, also des unbesetzten Lochzustands, wäre hierbei ein geeigneter Indikator, welcher diese Unterscheidung erlauben würde, sobald experimentelle Erkenntnisse vorliegen. Hierzu würde sich die Photolumineszenz anbieten, welche hier leider nicht untersucht werden konnte, denn dabei wird effektiv auch der Abstand zwischen den beiden Defektbändern gemessen. Das Exzitonpolaron stellt für die experimentell gemessenen Linien zwar sicherlich einen interessanten Kandidaten dar, für eine wissenschaftlich fundierte Aussage wäre aber weitere Forschung nötig.

Aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten Methodik wurde auch der Einfluss der Temperatur nicht untersucht. Experimentelle Messungen zeigen jedoch einen Unterschied von etwa 0.15 eV in der Peakposition der Absorption des freien Elektronpolarons zwischen Raumtemperatur und 6 K [19]. Der Fehlerbalken der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse ist wegen der Menge an getroffenen Näherungen sicherlich nicht kleiner, trotzdem würde es sich lohnen, den Einfluss der Temperatur zu untersuchen.

Insgesamt kann also festgehalten werden, dass während dieser Arbeit ein methodischer Rahmen für zwei verschiedene Ferroelektrika entwickelt werden konnte, welcher in der Zukunft sicherlich nützlich sein kann. Tatsächlich wurde die hier entwickelte Methodik bereits erfolgreich auf einen $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Mischkristall angewendet [126].

Kapitel 7

Veröffentlichungen des Autors

Falko Schmidt, Marc Landmann, Eva Rauls, Nicola Argiolas, Simone Sanna, Wolf Gero Schmidt und Arno Schindlmayr: *Consistent atomic geometries and electronic structure of five phases of potassium niobate from density-functional theory*. *Advances in Materials Science and Engineering* **2017**, 3981317 (2017).

Falko Schmidt, Arthur Riefer, Wolf Gero Schmidt, Arno Schindlmayr, Mirco Im-lau, Florian Dobener, Nils Mengel, Sangam Chatterjee und Simone Sanna: *Quasiparticle and excitonic effects in the optical response of KNbO_3* . *Phys. Rev. Materials* **3**, 054401 (2019).

Falko Schmidt, Agnieszka Kozub, Timur Biktagirov, Christof Eigner, Christine Silberhorn, Arno Schindlmayr, Wolf Gero Schmidt und Uwe Gerstmann: *Free and defect-bound (bi)polarons in LiNbO_3 : Atomic structure and spectroscopic signatures from ab initio calculations*. *Phys. Rev. Research* **2**, 043002 (2020).

Falko Schmidt, Agnieszka Kozub, Uwe Gerstmann, Wolf Gero Schmidt und Arno Schindlmayr: *Electron Polarons in Lithium Niobate: Charge Localization, Lattice Deformation, and Optical Response*. *Crystals* **11**, 542 (2021).

Nithin Bidaraguppe Ramesh, Falko Schmidt und Arno Schindlmayr: *Lattice parameters and electronic bandgap of orthorhombic potassium sodium niobate $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ from density-functional theory*. *The European Physical Journal B* **94**, 169 (2021).

Falko Schmidt, Agnieszka Kozub, Uwe Gerstmann, Wolf Gero Schmidt und Arno Schindlmayr: *A Density-Functional Theory Study of Hole and Defect-Bound Exciton Polarons in Lithium Niobate*. *Crystals* **12**, 1586 (2022).

