Embedded-Cluster-Simulationen zur Struktur von Ti^{3+}-Polaronen und Sauerstoff-Leerstellen in $BaTiO_3$

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

von
Axel Birkholz

aus
Hannover

vorgelegt dem Fachbereich Physik
der

UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

im Dezember 1998

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

Sauerstoff-Leerstellen in $BaTiO_3$

Leerstellen stellen einen elementaren Typus von nulldimensionalen Defekten in kristallinen Festkörpern dar. Auch in sonst störungsfreien Kristallen treten sie in geringen Konzentrationen aus Entropiegründen auf. Darüberhinaus können sie z.B. durch energiereiche Elektronenbestrahlung oder durch Tempern der Kristalle in geeigneten Atmosphären entstehen. Beispiele bilden die historisch zuerst untersuchten Anionen-Leerstellen in Alkali-Halogeniden [1, 2]. Wegen der spezifischen Verfärbung ihrer Wirtskristalle werden sie Farb-Zentren (*F-Zentren*) genannt [3]. Seither werden Anionen-Leerstellen auch in anderen Verbindungen oft mit diesem Namen belegt. Besonders eingehend wurden solche Leerstellen in den Erdalkali-Oxiden [4] oder den III-V-Verbindungshalbleitern und dem rein kovalenten Grenzfall Si [5] untersucht.

Eine wichtige Klasse von Leerstellen bilden die Sauerstoff-Fehlstellen in oxidischen Kristallen (im folgenden als V_O bezeichnet). Durch ihr starkes effektiv positives Potential können an einer V_O bis zu zwei Elektronen eingefangen werden.

In dieser Arbeit steht der Perowskit $BaTiO_3$ im Vordergrund, der aufgrund seiner photorefraktiven Eigenschaften ein vielversprechendes Material u.a. in Hinblick auf holographische Anwendungen darstellt [6]. Auch in $BaTiO_3$ bilden die V_O eine häufig vorkommende Defektklasse. Sie entstehen zum einen als kompensierende Defekte intrinsischer oder extrinsischer Akzeptoren, z.B. gemäß folgender Reaktionsgleichung für den Einbau eines dreiwertigen Akzeptors auf Ti-Platz:

$$\mathrm{A_2O_3} + '\mathrm{BaTiO_3}' \rightarrow 2\mathrm{A}'_{\mathrm{Ti}} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\cdot\cdot} + 2\mathrm{TiO_2}$$

(Mit $'\mathrm{BaTiO_3}'$ ist ein perfekter Kristall gemeint. In der Kröger-Vink-Notation kennzeichnet $\mathrm{A}'_{\mathrm{Ti}}$ einen im Vergleich zum Wirtsgitter einfach negativ geladenen Akzeptor auf einem Ti-Platz; unter $\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\cdot\cdot}$ versteht man die im Verhältnis zum Gitter zweifach positiv geladene Sauerstoff-Leerstelle.)

Weiterhin kann der V_O-Gehalt durch reduzierende Temperbehandlungen erhöht werden. Für jede neu gebildete V_O entstehen zwei praktisch freie Elektronen, die an den Leerstellen eingefangen werden können.

Trotz der erheblichen Bedeutung von Sauerstoff-Lücken für die Defektchemie in $BaTiO_3$ ist ihre Struktur noch nicht geklärt. Dies gilt auch für V_O in anderen oxidischen Perowskiten. In Hinblick auf die geometrischen und elektronischen Eigenschaften von Sauerstoff-Leerstellen gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen: So soll die V_O aufgrund von Rechnungen auf der Basis des Schalenmodells [7] oder von Greensfunktionen [8] zu flachen Niveaus in der Bandlücke einige Zehntel eV unter der Leitungsbandkante führen. Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von reduzierten oxidischen Perowskiten scheinen dies zu bestätigen [9]. Wie unten weiter erläutert wird, sind diese Beobachtungen allerdings nicht unbedingt durch die Existenz von V_O zu erklären. Neuere Rechenmethoden mit adäquateren Möglichkeiten, die Dichteverteilungen von an der V_O eingefangenen Elektronen darzustellen, haben ergeben, daß das Grundzustandsniveau von V_O – für ein sowie für zwei Elektronen – in der Leerstelle etwa 1 eV unter der Leitungsbandkante liegt [10, 11]. Sowohl die früheren [8] als auch neuere Rechnungen [12] kommen zu dem Ergebnis, daß ein an V_O eingefangenes Elektron große Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem oder beiden der Ti^{4+}-Ionen hat, die der V_O benachbart sind. Während von Selme und Pecheur [8] sowie von Prosandeyev [13] jedoch als Grundzustand ein t_2-$3d_{xy}$-Orbital identifiziert wird, dessen Dichteverteilung sich im wesentlichen senkrecht zur Achse Ti^{4+}-V_O ausdehnt, ergeben die neueren Verfahren, daß sich die Dichte vorzugsweise längs der Verbindungs-Achse in einem e-$3d_{3z^2-r^2}$ Orbital ausdehnt [12].

Experimentell wurde eine solche elektronische Konfiguration für V_O in oxidischen Perowskiten bisher nicht beobachtet. Die entscheidende Methode zur Identifikation von Leerstellen ist die Elektronenspinresonanz (ESR), bei der die Zeeman-Aufspaltung nicht abgepaarter Elektronen in äußeren und inneren Magnetfeldern ausgenutzt wird, um detaillierte Aussagen über die elektronische Struktur und die Symmetrie dieser Zentren zu erhalten. ESR-Untersuchungen wurden kürzlich auch an Leitungselektronen in $BaTiO_3$ durchgeführt [42]. Diese Messungen haben ergeben, daß die quasi freien Elektronen, die sich in Form von Polaronen intermediärer Größe selbst lokalisieren, ebenfalls hohe Dichte an den Titan-Ionen des Kristalls aufweisen. Da die experimentelle Situation hinsichtlich dieser Ti^{3+}-Polaronen wesentlich klarer ist als diejenige in bezug auf die V_O, werden in der vorliegenden Arbeit zunächst Embedded-Cluster-Rechnungen (ECR) zu solchen Leitungselektronen durchgeführt. Es wird sich herausstellen, daß die theoretische Behandlung die experimentellen Befunde für die Ti^{3+}-Polaronen weitgehend bestätigt. Damit konnte gezeigt werden, daß das verwendete ECR-Verfahren grundsätzlich zu verläßlichen Ergebnissen führt. Die in dieser Arbeit diskutierten quantenmechanischen Simulationen der elektronischen und geometrischen Struktur von V_O in $BaTiO_3$, die im folgenden diskutiert werden, zeigen auf dieser Basis, daß der Grundzustand e-Symmetrie hat und ein wesentlich tieferes Niveau liefert als ein Zustand mit t_2-Symmetrie. Aufgrund dieser verläßlichen Erkenntnisse müssen also frühere Interpretationen von Ti^{3+}-artigen ESR-Spektren, die in reduzierten $BaTiO_3$ beobachtet wurden, revidiert werden.

Die erzielten Ergebnisse demonstrieren, welche entscheidende Rolle theoretische Simulationsverfahren – im wesentlichen bedingt durch die Verfügbarkeit sehr leistungsfähiger Computer – bei der Analyse, Interpretation und Vorhersage experimenteller Ergebnisse von Untersuchungen an Störstellen liefern können.

In Kapitel 2 wird zunächst der in dieser Arbeit untersuchte Perowskit $BaTiO_3$ beschrieben. Anschließend werden in Kapitel 3 die oben erwähnten ESR-Untersuchungen und ihre Interpretation erläutert. Nach einer Diskussion der in dieser Arbeit verwendeten Simulationstechniken in Kapitel 4 folgen in Kapitel 5 zunächst Rechnungen in bezug auf isolierte Ti^{3+}-Zentren sowie Ti^{3+}-Zentren in direkter Nachbarschaft von Akzeptoren. Daraufhin werden in Kapitel 6 die einfach geladene und in Kapitel 7 die neutrale Sauerstoff-Leerstelle untersucht werden. In Kapitel 8 werden zusätzlich Bandstrukturrechnungen vorgestellt, die die mit Embedded-Cluster-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse untermauern.

Kapitel 2

Perowskite

Das in dieser Arbeit untersuchte Material ist der Familie der Perowskite zuzuordnen. Der Name leitet sich von dem eigentlichen Perowskit, einem seltenen Mineral mit der Strukturformel $CaTiO_3$, ab. Die Familie der Perowskite ist aus geologischer Sicht sehr interessant, da sie einen Großteil der im Erdmantel vorhandenen Verbindungen ausmachen.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen aber technologische Aspekte im Vordergrund. Viele keramische Perowskite, wie z.B. $BaTiO_3$, werden schon seit vielen Jahren z. B. als Dielektrika in Kondensatoren eingesetzt. Ihr piezoelektrischer Effekt wird in Lautsprechern und Mikrophonen ausgenutzt. Von besonderem Interesse sind heutzutage die optischen Eigenschaften, wie z.B. elektrooptische und photorefraktive Phänomene.

Kennzeichnend für die Perowskitstruktur ist die Kombination zweier metallischer Kationen mit drei Anionen, meist Sauerstoff. Die Struktur wird in Abb. 2.1 veranschaulicht. Die charakteristische Struktureinheit ist ein Sauerstoffoktaeder, in dessen Zentrum sich ein Kation befindet (B-Platz). Zwischen den Oktaedern auf den Würfelecken befindet sich der zweite Kationentyp (A-Platz). Anhand der Ionen-Radien läßt sich abschätzen, ob eine gegebene Verbindung in der Perowskitstruktur kristallisiert: Falls der Goldschmidtsche Toleranzfaktor

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)}$$

im Bereich $0.8 < t < 1$ liegt, wird die Perowskit-Struktur bevorzugt, für kleinere t-Werte können z.B. Kristalle mit Ilmenit-Struktur entstehen ($LiNbO_3$). Für Werte nahe 1 ergibt sich die maximale Raumausfüllung, die mit der Perowskit-Struktur zu erzielen ist. Fast allen Perowskiten gemein ist ein Brechungsindex in der Nähe von 2.4 ± 0.2 sowie eine Energielücke von ca. 3-4 eV.

2.1 $BaTiO_3$

In $BaTiO_3$ wird der A-Platz durch Ba^{2+}-Ionen und der B-Platz durch Ti^{4+}- Ionen besetzt, die Gitterkonstante beträgt in der kubischen Phase 399.6 pm. Die Ionenradien betragen

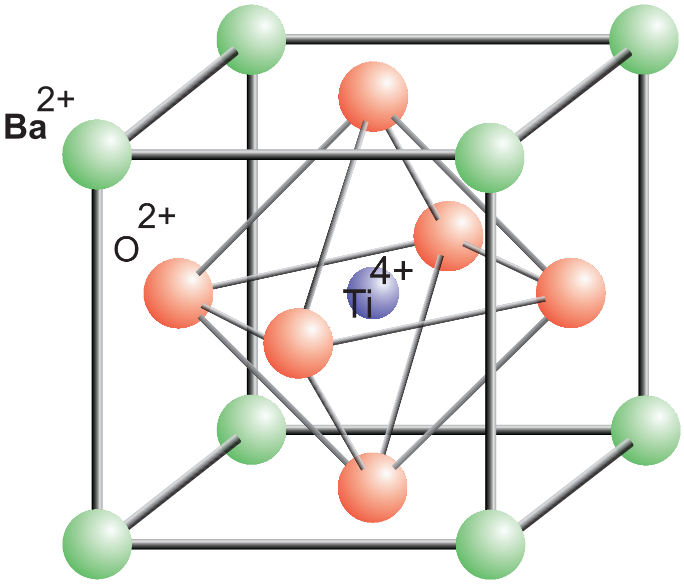

Abbildung 2.1: *Die charakteristische Struktureinheit eines Perowskits ist ein Sauerstoffoktaeder, in dessen Zentrum sich ein Kation befindet (B-Platz). Zwischen den Oktaedern auf den Würfelecken befindet sich der zweite Kationentyp (A-Platz).*

$r_{Ba} = 142$ pm, $r_{Ti} = 68$ pm und $r_O = 132$ pm, der Toleranzfaktor t ergibt sich zu 0.99, $BaTiO_3$ kristallisiert also in der Perowskitstruktur. $BaTiO_3$ ist ein Ferroelektrikum, das die folgenden strukturellen Phasenübergänge durchläuft:

$$\text{hexagonal} \overset{1733K}{\longleftrightarrow} \text{kubisch} \overset{393K}{\longleftrightarrow} \text{tetragonal} \overset{278K}{\longleftrightarrow} \text{orthorhombisch} \overset{183K}{\longleftrightarrow} \text{rhomboedrisch}$$

Der Phasenübergang hexagonal $\longleftrightarrow$ kubisch ist kein ferroelektrischer Phasenübergang, sondern ist lediglich durch einen Übergang in eine andere Kristallgeometrie gekennzeichnet, bei dem der Kristall in der Regel zerspringt. Bei der Kristallzucht ist deshalb besonderes Augenmerk auf ein Vermeiden dieses Phasenübergangs zu legen (s.u.).

Die einzelnen Phasen sind durch folgende strukturellen Parameter, Raumgruppen und Richtungen der Spontanpolarisation $\vec{P}_s$ charakterisiert:

Phase	Raumgruppe	Gitterkonstante	$\vec{P}_s$
hexagonal	$P6_3/mmc$	a=b=573.5 pm; c=1405 pm	-
kubisch	$Pm\bar{3}m$	a=b=c=399.6 pm	-
tetragonal	P4mm	a=b=399.2 pm; c=403.6 pm	(100)
orthorhombisch	Amm2	a=399.0 pm; b=400.8 pm; c=401.8 pm	(110)
rhomboedrisch	R3m	a=b=c=401 pm; $\alpha = \beta = \gamma = 89.5°$	(111)

Weiterhin ist $BaTiO_3$ durch große Dielektrizitätskonstanten gekennzeichnet. Bei Raumtemperatur (tetragonale Phase) werden folgende Werte gemessen [14]:

$$\begin{aligned} \epsilon_a = \quad \epsilon_b &= 3600 \\ \epsilon_c &= \ \ 150 \end{aligned}$$

Obwohl sich die Gitterkonstanten parallel und senkrecht zur c-Achse kaum voneinander unterscheiden, wird eine starke Anisotropie in der Dielektrizitätskonstante beobachtet. Darin spiegelt sich die ferroelektrische Instabilität von $BaTiO_3$ wieder.

Für holographische Anwendungen relevant sind die großen elektrooptischen Koeffizienten. Sie beschreiben in linearer Näherung den Zusammenhang zwischen der Brechungsindexänderung und der Feldstärke des eingestrahlten Lichtes (Pockels-Effekt):

$$\Delta n_i = -\frac{1}{2} * r_{ij} * n^3 * E_j$$

In der Literatur werden folgende Werte angegeben [15]:

$$\begin{aligned} r_{13} = r_{23} &\approx 19 \ \mathrm{pm/V}, && (2.1) \\ r_{33} &\approx 97 \ \mathrm{pm/V}, && (2.2) \\ r_{42} = r_{51} &\approx 1640 \ \mathrm{pm/V}. && (2.3) \end{aligned}$$

Diese Koeffizienten gehören zu den höchsten bekannten elektrooptischen Koeffizienten. Daraus ergibt sich die für $BaTiO_3$ charakteristische große photorefraktive Empfindlichkeit, die die Grundlage für den Einsatz und der daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten bildet.

Die Zucht von $BaTiO_3$-Kristallen in einer kongruenten Schmelze ist nur schwer zu bewerkstelligen, da der Kristall während des Abkühlvorgangs bei dem nicht-ferroelektrischen Phasenübergang hexagonal $\rightarrow$ kubisch in der Regel zerspringt. Deshalb wird $BaTiO_3$ meist aus einer titanangereicherten Schmelzlösung mit der *Top-Seeded-Solution-Growth*-Methode (TSSG-Methode) bei Temperaturen $T < 1400°C$ gezogen, bei der direkt die kubische Phase auskristallisiert [16].

Kapitel 3

ESR-Untersuchungen an Ti^{3+}-artigen Strukturen in $BaTiO_3$

Die am häufigsten eingesetzte Methode zur Analyse von paramagnetischen Defektzentren in Kristallen ist die Elektronenspinresonanz (ESR). Häufig wird sie auch in Zusammenhang mit anderen Methoden, wie z.B. ENDOR (Electron Nuclear DOuble Resonance) oder optischen Absorptionsmessungen benutzt. In günstigen Fällen kann die ESR Informationen über die geometrische, chemische und elektronische Struktur einer Störstelle liefern. Indirekt können auch Energieabstände zu einigen höheren Energieniveaus bestimmt werden. Eine Charakterisierung der Nachbarschaft ist in manchen Fällen aus der Superhyperfeinstruktur möglich [17].

Auch die genau ein Elektron enthaltende Sauerstoff-Leerstelle in $BaTiO_3$ ($V_O^{\cdot}$) sollte aufgrund ihres Paramagnetismus der ESR zugänglich sein. Von Scharfschwerdt et al. sowie Mazur et al. wurden ESR-Signale an reduziertem $BaTiO_3$ gefunden und auf der Basis von $V_O^{\cdot}$ interpretiert [18, 19]. Es zeigte sich, daß der identifizierte Paramagnetismus im wesentlichen Ti^{3+}-Charakter hat. Da erwartet wird, daß ein an V_O eingefangenes Elektron große Dichte an einem oder beiden der benachbarten Ti-Ionen besitzt, ist dieser Befund mit dem Vorliegen von V_O kompatibel. Die ESR-Strukturen haben ergeben, daß das Elektron nur mit *einem* Ti^{3+}-Kern wechselwirkt. Dies könnte auf eine symmetriebrechende Lokalisierung des Elektrons an nur einer der beiden äquivalenten Ti-Positionen zurückzuführen sein. Prosandeyev et al. haben durch Abschätzungen der Polarisationsenergien aufgrund von Gitterverzerrungen unter Berücksichtigung kovalenter Anteile im elektronischen Grundzustand Hinweise auf eine solche Selbststabilisierung eines Dipolmomentes, d.h. einer gebrochenen Spiegelsymmetrie in der Ladungsverteilung, an der V_O gefunden [20].

Die folgenden Betrachtungen charakterisieren die von einem Ti^{3+}-Ion in axialer Symmetrie zu erwartenden ESR-Spektren: Ti^{3+} hat im Grundzustand eine $3d^1$-Konfiguration. In kubischer Umgebung spaltet der fünffach bahnentartete Zustand aufgrund des Kristallfeldes in ein Triplett mit t_2-Symmetrie und ein höherliegendes Dublett mit e-Symmetrie auf. Bei Vorliegen einer axialen Störung in z-Richtung, beispielsweise durch eine benachbarte

Sauerstoff-Leerstelle oder durch einen Jahn-Teller-Effekt, wird das Grundzustandstriplett in ein Dublett und ein Singlett aufgespalten.

Folgende Szenarien sind dabei denkbar:

1. Das nicht-entartete t_2-d_{xy}-Orbital bildet den Grundzustand (Abb. 3.1). Für die Komponenten des entsprechenden axialen g-Tensors gilt: $g_\perp < g_{||} < g_e$[1].

2. Das Bahndublett t_2-$d_{xz,yz}$ liegt am tiefsten (Abb. 3.2). Die verbleibende Bahnentartung kann durch einen zusätzlichen Jahn-Teller-Effekt, der zu orthorhombischer Symmetrie führt, aufgehoben werden. Falls der JT-Effekt dynamisch ist, ist das Zentrum schwieriger mit ESR zu beobachten.

3. Ist der axiale Anteil des Kristallfeldes groß im Vergleich zu einem kubischen, so wird ein Grundzustand mit e-Charakter ($3z^2$-r^2) möglich (Abb. 3.3). Aus theoretischen Gründen wird das e-Orbital $3z^2$-r^2 erwartet. In diesem Fall wäre $g_\perp < g_{||} \approx g_e$.

Abb. 3.4 zeigt die aus ESR-Untersuchungen hergeleiteten Ti^{3+}-Termschemata. Deren Interpretation wird demonstrieren, daß sie – veranlaßt durch die in dieser Arbeit gewonnenen Einsichten in die elektronische Struktur von V_O-Zentren in $BaTiO_3$ – vermutlich *nicht* auf Assoziationen mit V_O zurückzuführen sind.

Das linke Schema in Abb. 3.4 ist eindeutig einem isolierten Ti^{3+}-Ion zuzuordnen. Dabei ist die Axialität auf einen statischen Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen, bei dem eine an das t_2-Bahntriplett ankoppelnde axiale Gitterschwingung eingefroren ist. Auf diese Weise ergibt sich eine Absenkung des xy-Zustandes gegenüber den beiden höherliegenden xz- und yz-Niveaus (Abb. 3.1). Im wesentlichen führt diese Stabilisierungsenergie dazu, daß sich ein freies Leitungselektron an *einem* der vielen in einem $BaTiO_3$-Kristall äquivalenten Ti^{4+} stabilisiert. Es entsteht ein JT-Polaron. Die in Abb. 3.4 im linken Termschema angegebene Aufspaltungsenergie entspricht der dreifachen Jahn-Teller-Energie (E_{JT}). Sie wurde zunächst anhand der Abweichungen der gemessenen g-Werte von demjenigen des freien Elektrons unter der Annahme des Spin-Bahn-Kopplungsparameters des freien Ti^{3+}-Ions bestimmt [18]. Im Kristall ist dieser Parameter aber vermutlich reduziert. Nimmt man eine typischerweise vorliegende Erniedrigung auf 70% an, so ergibt sich für die Aufspaltung ein korrigierter Wert von 0.28 eV, entsprechend einer JT-Energie von 0.095 eV.

Es fällt auf, daß die energetischen Aufspaltungen der drei t_2-Zustände in den beiden übrigen Fällen in Abb. 3.4 von ähnlicher Größe sind wie die erste. Es ist also anzunehmen, daß in diesen Fällen ebenfalls ein JT-Polaron vorliegt, welches allerdings weiteren schwächeren Störungen unterliegt, die z.B. von assoziierten Defekten herrühren. Während sich freie JT-Polaronen in $BaTiO_3$ (linker Teil in Abb. 3.4) auch ohne Reduktion des Kristalls erzeugen lassen, war für die Präparation der Zentren im mittleren und rechten Teil der Abb. 3.4 eine Reduktion notwendig. Auch aus diesem Grunde wurden die entsprechenden Zentren der Assoziation von Ti^{3+} mit V_O zugeschrieben [18].

[1] g_e ist der g-Wert des freien Elektrons, 2.0023.

Aus den in dieser Arbeit vorzustellenden Rechnungen hat sich allerdings gezeigt, daß V_O eine weit stärkere axiale Störung darstellt, als beim bergang vom linken zum mittleren und rechten Teil der Abb. 3.4 angenommen wurde. Es stellte sich heraus, daß wegen der starken axialen Störung durch V_O der Grundzustand e-Charakter ($3z^2$-r^2) und nicht den experimentell beobachteten t_2-Charakter hat (Abb. 3.3). Warum solche V_O-Zentren mit einem e-$3d_{3z^2-r^2}$-Grundzustand bisher experimentell nicht beobachtet wurden, ist noch nicht geklärt.

Während die Natur verläßliche Ergebnisse zur Verfügung stellt, soweit die Genauigkeit experimenteller Untersuchungen dies gewährleistet, sind theoretische Simulationsverfahren notwendigerweise immer Näherungen unterworfen, so daß die Verläßlichkeit solcher Rechnungen hinterfragt werden muß. Es ist ja denkbar, daß die Vorhersage eines e-Grundzustands für Ti^{3+} neben der V_O und die entsprechende starke Axialfeldaufspaltung Artefakte des verwendeten Verfahrens sind. Um sicherzustellen, daß die hier durchgeführten Simulationen eine verläßliche Aussagekraft haben, wurden Embedded-Cluster-Rechnungen einerseits auf den gut interpretierten Fall der Ti^{3+}-Polaronen angewandt und damit beurteilt, ob die experimentellen Ergebnisse reproduziert werden können. Andererseits werden die Wahlmöglichkeiten, die das Verfahren der Embedded-Cluster-Rechnungen offen läßt (z.B. Größe des verwendeten Clusters und des Basissatzes, verschiedene Modelle für das äußere Gitter, zusätzliche Basisfunktionen am Ort der Leerstelle), so weit wie möglich ausgeschöpft, um auszuschließen, daß Artefakte der Simulationen scheinbar sichere Ergebnisse vortäuschen.

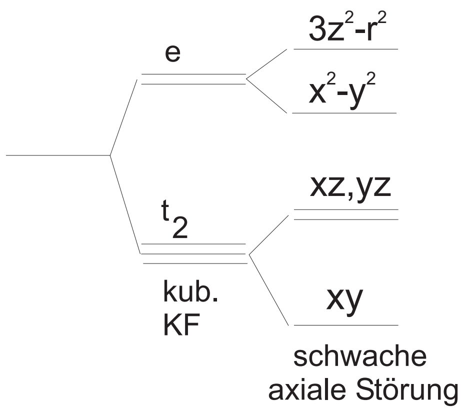

Abbildung 3.1: *Termaufspaltung von Ti^{3+} ($3d^1$) in einem oktaedrischen Kristallfeld, dem eine axiale Störung entlang z überlagert ist. Das Vorzeichen dieser Störung ist so, daß der Grundzustand nicht entartet ist, also xy-Charakter hat.*

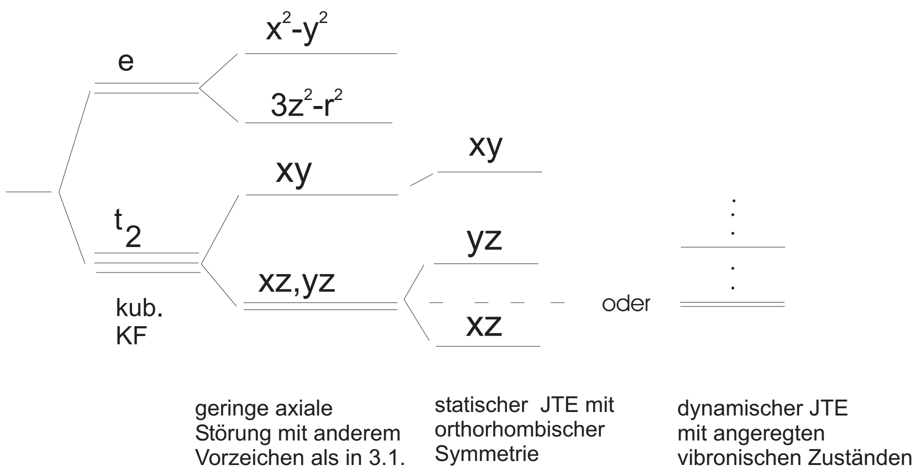

Abbildung 3.2: *Termaufspaltung unter der Annahme einer schwachen axialen Störung mit einem gegenüber Abb. 3.1 umgekehrten Vorzeichen. Die verbleibende Bahnentartung im Grundzustand wird durch einen Jahn-Teller-Effekt aufgehoben, der im statischen Fall zu orthorhombischer Symmetrie führt. Bei schwächerer Jahn-Teller-Kopplung stellt sich ein symmetrie-erhaltender dynamischer Jahn-Teller-Effekt ein, bei dem die Zustände durch eine Mischung aus elektronischen und vibratorischen Anteilen gegeben sind.*

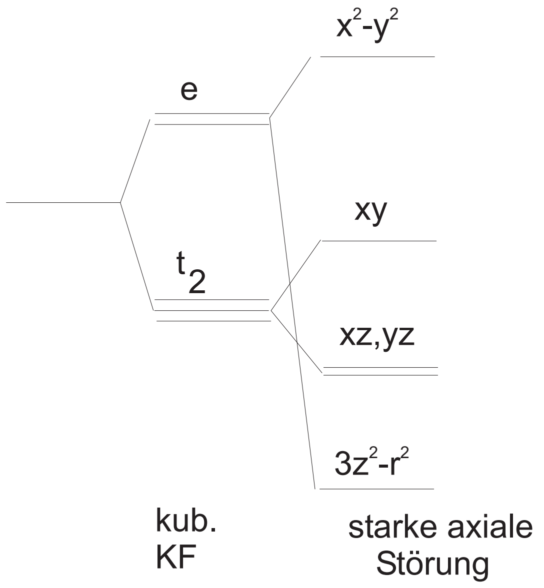

Abbildung 3.3: *Termaufspaltung unter der Annahme einer starken axialen Störung, etwa hervorgerufen durch* V_O.

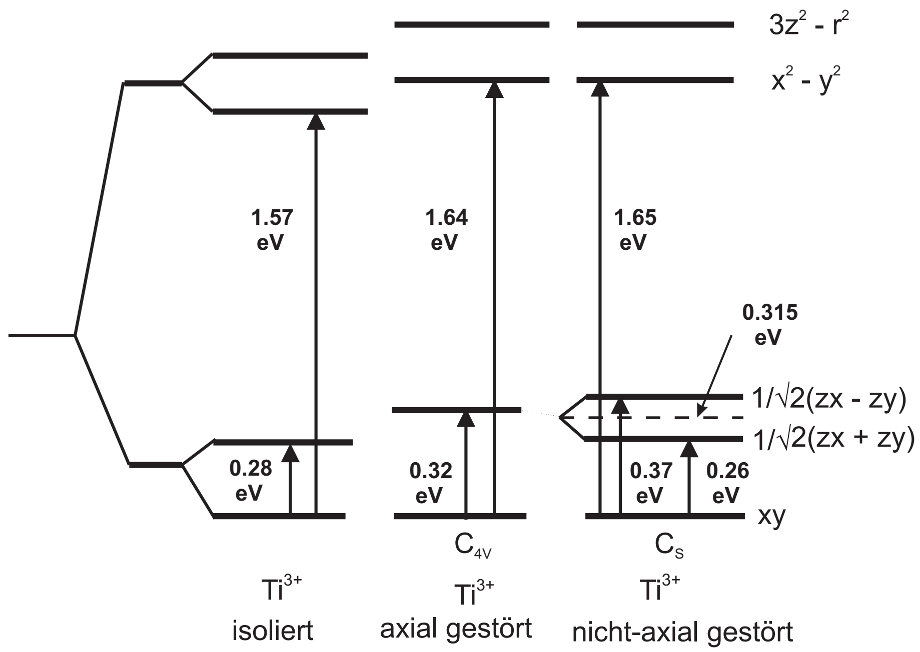

Abbildung 3.4: *Energie-Niveaus der mit ESR beobachteten* Ti^{3+}*-Zentren. Die angegebenen bergangsenergien stammen aus der Interpretation der ESR-Ergebnisse [18]. Für den Spin-Bahn-Kopplungsparameter des* Ti^{3+} *wurde aufgrund des Einbaus in den Kristall ein um 70% reduzierter Wert angenommen.*

Kapitel 4

Simulationsmethoden

Zur theoretischen Beschreibung von Defekten in kristallinen Materialien stehen grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze zur Verfügung: klassische Potentialmethoden sowie quantenmechanische ab-initio Verfahren. Erstere zeichnen sich dadurch aus, daß elektronische Effekte nicht explizit berücksichtigt werden, sondern die Wechselwirkung zwischen Ionen in Form von abstandsabhängigen Potentialen beschrieben wird. Eventuelle elektronische Polarisierungseffekte werden durch die Beschreibung im Schalenmodell mitberücksichtigt.

In quantenmechanischen ab-initio Verfahren steht dagegen die elektronische Struktur im Vordergrund. Hieraus ergeben sich z.B. Aussagen über besetzte Elektronenzustände und deren Symmetrieeigenschaften.

4.1 Potentialmodelle

In Potentialmodellen wird die Gesamtenergie des untersuchten Systems in Form von abstandsabhängigen Potentialen ausgedrückt:

$$E = \sum_{i} \mathrm{V}_{i}^{(1)}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} \mathrm{V}_{ij}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} \mathrm{V}_{ijk}^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + ...$$

Die $\mathrm{V}^{(1)}$ kennzeichnen dabei evtl. zu berücksichtigende atomare Energien, wie z.B. Kristallfeldenergien. Die $\mathrm{V}^{(2)}$ werden meist in guter Näherung rein abstandsabhängig angesetzt und sind für ein Atom- bzw. Ionen-Paar eindeutig festgelegt. Mit Hilfe der Dreikörper-Potentiale $\mathrm{V}^{(3)}$ können z. B. Winkelabhängigkeiten berücksichtigt werden. Dies ist jedoch in Festkörpern mit nahezu kubischen Strukturen nicht notwendig. Gleichung 4.1 vereinfacht sich durch diese *Zentralfeld-Paarpotential-Approximation* zu:

$$E = \sum_{i<j} \mathrm{V}_{ij}^{(2)}(\mid \vec{r}_i - \vec{r}_j \mid)$$

Den wichtigsten Beitrag zu den Zweikörper-Potentialen macht mit ca. 90% die Coulombwechselwirkung $V_{ij}^{Coul.} = \frac{1}{r_{ij}}$ aus. Die entscheidende chemische Charakterisierung einzelner

Ionenspezies ergibt sich jedoch durch die zur Coulomb-Wechselwirkung zu addierenden kurzreichweitigen Potentiale, die für jedes Paar von Ionen einen anderen Verlauf haben. Physikalisch entstehen diese Beiträge durch diverse Wechselwirkungsmechanismen zwischen den sich überlappenden Elektronenwolken benachbarter Ionen. Eine gängige Parametrisierung dieser kurzreichweitigen Anteile stellen Potentiale vom Born-Mayer-Typ dar: $\mathrm{V}(r) = A * \exp(-r/\rho)$. Hier kennzeichnet A die Stärke der Wechselwirkung und ρ die typische Reichweite. Eine Korrektur ergibt sich durch attraktive van der Waals Effekte ($\sim \frac{1}{r^6}$). Zusammengefaßt erhält man ein **Buckingham-Potential**:

$$V_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} * \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}^6$$

Buckingham-Potentiale sind sehr verbreitet und werden für die Simulation verschiedenster Materialien verwendet [21]. Die Bestimmung solcher Potentiale wird in Anhang A beschrieben.

In einem Modell unpolarisierbarer Ionen (auch als rigid-ion Modell bezeichnet) kann die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ jedoch prinzipiell nicht berechnet werden, da sie ausschließlich durch die Verschiebung der Elektronenhüllen gegenüber den zugehörigen Ionenrümpfen festgelegt wird. In den hier zu behandelnden ferroelektrischen Perowskiten mit semiionischen Eigenschaften spielen gerade elektronische Polarisierungseffekte eine entscheidende Rolle, so daß eine adäquate Beschreibung solcher Freiheitsgrade notwendig ist.

