

# Stark korrelierte Multiniveau-Elektronensysteme



**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Markus Zölfl**  
aus Regensburg  
Mai 2001





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Motivation und Modellbildung</b>	<b>5</b>
2.1	Quantenpunkte im Kondo-Regime . . . . .	5
2.2	Korrelationseffekte in $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	13
2.3	Der Mott-Isolator $\text{LaTiO}_3$ . . . . .	26
2.4	Der Bandferromagnet Ni . . . . .	33
2.5	Das schwere Fermionensystem Ce . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Dynamische Molekularfeldtheorie für Multibandsysteme</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>Modellrechnungen</b>	<b>55</b>
4.1	Quantenpunkte im Kondo-Regime . . . . .	56
4.1.1	Berechnung des Leitwerts – Transportmessungen . . . . .	61
4.1.2	Transport durch Ladungsfluktuationen . . . . .	64
4.1.3	Transport im Kondo-Regime . . . . .	70
4.1.4	Kurze Zusammenfassung . . . . .	82
4.2	Dynamische Molekularfeldtheorie für das Multiband-Hubbardmodell . . . . .	84
4.2.1	Effekte der Entartung . . . . .	85
4.2.2	Das Zweiband-Hubbardmodell . . . . .	94
4.2.3	Geordnete Phasen im Zweiband-Hubbardmodell . . . . .	105
4.2.4	Kurze Zusammenfassung . . . . .	115
4.3	Dynamische Molekularfeldtheorie für das $e_g$ -Subsystem von $\text{LaMnO}_3$ . . . . .	117
4.3.1	Kurze Zusammenfassung . . . . .	125
<b>5</b>	<b>Verknüpfung von LDA und DMFT</b>	<b>127</b>
5.1	Theoretische Grundlagen der LDA+DMFT-Rechnung . . . . .	128
5.2	Der korrelierte Isolator $\text{LaTiO}_3$ . . . . .	133
5.3	Das d-Elektronensystem von Ni . . . . .	141
5.4	Die $\alpha$ - und $\gamma$ -Phase von Ce . . . . .	151

---

<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>165</b>
6.1 Modellrechnungen . . . . .	165
6.2 Verknüpfung von LDA und DMFT . . . . .	173
<b>A Lösung des Störstellenmodells</b>	<b>181</b>
A.1 Die Non-Crossing-Approximation . . . . .	182
A.2 Analyse der Selbstenergie . . . . .	190
<b>B Dichtefunktionaltheorie (DFT)</b>	<b>193</b>
B.1 Lokale Dichte Approximation (LDA) . . . . .	196
B.2 Die LDA+U-Methode . . . . .	198
B.3 Die mittlere Coulombenergie $\bar{U}$ . . . . .	203
<b>C Das <math>e_g</math>-Subsystem von <math>\text{LaMnO}_3</math></b>	<b>205</b>
C.1 Die tight-binding-Struktur . . . . .	205
C.2 Symmetriebrechung im korrelierten Fall . . . . .	208
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>211</b>
<b>Eigene Publikationen</b>	<b>223</b>
<b>Danksagung</b>	<b>225</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Wechselwirkende Vielteilchensysteme sind eine der größten Herausforderungen in der theoretischen Festkörperphysik.

Einer der durchschlagendsten Erfolge auf diesem Gebiet war die Formulierung der Dichtefunktionaltheorie zur Beschreibung von Elektronensystemen in Festkörpern, Molekülen und Atomen, eine im Prinzip exakte effektive Einteilchentheorie für das Vielteilchenproblem von wenigen bis etwa  $10^{23}$  Elektronen. Diese Theorie wurde wegen des großen Erfolges mit der Vergabe des Nobelpreises in Chemie 1998 an Walter Kohn und John A. Pople honoriert [Hoh64, Koh65, Koh99]. Die Güte der Dichtefunktionaltheorie ist eng verknüpft mit der Wahl des Austausch-Korrelationspotenzials für ein einzelnes Elektron. Die Näherung, dieses Potenzial mit dem exakt berechenbaren des homogenen Elektronengases gleichzusetzen, und deren verblüffende Qualität war der Auslöser des Siegeszuges dieser Theorie und ist als lokale Dichteapproximation (LDA) bekannt geworden [Koh65, Cep80]. Das Verfahren avancierte für Materialien mit schwacher bis gemäßigter Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu einem Standardwerkzeug in der Beschreibung der elektronischen Struktur.

Für Materialien, bei denen die elektronischen Eigenschaften von der starken Coulombwechselwirkung geprägt sind, liefert die Dichtefunktionaltheorie als effektive Einteilchentheorie näherungsbedingt bisweilen schlechte Resultate. Der Grund dafür liegt in der räumlichen Anisotropie und in der Lokalisierung der stark korrelierten Zustände, deren Wahrscheinlichkeitsdichte nicht als homogen angesehen werden kann. Zur Beschreibung stark korrelierter Materialien müssen daher Vielteilchenmethoden herangezogen werden. Aufgrund der Komplexität des Problems waren Betrachtungen zunächst auf vereinfachte Modelle beschränkt. Das Paradebeispiel hierfür ist das bekannte Hubbardmodell [Hub63, Kan63, Gut63]. Ursprünglich als Modell zur Beschreibung von Ferromagnetismus konzipiert, stellte es sich aufgrund seines isolierenden antiferromagnetischen Grundzustands bei Halbfüllung [Hir85, Vek93] als möglicher Kandidat zur Beschreibung der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen von Hochtemperatursupraleitern [Bed86] heraus. Leider ist eine exakte Lösung dieses Modells nur auf eine Raumdimension beschränkt [Lie68], so dass

man sich in der Betrachtung von zwei- oder dreidimensionalen Systemen auf Näherungen verlassen muss.

Mit der Formulierung der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) ist eine Methode entwickelt worden, in der man das Gitterproblem auf ein Störstellenproblem abbildet (zur Übersicht des Gebietes siehe [Pru95a, Geo96]). Wechselwirkungen führen in diesem Verfahren zu rein lokalen Renormierungen der elektronischen Eigenschaften (lokale Näherung), und die Lösung des komplizierten Gittermodells reduziert sich auf die selbstkonsistente Lösung eines lokalen Modells. Die Methode machte es möglich, einen tiefen Einblick in die Physik korrelierter Systeme zu gewinnen und Problemstellungen wie die elektronischen Korrelationen in Hochtemperatursupraleiter oder das Auftreten des Ferromagnetismus in Einbandsystemen zu untersuchen. In Hochtemperatursupraleiter genügt es im Prinzip, das Einband-Hubbardmodell zur Beschreibung der Physik der Kupratebenen heranzuziehen, da alle hochenergetischen Anregungen ausintegriert werden können und letztlich ein einziges effektives korreliertes Orbital zu betrachten ist. Eine genauere Beschreibung dieser Ebenen ist im Rahmen eines Multibandmodells möglich, indem man als zusätzliche Freiheitsgrade nicht korrelierte Sauerstoffzustände mit in die Betrachtung einfließen lässt [Mai99a, Mai99b, Zöl00a].

In anderen hochkorrelierten Materialien, in denen Bandentartungen vorliegen, ist es naheliegend und auch zwingend Mehrbandmodelle zu betrachten [Hub64]. Übergangsmetalloxide, Bandferromagnete oder heavy-fermion-Systeme stellen mit ihrer höheren Komplexität ein anspruchsvolles und sehr junges Aufgabenfeld innerhalb der DMFT dar.

Auf dem Weg zu einer DMFT für Mehrband-Elektronensysteme ist es unumgänglich, das bei Einbandsystemen wie dem Hubbardmodell als effektives Störstellenmodell auftretende Anderson-Störstellenmodell [And61] auf ein entsprechendes Multilevel-Anderson-Störstellenmodell zu erweitern, das in die selbstkonsistente Methode eingebettet wird. Dieses Modell beschreibt eine Störstelle mit unterschiedlichen oder entarteten Einteilchenniveaus, auf der starke lokale Korrelationen zwischen den Elektronen in den einzelnen Niveaus berücksichtigt werden. Dabei ist die Störstelle an ein Bad von Leitungsbandelektronen gekoppelt. Eine experimentelle Realisierung dieses Modells stellt ein Quantenpunkt in der Halbleiterphysik dar [Mei95, Cro98, Gol98a]. Die Natur des Modells ermöglicht es, Quantenpunkte mit mehreren Einteilchenniveaus theoretisch adäquat zu beschreiben. Als Nebenprodukt der Entwicklung einer Multiband-DMFT steht daher damit eine Methode zur Beschreibung dieser korrelierten Systeme zur Verfügung.

Desweiteren ermöglicht das Studium von Mehrband-Elektronensystemen eine Verbindung der dynamischen Molekularfeldtheorie mit der Standardmethode der Dichtefunktionaltheorie, um so die Schwächen beider Methoden zumindest teilweise zu umgehen [Ani97b, Zöl00b]. Auf diese Weise werden, in einfachen Worten ausgedrückt, die freien Parameter des Hubbardmodells, d.h. die Bandstruktur der korrelierten Orbitale und die Wechselwirkungsparameter, durch ab-

---

initio-Methoden bestimmt [Gun89, Ani91a], und die Vielteilchenphysik im Rahmen der lokalen Näherung der DMFT behandelt. Die neu gewonnene Methode, kurz mit LDA+DMFT bezeichnet, ist eine konsequente Weiterführung der Ideen der LDA+U-Methode [Ani97a], in der die starken Korrelationen explizit in einer Hartree-Fock-Näherung innerhalb des DFT-Rechenschemas erfasst werden.

In dieser Arbeit sollen zunächst die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Materialien und Systeme vorgestellt werden. Daher wird in **Kapitel 2** auf die experimentellen Eigenschaften von Quantenpunkten, auf die Übergangsmetalloxide  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{LaTiO}_3$ , auf den Bandmagneten Ni sowie auf das heavy-fermion-System Ce näher eingegangen, um den Leser einen experimentellen Hintergrund zu vermitteln und um die zu lösenden Modelle kurz zu skizzieren.

In **Kapitel 3** wird die dynamische Molekularfeldtheorie für Multibandsysteme vorgestellt. Diese Theorie stellt den Kern dieser Arbeit dar, innerhalb der die lokale Näherung für die Einteilchenselbstenergie die Möglichkeit eröffnet, ein selbstkonsistentes Rechenschema zu konstruieren. Die Selbstkonsistenz stützt sich dabei auf die Abbildung des gitterperiodischen Problems auf ein effektives Störstellenproblem, deren Lösung in dieser Arbeit durch die Non-Crossing-Approximation gewonnen wird.

In **Kapitel 4** werden mit dem Multilevel-Anderson-Störstellenmodell Rechnungen für Quantendots vorgestellt. Hierbei soll neben der Untersuchung des physikalischen Systems auch der Vergleich mit anderen Lösungsmethoden im Vordergrund stehen, um die Güte der zur Lösung des Störstellenproblems verwendeten Non-Crossing-Approximation zu untersuchen, zumal es sich bei einem Quantenpunkt um eine künstlich realisierte Störstelle handelt. Im weiteren werden die Konsequenzen der Entartung im Mehrband-Hubbardmodell innerhalb der DMFT untersucht. Hierbei werden insbesondere die unterschiedlichen in der Literatur verwendeten Wechselwirkungsterme anhand der resultierenden Einteilchenspektralfunktionen diskutiert. Mögliche Ordnungsphänomene werden in einem Temperatur-Dotierungsphasendiagramm für das Zweiband-Hubbardmodell besprochen. Mit Hilfe einer Superzellenrechnung mit mehreren Atomen in der Einheitszelle wird für die Substanz  $\text{LaMnO}_3$  die elektronische Struktur bestimmt, welche bei tiefen Temperaturen eine komplexe Spin- und Orbital-Ordnung zeigt. Insbesondere wird dabei auf die Wechselwirkung mit dem Gitter eingegangen, zumal sich die orbitale Ordnung in der Realsubstanz innerhalb einer kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung zeigt.

In **Kapitel 5** werden zunächst die theoretischen Grundlagen der LDA+DMFT-Methode dargelegt, die eine ab-initio-Berechnung von stark korrelierten Elektronensystemen ermöglicht, indem die Korrelationen der lokalisierten Zustände in einer Vielteilchenrechnung mit Hilfe der DMFT berücksichtigt werden.

Die Anwendung dieser Methode wird zunächst anhand des Mott-Isolators  $\text{LaTiO}_3$  diskutiert, der vereinfacht eine einfach besetzte stark korrelierte  $t_{2g}$ -Unterschale besitzt. Aufgrund der energetischen Trennung der Zustände der d-Schale kann alleine für das dreifach entartete System von  $t_{2g}$ -Elektronen eine LDA+DMFT-Rechnung durchgeführt werden. Dabei werden Vergleiche zwischen verschiedenen Wechselwirkungsmodellen und Gittertypen angestellt.

In einem nächsten Schritt wird der Bandferromagnet Ni untersucht. Hierbei wird die nicht vollständig entartete d-Schale betrachtet, um so die Methode auf die Beschreibung von energetisch aufgespaltenen korrelierten Schalen zu erweitern. Desweiteren wird hierbei das Rechenschema für symmetriebrochene Phasen adaptiert. Die Untersuchung des Ferromagneten impliziert eine Diskussion der Einteilchenspektren, insbesondere des (-6eV)-Satelliten aus dem Photoemissionsexperiment und die Berechnung der Übergangstemperatur für dieses System.

Schließlich wird die Methode auf das heavy-fermion-System Ce angewendet. Dabei werden alle Zustände, korrelierte sowie nicht korrelierte, innerhalb der LDA+DMFT betrachtet, um alle Hybridisierungsprozesse an die korrelierten Orbitale der Störstelle zu erfassen, was für die Beschreibung der korrekten Physik von Ce essentiell ist.

Schließlich steht nach der Betrachtung der in **Kapitel 5** behandelten Substanzen eine ab-initio-Methode zur Verfügung, die im Rahmen einer LDA+DMFT-Rechnung alle Zustände nahe der Fermi-Energie, ob korreliert oder nicht korreliert, behandeln kann. Dabei kann die energetische Struktur der korrelierten Schale beliebig aufgespalten sein, und der Grundzustand ebenso einer Symmetriebrechung unterliegen.

Im letzten Abschnitt **Kapitel 6** werden die wichtigsten Ergebnisse für Modellrechnungen und die LDA+DMFT-Methode noch einmal präsentiert und zusammengefasst. Ein kurzer Ausblick wird jeweils gegeben.

## Kapitel 2

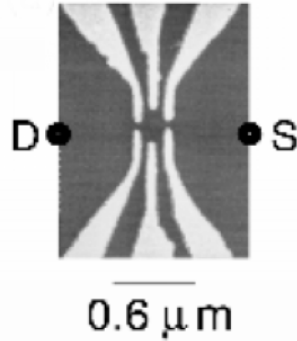
# Motivation und Modellbildung

Das Forschungsgebiet stark korrelierter Mehrband-Elektronensysteme umfasst eine sehr große Vielfalt an Systemen und Fragestellungen und stellt besonders für die Theorie eine große Herausforderung dar. In dieser Dissertation soll ein theoretisches Konzept zur konsistenten Beschreibung solcher Systeme erarbeitet und exemplarisch auf einige konkrete, für dieses Gebiet typische Problemstellungen angewendet werden. Dazu zählen Quantendots im Kondo-Regime, das Übergangsmetalloxid  $\text{LaMnO}_3$ , der Mott-Isolator  $\text{LaTiO}_3$ , der Bandferromagnet Ni und das heavy-fermion-System Ce. Da jedes der betrachteten Systeme durchaus ein eigenständiges komplexes Forschungsgebiet darstellt, würde es den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, alle experimentellen Ergebnisse über diese Materialien detailliert zu präsentieren. Vielmehr sollen hier anhand ausgesuchter Experimente die jeweiligen Modelle abgeleitet und die grundlegenden Problemstellungen diskutiert werden.

In der Motivation wird bereits zum Teil auf die verwendeten theoretischen Lösungsverfahren eingegangen. Eine genauere Beschreibung der jeweiligen Methode findet der interessierte Leser im Anhang. So findet sich dort in Anhang A die Behandlung von Störstellenmodellen innerhalb der Non-Crossing-Approximation (NCA). Einen Überblick über die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und eine Beschreibung der lokalen Dichteapproximation (LDA) und der LDA+U-Methode findet der Leser in Anhang B. Die dynamische Molekularfeldtheorie (DMFT) für korrelierte Multibandmodelle wird in Kapitel 3 beschrieben.

### 2.1 Quantenpunkte im Kondo-Regime

Die fortschreitende Miniaturisierung von elektronischen Halbleiterbauelementen in den letzten Jahren ermöglicht es, immer höhere Integrationsdichten zu erreichen. Hierbei stößt man zunehmend an die Barriere, an der die Quantenphysik eine tragende Rolle zu spielen beginnt. Die Prozesstechnik im Mikrometerbereich machte es bereits möglich, Strukturen zu erschaffen, die quantenmechanisches Verhalten ähnlich dem von einzelnen Atomen zeigen [Ste99]. Diese künstlichen



**ABBILDUNG 2.1:** Laterale Quantenpunktgeometrie, verwirklicht durch Kontakte (hellgrau) auf einer GaAs/AlGaAs-Heterostruktur (dunkelgrau). Source- und Drain-Kontakt sind durch die Abkürzungen S und D symbolisiert [Sch00].

Atome, oder auch Quantendots, stellen eine neue Disziplin der Halbleiterphysik dar.

Als Ausgangspunkt wird bei der Herstellung von Quantenpunkten ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) verwendet, welches typischerweise in einer GaAs/AlGaAs-Heterostruktur realisiert ist. Durch die aufgedampften Kontakte an der Oberfläche der Heterostruktur einer lateralen Quantendotgeometrie (siehe Abbildung 2.1) wird bei angelegter Spannung im 2DEG mit Hilfe des elektrostatischen Potentials ein Quantenpunkt definiert. Dieser Punkt wird durch das örtlich modulierte Potential an zwei Stellen mit dem umliegenden 2DEG gekoppelt. Die beiden anliegenden Zonen werden kontaktiert (Source und Drain). Durch die Kontaktierungen kann ein Strom durch den Dot gezogen werden, während durch einen Gate-Kontakt (die beiden mittleren Elektroden in Abbildung 2.1) das Potential im Quantenpunkt verändert wird.

Die Anzahl der Elektronen im Quantendot kann durch Veränderung des Gate-Potentials gezielt eingestellt werden. Die elektronische Schalenstruktur des Dots und die Coulombwechselwirkung bestimmen das in einer Leitwertmessung extrahierbare Additionsspektrum, welches die energetische Abhängigkeit der möglichen Ladungsanregungen, das Aufbringen eines Elektrons, beschreibt. Der Leitwert

$$G = \frac{dI}{dV_{DS}} \quad (2.1)$$

berechnet sich dabei aus dem Strom  $I$  durch den Quantenpunkt und der Drain-Source-Spannung  $V_{DS}$ .