Literatur

- [1] Giacomo Clementi u. a. „LiNbO₃ films – A low-cost alternative lead-free piezoelectric material for vibrational energy harvesters“. In: *Mechanical Systems and Signal Processing* 149 (2021), S. 107171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2020.107171>.
- [2] Chung-Hsin Lu, Shih-Yen Lo und Hong-Cheu Lin. „Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder“. In: *Materials Letters* 34.3 (1998), S. 172–176. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00170-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00170-5).
- [3] Woo Lee u. a. „Individually addressable epitaxial ferroelectric nanocapacitor arrays with near Tb inch⁻² density“. In: *Nature Nanotechnology* 3.7 (2008), S. 402–407. DOI: [10.1038/nnano.2008.161](https://doi.org/10.1038/nnano.2008.161).
- [4] K. Buse, A. Adibi und D. Psaltis. „Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals“. In: *Nature* 393.6686 (1998), S. 665–668. DOI: [10.1038/31429](https://doi.org/10.1038/31429).
- [5] Le Nguyen Binh. „Lithium niobate optical modulators: Devices and applications“. In: *Journal of Crystal Growth* 288.1 (2006), S. 180–187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.12.020>.
- [6] Annamaria Zaltron u. a. „Integrated optics on lithium niobate for sensing applications“. In: *Proc. SPIE* 9506 (2015), S. 950608. DOI: [10.1117/12.2178457](https://doi.org/10.1117/12.2178457).
- [7] M. Fleuster u. a. „Ion implanted optical waveguides in KNbO₃ for efficient blue light second harmonic generation“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 80-81 (1993), S. 1150–1153. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)90754-T](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)90754-T).
- [8] Marco Bazzan und Cinzia Sada. „Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications“. In: *Applied Physics Reviews* 2.4 (2015), S. 040603. DOI: [10.1063/1.4931601](https://doi.org/10.1063/1.4931601).
- [9] M D Fontana u. a. „Infrared spectroscopy in KNbO₃ through the successive ferroelectric phase transitions“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 17.3 (1984), S. 483–514. DOI: [10.1088/0022-3719/17/3/020](https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/3/020).
- [10] Seungwook Kim u. a. „Synthesis of Monoclinic Potassium Niobate Nanowires That Are Stable at Room Temperature“. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.1 (2013), S. 6–9. DOI: [10.1021/ja308209m](https://doi.org/10.1021/ja308209m).
- [11] Falko Schmidt u. a. „Consistent atomic geometries and electronic structure of five phases of potassium niobate from density-functional theory“. In: *Advances in Materials Science and Engineering* 2017.3981317 (2017). DOI: [10.1155/2017/3981317](https://doi.org/10.1155/2017/3981317).
- [12] T. Volk und M. Wöhlecke. *Lithium Niobate*. Springer Berlin, Heidelberg, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>.

- [13] N. Zotov u. a. „Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55.2 (1994), S. 145–152. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90071-X).
- [14] P. Lerner, C. Legras und J.P. Dumas. „Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium“. In: *Journal of Crystal Growth* 3-4 (1968), S. 231–235. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90139-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(68)90139-5).
- [15] Michael Friedrich u. a. „Polaron optical absorption in congruent lithium niobate from time-dependent density-functional theory“. In: *Phys. Rev. Materials* 1 (5 2017), S. 054406. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.054406.
- [16] D. Conradi u. a. „Influence of Mg doping on the behaviour of polaronic light-induced absorption in LiNbO_3 “. In: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2.6 (2008), S. 284–286. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.200802176>.
- [17] Felix Freytag u. a. „Picosecond near-to-mid-infrared absorption of pulse-injected small polarons in magnesium doped lithium niobate“. In: *Opt. Mater. Express* 8.6 (2018), S. 1505–1514. DOI: 10.1364/OME.8.001505.
- [18] C Merschjann u. a. „Absorption cross sections and number densities of electron and hole polarons in congruently melting LiNbO_3 “. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.1 (2008), S. 015906. DOI: 10.1088/0953-8984/21/1/015906.
- [19] B. Faust, H. Müller und O. F. Schirmer. „Free small polarons in LiNbO_3 “. In: *Ferroelectrics* 153.1 (1994), S. 297–302. DOI: 10.1080/00150199408016583.
- [20] K. L. Sweeney und L. E. Halliburton. „Oxygen vacancies in lithium niobate“. In: *Applied Physics Letters* 43.4 (1983), S. 336–338. DOI: 10.1063/1.94347.
- [21] D. A. Dutt, F. J. Feigl und G. Deleo. „Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 51 (1990), S. 407–415. DOI: 10.1016/0022-3697(90)90175-F.
- [22] J Koppitz, O. F. Schirmer und A. I. Kuznetsov. „Thermal Dissociation of Bipolarons in Reduced Undoped LiNbO_3 “. In: *Europhysics Letters (EPL)* 4.9 (1987), S. 1055–1059. DOI: 10.1209/0295-5075/4/9/017.
- [23] O. F. Schirmer und D. von der Linde. „Two-photon- and x-ray-induced Nb^{4+} and O^- small polarons in LiNbO_3 “. In: *Applied Physics Letters* 33.1 (1978), S. 35–38. DOI: 10.1063/1.90181.
- [24] Mirco Imlau, Holger Badorreck und Christoph Merschjann. „Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate“. In: *Applied Physics Reviews* 2.4 (2015), S. 040606. DOI: 10.1063/1.4931396.
- [25] A. Matkovskii u. a. „Transient and stable color centers in pure and Cu-doped LiNbO_3 “. In: *Crystal Research and Technology* 38.3-5 (2003), S. 388–393. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.200310048>.
- [26] S Messerschmidt u. a. „The role of self-trapped excitons in polaronic recombination processes in lithium niobate“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.6 (2018), S. 065701. DOI: 10.1088/1361-648x/aaf4df.
- [27] Simon Messerschmidt u. a. „Pulse-induced transient blue absorption related with long-lived excitonic states in iron-doped lithium niobate“. In: *Opt. Mater. Express* 9.7 (2019), S. 2748–2760. DOI: 10.1364/OME.9.002748.