In einfachster Weise kann die Polarisierung eines Ions durch die Polarisierbarkeit α beschrieben werden: Bei Vorliegen eines (lokalen) elektrischen Feldes $\vec{E}$ wird ein Dipolmoment $\vec{\mu} = \alpha * \vec{E}$ induziert. In diesem linearen *Point-Polarizable-Ion* - Modell wurde in den meisten Fällen aber keine befriedigende Beschreibung der DK erzielt. Die Annahme eines *konstanten*, d.h. nicht von der Umgebung abhängenden, α erweist sich als sehr kritisch, es kommt aufgrund modellimmanenter Instabilitäten zu einer Polarisationskatastrophe [21].

Bereits 1958 wurde von Dick und Overhauser [22] auf zwei relevante und in klassischen Theorien bisher vernachlässigte Polarisierungsterme hingewiesen: die Beeinflussung der Polarisierung durch kurzreichweitige interionische Wechselwirkungen sowie durch Austauscheffekte. Beide Effekte entstehen durch eine Kopplung benachbarter Elektronenwolken und bewirken eine Begrenzung der Polarisierung bzw. der Polarisierbarkeit. Dadurch wird der Linearitätsbereich der Polarisierung also erheblich eingegrenzt.

Die Kopplung zwischen der Polarisierbarkeit und den kurzreichweitigen Effekten kann in dem von Dick und Overhauser entwickelten *Schalenmodell* elegant beschrieben werden: Es beruht auf der Aufteilung jedes Ions in zwei Komponenten. Während der Atomkern und die eng an den Kern gebundenen Elektronen durch die Umgebung praktisch nicht beeinflußt werden, sind gerade die Valenzelektronen für die Bindungseigenschaften eines Atoms bzw. Ions verantwortlich. Der Atomrumpf, bestehend aus dem Atomkern und den in bezug auf Bindungseigenschaften irrelevanten Elektronen, bildet den CORE, während die Valenzelektronen durch die SHELL dargestellt werden. Dem CORE und der SHELL werden jeweils Ladungen zugeordnet, deren Summe den formalen Ionenladungen entspricht. Die Kopplung zwischen CORE und SHELL wird durch eine harmonische Wechselwirkung realisiert. Wirkt auf das Ion ein (lokales) elektrisches Feld, so resultiert daraus sowohl eine ionische Polarisierung durch eine Verschiebung der CORE-Position sowie eine elektronische Polarisierung durch eine relative Verschiebung der CORE- und der SHELL-Position gegeneinander.

In Schalenmodell-Simulationen wird unter Berücksichtigung aller relevanten Energieterme die optimale Konfiguration aller CORE- und SHELL-Koordinaten gesucht. Es wird dabei eine *Zwei-Regionen-Strategie* angewendet: In einem begrenzten Bereich um den Defekt herum (Region I) werden Relaxationen und zugehörige Energien auf der Grundlage einer expliziten Energieminimierung exakt berechnet. Als Radius der Region I werden etwa 3 Gittereinheiten, entsprechend ca. 150 Ionen, gewählt. Der Restkristall (Region II) wird als dielektrisches Kontinuum betrachtet, in dem die Reaktion auf den Defekt im Rahmen einer Kontinuumstheorie berechnet wird (Mott-Littleton-Approximation [23]). Im inneren Bereich der Region II, der Region IIa, werden die Relaxationen anhand des vollständigen defektinduzierten elektrostatischen Feldes der Region I bestimmt. (Bei der Energie-Berechnung werden zusätzlich noch die kurzreichweitigen Potentiale mitberücksichtigt.) Im restlichen Außenraum, der Region IIb, reagieren die Ionen nur noch auf die effektive Defektladung. Diese Zwei-Regionen-Strategie entspricht konzeptionell bereits dem weiter unten beschriebenen Embedded-Cluster Verfahren. Trotz seiner Einfachheit hat sich das Schalenmodell in Zusammenhang mit der Zwei-Regionenstrategie bei der Analyse vieler Defektzentren bewährt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Schalenmodellrechnungen wurden mit dem Programmpaket *Cascade* durchgeführt (vgl. Anhang F).

4.2 Quantenmechanische ab-initio-Verfahren

Während in den in Abschnitt 4 behandelten klassischen Potentialmodellen elektronische Effekte nur implizit (durch die kurzreichweitigen Potentiale und durch die Verwendung des Schalenmodells) behandelt werden, steht in ab-initio Methoden die elektronische Struktur im Vordergrund. Im wesentlichen werden zwei Verfahren angewandt: die Hartree-Fock-Theorie (HF-Theorie) sowie die Dichtefunktionaltheorie, kurz DFT.

Ausgangspunkt beider Theorien ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [24] hängt die Elektronenwellenfunktion nur parametrisch von den Kernpositionen ab, so daß die Bewegungen der Elektronen und der Kerne als entkoppelt angenommen werden können.

Der Hamiltonoperator einer N-Teilchen-Elektronen-Wellenfunktion hat folgende Gestalt:

$$\hat{H} = \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_i^N v_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Er setzt sich zusammen aus kinetischer Energie, Wechselwirkungsenergie mit einem äußeren Potential (hervorgerufen durch die Atomkerne) und der Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander. Da sich in einem Festkörper größenordnungsmäßig 10^{24} Elektronen befinden, ist die Schrödingergleichung nicht exakt lösbar.

4.2.1 Hartree-Fock-Theorie

Grundgedanke der Hartree-Fock-Theorie ist ein sog. *Mean-Field-Ansatz*. Hierbei wird die gesamte Wechselwirkung der Elektronen untereinander ersetzt durch eine Summe effektiver Einteilchenpotentiale v_{eff}^i, die die gemittelte Wechselwirkung des jeweils betrachteten Elektrons mit allen übrigen beschreiben.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i^N \hat{F}_i \\ &= \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}_i) + v_{eff}(\vec{r}_i)\right) \qquad (4.1)\end{aligned}$$

Aus dem Vielteilchenproblem wird also formal ein Einteilchenproblem konstruiert. Das Modell unabhängiger, in einem effektiven Einteilchenpotential bewegter Fermionen legt den Ansatz der Vielteilchenwellenfunktionen als Slater-Determinante nahe:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} det \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix}$$

Im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie beschränkt man sich genau auf *eine* Slater-Determinante. Die energetisch günstigste Slater-Determinante ergibt sich nach dem Ritzschen Theorem aus der Variation des exakten Hamiltonoperators bezüglich einer Slater-Determinante nach den Einteilchenorbitalen φ_i. Mit Hilfe der Lagrangeparameter ϵ_i wird als Nebenbedingung die Normierung der φ_i gefordert.

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_k}\left(< \Psi|\hat{H}|\Psi > - \sum_i (\epsilon_i(< \varphi_i|\varphi_i > -1))\right) = 0 \quad \forall \varphi_k$$

Aus dieser Variation ergeben sich die sog. **Hartree-Fock-Gleichungen**:

$$\begin{aligned} F_i\varphi_i &= \hat{h}_i\varphi_i + \sum_j^N \left\langle \varphi_j|\frac{1}{r_{ij}}|\varphi_j\right\rangle \varphi_i - \sum_j^N \left\langle \varphi_j|\frac{1}{r_{ij}}|\varphi_i\right\rangle \varphi_j \\ &= \epsilon_i\varphi_i, \qquad\qquad i = 1...N \end{aligned} \tag{4.2}$$

Der zweite Term der rechten Seite entspricht der klassischen Wechselwirkung des i-ten Elektrons mit allen übrigen (ohne Korrelationsanteile!), der dritte Term berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit von Elektronen gleichen Spins in Form der Austauschwechselwirkung.

Da die gesuchten φ_i den effektiven Einelektronen-Operator mitbestimmen, ist diese Gleichung nur selbstkonsistent zu lösen: Ausgehend von einem Satz „Start-Orbitale“ werden die Fockoperatoren F_i bestimmt. Unter Verwendung dieser Operatoren F_i werden die Hartree-Fock - Gleichungen 4.2 gelöst. Die dabei erhaltenen Orbitale φ_i werden zur Bestimmung neuer Fock-Operatoren F_i herangezogen, mit denen dann wiederum die HF-Gleichungen gelöst werden. Dieser sogenannte *Self-Consistent-Field-Zyklus* (SCF-Zyklus) wird solange wiederholt, bis sich im Rahmen einer vorgegebenen Genauigkeit die Orbitale φ_i und die als Einelektronen-Energien interpretierten ϵ_i nicht mehr ändern.

Zur konkreten praktischen Durchführung von Hartree-Fock-Rechnungen werden die Ortsanteile der Einelektronen-Orbitale als Linearkombinationen von Basisorbitalen Φ_j dargestellt:

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij}\Phi_j$$

Die Φ_j entstammen z.B. aus HF-Rechnungen an freien Atomen. Sie sind entweder vom Slater-Typ ($\sim e^{-\alpha r}$) oder eine Linearkombination von Gauss-Orbitalen ($\sim e^{-\alpha r^2}$). Physikalisch sinnvoller ist die Verwendung von Slater-Orbitalen, da Molekülorbitale für große Abstände mit $\mathrm{e}^{-\alpha r}$ abfallen. Aus rechentechnischen Gründen werden jedoch Gauss-Funktionen vorgezogen. Mehrere Gauss-Funktionen werden so kombiniert, daß sich näherungsweise die Form einer Slater-Funktion ergibt. Diese Darstellung, $\Phi_j = \sum_k d_{jk}\xi_k$, wird als *Kontraktion* bezeichnet und im Verlauf der HF-Rechnung als unveränderlich angesetzt. Dies ist sinnvoll, da die Kontraktionen gerade den atomaren Orbitalen isolierter Atome entsprechen.

Die Lösung der HF-Gleichung 4.2 reduziert sich also auf die Lösung folgender Matrix-Gleichungen, die auch als „Hartree-Fock-Roothaan - Gleichungen“ [25] bekannt sind:

$$\begin{aligned} F_i\varphi_i &= \epsilon_i\varphi_i = \epsilon_i \sum_j c_{ij}\Phi_j \\ &= \epsilon_i \sum_j c_{ij}(\sum_k d_{jk}\xi_k) \\ & \quad i = 1...N \end{aligned} \tag{4.3}$$

Da die Kontraktionskoeffizienten d_{jk} konstant angesetzt werden, ergibt sich die Lösung der HF-Roothaan - Gleichungen aus der selbstkonsistenten Bestimmung der c_{ij}. Es handelt sich um ein iterativ zu lösendes Eigenwertproblem, das mit Hilfe von Standardverfahren der numerischen Mathematik gelöst werden kann. Mittels der c_{ij} und den sich daraus ergebenden φ_i kann man die elektronische Gesamtenergie des Systems bestimmen:

$$E = \sum_i^{occ.} \epsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{i<j}^{occ.} \left[\langle \varphi_i\varphi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i\varphi_j \rangle - \langle \varphi_i\varphi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_j\varphi_i \rangle \right] \tag{4.4}$$

In der ersten Summe werden neben den Einelektronenenergien sämtliche Wechselwirkungsenergien des betrachteten Elektrons mit allen übrigen beschrieben. Die durch die Summierung doppelt gezählten Wechselwirkungsterme müssen daher in der zweiten Summe korrigiert werden.

Zur Interpretation werden häufig die effektiven Ladungen der einzelnen Ionen herangezogen. Mit Hilfe der sogenannten *Mulliken-Population-Analysis* (MPA) werden alle im System befindlichen Elektronen einzelnen Ionen zugeordnet [26].

Die Berücksichtigung des Spins geschieht in allgemeinster Weise durch die Muliplikation der einzelnen Ortsanteile φ_i mit der Spinfunktion:

$$\varphi_i = \varphi_i^{\uparrow}(\vec{r})|\uparrow> + \varphi_i^{\downarrow}(\vec{r})|\downarrow>$$

Meist wird jedem Molekülorbital von vornherein ein Spinzustand zugeordnet :

$$\varphi_i = \varphi_i^{\uparrow}(\vec{r})|\uparrow> \quad \text{für } i = 1 \cdots N^{\uparrow} \tag{4.5}$$

$$\varphi_{N^{\uparrow}+i} = \varphi_i^{\downarrow}(\vec{r})|\downarrow> \quad \text{für } i = 1 \cdots N^{\downarrow} \tag{4.6}$$

Je nachdem, ob man $\varphi_i^{\uparrow}(\vec{r}) = \varphi_i^{\downarrow}(\vec{r})$ oder $\varphi_i^{\uparrow}(\vec{r}) \neq \varphi_i^{\downarrow}(\vec{r})$ wählt, unterscheidet man zwischen *Restricted HF-* (RHF-) und *Unrestricted HF-* (UHF-) Verfahren

4.2.2 Dichtefunktionaltheorie

Der zweite grundlegende Ansatz zur Beschreibung von Vielelektronensystemen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie basiert auf dem Theorem von Hohenberg und Kohn [27] aus dem Jahre 1964:

Die totale Energie des Grundzustands eines Systems identischer Fermionen ist ein eindeutiges Funktional der Teilchendichte $\rho(\vec{r})$. Diese Grundzustandsdichte minimiert $E[\rho]$.

Die Grundzustandseigenschaften[1] des elektronischen Systems sind folglich durch die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ vollständig und eindeutig charakterisiert. Das bedeutet, daß sich für zwei verschiedene externe Potentiale auch stets zwei verschiedene Elektronendichten ρ ergeben. Deshalb ist es möglich, in der Dichtefunktionaltheorie die Dichte ρ als grundlegende Variable zu verwenden.
In dem von Kohn und Sham 1965 vorgeschlagenen Verfahren wird das Dichtefunktional in folgende Bestandteile zerlegt:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

T_s kennzeichnet die kinetische Energie eines Systems nicht-wechselwirkender Elektronen mit der Elektronendichte ρ. $E_{Hartree}$ ist die klassische Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander und E_{ext} die Wechselwirkung mit dem äußeren Potential (in diesem Fall hervorgerufen durch die Atomkerne). In E_{xc} werden die noch nicht berücksichtigten Austausch- und Korrelationsanteile zusammengefaßt.

Minimierung des Funktionals aus Gl. 4.7 mit Hilfe des Variationsprinizips liefert die sogenannte *Kohn-Sham-Gleichungen*:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r})]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \tag{4.7}$$

$$\text{mit} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{occ} |\varphi_i(\vec{r})|^2; \qquad v_{xc} = \frac{\delta\epsilon_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}$$

Die ersten drei Anteile lassen sich prinzipiell exakt berechnen. Der Austausch- und Korrelationsanteil ist dagegen nur näherungsweise darstellbar. Dazu wird in der Regel im Rahmen der *lokalen Dichte-Approximation* (vgl. Anhang B) auf einen Ausdruck zurückgegriffen, der auf dem homogenen Elektronengas beruht:

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^0[\rho(\vec{r})]d\vec{r}$$

$\epsilon_{xc}^0[\rho]$ kennzeichnet die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen in einem homogenen Elektronengas mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$. Da ϵ_{xc}^0 exakt berechnet werden kann, ist die

[1] Auch die Berechnung von angeregten Zuständen ist unter gewissen Zuständen näherungsweise möglich [28].

LDA auch die am meisten verbreitete Methode zur Berechnung von ϵ_{xc}. Obwohl die LDA die Austausch- und Korrelationsenergie jeweils nur lokal bestimmt, ist sie eine sehr gute Näherung, vor allem in solchen Materialien, in denen sich die Elektronendichte innerhalb eines Wigner-Radius nur geringfügig ändert [29, 30]. Aber auch für atomare Systeme ist die LDA überraschenderweise eine gute Näherung [31].

Für spinpolarisierte Systeme wird zwischen der Spin-up-Elektronendichte $\rho^{\uparrow}$ und der Spin-down-Elektronendichte $\rho^{\downarrow}$ unterschieden. Die gesamte Elektronendichte ergibt sich aus $\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}$, während sich die Spindichte zu $\rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}$ ergibt. Zur Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie wird enstprechend auf die *lokale Spin-Dichte-Approximation* (LSDA) zurückgegriffen:

$$E_{xc}^{\mathrm{LSDA}}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int \left(\rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r})\right) \epsilon_{xc}^{0}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r}$$

$\epsilon_{xc}^{0}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})]$ bezeichnet dabei die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen in einem homogenen, spin-polarisierten Elektronen-Gas mit den Spindichten $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ und $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$.

In dieser Arbeit ist meist von einem über die LDA bzw. LSDA hinausgehenden Funktional für $\epsilon_{xc}[\rho]$ Gebrauch gemacht worden, dem sog. BLYP-Funktional. Es beinhaltet einerseits einen von Becke entwickelten Ausdruck für die Austausch-Energie [32], der die korrekte asymptotische 1/r -Abhängigkeit der Austausch-Energiedichte für große r beschreibt. Die Korrelationsenergie wird durch eine von Lee, Yang und Parr in [33] hergeleitete Formel unter Verwendung von Gradienten-Entwicklungen der lokalen Energiedichte beschrieben (näheres dazu in Anhang B).

Ähnlich wie im Hartree-Fock-Verfahren müssen die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden. Mit Hilfe der selbstkonsistent erzielten Elektronendichte kann die Grundzustands-Energie anhand von Gl. 4.7 bestimmt werden.

Der wesentliche Unterschied der beiden ab-initio-Verfahren besteht in der Beschreibung der Austausch- und Korrelationsenergien. Im HF-Verfahren wird die Austauschwechselwirkung exakt berücksichtigt, Korrelationseffekte dagegen überhaupt nicht. Da letztere immer negativ sind, stellen die im HF-Verfahren berechneten Energien auf jeden Fall eine obere Schranke dar. Unter Beachtung von Koopmans' Theorem [34] lassen sich die in Gl. 4.2 als Lagrangeparameter eingeführten ϵ_i als Einelektronenenergien und ihre Differenzen als Ionisierungsenergien interpretieren. Im Gegensatz dazu werden die Austausch- und die Korrelationswechselwirkung in der DFT näherungsweise mit Hilfe der LDA oder ähnlicher Funktionale beschrieben. Ein weiterer in der Praxis vorteilhafter Unterschied liegt in der benötigten Speicherkapazität: Während in HF-Rechnungen größenordnungsmäßig N^4 Zweizentrenintegrale berechnet werden müssen, sind es in DFT-Rechnungen nur N^3, wobei N die Anzahl der berücksichtigten Basisfunktionen bezeichnet.

Obwohl die Austausch- und Korrelationsenergien in der DFT nur näherungsweise beschrieben werden, wird in vielen Fällen die DFT der HF-Theorie vorgezogen, da beide oben genannten Energieanteile etwa mit derselben Genauigkeit bestimmt werden, was der physikalischen Realität am nächsten kommt [35]. Insbesondere die Korrelationenergien spielen in dem in dieser Arbeit untersuchten semiionischen Perowskit $BaTiO_3$ eine wesentliche Rolle, da sie Ladungen abschirmen und in Zusammenhang mit einem eventuellen Ladungstransfer von Bedeutung sind.

Eine gute Beschreibung der DFT und ihre Anwendung auf kristalline Systeme sowie ein Vergleich mit der HF-Methode findet sich z.B. in [30].

4.3 Embedded-Cluster-Rechnungen (ECR)

Embedded-Cluster-Rechnungen (ECR) stellen die allgemeinste Möglichkeit dar, elektronische Strukturen in Zusammenhang mit Relaxationen eines umgebenden Gitters zu beschreiben.

4.3.1 Grundideen der ECR

Ähnlich wie die Zwei-Regionen-Strategie in Zusammenhang mit Schalenmodellsimulationen besteht die Grundidee der ECR in einer Aufteilung des Kristalls in einen räumlich begrenzten Cluster-Bereich und den umgebenden Restkristall.

Der Cluster besteht meist aus etwa 10-40 Atomen bzw. Ionen. Für seine Beschreibung sind sowohl klassische Potentialverfahren (vgl. Kap. 4.1) als auch quantenmechanische ab-initio-Methoden (vgl. Kap. 4.2) denkbar. Wird der Cluster nach Maßgabe klassischer Potentialverfahren simuliert, so entsprechen die ECR der oben beschriebenen Zwei-Regionen-Strategie. Meist wird jedoch eine Beschreibung im Rahmen von quantenmechanischen ab-initio-Methoden gewählt, um explizit die elektronische Struktur im Cluster erfassen zu können. Der Restkristall wird in Form von Potentialmodellen, wie z.B. dem oben erwähnten Schalenmodell, beschrieben.

Besonderes Augenmerk ist neben der quantenmechanischen Cluster-Simulation und der klassischen Gitterbeschreibung auf die Wechselwirkung zwischen dem quantenmechanischen Cluster und dem klassisch beschriebenen Restkristall zu legen. In unseren Rechnungen wird jeweils paarweise zwischen den Cluster- und den Gitter-Ionen neben der Coulomb-Wechselwirkung noch ein entsprechendes kurzreichweitiges Potential definiert, um im Falle von Geometrieoptimierungen eine möglichst realistische Beschreibung der direkten Nachbar-Nachbar-Wechselwirkung zu erhalten. In Abb. 4.1 sind alle zu berücksichtigenden Wechselwirkungen aufgezeigt: Während die Coulomb-Wechselwirkung jeweils zwischen dem Cluster-Bereich, Region 1, Region 2a und Region 2b wirksam ist, wird eine zusätzliche kurzreichweitige Wechselwirkung nur zwischen Cluster-Bereich, Region 1 und Region 2a definiert.

Ein grundsätzliches Problem betrifft die Fragestellung, inwieweit die quantenmechanische Betrachtung eines willkürlich herausgegriffenen räumlich begrenzten Clusters überhaupt zulässig ist, da die quantenmechanischen Einelektronenorbitale in der Regel über den gesamten Kristallbereich delokalisiert sind.

4.3.2 Orbitallokalisierung nach Adams und Gilbert

Die Möglichkeit einer lokalen Sichtweise bzw. der Orbitallokalisierung wurde von verschiedenen Autoren im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie diskutiert [36, 37]:

Die quantenmechanischen Eigenschaften einer elektronischen Wellenfunktion in einem periodischen Gitter drücken sich durch die Darstellung in Bandstrukturen aus. Die Bänder

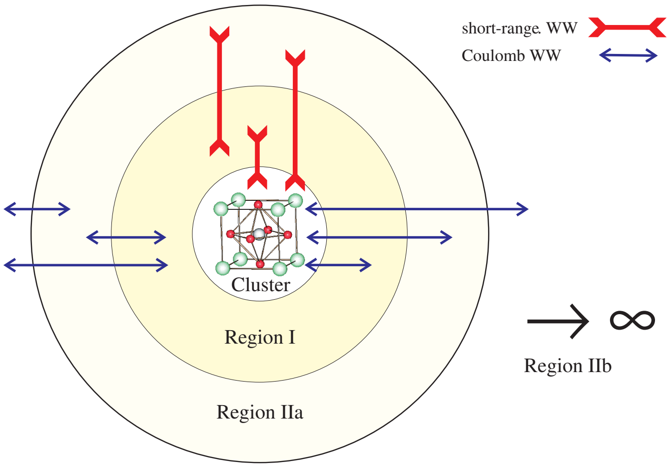

Abbildung 4.1: *Aufteilung des Gesamtkristalls in Cluster-Bereich und Restkristall bestehend aus Region I, Region IIa und Region IIb. Die zwischen den einzelnen Gebieten definierten Wechselwirkungen sind durch verschiedene Pfeiltypen gekennzeichnet.*

sind durch den Bandindex n und die Quantenzahl $\vec{k}$ charakterisiert. Die Einelektronen-Wellenfunktionen entsprechen gitterperiodisch modulierten ebenen Wellen, den Blochfunktionen:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \tag{4.8}$$

$$\text{mit} \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \tag{4.9}$$

Dem steht die chemisch motivierte Sichtweise von an den Atompositionen lokalisierten Elektronenwellenfunktionen gegenüber. In der Tat läßt sich ein Satz Blochfunktionen grundsätzlich auf einen äquivalenten Satz lokalisierter Orbitale transformieren. Die so erhaltenen lokalisierten Orbitale bezeichnet man als Wannier-Funktionen, benannt nach Gregory H. Wannier, der bereits 1937 lokalisierte Elektronenzustände zur Beschreibung von Exitonen in Isolatorkristallen verwendete [38].

Die Blochfunktionen $\Psi_{n\vec{k}}$ und die Wannierfunktionen $\tilde{\Psi}_{n\vec{R}}$ sind durch eine unitäre Fourier-Transformation miteinander verknüpft:

$$\tilde{\Psi}_{n\vec{R}}(\vec{r}-\vec{R}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Die $\tilde{\Psi}_{n\vec{R}}(\vec{r}-\vec{R})$ sind an den Atompositionen $\vec{R}$ zentriert und bilden ein orthogonales Basissystem.

Die Gl. 4.10 ist nur unter Berücksichtigung *aller* $\vec{\text{k}}$-Werte exakt. Nur in Isolator-Kristallen ist die Berechnung der Ladungsdichte anhand endlich vieler Wannier-Funktionen möglich:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{k}}^{occ} |\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 = \sum_{n,\vec{R}}^{occ} |\tilde{\Psi}_{n\vec{R}}(\vec{r}-\vec{R})|^2$$

Hat man im Rahmen des Hartree-Fock-Verfahrens einen Satz kristalliner Einelektronenorbitale bestimmt, so lassen sich diese durch die oben beschriebene Fourier-Transformation auf lokalisierte Wannier-Funktionen transformieren. Greift man diejenigen des Cluster-Bereichs heraus, erhält man eine adäquate Darstellung der lokalen elektronischen Struktur des Cluster-Bereiches.

Die Wannier-Orbitale sind zwar an den Atompositionen zentriert, haben aber dennoch eine gewisse Ausdehnung, so daß es noch erhebliche Wechselwirkungseffekte zwischen Cluster und Restkristall gibt, was einer optimalen Lokalisierung nicht ganz gerecht wird. Um eine Darstellung der elektronischen Struktur im Cluster-Bereich auf der Basis von vollständig im Cluster lokalisierten Funktionen zu erhalten, führt man eine unitäre Fourier-Transformation auf die entsprechenden lokalisierten Orbitale $\widetilde{\varphi_i}$ durch. Dies ist physikalisch dadurch gerechtfertigt, daß eine N-Teilchenzustandsfunktion immer nur bis auf eine unitäre Transformation bestimmt ist.

Statt der herkömmlichen Hartree-Fock-Gleichung betrachtet man eine modifizierte Gleichung, die sogenannte Adams-Gilbert-Gleichung [37]:

$$(F[\rho] + \rho_c W \rho_c)\widetilde{\varphi_c} = \Pi_c \widetilde{\varphi_c}$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \rho_c &= \sum_c^{occ} |\tilde{\varphi}_c(\vec{r})|^2 \\ F[\rho] &= F[\rho_c] + U_{WW}^M + U_{WW}^{SR} \end{aligned}$$

Die $\widetilde{\varphi_i}$ stellen einen Satz lokalisierter Orbitale dar.

Der Fock-Operator F[ρ] wird aufgespalten in den Anteil, der sich nur auf die Cluster-Elektronen bezieht ($F[\rho_c]$) sowie den Wechselwirkungsanteil zwischen Cluster und Rest. Dieser besteht wiederum aus dem langreichweitigen Madelung-Anteil U_{WW}^M sowie dem kurzreichweitigen Anteil U_{WW}^{SR}.

Als Merkmal guter Lokalisierung wird eine verschwindende kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen besetzten Cluster-Orbitalen und Restkristall angenommen:

$$< \varphi_i^c | U_{C-R}^{SR} + \rho_c W \rho_c | \varphi_j^c >= 0$$

Wenn man das Verschwinden des Erwartungswertes der kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen Cluster und Restkristall durch

$$W = -U_{C-R}^{SR}$$

erfüllt, so entspricht dies einer Einbettung des Clusters in das reine Madelung-Potential des Restkristalls. Gleichung 4.10 vereinfacht sich damit näherungsweise zu:

$$(F_c[\rho] + U_{WW}^M)\widetilde{\varphi_i} = \Pi_i \widetilde{\varphi_i}$$

Die Einbettung eines quantenmechanischen Cluster-Bereiches in den Restkristall beschränkt sich also innerhalb dieser Näherung im wesentlichen auf eine quantenmechanische Rechnung in einem isolierten Cluster unter zusätzlicher Berücksichtigung des Madelung-Potentials des Restkristalls, realisiert durch ein Punktladungsfeld. Die $\widetilde{\varphi_c}$ bezeichnen in diesem Fall lokalisierte Molekülorbitale, die keine kurzreichweitige Wechselwirkung mit dem Restkristall mehr besitzen.

Die Einbettung des Clusters in das Madelung-Potential des Restkristalls erweist sich in ionischen Kristallen als gute Beschreibung. In semiionischen Kristallen, wie z.B. dem in dieser Arbeit untersuchten $BaTiO_3$, ist die Einbettung in ein reines Madelung-Potential schon nicht mehr so realistisch, weshalb der explizit quantenmechanisch zu behandelnde Bereich nicht durch reine Punktladungen, sondern durch *Effective-Core-Potentials* begrenzt wird, wodurch neben Ladungseffekten auch Größen- und Austauscheffekte berücksichtigt werden (vgl. Anhang D). In metallischen Kristallen ist die oben beschriebene unitäre Transformation auf endlich viele besetzte Orbitale nicht möglich.

Weitere Möglichkeiten einer Einbettung sind ebenfalls umfangreich getestet worden, von denen die wichtigsten noch kurz erwähnt werden sollen:

- „Einbettung" in das Vakuum, d.h. ohne Berücksichtigung des Restkristalls:
  Diese Darstellung erscheint nur für Molekülbindungen mit geringem Madelung-Potential bei einer entsprechenden Cluster-Größe sinnvoll. Gerade die hier vernachlässigten Wechselwirkungen mit dem Restkristall sind es ja, die man mit Hilfe von ECR berücksichtigen möchte.

- Einbettung durch Absättigung nicht gepaarter Bindungen am Cluster-Rand:
  Vielfach geschieht dies durch H-Atome am Cluster-Rand. Das Absättigen der sog. *dangling bonds* geschieht meist in kovalenten Kristallen, in denen die Elektronen in Elektronenpaarbindungen gebunden sind.

- Einbettung in eine Watson-Kugel mit inverser Cluster-Ladung:
  Dies entspricht einem konstanten äußeren Potential, verursacht durcht den Restkristall. Diese Beschreibung ist physikalisch von eingeschränkter Gültigkeit, da sowohl auf den Anionen- als auch auf den Kationen-Plätzen des Clusters dasselbe Madelung-Potential angenommen wird. Insbesondere werden energetische Abstände zwischen Elektronenlevels auf verschiedenen Plätzen im Gitter nicht korrekt wiedergegeben.

4.3.3 Der Embedded-Cluster-Zyklus

Embedded-Cluster-Rechnungen bestimmen die elektronische Struktur in einem Clusterbereich unter Berücksichtigung des Restkristalls. Die Minimierung der Gesamtenergie des Kristalls geschieht mit Hilfe des **Embedded-Cluster-Zyklus**:

Die Gesamtenergie $E = E(\Psi_C, \{\mathrm{R}_C\}, \{\mathrm{R}_R\})$ des Kristalls wird in Abhängigkeit folgender Komponenten betrachtet:

- Ψ_C : elektronische Zustandsfunktion des Clusters
- $\{R_C\}$: Ionenpositionen im Cluster
- $\{R_R\}$: Ionenpositionen im Restkristall

Folgender Ausdruck ist zu minimieren:

$$E(\Psi_C, \{R_C\}, \{R_R\}) = E_{SM} + E^C_{QM}(\Psi_C, \{R_C\}, \{R_R\}) - E^C_{SM}(\{R_C\}, \{R_R\})$$

Dabei bedeuten E_{SM} die Schalenmodellenergie des Gesamtkristalls, $\mathrm{E}^C_{QM}(\Psi_C, \{R_C\}, \{R_R\})$ die quantenmechanische Cluster-Energie und $\mathrm{E}^C_{SM}(\{R_C\}, \{R_R\})$ die analoge Cluster-Energie im Schalenmodell.
Die Energieminimierung wird über einen mehrstufigen Selbstkonsistenzzyklus erreicht, in dem die Energie jeweils in bezug auf Ψ_C, $\{\mathrm{R}_C\}$ und $\{\mathrm{R}_R\}$ minimiert wird:

Die wechselseitige Anpassung von Wellenfunktion Ψ_C und Cluster-Koordinaten $\{R_C\}$ im festgehaltenen äußeren Gitter kennzeichnet den **Cluster-Zyklus**:

- Bei festgehaltenem äußerem Gitter und zunächst festgehaltenen Cluster- Koordinaten wird in einem elektronischen SCF-Zyklus die Wellenfunktion im Cluster bestimmt (vgl. Kap. 4.2).
- Anhand der bestimmten Cluster-Wellenfunktion und der Energie-Gradienten auf den Atompositionen wird ein neuer Satz Cluster-Koordinaten bestimmt[2] (Geometrieoptimierung (GO)).
- In dem neuen Satz von Cluster-Koordinaten wird eine neue Wellenfunktion berechnet.

Ist obiger Zyklus konvergiert, so schließt sich der **Gitter-Zyklus** an:

- Das äußere Gitter wird an die aktuelle Cluster-Struktur angepaßt. Dazu wird der quantenmechanische Cluster durch einige Punktladungen ersetzt, die bis zu einer gewissen Ordnung dieselben Multipolmomente aufweisen wie der quantenmechanisch behandelte Cluster.

[2] Die Bestimmung eines neuen Koordinatensatzes anhand der Gradienten auf den Ionenpositionen ist durchaus nicht trivial. Mehrere Verfahren sind dabei denkbar. Näheres dazu in Anhang E und [39].