Als einfache, aber in vielen Fällen ausreichende Näherung für die Einteilchenenergien des Quantendots genügt es, ein 2DEG in effektiver Massennäherung in einem harmonischen confinement-Potential  $V(r) = \frac{1}{2}m^*\omega_o^2r^2$  zu betrachten

[Ste99]. Ohne angelegtes Magnetfeld ergibt sich für die Einteilchenenergien:

$$\varepsilon_{nm} = \hbar\omega_o(2n + |m| + 1) \quad , \quad (2.2)$$

mit der radialen Quantenzahl  $n$  und der Drehimpulsquantenzahl  $m$ , welche die Drehimpulskomponente  $\hbar m$  in  $z$ -Richtung angibt. Der Niveauabstand der Energien beträgt  $\hbar\omega_o$ . Die Grundzustandsenergie beträgt  $\varepsilon_{00} = \hbar\omega_o$ . Der Zustand der  $i$ -ten Schale ist  $i$ -fach entartet und es gilt  $i = 2n + |m| + 1$ . Die Zustände werden nacheinander zu höheren Energien hin aufgefüllt, wobei im einfachsten Fall zusätzlich nur die Coulombenergie  $U$  zwischen den Elektronen im Quantenpunkt berücksichtigt werden muss. Für die Gesamtenergie eines Vielteilchenzustandes des Quantenpunktes mit  $N$  Teilchen ergibt sich dann:

$$\text{für gerade } N : \quad E_{ges}^N = 2 \sum_{l=1}^N \varepsilon_{n(l),m(l)} + \frac{U}{2}N(N-1), \quad (2.3)$$

$$\text{für ungerade } N : \quad E_{ges}^N = 2 \sum_{l=1}^{N-1} \varepsilon_{n(l),m(l)} + \varepsilon_{n(N),m(N)} + \frac{U}{2}N(N-1), \quad (2.4)$$

mit der Menge der Tupeln  $\{(n(l), m(l)) | l \in \{1, \dots, N\}\}$ , welche die  $N$  niedrigsten Einteilchenenergien  $\varepsilon_{n(l)m(l)}$  mit den Indexkombinationen  $n(l)m(l)$  darstellt. Die Einfachheit dieses Ansatzes zeigt sich schon alleine in der Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung  $U$ . Eine genaue Analyse der Gesamtenergie müsste nämlich die Wechselwirkung in Abhängigkeit von den besetzten Zuständen des Quantenpunktes berücksichtigen, wie sie aus der Definition des Coulombintegrals bekannt ist.

Im Additionsspektrum sind diejenigen Energien relevant, die man benötigt, um ein zusätzliches Teilchen auf den Dot zu bringen. Dies sind im vorliegenden Fall die Energien

$$\Delta_N = r\hbar\omega_o + U(N-1) \quad (2.5)$$

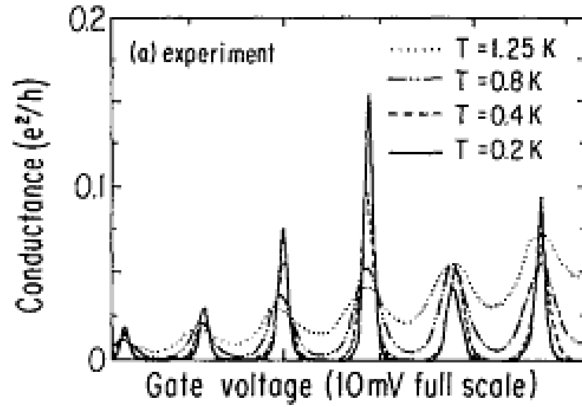
für die Addition des  $N$ -ten Elektrons in die  $r$ -te Schale, wobei bereits  $N-1$  viele Teilchen auf dem Quantenpunkt vorhanden sind und die energetisch niedrigste Schale als erste Schale bezeichnet wird.

In einer Leitwertmessung an einem Quantendot ergibt sich daher ein Peakabstand der  $N$ -ten Ladungsfluktuation zur  $(N+1)$ -ten von:

$$\text{bei Neubesetzung einer Schale :} \quad \Delta_{N,N+1} = \hbar\omega_o + U \quad (2.6)$$

$$\text{bei Besetzung einer} \\ \text{teilweise gefüllten Schale :} \quad \Delta_{N,N+1} = U. \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.2 ist eine Leitwertmessung für einen Quantendot der Ausmaße  $0.1 \times 1.0 \mu\text{m}$  gezeigt mit der Coulombenergie  $U = 0.5 \text{ meV}$  und dem Levelabstand



**ABBILDUNG 2.2:** *Resultat einer Leitwertmessung für einen schwachgekoppelten Quantendot. Deutlich sind die Coulomb-Blockade-Oszillationen zu erkennen. Die Periode ist proportional zur Coulombwechselwirkung zwischen zwei lokalisierten Elektronen [Mei91].*

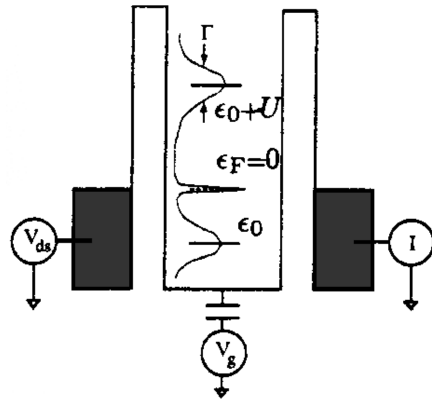
$\hbar\omega_o = 0.05$  meV [Mei91]. Nur wenn das Potenzial im Quantendot, welches proportional zur Gate-Spannung ist, derart gewählt wird, dass eine Additionsenergie des Dots dem chemischen Potenzial der Bäder entspricht, kann die Teilchenzahl auf dem Dot fluktuieren und ein Strom durch den Quantenpunkt gezogen werden. Bei der kontinuierlichen Erhöhung der Gate-Spannung beobachtet man bei Temperaturen  $k_B T \ll U$  die sogenannte Coulomb-Blockade-Oszillation [Mei95]. Nur wenn das Gate-Potenzial die Energie einer Ladungsfluktuation trifft, kann ein Strom durch den Dot gezogen werden. Diese Situation entspricht den Maxima im Leitwert  $G$ . Falls keine Anregung aufgrund der Gate-Spannung möglich ist, fällt der Leitwert ab. Die Abfolge von Minima und Maxima bei einer Erhöhung des Gate-Potenzials bezeichnet man als Coulomb-Blockade-Oszillation, zumal die Abstände der Leitwertmaxima näherungsweise konstant und proportional zur Coulombenergie  $U$  sind. Die Hybridisierungsstärke  $\Gamma$  zwischen Bad und Quantenpunkt plus thermische Verbreiterung  $k_B T$  ergibt die Breite der Peaks in der Leitwertskurve.

Da die Quantendotgeometrie einem künstlichen Atom in einem Elektronenbad ähnelt, ist es naheliegend, Effekte zu vermuten, die bei magnetischen Störstellen in Metallen beobachtet worden sind. So postulierten Ng und Glazman den Kondo-Effekt in Quantendot-Geometrien bereits 1988 [Gla88, Ng88]. Die Schwierigkeit, den Kondo-Effekt in Quantendots nachzuweisen, liegt darin, Systeme mit sehr starker Kopplung zwischen Quantenpunkt und den Elektronenbädern herzustellen, aber gleichzeitig das confinement-Potenzial nicht zu zerstören, bzw. den Levelabstand  $\hbar\omega$  groß gegenüber der Kopplung zu halten, um die Quantisierung der Ladung nicht zu verlieren. Dies gelang erstmals Goldhaber-Gordon und kurz danach Cronenwett [Cro98, Gol98a] 10 Jahre nach der theoretischen Voraussage.

Der sogenannte Kondo-Effekt tritt bei Störstellenatomen mit einem ungepaarten Elektron in einem metallischem Umfeld auf [Kon64, Gru74, Hew93]. Bei genügend tiefen Temperaturen formiert sich zwischen dem ungepaarten lokalisierten Elektron und den im Metall delokalisierten ein Singulett-Zustand. Die charakteristische Temperatur für diesen Prozess wird als Kondo-Temperatur  $T_K$  bezeichnet [Hal78]:

$$T_K = C \exp\left\{-\frac{\pi \varepsilon_0 (\varepsilon_0 + U)}{2 \Gamma U}\right\}, \quad (2.8)$$

wobei  $\Gamma$  die Hybridisierung,  $\varepsilon_0$  das Einteilchenenergieniveau und  $U$  die lokale intra-orbitale Coulombwechselwirkung bezeichnet, die bei einer Doppelbesetzung des lokalen Orbitals wirkt.  $C$  ist ein nicht universeller Vorfaktor, der vom Verhältnis der Wechselwirkung  $U$  zur Bandbreite des ankoppelnden Bandes abhängt.



**ABBILDUNG 2.3:** Vereinfachtes schematisches Bild eines Quantendots im Kondo-Regime. Die besetzten Leitungsbandzustände der Elektronenbäder der Drain- und Source-Elektroden sind links und rechts gezeigt. Diese koppeln an den Quantendot, dessen schematisches Anregungsspektrum in der Mitte dargestellt ist [Gol98b].

Das Einteilchenspektrum der Störstelle zeigt für Temperaturen  $T < T_K$  eine Resonanz nahe der Fermi-Kante, welche Singulett-Triplett-Anregungen des Vielteilchensystems beschreibt. In einer schematischen Darstellung zeigt Abbildung 2.3 das Drain- und Source-Elektronenreservoir und in der Mitte das Spektrum des Quantendots im Kondo-Regime ( $-\varepsilon_0 > \Gamma$ ,  $\varepsilon_0 + U > \Gamma$ ), welches mit dem des Anderson-Störstellenmodell beschrieben wird [And61]. Dieses Ein-Niveau-Modell beschreibt eine Störstelle mit einem Orbital/Niveau auf der eine lokale Coulombwechselwirkung  $U$  im Falle einer Doppelbesetzung wirkt. Dieses Orbital ist an ein Leitungselektronenbad gekoppelt. Im Spektrum sind die Ladungsfluktuationen für die Anregung eines Ein- bzw. Zweiteilchenzustands bei  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_0 + U$  zu sehen. Bei genügend tiefer Temperatur entwickelt sich zusätzlich zu den Ladungsfluktuationspeaks eine Resonanz an der Fermi-Kante, die sogenannte Kondo- oder

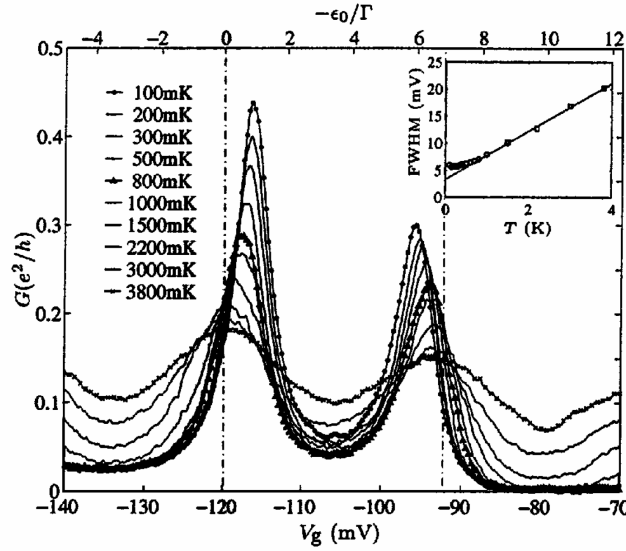
Abrikosov-Suhl-Resonanz [Hew93], welche für einen nicht verschwindenden Leitwert im Ladungstransport durch den Quantendot verantwortlich ist, auch wenn keine Ladungsanregung im Bereich der Fermi-Kanten der Bäder liegt.

Das Kondo-Regime unterscheidet sich durch das lokale Moment auf der Störstelle, welches bei tiefen Temperaturen abgeschirmt wird, deutlich vom mixed-valence-Regime ( $-\varepsilon_0 \approx \varepsilon_0 + U \approx \Gamma$ ), in dem es innerhalb der Andersonbreite  $\Gamma$  um die Fermi-Energie zu Ladungsfluktuationen in einfach und doppelt besetzte Zustände kommt. So muss die Hybridisierung groß genug sein, um einen Kondo-Effekt zu sehen, allerdings klein genug, um deutlich vom mixed-valence-Regime entfernt zu sein. Ein anderer bekannter Bereich ist das local-moment-Regime, in dem eine sehr schwache Hybridisierung an die Bäder gegeben ist. In diesem Bereich werden die Coulomb-Blockade-Oszillationen beobachtet.

Durch die Temperaturabhängigkeit des Kondo-Effektes ergibt sich für den Leitwert ein neues Bild. Im Coulomb-Blockade-Regime nimmt bei Erniedrigung der Temperatur die thermische Verbreiterung der Ladungsfluktuationen immer mehr ab und die Lücken zwischen den Anregungspeaks werden immer deutlicher. Dagegen steigt im Kondo-Regime der Leitwert  $G$  mit sinkender Temperatur in den Tälern an, falls sich auf dem Quantenpunkt ein ungepaarter Spin befindet, und so der Kondo-Effekt die Tieftemperaturphysik bestimmen kann.

In Abbildung 2.4 ist der gemessene Leitwert  $G$  für einen Quantendot im Kondo-Regime dargestellt [Gol98b]. Die strichpunktierten Linien markieren die Anregungsenergien des Dots im Falle verschwindender Kopplung. Bei hohen Temperaturen (3.8 K) ist die Coulomb-Blockade-Oszillation zu erkennen. Bei Erniedrigung der Temperatur zeigt der Zwischenbereich der beiden Ladungsfluktuationsspeaks im Leitwert einen Abfall, dann aber wieder einen Anstieg, was auf einen ungepaarten Spin im Dot hinweist, der mit den Elektronen der Bäder bei tiefen Temperaturen ein Kondo-Singulett bildet. Die mögliche Triplett-Singulett-Anregung manifestiert sich sodann im Spin-Fluktuationsspeak, bzw. in der Kondo-Resonanz im Spektrum des Quantenpunktes, was wiederum für den steigenden Leitwert verantwortlich ist. Bei höherer Gate-Spannung ist dieser Effekt nicht zu beobachten, da auf dem Dot aufgrund des höheren Potentials ein weiteres Elektron gebunden ist, so dass dieser einen gepaarten Spin aufweist, da die Einteilchenniveaus nacheinander unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips doppelt besetzt werden. Analoges gilt bei niedrigerer Gate-Spannung, da hier ebenso ein kein ungepaarter Spin vorliegt. Man kann daher aufgrund der Temperaturabhängigkeit even- und odd-Tälern unterscheiden und spricht von einem even-odd-Effekt.

Für den Fall, dass der Einteilchenniveaubestand  $\hbar\omega_o$  genügend groß gegenüber der Zweiteilchenwechselwirkung ist, kann bei tiefen Temperaturen das Anderson-Störstellenmodell mit einem Einteilchenniveau als Modell herangezogen werden, da die Niveaus dann energetisch bedingt nacheinander doppelt besetzt werden. In Dot-Geometrien jedoch, bei denen dieser Abstand sehr klein ist, oder in Fällen, in denen man annähernd Entartung vorliegen hat, ist das konventionelle Anderson-



**ABBILDUNG 2.4:** Gemessener Leitwert  $G$  in Abhängigkeit von der Gate-Spannung [Gol98b]. Der even-odd-Effekt, der sich an der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Bereiche zwischen den Ladungsfluktuationsmaxima zeigt, kann hier beobachtet werden. Während im Minimum bei  $-105$  mV der Leitwert  $G$  bei sinkender Temperatur abnimmt und dann wieder ansteigt, kann in den benachbarten Minima lediglich ein Abfall des Leitwerts beobachtet werden. In dem mittig dargestellten Tal spielt die Kondo-Physik eine tragende Rolle, da bei der gewählten Gate-Spannung ein ungepaarter Spin auf dem Dot vorliegt. Der ungepaarte Spin geht einher mit einer ungeraden Teilchenzahl, und daher spricht man von einem odd-Tal. In den benachbarten Tälern besitzt der Quantenpunkt eine gerade Anzahl von Elektronen und ebenso einen gepaarten Spin. Man spricht daher von einem even-Tal, in dem kein Kondo-Effekt beobachtet wird.

Störstellenmodell nicht mehr ausreichend zur Beschreibung der atomaren Zustände. Um auch nahezu entartete Systeme beschreiben zu können, ist es notwendig, obiges Modell auf ein Multilevelmodell zu erweitern [Mei92]:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\beta\sigma\sigma'} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma'} + \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\beta\sigma'}^\dagger d_{\gamma\rho} d_{\delta\rho'} \\
 & + \sum_{M \in \{D,S\}, \vec{k}, \alpha\sigma} (V_{\vec{k}\alpha\sigma}^M d_{\alpha\sigma}^\dagger c_{M\vec{k}\sigma} + h.c.) \\
 & + \sum_{M \in \{D,S\}, \vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}}^M c_{M\vec{k}\sigma}^\dagger c_{M\vec{k}\sigma} .
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Die erste Zeile von Gleichung (2.9) definiert die Schalenstruktur des künstlichen Atoms und die Wechselwirkung. Hierbei sind  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  die einzelnen Einteilchenenergien. In einem idealen rotationshyperboloidischen confinement-Potenzial werden

diese durch Gleichung (2.2) gegeben.  $d_{\alpha\sigma}$  ist der Vernichtungsoperator bezüglich eines Zustandes mit Index  $\alpha$  und Spin  $\sigma$ ,  $c_{M\vec{k}\sigma}$  der eines Leitungsbandzustandes im Reservoir  $M$ .  $\hat{n}_{\alpha\sigma}$  entspricht der Kombination  $d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma}$ .  $U_{\alpha\beta}$  und  $J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'}$  beschreiben die Zweiteilchenwechselwirkungen. Erstere steht für die dichtartige Coulombwechselwirkung und letztere für die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen. Die eingeschränkten Summationen verlaufen über Indexkombinationen, bei denen sich mindestens zwei Indexpaare ( $\alpha\sigma$ ) unterscheiden müssen. Die zweite Zeile beschreibt die Hybridisierung des Quantenpunktes der Stärke  $V_{\vec{k}\alpha\beta}^M$  an das Drain- und Source-Leitungsbandreservoir. Der letzte Summand im Hamiltonoperator beschreibt die Dispersion  $\varepsilon_{\vec{k}}^M$  der Leitungsbandelektronen.

Mit dem Modell (2.9) können nun nicht nur Quantendots mit einem beliebigen Niveauabstand  $\hbar\omega_o$  betrachtet werden, in denen Zustände mit unterschiedlichen einfach besetzten Niveaus realisiert sein können, sondern auch Quantendots, in denen die Grundzustände der jeweiligen N-Teilchenunterräume ebenso von der Coulombwechselwirkung bzw. der Hundschen Kopplung bestimmt werden. Bei geeigneter experimenteller Parametereinstellung kann so zum Beispiel bei Teilchenzahl 2 entweder ein doppelt besetztes Niveau ( $S_z = 0$ ) oder ein Triplett-Zustand mit zwei unterschiedlichen besetzten Einteilchenniveaus und Spin  $S = 1$  der niedrigste atomare Zweiteilchenzustand sein. Demnach kann auch bei gerader Besetzungszahl ein Spin ( $S = 1$ ) von den Leitungsbandelektronen abgeschirmt werden, was den beobachteten even-odd-Effekt zerstören muss. Diese Beobachtung wurde vor kurzem gemacht [Sch00] und kann durch Modellrechnungen in dieser Arbeit erklärt werden. Ebenso ist es möglich, den Grundzustand in einem N-Teilchenunterraum durch Anlegen eines Magnetfeldes zu ändern. Hierbei begünstigt man durch Verwendung des Magnetfeldes einen N-Teilchenzustand mit endlichem Spin gegenüber einem Zustand mit  $S_z = 0$  [Sas00]. In beiden Fällen wird der even-odd-Effekt zerstört.