- [28] D. D. Johnson. „Modified Broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations“. In: *Phys. Rev. B* 38 (18 1988), S. 12807–12813. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.12807.
- [29] Paolo Giannozzi u. a. „QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.39 (2009), S. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [30] J. P. Perdew und Alex Zunger. „Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems“. In: *Phys. Rev. B* 23 (10 1981), S. 5048–5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [31] John P. Perdew, Kieron Burke und Matthias Ernzerhof. „Generalized Gradient Approximation Made Simple“. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), S. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [32] John P. Perdew u. a. „Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces“. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (13 2008), S. 136406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [33] R. Armiento und A. E. Mattsson. „Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory“. In: *Phys. Rev. B* 72 (8 2005), S. 085108. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085108.
- [34] Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky und John P. Perdew. „Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional“. In: *Phys. Rev. Lett.* 115 (3 2015), S. 036402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036402.
- [35] Jianwei Sun u. a. „Self-consistent meta-generalized gradient approximation within the projector-augmented-wave method“. In: *Phys. Rev. B* 84 (3 2011), S. 035117. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.035117. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.035117>.
- [36] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria und Matthias Ernzerhof. „Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential“. In: *The Journal of Chemical Physics* 118.18 (2003), S. 8207–8215. DOI: 10.1063/1.1564060.
- [37] Matteo Cococcioni. „A LDA+U study of selected iron compounds“. Diss. Okt. 2002.
- [38] Peter E. Blöchl, Clemens J. Först und Johannes Schimpl. „Projector augmented wave method: *ab initio* molecular dynamics with full wave functions“. In: *Bulletin of Materials Science* 26.1 (2003), S. 33–41. DOI: 10.1007/BF02712785.
- [39] D. R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang. „Norm-Conserving Pseudopotentials“. In: *Phys. Rev. Lett.* 43 (20 1979), S. 1494–1497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [40] Leonard Kleinman und D. M. Bylander. „Efficacious Form for Model Pseudopotentials“. In: *Phys. Rev. Lett.* 48 (20 1982), S. 1425–1428. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1425.
- [41] Andreas Görling. „Density-functional theory for excited states“. In: *Phys. Rev. A* 54 (5 1996), S. 3912–3915. DOI: 10.1103/PhysRevA.54.3912.
- [42] Lars Hedin. „New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem“. In: *Physical Review* 139 (1965), A796–A823.