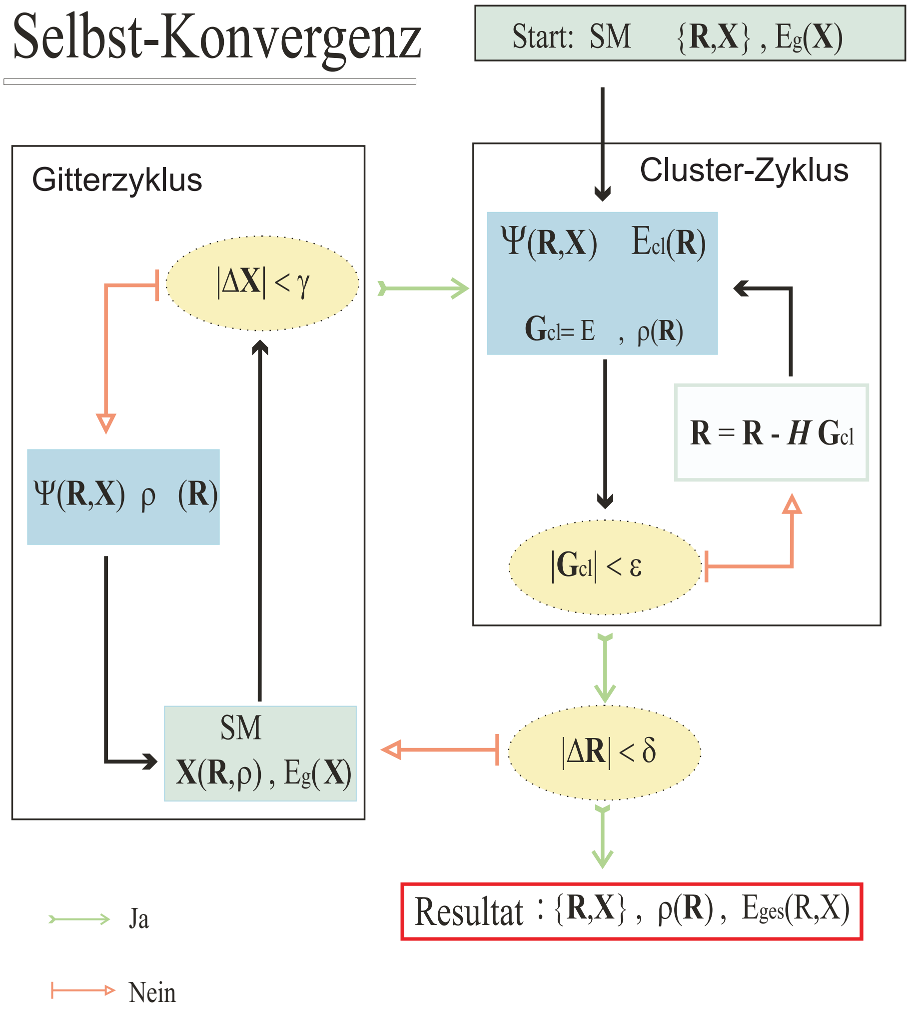

Abbildung 4.2: *Embedded-Cluster-Zyklus*

- In dem neu bestimmten Gitter folgt eine neue SCF-Rechnung für den Cluster.
- An die so erhaltene neue Cluster-Struktur wird wiederum das äußere Gitter angepaßt.

Cluster-Zyklus und Gitterzyklus werden so lange abwechselnd durchgeführt, bis die Cluster-Wellenfunktion, die Cluster-Koordinaten sowie das äußere Gitter miteinander im Gleichgewicht stehen. Eine graphische Veranschaulichung des Embedded-Cluster-Zyklus stellt Abb. 4.2 dar.

4.3.4 Möglichkeiten und Grenzen von Embedded-Cluster-Rechnungen

Wie schon erwähnt, besteht die grundsätzliche Zielsetzung von Embedded-Cluster-Rechnungen in einer Beschreibung eines begrenzten Cluster-Bereichs in Zusammenhang mit etwaigen Einflüssen des umgebenden Gitters. Auf diese Weise können sowohl elektronische Strukturen in einer quantenmechanisch adäquaten Form, als auch Reaktionen des restlichen Kristallfeldes, wie z.B. Polarisierungsbeiträge, in *einer* Rechnung berücksichtigt werden. Für die quantenmechanische Beschreibung des Clusters können z.B. je nach Fragestellung quantenmechanische Standardverfahren wie z.B. HF-Theorie oder die DFT verwendet werden. Um das äußere Gitter und seine Reaktion auf den quantenmechanischen Cluster möglichst realistisch zu simulieren, bietet sich eine Darstellung im Rahmen von Punktladungen an, deren Positionen mit Hilfe des Schalenmodells bestimmt worden sind. Auf diese Weise können sowohl ionische als auch elektronische Polarisierungseffekte im Gitter berücksichtigt werden. Ein wesentlicher Aspekt betrifft die Beschreibung des Grenzbereiches zwischen Cluster und Gitter. In dieser Arbeit werden die Cluster-Randionen noch durch sog. ECP's beschrieben, wodurch die Lokalisierung der Wellenfunktion auf den Cluster-Bereich gewährleistet ist und zusätzliche Austausch- und Größeneffekte simuliert werden.

Im Gegensatz beispielsweise zu Bandstruktur-Rechnungen wird in ECR im Realraum und nicht im k-Raum gerechnet, so daß die Methode optimal an die Simulation von punktartigen Defekten angepaßt ist.

Wie bei jeder theoretischen Simulation muß man die Verläßlichkeit der Methode in Hinblick auf Cluster-Größe, Basissatz-Qualität, verwendete Parameter u.ä. prüfen. Dies geschieht in Zusammenhang mit Ti^{3+}-Zentren und Sauerstoff-Leerstellen einerseits durch die Verwendung verschiedener Cluster, die sich hinsichtlich Größe, Struktur und Symmetrie unterscheiden, und andererseits durch die Verwendung diverser Modifikationen des Basissatzes und des äußeren Gitters. Obwohl sich teilweise unterschiedliche Zahlenwerte ergeben, sind die grundsätzlichen Aussagen aber immer gleich.

Ein abschließender Vergleich mit Bandstrukturrechnungen unterstützt die Aussagekraft der in dieser Arbeit diskutierten Embedded-Cluster-Rechnungen.

4.4 Anwendungen von Schalenmodellrechnungen auf $BaTiO_3$

Die in dieser Arbeit verwendeten intrinsischen Schalenmodell-Parameter (Tabelle 4.1) sowie die entsprechenden Parameter der kurzreichweitigen Potentiale (Tabelle 4.2) stammen im Falle von $BaTiO_3$ aus einer least-square Anpassung an experimentell bekannte Kristalldaten [7] (zur Methode der Parameterbestimmung s. Anhang A). Auf die kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen Kationen wurde verzichtet, um die Zahl der Fitparameter möglichst gering zu halten. Dies wird durch den geringen Überlapp zwischen den Ionen Ba^{2+} und Ti^{4+} mit jeweils abgeschlossenen Elektronenschalen gerechtfertigt. In Tabelle 4.3 sind weitere in dieser Arbeit verwendete extrinsische Potentialparameter angegeben, die ebenfalls aus Anpassungen an experimentelle Daten ermittelt wurden [7].

Ion	X/e	Y/e	k/(eV/Å^2)
Ba^{2+}	0.152	1.848	29.10
Ti^{4+}	39.863	-35.863	65974.00
O^{2+}	0.389	-2.389	18.41

Tabelle 4.1: *Schalenparameter für $BaTiO_3$: X: Core-Ladung; Y: Shell-Ladung; k: Federkonstante zwischen Core und Shell*

k.-r. WW	A/eV	ρ/Å	C/(eVÅ^6)
Ba^{2+} - O^{2-}	1214.4	0.3522	8.0
Ti^{4+} - O^{2-}	877.2	0.38096	9.0
O^{2-} - O^{2-}	22764.0	0.1490	43.0

Tabelle 4.2: *Potentialparameter für die intrinsische kurzreichweitige WW in $BaTiO_3$:*
$V = A \cdot \exp(-r/\rho) - C/r^6$

k.-r. WW	A/eV	ρ/Å
Li^{+} - O^{2-}	292.3	0.3472
Na^{+} - O^{2-}	611.1	0.3535
K^{+} - O^{2-}	902.8	0.3698
Mg^{2+} - O^{2-}	1428.5	0.2945
Fe^{3+} - O^{2-}	1102.4	0.3300
Fe^{2+} - O^{2-}	1207.6	0.3084
Al^{3+} - O^{2-}	1474.4	0.3006
Sc^{3+} - O^{2-}	1299.4	0.3312
Ti^{3+} - O^{2-}	1715.7	0.3069

Tabelle 4.3: *Potentialparameter für die extrinische kurzreichweitige WW in $BaTiO_3$:*
$V = A \cdot \exp(-r/\rho)$

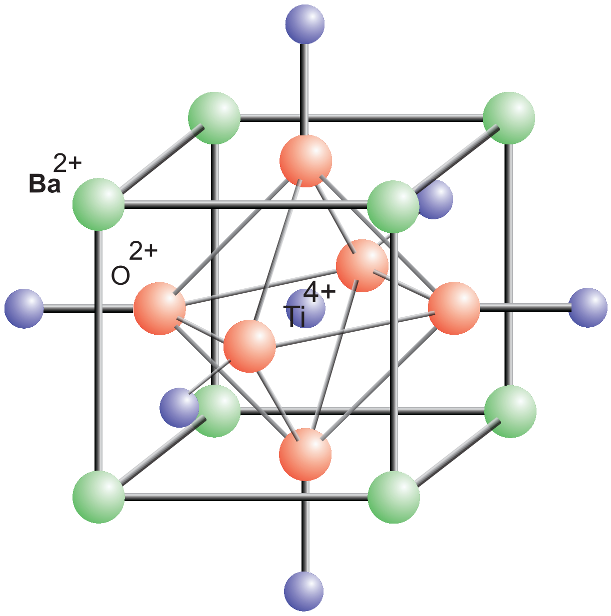

Abbildung 4.3: *Cluster* C1*;*
Das innere Ti-Ion wird von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. Die angrenzenden Barium und Titan-Ionen werden mit Hilfe von Effective-Core-Potentials (ECP's) beschrieben.

4.5 Anwendungen von ECR auf $BaTiO_3$

Allen in dieser Arbeit diskutierten Embedded-Cluster-Rechnungen in $BaTiO_3$ liegen vier verschiedene Cluster-Typen zugrunde, die sich hinsichtlich Struktur und Größe unterscheiden (vgl. Abb. 4.3 bis 4.6).

Der einfachste Cluster *C1* ist durch die Strukturformel $TiO_6Ba_8Ti_6$ gegeben. Kennzeichnend ist das zentrale Ti-Ion, das von einem Sauerstoffoktaeder umgeben wird. Die nächsten Ba- und Ti-Nachbarn werden in der Regel nicht direkt quantenmechanisch sondern in Form von sog. *Effective-Core-Potentials* (ECP's) näherungsweise beschrieben (vgl. Anhang D und [40, 41]). Zur Simulation des Ti^{3+}-Polarons wird die Ladung des Clusters um eine negative Ladung erhöht, für Rechnungen in bezug auf die Sauerstoffleerstelle wird ein Sauerstoff-Ion aus dem Cluster entfernt und die gesamte Cluster-Ladungsdichte um +2 erhöht. Cluster *C1* ist sehr flexibel und wird insbesondere für diverse Variationen des Basissatzes verwendet. Ein gewisser Nachteil des Clusters *C1* ist in seiner Symmetrie bezüglich der am Rande befindlichen Sauerstoffleerstelle zu sehen: Die Sauerstoff-Ionen „sehen“ in dem Cluster *C1* lediglich eine C_{4v}-Symmetrie, korrekt wäre aber eine D_{4h}-Symmetrie.

Deshalb wird in Cluster *C2* ein Sauerstoff-Ion als Zentralion gewählt. Die Strukturformel ist $OTi_2O_{10}Ba_{12}Ti_{10}$. Die äußersten 12 Ba-Ionen und 10 Titan-Ionen werden ähnlich wie in Cluster *C1* durch ECP's dargestellt. Eine Sauerstoffleerstelle kann man entweder unter Beibehaltung der Symmetrie auf dem zentralen Sauerstoff ansetzen oder symmetriebrechend auf einem der außen auf der Hauptachse sitzenden Sauerstoffplätze annehmen.

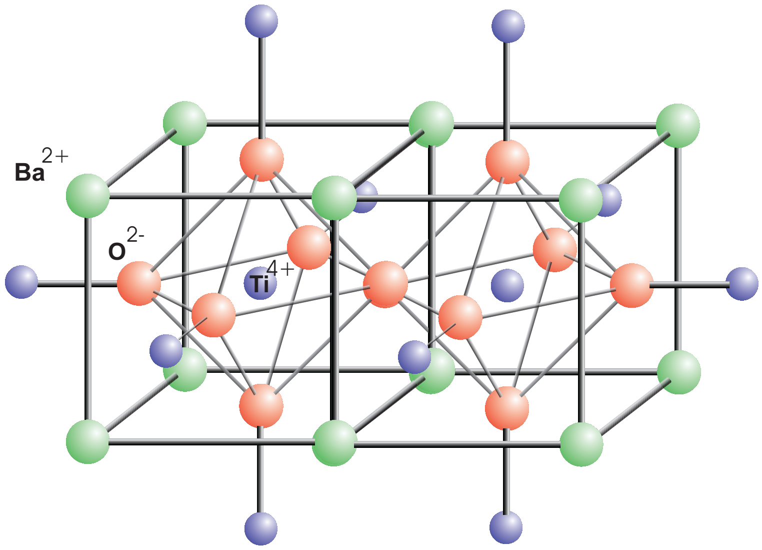

Abbildung 4.4: *Cluster* C2;
Er ist gekennzeichnet durch zwei benachbarte Sauerstoffoktaeder mit den darin befindlichen Titan-Ionen. Die umliegenden 12 Barium-Ionen und die 10 Titan-Ionen werden durch ECP's simuliert.

Während Cluster *C2* durch eine flexible Beschreibung der vierzähligen Hauptsymmetrie-Achse gekennzeichnet ist, wird in Cluster *C3* mehr auf eine dazu senkrecht liegende Ebene abgezielt. Die Strukturformel lautet: $TiO_6Ti_8O_8Ba_8Ti_2$. Während die Ba-Ionen und die auf der Achse außen liegenden Titan-Ionen wie bisher durch reine ECP's dargestellt werden, werden die Titan-Ionen am Rande der xy-Ebene durch ECP's beschrieben, bei denen noch zusätzlich Basisfunktionen mit d-Charakter zugelassen werden. Auf diese Weise kann eine mögliche Delokalisierung eines eingefangenen Elektrons in der Ebene physikalisch sinnvoller beschrieben werden.

Zur Untersuchung der Einflüsse verschiedener Basisfunktionen wurde in Zusammenhang mit neutralen Sauerstoff-Leerstellen ein sehr kleiner Cluster (*C4*) verwendet, der lediglich aus der zentralen V_O sowie den beiden angrenzenden Titan-Ionen besteht (Abb. 4.6). Da die Beschreibung durch diesen Cluster sehr rudimentär ist, sind die so erhaltenen Aussagen nur qualitativ zu verstehen.

Alle vier Cluster-Typen werden zur Simulation des Madelung-Potentials von einem Punktladungsfeld von ca. 5000 Ionen umgeben. Dies entspricht einem Radius von ca. drei Gitterzellen um den Cluster herum.

Da in $BaTiO_3$ kovalente Bindungsanteile eine große Rolle spielen, ist eine Berücksichtigung der Korrelationswechselwirkung von großer Wichtigkeit, weshalb in unseren Rechnungen grundsätzlich von der DFT ausgegangen wird (s. Anhang 4.2). Zur Beschreibung des Austausch- und Korrelationspotentials wird das BLYP-Funktional herangezogen (s. Anhang B). In einigen Fällen werden HF-Rechnungen zu Vergleichszwecken herangezogen.

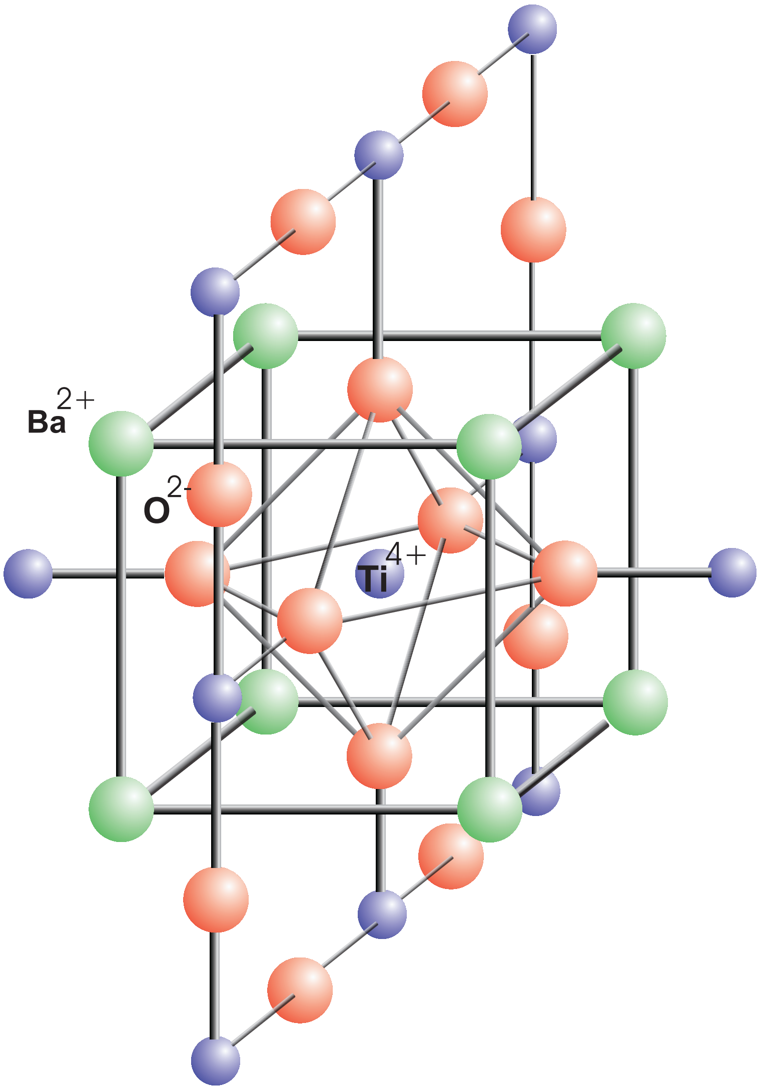

Abbildung 4.5: *Cluster C3;*
Im Gegensatz zu den Clustern C1 und C2 wird die Ebene senkrecht zur C_4-Achse betont. Die am Rand dieser Ebene liegenden Titan-Ionen werden durch ECP's und zusätzliche an die ECP's angepaßte d-artige Basisfunktionen beschrieben, wodurch die Möglichkeit einer Delokalisierung gegeben ist.

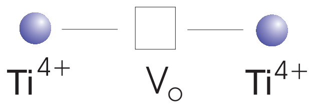

Abbildung 4.6: *„Mini-Cluster“ C4;*
Hilfscluster zur näherungsweisen Abschätzung der U-Werte in verschiedenen Methoden und Basissätzen.

Kapitel 5

Simulation von Ti^{3+}-Polaronen in $BaTiO_3$

5.1 Der Jahn-Teller-Effekt in $BaTiO_3$

In besonders reinen Kristallen, d.h. in solchen, in denen insbesondere nur sehr wenig extrinsische Akzeptoren enthalten sind, treten ohne zusätzliche Reduktionsbehandlungen als Kompensation einer Nb^{5+}-Hintergrundverunreinigung Ti^{3+}-Zentren mit einem t_2-Grundzustand auf. Sie werden als selbsteingefangene Jahn-Teller-Polaronen identifiziert [42]. Für die Stabilisierung eines Elektrons in Form eines Jahn-Teller-Polarons sind zwei Effekte verantwortlich:

Zum einen wird durch die Ankopplung an die hydrostatische Atmungsmode der umgebenden Liganden („Breathing“) die negative Ladung des eingefangenen Elektrons sehr effektiv abgeschirmt. Dadurch ergibt sich eine Energieabsenkung um $E_{\mathrm{Breathing}}$.

Zum anderen ergeben sich zusätzliche Stabilisierungseffekte aus dem Jahn-Teller-Effekt. Er beruht auf folgendem 1937 von Jahn und Teller formuliertem Theorem [43]:

Befindet sich ein nichtlineares Molekül bzw. eine Störstelle in einem elektronisch entarteten Zustand, so existiert mindestens eine symmetrieerniedrigende Verzerrung, die die elektronische Entartung aufhebt.

Voraussetzung für den Jahn-Teller-Effekt ist also eine Bahnentartung des rein elektronischen Zustandes; sie kann durch die Kopplung mit einer definierten Verzerrungsmode aufgehoben werden. Es entsteht ein neuer vibronischer Zustand mit niedrigerer Symmetrie, dessen Energie um die Jahn-Teller-Energie E_{JT} abgesenkt ist.

Welche Moden jeweils koppeln können, hängt von den Symmetrieeigenschaften des Systems ab: Nach dem Hellmann-Feynman-Theorem (vgl. Anhang E) ergibt sich die Kraft entlang einer verallgemeinerten Kernkoordinate Q_k aus:

$$F_k = -\langle \Psi_i | \frac{\delta V}{\delta Q_k} | \Psi_i \rangle$$

Transformiert Ψ_i wie eine Komponente der irreduziblen Darstellung Γ_{el} und Q_k und damit auch $\frac{\delta V}{\delta Q_k}$ wie eine Komponente der irreduziblen Darstellung Γ_k, so muß die Produktdarstellung

$$\Gamma_{el} \otimes \Gamma_k \otimes \Gamma_{el}$$

die identische Darstellung Γ_1 enthalten, damit sich eine Kraft $F_k \neq 0$ ergibt.

Im Falle der Atmungmode, die der Darstellung Γ_1 entspricht, ist eine Kopplung folglich trivialerweise gegeben.

In rein kubischer Symmetrie befindet sich das Ti^{3+}-Ion in einem $3d^1$-Zustand, dessen fünffache Entartung durch das kubische Kristallfeld in einen dreidimensionalen t_2-Zustand und einen energetisch höherliegenden e-Zustand aufgespalten wird (s. Abb. 3.1). Die dreifach entarteten t_2-Zustände werden durch die Ankopplung an eine Schwingungs-e-Mode des Kristallgitters in einen zweidimensionalen und einen energetisch günstigeren eindimensionalen Zustand aufgespalten (s. Abb. 3.1). Das Elektron lokalisiert durch den $t_2 \otimes e$-JT-Effekt in den energetisch tiefsten t_2-$3d_{xy}$-Zustand. Die Symmetrie wird insgesamt von O_h zu D_{4h} erniedrigt.

Die Polaronenenergie E_{Pol} ergibt sich also als Summe aus der Energie durch die Ankopplung an die Atmungsmode ($E_{Breathing}$) und der Jahn-Teller-Energie (E_{JT}).

5.2 Quantenmechanischer Zugang

Zur ersten Abschätzung der oben erläuterten Effekte, die zur Eingrabung eines Elektrons führen, wurde der Cluster *C1* verwendet. Die Beschreibung der inneren Cluster-Ionen mit Hilfe der Basissätze Ti-LDA sowie O-DZP ist recht flexibel, die äußeren Cluster-Ionen werden durch ECP's beschrieben (vgl. Anhang C). Zusätzlich wurden auf den Ti-Ionen noch weitere an das Ti-ECP angepaßte d-artige Basisfunktionen definiert, um eine gewisse Delokalisierung des eingefangenen Elektrons zu ermöglichen. Die quantenmechanische Rechnung beruht auf der DFT/BLYP-Näherung. Obwohl im Cluster *C1* keine Hauptrichtung ausgezeichnet ist, ergibt sich quantenmechanisch eine Lokalisierung des eingefangenen Elektrons in den Ti-t_2-d_{xy}-Zustand. Die anschließende Geometrieoptimierung koppelt an diesen xy-artigen Zustand dergestalt an, daß sich die Relaxationen der Liganden in z-Richtung anders verhalten als diejenigen in x- bzw. y-Richtung. Das Elektron delokalisiert sich zu einem gewissen Teil auf die umgebenden Ti-Ionen. Es wurde ebenfalls eine Geometrieoptimierung mit erzwungener O_h-Symmetrie versucht, die aber zu Konvergenzproblemen führte. Es ergibt sich immer eine spontane Symmetriebrechung, die zu einer Lokalisierung des Elektrons in der xy-Ebene führt. Der JT-Effekt wird also in den Embedded-Cluster-Rechnungen mit

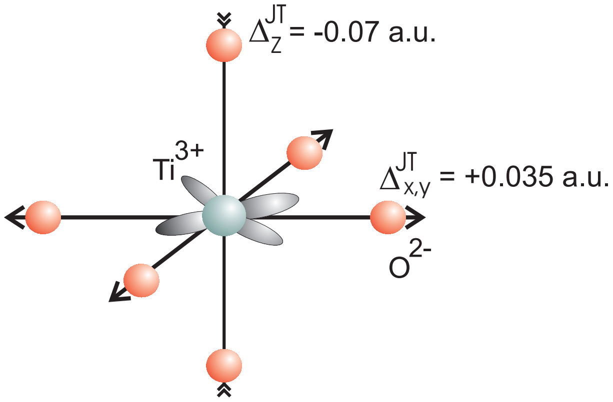

Abbildung 5.1: *Verzerrungsmode der umgebenden Liganden um ein in einem t_2-$3d_{xy}$-Zustand eingefangenes JT-Elektron*

Hilfe des kleinen Clusters *C1* bereits korrekt wiedergegeben.

Da aus experimenteller Sicht von einem intermediären, d.h. von einem etwas ausgedehnteren Polaron ausgegangen wird, wird im folgenden eine Beschreibung mit Hilfe des Clusters *C3* verwendet (Abb. 4.5). In ihm wird die xy-Ebene besonders gut beschrieben. Neben dem zentralen Titan-Ion werden noch die acht in dieser Ebene benachbarten Ti-Ionen sowie die dazwischen liegenden Sauerstoff-Ionen im quantenmechanischen Cluster berücksichtigt. Insbesondere werden auf den äußeren Ti-Ionen verschiedene d-artige Basisfunktionen definiert, so daß sich auch im Außenbereich des Clusters Elektronendichte ansammeln kann.

Nach vollständigem Durchlaufen des Embedded-Cluster-Zyklus ergab sich die in Abbildung 5.1 dargestellte Situation: Das Ti^{3+}-JT-Elektron wird entsprechend der Erwartung in einem t_2-$3d_{xy}$-Grundzustand eingefangen. Der Titan-Sauerstoff-Abstand in x- und y-Richtung ergibt sich zu 3.870 a.u., der entsprechende Abstand in z-Richtung beträgt 3.765 a.u.. Diese Positionen entstehen durch eine Überlagerung der beiden oben genannten Effekte: Unter Berücksichtigung der e-artigen Verzerrungsmode durch den JT-Effekt ergibt sich ein gewichteter Mittelwert von d_M=3.835 a.u. für den Titan-Sauerstoff-Abstand. Der reine Breathing-Anteil an der gesamten Verzerrungsmode berechnet sich also zu d_M-$d_{perf.}$ = +0.06 a.u., dem die JT-Mode mit Δ_z^{JT} = -0.07 a.u. und $\Delta_{x,y}^{JT}$ = +0.035 a.u. überlagert ist. Die Elektronendichte-Verteilung in der xy-Ebene ist in einem größeren Bereich in Abbildung 5.4 dargestellt.

Die eigentliche Polaronenenergie (E_{Pol}) ergibt sich durch einen Vergleich dieses JT-Zustandes, in dem das Elektron an *einem* Titan durch Gitterrelaxationen aufgrund des „Breathings“ und des JT-Effekts lokalisiert ist, mit einem entsprechenden Leitungsbandzustand. Im Rahmen von Embedded-Cluster-Rechnungen wird solch ein Bandzustand am realistischten durch eine perfekte Cluster- und Gittergeometrie beschrieben. Bei der Berechnung eines völlig delokalisierten Bandzustands muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Methode der Embedded-Cluster-Rechnungen genau genommen nur bedingt geeignet ist, da nur ein Kristallausschnitt quantenmechanisch korrekt beschrieben wird und das Elektron nur im

Cluster-Bereich delokalisert ist. Insofern ist der kinetische Energiegewinn durch Delokalisierung in Embedded-Cluster-Rechnungen nicht ausreichend berücksichtigt[1]. Der Energiegewinn durch die Bandbildung, sprich durch die Delokalisierung, wird im allgemeinen durch die halbe Leitungsbandbreite abgeschätzt.

Nach vollständigem Durchlaufen des Embedded-Cluster-Zyklus ergibt sich eine Eingrabungsenergie von 2.15 eV. Aus Bandstrukturrechnungen berechnet Neumann eine Leitungsbandbreite von ca. 4 eV [44]. Dementsprechend läßt sich aus unseren Rechnungen eine Polaronenenergie E_{Pol} von etwa 0.15 eV abschätzen. Dies entspricht etwa der aus dem Experiment gefolgerten Energie eines Polarons[2].

Ein weiterer experimentell und gleichzeitig theoretisch genauer zugänglicher Wert ist die reine JT-Energie, die sich zusätzlich zum hydrostatischen Anteil aus der Ankopplung des elektronischen Zustandes an die Schwingungsmode des Gitters mit e-Symmetrie ergibt. Anhand der g-Werte wurde von Scharfschwerdt eine JT-Energie von etwa 0.133 eV gefunden [18]. Wie schon erwähnt, ergibt sich in neueren Abschätzungen mit einem aufgrund des Einbaus in den Kristall um etwa 70% reduzierten Spin-Bahn-Kopplungsparameter ein korrigierter Wert von etwa 0.095 eV (linkes Termschema in Abb. 3.4, dort ist die Axialfeldaufspaltung der t_2-Zustände gleich 3 E_{JT}).

Aus Sicht der Embedded-Cluster-Rechnungen wäre eine Geometrieoptimierung in O_h-Symmetrie notwendig, um den rein hydrostatischen Energiegewinn $E_{\mathrm{Breathing}}$ durch Gitterverzerrung von der gesamten Polaronen-Energie $E_{\mathrm{Eingrabung}}$ zu separieren. Die JT-Energie ergäbe sich dann aus $E_{\mathrm{Eingrabung}}$ - $E_{\mathrm{Breathing}}$. Durch den implizit in der Natur und damit auch in den Rechnungen immer vorhandenen JT-Effekt sind solche Rechungen mit erheblichen Konvergenzschwierigkeiten verbunden, da der elektronische Zustand im Laufe eines SCF-Zyklus immer von sich aus in den JT-Zustand übergeht.

Die Bestimmung der JT-Energie geschah stattdessen auf folgende Weise: Ausgehend von dem im Rahmen des vollständigen Embedded-Cluster-Zyklus errechneten Zustand wurde die Energie-Differenz zwischen dem t_2-xy-Grundzustand und dem durch Orbitalvertauschungen erzwungenen t_2-xz-Zustand in der ansonsten unverändert gelassenen Geometrie bestimmt. Diese Energiedifferenz entspricht der dreifachen Jahn-Teller-Energie [45]. Im Rahmen dieses Verfahrens ergab sich aus unseren Simulationen ein Wert für die JT-Energie von 0.09 eV. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit der in Kapitel 3 mit einem modifizierten Spin-Bahn-Kopplungsparameter abgeschätzten experimentellen JT-Energie von 0.095 eV. Die insgesamt erhaltenen Energieabsenkungen aufgrund des Breathings und des JT-Effektes sowie die entsprechenden Relaxationen sind in Tab. 5.1 angegeben.

[1]Der prinzipielle Ausweg, den Cluster so groß zu wählen, daß er mehrere Titan-Ionen in einer quantenmechanisch ausgewogenen Form beschreiben könnte, ist leider aus rechentechnischen Gründen (noch) nicht durchführbar.

[2]Diese experimentell bestimmte JT-Energie wurde für ein kleines JT-Polaron ermittelt, welches aus einem intermediären Polaron durch schwache Anderson-Lokalisierung hervorgeht. Da bereits geringe Potentialfluktuationen zu einer solchen Bildung von kleinen Polaronen führen können, ist der obige Wert von E_{JT}=0.095 eV auch repräsentativ für das intermediäre Polaron, das Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist.

Effekt	Δ E	Reaktion der Liganden
Breathing ($E_{Breathing}$) JT-Effekt (E_{JT})	2.06 eV 0.09 eV	$\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.06$ a.u. $\Delta x = \Delta y = 0.035$ a.u.; $\Delta z =$ -0.07 a.u.
Breathing + JT-Effekt	2.15 eV	$\Delta x = \Delta y = 0.095$ a.u.; $\Delta z =$ -0.01 a.u.
kinetischer Energiegewinn = halbe Leitungsbandbreite	$\approx$2.0 eV	
Polaronen- Energie	$\approx$0.15 eV	

Tabelle 5.1: *Im Rahmen von Embedded-Cluster-Rechnungen in Cluster C3 erhaltene Relaxationen aufgrund des Breathings und des Jahn-Teller-Effektes sowie die daraus resultierenden Energieabsenkungen. Die Polaronenenergie E_{Pol} ergibt sich durch einen Vergleich mit der Energie, die im Bandzustand aus der Delokalisierung des Elektrons folgt (halbe Leitungsbandbreite).*

Ein Vergleich der Rechnungen im größeren Cluster *C3* mit denen im kleineren Cluster *C1* zeigt darüberhinaus, wie wesentlich die Delokalisierung des JT-Polarons in der xy-Ebene in Hinblick auf die Eingrabung und damit auf die Polaronenenergie ist. In Abb. 5.2 sind die sich ergebenden Delokalisierungen im Cluster *C1* und im Cluster *C3* sowie die daraus resultierenden Einrabungsenergien dargestellt. Deutlich ergibt sich, daß die im größeren Cluster *C3* besser mögliche Delokalisierung auf die in (100)- und in (110)-Richtung benachbarten Titan-Ionen eine stärkere Eingrabung mit sich bringt. Die Eingrabungsenergie ist mit 2.15 eV signifikant größer als diejenige, die im kleinen Cluster *C1* bestimmt wurde (1.80 eV). Aus experimenteller Sicht scheint deshalb nur der im großen Cluster erzielte Wert realistisch zu sein, da sich nur in diesem Modell eine Eingrabungsenergie ($E_{Breathing}$ + E_{JT}) ergibt, die größer ist als die halbe Leitungsbandbreite, und nur so ein Elektroneneinfang in Form eines Polarons zu beschreiben ist.