In Abschnitt 4.1 werden anhand der Ergebnisse für Quantendots die Stärken und Schwächen des verwendeten Lösungsverfahrens des Störstellenmodells aufgezeigt. Die Lösung des Störstellenmodells erfolgt mit der Non-Crossing-Approximation [Kei71], auf die im Anhang A.1 näher eingegangen wird. Bei der Betrachtung einer realistischen Zweiteilchenwechselwirkung wird insbesondere auf die Hundsche Kopplung und deren Auswirkungen auf den Leitwert eingegangen. Desweiteren wird in dieser Arbeit mit dem Multilevel-Anderson-Störstellenmodell der even-odd-Effekt untersucht, insbesondere das Zusammenspiel von Zweiteilchenwechselwirkung und Einteilchenenergien. Dies ist wesentlich, wenn man die energetisch niedrigsten Zustände in den jeweiligen N-Teilchenunterräumen betrachten will, die je nach Parameterwahl unterschiedliche Spinquantenzahlen besitzen. Ebenso wird auf den Nichtgleichgewichtsfall unterschiedlicher chemischer Potenziale in den Drain und Source Leitungsbandern eingegangen werden.

## 2.2 Korrelationseffekte in $\text{LaMnO}_3$

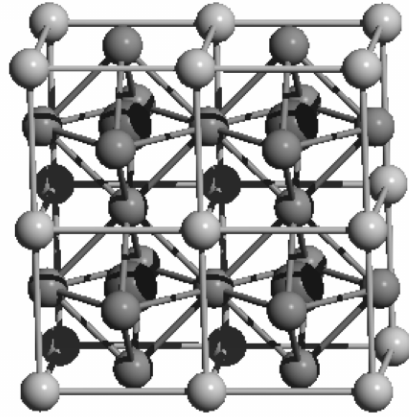
Einige Übergangsmetalloxide wie zum Beispiel  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$  zeigen einen außerordentlich hohen Magnetowiderstandseffekt (für einen Überblick siehe [Ram97]). Dieser Effekt beschreibt die Änderung des elektrischen Widerstandes bei einer Veränderung des externen Magnetfeldes. Das Interesse an diesen Materialien stieg nicht zuletzt wegen des Einsatzes des Magnetowiderstandseffektes in Festplattenleseköpfen, in denen der kürzlich entdeckte Riesenmagnetowiderstandseffekt (GMR) [Bai88, Bin89] von magnetischen Schichtsystemen ausgenutzt wird. Die hier betrachteten Substanzen zeigen einen weitaus höheren Magnetowiderstandseffekt, dessen Ursache in den intrinsischen Eigenschaften des Systems zu suchen ist. Dieser Effekt zeigt sich zwar nur bei sehr hohen Magnetfeldern, aber seine Stärke läßt auf eine Anwendung im industriellen Maßstab hoffen, wengleich er erst bei gemäßigt tiefen Temperaturen  $T \approx 250 \text{ K}$  auftritt.

Aufgrund der Stärke des Effektes spricht man vom kolossalen Magnetowiderstandseffekt (CMR). Es handelt sich hierbei um Materialien mit der stöchiometrischen Bezeichnung  $\text{T}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , mit trivalentem Kation T und divalentem Kation D. Bei Dotierung mit divalenten Ionen zeigen diese Materialien einen sehr großen Magnetowiderstandseffekt, d.h. bei einer Erhöhung des externen Magnetfeldes erniedrigt sich der Widerstand drastisch. Die meisten untersuchten Substanzen sind die Materialien mit Lanthan als trivalentem Ion. Die Muttersubstanz ( $x=0$ ) dieser Kristalle ist  $\text{LaMnO}_3$ .

Als Grundlage für das Verständnis dieser Materialien soll  $\text{LaMnO}_3$  in dieser Arbeit in Abschnitt 4.3 untersucht werden, um Grundlagen für Aussagen über die dotierten Systeme zu schaffen. Insbesondere wird daher ebenso auf geringe Dotierungen eingegangen. Die Betrachtung von stark dotierten bzw. optimal dotierten Materialien kann aufgrund der verwendeten Methodik nicht vollzogen werden, da die verwendete Non-Crossing-Approximation mit steigender Dotierung insbesondere in symmetriegebrochenen Phasen zusammenbricht. Die optimale Dotierung definiert sich hierbei durch den maximalen Magnetowiderstandseffekt der betrachteten Substanz  $\text{T}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ . Dennoch werden die Einblicke, die in dieser Arbeit gewonnen werden, Tendenzen für optimal dotierte Materialien erkennen lassen und ein tieferes Verständnis bezüglich dieser Substanzen vermitteln.

$\text{LaMnO}_3$  liegt bei Zimmertemperatur in Perovskit-Struktur vor. Die Struktur ist des Gitters orthorhombisch (mit den Gitterkonstanten:  $a = 5.54 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.75 \text{ \AA}$  und  $c/\sqrt{2} = 5.45 \text{ \AA}$ ) [Uru95]. Da die Gitterkonstanten der realen Struktur um etwa 4% von der kubischen Symmetrie abweichen, sei der Einfachheit halber im Folgenden nur die kubische Struktur betrachtet. In Abbildung 2.5 ist diese vereinfachte kubische Struktur gezeigt.

Das Dotierung-Temperatur-Phasendiagramm einiger CMR-Materialien ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Der CMR-Effekt tritt bei Dotierungen mit divalenten Ionen auf, bei der sich die Systeme bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch ordnen und bei hohen Temperaturen als Paramagneten vorliegen. Beispielhaft ist

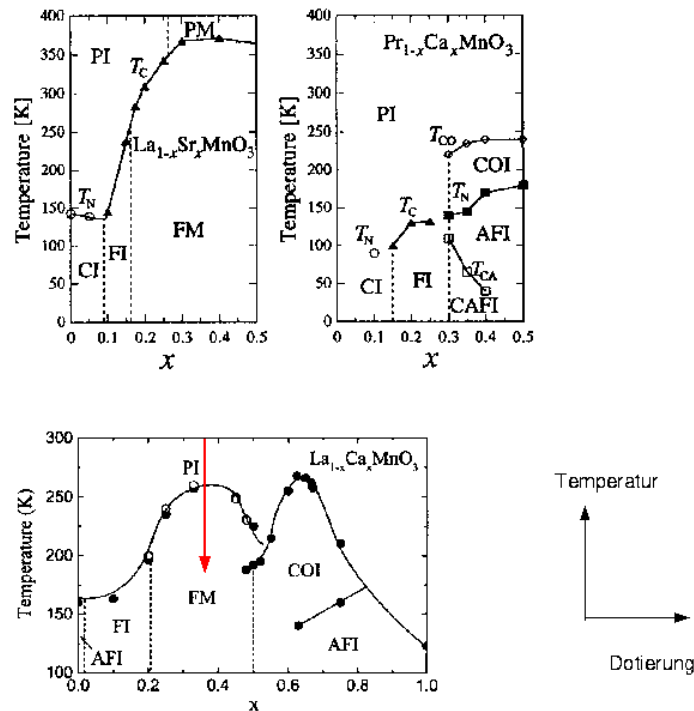


**ABBILDUNG 2.5:** Die vereinfachte kubische Kristallstruktur für  $\text{LaMnO}_3$ . Im Inneren der durch die Sauerstoff-Atome gebildeten Oktaeder befinden sich die Mangan-Atome, an den Ecken der Kuben die divalenten Kationen. Bei Dotierung, z.B. mit Strontium oder Kalzium, werden Lanthan-Kationen durch diese substituiert.

hierfür eine Linie in dem Phasendiagramm für  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  eingezeichnet, die bei der optimal dotierten Substanz den Übergang vom Para- zum Ferromagneten zeigt. Die Phasendiagramme zeigen neben den für den CMR-Effekt wichtigen Phasenübergang zwischen der paramagnetischen zum ferromagnetischen Phase eine Vielzahl von anderen geordneten Zuständen, die die reichhaltige Physik dieser Systeme offenlegen.

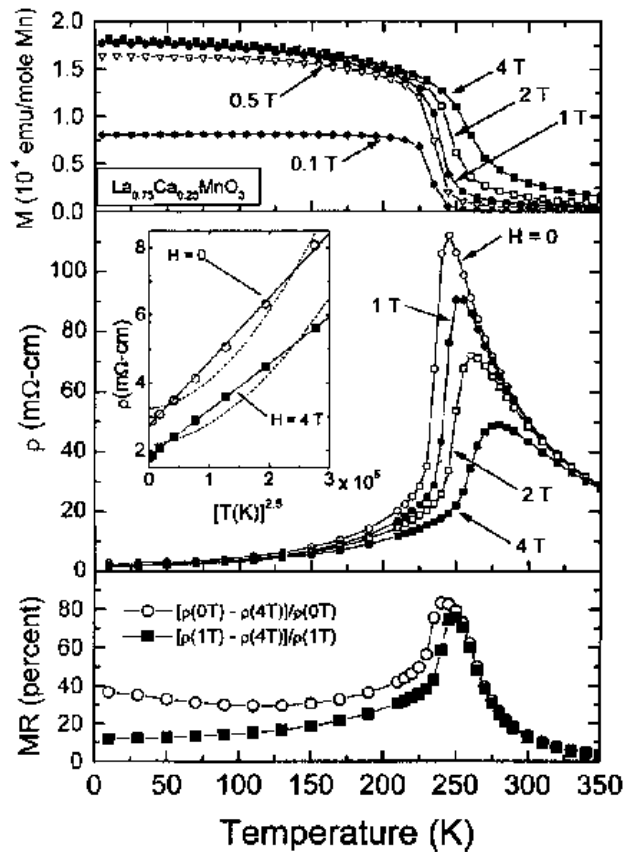
Betrachtet man eine typische Leitfähigkeitsmessung für CMR-Materialien, so erhält man für eine optimal dotierte Probe die in Abbildung 2.7 gezeigten Kurven. Der Magnetowiderstandseffekt, d.h die Änderung des elektrischen Widerstands bei einer Variation des Magnetfeldes, zeigt sich kurz überhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  am deutlichsten und ist in der ferromagnetischen Phase von geringerer Intensität. Im paramagnetischen Bereich zeigt er nahe von  $T_C$  maximales Verhalten. Dieser Effekt ist auf die elektronischen Eigenschaften dieser Substanzen und auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückzuführen. Die Physik dynamischer Polaronen ist Ursache für die geringe Leitfähigkeit in der paramagnetischen Phase [Sam00]. Diese Anregungen verschwinden in der ferromagnetischen Phase und die Leitung wird durch normalen Ladungstransport bewerkstelligt. Da in der paramagnetischen Phase eine geringere Leitfähigkeit vorliegt, kann durch Erhöhung des externen Feldes die Phasengrenze zum Paramagneten hin angehoben werden und so die Leitfähigkeit erhöht werden.

Um diesen Effekt zu verstehen, muss auf ein Modell für die elektronische Struktur zurückgegriffen werden. Das reichhaltige Phasendiagramm in Abbildung 2.6 zeigt schon alleine die Schwierigkeit, die elektronische Struktur zu verstehen. Um einen Einblick zu erlangen, wird im Folgenden nur die Muttersubstanz der meisten CMR-Materialien untersucht:  $\text{LaMnO}_3$ . In einem vereinfachten Modell

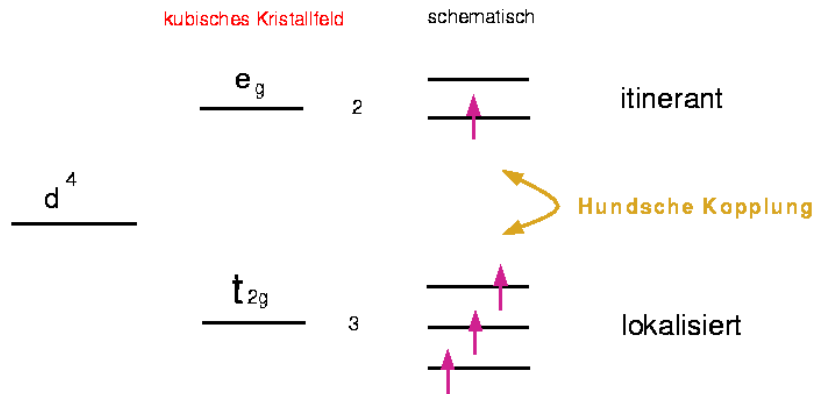


**ABBILDUNG 2.6:** Phasendiagramme für drei typische CMR-Substanzen [Ram97]. Der CMR-Effekt tritt bei diesen Substanzen auf, wenn die Dotierung ein Material definiert, bei dem ein Übergang vom Para- zum Ferromagneten vorliegt ( $\text{PM} \rightarrow \text{FM}$ ), wenn man die Temperatur erniedrigt. Daneben existieren andere geordnete Phasen, wie:  $\text{PI}$ =paramagnetischer Isolator,  $\text{CI}$ =gekanteter Isolator,  $\text{FI}$ =ferromagnetischer Isolator,  $\text{COI}$ =ladungsgeordneter Isolator,  $\text{AFI}$ =antiferromagnetischer Isolator,  $\text{CAFI}$ =gekanteter antiferromagnetischer Isolator.

nimmt man an, dass die trivalenten und divalenten Ionen vollständig im Kristall ionisiert sind. Dasselbe gilt für die Sauerstoff-Ionen, die in Neon-Konfiguration vorliegen. Es sind also vereinfacht nur die  $d$ -Zustände des Mangan-Atoms zu betrachten. Abbildung 2.8 zeigt das Levelschema für diese Zustände. Die atomar entarteten  $d$ -Zustände werden durch das im Wesentlichen kubische Kristallfeld in ein doppelt entartetes  $e_g$ -Niveau und ein dreifach entartetes  $t_{2g}$ -Niveau aufgespalten. Die  $t_{2g}$ -Zustände können vereinfacht als lokalisierter  $\frac{3}{2}$ -Spin betrachtet und innerhalb eines Heisenberg-artigen Superaustauschmodelles behandelt werden [Fei99]. Durch die Hundische Kopplung haben alle Elektronen die gleiche  $S_z$ -Komponente (schematisch in Abbildung 2.8). Das zweifach entartete  $e_g$ -Band ist mit einem Elektron gefüllt. Die Hundische Kopplung gilt für alle  $d$ -Zustände in gleichem Maße, und so koppeln auch die  $t_{2g}$ -Spins an die  $e_g$ -Spins. Das resultierende Problem kann daher in einem Zweibandmodell, welches für die itineranten  $e_g$ -Bänder steht, in Wechselwirkung mit dem  $\frac{3}{2}$ - $t_{2g}$ -Spin beschrieben werden.



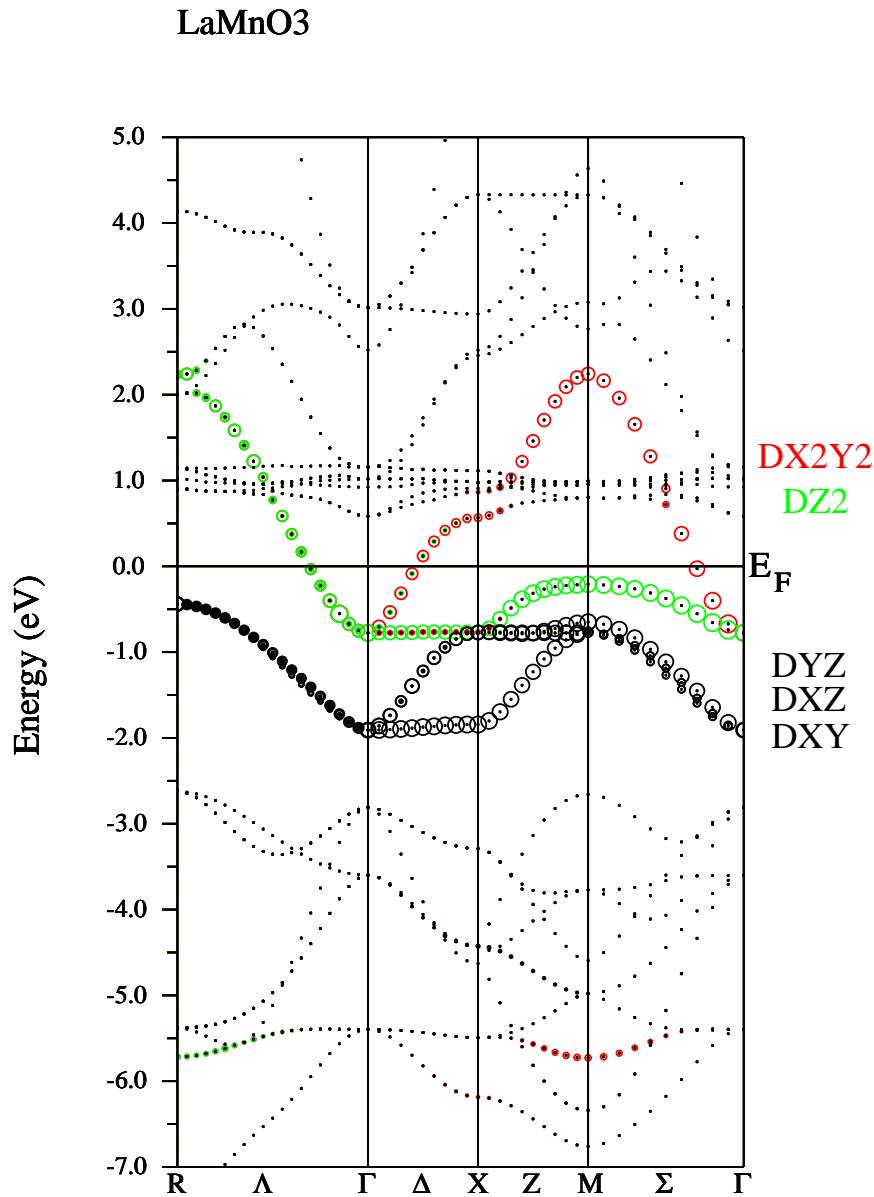
**ABBILDUNG 2.7:** Typische Messkurven für eine optimal dotierte  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ -Probe mit  $x = 0.75$  [Ram97]. Die Kurven sind in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen und entsprechen im unteren Phasendiagramm von Abbildung 2.6 der eingezeichneten Linie. Oben ist die Magnetisierungskurve bei unterschiedlich großen magnetischen externen Feldern aufgetragen. Dabei ist der Übergang vom Para- zum Ferromagneten in Abhängigkeit von der Temperatur anhand der Magnetisierung zu beobachten. Im mittleren Bild ist der elektrische Widerstand bei unterschiedlichen externen Magnetfeldern aufgetragen. Der für unterschiedliche Felder variierende Widerstand zeigt die stärkste Diskrepanz oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C(B = 0.1 \text{ T})$ , die im ferromagnetischen Bereich wieder verschwindet. Der Widerstand ist ein wenig überhalb von  $T_C(B)$  maximal. Die untere Kurve zeigt die Magnetowiderstandsrate für hohe bzw. niedrige Felder, die die Änderung des Widerstands bei Veränderung des Magnetfelds beschreibt.



**ABBILDUNG 2.8:** Energieniveauschema für die  $d$ -Zustände der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen. Durch das kubische Kristallfeld spaltet der atomar 5-fach entartete Zustand in einen doppelt entarteten  $e_g$ -Zustand und in einen dreifach entarteten  $t_{2g}$ -Zustand auf. Die Elektronen in diesen Zuständen sind stark miteinander korreliert. Neben der hohen Coulombabstoßung unterliegen diese ebenso der Hundischen Kopplung. Desweiteren werden die  $t_{2g}$ -Zustände im Festkörper als lokalisiert angesehen, die  $e_g$ -Zustände bilden ein zweifach entartetes Band. Die schematische Aufspaltung auf der rechten Seite verweist auf den Entartungsgrad, und die Besetzung verhält sich wie angedeutet.