- [43] Giovanni Onida, Lucia Reining und Angel Rubio. „Electronic excitations: density-functional versus many-body Green’s-function approaches“. In: *Rev. Mod. Phys.* 74 (2 2002), S. 601–659. DOI: 10.1103/RevModPhys.74.601.
- [44] Mark S. Hybertsen und Steven G. Louie. „Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies“. In: *Phys. Rev. B* 34 (8 1986), S. 5390–5413. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.5390.
- [45] Dorothea Golze, Marc Dvorak und Patrick Rinke. „The GW Compendium: A Practical Guide to Theoretical Photoemission Spectroscopy“. In: *Front. Chem.* 7 (2019), S. 377–442. DOI: 10.3389/fchem.2019.00377.
- [46] A. Riefer. „Ab-initio Untersuchung der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von organischen Materialien und Ferroelektrika“. Diss. Universität Paderborn, Nov. 2014.
- [47] Christof Holzer. „Die GW-Methode und Bethe-Salpeter-Gleichung in der Quantenchemie: Theorie und Anwendung“. Diss. Karlsruher Institut für Technologie, Dez. 2018.
- [48] R. Del Sole und Raffaello Girlanda. „Optical properties of semiconductors within the independent-quasiparticle approximation“. In: *Phys. Rev. B* 48 (16 1993), S. 11789–11795. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.11789.
- [49] J. E. Sipe und Ed Ghahramani. „Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation“. In: *Phys. Rev. B* 48 (16 1993), S. 11705–11722. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.11705.
- [50] A. Riefer u. a. „Optical response of stoichiometric and congruent lithium niobate from first-principles calculations“. In: *Phys. Rev. B* 87 (19 2013), S. 195208. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.195208.
- [51] R. Leitsmann u. a. „Second-harmonic polarizability including electron-hole attraction from band-structure theory“. In: *Phys. Rev. B* 71 (19 2005), S. 195209. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.195209.
- [52] Stefan Albrecht u. a. „Ab Initio Calculation of Excitonic Effects in the Optical Spectra of Semiconductors“. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (20 1998), S. 4510–4513. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4510.
- [53] So Hirata und Martin Head-Gordon. „Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation“. In: *Chemical Physics Letters* 314.3 (1999), S. 291–299. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01149-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01149-5).
- [54] Agisilaos Chantzis u. a. „Is the Tamm-Dancoff Approximation Reliable for the Calculation of Absorption and Fluorescence Band Shapes?“ In: *J. Chem. Theory Comput.* 9.10 (2013), S. 4517–4525. DOI: doi:10.1021/ct400597f.
- [55] Tobias Sander, Emanuele Maggio und Georg Kresse. „Beyond the Tamm-Dancoff approximation for extended systems using exact diagonalization“. In: *Phys. Rev. B* 92 (4 2015), S. 045209. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.045209.
- [56] A. Riefer und W. G. Schmidt. „Solving the Bethe-Salpeter equation for the second-harmonic generation in Zn chalcogenides“. In: *Phys. Rev. B* 96 (23 2017), S. 235206. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.235206.
- [57] Agnieszka L. Kozub u. a. „Polaronic enhancement of second-harmonic generation in lithium niobate“. In: *Phys. Rev. B* 104 (17 2021), S. 174110. DOI: 10.1103/PhysRevB.104.174110.

- [58] O F Schirmer u. a. „Electron small polarons and bipolarons in LiNbO_3 “. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.12 (2009), S. 123201. DOI: 10.1088/0953-8984/21/12/123201.
- [59] G. Kresse und J. Furthmüller. „Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set“. In: *Computational Materials Science* 6.1 (1996), S. 15–50. DOI: [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [60] G. Kresse und D. Joubert. „From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method“. In: *Phys. Rev. B* 59 (3 1999), S. 1758–1775. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [61] H. M. Rietveld. „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures“. In: *Journal of Applied Crystallography* 2.2 (1969), S. 65–71. DOI: 10.1107/S0021889869006558.
- [62] L. Katz und H. D. Megaw. „The structure of potassium niobate at room temperature: the solution of a pseudosymmetric structure by Fourier methods“. In: *Acta Crystallographica* 22.5 (1967), S. 639–648. DOI: 10.1107/S0365110X6700129X.
- [63] G. Shirane, R. Newnham und R. Pepinsky. „Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ “. In: *Phys. Rev.* 96 (3 1954), S. 581–588. DOI: 10.1103/PhysRev.96.581.
- [64] A W Hewat. „Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 6.16 (1973), S. 2559–2572. DOI: 10.1088/0022-3719/6/16/010.
- [65] Tingting Zhang u. a. „Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO_3 microcubes“. In: *Nanoscale* 5 (18 2013), S. 8375–8383. DOI: 10.1039/C3NR02356G.
- [66] J.W. Liu u. a. „Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO_3 and ANbO_3 ($\text{A}=\text{Na}$ and K)“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.13 (2007), S. 2269–2272. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.005>.
- [67] Tingting Zhang u. a. „Insights into the structure–photoreactivity relationships in well-defined perovskite ferroelectric KNbO_3 nanowires“. In: *Chem. Sci.* 6 (7 2015), S. 4118–4123. DOI: 10.1039/C5SC00766F.
- [68] T. Su u. a. „An alternative approach of solid-state reaction to prepare nanocrystalline KNbO_3 “. In: *Journal of Materials Science* 45 (14 2010), S. 3778–3783. DOI: 10.1007/s10853-010-4431-6.
- [69] Pil Gu Kang u. a. „Possible origin of stabilized monoclinic structure of KNbO_3 nanomaterials at room temperature“. In: *Materials Science and Engineering: B* 210 (2016), S. 19–23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.05.007>.
- [70] Patrycja Makuła, Michał Pacia und Wojciech Macyk. „How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.23 (2018), S. 6814–6817. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- [71] Paul Kubelka und Franz Munk. „An Article on Optics of Paint Layers“. In: *Z. Tech. Phys.* 12 (1931), S. 593–601. URL: <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>.