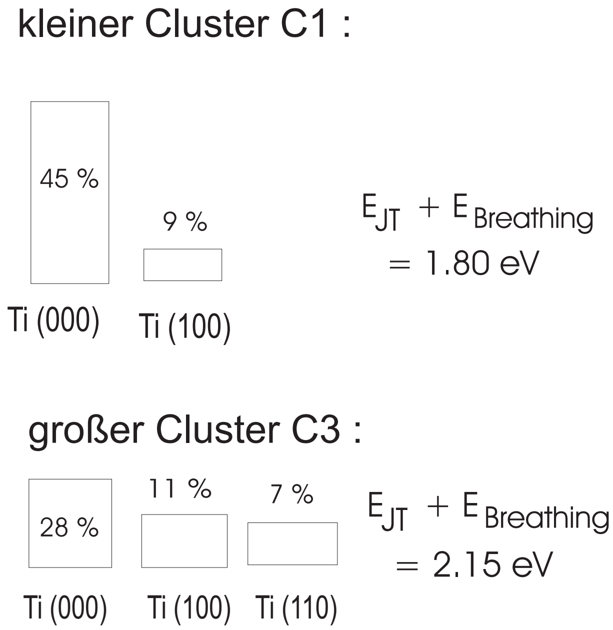

Abbildung 5.2: *Abhängigkeit der Polaronenenergien von der Delokalisierung des eingefangenen Polarons. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Elektronendichten, die den jeweiligen Ti-Ionen zuzuordnen ist. Im kleinen Cluster C1 ist die gesamte Elektronendichte über das zentrale Titan-Ion sowie über alle sechs in den (100)-Richtungen benachbarten Ti-Ionen delokalisiert. Im größeren Cluster C3 ist die Elektronendichte über das zentrale Ti-Ion sowie die in der xy-Ebene benachbarten Ti-Ionen in den (100)-Richtungen und in den (110)-Richtungen delokalisert (vgl. Abb. 5.3).*

5.3 Darstellung der Elektronendichte

Zusammen mit Herrn Dipl.-Phys. Stephan Többen wurde das Programmpaket „VISUAL“ entwickelt, das es gestattet, die sich aus den quantenmechanischen Molekülorbitalen ergebende Ladungsdichte in Form von Elektronendichteplots in einer beliebigen Ebene anschaulich darzustellen (vgl. Anhang F). Die Bestimmung der dem betrachteten Elektron zuzuordnenden Elektronendichte geschieht durch Differenzbildung zwischen den Elektronendichten, die aus zwei äquivalenten Rechnungen mit bzw. ohne eingefangenem Elektron folgen. Alternativ kann auch die Spindichtedifferenz betrachtet werden.

In den Abbildungen 5.3 und 5.4 ist die dem JT-Polaron zuzuordnende Elektronendichte dargestellt, einmal als dreidimensionales Profil über einem Gitter und einmal in Form des sich daraus ergebenden Konturplots. Die Ausschnitte zeigen die im Cluster *C3* ausgezeichnete Ebene (vgl. Abb. 4.5) mit insgesamt 9 Titan-Ionen sowie den dazwischen liegenden 12 Sauerstoff-Ionen. Zu erkennen ist die bevorzugte Anlagerung von Elektronendichte am zentralen Ti in den t_2-$3d_{xy}$-Orbitalen (rot gefärbte Doppelkeule in der Mitte von Abb. 5.3) sowie in geringerem Umfang an den vier in den (100)-Richtungen benachbarten Titan-Ionen, ebenfalls in t_2-$3d_{xy}$-Orbitalen (grün gefärbte Doppelkeulen). Zumindest in Ansätzen ist die d-artige Orbitalstruktur an den in (110)-Richtung benachbarten Titan-Ionen ebenfalls noch zu erahnen. Die Elektronendichten an dem zentralen Titan-Ion, den in (100)-Richtung benachbarten und den in den (110)-Richtungen benachbarten Titan-Ionen verhalten sich etwa wie 28:11:7 (s. Abb. 5.2). Weiterhin auffällig ist die Änderung der Elektronendichte an den Sauerstoff-Ionen. Als Reaktion auf die erhöhte Ladungsdichte auf den Titan-Ionen kommt es an den Sauerstoff-Ionen zu einer elektronischen Polarisierung: Die Sauerstoff-p-Orbitale, die sich jeweils entlang der Verbindungsachse zwischen zwei Titan-Ionen erstrecken (σ-Orbitale), werden gegenüber denjenigen senkrecht zur Verbindungsachse (π-Orbitale) energetisch begünstigt. Infolgedessen kommt es zu einem Ladungstransfer von den π-Orbitalen in die σ-Orbitale. In Abbildung 5.3 ist dies an den grün gefärbten σ-Orbitalen und den blau gefärbten π-Orbitalen an den Sauerstoff-Ionen zu erkennen. Die Abnahme der Elektronendichte in den Sauerstoff-π-Orbitalen ergibt sich ebenfalls aus den nach unten zeigenden Peaks in der dreidimensionalen Darstellung in Abb. 5.4. Insgesamt bleibt die Elektronendichte an den Sauerstoff-Ionen praktisch konstant, das JT-Polaron lokalisiert sich also fast nur auf den Titan-Ionen.

In den Abbildungen 5.5 und 5.6 ist die Spindichtedifferenz dargestellt. Auch hier ist die positive Spindichte des ungepaarten Elektrons auf dem zentralen Titan und in geringerem Maße an den in (100)-Richtung und in (110)-Richtung benachbarten Titan-Ionen zu erkennen. Die negative Spindichtedifferenz, die sich an den Sauerstoff-π-Orbitalen lokalisiert, entspricht dem Austausch- und Korrelationsloch. Deutlich wird dies an den rot gefärbten π-Orbitalen in dem Konturplot der Spindichte 5.5 sowie den nach unten zeigenden Peaks in der 3-dimesionalen Darstellung in Abb. 5.6.

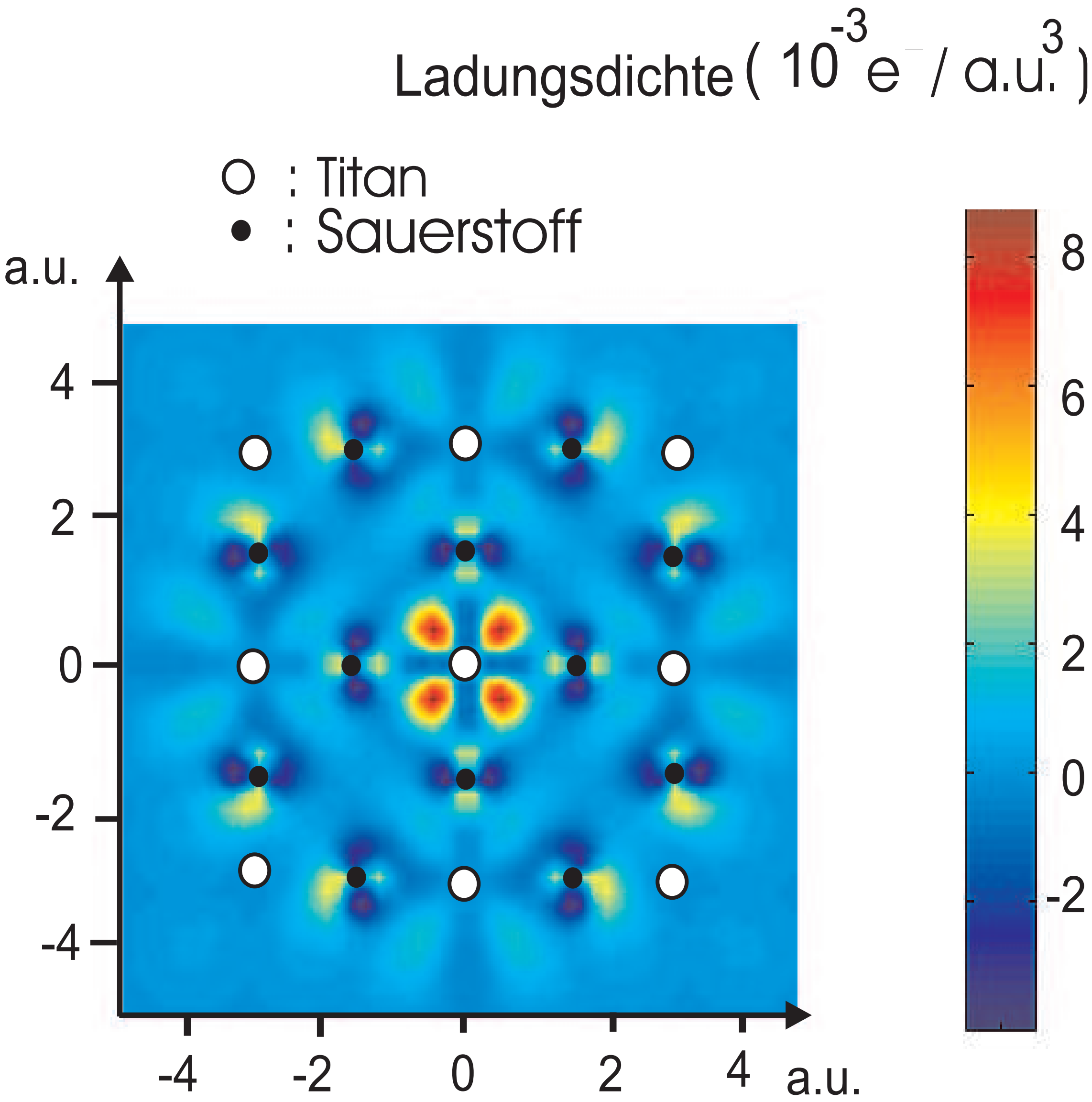

Abbildung 5.3: *Konturplot der Elektronendichte ($\rho^{\uparrow}+\rho^{\downarrow}$) des JT-Polarons in der xy-Ebene.*

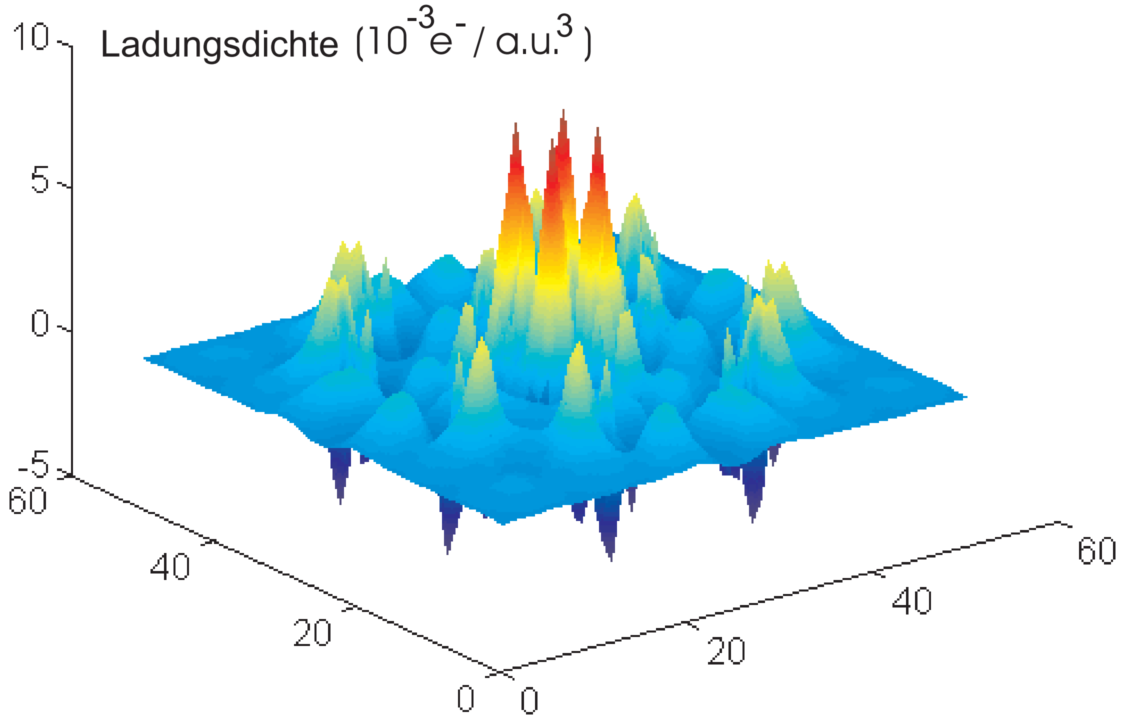

Abbildung 5.4: *3D-Darstellung der Elektronendichte ($\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}$) des JT-Polarons über einem Gitter aus 60 ×60 Punkten. Der Ausschnitt entspricht genau dem in Abb. 5.3 gezeigten. Zu erkennen ist die bevorzugte Anlagerung von Elektronendichte am zentralen Titan-Ion in den t_2-$3d_{xy}$-Orbitalen entsprechend der rot gefärbte Doppelkeule in der Mitte von Abb. 5.3 sowie in geringerem Umfang an den vier in den (100)-Richtungen benachbarten Titan-Ionen. Weiterhin deutlich ist die elektronische Polarisierung der Sauerstoff-Ionen als Reaktion auf die erhöhte Ladungsdichte an den Titan-Ionen, hier zu erkennen an den teilweise nach unten zeigenden Peaks an den Sauerstoff-Ionen.*

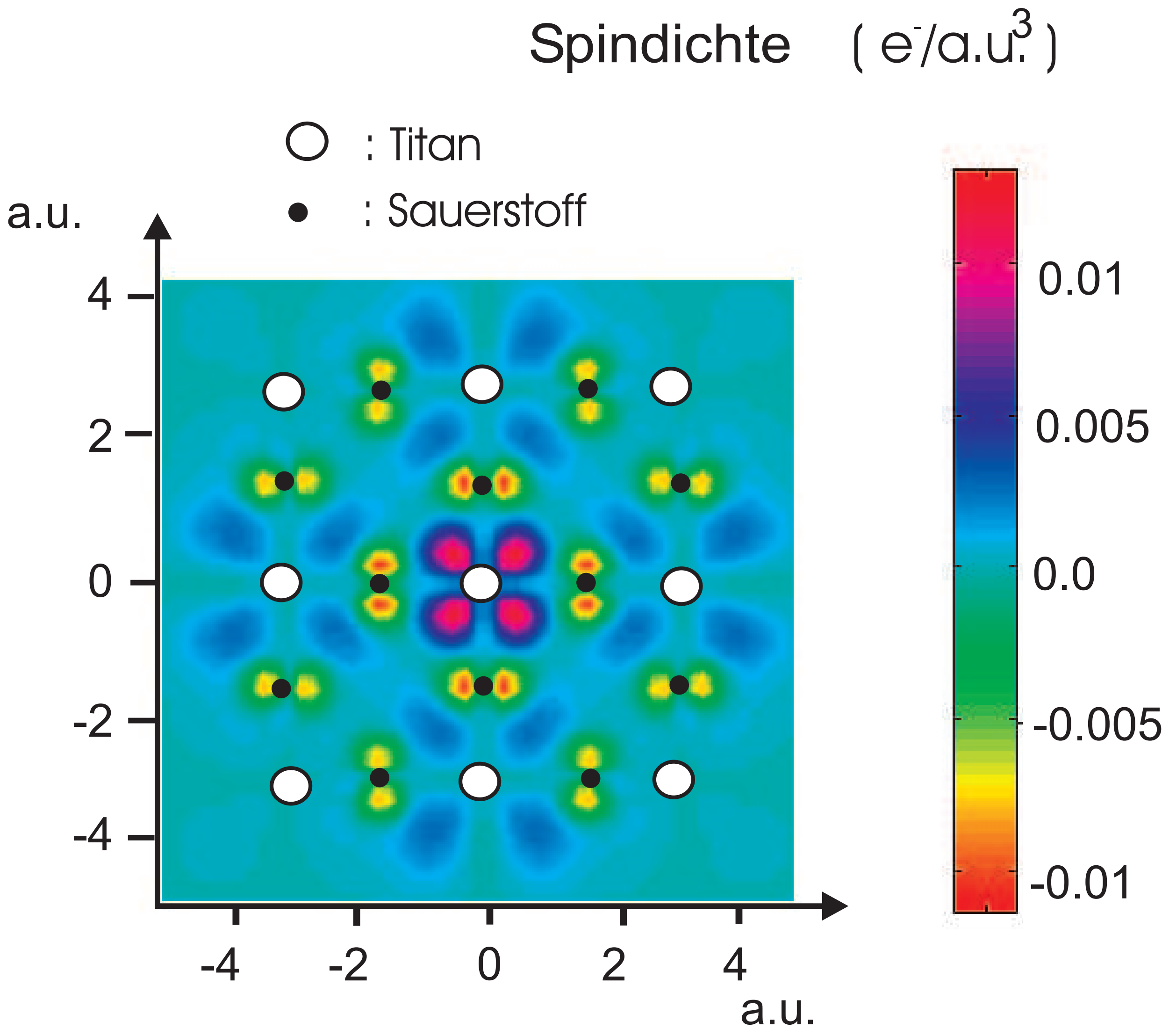

Abbildung 5.5: *Spindichte* ($\rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}$) *des JT-Polarons.*

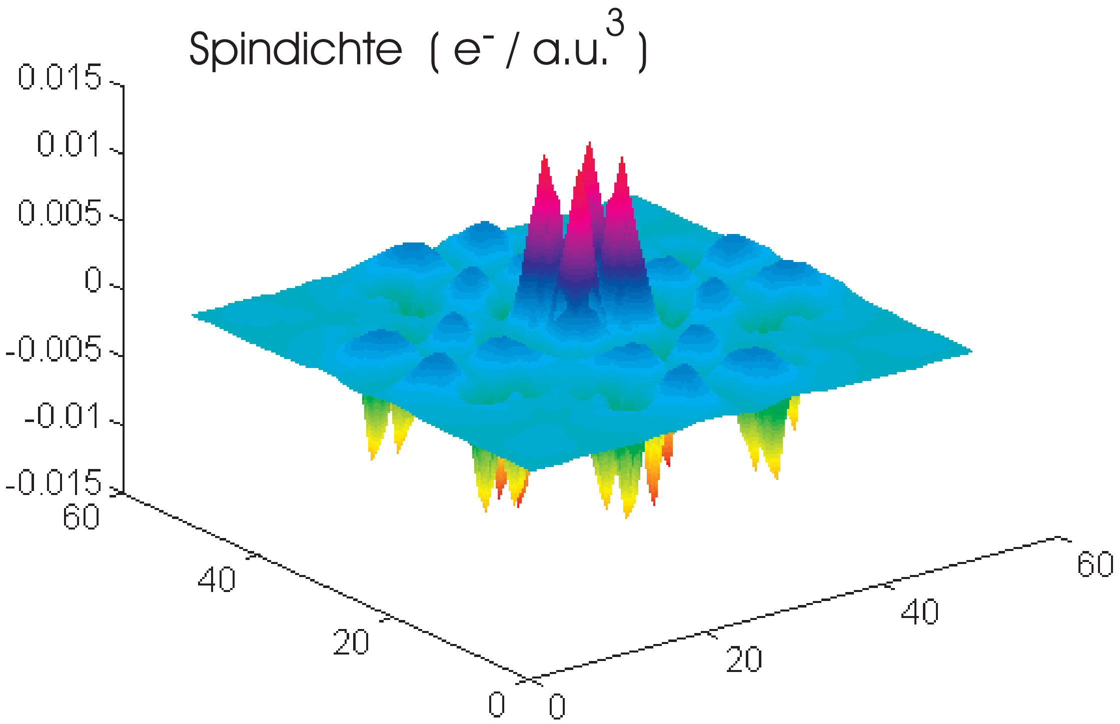

Abbildung 5.6: *3D-Darstellung der Spindichte ($\rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}$) des JT-Polarons über einem 60×60-Gitter, das dem in Abb. 5.5 dargestellten Ausschnitt entspricht. Zu erkennen ist die Lokalisierung der positiven Spindichte aufgrund des ungepaarten Leitungselektrons am zentralen Titan und in geringerem Umfang an den restlichen Titan-Ionen in (100)- und (110)-Richtung, jeweils in den $3d_{xy}$-Zuständen. Die negative Spindichte auf den Sauerstoff-Ionen entspricht der quantenmechanischen Austauschpolarisierung.*

5.4 Ti^{3+}-Akzeptor-Komplexe

Wie in der Einleitung erläutert wurde, ist die bisherige Interpretation der aus der ESR hergeleiteten Termschemata (Abb. 3.4) auf der Basis von Sauerstoff-Leerstellen nicht aufrechtzuerhalten. Die Aufspaltung der t_2-Zustände im mittleren und rechten Teil der Abb. 3.4 ist etwa gleich groß wie die des JT-Polarons, bei dem die Aufspaltung allein auf den JT-Effekt zurückzuführen ist. Die Stärke der axialen Störung durch die V_O ist dagegen größer als bisher vermutet wurde.

Eine mögliche Interpretation des mittleren und rechten Teils der Abbildung 3.4 besteht darin, daß die bisher den V_O-Zentren zugeordneten Termschemata durch die Anlagerung von Ti^{3+}-Polaronen in der Nachbarschaft von Akzeptoren interpretiert werden müssen. Dazu muß zum einen die Bindung des JT-Polarons an den Akzeptor gewährleistet sein, und zum anderen müssen die JT-Energien sowohl ohne als auch mit zusätzlich angelagertem Akzeptor im Bereich der experimentellen Werte liegen. Ohne Akzeptor ergab sich bereits in Kapitel 5.1 eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen JT-Energie mit der im Rahmen eines Embedded-Cluster-Zyklus bestimmten Energie.

Die Anlagerung eines JT-Polarons an einen Akzeptor erscheint zunächst unwahrscheinlich, da beide Zentren effektiv negativ geladen sind. Dennoch könnte sich eine Bindung durch die Mitberücksichtigung von elastischen Effekten ergeben. Im Rahmen von Schalenmodellrechnungen wurden die Bindungsenergien von verschiedenen Akzeptoren an dem Ti^{3+}-Polaron bestimmt. Unter der Bindungsenergie E_B zwischen dem Ti^{3+}-Polaron und dem Akzeptor wird die Reaktionsenergie folgender Reaktionsgleichung verstanden:

$$E_{def}(\mathrm{Ti}^{3+}) + E_{def}(\mathrm{Akz.}) \longrightarrow E_{def}(\mathrm{Ti}^{3+} - \mathrm{Akz.})$$

Die Bezeichung E_{def} kennzeichnet die Defektenergie des betreffenden Defektes, die sich als Differenz zwischen den Gitterenergien mit bzw. ohne Defekt ergibt. Dabei wird folgende Konvention verwendet: Negative Energien deuten auf eine Begünstigung einer Bindung hin, während positive Energien dissoziierten Komplexen entsprechen.

Untersucht wurden sowohl Akzeptoren auf dem nächsten Ti-Platz, die die axiale Symmetrie aufrechterhalten, als auch Ba-Platz-Akzeptoren, die eine niedrigere als axiale Symmetrie aufweisen. Die mit dem Schalenmodell berechneten Bindungsenergien sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Es ergibt sich, daß die reine Coulomb-Abstoßung zwischen Ti^{3+}und einem beliebigen Akzeptor auf Ba-Platz durch starke Gitterrelaxationen abgeschirmt und sogar überkompensiert wird, so daß es zu einer Bindung kommt. Daß gerade die Akzeptoren auf Ba-Platz eine Bindung an das Ti^{3+}-Polaron erlauben, ist aus Sicht der Schalenmodell-Rechnungen mit den zusätzlichen Freiheitsgraden zu verstehen, die durch die Erniedrigung der axialen C_4-Symmetrie ermöglicht werden. Aus Sicht der in Kapitel 3 geschilderten ESR-Messungen entspricht dies der Beobachtung, daß in der Regel auch nur nichtaxiale Zentren gesehen werden. Unter diesem Aspekt ist von einer Komplex-Bildung Ti^{3+}-$\mathrm{Akz.}_{\mathrm{Ba}}$ auszugehen. Aber auch eine Ti^{3+}-$\mathrm{Akz.}_{\mathrm{Ti}}$ Stabilisierung, insbesondere mit dem Al^{3+}-Akzeptor, erscheint nicht

	E_B / eV
Ti-Platz-Akzeptoren:	
Al^{3+}	+0.06
Fe^{3+}	+0.18
Fe^{2+}	+0.52
Ba-Platz-Akzeptoren:	
Na^{+}	-0.13
K^{+}	-0.24

Tabelle 5.2: *Mit dem Schalenmodell berechnete Bindungsenergien zwischen dem Ti^{3+}-Polaron und einem benachbarten Akzeptor. Im Unterschied zu Tabelle 6.1 wird hier nicht von einer Sauerstoff-Leerstelle ausgegangen.*

unwahrscheinlich, da zusätzliche elektronische Effekte in Schalenmodellrechnungen nicht berücksichtigt werden.

5.5 Jahn-Teller-Effekt unter dem Einfluß eines Akzeptors

Zur Berechnung der Aufspaltung der t_2-Zustände unter dem Einfluß eines Akzeptor-Feldes wird genau wie im Fall des isolierten Polarons der Cluster *C3* verwendet, um die Resultate konsistent miteinander vergleichen zu können. Diese Aufspaltungen ergeben sich einerseits aus der Jahn-Teller-Stabillisierung, andererseits durch das vom Akzeptor hervorgerufene axiale Feld.

Als Beispiele für solche Akzeptoren wurde der Einfluß von Na^{+}_{Ba} und Al^{3+}_{Ti} untersucht: Zugrundegelegt wurden die im Rahmen von Schalenmodellrechnungen erzielten Cluster- und Gittergeometrien und derselbe Basissatz wie im Falle des isolierten JT-Polarons (vgl. Kapitel 5.1). Berechnet wurde zunächst die elektronische Struktur des Polarons unter Berücksichtigung des Akzeptors. Dabei ergab sich in beiden Fällen eine Besetzung des t_2-$3d_{xy}$ -Zustandes. Ausgehend von der so erhaltenen Orbitalstruktur wurde eine Umbesetzung des Elektrons in das xz- bzw. in das yz-Orbital unter Beibehaltung der Geometrien vorgenommen.

Für den benachbarten Al^{3+}_{Ti} - Akzeptor ergab sich eine Energieaufspaltung von $\Delta E = 0.456$ eV. Für die Aufspaltungen in der Nachbarschaft eines Na^{+}_{Ba}-Defektes sind die beiden angeregten Zustände $3d_{xz+yz}$ und $3d_{xz-yz}$ zu unterscheiden (vgl. Abb. 3.4). Es ergaben sich Aufspaltungen von 0.36 eV bzw. 0.39 eV. Diese Werte stimmen gut mit den in Abb. 3.4 angegebenen experimentell bestimmten Aufspaltungsenergien überein. Die theoretisch ermittelten Aufspaltungen sind in Abb. 5.7 veranschaulicht. Die JT-Energien werden durch die Anwesenheit zusätzlicher Akzeptoren signifikant größer als im Fall des isolierten JT-Polarons (Abschnitt 5.1).

Die Vergößerung der JT-Energie in der Nachbarschaft eines Akzeptors läßt sich gut anhand von Abbildung 5.8 verstehen: Das vom Akzeptor hervorgerufene stark repulsive Potential wirkt am Orte des Ti^{3+}-Polarons, so daß die auf den Akzeptor hin zeigenden Orbitale $3d_{xz}$ bzw. $3d_{yz}$ energetisch ungünstiger werden. Dies ist äquivalent mit einer relativen Absen-

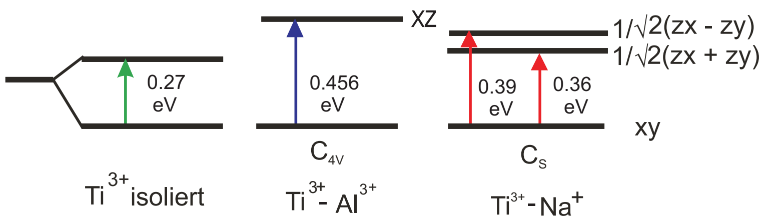

Abbildung 5.7: *Berechnete Energieaufspaltungen durch den JT-Effekt und den Einfluß benachbarter Akzeptoren. Als Beispiel wird der Einfang eines JT-Polarons in der Nachbarschaft von Al^{3+}_{Ti} bzw. $\mathrm{Na}^{+}_{\mathrm{Ba}}$-Akzeptoren untersucht. Die hier angegebenen berechneten Übergangsenergien entsprechen den dreifachen JT-Energien. Im Falle des isolierten Ti^{3+}-Polarons ergibt sich eine sehr gute Übersinstimmung mit der in Abb. 3.4 gezeigten experimentell gefundenen Aufspaltung. Die Vergrößerung der Aufspaltungsenergien durch den Einfluß benachbarter Akzeptoren ist ebenfalls qualitativ gut mit der in Abb. 3.4 zu vergleichen*

kung der Energie des $3\mathrm{d}_{xy}$ - Orbitals und damit einer größeren JT-Energie. Daß der Einfluß eines Ti-Platz-Akzeptors größer ist als der eines Ba-Platz-Akzeptors, liegt an seiner stärker ausgeprägten Axialität, die sich besonders ungünstig auf die Ti^{3+}-$\mathrm{d}_{xz,yz}$ - Orbitale auswirkt.

Mit Hilfe der Methode der Embedded-Cluster-Rechnungen konnte eine gute Bestätigung der experimentell erwarteten Resultate in Hinblick auf das isolierte JT-Polaron gegeben werden. Insbesondere wurde die experimentell abgeschätzte JT-Energie durch die quantenmechanischen Rechnungen sehr gut wiedergegeben. Aus den Elektronendichteverteilungen wurde außerdem die vermutete Tendenz zur Delokalisierung des JT-Polarons in der xy-Ebene bestätigt. Die leicht verschobenen JT-Energien, die ursprünglich durch die Assoziation von V_O interpretiert wurden, konnten auf den Einfluß eines benachbarten Akzeptors zurückgeführt werden.

Nachdem die Methode der Embedded-Cluster-Rechnungen am Beispiel des JT-Polarons verifiziert werden konnte, folgen in den nächsten Kapiteln weitere Embedded-Cluster-Rechnungen in Zusammenhang mit Sauerstoff-Leerstellen. Dabei steht insbesondere die Frage nach der Symmetrie eines an der V_O eingefangenen Elektrons im Vordergrund.

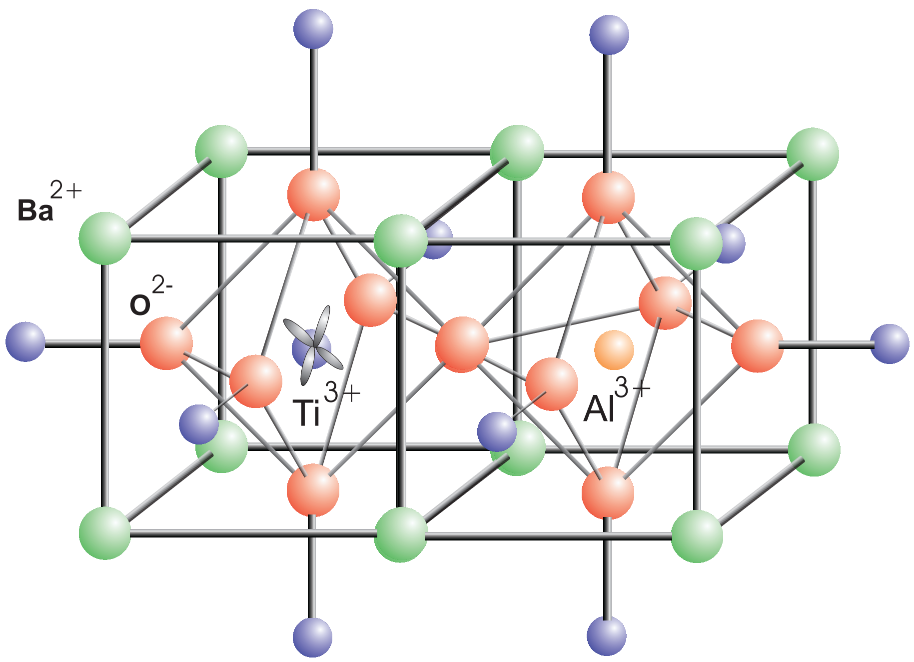

Abbildung 5.8: *Veranschaulichung der Jahn-Teller-Eingrabung am Beispiel einer* Ti^{3+}*-* Al_{Ti}^{3+} *- Situation. Durch das stark repulsive Potential, hervorgerufen durch den Akzeptor, wird das Ti-*t_2*-3*d_{xy}*-Orbital stark begünstigt und damit der Jahn-Teller-Effekt verstärkt*

Kapitel 6

Simulation von Sauerstoff-Leerstellen in $BaTiO_3$

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten isolierten bzw. an Akzeptoren gebundenen Ti^{3+}-artigen Zentren wird im folgenden der Elektroneneinfang an der V_O untersucht. Wie in der Einleitung erläutert wurde, ergab sich aus den im folgenden zu diskutierenden quantenmechanischen Simulationen, daß der V_O ein tiefes Niveau mit e-Charakter in der Bandlücke zuzuordnen ist, das allerdings in der ESR noch nicht beobachtet wurde. Insofern sind die folgenden Abschnitte zunächst unabhängig von experimentellen Gegebenheiten zu sehen. Durch verschiedene Variationen des Verfahrens wurde außerdem versucht, die experimentell beobachtete t_2-Symmetrie zu reproduzieren. Dies erwies sich aber als erfolglos.

Eine weitere Alternative stellt die neutrale Leerstelle mit zwei eingefangenen Elektronen dar. Wenn sich diese Situation als stabiler herausstellt als diejenige, bei der die zwei Elektronen einzeln an zwei verschiedenen V_O eingefangen sind, könnte dies erklären, warum die ESR von $V_O^{\cdot}$ bisher nicht beobachtet wurde. Die Symmetrieeigenschaften sowie die Stabilität der neutralen Leerstelle werden in Kapitel 7 diskutiert.

6.1 Klassische Simulationen

Zur theoretischen Beschreibung der Sauerstoff-Leerstellen-Zentren in $BaTiO_3$ wurden eine Reihe von reinen Schalenmodellsimulationen durchgeführt. Die Schalenmodellparameter entstammen den umfangreichen Arbeiten von Catlow und Lewis [7] (s. Kap. 4.4). Da in Schalenmodellsimulationen einzelne Elektronen nicht explizit dargestellt werden können, wird ein zusätzliches Elektron immer auf dem Ti eingefangen angenommen und als Ti^{3+} angesetzt. Dies ist konsistent mit der oben geschilderten Annahme, daß sich z.B. ein Elektron nicht direkt in der V_O sondern auf einem benachbarten Ti-Ion lokalisiert.

Die Bindungsenergie zwischen der V_O und dem Elektron ergibt sich als Reaktionsenergie folgender Reaktionsgleichung[1]:

$$E_{def}(\mathrm{V_O}) + E_{def}(\mathrm{Ti}^{3+}) \longrightarrow E_{def}(\mathrm{Ti}^{3+} - \mathrm{V_O})$$

Die Bezeichung E_{def} kennzeichnet die Defektenergie des betreffenden Defektes, die sich als Differenz zwischen den Gitterenergien mit bzw. ohne Defekte ergibt.

Für die Bindungsenergie zwischen V_O und Ti^{3+} ergibt sich ein Wert von +0.12 eV. Die in [7] von Lewis und Catlow angegebene negative Bindungsenergie entsprechend einer stabilen Assoziation einer negativen Ladung an die V_O läßt sich also nicht reproduzieren. In der rein klassisch orientierten Potentialdarstellung des Kristalls erscheint eine Bindung zwischen V_O und dem Ti^{3+} also ungünstig.

Dieses im Schalenmodell gewonnenes Ergebnis erscheint ein wenig überraschend, da es sich bei der V_O um einen starken effektiv positiven Defekt handelt. Vermutlich wird die Bindung eines Elektrons an V_O durch quantenmechanische Effekte bewirkt, die in Schalenmodell-Simulationen nicht oder nur unzureichend berücksichtigt werden. Im Zusammenhang mit den quantenmechanischen Simulationen wird auf die Frage der Bindung noch näher eingegangen werden (Kap. 6.2).