Die Schwierigkeit in einer theoretischen Beschreibung der Substanz  $\text{LaMnO}_3$  besteht in der Größe der Coulombwechselwirkung und der damit einhergehenden starken Korrelation der Elektronen in diesem System. Die Dichtefunktionaltheorie mit der LDA-Näherung ist deshalb nicht in der Lage, dieses System zu beschreiben. Sie liefert eine metallische Lösung, was vollkommen der experimentellen Situation widerspricht, dass der Grundzustand von  $\text{LaMnO}_3$  isolierenden Charakter besitzt. In Abbildung 2.9 ist das Ergebnis einer DFT-Rechnung für  $\text{LaMnO}_3$  gezeigt. Die Rechnung wurde im Rahmen der LDA-Methode mit einem Full-Potential-Linear-Augmented-Plane-Wave-Verfahren (FLAPW) vollzogen [Bla97]. Die Güte der LDA-Näherung ist bei derart stark korrelierten Materialien zu gering, da der lokale Charakter der starken Wechselwirkung mit der Wechselwirkung eines homogenen Elektronengases nicht vereinbar ist. Daher wird in dieser Arbeit ein Mehrband-Hubbardmodell angesetzt, um in einer Modellrechnung Aussagen über das korrelierte Material zu treffen.

In einem allerersten Schritt wird hier für  $\text{LaMnO}_3$  das  $e_g$ -System mit einem Modell-Hamiltonian betrachtet. Das Zweiband-Hubbardmodell ist dabei das geeignete Instrument, um die wesentlichen physikalischen Prinzipien innerhalb des  $e_g$ -Subsystems zu beschreiben. Die Kinetik des Elektronensystems wird in einer tight-binding-Näherung betrachtet, und die Wechselwirkung zwischen den Elektronen beschränkt man auf die lokalen Beiträge der Coulombwechselwirkung, so



**ABBILDUNG 2.9:** Elektronische Bandstruktur von LaMnO<sub>3</sub> aus einer Rechnung mit dem FLAPW-Programm Wien97 [Bla97]. Die LDA-Rechnung kann den isolierenden Grundzustand nicht reproduzieren. Die Kreise deuten den orbitalen Charakter der Bänder an.  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Charakter wurden hervorgehoben. Die  $e_g$ -Bänder sollten mit einem Elektron pro Gitterplatz besetzt sein, was durch die Null-Linie veranschaulicht wird. Die Fermi-Kante, die aus der Rechnung hervorgeht, liegt etwa bei -1 eV.

dass der Hamiltonian für dieses Problem wie folgt lautet:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i,\alpha\sigma} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu) \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i,j,\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} \\
&+ \frac{1}{2} \sum'_{i,\alpha\sigma,\beta\sigma'} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma'} + \frac{1}{2} \sum'_{i,\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\beta\sigma'}^\dagger d_{i\gamma\rho} d_{i\delta\rho'}.
\end{aligned} \tag{2.10}$$

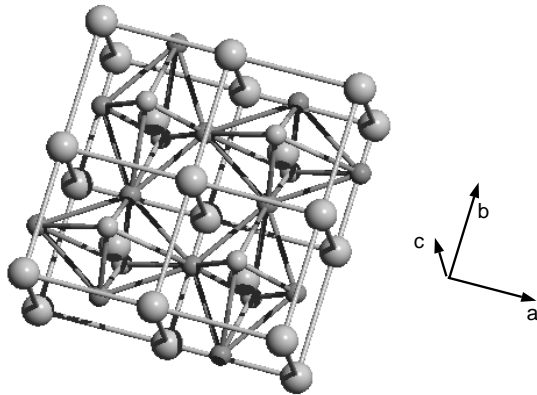
Die erste Zeile des Modell-Hamiltonians beschreibt den tight-binding-Term, die nachfolgenden Terme die lokalen Zweiteilchenwechselwirkungen.  $d_{i\alpha\sigma}$  ist der Vernichtungsoperator bezüglich eines Zustandes auf dem Gitterplatz  $i$  mit dem Orbitalindex  $\alpha$  und Spin  $\sigma$ ,  $\hat{n}_{i\alpha\sigma}$  entspricht dem Dichteoperator mit der Schreibweise  $d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma}$ .  $\varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu$  beschreibt die Einteilchenenergieniveaus bezüglich des chemischen Potential  $\mu$ , welches die Dotierung des Systems bestimmt,  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  die Hoppingamplituden für einen Hüpfprozess ausgehend vom Gitterplatz  $i$  und dem Orbital  $\alpha$  zum Gitterplatz  $j$  und dem Orbital  $\beta$ .  $U_{\alpha\beta}$  und  $J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'}$  beschreiben die Zweiteilchenwechselwirkungen. Vereinfacht man diesen Ausdruck auf alle Wechselwirkungsterme, die von gleicher oder höherer Ordnung sind als die Hundsche Kopplung, und vernachlässigt man alle kleineren Wechselwirkungsbeiträge, so ergibt sich folgender vereinfachter Ausdruck:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i,\alpha\sigma} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu) \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i,j,\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} \\
&+ U \sum_{i\alpha} \hat{n}_{i\alpha\uparrow} \hat{n}_{i\alpha\downarrow} + \frac{U'}{2} \sum_{i\alpha,\beta,\sigma,\sigma'}^{\alpha \neq \beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma'} \\
&- \frac{J}{2} \sum_{i\alpha\beta,\sigma}^{\alpha \neq \beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma} + J \sum_{i\alpha\beta,\sigma}^{\alpha \neq \beta} d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\beta\downarrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow} d_{i\beta\uparrow} \\
&+ J_C \sum_{i\alpha\beta,\sigma}^{\alpha \neq \beta} d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow}^\dagger d_{i\beta\downarrow} d_{i\beta\uparrow}.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Die Zweiteilchenwechselwirkung des Hamiltonoperators (2.11) ist in verschiedene Terme aufzuteilen, die alle von den Coulombintegralen ableitbar sind, indem man jeweils zwei Indizes der Coulombmatrix gleichsetzt. In der angegebenen Reihenfolge sind das die intra-orbitale ( $U$ ) und inter-orbitale ( $U'$ ) Coulombwechselwirkung, die SU(2)-invariante Hundsche Kopplung ( $J$ ) und der sogenannte charge-flip-Term ( $J_C$ ). Die intra-/inter-orbitale Coulombwechselwirkung tritt in Kraft, wenn ein Orbital mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt ist, bzw. wenn zwei unterschiedliche Orbitale auf einem Gitterplatz mit jeweils einem Elektron besetzt sind. Die Hundsche Kopplung begünstigt energetisch zwei Elektronen in verschiedenen Orbitalen mit gleichem Spin. Der charge-flip-Term

beschreibt einen Austauschterm, der Zustände mit doppelt besetzten Orbitalen koppelt.

Der Grundzustand von  $\text{LaMnO}_3$  ist ein orbital und magnetisch geordnetes System und weist isolierenden Charakter auf. Bei hohen Temperaturen liegt das Material als Paramagnet vor. Senkt man die Temperatur unter die kritische Temperatur  $T_O = 780 \text{ K}$ , so wird das Gitter durch eine statische Jahn-Teller-Verzerrung deformiert, d.h. durch eine Erniedrigung der Symmetrie wird das System in einen energetisch günstigeren Zustand getrieben [Mur98]. Gleichzeitig tritt eine orbitale Ordnung vom Typ C [Wol55] im Elektronensystem auf, d.h. die Orbitale sind in der (ab)-Ebene antiferro-artig abwechselnd und in c-Richtung ferro-artig besetzt. Beide Effekte treiben gemeinsam das System in den geordneten Zustand, und so spricht man vom kooperativen Jahn-Teller-Effekt [Kan66]. In Abbildung 2.10 ist die Gitterverzerrung für einen Ausschnitt der ab-Ebene des Kristallgitters skizzenhaft gezeigt. Die Auslenkungen der Sauerstoff-Atome sind übertrieben dargestellt. Die verzerrten Sauerstoff-Oktaeder sind schachbrettartig angeordnet (antiferro). Die Ordnung wird dabei in c-Richtung fortgesetzt (ferro), so dass für

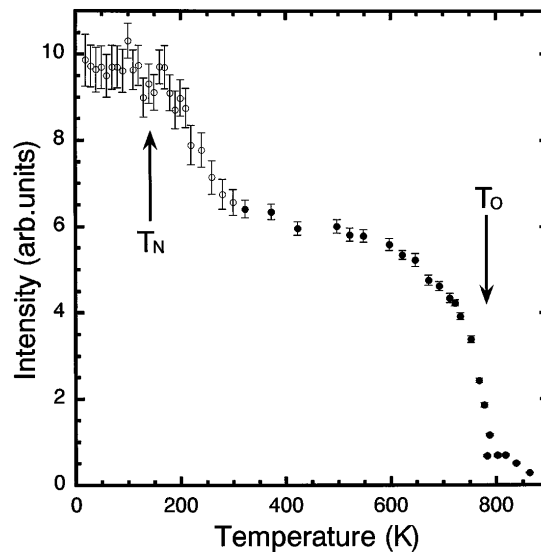


**ABBILDUNG 2.10:** Skizzenhafte Gitterverzerrung von  $\text{LaMnO}_3$  für  $T < T_O$  für einen Ausschnitt der ab-Ebene aus dem Kristallgitter. Die Sauerstoff-Oktaeder, in deren inneren sich die Mn-Ionen befinden, werden verzerrt und gegeneinander verdreht angeordnet. Die Verzerrung vom Typ C (Klassifizierung nach [Wol55]) ist schachbrettartig (antiferro) in der ab-Ebene. Sie wird in c-Richtung fortgesetzt (ferro).

den reziproken Gittervektor, der die Ordnung beschreibt,  $\vec{Q}_{orb} = (\pi, \pi, 0)$  gilt. Diese Ordnung ist ebenso eine vom Typ C [Wol55] und stimmt mit der orbitalen Ordnung überein.

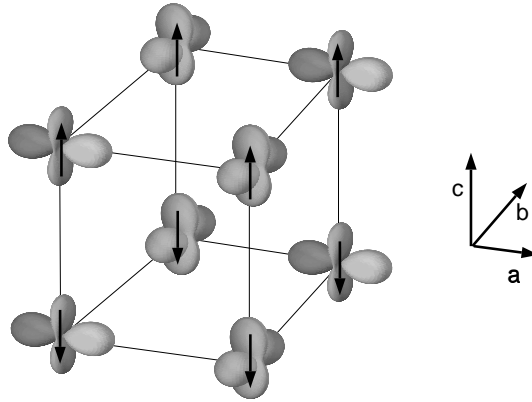
Bei einer weiteren Temperatursenkung unterhalb von  $T_N = 140 \text{ K}$  ordnet das System antiferromagnetisch [Mur98, Mou96]. Die Ordnung wird mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{Q}_{afm} = (0, 0, \pi)$  beschrieben und wird mit der Klassifizierung Typ A angegeben [Wol55], d.h. innerhalb der (ab)-Ebenen ordnen die Spins ferromagnetisch, in c-Richtung wechselt das Vorzeichen der Spins von Ebene zu Ebene.

In Abbildung 2.11 ist das Ergebnis eines resonanten Röntgenstreuungsexperiments gezeigt [Mur98]. Die Intensität des  $(3,0,0)$ -Reflexionspeaks, der für eine orbitale Ordnung vom (Typ C) einen messbaren Ordnungsparameter darstellt, ist aufgetragen. Die aufgrund der orbitalen Ordnung bestimmte Symmetrie der Ladungsverteilung wirkt auf die energetische Lage der Sauerstoff  $p$ -Orbitale. Die Röntgenquanten werden resonant an den Sauerstoff-Niveaus gestreut. Bei Eintreten der orbitalen Ordnung erhöht sich die Intensität des Peaks drastisch, die proportional zur Untergitterpolarisierung ist. Bei der zusätzlich eintretenden antiferromagnetischen Spin Ordnung vom Typ A ist eine weitere Verstärkung des Signals, bzw. ein weiterer Anstieg in der orbitalen Untergitterpolarisation, zu beobachten. Die kooperative Jahn-Teller-Verzerrung wird zum einen durch die



**ABBILDUNG 2.11:** Ordnungsparameter für die orbitale Ordnung vom Typ C in einer Messung an einem  $\text{LaMnO}_3$ -Einkristall [Mur98]. Mit Hilfe von resonanter Röntgenstreuung ist dieser durch die Intensität des  $(3,0,0)$ -Reflexionspeaks an Sauerstoffniveaus resonant gestreuter Röntgenquanten gegeben. Der Übergang in die orbital geordnete Phase (Typ C) wird bei einer kritischen Temperatur  $T_O = 780 \text{ K}$  beobachtet. Bei weiterer Temperaturniedrigung ordnet das System antiferromagnetisch (Typ A). Die kritische Temperatur liegt bei  $T_N = 140 \text{ K}$ .

Verzerrung des Gitters, aber auch durch die orbitale Ordnung des entarteten  $e_g$ -Elektronensystems getrieben [Kan66]. Die orbitale sowie die magnetische Ordnung ist schematisch in Abbildung 2.12 gezeigt. Aufgrund der realisierten Verzerrung diagonalisieren die  $e_g$  Zustände  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{3z^2-r^2}$  den Hamiltonian nicht mehr. Die dargestellten Orbitale entsprechen den Zuständen, die der resultierenden Symmetrie genügen. Sie sind Linearkombinationen aus obigem Basissatz.



**ABBILDUNG 2.12:** Elektronischer Grundzustand des  $e_g$ -Bandsystems von  $\text{LaMnO}_3$ . In der  $(ab)$ -Ebene wird jeweils abwechselnd ein  $e_g$ -Orbital besetzt. Diese orbitale Ordnung wird in  $c$ -Richtung fortgesetzt. Die magnetische Ordnung ist Typ A antiferromagnetisch, d.h. die ferromagnetischen  $ab$ -Ebenen koppeln antiferromagnetisch in  $c$ -Richtung. Die orbitale Ordnung geht einher mit einer Jahn-Teller-Verzerrung, die sich im Wesentlichen durch die Auslenkung der Sauerstoff-Atome von ihren hochsymmetrischen Ausgangslagen bemerkbar macht.

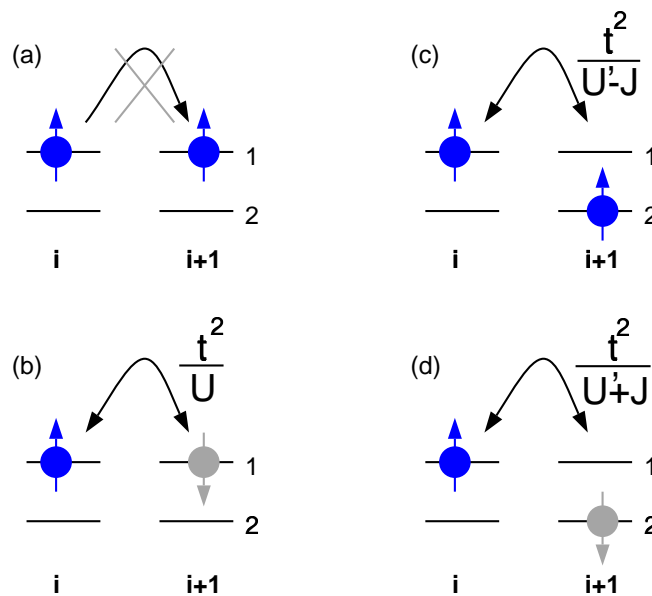
Im Folgenden werden nur idealisierte hopping-Prozesse behandelt, indem man effektive Transportprozesse über die Sauerstoff-Ionen durch Ausintegration der Sauerstoff-Freiheitsgrade eines allgemeineren Mehr-Band-Hamiltonians betrachtet. Die Reduktion auf die relevanten Freiheitsgrade ist aufgrund der Rechenzeitersparnis ein wichtiger Aspekt in der numerischen Auswertung von Vielteilchenproblemen. Die wesentliche Physik geht dabei nicht verloren. Man betrachtet zunächst einen einfachen isotropen diagonalen (bzgl. der Standard-Orbitale) tight-binding-Term:

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = -t \delta_{\alpha\beta} \delta_{\langle ij \rangle}, \quad (2.12)$$

d.h. zwischen den unterschiedlichen Orbitalen der  $e_g$ -Zustände ist das Hüpfen verboten. Desweiteren werden nur Nächste-Nachbar-Hüpfprozesse verwendet. Bei Vernachlässigung aller Wechselwirkungsterme, die kleiner als die Hundische Kopplung sind, kann mit einer Störungsrechnung 2.Ordnung in der hopping-Amplitude  $t$  gezeigt werden, dass der Grundzustand für diesen einfachen hopping-Ausdruck antiferro orbital geordnet und ferromagnetisch sein muss [Rot66, Kug73], wenn die Elektronenfüllung ein Elektron pro Gitterplatz beträgt. Die Einschränkung auf die größten Wechselwirkungsbeiträge stellt hierbei in keinsten Weise eine Einschränkung der zu Grunde liegenden Physik dar.

Die Schlussfolgerung bezüglich des Grundzustandes ergibt sich aus den bei hohen Coulombenergien virtuellen Austauschprozessen, die in Abbildung 2.13

schematisch dargestellt sind. In Teilbild (a) ist der einzige verbotene hopping-Prozess dargestellt. Aufgrund des Pauli-Verbots darf das Elektron auf dem Orbital 1 und Gitterplatz  $i$  mit Spin up nicht auf den benachbarten Gitterplatz  $i+1$  springen, da der Spin up Zustand im Orbital 1 auf diesem Platz bereits besetzt ist. Bild (b) zeigt einen Austauschprozess, der auch im Einband-Hubbardmodell realisierbar ist. Der antiferromagnetische Austausch ist proportional zu  $\frac{t^2}{U}$  mit der intra-orbitalen Coulombwechselwirkung  $U$ . Dieser Prozess ist auf das Subband 1 beschränkt und existiert ebenso in Subband 2. In Figur (c) springt das Elektron auf den benachbarten Gitterplatz und bildet mit dem dortigen Elektron in Orbital 2 ein Triplett. Die Energiedifferenz beider Zustände ist hierbei  $U' - J$  mit der inter-orbitalen Coulombenergie  $U'$  und der Hundischen Kopplungskonstante  $J$ . Nach dem Zurückspringen verbleibt ein ferromagnetischer Austauschterm proportional zu  $\frac{t^2}{U'-J}$ . In Teilabbildung (d) ist ein ähnlicher Prozess gezeigt, nur dass der Zwischenzustand hier einen Singulett-Zustand repräsentiert. Die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Zwischenzustand ist  $U' + J$ , der entsprechende Austauschterm ist proportional zu  $\frac{t^2}{U'+J}$ . Der größte und damit wichtigste Austauschterm ist dabei der ferromagnetische mit der Größe  $\frac{J_{eff} \sim t^2}{U'-J}$ . Damit muss der Grundzustand dieses 2-site-Modells antiferro-artig orbital und ferromagnetisch geordnet sein.



**ABBILDUNG 2.13:** Schematische Darstellung der wichtigsten virtuellen Austauschprozesse, die im isotropen Zweiband-Hubbardmodell mit ausschließlich diagonalen hopping-Prozessen realisierbar sind. Die Erläuterung befindet sich im Text.

Für einen für Manganate realistischen Parametersatz zeigt sich innerhalb der dynamischen Molekularfeldtheorie für einen isotropen diagonalen tight-binding-Term bei Viertelfüllung, d.h. ein Elektron pro Gitterplatz, dass der Grundzustand

in allen drei Raumrichtungen antiferro-artige orbitale und ferromagnetische Spin-Ordnung aufweist [Hel98] (siehe hierzu Abschnitt 4.2).

Das isotrope Zweiband-Hubbardmodell weist ein sehr reichhaltiges Phasendiagramm auf. So findet sich eine antiferro-artige orbital geordnete Phase bei Viertelfüllung (1 Elektron pro Gitterplatz), die bei tiefen Temperaturen aus dem oben erwähnten Argument zusätzlich ferromagnetische Spin-Ordnung zeigt. Bei Füllungen zwischen Viertel- und Halbfüllung (2 Elektronen pro Gitterplatz) beobachtet man eine ferromagnetische Phase. In der Nähe von Halbfüllung ordnet das System antiferromagnetisch. Modellrechnungen diesbezüglich werden in Abschnitt 4.2 behandelt.