- [72] M. Shishkin und G. Kresse. „Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework“. In: *Phys. Rev. B* 74 (3 2006), S. 035101. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.035101.
- [73] M. Shishkin und G. Kresse. „Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators“. In: *Phys. Rev. B* 75 (23 2007), S. 235102. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.235102.
- [74] Arash A. Mostofi u. a. „wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions“. In: *Computer Physics Communications* 178.9 (2008), S. 685–699. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.11.016>.
- [75] Falko Schmidt u. a. „Quasiparticle and excitonic effects in the optical response of KNbO_3 “. In: *Phys. Rev. Materials* 3 (5 2019), S. 054401. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.054401.
- [76] W. G. Schmidt u. a. „Efficient $\mathcal{O}(N^2)$ method to solve the Bethe-Salpeter equation“. In: *Phys. Rev. B* 67 (8 2003), S. 085307. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.085307.
- [77] B. Adolph u. a. „Nonlocality and many-body effects in the optical properties of semiconductors“. In: *Phys. Rev. B* 53 (15 1996), S. 9797–9808. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.9797.
- [78] E. Wiesendanger. „Dielectric, mechanical and optical properties of orthorhombic KNbO_3 “. In: *Ferroelectrics* 6.1 (1973), S. 263–281. DOI: 10.1080/00150197408243977.
- [79] Yutaka Uematsu. „Nonlinear Optical Properties of KNbO_3 Single Crystal in the Orthorhombic Phase“. In: 13.9 (1974), S. 1362–1368. DOI: 10.1143/jjap.13.1362.
- [80] J. Jerphagnon und S. K. Kurtz. „Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals“. In: *Journal of Applied Physics* 41.4 (1970), S. 1667–1681. DOI: 10.1063/1.1659090.
- [81] Andrea Marini u. a. „yambo: An ab initio tool for excited state calculations“. In: *Computer Physics Communications* 180.8 (2009), S. 1392–1403. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.02.003>.
- [82] H. Boysen und F. Altorfer. „A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in LiNbO_3 “. In: *Acta Crystallographica Section B* 50.4 (1994), S. 405–414. DOI: 10.1107/S0108768193012820.
- [83] Falko Schmidt u. a. „Free and defect-bound (bi)polarons in LiNbO_3 : Atomic structure and spectroscopic signatures from ab initio calculations“. In: *Phys. Rev. Research* 2 (4 2020), S. 043002. DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.043002.
- [84] Falko Schmidt u. a. „A Density-Functional Theory Study of Hole and Defect-Bound Exciton Polarons in Lithium Niobate“. In: *Crystals* 12.11 (2022). DOI: 10.3390/cryst12111586.
- [85] A.R. Zanatta. „The optical bandgap of lithium niobate (LiNbO_3) and its dependence with temperature“. In: *Results in Physics* 39 (2022), S. 105736. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105736>.
- [86] Satoshi Enomoto und Satoshi Ashihara. „Comparative study on light-induced absorption between $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ and $\text{MgO}:\text{LiTaO}_3$ “. In: *Journal of Applied Physics* 110.6 (2011), S. 063111. DOI: 10.1063/1.3642959.
- [87] C. L. Diao und H. W. Zheng. „The preparation and surface photovoltage characterization of KNbO_3 powder“. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26.5 (2015), S. 3108–3111. DOI: 10.1007/s10854-015-2803-z.