Weiterhin muß auch die Situation in Betracht gezogen werden, daß sich eine Leerstelle in der Nachbarschaft von Akzeptoren ausbildet. Da sich V_O als Kompensation des Akzeptoreinbaus ausbildet (Gl. 1.1), ist auch davon auszugehen, daß sie assoziiert auftreten. Es muß daher geprüft werden, ob und wie sich die Nachbarschaft von Akzeptoren auf den Einfang von Elektronen an V_O auswirkt.

Es wurden deshalb Schalenmodellsimulationen von diversen Defektkomplexen mit Akzeptoren sowohl auf Ba- wie auch auf Ti-Platz durchgeführt. Tab. 6.1 gibt die Bindungsenergien der Akzeptoren an der V_O in verschiedenen Geometrien sowie die Bindungsenergien des Elektrons an diversen (Akz.-V_O)-Komplexen wieder. Nur wenn beide Bindungsenergien negativ sind, kann man im Schalenmodellbild von einem stabilen V_O-Akzeptor-e^--Komplex ausgehen. Die verschiedenen untersuchten V_O-Akzeptor-Konstellationen entnehme man Abb. 6.1. Zunächst ergibt sich aus den in Tabelle 6.1 dargestellten Rechnungen die generelle Tendenz, daß sich eine Sauerstoffleerstelle in der Nachbarschaft eines Akzeptors ausbildet. Naturgemäß ist die Bindungsenergie zwischen Akzeptor und V_O für Akzeptoren auf dem direkt angrenzenden Ti-Platz am größten. Für weiter entfernt sitzende Ti-Platz-Akzeptoren wird die Bindungsenergie wesentlich kleiner. Auch im Falle der Ba-Platz-Akzeptoren ergibt sich sowohl direkt benachbart als auch auf dem übernächsten Platz eine Bindung ($E_B \approx$-0.1 eV bis -0.2 eV). Daß die Bindungsenergie des Akzeptors auf dem weiter entfernt liegenden Ba-Platz P2 größer ist als auf dem direkt benachbarten Platz P1, liegt an zusätzlichen starken Gitterrelaxationen der dazwischen liegenden Ionen. Möglicherweise wird dieser Effekt im Schalenmodell aber überbewertet. Generell muß man von einer schwachen Bindung zwischen V_O und Ba-Platz-Akzeptor ausgehen.

[1]Hierbei wird ab jetzt folgende Konvention verwendet: Negative Energien deuten auf eine Begünstigung einer Bindung hin, während positive Energien dissoziierten Komplexen entsprechen.

	E_B(Akz.-V_O) / eV	$E_B(e^-)$ / eV
ohne Akzeptor		+0.12
Ba-Platz - Akzeptor:		
direkt benachbart (P1)		
Li^+	-0.149	+0.005
Na^+	-0.104	+0.018
K^+	-0.164	-0.020
auf dem über-nächsten Platz (P2)		
Li^+	-0.247	+0.119
Na^+	-0.198	+0.119
K^+	-0.235	+0.105
Ti-Platz - Akzeptor:		
a) axial (P3)		
Fe^{3+}	-0.198	+0.131
Fe^{2+}	-0.463	+0.127
Al^{3+}	-0.518	+0.138
b) P4:		
Fe^{3+}	-0.016	+0.129
c) P5:		
Fe^{3+}	-0.042	+0.117
Al^{3+}	-0.047	+0.112

Tabelle 6.1: *Bindungsenergien zwischen der V_O und einigen exemplarischen Akzeptoren (Spalte 1) sowie eines e^- an dem V_O-Akz. - Komplex (Spalte 2). Die mit P1 bis P5 bezeichneten Positionen im Kristallgitter entnehme man Abb. 6.1.*

Der Elektroneneinfang auf dem der V_O benachbarten Ti^{4+} erweist sich in allen Fällen als ungünstig. Obwohl der so entstehende Komplex Ti^{3+}-V_O-Akz. insgesamt neutral wäre, scheint die Polarisierung des umgebenden Gitters nicht mit dem Einfang eines Elektrons konsistent zu sein. Allein im Falle des K^+-Akzeptors ist eine sehr schwache Bindung möglich.

Insgesamt sind die Bindungsenergien allesamt so klein (< 0.1 eV), daß die Relevanz des Schalenmodells hier ernsthaft überprüft werden muß. Eventuell könnten gerade die hier vernachlässigten quantenmechanischen Effekte für eine denkbare Bindung des e^- an dem Akz.-V_O - Komplex verantwortlich sein. Genau an diesem Punkt schließen sich Embedded-Cluster-Rechnungen an, um die Bindungsenergien sowie die elektronischen Strukturen zunächst ohne Akzeptoren und später mit Akzeptoren genauer zu bestimmen.

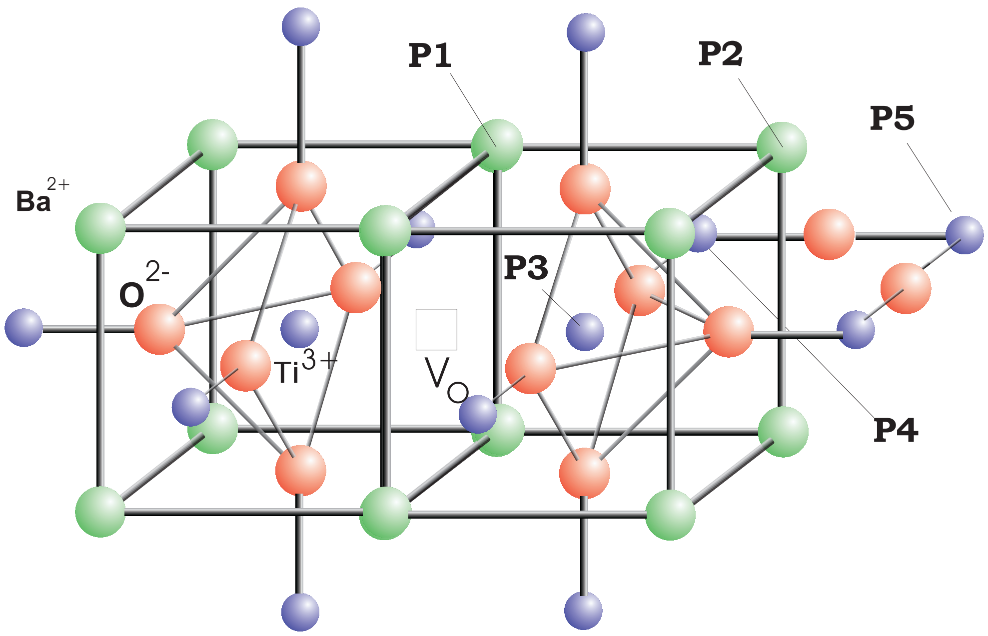

Abbildung 6.1: *Veranschaulichung der Umgebung um die* V_O *herum. Mit P1-P5 sind mögliche Akzeptor-Positionen bezeichnet.*

6.2 Quantenmechanische Simulationen

Anschließend an die Schalenmodell-Simulationen werden im folgenden quantenmechanische Embedded-Cluster-Rechnungen diskutiert. Dabei wird einerseits die Frage einer stabilen Bindung eines Elektrons an der V_O untersucht. Andererseits wird versucht, den experimentellen Befund eines t_2-Grundzustandes eventuell doch auf die V_O zurückzuführen. Zu diesem Zweck wird die Ti^{3+}-V_O-Konfiguration in verschiedenen Clustern, mit verschiedenen Modellen sowie verschiedenen Basissätzen untersucht, um sicherzustellen, daß die gefundenen Ergebnisse stabil gegenüber Variationen der theoretischen Methode sind.

Zur ersten Abschätzung der Grundzustands-Symmetrie eines an der isolierten V_O eingefangenen Elektrons wurde in einer Reihe von Rechnungen der Einfluß der gewählten quantenmechanischen Methode, Hartree-Fock bzw. DFT, untersucht. Als Grundlage hierzu wurde der Cluster *C1* mit ungestörten Ionen-Positionen in ein perfektes Punktladungsfeld eingebettet. Die Sauerstoff-Leerstelle wurde auf dem Sauerstoff-Ion in z-Richtung angesetzt. Das zentrale Titan-Ion sowie die umgebenden Sauerstoff-Ionen werden mit den Basissätzen Ti-321G bzw. O-DZ relativ flexibel beschrieben (zur Diskussion der Basisfunktionen s. Anhang C). Die am Rand befindlichen Titan- und Barium-Ionen werden durch ECP's dargestellt (s. Anhang D).

In allen Rechnungen ergab sich konsistent der e-Zustand $3d_{3z^2-r^2}$ als Grundzustand, während der t_2-Zustand $3d_{xy}$ erst durch Orbitalvertauschungen erzwungen werden mußte. Die V_O scheint also eine starke axiale Störung darzustellen, womit das in Kapitel 3 vorgestellte Szenario Nr. 3 zuzutreffen scheint (Abb. 3.3). In weiteren Rechnungen wurde die jeweilige Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen in Hinblick auf die verwendete Methode untersucht. Ebenfalls bestimmt wurde der Einfluß von in der Sauerstoff-Leerstelle lokalisierten Basisfunktionen. Dazu wurden am Ort der Leerstelle drei s-artige und drei p-artige Basisfunktionen vom Gauss-Typ angesetzt. Die jeweiligen Energiedifferenzen Δ_{e-t_2} sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Δ_{e-t_2}	HF	DFT
ohne VO-Orbitale	-1.8 eV	-3.0 eV
mit VO-Orbitale	-3.3 eV	-4.0 eV

Tabelle 6.2: *Energiedifferenzen zwischen dem e-Zustand und dem t_2-Zustand (Δ_{e-t_2}), beide jeweils mit verschiedenen quantenmechanischen Methoden sowie mit und ohne V_O-Orbitale in einem perfekten Gitter berechnet. Der e-artige Zustand ist jeweils der Grundzustand.*

Deutlich zu erkennen ist der Einfluß der in der V_O zentrierten Orbitale. Gerade der e-Zustand profitiert von diesen Orbitalen, da er eine größere Dichte in der V_O besitzt. Es ergibt sich eine größere Elektronendichte in der V_O als im t_2-Fall. Aus der *Mulliken-Population-Analysis* ergibt sich im e-Fall eine Elektronendichte in der V_O von 0.85 e^- und im t_2-Fall eine Elektronendichte von 0.5 e^-. Aufgrund des Ladungstransfers vom Titan-Ion auf die V_O sind auch Korrelationsenergien von nicht zu vernachlässigender Bedeutung. Da die Korrelationsenergie nur im Rahmen der DFT-Beschreibung berücksichtigt wird, ist die Energiedifferenz zwischen dem t_2- und dem e-Zustand in DFT-Rechnungen besonders groß.

Zur weiteren Verifikation obiger Resultate werden eine Reihe von weitergehenden Simulationen durchgeführt.

6.2.1 Qualitative Abschätzungen

Als Test für die energetische Stabilität des elektronischen e-Zustandes in Abhängigkeit von der Titan-Position wurde der Grundzustand für verschiedene, willkürliche Verschiebungen des Titan-Ions entlang der (001)-Richtung von der V_O weg in den Sauerstoffoktaeder hinein bestimmt. Der übrige Cluster und das Gitter blieben ansonsten unverändert. Sowohl bei der im Schalenmodell als die am stabilsten ermittelte Verschiebung von 0.17 Å wie auch bei einer Verschiebung von 0.25 Å hatte der niedrigste Zustand e-Charakter. Erst bei Verschiebungen von 0.5 Å bzw. 0.75 Å weg von der Sauerstoff-Leerstelle ergab sich der t_2-Zustand als Grundzustand. Bei größeren Ti^{3+}-V_O- Abständen reduziert sich der Einfluß der Leerstelle auf das eingefangene Elektron also erheblich. Infolgedessen reduziert sich der Ladungstransfer auf die Leerstelle, und der Einfluß der Leerstelle auf das Ti^{3+} wird kleiner als der des Kristallfeldes. Als Grundzustand ergibt sich wieder der t_2-Zustand.

6.2.2 Geometrieoptimierungen

Um beide interessierenden Zustände mit e- bzw. t_2-Charakter miteinander vergleichen zu können, müssen sie jeweils in kompletten Embedded-Cluster-Zyklen konsistent, d.h. mit identischen Basissätzen, Gittergrößen usw. verglichen werden.

Deshalb wurde mit den im vorigen Abschnitt verwendeten Basissätzen, allerdings ohne Verwendung von Sauerstoff-Leerstellen-Orbitalen, eine quantenmechanische Geometrieoptimierung in DFT/BLYP-Näherung durchgeführt. Dabei ergab sich für den t_2-Zustand eine weitere Relaxation des Titan-Ions in den Sauerstoff-Oktaeder hinein (Verschiebung von der perfekten Gitterposition $\vec{r}_0$ weg: $\|\vec{r} - \vec{r}_0\|$ = -0.24 Å). Zusätzlich zu der Titan-Relaxation wird die V_O durch die Relaxation der restlichen Cluster-Ionen abgeschirmt, wodurch der Einfluß der V_O noch weiter abgeschwächt und dadurch der t_2-Zustand stabilisiert wird. Im Falle des e-Zustandes verbleibt das Titan-Ion praktisch auf seiner perfekten Gitterposition ($\|\vec{r} - \vec{r}_0\|$ = +0.04 Å). In der Bilanz der Gesamtenergien in der jeweils geometrieoptimierten Konfiguration (d.h. nach dem ersten Durchlauf des Cluster-Zyklus) ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen t_2- und e-Zustand von 0.1 eV zugunsten des e-Zustandes. Die Begünstigung des e-Zustandes ist, wie oben dargestellt, auf die große Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Leerstelle zurückzuführen. Dagegen wirkt sich beim t_2-Zustand die Nachbarschaft der Titan-d_{xy}-Orbitale mit den in derselben Ebene liegenden negativ geladenen Sauerstoff-Liganden ungünstig aus. Dieser Effekt verringert sich, wenn das Titan eine Position weiter innen im Sauerstoff-Oktaeder annimmt. Insgesamt erscheint ein weiterer Gitterzyklus sowie eine sich daran anschließende Geometrieoptimierung in dem neuen Gitter notwendig. Hierbei ergab sich jedoch keine weitere nennenswerte Geometrieänderung in den Clustern. Die Energiedifferenz vergrößerte sich jedoch auf $\Delta_{e-t_2}=$ -0.4 eV.

Um auszuschließen, daß obige Effekte evtl. auf eine nicht ausreichende Beschreibung des Clusterbereiches oder des umgebenden Gitters zurückzuführen sind, werden im folgenden weitere Verfeinerungen des Modells in Hinblick auf Basissatzqualität, Gittergröße u.ä. durchgeführt.

6.2.3 Erweiterungen

Zur Kontrolle der oben gemachten Aussagen wurden die oben geschilderten Embedded-Cluster-Rechnungen mit folgenden Methoden erweitert:

1. zusätzliche polarisierende d-Funktionen auf den Sauerstoff-Liganden
2. Basisorbitale in der Sauerstoff-Leerstelle
3. Verwendung eines DFT-angepaßten Titan-Basissatzes
4. Aufbrechen der Sauerstoffkontraktionen
5. Beschreibung des Restkristalls in Form eines Schalenmodellgitters

Polarisierende Basisfunktionen

Werden auf den Sauerstoff-Ionen zusätzlich zu dem bisher verwendeten O-DZ-Basissatz d-Funktionen angesetzt, so ermöglicht dies eine Polarisierung der Sauerstoff-p-Orbitale durch eventuelle Beimischungen d-artiger Anteile (s. Anhang C). Mögliche Bindungseffekte zwischen Titan und Sauerstoff könnten davon profitieren.

Die Rechnungen in der obigen auskonvergierten Geometrie zeigten wie erwartet, daß gerade der t_2-Zustand von den zusätzlichen Basisfunktionen stärker profitiert als der e-artige, da die Ti-3d_{xy}-Orbitale jetzt besser mit den in der xy-Ebene liegenden Sauerstoff-Liganden koppeln können. Die Energiedifferenz Δ_{e-t_2} verringert sich aber lediglich von -0.4 eV auf -0.3 eV. Der e-Zustand bleibt also Grundzustand.

Sauerstoff-Leerstellen-Orbitale

Entsprechend Abschnitt 6.2 werden am Ort der Leerstelle zusätzliche gaussartige Basisfunktionen definiert. Dadurch erhält das System eine gewisse Flexibilität in Hinblick auf einen Ladungstransfer auf die Leerstelle. In unseren Rechnungen werden jeweils drei s- und drei p-artige Gaussfunktionen mit den Exponenten 0.05, 0.1 bzw. 1.0 angesetzt. Durch die unterschiedlichen Exponenten werden in der Leerstelle sowohl begrenzte wie auch diffuse Beiträge zugelassen. Zusätzlich wurden auch die polarisierenden Basisfunktionen auf den Sauerstoff-Ionen beibehalten. Nach einer erneuten Geometrieoptimierung ergab sich eine Energiedifferenz von Δ_{e-t_2} = -0.5 eV. Die Begünstigung des e-Zustandes hängt mit der jetzt deutlich gestiegenen Elektronendichte in der Leerstelle zusammen, die ideal an den axialen e-Zustand des Ti^{3+}-Ions ankoppelt. Dies führt zu einer ausgeprägten Asymmetrie des e-Zustandes, der weit in die Fehlstelle hineinragt.

DFT-angepaßte Basissätze

Die bisherige Verwendung des Ti-Basissatzes Ti-321G ist bei Verwendung von DFT ein wenig fragwürdig, da dieser Basissatz aus Hartee-Fock-Rechnungen an freien Titan-Ionen entstammt. Korrelationsanteile werden daher möglicherweise nur unzureichend mitberücksichtigt. Von Andzelm, Radzio und Salahub wurden deshalb DFT-angepaßte Basisfunktionen für Übergangsmetalle entwickelt [62]. Aus dieser Referenz wurde der Ti-Basissatz entnommen.

Dadurch ergab sich eine deutliche Vergrößerung des Energieunterschieds Δ_{e-t_2}. Nach einer erneuten Geometrieoptimierung vergrößerte sich Δ_{e-t_2} auf -1.2 eV. Diese drastische Änderung nur durch den Austausch des Ti-Basissatzes beleuchtet die große Rolle, die Ladungstransfer-Effekte und damit Korrelationsenergien spielen. Diese können nur sinnvoll realisiert werden, wenn die quantenmechanische Methode (DFT) auch mit den verwendeten Basisfunktionen kompatibel ist.

Um der Überbetonung des Ti-V_O - Komplexes entgegenzuwirken, wurde die Flexibilität des Sauerstoff-Basissatzes noch weiter erhöht, und zwar durch zusätzliche polarisierende d-Funktionen mit dem relativ kleinen Exponenten 0.3. Dadurch wurde eine Verringerung der Energiedifferenz Δ_{e-t_2}auf -1.1 eV erreicht.

Aufbrechen der Sauerstoff-Kontraktionen

Zur weiteren Verbesserung der Basissatzqualität auf den Sauerstoff-Ionen werden die bisherigen Basissatzkontraktionen aufgebrochen, d.h. in dem quantenmechanischen SCF-Zyklus werden die zu den einzelnen Gaussfunktionen gehörenden Koeffizienten unabhängig voneinander variiert. Statt der c_{ij} in Gl. 4.3 werden die jetzt für jedes φ_i unterschiedlichen d_{jk} variiert. Dies bedingt durch die große Zahl von Ein- und Zwei-Elektronenintegralen natürlich einen erhöhten Speicherplatz- und Rechenzeitbedarf.
Die Energiedifferenz Δ_{e-t_2} reduziert sich auf -0.35 eV. Durch die wesentlich bessere und damit flexiblere Beschreibung der Sauerstoff-Ionen profitiert insbesondere die Ti-$3d_{xy}$ - O-$2p_{x,y}$ - Überlappung, was dem t_2-Zustand zugute kommt. Dennoch bleibt der e-Zustand energetisch günstiger als der t_2-Zustand. Eine anschließende Geometrieoptimierung lieferte den Wert -0.8 eV. Insofern scheint sich nach Geometrieoptimierung qualitativ kein Unterschied durch das Aufbrechen der Kontraktionen zu ergeben.

Beschreibung des umgebenen Gitters mittels des Schalenmodells

Da die bisher erwähnten Methoden auf eine klare Präferenz des e-Zustandes hindeuten, erscheint es notwendig, nicht nur den Cluster, sondern auch das umgebende Punktladungsgitter genauer zu beschreiben. Die bisherige Beschreibung erfolgte in Form von Punktladungen mit formalen Ladungen. Mit dieser Methode können lediglich ionische Polarisierungen durch Ionen-Verschiebungen dargestellt werden. Nicht zu beschreiben sind dagegen elektronische Polarisierungsanteile, die durch Verschiebungen der Valenzelektronenhülle gegenüber dem Atomrumpf entstehen. Wie im Zusammenhang mit dem Schalenmodell in Kapitel 4.1 erläutert wurde, spielen solche Anteile in iono-kovalent gebundenen Systemen häufig eine große Rolle, so daß ihre Berücksichtigung in Simulationsrechnungen geboten erscheint.

Ausgehend von den ausrelaxierten Geometrien des 2. Durchgangs (des t_2- bzw. des e-Zustandes) des oben geschilderten Gitterzyklus inklusive polarisierender Basisfunktionen auf den Sauerstoff-Ionen sowie Orbitale in der Leerstelle wurden die jeweiligen äußeren Gitter an die optimierten Cluster des e-Zustandes und des t_2-Zustandes angepaßt. Die Gitter wurden mit Hilfe des Schalenmodells simuliert, jedes Ion wird also mittels *zweier* Komponenten dargestellt, um die elektronische Polarisierbarkeit zu berücksichtigen. Besondere Berücksichtigung bei der Anpassung fand dabei die Multipolkonsistenz, d.h. die Anpassung des äußeren Gitters an die Multipolmomente der elektronischen Wellenfunktion des Clusters. Wegen des ausgeprägten Dipolmomentes reicht in diesem Fall eine Berücksichtigung der Multipolkonsistenz bis zur ersten Ordnung aus.

Als Energiedifferenz zwischen t_2- und e-Zustand ergab sich nach Geometrieoptimierung ein Wert von Δ_{e-t_2}= -1.1 eV. Durch die jetzt zusätzlich zugelassenen elektronischen Polarisierungsanteile im Gitter wird das im e-Fall stark ausgeprägte Dipolmoment sehr effektiv abgeschirmt und damit stabilisiert. Daran anschließend wurde noch ein 4. Durchgang des Clusterzyklus durchgeführt, bei dem die Multipolkonsistenz durch eine wechselseitige Anpassung der Wellenfunktion im Cluster und des Gitters erreicht wurde. Dadurch ergab sich noch eine weitere Begünstigung des e-Zustandes. Nach vollständiger Durchführung des Clusterzyklus und einer nochmaligen Geometrieoptimierung ergab sich letztendlich eine Energiedifferenz von Δ_{e-t_2} = -1.4 eV.

6.2.4 Zusammenfassung

In Tabelle 6.3 sind die oben beschriebenen Modifikationen in bezug auf die Beschreibung des Clusters und des Gitters sowie auf die Verwendung der verschiedenen Basisfunktionen zusammengefaßt.

Wie man an den Rechnungen Nr. 1 entnehmen kann, spielt der Ti-V_O-Abstand eine wichtige Rolle beim Einfang des Elektrons an der V_O. Bei willkürlich angenommenen Abständen kleiner als etwa 0.5 Å (in einem ansonsten als perfekt angesetzten Gitter) stellt die Leerstelle eine erhebliche Störung in bezug auf den Elektroneneinfang dar, der e-Zustand ist der Grundzustand. Erst bei größer angesetzten Abständen wird der Einfluß der V_O derart reduziert, daß sich der auch ohne Anwesenheit der Leerstelle stabile t_2-Zustand ausbildet. Auch nach einer kompletten Durchführung des Embedded-Cluster-Zyklus sowie weiterer Modifikationen, wie z.B. polarisierende Basisfunktionen auf dem Sauerstoff sowie Leerstellen-Orbitale, bleibt der e-Zustand der Grundzustand. Die Energiedifferenzen liegen im Bereich einiger Zehntel eV. Durch die Verwendung DFT-angepaßter Ti-Basisfunktionen wird die Beschreibung des zentralen Titan-Ions dahingehend verbessert, daß insbesondere auch Korrelationsenergien und damit der Ladungstransfer besser beschrieben werden können. Dies drückt sich in einer deutlichen Vergrößerung der Energiedifferenz aus, die durchgehend im Bereich von ca. 1 eV liegt.

Zu jedem der untersuchten Fälle ergibt sich als Grundzustand des Ti^{3+}-V_O - Komplexes ein Orbital mit e-Charakter. Dies unterstützt die Annahme daß die bisher mit der ESR beobachteten Ti^{3+}-Zentren mit einem t_2-Grundzustand auf JT-Polaronen zurückzuführen sind, die evtl. noch durch angelagerte Akzeptoren modifiziert sind (s. Kap. 3).

6.2.5 Bindungsenergien

Neben der Grundzustands-Symmetrie des an der V_O eingefangenen Elektrons wurden im Rahmen von quantenmechanischen Embedded-Cluster-Rechnungen auch die Bindungsenergien des Elektrons an V_O bestimmt. Ähnlich wie in Gleichung 6.1 ergibt sich die Bindungsenergie aus einem Vergleich der beiden in Frage kommenden Situationen:

$$E(\mathrm{Ti}^{3+}) + E(\mathrm{V_O}) \longrightarrow E(\mathrm{Ti}^{3+} - \mathrm{V_O}) + E('\mathrm{BaTiO}_3')$$

Im Unterschied zu der im Schalenmodell zu verwendenden Gleichung 6.1 werden in quantenmechanischen Simulationen keine Defektenergien sondern absolute Energien betrachtet. Deshalb muß auch aus Konsistenzgründen auf der rechten Seite in Gl. 6.1 die Energie des perfekten Kristalls mitberücksichtigt werden. Eine negative Bindungsenergie deutet auf eine stabile Bindung hin.

Nach dem dritten Durchgang des obigen Gitterzyklus ergab sich eine Bindungsenergie für das im e-Zustand eingefangene Elektron von -1.2 eV. Selbst ein in t_2-Symmetrie eingefangenes Elektron ist mit einer Bindungsenergie von -0.1 eV noch schwach gebunden. Im Gegensatz zu den Schalenmodellsimulationen wird die Erwartung einer starken Bindung eines Elektrons an V_O quantenmechanisch also bestätigt. Insofern sind quantenmechanische Effekte also von großer Relevanz für den Einfang eines Elektrons an V_O. Insbesondere der in quantenmechanischen Simulationen in DFT-Näherung ermöglichte Ladungstransfer auf die V_O stabilisiert die Bindung.

Nr.	Methode	
1)	Verschiebung des Titan-Ions weg von der V_O in einem ansonsten perfekten Gitter	Grund-zustand:
a	Ti(0; 0; 0.17 Å)	e
b	Ti(0; 0; 0.25 Å)	e
c	Ti(0; 0; 0.50 Å)	t_2
d	Ti(0; 0; 0.75 Å)	t_2
2)	Gitterzyklen	Δ_{e-t_2}:
a	1. Durchgang	-0.1 eV
b	2. Durchgang	-0.4 eV
3)	polarisierende Basisfunktionen auf dem Sauerstoff	-0.3 eV
4)	Basisfunktionen in der V_O	-0.5 eV
5)	DFT-angepaßte Basisfunktionen und V_O-Orbitale	
a	ohne polarisierende Basisfunktionen auf dem Sauerstoff	-1.2 eV
b	mit polarisierenden Basisfunktionen auf dem Sauerstoff	-1.1 eV
6)	aufgebrochene Sauerstoff-Kontraktionen	-0.8 eV
7)	Schalenmodell-Beschreibung des umgebenden Gitters	
a	Gitterzyklus 3. DG	-1.1 eV
b	Gitterzyklus 4. DG	-1.4 eV

Tabelle 6.3: *Zusammenfassung der sich ergebenden Grundzustands-Symmetrien bzw. der Energiedifferenzen Δ_{e-t_2} zwischen dem t_2-Zustand und dem e-Zustand in verschiedenen Modifikationen in der Beschreibung. Angegeben sind jeweils die Werte nach einer Geometrieoptimierung des Clusters entsprechend einem vollständigen Clusterzyklus. Das negative Vorzeichen deutet auf einen stabilen e-Zustand hin.*

6.2.6 Darstellung der Elektronendichte

Um eine Vorstellung über die Elektronendichte des an der V_O eingefangenen Elektrons zu bekommen, wurde das in Zusammenhang mit Simulationen des JT-Polarons bereits erwähnte C++ - Programm „VISUAL“ verwendet (näheres dazu in Anhang F).

In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind die jeweiligen Elektronendichten des an der V_O eingefangenen Elektrons dargestellt. Abbildung 6.2 zeigt die Elektronendichte eines am Titan-Ion neben der V_O im t_2-Zustand eingefangenen Elektrons. Der Bildausschnitt entspricht einer xy-Ebene, das Titan-Ion befindet sich im Ursprung. Deutlich zu erkennen sind die auf der Winkelhalbierenden liegenden „Schmetterlingsflügel“, die das Ti-3d_{xy} - Orbital mit t_2-Symmetrie charakterisieren. Dargestellt ist ein Bereich von 4 Bohr$\times$4 Bohr um das zentrale Titan herum. Dies dürfte auch in etwa der Ausdehnung des Orbitals entsprechen - der Abstand vom Titan-Ion zum nächsten Sauerstoff in einem perfekten Gitter entspricht 3.775 Bohr.

Abbildung 6.3 zeigt die Dichteverteilung eines Elektrons mit e-artiger Symmetrie neben der V_O. Der Bildausschnitt entspricht einer yz-Ebene mit dem Titan-Ion im Ursprung in der Bildmitte. Die V_O hat man sich rechts von dem gezeigten Ausschnitt vorzustellen. Der e-artige Charakter $3z^2$-r^2 ist noch erkennbar, nämlich in Form der axial entlang der z-Achse ausgerichteten Elektronendichte sowie die charakteristische Elektronendichte in Form eines Ringes um die Haupachse herum. Durch die V_O wird die Struktur des e-Orbitals beeinflußt. Deutlich zu erkennen ist der Ladungstransfer vom Ti auf die benachbarte Leerstelle, der sich in einer Aufweitung der Ladungsdichte auf der rechten zur V_O in z-Richtung hin gerichteten Seite bemerkbar macht. Zusätzlich ist der Ring ein wenig gekippt und auf die Leerstelle hin gerichtet. Etwa ein Viertel der Ladungsdichte dieses Orbitals kann der V_O zugeordnet werden.

Im Modell des Clusters *C1* konnte also trotz diverser Modifikationen sowohl im Cluster als auch im äußeren Gitter keine Übereinstimmung mit den experimentellen Erwartungen in Hinblick auf den Einfang eines Elektrons an der V_O in t_2-Symmetrie gefunden werden. Für weitere Untersuchungen in Hinblick auf eine weitere Stabilisierung des t_2-Zustandes wird deshalb im Folgenden der größere Cluster *C2* verwendet.

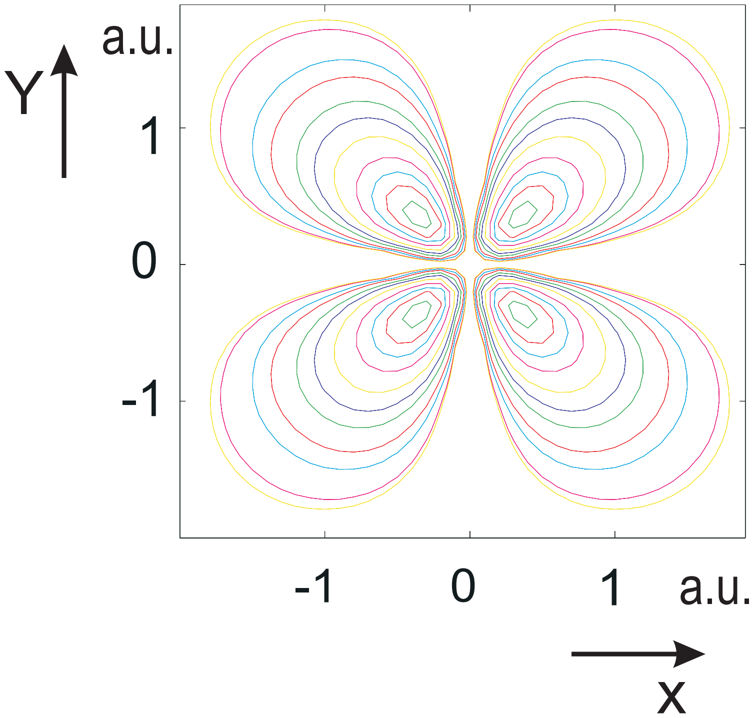

Abbildung 6.2: *Elektronendichte in der xy-Ebene (Ti^{3+}-$V_O \| z$) eines am Ti neben der V_O in einem t_2-Zustand eingefangenen Elektrons, berechnet im kleinen Cluster* C1.

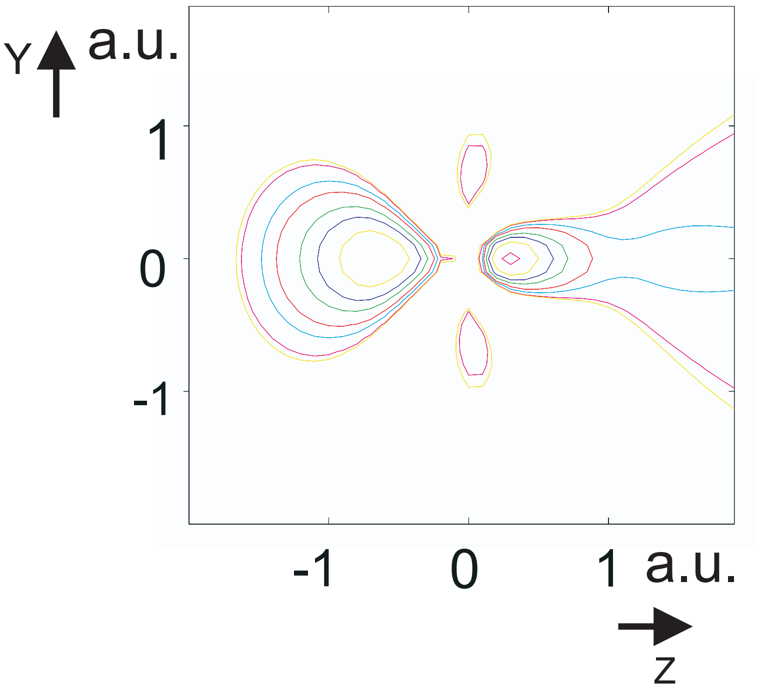

Abbildung 6.3: *Elektronendichte in der xz-Ebene (Ti^{3+}-$V_O \| z$) des am Ti neben der V_O in einem e-Zustand eingefangenen Elektrons, berechnet im kleinen Cluster* C1. *Die V_O hat man sich rechts vom gezeigten Ausschnitt vorzustellen.*

6.2.7 Spiegelsymmetrie an der V_O

In den bisherigen Rechnungen im kleinen Cluster *C1* wurde die horizontale Spiegelsymmetrie jeweils durch die Cluster-Konstruktion selbst gebrochen, da die Sauerstoff-Leerstelle am Rande des Clusters angesetzt wurde. Dadurch ergeben sich eventuell physikalische Artefakte insbesondere in Hinblick auf die Lokalisierung des Elektrons (vgl. auch Diskussion der Clustertypen in Kapitel 4.5). Der Cluster *C2* bietet die Möglichkeit, die V_O im Zentrum des Clusters anzusetzen. Von der V_O aus wird damit die eigentlich korrekte D_{4h}-Symmetrie gesehen.