Bei Betrachtung eines realistischeren tight-binding-Terms für  $\text{LaMnO}_3$  wird zunächst der Überlapp zwischen den  $e_g$ -Orbitalen  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{3z^2-r^2}$  im Modell bestimmt. Aufgrund der Symmetrie der Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  verbietet sich ein hopping-Prozess in c-Richtung ausgehend von einem  $d_{x^2-y^2}$  zum nächsten Mn-Ion über ein Sauerstoff-Atom. Daher lässt sich der hopping-Prozess in c-Richtung wie folgt schreiben:

$$t_c^{\alpha\beta} = t \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_{\alpha\beta} \quad (2.13)$$

Die hopping-Matrix beschreibt alle Nächste-Nachbar-Hüpfprozesse von einem  $e_g$ -Orbital zu einem benachbarten. In c-Richtung ist der einzige nicht verschwindende Term dem Prozess zugeordnet, der ein Hüpfen von einem  $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital zu wiederum einem  $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital beschreibt. Durch Rotation im Ortsraum können ausgehend von Gleichung (2.13) die hopping-Matrizen in a- und b-Richtung bestimmt werden. Es gilt:

$$t_{a/b}^{\alpha\beta} = t \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \pm \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \pm \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix}_{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

Mit Hilfe der hopping-Matrizen kann nun das realistische anisotrope kinetische tight-binding-Modell mit dem folgenden Hamiltonoperator definiert werden:

$$H_{kin} = \sum_{\langle i,j \rangle, \nu, \alpha\beta, \sigma} t_{ij,\nu}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma}, \quad (2.15)$$

wobei die Summation über aller benachbarten Gitterplätze  $i$  und  $j$  verläuft. Die Orbitalindizes werden mit griechischen Buchstaben geführt.

Um nun auch die geordneten Phasen von  $\text{LaMnO}_3$  zu beschreiben, werden zunächst die Basiswellenfunktionen der Symmetrie der geordneten Phasen angepasst. Dies ermöglicht eine Betrachtung einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung bzw. die Hinzunahme von Gitterfreiheitsgraden. Daher führt man eine  $\frac{\pi}{4}$ -Rotation im Orbitalraum durch und erhält neue Basisorbitale. Diese Orbitale sind in der

Veranschaulichung der orbitalen Ordnung des Grundzustandes von  $\text{LaMnO}_3$  (siehe Abbildung 2.12) dargestellt. Die Wahrscheinlichkeitsdichten der Orbitale sind jeweils maximal in den Kristallrichtungen a und b. Sie lassen sich durch eine  $\frac{\pi}{2}$ -Rotation um die c-Achse ineinander überführen. Die neu gewählte Basis sei mit  $\{|X\rangle, |Y\rangle\}$  benannt. Die Hopping-Matrizen sind bezüglich der neuen Basis wie folgt gegeben:

$$t_{a/b}^{\alpha\beta} = t \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \mp \frac{\sqrt{3}}{4} \end{pmatrix}_{\alpha\beta} \quad \text{und} \quad t_c^{\alpha\beta} = t \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}_{\alpha\beta}. \quad (2.16)$$

Die Herleitung dieser Hopping-Struktur bzw. der Matrizen selbst zeigen, dass in diesem einfachen Fall nur ein einziger tight-binding-Parameter, nämlich  $t$ , nötig ist, um die kinetische Struktur zu bestimmen. Dieser Parameter wird durch die experimentelle Bandbreite  $W$  gegeben, und der tight-binding-Hamiltonoperator ist damit durch

$$H_{tb} = \sum_{\vec{k}, \alpha, \beta, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha\beta} d_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger d_{\vec{k}\beta\sigma} \quad (2.17)$$

definiert. Hierbei ist  $d_{\vec{k}\beta\sigma}$  der in den reziproken Raum transformierte Vernichter für einen Zustand mit orbitalem Index  $\beta$  und Spin  $\sigma$ .  $\varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha\beta}$  stellt die elektronische Dispersion des Zweibandsystems dar.

Um nun auch die experimentell gefundene komplexe Struktur der Ordnung zu reproduzieren, muss auf eine Superzellenrechnung zurückgegriffen werden, wobei die erforderliche Einheitszelle vier Basisatome beinhaltet. Die reduzierte Brillouinzone wird daher in ihrem Volumen auf ein Viertel verkleinert. Ähnlich wie für den Neel-artigen Antiferromagneten, bei dem man zur Beschreibung ein A/B-Gitter einführt, in dem 2 Gitterplätze in der Einheitszelle liegen [Mai97, Obe98], werden nun analog 4 Gitterplätze in der Basis angesetzt. Die Einteilung in 4 Untergitter ist aufgrund der komplexen elektronischen Struktur des Grundzustandes im  $e_g$ -Subsystem der untersuchten Substanz notwendig. Der Hamiltonoperator, der die kinetische Struktur beschreibt, hat daher eine (8x8)-Struktur, da das Problem nun 4 Gitterplätze pro Einheitszelle und jeweils zwei Orbitale pro Platz beinhaltet. Die Herleitung dieses Operators ist in Anhang C.1 beschrieben.

Mit Hilfe der DMFT wird in dieser Arbeit zunächst nur für das  $e_g$ -Subsystem von  $\text{LaMnO}_3$  ein Phasendiagramm erstellt. Im Gegensatz zur experimentellen Realität kann zur Zeit im Rahmen dieser Theorie nur das reine Elektronensystem betrachtet werden, d.h. man untersucht den reinen elektronischen Beitrag zur kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung. Im Anschluss daran wird zusätzlich eine statische Jahn-Teller-Verzerrung berücksichtigt, die im einfachsten und hier betrachteten Fall zu einer Aufhebung der Entartung der Einteilchenenergien des Elektronensystems führt. Die Veränderungen und Konsequenzen im elek-

Atom	Elektronenkonfiguration	Ion im Kristall
Sr	[Kr] 5s <sup>2</sup>	Sr <sup>2+</sup> : [Kr]
O	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	O <sup>2-</sup> : [Ne]
Ti	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	Ti <sup>4+</sup> : [Ar]

**TABELLE 2.1:** *Elektronenverteilung der elementaren Bausteine von SrTiO<sub>3</sub>. In der zweiten Spalte ist die atomare Elektronenkonfiguration aufgeführt und in der dritten diejenige des im Festkörper realisierten Ions.*

tronischen Phasendiagramm werden besprochen. Insbesondere wird das Verhalten der Ordnungsparameter, nämlich der Untergitterbesetzungszahldifferenz zwischen den Orbitalen bzw. der Untergittermagnetisierung, behandelt und ebenfalls mit dem Experiment verglichen. Desweiteren wird auf die Rolle des  $t_{2g}$ -Spins eingegangen, indem die Resultate aus [Rie00], einer in Zusammenhang mit dieser Untersuchung angefertigten Diplomarbeit, besprochen werden.

## 2.3 Der Mott-Isolator LaTiO<sub>3</sub>

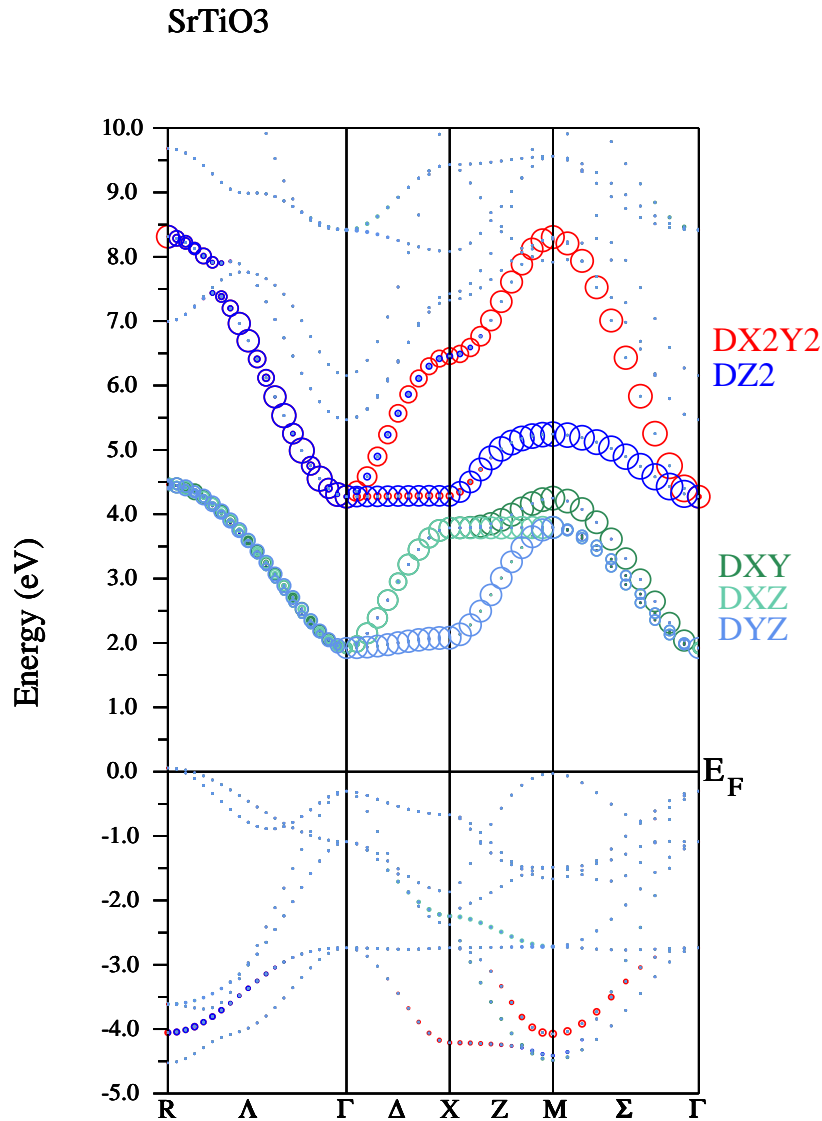
Die Verbindung LaTiO<sub>3</sub> besitzt eine perovskit-artige Kristallstruktur und zeigt eine kleine orthorhombische Verzerrung mit einem TiOTi-Winkel von 155 Grad [Mac79], so dass es näherungsweise als kubisches System angesehen werden kann. Unterhalb von  $T_N$  liegt das System als Antiferromagnet vor, mit einem magnetischen Moment von  $0.45 \mu_B$  des Ti-Ions und einer kleinen Energielücke von  $0.2 eV$  [Gor81, Eit86]. Bei einer Dotierung von 5% Strontium geht das System in den paramagnetischen Zustand über und liegt als korreliertes Metall mit einer stark erhöhten Suszeptibilität und elektronischen spezifischen Wärme [Oki95] vor.

Das stark korrelierte Elektronensystem in LaTiO<sub>3</sub> stellt die materialwissenschaftliche Erarbeitung von Grundzustandseigenschaften auf eine harte Probe, während die verwandte ebenso perovskit-artige Substanz SrTiO<sub>3</sub> innerhalb der Dichtefunktionaltheorie und der lokalen Dichteanäherung (LDA) (siehe hierzu Anhang B) mit Leichtigkeit beschrieben werden kann. Der Grund für diesen Sachverhalt liegt in der Verteilung der Elektronen. In einer elektronischen Überschlagsrechnung ergibt sich aus der bevorzugten Edelgaskonfiguration die Verteilung der Elektronen zwischen den im Festkörper vorliegenden Ionen. Für SrTiO<sub>3</sub> ist diese Verteilung in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Stöchiometrie der Substanz ermöglicht es, dass jedes Ion im Kristall in einer Edelgaskonfiguration vorliegen kann. Das System muss daher im Grundzustand als Isolator vorliegen, was auch eine DFT-Rechnung als Ergebnis liefert. Die resultierende Bandstruktur einer Rechnung mit der FLAPW-Methode (Full-Potential-Linear-Augmented-Plane-Waves-Methode) und der LDA-Näherung ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Die benutzte Methode ist eine in der Dichtefunktionaltheorie etablierte und oft ver-

wendete, die als Basis eine Kombination von ebenen Wellen und in Sphären um die Atompositionen definierten Wellenfunktionen verwendet [Bla97]. Durch den Gebrauch von Wellenfunktionen, die innerhalb von Sphären um die Atompositionen definiert sind, ist es möglich, lokalisierte Wellenfunktionen nach Symmetrien zu klassifizieren. In der Abbildung sind die Anteile der kubischen Symmetrien  $e_g$  und  $t_{2g}$  der d-Wellenfunktionen von Ti durch Kreise um die berechneten Bandzustände veranschaulicht. Je größer die Anteile desto größer sind die Kreise dargestellt. Überhalb der Fermi-Kante ( $\varepsilon_F = 0$ ) sind die Bänder mit den größten d-Anteilen zu finden. Aufgrund der Größe der Anteile ist es erlaubt, von den d-Bändern zu sprechen. Das  $t_{2g}$ -Band erstreckt sich von  $2 - 4.5\text{eV}$  und das  $e_g$ -Band von  $4.5 - 8.5\text{eV}$ . Bei Dotierung mit einem Donator werden somit die  $t_{2g}$ -Zustände besetzt. Unterhalb der Fermi-Kante befinden sich Bänder mit s- und p-Charakter. Bei den besetzten Zuständen dominieren die kinetischen Beiträge zum totalen Energiefunktional, da im Allgemeinen s- und p-Orbitale im Kristall delokalisierten Charakter besitzen. Bei den d-Orbitalen spielt die Wechselwirkung eine erhebliche Rolle, da die Wellenfunktionen lokalisierteren Charakter besitzen und daher keine homogen verteilte Ladungsdichten haben, die im eigentlichem Sinne von der LDA behandelt werden (siehe Anhang B). Die LDA beschreibt den Grundzustand der Substanz  $\text{SrTiO}_3$  richtig, da in dieser Substanz die korrelierten Zustände nicht besetzt sind. Lediglich die Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband des n-Typ-Halbleiters wird unterschätzt. Der experimentelle Wert liegt bei etwa  $4\text{eV}$  [Boc96]. Die Unterschätzung der Bandlücke ist ein bekanntes Problem der LDA und ist auf die in der Näherung nicht richtig beschriebenen repulsiven Wechselwirkungen zurückzuführen, was für halbleitende Materialien innerhalb der GW-Approximation, einer Green-Funktionentechnik innerhalb einer Störungstheorie, korrigiert werden kann [Hed65, Hed69, Hyb86].

Substituiert man nun das Strontium sukzessive mit Lanthan, liegt je nach Stöchiometrie das ebenso näherungsweise kubische perovskit-artige  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  vor. Bei vollständiger Substitution erhält man den Mott-Isolator  $\text{LaTiO}_3$ . Der vorliegende isolierende Zustand tritt bei ganzzahlig gefüllten Multibandsystemen auf, in denen die Coulombwechselwirkung größer höher als die Bandbreite der Einteilchendisersion ist. Das Anregungsspektrum zeichnet sich dann durch voneinander getrennte Ladungsfluktuationspeaks aus, in deren Energielücke sich die Fermi-Kante befindet. Das Multibandmodell wird in Falle von  $\text{LaTiO}_3$  durch das stark korrelierte  $t_{2g}$ -Band repräsentiert, das mit einem Elektron pro Gitterplatz gefüllt ist.

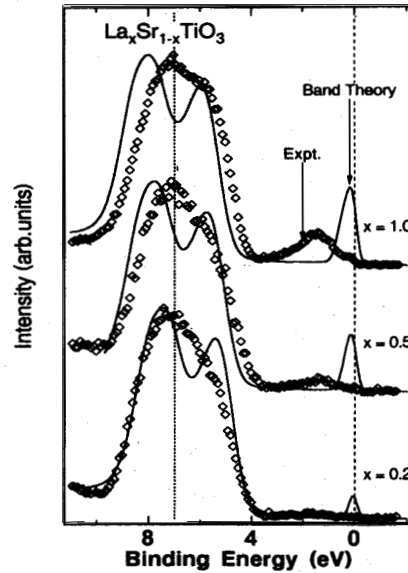
In Abbildung 2.15 ist das Photoemissionsspektrum von  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  für verschiedene Werte des Lanthan-Anteils  $x$  gezeigt [Fuj92a]. Bei kontinuierlicher Substitution von Strontium mit Lanthan wächst in der Energielücke von  $\text{SrTiO}_3$  ein spektraler Peak, der sukzessive an Gewicht gewinnt, bis er schließlich dem Gewicht eines Elektrons pro Gitterplatz in der lokalen Zustandsdichte entspricht. Dieser Peak entspricht im Mott-Hubbard-Isolator-Bild der Ladungsfluktuation unterhalb der Fermi-Kante, an der sich zu höheren Energien hin das Mott-



**ABBILDUNG 2.14:** Elektronische Bandstruktur von SrTiO<sub>3</sub>, die mit dem DFT-Standardprogramm Wien97 erstellt wurde [Bla97]. Die unterschiedlich großen Kreise verdeutlichen den Symmetriecharakter der einzelnen berechneten Zustände im reziproken Raum. Die im kubischen System vorliegenden Symmetrien der *d*-Schale des Ti-Atoms sind anteilig nach orbitalem Charakter für jeden berechneten Punkt der Bänder dargestellt. Deutlich werden die *t*<sub>2g</sub>- und *e*<sub>g</sub>-Beiträge zu den Bändern überhalb der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) sichtbar. Der hohe orbitale Anteil der Zustände erlaubt es, von den *t*<sub>2g</sub>- und *e*<sub>g</sub>-Bändern zu sprechen (*t*<sub>2g</sub>: 2-4.5 eV, *e*<sub>g</sub>: 4.5-8.5 eV).

Hubbard-Gap erstreckt.

Die Betrachtung der elektronischen Konfiguration ergibt ein ähnliches Ergebnis wie für SrTiO<sub>3</sub>, nur dass Lanthan in dreifach ionisierter Form vorliegt



**ABBILDUNG 2.15:** Photoemissionsspektrum von  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  für verschiedene Werte des stöchiometrischen Anteils  $x$  von Lanthan [Fuj92a]. Beim Übergang zu  $\text{LaTiO}_3$  erwächst sukzessive spektrales Gewicht in der Energielücke von  $\text{SrTiO}_3$ , bis schließlich  $\text{LaTiO}_3$  einen spektralen Peak unterhalb der Fermi-Kante besitzt, der genau einem Elektron pro Gitterplatz in der lokalen Zustandsdichte entspricht. Dieser Peak ist bei etwa  $-1.5$  eV situiert und entspricht im Mott-Hubbard-Isolator-Bild der Ladungsfluktuation unterhalb der Fermi-Kante, an der sich zu höheren Energien hin das Mott-Hubbard-Gap erstreckt.

und das Titan-Ion nur drei Elektronen in das Kristallgitter abgibt und somit ein Elektron in der  $d$ -Schale behält. Daher wird die Physik an der Fermi-Kante durch das korrelierte  $t_{2g}$ -System bestimmt, welches im Grundzustand bei einer Füllung von einem Elektron pro Gitterplatz als Isolator vorliegt. Die Verteilung der Elektronen ist in Tabelle 2.2 dargestellt.

Die einfachste Methode, die Dotierung anhand einer Rechnung nachzuvollziehen, wäre das Verfahren des rigid-band-Modells. Innerhalb dieses Ansatzes würde, ausgehend von der Rechnung zu  $\text{SrTiO}_3$ , die Fermi-Kante so lange verschoben, bis die Füllung des  $t_{2g}$ -Bandes gleich einem Elektron pro Gitterplatz entspräche. Diese Methode ist allerdings hier unangemessen, da sonst ein metallischer Grundzustand die Folge wäre. Ebenso zeigt eine DFT-Rechnung mit der FLAPW-Methode [Bla97] einen metallischen Grundzustand, was an der Bandstruktur für  $\text{LaTiO}_3$  in Abbildung 2.16 einzusehen ist.