- [88] John P. Perdew und Karla Schmidt. „Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy“. In: *AIP Conference Proceedings* 577.1 (2001), S. 1–20. DOI: 10.1063/1.1390175.
- [89] Daniel Fritsch und Susan Schorr. „Climbing Jacob’s ladder: A density functional theory case study for $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ “. In: *Journal of Physics: Energy* 3.1 (2020), S. 015002. DOI: 10.1088/2515-7655/abc07b.
- [90] John P. Perdew. „Density functional theory and the band gap problem“. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 28.S19 (1985), S. 497–523. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560280846>.
- [91] A. Seidl u. a. „Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem“. In: *Phys. Rev. B* 53 (7 1996), S. 3764–3774. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.3764.
- [92] Peter A. Schultz. „Theory of Defect Levels and the “Band Gap Problem” in Silicon“. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (24 2006), S. 246401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.246401.
- [93] Guangzhao Wang u. a. „A hybrid density functional study on the visible light photocatalytic activity of (Mo,Cr)–N codoped KNbO_3 “. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (43 2015), S. 28743–28753. DOI: 10.1039/C5CP04365D.
- [94] C. Mietze u. a. „Band offsets in cubic GaN/AlN superlattices“. In: *Phys. Rev. B* 83 (19 2011), S. 195301. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195301.
- [95] M Landmann, E Rauls und W G Schmidt. „The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 “. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24.19 (2012), S. 195503. DOI: 10.1088/0953-8984/24/19/195503.
- [96] M. Landmann u. a. „Transition energies and direct-indirect band gap crossing in zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ “. In: *Phys. Rev. B* 87 (2013), S. 195210. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.195210.
- [97] A. Rieger u. a. „ LiNbO_3 electronic structure: Many-body interactions, spin-orbit coupling, and thermal effects“. In: *Phys. Rev. B* 93 (7 2016), S. 075205. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.075205.
- [98] Mohammad Mansoob Khan u. a. „Band gap engineered TiO_2 nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies“. In: *J. Mater. Chem. A* 2 (3 2014), S. 637–644. DOI: 10.1039/C3TA14052K.
- [99] Yong-Qiang Xu u. a. „First-principles investigation on the structural, elastic, electronic and optical properties and possible mechanism of the photocatalytic properties for orthorhombic and tetragonal KNbO_3 “. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 75 (2018), S. 253–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.041>.
- [100] Dongfeng Xue und Siyuan Zhang. „Linear and nonlinear optical properties of KNbO_3 “. In: *Chemical Physics Letters* 291.3 (1998), S. 401–406. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00617-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00617-4).
- [101] Suleyman Cabuk. „The nonlinear optical susceptibility and electro-optic tensor of ferroelectrics: first-principle study“. In: *Open Physics* 10.1 (2012), S. 239–252. DOI: doi:10.2478/s11534-011-0079-3.
- [102] Eric K. Chang, Eric L. Shirley und Zachary H. Levine. „Excitonic effects on optical second-harmonic polarizabilities of semiconductors“. In: *Phys. Rev. B* 65 (3 2001), S. 035205. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.035205.