Um Aufschluß über das Lokalisierungsverhalten des eingefangenen Elektrons zu erhalten, wurden in dem großen Cluster *C2* mit der V_O im Zentrum Embedded-Cluster-Rechnungen mit folgenden Basissätzen durchgeführt: Die inneren Titan-Ionen wurden mit Hilfe eines ECP's beschrieben, das nur die innersten Elektronen der abgeschlossenen Ne-Schale berücksichtigt (entnommen aus [40]; s. Anhang D). Zusätzlich werden noch an dieses ECP angepaßte Basisfunktionen definiert. Die Sauerstoff-Ionen werden durch den sehr flexiblen Basissatz O-DZP sehr verläßlich simuliert, jedem Core-Orbital werden eine Basisfunktion und jedem Valenzorbital zwei Basisfunktionen zugeordnet. Die äußeren Ti- und Ba-Ionen werden wie im Cluster *C1* mit Hilfe reiner ECP's behandelt [40]. Am Ort der Sauerstoff-Leerstelle werden sowohl lokalisierte als auch diffuse s- und p-artige Gaussfunktionen angesetzt. Für die beiden interessierenden Zustände wurde jeweils die Orbital-Lokalisierung des eingefangenen Elektrons sowohl auf *einem* Nachbar-Titan als auch auf den *beiden* benachbarten Titan-Ionen untersucht.

Die Lokalisierung eines Elektrons in einer bestimmten Weise – d.h. entweder auf genau einem der beiden Titan-Ionen oder gleichmäßig über beide verteilt – kann man grundsätzlich mit Hilfe der Geometrien des Clusters und des äußeren Gitters erzwingen. Ist beispielsweise eine Spiegelsymmetrie zwischen beiden Hälften des Clusters gegeben, so sollte sich die Ladungsdichte über beide Titan-Ionen gleichmäßig verschmieren. Liegt aber eine gebrochene Spiegelsymmetrie vor, so ergibt sich in der Regel eine Lokalisierung auf einem der beiden Titan-Ionen.

Aus den Rechnungen ergibt sich ein völlig unterschiedliches Verhalten von e- und t_2-Zustand. Trotz Spiegelsymmetrie blieb im t_2-Fall der bisher diskutierte Zustand auf *einem* Titan erhalten. Die versuchte symmetrieangepaßte t_2-Lokalisierung auf *beiden* zentralen Titan-Ionen des Clusters schlug fehl, die Symmetrie wurde immer spontan zugunsten einer Lokalisierung auf *einem* Titan gebrochen.

Im e-Fall liegt genau der entgegengesetzte Sachverhalt vor: Zwar war es möglich, die Wellenfunktion auf einem der beiden Titan-Ionen zu lokalisieren, der Grundzustand besteht aber aus einer symmetrieerhaltenden Verschmierung des e-Orbitals über beide Titan-Ionen. Ebenfalls beigemischt sind erhebliche Anteile von in der Leerstelle zentrierten Orbitalen.

Bestimmt wurden außerdem die Einfangenergien des Elektrons an V_O. Im Vergleich zu den Rechnungen mit Hilfe des Clusters *C1* ergab sich ein noch stabilerer Einfang. Die Bindungsenergie beträgt -0.5 eV für den t_2-Zustand und -1.6 eV für den e-Zustand. In beiden

Embedded-Cluster-Zyklus	E_B^e / eV	$E_B^{t_2}$ / eV	Δ_{e-t_2}/ eV
1. DG	-1.6	-0.5	-1.1
2. DG	-2.0	-1.1	-0.9
3. DG	-1.9	-1.0	-0.9

Tabelle 6.4: *Bindungsenergien des eingefangenen Elektrons an der* V_O *in den beiden Symmetrien im Verlauf des Embedded-Cluster-Zyklus.*

Fällen führt die Vergrößerung des Clusters also zu einer Begünstigung der Bindung des Elektrons an die V_O, so daß man davon ausgehen muß, daß es sich bei dem e-Zustand tatsächlich um einen tiefen Gapzustand handelt.

Eine Zusammenfassung der Energieunterschiede sowie der Bindungsenergien gibt Tabelle 6.4. Die entsprechenden Dichteplots des 3. DG des Clusterzyklus sind in Abb. 6.4 und 6.5 dargestellt. In Abb. 6.4 ist die Elektronendichte in der yz-Ebene (Ti^{3+}-$V_O$$\|$z) in Form eines Konturplots dargestellt. Um die direkt in der (001)-Ebene liegende Knotenebene des Ti-t_2-3d_{xy}-Orbitals zu vermeiden, wurde eine um 1 Bohr in y-Richtung verschobene Ebene gewählt. Deutlich zu erkennen ist die Lokalisierung des Elektrons an nur *einem* Titan-Ion. Die beiden „kartoffelförmigen“ Höhenlinien entstehen durch einen ebenen Schnitt durch zwei der vier Keulen, die für ein t_2-d_{xy}-Orbital charakterischtisch sind (vgl. Bild 6.2).

In Abb. 6.5 ist der entsprechende e-Zustand gezeigt. Der Konturplot spiegelt gut die Lokalisierung des getrappten Elektrons auf *beiden* der V_O benachbarten Titan-Ionen wider. Auch auf die angrenzenden zehn Sauerstoff-Ionen sowie insbesondere in der Leerstelle selbst ist das Orbital delokalisiert. Die Elektronendichte entspricht ziemlich genau der von Park und Chadi in [12] berechneten Elektronendichte einer einfach geladenen Sauerstoff-Leerstelle in $PbTiO_3$ (Abb. 8.2 in Kapitel 8.2).

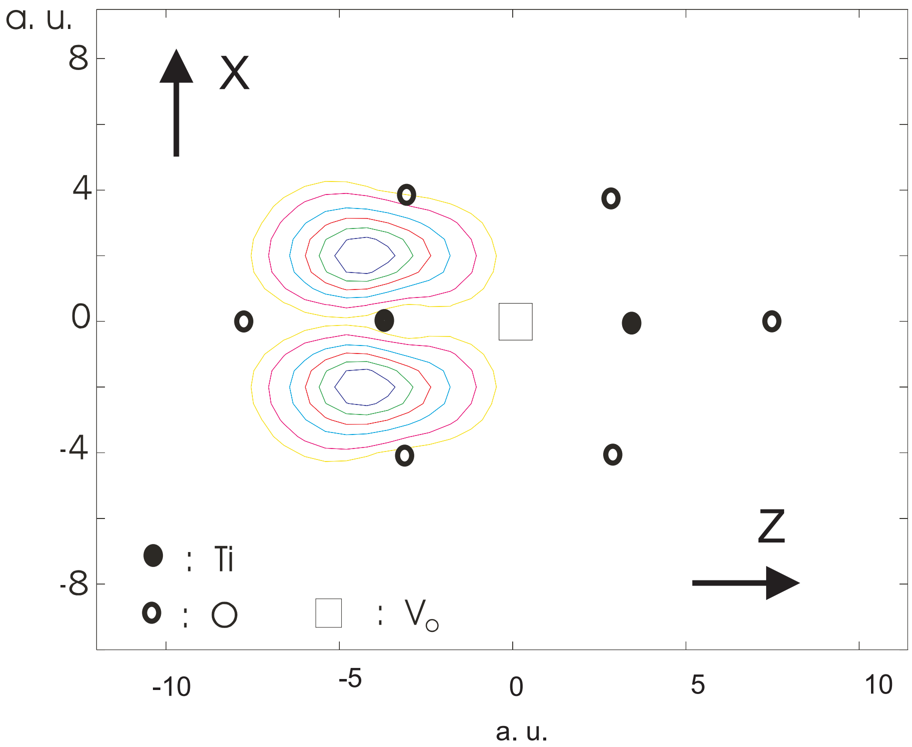

Abbildung 6.4: *Elektronendichte in der xz-Ebene des im t_2-Zustand eingefangenen Elektrons, berechnet im großen Cluster C2. Um die Knotenebene des t_2-Orbitals zu vermeiden, wurde zur Darstellung eine um 1 Bohr in y-Richtung verschobene Ebene gewählt. Deutlich zu erkennen ist die Lokalisierung des Elektrons an einem Titan-Ion. Die beiden kartoffelförmigen Ausschnitte entstehen durch einen ebenen Schnitt durch zwei der vier Keulen eines t_2-d_{xy}-artigen Orbitals (vgl. Abb. 6.2).*

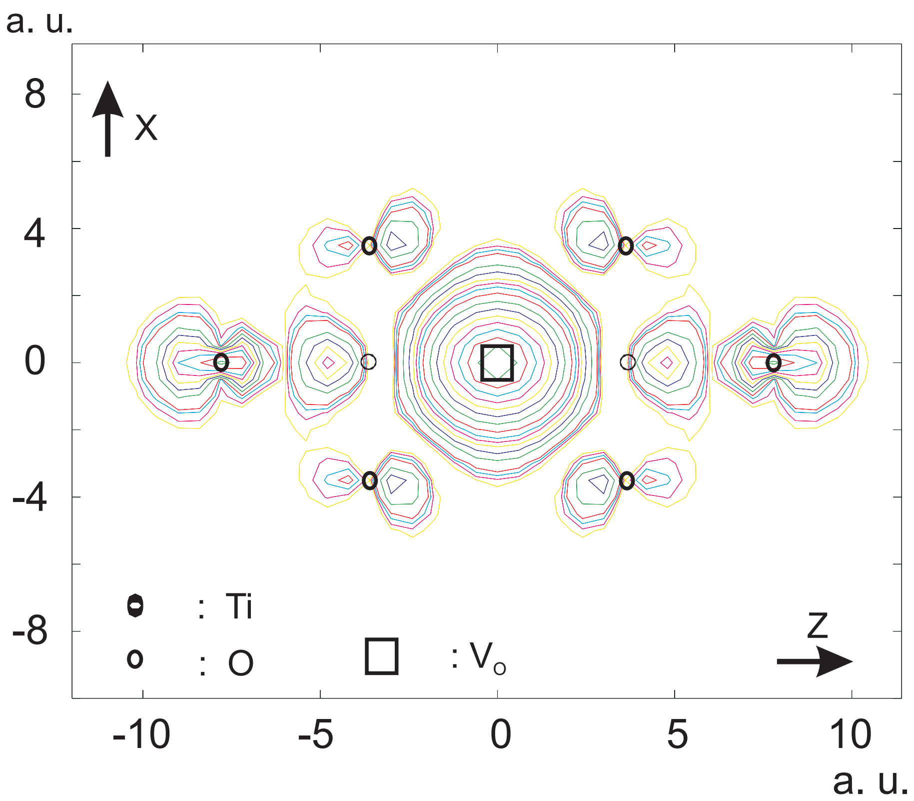

Abbildung 6.5: *Elektronendichte in der xz-Ebene des im e-Zustand eingefangenen Elektrons, berechnet im großen Cluster. Charakteristisch für den e-Zustand ist die große Delokalisierung des Orbitals über die Leerstelle, die beiden der* V$_\mathrm{O}$ *benachbarten Titan-Ionen sowie die angrenzenden Sauerstoff-Ionen hinweg.*

6.2.8 Elektroneneinfang auf übernächsten Plätzen

Wie in den vorigen Kapiteln gezeigt, ergibt sich der Elektroneneinfang an der V_O konsistent im e-artigen Zustand. Bisher noch nicht berücksichtigt wurde die Möglichkeit, daß sich ein Elektron auf einem Titan lokalisiert, das einen übernächsten Nachbarplatz in bezug auf die V_O darstellt. Sollte sich dort ein Elektroneneinfang in t_2-Symmetrie als stabiler erweisen als am direkt benachbarten Ti-Platz, so wäre eine konsistente Interpretation der ESR-Resultate möglich.

Da die Sauerstoff-Fehlstelle in einer solchen Situation um mehr als eine Einheitszelle vom Ti^{3+}-Zentrum entfernt ist, sollte sie sich nur noch in Form einer schwachen Störung in bezug auf das Titan bemerkbar machen, so daß möglicherweise der t_2-Zustand der Grundzustand wäre. Da eine Konstellation der V_O mit einem Ti^{3+}-Ion auf übernächstem Platz weder in Cluster *C1* noch in Cluster *C2* mit der V_O im Zentrum möglich ist, wird im Folgenden der Cluster *C2* verwendet, in dem die Leerstelle auf einem der auf der vierzähligen Achse am Rande des Clusters befindlichen Sauerstoffplätze angenommen wird. Ähnlich wie im vorigen Kapitel wird die Lokalisierung des Elektrons auf bestimmten Plätzen dadurch erzwungen, daß die Cluster- und Gitterdeformationen genau an die gewünschte Lokalisierung angepaßt sind.

Die Resultate in bezug auf den direkt benachbarten Platz sind qualitativ mit denen des kleinen Clusters *C1* vergleichbar. Aufgrund des anders gearteten Clusters müssen die Rechnungen im größeren Cluster *C2* aber wiederholt werden, um die beiden Einfangplätze konsistent miteinander vergleichen zu können.

Es wurde ein kompletter Embedded-Cluster-Zyklus durchgeführt. Als quantenmechanische Methode diente die DFT unter Verwendung eines BLYP-Austausch-Korrelationspotentials. Die Basissatzqualität entsprach derjenigen der Simulationen mit der V_O im Zentrum des Clusters (vgl. Kapitel 6.4). Das Symmetrie-Verhalten des Elektrons auf nächstem bzw. übernächstem Platz, die jeweiligen Bindungsenergien sowie die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen sind in Tabelle 6.5 angegeben.

Embedded-Cluster-	nächst benachbart		übernächst benachbart		
Zyklus	Zustand	E_B^e / eV	Zustand	$E_B^{t_2}$ / eV	E_B^e-$E_B^{t_2}$ / eV
1. DG ohne GO	e	-1.7	t_2	-0.5 eV	-1.2
1. DG mit GO	e	-1.3	t_2	+0.1 eV	-1.4
2. DG mit GO	e	-1.0	t_2	+0.4 eV	-1.4
3. DG mit GO	e	-1.2	t_2	-0.1 eV	-1.1

Tabelle 6.5: *Vergleich der Lokalisierungsmöglichkeiten des eingefangenen Elektrons auf Titan-Ionen, welche der V_O direkt bzw. indirekt benachbart sind. Angegeben sind jeweils der sich ergebende Zustand, die Bindungsenergien des Elektrons an der V_O sowie die Energiedifferenz zwischen den beiden Plätzen (GO = Geometrieoptimierung).*

Die Lokalisierung auf dem direkt benachbarten Ti-Platz erweist sich durchgängig energetisch günstiger als auf dem übernächsten Platz. Auf dem benachbarten Titan-Ion wird das Elektron in einem e-Orbital eingefangen, während auf dem übernächsten Platz der t_2-Zustand der Grundzustand ist. Die Bindungsenergie auf dem benachbarten Ti liegt in der Größenordnung ≥ 1 eV und entspricht damit genau den im kleineren Cluster *C1* erzielten Ergebnissen. Die Bindung zwischen V_O und dem Elektron auf übernächstem Platz ist nur sehr schwach. Aufgrund des großen Abstandes ist der Einfluß der V_O fast nicht mehr vorhanden. Die Energiedifferenz zwischen den beiden denkbaren Zuständen läßt sich direkt als Differenz der beiden Bindungsenergien ablesen und beträgt ca. 1.1 eV, ist also vergleichbar mit der Bindungsenergie auf dem direkt benachbarten Ti-Platz.

Generell ergeben sich betragsmäßig kleinere Bindungsenergien als in Tabelle 6.4. Dies ist durch die abweichende Sauerstoff-Leerstellen-Position im großen Cluster *C2* bedingt. Der in Tabelle 6.5 angegebene e-Zustand ist nicht auf beide benachbarten Ti-Ionen delokalisiert, weshalb auch die Bindung an die V_O schwächer ist. Sowohl in Tabelle 6.4 als auch in Tabelle 6.5 ergibt sich jedoch konsistent als Differenz zwischen dem e-Zustand und dem t_2-Zustand etwa -1 eV.

6.2.9 Rechnungen im t_2-angepaßten Cluster *C3*

Da das isolierte Ti^{3+}-Polaron wie auch das an der V_O eingefangene Elektron in der ESR als stark delokalisiert interpretiert werden, sollte eine weitgehende Delokalisierung des t_2-Zustands auch im gewählten Cluster-Modell berücksichtigt werden. Der in Kapitel 4.5 diskutierte Cluster *C3* unterscheidet sich von seiner Struktur her völlig von den bisher verwendeten Clustern *C1* und *C2*. In Cluster *C3* wird vor allem die Ebene senkrecht zur 4-zähligen Achse sehr gut simuliert, da zusätzlich zur Beschreibung durch ECP's noch weitere d-artige Basisfunktionen auf den äußeren Titan-Ionen angenommen werden.

Im Cluster *C3* wurde eine Reihe von Rechnungen an der einfach geladenen Sauerstoff-Leerstelle durchgeführt und dabei die Basissatzqualität sukzessive verbessert. Als Ausgangspunkt diente eine im Rahmen von Schalenmodellrechnungen bestimmte Cluster- und Gitter-Geometrie. Berechnet wurde jeweils die Differenz zwischen dem Elektroneneinfang an der V_O in t_2-Symmetrie bzw. in e-Symmetrie. Es zeigte sich, welche Auswirkung die Wahl des Basissatzes auf die quantitativen und qualitativen Ergebnisse hat. Zwei charakteristische Beispiele seien hier gegenübergestellt:

Basissatz	Δ_{e-t_2} ohne GO	Δ_{e-t_2} mit GO
Ti-321G; O-DZP Ti-ECP1 Ba-ECP1	-0.1 eV	-0.3 eV
Ti-STO3G; O-STO3G Ti-ECP1 + d-Orbitale Ba-ECP1	+1.8 eV	+1.4 eV

Tabelle 6.6: *Zwei charakteristische Rechnungen, die die Bedeutung der angesetzten Basisfunktionen hervorheben. Weitere Erläuterungen in bezug auf die Basisfunktionen finden sich in Anhang C.*

Im ersten Basissatz wurden das zentrale Titan-Ion sowie sämtliche Sauerstoff-Ionen durch die sehr flexiblen Basissätze Ti-321G bzw. O-DZP dargestellt, während die äußeren Titan-Ionen (auf dem Rand der ausgezeichneten Ebene) lediglich durch ECP's beschrieben werden. Es ergab sich eine Bevorzugung des e-Zustandes um 0.1 eV. Diese Differenz vergrößerte sich nach einer Geometrieoptimierung auf 0.3 eV.

In einer zweiten Rechnung wurden das innere Titan-Ion sowie sämtliche Sauerstoff-Ionen durch die einfachen Slater-Type-Orbital-Basissaätze Ti-STO3G bzw. O-STO3G beschrieben. Statt dessen wurden zusätzlich zu den ECP's auf den äußeren Titan-Ionen noch ECP-adaptierte Orbitale mit d-Charakter zugelassen. Die Differenz zwischen dem e-Zustand und dem t_2-Zustand ergab sich zu +1.8 eV bzw. nach einer GO zu +1.4 eV zugunsten des t_2-Zustandes. Der Unterschied zur ersten Rechnung ist auf die verwendeten Basissätze zurückzuführen: Während in Rechnung 1 der Schwerpunkt der Beschreibung auf die zentralen Ionen gelegt wird und sich daraus der e-Zustand ergibt, ist in Rechnung 2 das Schwergewicht auf die äußeren Ionen gelegt, so daß der t_2-Zustand die Möglichkeit einer

Delokalisierung erhält, was sich in einer Vorzeichenänderung von Δ_{e-t_2}bemerkbar macht.

In einem weiteren Vergleich wurden die Vorzüge der beiden oben beschriebenen Basissätze kombiniert: Darstellung der inneren Titan- und Sauerstoff-Ionen durch die flexiblen Basissätze Ti-321G bzw. O-DZP sowie zusätzlich ECP-adaptierte d-artige Basisfunktionen mit variierenden Exponenten auf den äußeren Titans. Die Abhängigkeit von Δ_{e-t_2}von den zusätzlichen Basisfunktionen erkennt man aus Tabelle 6.7:

Ti-Beschreibung	Δ_{e-t_2}/eV
a) reine ECP's	-0.10
b) ECP's + d(5.0)	-0.10
c) ECP's + d(2.0)	-0.16
d) ECP's + d(1.7 ; 0.48)	+0.27
e) ECP's + d(1.7 ; 0.48 ; 0.11)	+0.42

Tabelle 6.7: Δ_{e-t_2} *in Abhängigkeit von der Beschreibung der äußeren Titan-Ionen. Das positive Vorzeichen deutet auf eine Präferenz des* t_2*-Zustandes hin.*

Die generelle Tendenz ist offensichtlich die, daß eine flexiblere Beschreibung der äußeren Titan-Ionen durch immer diffusere d-Orbitale die Delokalisierung und damit den t_2-Zustand mehr und mehr begünstigt.

Aus diesen Rechnungen kann aber noch keine grundsätzliche Präferenz des t_2-Zustandes abgeleitet werden, da die Beschreibung des Cluster-Inneren ohne Sauerstoff-Leerstellen-Orbitale noch recht rudimentär ist. Wird das obige Modell e) beispielsweise um Sauerstoff-Leerstellenorbitale ergänzt und zur Beschreibung des zentralen Titans der DFT-angepaßte Basissatz Ti-LDA verwendet, so ergibt sich eine Energiedifferenz Δ_{e-t_2} von -0.27 eV, also eine Begünstigung des e-Zustandes. Nach einer Geometrieoptimierung vergrößerte sich die Energiedifferenz auf -0.9 eV.

Dies liegt bereits nahe dem Wert, der im Rahmen der vorherigen Rechnungen im Cluster *C1* sowie *C2* gefunden wurde. Dies ist eine gute Bestätigung früherer Rechnungen. Insofern scheint die Wahl des Cluster-Typs letztendlich keine so entscheidende Rolle zu spielen, da sich die wesentliche Physik am zentralen Ti und in der Sauerstoffleerstelle abspielt und die Beschreibung des Defektzentrums sowie der Kristallumgebung auch in kleineren Clustern in guter Qualität möglich ist.

6.2.10 Einfluß von Akzeptoren

Einen weiteren wichtigen Aspekt in Hinblick auf die Lokalisierung und die Symmetrie des Grundzustandes von Elektronen an der V_O in $BaTiO_3$ stellt der Einfluß von Akzeptoren dar. Wie schon erläutert, entstehen Leerstellen als Kompensation des Einbaus von Akzeptoren. Die Frage ist, ob gerade die Anwesenheit eines Akzeptors auf benachbartem Ti- oder Ba-Platz in der Lage ist, den Elektroneneinfang in einem Ti-3d-t_2-Orbital gegenüber dem in einem Ti-3d-e-Orbital zu begünstigen und wie sich ein benachbarter Akzeptor auf die Bindungsenergie des Elektrons an der V_O auswirkt. Im Rahmen von Schalenmodell-Simulationen (Tab. 6.1) ergab sich, daß der Einfluß eines Akzeptors in der Nachbarschaft der V_O von sehr geringer Bedeutung in Hinblick auf die Stabilisierung des Elektroneneinfangs an V_O ist. Ähnlich wie im Fall des Elektroneneinfangs an der isolierten V_O müssen die Schalenmodellergebnisse jedoch durch quantenmechanische Simulationen verifiziert werden. Insbesondere die Frage der Grundzustandssymmetrie kann nur durch Embedded-Cluster-Rechnungen untersucht werden.

Während die bisherigen Simulationen einen e-artigen Grundzustand der einfach geladenen V_O nahelegten, ergibt sich eventuell durch benachbarte Akzeptoren eine Begünstigung des t_2-Zustandes. Dies wäre kompatibel mit den in der Einleitung geschilderten ESR-Messungen. Die zugrunde liegende Idee, weshalb ein Akzeptor den t_2-Zustand begünstigen könnte, veranschaulicht am besten der Elektroneneinfang auf einem Ti neben der V_O in Anwesenheit eines Akzeptors auf dem Ti-Platz auf der axial gegenüberliegenden Seite unter Beibehaltung der C_{4v}-Symmetrie (Platz P3 in Abbildung 6.6): Aufgrund der effektiven Akzeptorladung von -1 gegenüber dem Gitter entsteht in der V_O ein Potential, das stärker repulsiv wirkt als im Fall ohne Akzeptor. Dies dürfte sich ungünstig auf den Ti-3d-e-Zustand auswirken, der eine große Elektronendichte in der Leerstelle besitzt. In wieweit die Anwesenheit des Akzeptors aber ausreicht, um den t_2-Zustand als Grundzustand zu stabilisieren, muß im einzelnen geprüft werden. Im Rahmen des Embedded-Cluster-Verfahrens werden drei verschiedene Akzeptor-Positionen in Betracht gezogen (Positionen 1, 2 und 3 in Abb. 6.6). Die Auswirkungen von Relaxationen um den Defekt-Komplex herum sind dabei jeweils mit zu berücksichtigen. Als Beispiel-Akzeptoren werden Na^{+}_{Ba}, Al^{3+}_{Ti}, Sc^{3+}_{Ti} sowie Mg^{2+}_{Ti} untersucht, die alle mit relevanter Häufigkeit in $BaTiO_3$ auftreten.

Ba-Platz Akzeptoren

Eine der am häufigsten beobachteten Verunreinigungen in $BaTiO_3$ besteht in einem Alkali-Akzeptor auf Ba-Platz. Aufgrund von ESR-Winkelabhängigkeiten wurde eine Anlagerung neben der V_O auf direkt benachbartem Ba-Platz favorisiert [18].

In Embedded-Cluster-Rechnungen wurde die Energiedifferenz zwischen dem t_2- und dem e-Zustand jeweils unter Annahme eines Na^{+}_{Ba} - Defektes bestimmt. Als Cluster- und Gittergeometrien wurden diejenigen des ausführlichen Gitterzyklus aus Kap. 6.2.3 zugrundegelegt. Der Na-Akzeptor wurde sowohl auf einem direkt benachbarten Ba-Platz (P1) wie auch auf einem Ba-Platz auf übernächstem Platz (P2) angenommen. Ausgehend von diesen Geometrien wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Die sich ergebenden

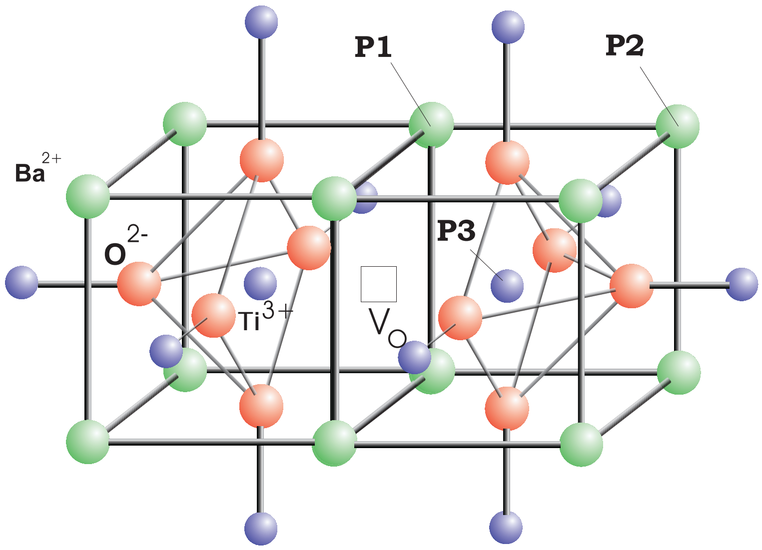

Abbildung 6.6: *Mögliche Akzeptor-Positionen für den Elektroneneinfang in einem Ti^{3+}-V_O-Akz. - Komplex.*

Energie-Differenzen sind in Tabelle 6.8 angegeben:

Δ_{e-t_2}		ohne GO	mit GO
Na nächst benachbart	(P1)	-0.20 eV	-0.8 eV
Na übernächst benachbart	(P2)	-0.15 eV	-0.3 eV

Tabelle 6.8: *Energiedifferenzen Δ_{e-t_2} zwischen dem e- und dem t_2-Zustand unter Annahme eines angrenzenden Na-Akzeptors. Als Cluster- und Gittergeometrien wurden diejenigen des ausführlichen Gitterzyklus aus Kap. 6.2.3 zugrundegelegt. Die Positionen P1 und P2 entnehme man Abb. 6.6. Das Minuszeichen weist auf eine Begünstigung des e-Zustandes hin.*

Es ergibt sich generell, daß ein Akzeptor auf Ba-Platz nicht in der Lage ist, den t_2-Grundzustand gegenüber dem e-artigen zu stabilisieren. Deutlich ausgeprägt ist aber die Verkleinerung der Energiedifferenz von -1.4 eV ohne Akzeptor auf -0.8 eV bzw. -0.3 eV mit Akzeptor. Das oben dargelegte Modell der Begünstigung des t_2-Zustandes durch das Akzeptorpotential spiegelt sich also in den Rechnungen wieder. Der Einfluß des Akzeptors reicht aber nicht aus, um den t_2-Zustand zu stabilisieren. Die Tatsache, daß sich eine Geometrieoptimierung positiv auf den e-Zustand auswirkt, erklärt sich dadurch, daß der Akzeptor durch die GO sehr effektiv abgeschirmt wird („screening“), so daß sein Einfluß auf die V_O stark reduziert wird. Dies wird auch an der Bindungsenergie des im e-Zustand eingefangenen Elektrons am V_O-Na^+_{Ba}-Komplex deutlich: Im Rahmen eines Embedded-Cluster-Zyklus mit Na auf direkt benachbartem Platz ergibt sich ein Wert von -1.0 eV für ein im e-Zustand eingefangenes Elektron. Entsprechend der Energiedifferenz Δ_{e-t_2} beträgt die Bindungsenergie für das im t_2-Zustand eingefangene Elektron -0.2 eV. Der starke Einfang des Elektrons in e-Symmetrie ist praktisch zu vergleichen mit der Bindungsenergie eines Elektrons an der V_O ohne zusätzlichen Akzeptor (vgl. Tabelle 6.5). Der sich durch Zulassung der Spiegelsymmetrie im großen Cluster *C2* ergebende Wert von E_B = -1.9 eV (Tabelle 6.4) ist hier aufgrund der durch das Na^+ gebrochenen Spiegelsymmetrie nicht zu realisieren. Der Akzeptor hat also in dieser Hinsicht insofern einen Einfluß auf das Bindungsverhalten als daß er eine Delokalisierung auf beide Ti-Ionen verhindert und damit die Bindungsenergie deutlich absenkt.

Von besonderem Interesse ist der Einfluß der Akzeptor-Position: Anhand Tabelle 6.8 ergibt sich, daß ein indirekt benachbarter Na-Akzeptor (Position P2 in Abbildung 6.6) zu einer geringeren Energiedifferenz Δ_{e-t_2} als ein direkt benachbarter (Position P1 in Abbildung 6.6) führt. Er begünstigt also eher eine t_2-Stabilisierung. Gerade dieser Aspekt läßt vermuten, daß es eventuell die axial angelagerten Ti-Platz - Akzeptoren sind, die den t_2-Grundzustand favorisieren.

Ti-Platz - Akzeptoren

Für die Ti-Platz-Akzeptoren bietet sich die in Abb. 6.6 mit P3 bezeichnete Position an. Aufgrund der Axialität des Ti^{3+}-V_O-Akzeptor- Komplexes scheint dieser Platz besonders geeignet zu sein, den t_2-Zustand zu begünstigen. Als Beispiele wurden ein effektiv zweiwertiger Mg^{2+}-Akzeptor sowie die effektiv einwertigen Akzeptoren Al^{3+} und Sc^{3+} betrachtet. Gerade die große effektive Akzeptorladung +2 im Falle eines zweiwertigen Akzeptors auf vierwertigem Ti-Platz sollte sich ungünstig auf eine Elektronendichte in der V_O auswirken, wodurch der t_2-Zustand profitieren und als Grundzustand stabilisiert werden könnte.

Für die Simulation des Mg^{2+} auf axial angrenzendem Ti-Platz (P3 in Abb. 6.6) wurde zunächst von den optimierten Cluster- und Gittergeometrien der entsprechenden Rechnungen ohne Akzeptor ausgegangen (vgl. Kap.6.2). Es ergibt sich eine Energiedifferenz Δ_{e-t_2}von +1.9 eV, d. h. der t_2-Zustand wäre in dieser Geometrie der Grundzustand. Dabei werden allerdings Gitter angesetzt, die nicht mit dem im Cluster angenommenen Akzeptor kompatibel sind.

Realistischer ist dagegen ein Gitter, das mit Hilfe des Schalenmodells an den Ti^{3+}-V_O-Mg^{2+} - Komplex angepaßt ist. In einem solchen im Schalenmodell relaxierten Gitter ergibt sich die Energiedifferenz Δ_{e-t_2} zu -0.2 eV. Wird zusätzlich die Clustergeometrie quantenmechanisch optimiert, so erhöht sich Δ_{e-t_2} auf -0.5 eV. Diese starke Abhängigkeit von Δ_{e-t_2}vom äußeren Gitter ergibt sich durch die effektive Abschirmung des Mg^{2+}-Defektes durch Gitterrelaxationen: In den äußeren Gittern, die an die t_2- bzw. e-Konfiguration <u>ohne</u> Mg^{2+}-Akzeptor angepaßt sind, kann die Wirkung des Akzeptors auf den Ti^{3+}-V_O-Komplex voll durchschlagen, da der Akzeptor nicht abgeschirmt wird. Wird dagegen das äußere Gitter von vorneherein an den Akzeptor angepaßt, so entspricht dies einer effektiven Abschirmung, wodurch seine Wirkung stark herabgesetzt wird – der e-Zustand wird wieder der Grundzustand. Die Abschirmung wird durch die quantenmechanische Geometrieoptimierung noch verstärkt, so daß die Energiedifferenz Δ_{e-t_2}von -0.2 eV auf -0.5 eV vergrößert wird.