Wie hier eingesehen, versagt die Standardnäherung der lokalen Dichteanäherung [Hoh64, Koh65] bei stark korrelierten Materialien, d.h. in Systemen, in denen die Coulombkorrelationen einen wichtigen Stellenwert besitzen. In diesen Systemen ist die lokale Coulombwechselwirkung zweier Elektronen typischerweise

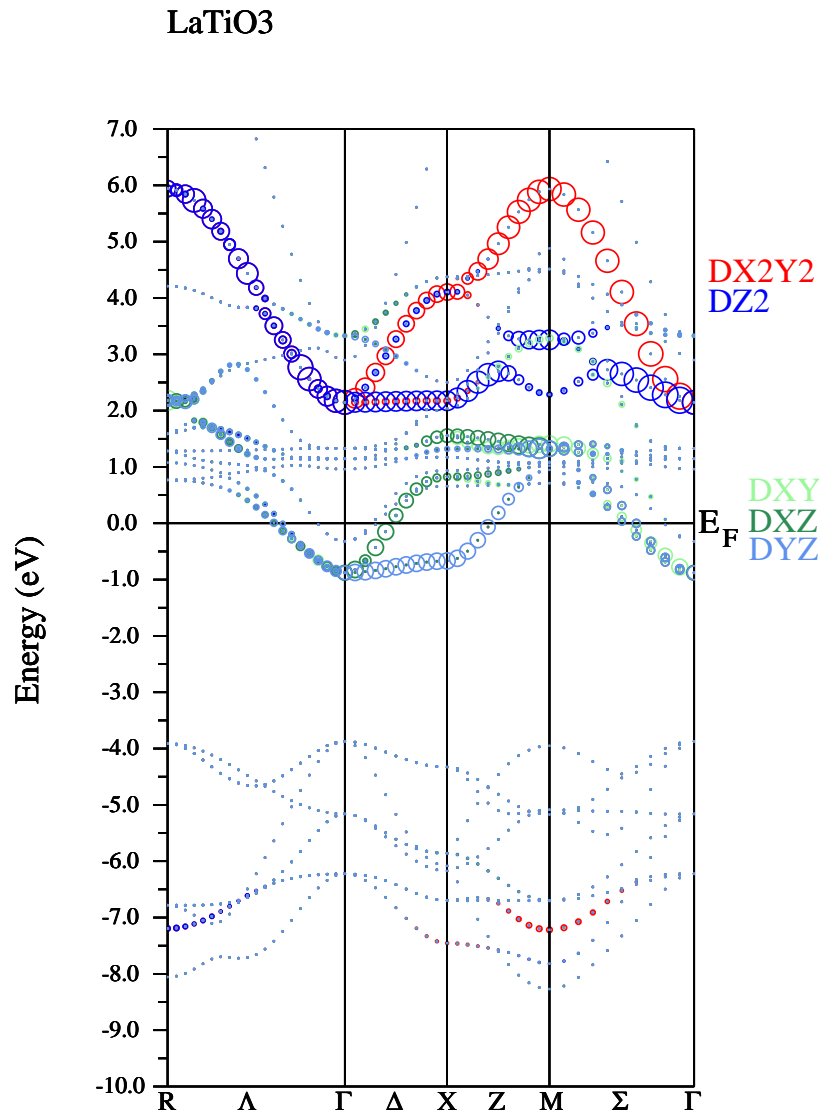
Atom	Elektronenkonfiguration	Ion im Kristall
La	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup>	La <sup>3+</sup> : [Xe]
O	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	O <sup>2-</sup> : [Ne]
Ti	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	Ti <sup>3+</sup> : [Ar]3d <sup>1</sup>

**TABELLE 2.2:** *Elektronenverteilung der elementaren Bausteine von LaTiO<sub>3</sub>. In der zweiten Spalte ist die atomare Elektronenkonfiguration aufgeführt und in der dritten diejenige des im Festkörper realisierten Ions. Alle Ionen haben die Tendenz, in Edelgaskonfiguration vorzuliegen. Das Element mit den ungünstigsten Ionisierungsenergien nimmt das überschüssige Elektron auf. Im vorliegenden Fall nimmt das Titan-Ion das Elektron in die d-Schale auf.*

gleich der oder größer als die Bandbreite der wechselwirkungsfreien Einteilchenzustände, was besonders in *d*- oder *f*-Elektronensystemen bzw. in Übergangsmetallen oder schweren Fermionensystemen der Fall ist, da diese Zustände eine hohe Lokalisierung aufweisen. Als Folge der Diskrepanz zwischen lokalisierten Zuständen und einer homogen verteilten Ladungsdichte liefert die materialwissenschaftlich äußerst erfolgreiche lokale Dichteanäherung gerade für diese Systeme falsche Resultate.

Einen ersten Ansatz zur Lösung des Problems stellt die LDA+U-Methode (siehe Anhang B.2) dar [Ani97a]. In diesem Ansatz wurde erstmalig ein konkreter Vielteilchenansatz verwendet, um die Schwächen der LDA zu korrigieren. Basierend auf einer Abschätzung der Wechselwirkung bzw. des Hartree-Terms in einer Doppelzählungskorrektur des totalen Energiedichtefunktional wird die Wechselwirkung im Rahmen einer expliziten Hartree-Fock-Rechnung innerhalb der selbstkonsistenten DFT-Rechnung berücksichtigt. Diese Methodik liefert eine korrekte Beschreibung des Grundzustands magnetisch oder orbital geordneter Systeme. Desweiteren können Systeme mit einer Ladungsordnung beschrieben werden. Aufgrund ihrer Hartree-Fock-artigen Natur erweist sich diese Methode dennoch als problematisch, da sie ausschließlich polarisierte Grundzustände liefert und als Störungsrechnung eine Einschränkung in der Größe der Wechselwirkung besitzt. Der Einsatz einer weitergehenden Vielteilchenmethode in Zusammenhang mit der DFT/LDA ist also wünschenswert.

Eine solches vielteilchentheoretisches Verfahren ist in den letzten 10 Jahren mit der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) verfügbar geworden [Pru95a, Geo96]. Die DMFT (siehe auch Kapitel 3) basiert auf der Annahme einer lokalen, daher  $\vec{k}$ -unabhängigen Einteilchenselbstenergie, welche es ermöglicht, das Gitterproblem auf ein effektives Störstellenproblem abzubilden, um so das Vielteilchenproblem selbstkonsistent zu lösen. Dieser Modellansatz benötigt zur Beschreibung von Realsubstanzen Parameter, wie Bandbreite, Coulombenergien sowie die Hundsche Kopplung. Im Prinzip könnte man diese Parameter zum Beispiel durch



**ABBILDUNG 2.16:** Elektronische Bandstruktur von  $\text{LaTiO}_3$ , die mit dem DFT-Standardprogramm Wien97 erstellt wurde [Bla97]. Wie in Abbildung 2.14 verdeutlichen die unterschiedlich großen Kreise den Bandcharakter bzw. den Anteil der Wellenfunktionen mit den Symmetrien  $t_{2g}$  und  $e_g$  des Titan-Ions. Das dreifach entartete  $t_{2g}$ -Band schneidet nun die Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ). Der metallische Charakter der DFT-Lösung ist offensichtlich.

Anpassung der Rechnung an experimentelle Ergebnisse [Boc92, Boc96] gewinnen. Interessant jedoch ist, diese Größen selber aus theoretischen Rechnungen materialspezifisch zu bestimmen, zum Beispiel aus einer DFT-Rechnung. Ansätze hierzu bietet beispielsweise eine ab-initio-Superzellenrechnungen [Gun89, Ani91a].

Die Idee, die Vorteile der Dichtefunktionaltheorie innerhalb der lokalen Dich-

tenherung und die der dynamischen Molekularfeldtheorie zusammenzufassen und so eine neue Methode in den Materialwissenschaften zu schaffen, wurde erstmals in [Ani97b] umgesetzt. Die neu zusammengesetzte Theorie mit dem Namen LDA+DMFT vereinigt die positiven Eigenschaften beider Ansätze. Während die LDA in der Beschreibung von stark korrelierten Systemen schwerwiegende Mangels besitzt, ist die dynamische Molekularfeldtheorie gerade für diese Systeme konstruiert worden. Im Gegenzug liefert die Dichtefunktionalrechnung Eingangsdaten wie Information über die kinetische Struktur und durch Superzellenrechnungen Parameter für die Zweiteilchenwechselwirkungen. Aus diesem Blickwinkel kann daher von einer ab-initio-Methode gesprochen werden. Eine selbstkonsistente Einbettung der dynamischen Molekularfeldtheorie in den allgemeinen DFT-Iterationsprozess ist allerdings bislang noch nicht durchgeführt worden.

Bei einer Zusammenführung der DFT und DMFT ist es wichtig, die Beiträge zur Wechselwirkung nicht in beiden Methoden zu beruckichtigen, da es dann zu einer Doppelzählung kommt. Innerhalb der DFT werden unterschiedliche Wechselwirkungsenergien beruckichtigt, wie der Hartree-Term und der Austauschkorrelationsbeitrag zur Wechselwirkung. Für  $s$ - und  $p$ -artige Elektronenzustände liefert die DFT-Rechnung eine gute Beschreibung der Realität, so dass diese Zustände in einer expliziten Vielteilchenrechnung nicht betrachtet werden müssen. Die korrelierten Zustände, wie  $d$ - oder  $f$ -Zustände, werden aufgrund ihres stark lokalen Charakters innerhalb der lokalen Dichteapproximation nicht adäquat beschrieben. Der Wechselwirkungsbeitrag zur totalen Energie dieser Zustände liegt vor allem im Hartree-Term  $E_H[n_f(r)]$  bezüglich der partiellen Dichten (siehe auch Anhang B und B.2). Ebenso wie in der LDA+U-Methode wird nun dieser Term vom totalen Energiefunktional abgezogen und die Wechselwirkung in einer expliziten Vielteilchenrechnung (hier mit der DMFT) beruckichtigt. Dies ist möglich, da die Besetzungszahl der korrelierten Zustände in der LDA eine gute Quantenzahl ist und somit der Hartree-Term eine korrekte Wechselwirkungsabschatzung darstellt.

Der Abzug dieses Energiebeitrags in der totalen Energie bewirkt in der Bandstruktur folgendes:  $s$ - und  $p$ -artige Bänder bleiben unverändert, lediglich die korrelierten Zustände werden um einen konstanten Betrag zu niedrigeren Energien hin verschoben, so dass sich die Form und die energetische Breite nicht wesentlich verändern. Ebenso wie die Besetzungszahl sind Form und Breite der korrelierten Bänder Größen, die im Experiment als richtig bestätigt werden. Schlussfolgernd liefert die obige Aufspaltung des totalen Energiefunktional vernunftige Einteilchenparameter für die anschließend durchzuführende Korrelationsrechnung.

Die Kombination aus DFT und DMFT wurde zuerst in [Ani97b] auf das korrelierte Elektronensystem  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  angewendet. Als Methode, die Gleichungen der DMFT zu lösen, kam hier eine Störungstheorie in der Coulombwechselwirkung  $U$  zum Einsatz. Hiermit kann man dichteartige Wechselwirkungen beruckichtigen; weiterhin wurde nur ein Coulombparameter benutzt, der sowohl für die intra- als auch die inter-orbitale Coulombwechselwirkung der Elektronen

in den korrelierten  $d$ -Zuständen gilt. Mit dieser Theorie wurde für die entarteten  $t_{2g}$ -Zustände des in guter Näherung kubischen Systems in der lokalen Näherung für die Einteilchenselbstenergie das experimentell gefundene Spektrum an der Fermi-Kante durch eine Rechnung zumindest qualitativ erklärt.

In dieser Arbeit wird in Abschnitt 5.2 bei der Behandlung der gleichen Substanz die Non-Crossing-Approximation (NCA) zur Lösung des in der DMFT auftretenden Störstellenproblems eingesetzt. Da mit der NCA beliebige lokale Zweiteilchenwechselwirkungen berücksichtigt werden können, werden neben der intra- und inter-orbitalen Wechselwirkung auch die Hundsche Kopplung und der sogenannte charge-flip-Term berücksichtigt, um die atomare Multiplettstruktur realistisch zu beschreiben. Zusätzlich wird neben der Betrachtung des näherungsweise kubischen Systems die realistischere orthorhombische Struktur untersucht sowie die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Wahl des Coulombparameters  $U$ , dessen Absolutwert je nach Art der in der Superzellenrechnung berücksichtigten Abschirmprozesse variieren kann. Hierbei wird deutlich werden, dass die DFT/LDA zwar die korrekte Größenordnung von  $U$  liefert, der verbleibende Spielraum im absoluten Wert von  $U$  durchaus zu quantitativen Änderungen in den Ergebnissen der Vielteilchenrechnung führen kann.

## 2.4 Der Bandferromagnet Ni

Die Physik des Magnetismus ist eines der faszinierendsten Gebiete der Festkörperphysik. Schon im alten China war der Magnetismus ein bekanntes Phänomen und verlor im Laufe der Zeit in keinsten Weise seine Attraktivität, zumal dieser, ähnlich wie das bekannte und nun gelöste mathematische Problem von Fermats letztem Satz [Fer70, Wil95], Generationen von Naturwissenschaftlern beschäftigte.

Diese Arbeit wird mitnichten das Problem des Magnetismus lösen, dennoch stellt sie einen Beitrag dar, der einzureihen ist in die Vielzahl aller begangenen Wege mit dem Ziel zu einer umfassenden Kenntnis um die mikroskopischen Ursachen einer makroskopischen kollektiven Ordnung. Hierzu soll zunächst die Modelltheorie betrachtet werden, um zwischen dem Phänomen des Ferromagnetismus und elektronischen Korrelationen einen Bezug herzustellen. Im Anschluss daran sollen dann die experimentellen Ergebnisse für den Bandferromagneten Nickel und theoretische Arbeiten dazu vorgestellt werden, um an einem konkreten Beispiel die Schwierigkeiten einer realistischen Beschreibung darzulegen. Dem folgend wird dann die in dieser Arbeit verwendete LDA+DMFT-Methode für den itineranten Bandferromagneten bereitgestellt, die die Vorzüge der Modelltheorie und der materialwissenschaftlich erprobten Dichtefunktionaltheorie vereint. Die mit dieser Methode errechneten Resultate werden im Abschnitt 5.3 präsentiert.

## Ferromagnetismus in der Modelltheorie und die DMFT

Ein erster mikroskopischer Ansatz, den Ferromagnetismus itineranter Elektronensysteme zu erklären, war die Einführung des Hubbardmodells [Hub63, Kan63, Gut63]. Das Modell beschreibt ein itinerantes Elektronensystem, welches durch ein Band unter dem Einfluss einer starken lokalen Coulombwechselwirkung repräsentiert ist. Ohne explizite Austauschwechselwirkung zeigt dieses Elektronensystem nahe der Halbfüllung für ein einziges Loch bei unendlich hoher Wechselwirkung einen ferromagnetischen Zustand [Nag66]. Bislang liegt für das scheinbar einfache Modell nur in einer Raumdimension eine exakte Lösung vor [Lie68], so dass man sich mit approximativen Methoden in der Beschaffung von physikalischen Eigenschaften begnügen muss, wie z.B. mit störungstheoretischen Ansätzen (Hartree-Störungstheorie). Allerdings zeigt sich durch die Größe der Wechselwirkung, dass diese Näherungen durchaus Limitationen besitzen und nur eingeschränkt bzw. nur qualitativ einsetzbar sind [Hel98].

Mit der Entwicklung der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) [Met89, Pru95a, Geo96] setzte ein neuer Boom in der Betrachtung des Hubbardmodells ein, der auch bezogen auf den Ferromagnetismus neue Einblicke erlaubte. Die DMFT ermöglicht es, eine störungstheoretische Entwicklung nach der starken Wechselwirkung zu vermeiden und verspricht daher bessere Ergebnisse. Mit Hilfe verschiedenster Methoden wurde innerhalb der DMFT das Phänomen des Ferromagnetismus untersucht [Obe98, Vol97, Vol98, Zit00]. Das Hubbardmodell zeigt nahe Halbfüllung für eine unendlich große Coulombwechselwirkung einen ferromagnetischen Grundzustand, was im Einklang mit dem Nagaoka-Theorem steht. Auch im Falle einer endlichen aber immer noch sehr großen Coulombenergie ergibt sich eine ferromagnetische Phase bei geringen Dotierungen [Obe98]. Bei gemäßigten bis kleinen Coulombwechselwirkungen zeigt sich jedoch in einem einfach kubischen System mit nur Nächsten-Nachbar-Hüpfprozessen eine antiferromagnetische Phase, was an der kinetischen Struktur des Modells liegt. In einem bipartiten Gitter bei Halbfüllung zerstört ein Übernächster-Nachbar-Hüpfprozess die antiferromagnetischen Korrelationen, da dieser das System frustrieren kann. Die in dem System vorhandene Frustration unterstützt die Stabilisation des ferromagnetischen Zustands [Vol97, Vol98]. Ebenso kann die Betrachtung von einem Heisenberg-artigem Austauschterm, der aus dem antiferromagnetischen Superaustausch und einem direkten ferromagnetischen Austausch zusammengesetzt ist, zwischen nächsten Nachbarn in einem t-J-Modell zu einer Stabilisation einer ferromagnetischen Phase beitragen [Vol97, Vol98].

All diese Untersuchungen trugen zur Klärung der Frage nach dem Ferromagnetismus im Einband-Hubbardmodell bei. Eine Übertragung auf ferromagnetische Übergangsmetalle scheint äußerst schwierig, da die Entartung in diesen Systemen essentiell zur Physik beiträgt. Dennoch stellt die Bearbeitung des Einband-Hubbardmodells einen ersten wichtigen Schritt in der Behandlung von Realsubstanzen dar, da dadurch zum einen der Einfluss der Korrelationen auf ein Band

erörtert wurde und zum anderen eine Methodenentwicklung stattfand, die für weiterführende Zwecke unentbehrlich war.

Bei der Behandlung von korrelierten Multibandmodellen [Hub64] müssen zusätzliche Wechselwirkungskomponenten betrachtet werden. Während in den Einbandmodellen verständlicherweise nur die Intra-Band-Wechselwirkung berücksichtigt wird, treten in Multibandmodellen aufgrund der Entartung ebenso Inter-Band-Wechselwirkungen auf.

Mit der Formulierung der DMFT wurde es möglich, für das Multiband-Hubbardmodell in lokaler Approximation der Einteilchenselbstenergie die elektronischen Eigenschaften von korrelierten entarteten Systemen zu untersuchen [Hel98, Han98, Kaj97, Pru00]. Bislang werden in der Literatur keine einheitlichen Intra- und Inter-Band-Wechselwirkungen verwendet, was an methodischen Problemen der verwendeten numerischen Lösungen liegt. Ein Vergleich ist daher schwierig (siehe hierzu ebenso Abschnitt 4.2). Trotzdem liefern die Methoden qualitativ ähnliche Phasendiagramme für das Zweiband-Hubbardmodell [Hel98, Pru00] (siehe Abschnitt 4.2.3). Das Zweiband-Hubbardmodell zeigt durch lokale Korrelationen bedingt eine ferromagnetische Phase, die nicht durch eine Intra-Band-Wechselwirkung wie im Einband-Fall stabilisiert wird, sondern ihren Ursprung in dem Vorhandensein einer Inter-Band-Wechselwirkung, namentlich der Hundschen Kopplung, hat. Die Hundsche Kopplung sorgt für eine Begünstigung einer lokal parallelen Spineinstellung auf ein und dem selben Gitterplatz und bewirkt im Modell einen ferromagnetischen Austausch.