- [103] Eleonora Luppi, Hannes Hübener und Valérie Vénier. „Ab initio second-order nonlinear optics in solids: Second-harmonic generation spectroscopy from time-dependent density-functional theory“. In: *Phys. Rev. B* 82 (23 2010), S. 235201. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235201.
- [104] Ivan Biaggio u. a. „Refractive indices of orthorhombic KNbO₃. II. Phase-matching configurations for nonlinear-optical interactions“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 9.4 (1992), S. 507–517. DOI: 10.1364/JOSAB.9.000507.
- [105] D.A. Roberts. „Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions“. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 28.10 (1992), S. 2057–2074. DOI: 10.1109/3.159516.
- [106] J.-C. Baumert, J. Hoffnagle und P. Gunter. „Nonlinear Optical Effects In KNbO₃ Crystals At Al_xGa_{1-x}As, Dye, Ruby And Nd:YAG Laser Wavelengths.“ In: *1984 European Conf on Optics, Optical Systems, and Applications*. Bd. 0492. 1985, S. 374–385. DOI: 10.1117/12.943728.
- [107] Chun gang Duan u. a. „First-principles study on the optical properties of KNbO₃“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.35 (2001), S. 8189–8195. DOI: 10.1088/0953-8984/13/35/323.
- [108] G. E. Peterson und A. Carnevale. „⁹³Nb NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate“. In: *The Journal of Chemical Physics* 56.10 (1972), S. 4848–4851. DOI: 10.1063/1.1676960.
- [109] N. Iyi u. a. „Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 101.2 (1992), S. 340–352. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90189-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90189-3).
- [110] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham und R. H. Jarman. „The defect structure of congruently melting lithium niobate“. In: *Journal of Applied Physics* 74.5 (1993), S. 3080–3083. DOI: 10.1063/1.354572.
- [111] S. C. Abrahams und P. Marsh. „Defect structure dependence on composition in lithium niobate“. In: *Acta Crystallographica Section B* 42.1 (1986), S. 61–68. DOI: 10.1107/S0108768186098567.
- [112] B. Etschmann u. a. „A synchrotron X-ray diffraction analysis of near-stoichiometric LiNbO₃“. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 216.8 (2001), S. 455–461. DOI: doi:10.1524/zkri.216.8.455.20357.
- [113] H. Lehnert u. a. „A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO₃“. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 212.10 (1997), S. 712–719. DOI: doi:10.1524/zkri.1997.212.10.712.
- [114] R. D. Shannon und C. T. Prewitt. „Effective ionic radii in oxides and fluorides“. In: *Acta Crystallographica Section B* 25.5 (1969), S. 925–946. DOI: 10.1107/S0567740869003220.
- [115] H. Donnerberg u. a. „Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO₃ crystals“. In: *Phys. Rev. B* 40 (17 1989), S. 11909–11916. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11909.
- [116] H. H. Nahm und C. H. Park. „First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in LiNbO₃: Comparison to phenomenological polaron theory“. In: *Phys. Rev. B* 78 (18 2008), S. 184108. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.184108.

- [117] Gary G. DeLeo u. a. „Electronic structure of an oxygen vacancy in lithium niobate“. In: *Phys. Rev. B* 37 (14 1988), S. 8394–8400. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.8394.
- [118] M M Hossain. „First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO_3 “. In: *Heliyon* 5 (2019), e01436. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01436.
- [119] H. Müller und O. F. Schirmer. „Microscopic structure of Nb_{Li} related defects in reduced undoped LiNbO_3 “. In: *Ferroelectrics* 125.1 (1992), S. 319–324. DOI: 10.1080/00150199208017087.
- [120] Yanlu Li, Simone Sanna und Wolf Gero Schmidt. „Modeling intrinsic defects in LiNbO_3 within the Slater-Janak transition state model“. In: *The Journal of Chemical Physics* 140.23 (2014), S. 234113. DOI: 10.1063/1.4883737.
- [121] L. Grigorjeva u. a. „Transient absorption and luminescence of LiNbO_3 and KNbO_3 “. In: *Integrated Ferroelectrics* 35.1-4 (2001), S. 137–149. DOI: 10.1080/10584580108016895.
- [122] C. Merschjann u. a. „Evidence for Two-Path Recombination of Photoinduced Small Polarons in Reduced LiNbO_3 “. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (18 2006), S. 186404. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.186404.
- [123] D. Redfield und W. J. Burke. „Optical absorption edge of LiNbO_3 “. In: *Journal of Applied Physics* 45.10 (1974), S. 4566–4571. DOI: 10.1063/1.1663089.
- [124] A Hermann, P Schwerdtfeger und W G Schmidt. „Theoretical study of the localization of excess electrons at the surface of ice“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.22 (2008), S. 225003. DOI: 10.1088/0953-8984/20/22/225003.
- [125] Falko Schmidt u. a. „Electron Polarons in Lithium Niobate: Charge Localization, Lattice Deformation, and Optical Response“. In: *Crystals* 11.5 (2021). DOI: 10.3390/cryst11050542.
- [126] Nithin Bidaraguppe Ramesh, Falko Schmidt und Arno Schindlmayr. „Lattice parameters and electronic bandgap of orthorhombic potassium sodium niobate $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ from density-functional theory“. In: *The European Physical Journal B* 94 (8 2021), S. 169. DOI: 10.1140/epjb/s10051-021-00179-8.