	Δ_{e-t_2}	
Ti^{3+}-V_O-Mg_{Ti}^{2+}	ohne GO	mit GO
in den optimierten Cluster- und Gittergeometrien entsprechend den Konfigurationen ohne Akzeptor	+1.9 eV	+1.2 eV
in einem SM-relaxierten Gitter unter Berücksichtigung des Akzeptors im Cluster *C1*	-0.2 eV	-0.5 eV
Ti^{3+}-V_O-Al_{Ti}^{3+}		
in den optimierten Cluster- und Gittergeometrien entsprechend den Konfigurationen ohne Akzeptor	+1.4 eV	+0.3 eV
in einem SM-relaxierten Gitter unter Berücksichtigung des Akzeptors im Cluster *C1*	+0.02 eV	-0.4 eV
in einem SM-relaxierten Gitter unter Berücksichtigung des Akzeptors im Cluster *C2*	+0.07 eV	-0.6 eV
Ti^{3+}-V_O-Sc_{Ti}^{3+}		
in einem SM-relaxierten Gitter unter Berücksichtigung des Akzeptors im Cluster *C2*	+0.04 eV	-0.8 eV

Tabelle 6.9: *Energiedifferenzen zwischen dem e- und dem t_2-Zustand mit verschiedenen axial angenommenen Ti-Platz - Akzeptoren in verschiedenen Modellen*

Qualitativ ähnliche Resultate lassen sich für den axialen Akzeptor Al^{3+} erwarten. Auch hier wird wieder die Situationen mit bzw. ohne Abschirmung des Akzeptors verglichen und zusätzlich eine weitere Rechnung im größeren Cluster *C2* durchgeführt.

Zusammengefaßt sind die Energiedifferenzen in bezug auf den Al-Akzeptor in Tab. 6.9. Es ergibt sich dieselbe generelle Tendenz wie im Mg^{2+}-Fall: In den Gitter- und Cluster-Geometrien aus den Rechnungen ohne Akzeptor wirkt der nicht abgeschirmte Akzeptor direkt auf den Ti^{3+}-V_O - Komplex, so daß auch nach einer quantenmechanischen Geometrieoptimierung des Clusters der t_2-Zustand der Grundzustand bleibt. Erst in einer adäquateren Beschreibung in einem an den Akzeptor angepaßten Gitter wird die Abschirmung korrekt beschrieben, so daß der e-Zustand der Grundzustand ist. Dies ergibt sich sowohl in dem kleineren Cluster *C1* wie auch in dem größeren Cluster *C2* . Die Bindungsenergie des Elektrons an dem V_O-Al^{3+} - Komplex ergibt sich unter Verwendung der an den Akzeptor angepaßten Gitter zu -0.86 eV, was nur wenig unter der Bindungsenergie im Falle ohne Akzeptor liegt. Hieraus wird ähnlich wie im Falle des Na-Akzeptors die geringe Bedeutung deutlich, die Akzeptoren in Hinblick auf die Bindungsverhältnisse an der V_O

haben.

Ein weiteres Beispiel mit einem effektiv dreiwertigen Akzeptor ist das Sc^{3+}. Auch hier wurde die Energiedifferenz zwischen dem t_2-Zustand und dem e-Zustand in dem explizit an Sc^{3+} angepaßten Gitter bestimmt (Tabelle 6.9). Es zeigte sich wiederum, daß durch die Geometrieoptimierung des Clusters eine Abschirmung des Akzeptors verbunden mit einer deutlichen Stabilisierung des e-Grundzustandes erreicht wird.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die oben formulierte Hypothese einer t_2-Stabilisierung durch die Anwesenheit eines Akzeptors in der Nachbarschaft im Prinzip zwar verifiziert werden konnte, der e-artige Zustand aber durchgehend der Grundzustand blieb. Die Energiedifferenz zwischen dem e-Zustand und dem t_2-Zustand verringerte sich durch die Anwesenheit eines Na_{Ba}-Akzeptors auf direkt benachbartem bzw. indirekt benachbartem Ba-Platz auf -0.8 eV bzw. -0.3 eV. Im Falle des axialen Al-Akzeptors auf Ti-Platz ergab sich in einem an den Akzeptor angepaßten Schalenmodell-Gitter eine Energiedifferenz Δ_{e-t_2} von -0.4 eV im kleineren Cluster *C1* sowie -0.6 eV im größeren Cluster *C2*. In allen Fällen wurde die Energiedifferenz durch eine Geometrieoptimierung des Clusters deutlich zugunsten des e-Zustandes verringert.

Auch die Anwesenheit von Akzeptoren kann also die bisherige Tendenz eines Elektroneneinfangs in e-Symmetrie nicht beheben.

Kapitel 7

Die neutrale Sauerstoff-Leerstelle

Bisher wurde lediglich der Einfang *eines* Elektrons an V_O betrachtet. Von großem Interesse sowohl in theoretischer als auch in experimenteller Hinsicht sind aber auch neutrale Sauerstoff-Leerstellen (V_O^X oder F^0), d.h. Leerstellen mit jeweils zwei eingefangenen Elektronen.

Durch gemeinsame Gitterverzerrungen können sich zwei solche Elektronen unter Umständen selbst stabilisieren. Man spricht dann von einem Bipolaron. Ob ein solches Bipolaron stabil ist, ergibt sich aus einem Vergleich mit zwei jeweils einzeln an V_O eingefangenen Elektronen. Die „Reaktionsenergie" folgender Reaktionsgleichung muß also bestimmt werden:

$$V_O^{\cdot} + V_O^{\cdot} \longrightarrow V_O^X + V_O^{\cdot\cdot}$$

Eine negative Reaktionsenergie entspricht einem stabilen Bipolaronenzustand, man spricht in diesem Fall von einem „negative-U centre". Ein U<0 bedeutet, daß die Wechselwirkungsenergie der beiden Elektronen untereinander negativ ist, sie ziehen sich aufgrund gemeinsamer Gitterverzerrung an. Das zuerst zu ionisierende Elektron in V_O^X hat wegen der zusätzlichen Bindung an das zweite Elektron eine höhere Ionisationsenergie als das zweite.

Erste Untersuchungen in Zusammenhang mit Bipolaronen an zwei benachbarten Gitterplätzen stammen von Chakraverty et al. [47]. Eine wichtige Referenz zur Bipolaronen-Theorie im allgemeinen bilden Überlegungen von Alexandrov und Mott [48]. Neuere Theorien finden sich in [49]. Bipolaronen bestehend aus zwei Defektelektronen werden z.B. auch in Zusammenhang mit der Hoch-Temperatur-Supraleitung als Ladungsträger diskutiert [50]. Von Donnerberg et al. sind Loch-Bipolaronen in Form von O^- - Defektelektronen in $BaTiO_3$ untersucht worden, die sich in einer energetisch günstigen Konfiguration ähnlich einem Molekül diamagnetisch abpaaren [51, 52]. Die neutrale sowie die einfach und zweifach geladene Leerstelle in MgO wurde von Wang et al. im Rahmen von Bandstruktur-Rechnungen untersucht [53]. Von Postnikov et al. wurden Bandstruktur-Rechnungen an der neutralen Leerstelle in $KNbO_3$ durchgeführt [54]; hierauf wird in Kapitel 8 noch eingegangen werden.

Von Moizhes und Suprun wurden im Rahmen von temperaturabhängigen ESR-Messungen

Hinweise auf elektronische Bipolaronen in n-dotierten $BaTiO_3$ gefunden. Diesen Zentren wird eine gegenseitige Bindung in der Größenordnung 0.1 eV zugeordnet [55].

Im Rahmen der oben geschilderten experimentellen Untersuchungen würde ein stabiles Bipolaron an einer neutralen V_O einen wichtigen Aspekt in Zusammenhang mit der Frage darstellen, warum Sauerstoff-Leerstellen mit einem in einem e-Zustand eingefangenen Elektron in der ESR nicht gesehen werden. Sollte ein solches Bipolaron an der V_O stabil vorliegen, so ist eine Abpaarung praktisch aller Elektronen in Form von Bipolaronen zu erwarten, so daß diese Elektronen mit ESR nicht beobachtbar sind.

7.1 Simulation der V_O^X

Zur Simulation eines an der V_O eingefangenen Bipolarons ('BP') in $BaTiO_3$ wurde der Cluster *C2* mit der V_O im Zentrum sowie dem im vorigen Kapitel vorgestellten Basissatz verwendet. Als Startgeometrie wurde ein mit Hilfe des Schalenmodells relaxiertes äußeres Gitter verwendet, durch das die Lokalisierung der beiden eingefangenen Elektronen auf den beiden der V_O benachbarten Titan-Ionen erzwungen wird.

Im ersten Durchgang des Cluster-Zyklus ohne zusätzliche quantenmechanische Geometrieoptimierung ergab sich eine Lokalisierung auf den beiden Titan-Ionen jeweils in einem t_2-Zustand. Dies stimmt überein mit INDO-Rechnungen von R. Eglitis [54, 56]. Zur Kontrolle wurde durch eine Orbitalvertauschung eine Lokalisierung beider Elektronen in e-Zustände erzwungen. Dadurch wurde eine Energieabsenkung von -0.95 eV erreicht[1]. Durch eine Geometrieoptimierung änderte sich die Energiedifferenz Δ_{e-t_2} auf -1.03 eV. Im Unterschied zu den $V_O^{\cdot}$-Zentren ergeben sich im Falle von V_O^X durch die kovalenten Bindungsanteile zusätzliche Stabilisierungseffekte, die im e-Fall viel stärker ausgeprägt sind als im t_2-Fall, da es in der V_O einen viel größeren Überlapp gibt.

In Tab. 7.1 sind die in weiteren Gitterzyklen erhaltenen Elektronen-Bindungsenergien einerseits als single e^- ($V_O^{\cdot}$) und andererseits in einem Zweielektronen-Komplex (V_O^X) angegeben. Aus der Differenz der Bindungsenergien ergibt sich die Elektronenabstoßung U. In jedem Fall ergibt sich ein positives U, das Bipolaron ist also nicht stabil. Beide Elektronen befinden sich in e-Orbitalen. Zwar ist das zweite Elektron auch stabil an der einfach geladenen Leerstelle gebunden (2. Spalte in Tab. 7.1), dennoch ergibt sich aus dem positiven U ein bevorzugter Einfang an einer zweifach geladenen Leerstelle, an der kein weiteres Elektron eingefangen ist (linke Seite der Gl. 7.1). Erst im Falle hoher Elektronenkonzentrationen ($[e^-] \approx 2[V_O]$) existieren keine zweifach geladenen Leerstellen mehr, so daß in diesem Fall die in Tab. 7.1 angegebene Bindungsenergie das entscheidene Kriterium wäre. Diese Situation ist aber in den in der ESR untersuchten Kristallen nicht gegeben.

Der Bindungsabstand zwischen den beiden Elektronen an V_O, d.h. derjenige zwischen den

[1] Dies ist ein anschauliches Beispiel dafür, daß zur Bestimmung des Grundzustandes immer mehrere zu vergleichende SCF-Rechnungen durchzuführen sind. Die Annahme, daß sich „von selbst“ der reale Grundzustand ergibt, ist nicht immer gegeben.

E_B	$V_O^{\cdot}$	V_O^{x}	D / Å	U / eV
1. DG GZ	-1.6 eV	-0.5 eV	3.95	+1.1
2. DG GZ	-2.0 eV	-0.8 eV	4.00	+1.2
3. DG GZ	-1.9 eV	-0.8 eV	3.98	+1.1

Tabelle 7.1: *e^--Bindungsenergien in der* $V_O^{\cdot}$ *und in der* V_O^{x} *sowie die zugehörigen Ti^{3+}-Ti^{3+} Distanzen D und die Bipolaronenstabilitäten U. Ein stabiles Bipolaron ergibt sich nur, wenn U<0 gilt.*

beiden Titan-Ionen, pendelt sich im Laufe des Embedded-Cluster Zyklus bei 3.98 Å ein. Verglichen mit den 4.3 Å aus einer rein klassischen Schalenmodell-Rechung, in denen keine elektronischen Effekte berücksichtigt werden, ergeben sich durch die quantenmechanische Behandlung also gewisse Bindungseffekte, die den Abstand verringern. Insbesondere die Kovalenz zwischen den beiden Elektronen wird in Schalenmodell-Simulationen vernachlässigt. Dennoch reicht die Stabilität nicht aus, um ein BP gegenüber zwei isolierten $V_O^{\cdot}$-Zentren (im e-Zustand) zu stabilisieren.

Als zusätzliche Kontrolle wurde ein zweiter Embedded-Cluster-Zyklus durchgeführt, bei dem die beiden Ti^{3+}- Ionen bewußt enger aneinander gerückt wurden, um so eventuell eine stärkere kovalente Bindung zu erzwingen (Tab. 7.2). Im Laufe des sich daran anschließenden Embedded-Cluster-Zyklus vergrößerte sich der Ti-Ti-Abstand jedoch wieder, das System ging genau in den im vorigen Embedded-Cluster-Zyklus erzielten Zustand über (vgl. Tabelle 7.1).

	D / Å
1. DG GZ ohne GO	3.7
1. DG GZ mit GO	3.75
2. DG GZ mit GO	3.88
3. DG GZ mit GO	3.95

Tabelle 7.2: *Embedded-Cluster-Zyklus mit eng benachbarten Titan-Ionen als Startgeometrie. Trotz kovalenter Bindungsanteile konvergiert das System in denselben wie den in Tabelle 7.1 gefundenen stabilsten Zustand.*

7.2 Abschätzungen im „Mini-Cluster“ *C4*

Um die Ursache des positiven U zu klären, wurde in dem Cluster *C4*, bestehend aus der V_O und den beiden angrenzenden Titan-Ionen (vgl. Kapitel 4.5), eine Reihe von Simulationen mit verschiedenen Basissätzen sowie verschiedener Behandlung des äußeren Gitters vorgenommen. Da der Cluster *C4* nur eine sehr rudimentäre Beschreibung darstellt, sind sämtliche mit diesem „Cluster“ gewonnenen Aussagen nur qualitativ zu verstehen, da die Beschreibung z.B. der angrenzenden O^{2-}-Ionen als reine Punktladungen stark vereinfacht ist.

In Tabelle 7.3 sind die mit verschiedenen Methoden berechneten U-Werte angegeben. Die bei den V_O-Orbitalen genannten Exponenten beziehen sich auf die Basissatz-Funktionen

	Beschreibung	U / eV
a1)	Ti : ECP + ECP-angepaßte Obitale V_O-Orbitale(-0.05;-0.1;-1.0) DFT	+2.4
a2)	Ti : ECP + ECP-angepaßteOrbitale V_O-Orbitale(-0.05;-0.1;-1.0) UHF	+2.3
b)	Ti : ECP + ECP-angepaßte Orbitale V_O-Orbitale(-0.01;-0.05;-0.1;-1.0)	+2.3
c)	Ti : ECP + ECP-angepaßte Orbitale V_O-Orbitale(-0.01;-0.05;-0.1;-2.0)	+3.3
d)	Ti : DFT-adaptierte Orbitale V_O-Orbitale(-0.05;-0.1;-1.0)	+1.8
e)	Ti : ECP + ECP-angepaßte Orbitale V_O-Orbitale(-0.05;-0.1;-1.0) echte Schalenmodellbeschreibung des Restgitters	-2.4
f)	wie e), Ba als rigid-ion	-2.4

Tabelle 7.3: *Im „Mini-Cluster“* C4 *in der DFT/BLYP - Näherung berechnete U-Energien. Die Rumpfelektronen des Titan-Ions werden jeweils durch ein ECP beschrieben; die Valenzelektronen werden durch Basisfunktionen dargestellt, die an dieses ECP angepaßt sind. In Rechnung d) wird im Gegensatz dazu ein DFT-angepaßter Basissatz verwendet. Während die Rechnungen a) - d) in einem reinen rigid-ion Gitter durchgeführt wurden, sind die Rechnungen e) und f) durch ein echtes Schalenmodellgitters gekennzeichnet, in dem jedes Ion durch zwei Komponenten, der CORE und der SHELL, beschrieben wird. Nur so läßt sich ein negatives U erzielen. (Näheres zu den Basisfunktionen in Anhang C).*

vom Gauss-Typ, welche in der V_O zentriert sind (jeweils mit s- und p-Charakter). Als quantenmechanische ab-initio-Methode wurde, falls nicht anders erwähnt, die DFT/BLYP - Näherung verwendet. Als äußeres Gitter diente ein mittels klassischer Potentialmethoden relaxiertes Punkladungsfeld aus rigid ions, die durch die formale Ionenladung charakterisiert werden.

Ein Vergleich der beiden Rechnungen a1) und a2) in Tabelle 7.3 ergibt eine nur geringfügige Abhängigkeit des U von der gewählten quantenmechanischen ab-initio Methode. Auch die Erweiterung des Basissatzes in der V_O um eine diffuse Gaussfunktion (Exponent 0.01) reduzierte das U nur geringfügig (Fall b). Wird dagegen eine stärker lokalisierte Gaussfunktion (Exponent -2.0 statt -1.0) angesetzt (Fall c), erhöht sich U aufgrund der geringeren Flexibilität in der V_O. Eine Beschreibung der Titan-Ionen durch einen vollständigen DFT-adaptierten Basissatz (Fall d) brachte eine geringfügige Reduktion auf U=1.8 eV.

Aus den Rechnungen a) bis d) ergibt sich also, daß sich weder durch eine flexiblere V_O-Beschreibung, eine andere ab-initio Methode noch durch genauere Ti-Beschreibung ein negatives U erzielen läßt. Auffällig ist dagegen Rechnung e), die sich von Rechnung a1) nur durch Verwendung eines echten Schalenmodell-Gitters, d.h. durch die Darstellung jedes Ions im Punktladungsfeld durch CORE und SHELL, unterscheidet. Diese Änderung begünstigt den Bipolaronen-Zustand derart, daß sich ein negatives U ergibt. Die Begünsigung des Bipolaronzustandes ergibt sich durch die wesentlich flexiblere Beschreibung der Kristall-Umgebung, die es erlaubt, den Cluster durch effektive ionische und elektronische Polarisierungen abzuschirmen. Dies kommt insbesondere den geladenen Defekten, wie z.B. der isolierten V_O zugute, wodurch in Gleichung 7.1 die rechte Seite profitiert und das U verkleinert. Das U ändert sich nicht mehr, wenn die Ba^{2+}-Ionen nur als rigid-ions dargestellt werden (Rechnung f). Dies deutet wiederum auf die ausgeprägte Ionizität des Bariums in der Perowskit-Struktur hin (vgl. [46]).

Aus der Begünstigung des Bipolaronenzustandes durch die Beschreibung des äußeren Kristallgitters in Form von Schalenmodell-Ionen ergibt sich die Notwendigkeit, das Bipolaron in einem größeren Cluster in einem Schalenmodellgitter zu untersuchen und zu überprüfen, ob sich die in dem sehr bruchstückhaften Cluster gefundene Stabilität in umfangreicheren Rechnungen bestätigt.

7.3 Rechungen in einem Schalenmodell-Gitter

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die Verwendung eines äußeren Schalenmodellgitters in Zusammenhang mit dem „Mini-Cluster“ *C4* ein negatives U ergibt. Im folgenden Kapitel wird deshalb die Bipolaronenstabilität U in dem Cluster *C2*, der in ein Schalenmodellgitter eingebettet ist, berechnet.

Die Verwendung eines echten Schalenmodellgitters, in dem jedes Ion durch zwei Komponenten, der CORE und der SHELL, beschrieben wird, stellt grundsätzlich eine wesentlich bessere Beschreibung der Kristallumgebung dar als ein reines rigid-ion Gitter, da zusätzlich auch elektronische Polarisierungseffekte im Gitter mitberücksichtigt werden. Dies macht sich insbesondere in den berechneten Dielektrizitätskonstanten bemerkbar. In Tabelle 7.4 sind die in reinen Schalenmodellsimulationen ermittelten Werte der statischen und der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten für verschiedene Modelle angegeben. In der Tat

mit dem Schalenmodell beschriebene Ionen	DK_0	DK_∞
-	13.11	0
Ba	13.17	1.27
Ti	15.98	1.05
Ba, Ti	16.04	1.34
O	20.94	4.09
Ba, O	21.04	4.43
Ti, O	78.86	5.14
Ba, Ti, O	78.86	5.46

Tabelle 7.4: *Im Schalenmodell berechnete Werte für die statische und die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante*

werden die berechneten Werte immer größer, je mehr Ionenspezies explizit im Schalenmodell beschrieben werden. Eine Schalenmodellbehandlung von Barium hat allerdings keinen Einfluß auf die DK's, so daß Barium in guter Näherung weiterhin als rigid-ion aufgefaßt wird. (Der große Unterschied zwischen den berechneten und den in Kapitel 2.1 beschriebenen experimentellen Werten ist auf Temperatureffekte zurückzuführen. Im Schalenmodell wird grundsätzlich von einer Temperatur T=0 und einer kubischen Phase ausgegangen.)

Zur ersten Abschätzung des U's unter Berücksichtigung von elektronischen Polarisierungseffekten im Gitter wurde der Cluster *C2* in ein Gitter eingebettet, in dem lediglich die Sauerstoff-Ionen mittels eines CORE und einer SHELL beschrieben wurden; unter Verwendung des gleichen Basissatzes wie in den bisherigen Bipolaronenrechnungen ergab sich ein U von +1.3 eV, also keine zusätzliche Begünstigung des Bipolaronenzustandes.

Um die Qualität der Beschreibung weiter zu verbessern, scheint also eine Schalenmodellbeschreibung sowohl des Sauerstoffs als auch des Titans notwendig zu sein. Aufgrund gewisser Begrenzungen des Schalenmodellprogramms Cascsade (s. Anh. F) in bezug auf die maximal zu berücksichtigende Ionenzahl im Cluster sind allerdings einige Modifikationen des

Gitterzyklus	U / eV
1. DG	+0.02
2. DG	–0.14
3. DG	+0.31
4. DG	+0.26
5. DG	+0.24

Tabelle 7.5: *U-Werte in dem Cluster* C2, *nur aus Ti und O bestehend. Das positive Vorzeichen deutet auf eine nicht stabile Bipolaronen-Situation hin.*

Clusters notwendig. Sämtliche bisher dem Cluster zugeordneten Ba-Ionen werden ab jetzt im Punktladungsfeld berücksichtigt, was aufgrund der Ionizität der Barium-Ionen gerechtfertigt scheint (s.o.). In diesem modifizierten Cluster wurden mehrere Durchgänge eines vereinfachten Embedded-Cluster Zyklus durchgeführt, in dem das äußere Gitter an den mit formalen Punktladungen dargestellten Cluster angepaßt worden ist. Die sich in jedem Durchgang ergebenden U-Werte sind in Tabelle 7.5 zusammengefaßt. Der Übergang vom 4. zum 5. Durchgang des Embedded-Cluster-Zyklus erfolgte durch eine selbstkonsistente Anpassung des Gitters an die quantenmechanischen Multipolmomente des Clusters in einem vollständigen Gitterzyklus. Dabei wurden die relevanten Momente bis zur zweiten Ordnung, d. h. bis zum Quadrupolmoment, mitberücksichtigt.

Aus allen bisher betrachteten Modellen kann also eine Bipolaronstabilisierung an der V_O nicht bestätigt werden. Signifikant ist jedoch die Reduktion des U's durch die Verwendung eines äußeren Gitters, in dem statt unpolarisierbarer rigid-ions ein Schalenmodellgitter angesetzt wurde. Durch die Möglichkeit, auch elektronische Polarisierungen zu beschreiben, wird eine wesentlich bessere Elektron-Phonon-Kopplung erreicht, was das U merklich verkleinert. Die recht kleinen Werte für U zeigen, daß Bipolaronen an V_O in $BaTiO_3$ fast stabil sind.

Kapitel 8

Bandstruktur-Rechnungen

Bandstruktur-Rechnungen zeichnen sich im Gegensatz zu Embedded-Cluster-Rechnungen durch eine grundsätzliche Berücksichtigung der Delokalisierung aus. Insofern ermöglichen sie eine neue Sichtweise auf die Problematik der auerstoff-Leerstelle. Insbesondere die Frage, ob die Größe der bisher verwendeten Cluster ausreicht, um die möglicherweise delokalisierte Struktur des eingefangenen Elektrons zu beschreiben, ist aus Sicht von Bandstruktur-Rechnungen zu untersuchen. Eine Berechnung der Bindungsenergien des Elektrons an V_O ist dagegen im Rahmen von Bandstruktur-Rechnungen schwieriger, da man in der Regel von neutralen Superzellen ausgeht.

8.1 V_O^X-Zentren in $KNbO_3$

Von A. Postnikov und M. Korotin wurden eine Reihe von Bandstruktur-Rechnungen der neutralen Sauerstoff-Leerstelle (V_O^X) in $KNbO_3$ durchgeführt [54, 57]. Zugrundegelegt wurde das Superzellen-Verfahren, bei dem eine oder mehrere möglicherweise defektbehaftete Einheitszellen periodisch fortgesetzt werden, um Randeffekte zu vermeiden. Wegen der Ladungsneutralität über den gesamten Superzellenbereich hinweg wird von einer neutralen Sauerstoff-Fehlstelle ausgegangen. Als Rechenverfahren wurde die TB-LMTO-ASA-Näherung verwendet [58]. Da in Bandstruktur-Rechnungen in DFT/LDA-Näherung grundsätzlich eine zu kleine elektronische Bandlücke herauskommt, sind auch in diesem Fall die Leitungsbandzustände mit den Störstellenzuständen in der Bandlücke hybridisiert, so daß man keine eindeutige Zuordnung vornehmen kann. Durch die Definition eines zusätzlichen externen Potentials (U=8 eV), das nur auf Nb-d-Zustände wirkt, werden Leitungsband- und Störstellenbänder separiert und die Störstellen-Niveaus eindeutig identifizierbar.

$KNbO_3$ ist strukturell und chemisch sehr eng mit $BaTiO_3$ vergleichbar, so daß sich zumindest qualitative Resultate in Zusammenhang mit $KNbO_3$ ohne weiteres auf $BaTiO_3$ übertragen lassen sollten (in Hinblick auf die strukturelle und elektronische Verwandtschaft der Perowskite vgl. Kapitel 2 sowie [59]).

In Abb. 8.1 sind die sich aus der Bandstruktur-Rechnung ergebenden d-artigen Zustandsdichten des Niob-Ions neben der V_O dargestellt. Aufgrund der begrenzten Superzellengröße sind die eigentlich scharfen Peaks leicht verschmiert, dies ist als Artefakt der Superzellenmethode aufzufassen. Ein Vergleich der beiden interessierenden Zustände mit t_2-xy-Charakter (Graph 2 in Abb. 8.1) bzw. mit e-$3z^2$-r^2-Charakter (Graph 6 in Abb. 8.1) zeigt eindeutig die begünstigste Besetzung des e-artigen Zustandes, der als einziger ein Störstellen-Peak unterhalb der Fermi-Energie aufweist. Demnach ist er tatsächlich auch als besetzt anzunehmen. Energetisch ist der e-Zustand ca. 1.2 eV günstiger als der t_2-Zustand, wenn man aus oben genannten Gründen jeweils die Position der maximalen Peakhöhe zugrunde legt. Dieser Wert entspricht etwa demjenigen, der in Embedded-Cluster-Rechnungen bestimmt wurde.

Ein Vergleich der drei t_2-artigen Zustände zeigt außerdem, daß im Rahmen dieser Rechnungen der t_2-xy Zustand gegenüber den beiden (identischen) yz- und xz-Zuständen energetisch nur geringfügig begünstigt ist.

In neueren Rechnungen von Kotomin et al. [10] wurde die einfach geladene Sauerstoff-Leerstelle in $KNbO_3$ untersucht. Auch hier ergab sich ein delokalisierter e-Grundzustand an der V_O, der symmetrisch über beide V_O sowie die beiden angrenzenden Niob-Ionen delokalisert ist.

8.2 V_O-Zentren in $PbTiO_3$

Im Rahmen von Superzellen-Rechnungen haben Park und Chadi die Elektronendichte der einfach geladenen V_O am Beispiel von $PbTiO_3$ berechnet [12]. Die von ihnen benutzte Superzelle entspricht in etwa unserem Cluster *C2* mit der V_O im Zentrum. Auch der gewählte Basissatz entspricht im wesentlichen unserer Beschreibung, im Unterschied zu unseren Rechnungen haben Park und Chadi aber keine Orbitale in der Sauerstoff-Leerstelle verwendet.

In Abbildung 8.2 ist die von ihnen berechnete Elektronendichte in der Nähe der V_O dargestellt. Die Elektronendichte ist entsprechend der Spiegelsymmetrie auf beide Titan-Ionen gleichmäßig verteilt. Direkt am Titan-Ion hat die Elektronendichte einen ausgeprägten e-artigen Charakter. Auch an den angrenzenden Sauerstoff-Ionen ist eine gewisse Elektronendichte vorhanden. Die Darstellung stimmt sehr gut mit der von uns berechneten Elektronendichte in Abbildung 6.5 überein. Park und Chadi haben aber im Gegensatz zu unseren Rechnungen keine Sauerstoff-Leerstellen-Orbitrale verwendet, so daß die Elektronendichte in der Leerstelle ziemlich gering ausfällt.

Sowohl die neutrale Leerstelle (V_O^X) und die einfach geladene Leerstelle ($V_O^{\cdot}$) in $KNbO_3$ als auch das $V_O^{\cdot}$-Zentrum in $PbTiO_3$ zeigen also als Grundzustand ein e-artiges Orbital, das sich über die V_O und beide angrenzenden Nb-Ionen delokalisert. Die Ergebnisse dieser Bandstruktur-Rechnungen stimmen also sehr gut mit den von uns im Rahmen von Embedded-Cluster-Rechnungen erhaltenen Ergebnissen überein.

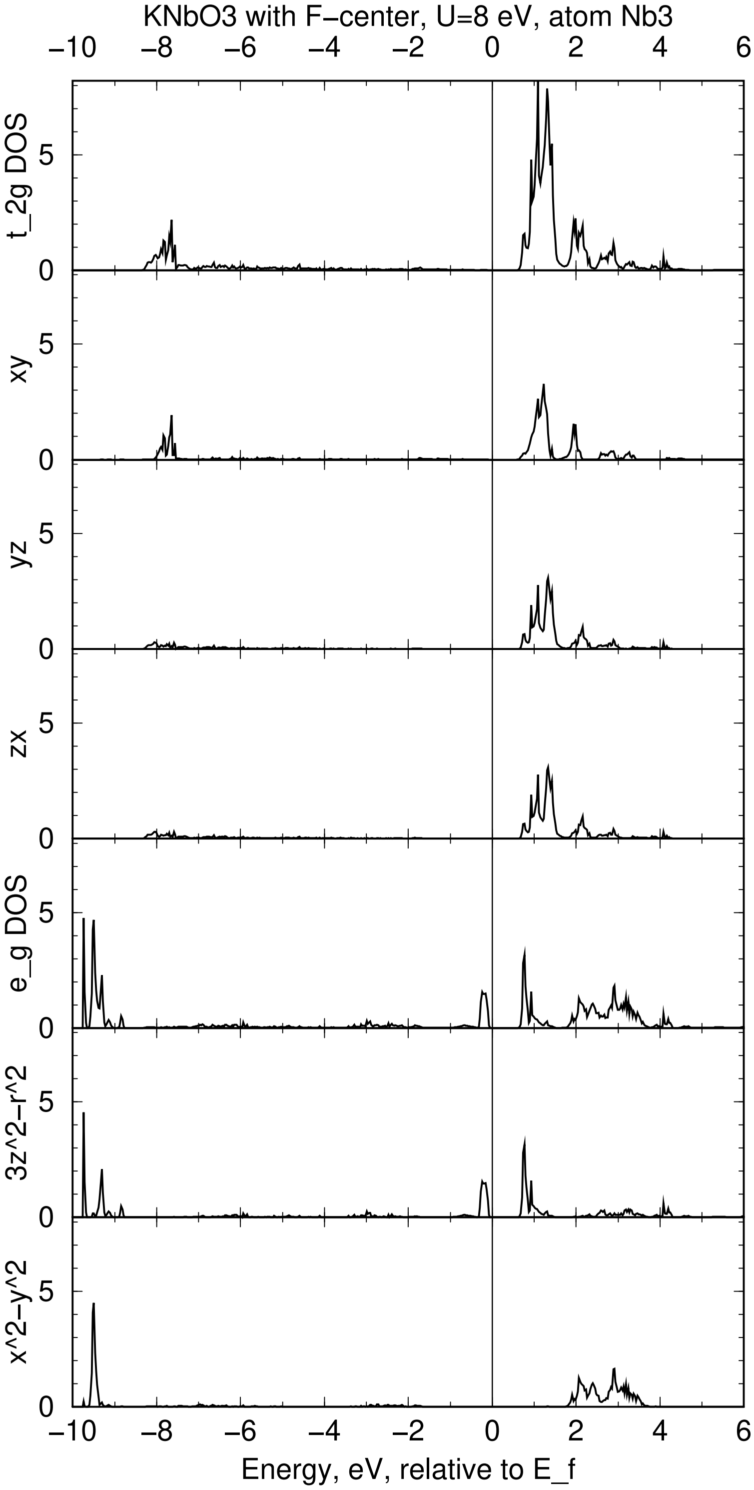

Abbildung 8.1: *d-artige Zustandsdichten am Niob-Ion neben der* V_O *in* $KNbO_3$. *Angegeben sind die auf die einzelnen Symmetrien projizierten Zustandsdichten (Graph 2-4 und 6-7) sowie die gesamte* t_2*-artige Zustandsdichte (Graph 1) und die gesamte e-artige Zustandsdichte (Graph 5). Rechnung und Bild von A. Postnikov und M. Korotin [57].*

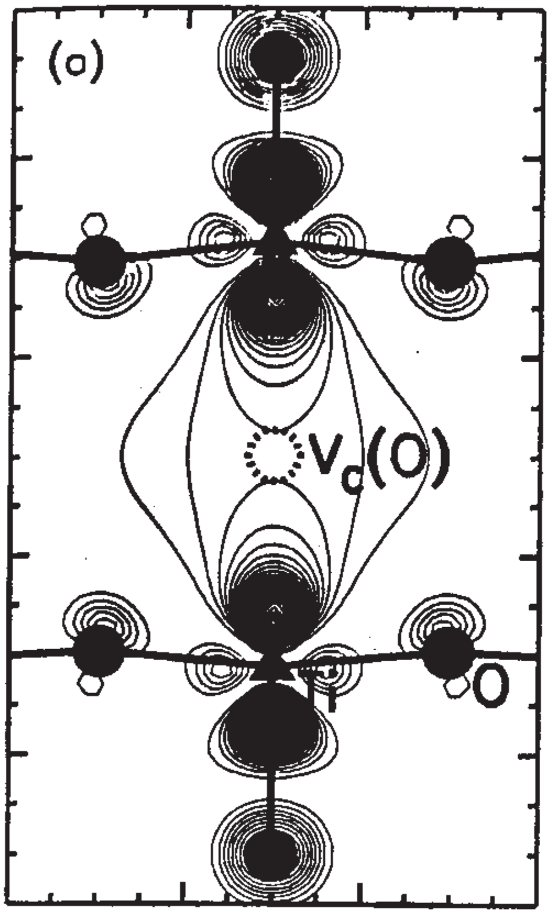

Abbildung 8.2: *Elektronendichte eines an der* V_O *eingefangenen Elektrons nach Park und Chadi [12]. Deutlich sichtbar ist die Delokalisierung des eingefangenen Elektrons über die Leerstelle, die beiden angrenzenden Titan-Ionen sowie die benachbarten Sauerstoff-Ionen. Diese Darstellung zeigt eine große Ähnlichkeit mit der von uns berechneten Elektronendichte an* V_O *in* $BaTiO_3$ *(Abb. 6.5).*

Kapitel 9

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Ti^{3+}-Polaronenzuständen sowie die elektronische Struktur von $V_O^{\cdot}$ und V_O^X mit Hilfe von Embedded-Cluster-Simulationen untersucht.