Für ein konkretes Fünfbandmodell zur realistischen Beschreibung des  $d$ -Elektronensystems von Nickel liegt zur Zeit nur eine vorveröffentlichte Arbeit mit der LDA+DMFT-Methode und der darin verwendeten Quanten-Monte-Carlo-Methode vor [Lic01]. Somit stellt das zeitgleich entstandene Resultat mit den in Abschnitt 5.3 präsentierten Ergebnissen ein neues Aufgabengebiet für die DMFT vor.

### Experimentelle Ergebnisse und theoretische Resultate für Ni

Der untersuchte itinerante Ferromagnet Ni besitzt eine (fcc)-Kristallstruktur und ordnet unterhalb von  $T_C = 627\text{ K}$  ferromagnetisch [Ash76]. Die theoretische Bestimmung der Übergangstemperatur erweist sich als äußerst schwierig. In der Arbeit [Hal98] werden aus der Spin-Dichtefunktionaltheorie für (bcc)Fe, (fcc)Co und (fcc)Ni Austauschparameter für ein Heisenbergmodell gewonnen und mit einer mean-field-Theorie die Übergangstemperaturen bestimmt. Die Übereinstimmung für Fe und Co sind überwältigend ( $T_C^{Fe,expt} = 1043\text{ K}$ ,  $T_C^{Fe} = 1034\text{ K}$ ;  $T_C^{Co,expt} = 1388\text{ K}$ ,  $T_C^{Co} = 1250\text{ K}$ ). Lediglich für Ni ergibt sich eine größere Diskrepanz ( $T_C^{Ni,expt} = 627\text{ K}$ ,  $T_C^{Ni} = 430\text{ K}$ ). Der local-approach-Ansatz mit kanonischen  $d$ -Bändern, in dem die totale Energie als Kombination von Hartree-Fock-Anteil und Korrelationsanteil angesetzt wird und der letztere durch eine Projektionstechnik angewendet auf die Hartree-Fock-Wellenfunktion innerhalb ei-

ner Variationsrechnung bestimmt wird, liefert mit einer mean-field-Abschätzung die kritischen Temperaturen:  $T_C^{Fe} = 2200 K$ ,  $T_C^{Co} = 1900 K$  und  $T_C^{Ni} = 1150 K$  [Ole84]. Die letzten beiden Resultate überschätzen die kritischen Temperaturen, wie für eine mean-field-Theorie üblich, um etwa 30% – 50%. Wie diese zwei Beispiele zeigen, ist es ein sehr schwieriges Unterfangen, für realistische Materialien Aussagen zu treffen. Mit der in dieser Arbeit eingeführte Theorie der LDA+DMFT wäre es nun wünschenswert alle 3 Bandferromagnete zu untersuchen. Allerdings lag dieses Projekt nicht im Zeitrahmen dieser Arbeit und die Betrachtung von Bandferromagneten ist daher auf Ni beschränkt.

Eine andere experimentelle Tatsache, die eine Behandlung von Ni besonders attraktiv macht, ist die Beobachtung des (-6 eV)-Satelliten in den Photoemissionsexperimenten [Hüf74, Gui77]. Eine Beschreibung dieses Satelliten ist innerhalb der effektiven Einteilchentheorie der Spin-Dichtefunktionaltheorie mit der lokalen Dichteapproximation nicht möglich. Hierzu muss eine frequenzabhängige Einteilchenselbstenergie, die durch Vielteilchenmethoden bestimmbar ist, herangezogen werden. Innerhalb eines Ansatzes in [Ste92] werden beispielsweise die kinetischen Strukturen der LDA übernommen und Fluktuationen bis zur zweiten Ordnung in der Wechselwirkung störungstheoretisch behandelt, was das Auftreten eines Satelliten in vernünftiger Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Ebenso liefert eine Mori-Zwanzig-Projektionstechnik mit kanonischen  $d$ -Bändern mit experimentell bestimmten Bandstruktur- und Wechselwirkungsparametern die richtige Position dieses Satelliten [Ung94]. Falls es sich um einen Ladungs- oder Spinfluktuationspeak handelt, sollte die DMFT ebenso in der Lage sein, den Satelliten in einem Spektrum zu erzeugen (Hubbardbänder).

Bei einem Vergleich der experimentellen Bandbreite mit der DFT/LDA zeigt sich ein anderer Nachteil der LDA. Die im System vorhandenen Korrelationen beeinflussen die Hüpfprozesse bzw. die kinetische Struktur, wie auch in den Modellrechnungen einzusehen ist (siehe Abschnitt 4.2). Die LDA-Bandstruktur überschätzt für Übergangsmetalle die Bandbreite, für Ni insbesondere um bis zu 25% [Ung94]. Konkret ergibt sich bei einer Gegenüberstellung der Werte  $W_{expt} = 3.2 eV$  und  $W_{LSDA} = 4.2 eV$  [Ste92]. Durch die Verwendung der GW-Approximation, einer störungstheoretischen Green-Funktionentechnik, mit einem abgeschirmten Austauschprozess ist es möglich die Bandbreite auf eine sinnvolle Größe zu renormieren [Ary92]. Allerdings kann in dieser Methode kein Satellit beobachtet werden.

Aus den genannten experimentellen Resultaten zusammen mit den theoretischen Beschreibungen ist ersichtlich, dass es sehr schwer ist, gerade itinerante Bandferromagnete qualitativ richtig und mit allen beobachteten Facetten zu beschreiben. In dieser Arbeit soll eine weitere Methode zur Beschreibung von itineranten Bandferromagneten vorgestellt werden, die die DMFT zur Lösung des Vielteilchenproblems einsetzt. Mit Hilfe dieser Theorie sollen in Abschnitt 5.3 die oben beschriebenen Eigenschaften qualitativ untersucht werden. Dabei stehen neben der physikalischen Beschreibung der Realsubstanz zwei Dinge im

Vordergrund: die Verallgemeinerung der Methode auf nicht vollständig entartete Einteilchenzustände und magnetisch geordnete Systeme. Im Folgenden werden daher die wesentlichen Schritte zu einer Erstellung einer LDA+DMFT-Rechnung für Übergangsmetalle skizziert.

### Die LDA+DMFT-Methode für itinerante Bandferromagnete

Eine DMFT-Rechnung für die komplette  $d$ -Schale von Übergangsmetallen, wie es Fe, Co oder Ni erfordert, alle fünf Orbitale in einem Modell zu beschreiben. Die Betrachtung in dieser Arbeit soll sich ausschließlich auf die Physik der  $d$ -Orbitale beschränken. Da es sich hier um eine erste Annäherung an die Eigenschaften eines itineranten Bandferromagneten handelt, seien die  $s$ - und  $p$ -Zustände des Systems vernachlässigt. Diese Einschränkung stellt aus der Sicht der Korrelationsphysik keine große Limitation dar, da in diesen Zuständen die Wechselwirkung eine untergeordnete Rolle spielt. Dennoch zeigt sich in der Realität ein subtiles Wechselspiel zwischen den 'korrelierten' und 'unkorrelierten' Zuständen, was aus der atomaren Elektronenkonfiguration nicht hervorgeht. Die atomare Konfiguration ist die des Argon-Elektronensystems plus eine voll gefüllte  $4s$ -Schale und 8  $3d$ -Elektronen. Im Festkörper besitzt das  $3d$ -Elektronensystem etwa einen Füllstand von 9 Elektronen. Die  $4s$ - und  $4p$ -Zustände nehmen die restliche Ladung auf. Das Zusammenspiel der korrelierten und nicht korrelierte Orbital ist dabei kompliziert. So sind zum Beispiel die Polarisierungen dieser unterschiedlichen Orbitale entgegengesetzt [Hir73, Ste86]. Desweiteren können Hybridisierungseffekte zwischen den Orbitalen unterschiedlicher Quantenzahlen die hier erarbeiteten Ergebnisse beeinflussen. Dennoch sollten die betrachteten korrelierten Zustände alleine die entscheidende Rolle in der Physik dieser Systeme liefern, was eine derartige Näherung rechtfertigt.

Für die realistische Beschreibung des Systems ist es wichtig, den Entartungsgrad der Zustände zu berücksichtigen. Durch das kubische Kristallfeld werden die fünf entarteten Zustände des Atoms in zwei Anteile aufgespalten, nämlich in Zustände mit  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Symmetrie. Die dreifach bzw. zweifach entarteten  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände müssen dann innerhalb eines Fünfband-Hubbardmodells beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i,\alpha\sigma} (\varepsilon_\alpha - \mu) \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i,j,\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} \\
&+ \frac{1}{2} \sum'_{i,\alpha\sigma,\beta\sigma'} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma'} + \frac{1}{2} \sum'_{i,\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\beta\sigma'}^\dagger d_{i\gamma\rho} d_{i\delta\rho'},
\end{aligned} \tag{2.18}$$

wobei gilt:

$$\varepsilon_\alpha = \begin{cases} \varepsilon_{t_{2g}} & \text{für } \alpha \in \{1, 2, 3\}, \\ \varepsilon_{e_g} & \text{für } \alpha \in \{4, 5\}. \end{cases} \quad (2.19)$$

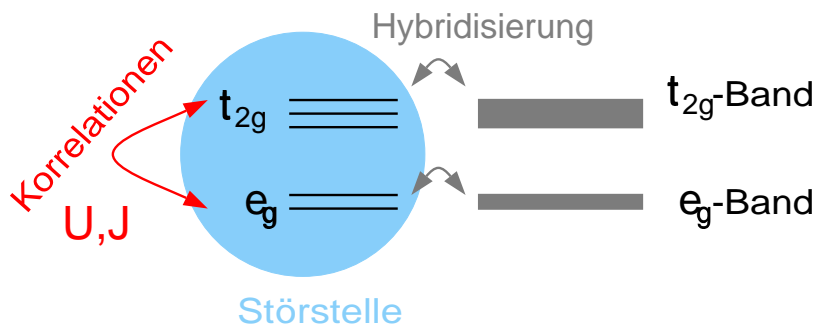
Die lokale Wechselwirkung wird mit den Parametern  $U_{\alpha\beta}$  und  $J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'}$  beschrieben, wobei ersterer den direkten Anteil der Coulombwechselwirkung und der andere alle Austauschprozesse beschreibt. Der Term mit den Hopping-Amplituden  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  beschreibt Hüpfprozesse, die von einem Gitterplatz  $i$  zu einem benachbarten Platz  $j$  reichen. Dabei sind auch nicht diagonale Terme enthalten, die Prozesse zwischen unterschiedlichen Orbitalen beschreiben.

Die tight-binding-Parameter der korrelierten Orbitale wird in dieser Arbeit durch eine vorangegangene LDA-Rechnung generiert, die eine paramagnetische Lösung des Systems beschreibt. Hierzu wurde insbesondere ein tight-binding-Modell für eine orthogonale Basis verwendet [Pap86].

Innerhalb der LDA+DMFT ist es wichtig, eine Doppelzählung der Wechselwirkungsbeiträge zur Gesamtenergie des Systems zu vermeiden (siehe Abschnitt 5). Daher wird analog zur LDA+U-Methode (siehe Anhang B.2) eine Doppelzählungskorrektur verwendet. Da allerdings in der Betrachtung für das zugrunde liegende System nur korrelierte Zustände zur Beschreibung zu Rate gezogen werden und die Doppelzählungskorrektur im Wesentlichen eine Bandverschiebung der 'korrelierten' Bänder gegenüber den 'unkorrelierten' zur Folge hat und desweiteren die itineranten  $s$ - und  $p$ -Zustände vernachlässigt werden, erübrigt sich eine explizite Doppelzählungskorrektur für diesen konkreten Fall. Sie wird durch entsprechende Anpassung des chemischen Potentials mitberücksichtigt.

Im Rahmen der DMFT wird die Einteilchenselbstenergie als lokale Größe angenommen. Unter dieser Annahme lässt sich zeigen, dass das Einteilchenselbstenergiefunktional mit dem eines Störstellenmodells übereinstimmt. Als Konsequenz kann eine selbstkonsistente Berechnung der Selbstenergie oder der Einteilchen-Greenfunktion konstruiert werden (siehe Kapitel 3). Das zu lösende Störstellenproblem ist schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt. Die Störstelle für Übergangsmetalle, deren Gitter eine kubische Symmetrie aufweist, besitzt zwei unterschiedlich entartete Einteilchenniveaus: das zweifach entartete  $e_g$ -Niveau und das dreifach entartete  $t_{2g}$ -Niveau. Ein Elektron in einem dieser Zustände erfährt durch die Präsenz anderer Elektronen eine Coulombabstoßung, die mit dem Symbol  $U$  angedeutet ist. Konkret existieren unterschiedliche Werte für die Zweiteilchenwechselwirkung abhängig davon, ob sich das zweite Elektron auf dem gleichen oder einem anderen Orbital befindet (intra- oder intra-orbitale Wechselwirkung). Zusätzlich wird die Hundsche Kopplung  $J$  behandelt, welche einen Austausch, der lokal eine parallele Spineinstellung begünstigt, darstellt.

Um mittels der NCA das effektive lokale Problem behandeln zu können, muss zunächst das atomare Problem, d.h. ohne äußeres Bad, diagonalisiert werden.



**ABBILDUNG 2.17:** Schematische Behandlung der Korrelationseffekte, die durch die Lösung des Multiniveau-Störstellenmodells vollzogen wird. In der in dieser Arbeit verwendeten Methode der Non-Crossing-Approximation werden die atomaren Zustände durch eine störungstheoretische Behandlung der Hybridisierung effektive Leitungsbänder renormiert. Die approximative Behandlung dieses Problems liegt dabei in der Auswahl der zur Renormierung beitragenden Graphen. Mit Hilfe dieser Methode kann innerhalb der Rechnung die Störstellen-Greenfunktion bestimmt werden. Da am Beginn der Rechnung die atomaren Zustände, die den lokalen Hamiltonoperator diagonalisieren, bestimmt werden, ist es prinzipiell möglich, alle lokalen Wechselwirkungsprozesse zu berücksichtigen, die in der Abbildung symbolisch mit  $U$  und  $J$  dargestellt sind.

Aus diesem Grund können jegliche lokale Wechselwirkungen zwischen den Elektronen oder auch lokale Felder in der Methode berücksichtigt werden. In einer in der Hybridisierung störungstheoretischen Rechnung werden die lokalen Zustände aufgrund der Anbindung von effektiven Leitungselektronen in der Non-Crossing-Approximation renormiert (siehe hierzu Anhang A.1). Mit Hilfe der Kenntnis der renormierten Zustände ist es dann möglich, die Einteilchen-Greenfunktion des Störstellenproblems zu berechnen.

Die selbstkonsistente Lösungsmethode der DMFT liefert bei Konvergenz die lokale Einteilchenselbstenergie. Zur Berechnung dieser wird innerhalb der Selbstkonsistenz die in einer Iteration gegebene Selbstenergie zur Berechnung der lokalen Greenfunktion des Gitterproblems verwendet. Bei dieser Berechnung geht die kinetische Struktur aus den Bandstrukturdaten der LDA ein. Somit wird in diesem Verfahren das Ergebnis der DFT-Rechnung in den DMFT-Selbstkonsistenzzyklus eingewoben, um eine möglichst realistische Beschreibung der kinetischen Eigenschaften des Problems innerhalb der Rechnung zu verwenden.

Innerhalb der selbstkonsistenten Rechnung wird ein symmetriebrechendes magnetisches Feld im Gitter und daher auch auf der Störstelle berücksichtigt. Das Feld begünstigt eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins und führt zu einer nicht verschwindenden Magnetisierung des Systems. Die Größe dieses Magnetfeld-

des ist dabei so klein, dass bei hohen Temperaturen die Polarisierung der Elektronen im System sehr gering ist. Bei tieferen Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur  $T_C$  ist eine magnetische Ordnung an der erheblich ansteigenden Magnetisierung zu erkennen.

In Abschnitt 5.3 wird zunächst für verschwindendes Magnetfeld im paramagnetischen Regime eine Untersuchung der Spektralfunktionen durchgeführt. Hierbei werden die unterschiedlichen Ladungsfluktuationen untersucht. Dabei wird insbesondere auf die Position des (-6 eV)-Satelliten, die Größe der Coulombenergie und die effektive Bandbreite eingegangen. In einem weiteren Schritt wird die Übergangstemperatur  $T_C$  durch eine Abschätzung aus einer Rechnung mit einem kleinen symmetriebrechenden Magnetfeld bestimmt. Dabei wird auf die Austauschspaltung der Strukturen in der up- und down-Zustandsdichte eingegangen und die Größe der Magnetisierung diskutiert.

Im Laufe der Fertigstellung dieser Arbeit wurde eine LDA+DMFT-Rechnung für Eisen und Nickel [Lic01], in der für die zur Lösung des effektiven Störstellenproblems die Quantum-Monte-Carlo-Methode verwendet wurde, veröffentlicht, worauf in der Besprechung der erarbeiteten Resultate in Abschnitt 5.3 eingegangen wird.

## 2.5 Das schwere Fermionensystem Ce

Das Metall Cer ist das einfachste Lanthanidsystem mit nur einem Atom in der Einheitszelle eines flächenzentrierten kubischen (fcc) Kristalls. Ce zeigt einen isostrukturellen Phasenübergang der (fcc)-Struktur mit einer Verkleinerung der Einheitszelle um 17% unterhalb der kritischen Temperatur  $T_{\alpha\Rightarrow\gamma} = 141\text{ K}$  bei einem Druck von einer Atmosphäre. Die Hochtemperaturphase  $\gamma$  mit der größeren Gitterkonstante  $a=5.1610\text{ \AA}$  zeigt ein Curie-Weiss-artiges magnetisches Verhalten, was auf die Existenz von lokalen magnetischen Momenten schließen lässt. Dagegen weist die kollabierte  $\alpha$ -Phase mit einer Gitterkonstanten von  $a=4.824\text{ \AA}$  ein Pauli-artiges temperaturunabhängiges Verhalten auf. Der isostrukturelle Phasenübergang von Ce kann in Analogie zu dem Phasenübergang in realen Gasen von der gasförmigen Phase in die flüssige betrachtet werden. Der kritische Punkt liegt dabei bei einer Temperatur von  $T_{krit} = 623\text{ K}$  und einem Druck von  $p_{krit} = 2.1\text{ GPa}$ . Für einen umfassenden Überblick sei der interessierte Leser auf [Kos78] verwiesen.

In dieser Arbeit soll es nicht Ziel sein, ein Volumen-Druck-Diagramm zu berechnen, wenn gleich dies über die freie Energie möglich ist [Lae99]. Vielmehr soll die elektronische Struktur der beiden Phasen separat untersucht werden, zumal diese kontroverse Eigenschaften besitzen. Zum einen ist da das bereits erwähnte unterschiedliche magnetische Verhalten. Zusätzlich werden aber auch in Photoemissionsexperimenten [Wui83, Wie84] unterschiedliche Eigenschaften detektiert.

Zum Beispiel wird eine Verschiebung des der  $f^0 \rightarrow f^1$ -Anregung entsprechen-

den Bandes des korrelierten  $f$ -Schalenmodells um 0.1 eV beobachtet, was mit den unterschiedlichen Gitterkonstanten erklärt wird. An der Fermi-Kante, bzw. 0.5 eV abseits davon, wird für  $\alpha$ -Ce eine stark ausgeprägte Resonanz beobachtet, für  $\gamma$ -Ce liegt eine Resonanz bei -0.2 eV vor. Die starke Resonanz bei  $\alpha$ -Ce kann durch eine Kondo-Resonanz an der Fermi-Kante hervorgerufen werden, die einer Singulett-Triplett-Anregung des Singulett-Grundzustandes zwischen lokalem Moment und den umliegenden Zuständen entspricht. In der Hochtemperaturphase  $\gamma$  ist die Verbindung des -0.2 eV-Peaks mit der Kondo-Physik umstritten [Wie84].