Für die isolierten Ti^{3+}-Jahn-Teller-Polaronen konnte eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Erkenntnissen erzielt werden. So wurde insbesondere die vermutete Ausbildung eines *intermediären* Polarons quantenmechanisch dadurch bestätigt, daß sich eine zusätzliche Stabilisierung durch eine teilweise Delokalisierung auf mehrere in einer Ebene benachbarte Titan-Ionen ergab. Die Übereinstimmung von quantenmechanischen und experimentellen JT-Energien stützt weiterhin die experimentelle Interpretation in Form von isolierten JT-Polaronen. Die in der ESR erhaltenen Termschemata für Ti^{3+}-Polaronen niedrigerer Symmetrie, die gegenüber dem JT-Polaron eine nur leicht modifizierte JT-Energie aufweisen, konnten Ti^{3+}-Zentren zugeordnet werden, die durch Anlagerung von Akzeptoren auf benachbartem Ti-Platz bzw. auf benachbartem Ba-Platz eine leicht abweichende Grundzustandsaufspaltung aufweisen.

Für den Elektroneneinfang an der Sauerstoff-Leerstelle in Form eines Ti^{3+}-V_O-Zentrums wurde der $3d_{3z^2-r^2}$ - Zustand mit e-Charakter zweifelsfrei als tiefer Zustand in der Bandlücke und damit als Grundzustand nachgewiesen. Daran änderten auch diverse Variationen des Basissatzes oder der Clustergröße nichts. Solche Zentren sollten mit der ESR nachweisbar sein, was aber bisher nicht gelang.

Es wurden deshalb verschiedene Modelle untersucht, warum die einfach geladene V_O mit e-Charakter in der ESR nicht beobachtbar sein könnte. Es ergab sich allerdings durchgängig, daß der Elektroneneinfang an V_O in e-artiger Symmetrie der Grundzustand ist. So haben beispielsweise Akzeptoren in der Nachbarschaft der V_O praktisch keinen Einfluß auf die Symmetrieeigenschaften eines an V_O eingefangenen Elektrons, da sie sehr effizient abgeschirmt werden. Weder die Bindungsenergie zwischen Elektron und V_O noch die Energiedifferenz zwischen dem e- und dem t_2-Zustand werden durch benachbarte Akzeptoren signifikant geändert.

Weiterhin wurde die Abpaarung von Elektronen in Form von neutralen V_O^X-Zentren untersucht. Anhand unserer Rechnungen ergeben sich allerdings keine Hinweise auf die Stabilität von Bipolaronen an V_O. Eine starke Reduktion der Elektronenabstoßung U ergab sich durch die Verwendung eines Schalenmodell-Gitters, wodurch die starke Bedeutung ionischer und elektronischer Polarisierungseffekte in einem großen Kristallbereich zur Überwindung der repulsiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung belegt wird. Möglicherweise sind hier genau die Grenzen unserer verwendeten Modelle erreicht. In weitergehenden Rechnungen mit größeren Clustern und flexibleren Basissätzen müßte die Elektronenabstoßung U mit größerer Genauigkeit bestimmt werden. Es ist denkbar, daß Bipolaronen an V_O dann als stabil gefunden werden. Das Vorliegen solcher Bipolaronen könnte der Grund dafür sein, daß mit der ESR Elektronen an Sauerstoff-Leerstellen in $BaTiO_3$ bisher nicht nachgewiesen werden konnten.

Anhang A

Bestimmung von Potentialparametern

Die Bestimmung der im Schalenmodell verwendeten Zweikörper-Potentiale geschieht im allgemeinen entweder durch eine Anpassung an experimentelle Daten oder durch quantenmechanische Berechnungen.

A.1 Empirische Methode

Die am häufigsten angewandte Methode besteht in einer empirischen Fitprozedur an bekannte experimentelle Daten, wie z.B. dielektrische oder elastische Konstanten.
Anhand von versuchsweise bestimmten Potentialen wird der Kristall simuliert und die entsprechenden Konstanten ermittelt. Im Rahmen einer least-square Anpassung werden die so erhaltenen Konstanten durch Variation der Potentialparameter an die experimentellen Konstanten angepaßt. Zur Kontrolle werden häufig noch Phononendispersionsrelationen oder die Gitterkonstanten herangezogen. Im algemeinen empfiehlt es sich, möglichst viele verschiedene Kristalle mit verschiedenen Geometrien heranzuziehen, um die Potentiale in möglichst großen Abstandsbereichen physikalisch sinnvoll zu bestimmen. Das Verfahren ist schematisch in Abb. A.1 dargestellt.

A.2 Quantenmechanische Bestimmung

Die zweite prinzipielle Möglichkeit zur Bestimmung von Potentialparametern besteht in der quantenmechanischen Berechnung der abstandsabhängigen Wechselwirkungsterme.

Ein gängiges Verfahren stellt die Elektronengasmethode [60] dar: Als Ausgangspunkt werden die Elektronendichten der betrachteten freien Ionen bestimmt. Diese werden in das folgende Funktional eingesetzt, welches im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für ein

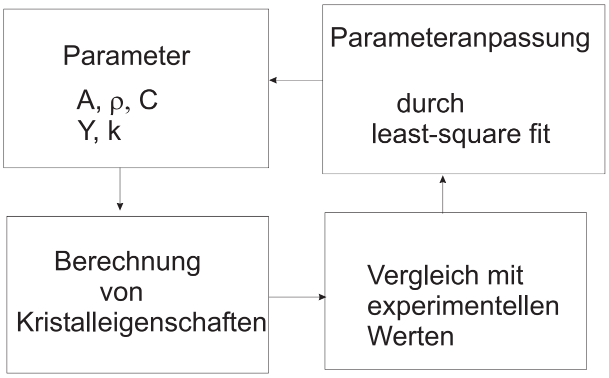

Abbildung A.1: *Empirische Methode zur Gewinnung von Schalenmodell-Parametern*

freies Elektronengas hergeleitet werden kann:

$$E[\rho] = C_K \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} + C_E \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{\vec{r}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\mid \vec{r} - \vec{r}' \mid} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \epsilon_c[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Unter der Annahme, daß sich die Gesamtelektronendichte als Superposition der Einzelelektronendichten ergibt, d.h. $\rho_{AB} = \rho_A + \rho_B$, wird die Energie der gesamten Elektronendichte E[ρ_{AB}] und daraus die Wechselwirkungsenergie V$_{AB}$ bestimmt:

$$V_{AB} = E[\rho_{AB}] - E[\rho_A] - E[\rho_B]$$

Die gesuchten Potentialparameter ergeben sich durch Anpassung des nichtelektrostatischen Anteils von V$_{AB}$ an eine geeignete Parametrisierung. Interionische Korrelationen wie z.B. van der Waals Effekte werden bei dieser Methode, wenn überhaupt, nur näherungsweise berücksichtigt (vgl. [21]), so daß nur eine Parametrisierung in Form eines Born-Mayer-Potentials möglich ist. Da außerdem Kovalenzeffekte unberücksichtigt bleiben, ergibt sich meist eine zu repulsive Wechselwirkung. Bei dem hier geschilderten Verfahren wird zudem der Einfluß der Umgebung völlig außer acht gelassen, was in semiionischen oxidischen Materialien häufig sehr kritisch ist. In einem weitergehenden Verfahren werden deshalb die zu untersuchenden Ionen mitsamt einigen umgebenden Ionen im Rahmen der HF- oder der Dichtefunktionaltheorie simuliert. Das Zweikörper-Potential ergibt sich aus der abstandsabhängigen Änderung der Gesamtenergie. Dieses Verfahren ist allerdings sehr aufwendig und widerspricht damit der Grundidee von Schalenmodellsimulationen.

Anhang B

Berechnung des Austausch-Korrelationspotentials

In dem in Kapitel 4.2 dargestellten DFT-Formalismus ist lediglich $E_{xc}[\rho]$ nicht exakt bestimmbar. Der Grund dafür liegt in der Nichtlokalität der Austausch- und Korrelations-Energien.

Wenn sich die Elektronendichte innerhalb einer Einheitszelle nur sehr schwach ändert, kann man mit der Hilfe der *lokalen Dichte-Approximation* (LDA) den Austausch- und Korrelations-Beitrag auf ein homogenes Elektronengas zurückführen:

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}$$

ϵ_{xc} ist dabei die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas mit konstanter Dichte $\rho(\vec{r})$. Die Gl. B.1 beschreibt den näherungsweisen Übergang von der nichtlokalen Sichtweise auf eine lokale Sichtweise und ist deshalb umso genauer, je geringer die Dichteschwankungen sind.

Für spinpolarisierte Systeme wird enstprechend auf die *lokale Spin-Dichte Approximation* (LSDA) zurückgegriffen:

$$E_{xc}^{\mathrm{LSDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{0}(\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r}))d\vec{r}$$

$\epsilon_{xc}^{0}(\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r}))$ bezeichnet dabei die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen in einem homogenen, spin-polarisierten Elektronen-Gas mit den Spindichten $\rho^{\uparrow}$ und $\rho^{\downarrow}$. Aus der Summe $\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}$ ergibt sich die gesamte Elektronendichte und aus der Differenz $\rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}$ die Spindichte.

B.1 Berechnung der Austausch-Energie nach Becke

Im Rahmen der LSDA-Näherung bestimmt sich die Austausch-Energie anhand folgenden Ausdrucks:

$$E_x^{LSDA} = \frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3} d^3r$$

LSDA tendiert dazu, die Austausch-Energie betragsmäßig zu unterschätzen. Unter den vielen Ansätzen zur Verbesserung der LSDA-Austausch-Energie wird hier die Näherung nach Becke [32] verwendet.

$$\begin{aligned} E_x^{Becke} &= E_x^{LSDA} - \beta \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{\frac{4}{3}} \frac{x_\sigma^2}{(1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} \\ &\quad \text{mit} \quad x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \end{aligned} \tag{B.1}$$

Im Gegensatz zu anderen Gradienten-Korrekturen zur DFT/LSDA - Näherung erfüllt dieser Ausdruck die korrekte asymptotische $\frac{1}{r}$ - Abhängigkeit.

B.2 Bestimmung der Korrelations-Energie nach Lee, Yang und Parr

Lee, Yang und Parr haben den von Colle und Salvetti [61] stammenden Ausdruck für die Korrelationsenergie, gegeben durch die Elektronendichte und einen Laplace-Operator der Hartree-Fock-Matrix, umgesetzt in einen Ausdruck, in dem nur noch die Elektronendichte und ihre Ableitungen eingehen [33]. Auf diese Weise können Korrelationsenergien von Atomen mit einer Genauigkeit von einigen Prozent wiedergegeben werden.

Anhang C

Quantenmechanische Basisfunktionen

Wie im Hauptteil mehrfach gezeigt wurde, hängt die Aussagekraft einer quantenmechanischen Embedded-Cluster-Rechnung elementar mit der Qualität der verwendeten Basisfunktionen zusammen. Wie in Kapitel 4.2 erläutert wurde, werden als Basisfunktionen Linerkombinationen („Kontraktionen") von atomaren Orbitalen verwendet. Die atomaren Orbitale selbst sind aus rechentechnischen Gründen vom Gauss-Typ ($\sim e^{-r^2}$). Von den Gauss-artigen Funktionen existieren für jedes Element eine Reihe von mehr oder weniger umfangreichen Basisfunktionen. Meist wird eine Beschreibung in „Split-Valence"-Qualtät gewählt, bei der jedes atomare Orbital durch zwei unabhängige Kontraktionen beschrieben wird. Entscheidend ist zusätzlich eine eventuelle Beimischung polarisierender Orbitale, bei denen atomare Anteile mit höheren Drehimpulsen beigemischt werden (p-Orbitale werden beispielsweise durch d-Orbitale polarisiert).

Oft ist es physikalisch sinnvoll, die eng am Kern befindlichen Elektronen durch effektive Potentiale zu ersetzen (vgl. Anhang D). Bei der Verwendung solcher „Effective-Core-Potentials" (ECP's) müssen die regulär quantenmechanisch zu behandelnden Elektronen des betreffenden Ions durch Basisfunktionen beschrieben werden, die an die ECP's angepaßt sind. Dadurch wird die Orthogonalität von Core- und Valenz-Orbitalen gewährleistet.

In $BaTiO_3$ ist beispielsweise die Beschreibung des Barium-Ions durch ein reines ECP gerechtfertigt, da es sich um ein sehr rigides Ion handelt. Von Cohen und Krakauer wurde z.B. im Rahmen von LAPW-Rechnungen die stark ausgeprägte Ionizität des Ba^{2+} nachgewiesen [46]. Die Behandlung des Ti-Ions mittels ECP's ist aufgrund signifikanter Hybridisierung zwischen Titan und Sauerstoff durchaus kritisch. Daher wurden in den Rechnungen in Cluster *C2* die inneren Titan-Ionen durch ECP's beschrieben, die sich nur auf die innere Ne-Schale beziehen (ECP2). Darüberhinausgehende Bindungseffekte werden durch zusätzliche an das ECP angepaßte Basisfunktionen beschrieben (s. Anhang D). Für die Beschreibng von Sauerstoff-Ionen wird grundsätzlich auf ECP's verzichtet.

Ein Auflistung der verwendeten Basisfunktionen ist in Tabelle D.2 gegeben.

Anhang D

Effektive-Core-Potentiale

Durch die Verwendung von *Effective-Core-Potentials* (ECP's) werden quantenmechanische Rechnungen durch eine Reduktion der Zahl der betrachteteten Elektronen sehr vereinfacht. Die ECP's ersetzen die eng am Kern liegenden und chemisch inaktiven Core-Elektronen, wobei Größeneffekte sowie die Orthogonalität zwischen Core- und Valenzelektronen berücksichtigt werden. Gleichzeitig werden die Valenzorbitale ϕ_i durch äquivalente Orbitale Φ_j ersetzt. Die Φ_i haben im Gegensatz zu den ϕ_i in Kernnähe keine Knoten mehr.

Die entsprechenden Pseudopotential-Operatoren und die zugehörigen Valenzorbitale ergeben sich über folgende Beziehung:

$$(E_{\mathrm{kin}} + V_{\mathrm{ps}})\chi = \epsilon\chi$$

Im Pseudopotential-Operator V_{ps} manifestiert sich die Abschirmung der Valenzelektronen vom Kernbereich. V_{ps} wird im allgemeinen folgendermaßen angesetzt:

$$V_{ps} = -\frac{Q}{r} + \sum_{l=0}^{l_{\max}} A_l e^{-\alpha_l r^2} |l >< l|$$

Abhängig vom Drehimpuls werden die Valenzelektronen also durch verschiedene Pseudopotentiale beeinflußt. Die zugehörigen A_l und die α_l können durch Anfitten an Ein-Atom-SCF-Rechnungen bestimmt werden. Die hier verwendeten ECP-Parameter für Barium und Titan entstammen aus umfangreichen Rechnungen von P.J. Hay und R. Wadt [40].

Zur Berechnung der Valenzorbitale ist außerdem ein an die ECP's angepaßter Basissatz zu verwenden, in dem die Basisorbitale keine Knoten in Kernnähe mehr besitzen (vgl. Anhang C).

In Tabelle D.1 wird gezeigt, welchen Elektronen die in dieser Arbeit verwendeten ECP's entsprechen.

		Ersetzung von	
Titan	: ECP1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	= Ar-Core
	: ECP2	$1s^2 2s^2 2p^6$	= Ne-Core
Barium	: ECP1	$[\mathrm{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$	= Xe-Core

Tabelle D.1: *In dieser Arbeit verwendete ECP's [40]*

Name	Beschreibung
Ti-STO3G	jeweils drei Gauss-Orbitale zu einer Kontraktion zusammengefaßt
Ti-321G	je nach Drehimpuls 3, 2 bzw. 1 Gauss-Orbitale zu jeweils einer Kontraktion zusammengefaßt
Ti-321G*	wie Ti-321G plus zusätzliche polarisierende d-Funktionen
Ti-DFT	für die DFT konzipierte Basisfunktionen [62]
Ti-ECP1	an die ECP-Beschreibung der inneren Ti-Elektronen bis zur Ar-Schale angepaßte Ti-Basisfunktionen vom Gauss-Typ [40]
Ti-ECP2	an die ECP-Beschreibung der inneren Ti-Elektronen bis zur Ne-Schale angepaßte Ti-Basisfunktionen vom Gauss-Typ [40]
O-STO3G	Gauss-Orbitale, jeweils drei zu einer Kontraktion zusammengefaßt
O-DZ	Gauss-Funktionen in „Double-Zeta“-Qualität
O-DZP	wie O-DZ, plus zusätzliche polarisierende d-Funktionen
Ba-ECP1	an die ECP1-Beschreibung der inneren Ba-Elektronen bis zur Xe-Schale angepaßte Ba-Basisfunktionen [40]

Tabelle D.2: *In dieser Arbeit verwendete Basisfunktionen*

Anhang E

Quantenmechanische Geometrieoptimierung

Die Gradienten auf dem Clusterion A in dem elektronische System Ψ lassen sich gemäß

$$\frac{\partial E}{\partial r_i^A} = \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_i^A} | \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial r_i^A} | \hat{H} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \hat{H} | \frac{\partial \Psi}{\partial r_i^A} | \right\rangle = G_i^A$$

bestimmen.

Nach dem Hellmann-Feynman-Theorem verschwinden die beiden letzten Terme, falls es sich bei Ψ um eine *exakte* Variationslösung handelt. Bei den mittels HF oder DFT erhaltenenen Näherungslösungen für Ψ müssen die Ableitungen von Ψ nach den Kernkoordinaten mitberücksichtigt werden. Da die Basisfunktionen aber aus gaußartigen Funktionen, deren Ableitungen wiederum Gaussfunktionen darstellen, gebildet werden, stellt die Berechnung der Integrale kein prinzipielles Problem dar.

Problematischer ist dagegen die Bestimmung eines neuen Koordinatensatzes anhand obiger Gradienten. Allgemein betrifft dies die Frage der Suche nach dem globalen Minimum einer mehrdimensionalen Funktion. Am naheliegensten ist die Methode des *steepest descent*: Iterativ wird dabei ausgehend von einem Koordinatensatz $\{r_i^k\}$ ein neuer Satz $\{r_i^{k+1}\}$ konstruiert, und zwar mittels:

$$\{r_i^{k+1}\} = \{r_i^k\} - \Delta * G_i$$

Δ stellt dabei eine konstante Schrittweite dar. Eine Verbesserung ergibt sich durch die Verwendung einer variablen Schrittweite. Dies wird beispielsweise in dem Verfahren der *line minimisation* mit Hilfe eines veränderlichen Parameters δ erreicht. Bei der *total line minimisation* wird entlang der durch den Gradienten vorgegebenen Richtung durch eine Intervallschachtelung das Energieminimum in dieser Richtung gesucht. Da die Energiebestimmungen jedoch sehr umfangreich sind (SCF-Zyklus !) beschränkt man sich meist auf die *partial line minimisation*, bei der die Schrittweite solange halbiert wird, bis ein energetisch günstigerer Koordinatensatz gefunden ist. Noch eleganter ist freilich die Berücksichtigung der zweiten Ableitungen am Punkt $\{r_i^A\}$: Bezeichnet man mit W die Inverse der

Funktionalmatrix $\frac{\partial^2}{\partial r_i^A r_j^A}$, so ergibt sich das erwartete Minimum bzw. die neue Suchrichtung durch:

$$\{r_i^{k+1}\} = \{r_i^k\} - W(\{r_i^k\}) * \nabla E(\{r_i^k\})$$

In dem so gefundenen neuen Koordinatensatz $\{r_i^{k+1}\}$ schließt sich im Rahmen des Cluster-Zyklus ein weiterer SCF-Zyklus an. Anhand der sich daraus ergebenden neuen Gradienten kann wiederum ein weiterer Koordinatensatz gewonnen werden. Das Verfahren wird abgebrochen, wenn alle Gradienten kleiner als eine gewisse Schranke ϵ sind.

Eine ausführliche Beschreibung der o.g. Methode findet sich z.B. in [39].

Anhang F

Verwendete Computerprogramme

CASCADE Cray Automatic System for Calculation of Defect Energies,
Leslie, Smyth, 1984

Programm zu Durchführung von Schalenmodellrechnungen. Die Energieoberfläche des 6N-dimensionalen Konfigurationsraumes wird durch eine Taylorentwicklung bis zur 2. Ordnung angenähert. In diesem Newton-Rhaphson-Verfahren wird eine Konvergenz schon nach ca. 10-20 Iterationen erreicht.

DMOL ©Biosym/Molecular Simulation, San Diego, USA

First-principles Quantenmechanik-Programm zur Durchführung von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen auf der Basis von numerisch gegebenen Basisfunktionen

CADPAC Cambridge Analytical Derivatives Package, Issue 5.2, April 1994

Programmpaket zur Durchführung von quantenmechanischen HF- oder Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen. Als Basisfunktionen werden im Gegensatz zu DMol analytische LCAO-Orbitale verwendet.

VISUAL von S. Többen[1] und A. Birkholz erstelltes C++ - Programm

In den ab-initio-Programmen DMOL und CADPAC werden die Molekülorbitale in Form von Koeffizienten bestimmter Basisfunktionen ausgegeben. *VISUAL* setzt diese Koeffizienten in ein zweidimensionales Elektronendichte- oder auch Spindichte -Gitter um, das mit anderer mathematischer Standardsoftware, wie z. B. Matlab, graphisch dargestellt werden kann.

[1]SAP-AG, Walldorf

Literaturverzeichnis

[1] R. W. Guerney, N. F. Mott:
Conduction in Polar Solids 3:
On the Colour Centres in Alkali-Halide Crystals;
Trans. Farad. Soc. **34**, 506-511 (1938)

[2] B. Henderson:
The Structures and Properties of Solids 1:
Defects in Crystalline Solids;
Edward Arnold Ltd., London (1972)

[3] K. Nassau:
Wie entstehen Farben ?;
Spektrum der Wissenschaft **12**, 64-81 (1980)

[4] B. Henderson, J.E. Wertz:
Defects in the Alkaline Earth Oxides;
Taylor & Francis Ltd., London (1977)

[5] S. T. Pantelides:
Deeps Centers in Semiconductors;
Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Tokyo (1986)

[6] P. Günter, J.-P. Huignard:
Photorefractive Materials and their Applications I and II;
ed. by P. Günter, J.-P. Huignard;
Topics in Applied Physics **61** and **62**
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1988)

[7] G. V. Lewis, C. R. A. Catlow:
Defect Studies of doped and undoped Barium Titanate using computer simulation techniques;
J. Phys. Chem. Sol. **47**, 89-97 (1986)

[8] M.O. Selme, P. Pêcheur:
A Tight-Bindinng model of the Oxygen-vacancy in $SrTiO_3$*;*
J. Phys. C : Solid State Physics, **16**, 2559-2568 (1983)

[9] U. van Stevendaal, K. Buse, S. Kämper, H. Hesse, E. Krätzig:
Light-Induced charge transport Processes in photorefractive Barium Titanate doped with Rhodium an Iron;
Appl. Phys. B **63**, 315-324 (1996)

[10] E. A. Kotomin, R.I. Eglitis, A.I. Popov:
Charge distribution and optical properties of F^+ *and F centres in* $KNbO_3$ *crystals;*
J. Phys.: Condens. Matter **9**, L315-321 (1997)

[11] E. A. Kotomin, Institute of Solid State Physics, University of Latavia;
persönliche Mitteilung

[12] C. H. Park, D. J. Chadi:
Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites;
Phys. Rev. B **57**, 13961-13964 (1997)

[13] M. A. Bunin, S. A. Prosandeyev, I. I. Gegusin, I. M. Tennenboum:
Oxygen Vacancy in Perovskite Oxides:
Electron Structure Calculation by the SCF X_α *Technique;*
Rad. Eff. and Def. in Sol. **134**, 75-77 (1995)

[14] S.H. Wemple, M. DiDomenico,Jr. , I.Camlibel:
Dielectric and optical Properties of Melt-Grown $BaTiO_3$;
J. Phys. Chem. Solids **29**, 1797-1803 (1968)

[15] S. Ducharme, J.Feinberg, R.R. Neurgaonkar:
Electrooptic and Piezoelectric Measurements in Photorefractive $BaTiO_3$;
IEEE J. Quant. Electronics **QE-23**, 2116-2123 (1987)

[16] V. Belruss, J. Kalnajs, A. Linz, R. C. Folweiler:
Top-Seeded Solution Growth of Oxide Crystals from Non-Stoichiometric Melts;
Mat. Res. Bull. **6**, 899-906 (1971)

[17] A. Abragam, B. Bleaney:
Electron Paramagnetic Resonance of transisition ions;
Clarendon Press, Oxford (1970)

[18] R. Scharfschwerdt, A. Mazur, O. F. Schirmer, H. Hesse, S. Mendricks:
Oxygen Vacancies in $BaTiO_3$*;*
Phys. Rev. B **54**, 15284-15290 (1996)

[19] A. Mazur:
Light-Induced Charge Transports in Barium-Titanate;
Diplomarbeit, Universität Osnabrück (1996)

[20] S. A. Prosandeev, I. A. Osipienko:
Could the Oxygen Vacancy in Oxides of the Perovskite Family be a Dipole Center ?;
Phys. Stat. Solidi (b) **192**, 37-43 (1995)

[21] C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt (Ed.):
Computer Simulation of Solids;
Lecture Notes in Physics **166**,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982)

[22] B. G. Dick,Jr. , A. W. Overhauser:
Theory of Dielectric Constants of Alkali Halide Crystal;
Phys. Rev. **112**, 90-103 (1958)

[23] N. F. Mott, M. J. Littleton:
Conduction in Polar Solids 1:
Electrolytic Conduction in Solids;
Trans. Farad. Soc. **34**, 485-499 (1938)

[24] M. Born, R. Oppenheimer:
Zur Quantentheorie der Molekeln;
Ann. Phys. **84**, 484 (1927).

[25] C.C.J. Roothaan:
New Developments in Molecular Orbital Theory;
Rev. of Mod. Phys. **23**, 69-89 (1951)

[26] A. Szabo, N. S. Ostlund:
Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory;
McGraw-Hill Publishing Company, New York (1989)

[27] P. Hohenberg, W. Kohn:
Inhomogeneous Electron Gas;
Phys. Rev. **136**, B864-B871 (1964)

[28] J. P. Perdew, Mel Levy:
Extrema of the density functional for the energy:
Excited states from the ground state theory;
Phys. Rev. B **31**, 6264-6272 (1985)

[29] W. Kohn, L. J. Sham:
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects;
Phys. Rev. **140**, 1133-1139 (1965)

[30] E. Wimmer:
Density Functional Theory for Solids, Surfaces, and Molecules: From Energy Bands to Molecular Bonds;
aus :
J. K. Labanowski, J. W. Andzelm (Ed.):
Density Functional Methods in Chemistry;
Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg (1991)

[31] R. O. Jones, O. Gunnarsson:
The Density functional formalism, its applications and prospects;
Rev. Mod. Phys. **61**, 689-720 (1989)

[32] A. D. Becke:
Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior;
Phys. Rev. A **38**, 3098-3100 (1988)

[33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr:
Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density;
Phys. Rev. B **37**, 785-789 (1988)

[34] T. A. Koopmans:
Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms;
Physica **1**, 104-113 (1933)

[35] C. Meyer:
Elektronische und geometrische Struktur von oxidischen Mikroclustern am Beispiel MgO;
Dissertation, Universität Osnabrück (1998)

[36] W. H. Adams:
On the Solution of the Hartree-Fock Equation in Terms of Localized Orbitals;
J. Chem. Phys. **34**, 89-102 (1960)

[37] A.B. Kunz, D. L. Klein:
Unrestricted Hartree-Fock approach to cluster-Calculations II:
Interaction of cluster and environment;
Phys. Rev. B **17**, 4614-4619 (1978)

[38] G. H. Wannier:
The structure of Electronic Exitation Levels in Insulating Crystals;
Phys. Rev. **52**, 191-195 (1937)

[39] W. H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery:
Numerical Recipies in C; Cambridge University Press (1992)

[40] W.R. Wadt, P.J. Hay:
Ab-initio effective core potentials for molecular calculations;
J. Chem. Phys. **82**, 284-310 (1985)

[41] Peter Fulde (Ed.):
Electron Correlations in Molecules and Solids;
Springer-Series in Solid-State Sciences **100**;
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991)

[42] S. Köhne, O. F. Schirmer, H. Hesse, T. W. Kool, V. Vikhnin:
Ti^{3+} Jahn-Teller polarons and bipolarons in $BaTiO_3$;
wird veröffentlicht in:
J. Supercond. **12**, (1999)

[43] H. A. Jahn, E. Teller:
Stability of Polyatomic Molecules in Degenarate Electronic States;
Proc. R. Soc. A **161**, 220-235 (1937)

[44] T. Neumann:
Ferroelektrische Ionenrelaxationen in reinen und dotierten oxidischen Perowskitkristallen;
Dissertation, Universität Osnabrück, 1994

[45] Y. Farge, M. P. Fontana:
Electronic and Vibrational Properties of Point Defects in Ionic Crystals;
North-Holand Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1979)

[46] R. Cohen, H. Krakauer:
Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in $BaTiO_3$: Linearized-augmented-plane-wave total energy calculations;
Phys. Rev. B **42**, 6416-6423 (1990)

[47] B. K. Chakraverty, C. Schlenker:
On the Existence of Bipolarons in Ti_4O_7;
J. Physique **37**, 353-356 (1976)

[48] A. S. Alexandrov, Sir Nevill Mott:
Polarons & Bipolarons;
World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (1995)

[49] J. T. Devreese:
Polarons and Bipolarons in oxides;
Z. Physik B **104**, 601-604 (1997)

[50] A. S. Alexandrov, V.V. Kabanov, N.F. Mott:
Coherent ab *and* c *Transport Theory of High-T_c Cuprates;*
Phys. Rev. Letters **77**, 4796-4799 (1996)

[51] H. Donnerberg, A. Birkholz:
Atomistic simulation studies of trapped hole bipolarons in $BaTiO_3$*;*
J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 327-337 (1995)

[52] H. Donnerberg, A. Birkholz:
Shell Model and Embedded Cluster Calculations of Hole Bipolarons in $BaTiO_3$*;*
Rad. Eff. and Def. in Solids, **134**, 165-169 (1995)

[53] Q. S. Wang, N. A. W. Holzwarth:
Electronic Structure of vacancy defects in MgO crystals;
Phys. Rev. B **41**, 3211-3225 (1990)

[54] R. I. Eglitis, N. E. Christensen, E. A. Kotomin, A. V. Postnikov, G. Borstel:
First-principles and semiempirical calculations for F centers in $KNbO_3$*;*
Phys. Rev. B **56**, 8599-8604 (1997)

[55] B. Ya. Moizhes, S. G. Suprun:
Bipolarons in n-type $BaTiO_3$*;*
Sov. Phys. Sol. State **26**, 544-545 (1984)

[56] R. I. Eglitis, Institute of Solid State Physics, University of Latavia;
persönliche Mitteilung

[57] A. Postnikov, Universität Osnabrück;
M. Korotin, Institut für Metallphysik der Akademie der Wissenschaften, Jekatarinenburg;
persönliche Mitteilung

[58] O. K. Anderson, O. Jespen;
Explicit First-Principles Tight-Binding Theory;
Phys. Rev. Letters **53**, 2571-2574 (1984)

[59] W. A. Harrison:
Electronic Structure and the Properties of Solids;
W. H. Freemann & Company, San Francisco (1980)

[60] R. G. Gordon, Y. S. Kim:
Theory for the Forces between Closed-Shell Atoms and Molecules;
J. Chem. Phys. **56**, 3122-3136 (1972)

[61] T. Colle, A. Salvetti:
Approximate Calculation of the Correlation Energy for the Closed Shells;
Theor. Chim. Acta **37**, 329-334 (1975)

[62] J. Andzelm, E.Radzio, D. R. Salahub:
Compact Basis Sets for LCAO-LSD calculations;
J. of Comp. Chem. **6**, 520-532 (1985)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe „Optische Spektroskopie“ des Fachbereichs Physik an der Universität Osnabrück unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O.F. Schirmer. Zusätzlich gefördert wurde das Projekt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 225: „Oxidische Kristalle für elektrooptische und magnetooptische Anwendungen“.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. O.F. Schirmer, der mir die Anfertigung der vorliegenden Arbeit ermöglichte und mich durch viele hilfreiche Anregungen unterstützte.

Als Betreuer möchte ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Hansjörg Donnerberg für seine stete und unermüdliche Diskussionsbereitschaft danken. Auch meinen beiden ehemaligen Mitarbeitern Herrn Dr. Martin Exner und Herrn Dipl.-Physiker Stephan Többen sei hier herzlich für die fruchtbare Zusammenarbeit gedankt.

Schließlich möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Optische Spektroskopie“ meinen Dank für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima aussprechen.

Eidesstattliche Erklärung gem §3 der Promotionsordnung:

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, da ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfaßt und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Osnabrück, im Dezember 1998

(Axel Birkholz)