Desweiteren ergibt sich durch Rechnung mit den experimentellen Daten ein unterschiedlicher Wert der Hybridisierung der  $f$ -Orbitale mit den umliegenden elektronischen Zuständen ( $\Delta_{hyb}^{\alpha} = 60 \text{ meV}$  und  $\Delta_{hyb}^{\gamma} = 25 \text{ meV}$ ) [Wui83], was innerhalb eines Störstellenmodells zu unterschiedlichen Kondo-Temperaturen führt. Die hohe Hybridisierung könnte in einer Rechnung die Kondo-Resonanz für die Tieftemperaturphase, d.h. für  $\alpha$ -Ce, erklären. Die geringere Hybridisierung in der Hochtemperaturphase, d.h. in  $\gamma$ -Ce, führt zu einer sehr niedrigeren Kondo-Temperatur, die im Bereich bzw. unterhalb der Phasenübergangstemperatur liegen kann, was die Beobachtung einer Kondo-Resonanz in dieser Phase unmöglich bzw. sehr schwierig macht. Eine Klärung dieses Problems ergibt die Lösung des Anderson-Störstellenmodells, mit der die Kondo-Physik behandelt werden kann.

Ein Ansatz, der zur theoretischen Beschreibung versuchsweise verwendet werden kann, ist die Dichtefunktionaltheorie. Jedoch liefert die effektive Einteilchentheorie nur die flachen Bänder mit überwiegendem  $f$ -Charakter nahe der Fermi-Energie, was dieser Substanz aufgrund der obliegenden hohen effektiven Masse von Ladungsträgern in den  $f$ -Bändern den Namen schweres Fermionensystem einbrachte. In der Beschreibung der Photoemissionsdaten versagt diese Theorie jedoch, da die starken Korrelationen in der  $f$ -Schale innerhalb der lokalen Dichteanäherung nicht korrekt behandelt werden (siehe z.B. Abschnitt 2.3).

Um eine qualitative theoretische Beschreibung des Systems zu erlangen, wird auf die DFT/LDA zurückgegriffen. Die atomare Elektronenkonfiguration von Ce ist  $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ . Eine Berechnung der elektronischen Struktur des Kristalls schließt daher, abgesehen von Rumpfladungen die Schalen,  $4f, 5d, 6s$  und  $6p$  ein. Mit der durch die LDA gewonnenen Informationen kann etwa ein reines Störstellenmodell betrachtet werden, in dem die Hybridisierung aus den LDA-Daten gewonnen wird. Aus der Annahme heraus, dass das Störstellenmodell die essentielle Physik des Systems beschreibt, können sodann Modellparameter durch einen Fit bestimmt werden, um die beobachteten Spektren und Kondo-Skalen zu reproduzieren [Liu92]. Hierzu wird ein empirischer Renormierungsfaktor, der die Hybridisierung aus der LDA-Rechnung renormiert (Selbstwechselwirkung), und das Einteilchenniveau der  $f$ -Schale durch die Anpassung an das Experiment bestimmt. Eine derartige Behandlung des Systems, die das Experiment mit dem Störstellenmodell verbindet, welches teilweise durch LDA-Daten definiert ist, zeigt in erster Linie, dass das Störstellenmodell an sich geeignet ist, die richtige Physik zu liefern.

Andere Ansätze beschränken sich auf modelltheoretische Betrachtung zur Beschreibung der schweren Fermionensysteme ( für einen Überblick siehe [McM98]). Das relevanteste Modell zur Beschreibung von Ce ist dabei das periodische Andersonmodell. Es besteht aus einem nicht entarteten Leitungsband und lokalisierten Zuständen. Pro Gitterplatz existiert ein lokalisierter Zustand, der an das Leitungsband koppelt. Die Hybridisierungsfunktion, die Dispersion des Leitungsbandes sowie die Einteilchenniveaus und auch der Wert der lokalen Coulombenergie, die zu berücksichtigen ist, falls ein lokales Niveau mit zwei Elektronen besetzt ist, sind durch einen Satz von Parametern gegeben. Mit dieser parameterabhängigen Theorie kann versucht werden, qualitativ die Physik von schweren Fermionen zu beschreiben. Für eine quantitative Auseinandersetzung mit dem Problem sind allerdings die parameterbehafteten und modelltheoretischen Annahmen zu einfach, um Aussagen zu treffen.

Mit der Entwicklung der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) [Met89] ist es nun möglich, eine weitaus realistischere Beschreibung für Ce zu unternehmen. Dennoch stellt die Behandlung von Ce ein wesentlich komplizierteres Problem dar als das reine Hubbardmodell bzw. als das periodische Andersonmodell. Im Hubbardmodell (entartet oder nicht entartet) wird ein Gitter betrachtet, in dem die lokalisierten korrelierten  $f$ -Orbitale miteinander hybridisieren, was in Ce durchaus der Fall ist. Allerdings spielen in diesem Material auch die unkorrelierten  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Zustände (im periodischen Andersonmodell die Leitungsbandzustände) eine große Rolle, zumal diese ebenfalls mit den  $f$ -Orbitalen hybridisieren. Desweiteren besitzen sie ein nicht verschwindendes spektrales Gewicht an der Fermi-Kante und können die Kondo-Skala empfindlich beeinflussen. Im periodischen Andersonmodell wird gerade die Hybridisierung zwischen den korrelierten und unkorrelierten Zuständen beschrieben, allerdings nicht die zwischen den korrelierten  $f$ -Zuständen selbst. Für Ce ist daher eine Betrachtung notwendig, die beide Modelle miteinander verknüpft. Diese Idee ist modelltheoretisch bereits umgesetzt worden [Hel00b], allerdings nur für ein nicht entartetes Leitungsband und ein nicht entartetes lokales Niveau, was neben der extremen Parameterabhängigkeit ebenso nur zu qualitativen Aussagen befähigt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll durch die Verknüpfung von LDA und DMFT eine Vielteilchenrechnung durchgeführt werden, die alle Anforderungen, die die Behandlung von Ce bedingt, erfüllt. Die Vielteilchenrechnung berücksichtigt dabei alle relevanten Zustände mit den jeweiligen Entartungsgraden und allen Hybridisierungsprozessen und stellt damit einen Schritt zur Behandlung von schweren Fermionensystemen ohne einen einzigen Modellparameter dar, zumal die lokale Coulombwechselwirkung innerhalb einer LDA-Superzellenrechnung bestimmt wird [Gun89, Ani91a]. In der Literatur ist dies bereits für Ce-Monopniktide [Lae98] unternommen worden. Lediglich die Bestimmung des Einteilchenniveaus der korrelierten Orbitale wird hierbei durch eine der Berechnung der Coulombenergie nahen Methode getätigt. Für elementares Ce existieren jedoch im Rahmen einer DMFT-Rechnung keine Resultate, was Gegenstand dieser Arbeit sein soll.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden in Abschnitt 5.4 zunächst in einer DFT-Rechnung im Rahmen der LDA mit der LMTO-Methode [And75, Gun83] die elektronischen Einteilcheneigenschaften für die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase von Ce bestimmt. Anschließend wird eine Korrektur der Einteilchenniveaus der  $f$ -Zustände durchgeführt, um bei der Berücksichtigung der Korrelationen in der  $f$ -Schale eine Doppelzählung der Wechselwirkung zu vermeiden. Diese Prozedur erzeugt eine, bezogen auf die  $f$ -Schale, wechselwirkungsfreie elektronische Struktur. Die Bandschwerpunkte der  $f$ -Bänder dieser Struktur definieren die atomaren korrigierten Energieniveaus der  $f$ -Zustände. Mit Hilfe dieser der LDA+U-Methode verwandten Definition der Einteilchenniveaus (siehe Anhang B.2) wird es möglich sein, eine Hybridisierungsfunktion zur vollständigen Definition eines Störstellenmodells für die  $f$ -Schale zu gewinnen, welches im Rahmen der Non-Crossing-Approximation (siehe Anhang A.1) gelöst wird. Auf selbstkonsistente Weise wird dann mit Hilfe der dynamischen Molekularfeldtheorie die Einteilchenselbstenergie der  $f$ -Zustände unter Berücksichtigung des vollen  $spdf$ -Basissatzes bestimmt.

Mit dem resultierenden Ergebnis aus der LDA+DMFT-Rechnung können Eigenschaften wie die Besetzungszahlen der orbitalen Zustände, Kondo-Temperaturen und magnetische Suszeptibilitäten, sowie auch die Anregungsspektren, welche einen Vergleich mit den Photoemissionsexperimenten ermöglichen, bestimmt werden. Ohne einen einzigen adjustierbaren Parameter erreicht man mit dieser Methode eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.



## Kapitel 3

# Dynamische Molekularfeldtheorie für Multibandsysteme

In der Beschreibung korrelierter Systeme, wie z.B. konventioneller Supraleiter oder magnetischer Systeme, liefern Molekularfeldtheorien eine gute Möglichkeit deren Eigenschaften qualitativ zu erfassen. Ebenso dient die dynamische Molekularfeldtheorie (DMFT) dazu, ein Bild für stark korrelierte gitterperiodische Probleme zu geben, in denen starke lokale Wechselwirkungen im Vordergrund stehen (für einen Überblick siehe [Pru95a, Geo96]).

In diesem Abschnitt soll für das Mehrband-Hubbardmodell eine selbstkonsistente Lösung mit Hilfe der DMFT konstruiert werden. Hierzu wird die Einteilchenselbstenergie für die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen als lokale Größe angenommen. Diese ist daher nur eine dynamische Größe und ist wie ein Molekularfeld zu behandeln. Ähnlich wie in der Weiss'schen Molekularfeldtheorie [Wei48], die für Spins ein Feld, das die mittlere Wechselwirkung zu den umliegenden Spins beschreibt, einführt, wird in der dynamischen Molekularfeldtheorie für einen Gitterplatz der umliegende Bereich bzw. das umliegende Gitter als dynamisches Molekularfeld genähert. Das dynamische Molekularfeld definiert sodann zusammen mit den Wechselwirkungsparametern und den Einteilchenniveaus ein Störstellenmodell, welches gelöst werden kann. Aus den so gewonnenen Eigenschaften der Störstelle kann dann aufgrund der Translationsinvarianz des Gitters ein neues Molekularfeld berechnet werden, was den selbstkonsistenten Kreis der Berechnung schließt.

In den ersten Jahren dieser noch jungen Modelltheorie wurde unter anderem das Hubbardmodell mit nur einem Orbital pro Gitterplatz mit den verschiedensten Methoden untersucht, um das resultierende Störstellenproblem zu lösen. Hierbei existieren Lösungsansätze, wie zum Beispiel die numerische Renormierungsgruppentheorie (NRG) [Bul97, Bul99], die Methode der Quantum-Monte-Carlo-Rechnung (QMC) [Jar92] oder die exakte Diagonalisierung (ED) [Caf94]. Als störungstheoretische Lösungen sind die iterative Störungstheorie (IPT) [Geo92] und die Non-Crossing-Approximation (NCA), die in dieser Arbeit

verwendet wird bekannt (siehe Anhang A.1).

Diese Methoden wurden in der jüngsten Vergangenheit auf Multibandmodelle erweitert (QMC: [Hel98], IPT: [Kaj97], NCA: [Pru00]), bzw. es existieren Lösungsmethoden zur Behandlung von Multi-Level-Störstellenproblemen (NRG: [Izu98]). Alle diese Modellansätze benötigen zur Beschreibung von Realsubstanzen Parameter, wie zum Beispiel Bandbreite, Coulombenergien sowie die Hundsche Kopplung, die durch experimentelle Abschätzungen [Boc92, Boc96] oder durch ab-initio-Superzellenrechnungen [Gun89, Ani91a] in die Modelle einfließen. Mit diesen Eingangsvoraussetzungen liefert die DMFT-Methode tiefreichende Einblicke in die Physik von stark korrelierten Materialien, in denen Bandentartungen vorliegen.

Innerhalb dieses Abschnittes wird insbesondere auf den Limes unendlich großer Raumdimension (Koordination) eingegangen. Im Limes hoher Raumdimension kann gezeigt werden, dass die lokale Näherung, d.h. die dynamische Molekularfeldtheorie, exakt wird. Die Güte dieser Näherung ist für das nur zweidimensionale Hubbardmodell im Rahmen der Beschreibung der Kupratebenen von Hochtemperatursupraleitern im Vergleich zu exakten Quanten-Monte-Carlo-Studien [Pru95b] verblüffend und motiviert, Rechnungen in Systemen mit realer Raumdimension zu unternehmen.

Der Hamiltonian des Mehrband-Hubbardmodells lautet

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \sum_{i,\alpha\sigma} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu) \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i,j,\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum'_{i,\alpha\sigma,\beta\sigma'} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma'} + \frac{1}{2} \sum'_{i,\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\beta\sigma'}^\dagger d_{i\gamma\rho} d_{i\delta\rho'}.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Die Indizes  $i$  und  $j$  numerieren die Gitterplätze, die griechischen Buchstaben stehen für die Orbital- und Spinquantenzahl.  $d_{i\delta\rho'}$  stellt den Vernichter eines Elektrons am Gitterplatz  $i$  im Orbital  $\delta$  mit dem Spin  $\sigma$  dar. Der Dichteoperator bezüglich der Orbitale und Spins ist hierbei durch  $\hat{n}$  mit den entsprechenden Indizes gegeben.

Der erste Term beschreibt die Größe der Orbitalenergien  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  inklusive des chemischen Potentials  $\mu$ , welche nicht zwangsweise entartet sein müssen. Der zweite Term beschreibt die kinetische Energie mit der hopping-Amplitude  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  des betrachteten Elektronensystems. Der Einfachheit halber wurde hier ein tight-binding-Term angenommen. Als kinetischen Input in die Rechnung können aber auch Bandstrukturen aus der Dichtefunktionalrechnung nach entsprechender Doppelzählungskorrektur verwendet werden. Die weiteren Terme beschreiben die nur lokal wirkenden Wechselwirkungen.  $U_{\alpha\beta}$  steht für die dichteartige Coulombwechselwirkung und  $J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'}$  für die Austauschwechselwirkung. Die Summationseinschränkungen beziehen sich auf den Fall, dass mindestens zwei Paare von

Orbital- und Spin-Indizes verschieden sein müssen.

Im tight-binding-Formalismus werden der Einfachheit halber nur Nächste-Nachbar-Hüpfprozesse behandelt

$$t_{ij}^{\alpha\beta} \propto t_{ij}^{\alpha\beta} \delta_{\langle ij \rangle}. \quad (3.2)$$

Im Allgemeinen sind die hopping-Matrixelemente neben der Wahl der Basis für entartete Systeme auch abhängig von der Richtung ( $\vec{r}_\nu = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ) des Prozesses, wie im Abschnitt 2.2 ersichtlich ist. Nach der Transformation in den reziproken Raum ergibt sich sodann für die Dispersion

$$t_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^D t_{\nu}^{\alpha\beta} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu). \quad (3.3)$$

Im wechselwirkungsfreien Fall ergibt sich somit folgende Greensche Einteilchenfunktion

$$[\mathbf{G}_0(\vec{k}, z)]^{-1} = \mathbf{z} - \mathbf{E} - \mathbf{t}_{\vec{k}}. \quad (3.4)$$

Obige Gleichung ist als Matrixgleichung im Orbital- und Spinraum anzusehen, mit den diagonalen Matrizen  $\mathbf{z} = \mathbb{I}z$  und  $\mathbf{E}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} E_\alpha$ . Erstere entspricht  $z$  mal der Einheitsmatrix, letztere der Diagonalmatrix mit den Einteilchenenergien bezogen auf das chemische Potenzial  $\mu$  als Elemente.

Betrachtet man im Allgemeinen ein  $D$ -dimensionales Gitter und verlangt, dass die kinetische Energie pro Teilchen für eine beliebige Wahl der Koordinationszahl  $D$  endlich ist, d.h.

$$0 < \frac{|E_{kin}|}{N} = \frac{1}{N} \left| \sum_{\langle ij \rangle, \alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \langle d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} \rangle \right| < \infty, \quad (3.5)$$

so kommt man zu dem Schluss, die hopping-Matrixelemente folgendermaßen zu skalieren

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = -\frac{t^*}{\sqrt{2D}} \delta_{\langle ij \rangle} (a_\alpha^\nu \delta_{\alpha\beta} + b_{\alpha\beta}^\nu (1 - \delta_{\alpha\beta})), \quad (3.6)$$

wobei  $a_\alpha^\nu$  und  $b_{\alpha\beta}^\nu$  die Größe der jeweiligen hopping-Amplitude relativ zur Einheit  $t^*$  angeben. Im Allgemeinen variieren diese nicht nur für die verschiedenen Orbitale, sondern sind ebenso von der Richtung abhängig. Für das isotrope Einbandmodell ergibt sich [Met89]

$$t_{ij} = -\frac{t^*}{\sqrt{2D}} \delta_{\langle ij \rangle}. \quad (3.7)$$

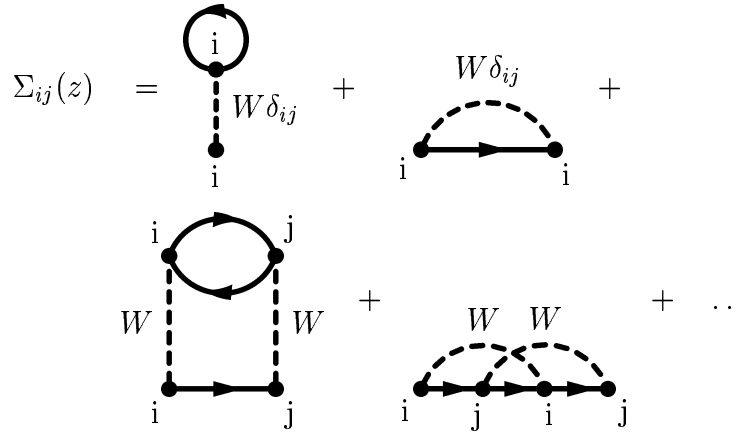
Zur Gewinnung der Selbstenergie in der Wechselwirkung im Mehrband-Hubbardmodell wird in diesem Abschnitt die Methodik verfolgt, die analog in [Pru95a]

für den Einband-Fall dargestellt wird. Diese Verfahrensweise wird hier dargelegt, um eine selbstkonsistente Lösungsmethode zu gewinnen. Dabei wird weiter unten das Selbstenergiefunktional aus störungstheoretischer Rechnung mit dem des Multiniveau-Andersonmodells in Anhang A.2 verglichen. Bei lokaler Näherung der Selbstenergie wird die Abbildung auf das Störstellenmodell exakt und erlaubt so eine selbstkonsistente Lösungsfindung des Mehrband-Hubbardmodells.

Zur Berechnung der Selbstenergie innerhalb einer Störungsrechnung in der Wechselwirkung wird zunächst die Dyson-Gleichung für die Einteilchen-Greenfunktion im Ortsraum aufgestellt

$$\mathbf{G}_{ij}(z) = \mathbf{G}_{0ij}(z) + \sum_{kl} \mathbf{G}_{0ik}(z) \Sigma_{kl}(z) \mathbf{G}_{lj}(z), \quad (3.8)$$

wobei zu beachten ist, dass es sich um eine Matrixgleichung im Spin- und Orbitalraum handelt, und dass die wechselwirkungsfreien Matrizen  $\mathbf{G}_{0ij}(z)$  diagonal bezüglich der Spins sind. Diese Gleichung definiert die Selbstenergie  $\Sigma_{kl}(z)$  im Ortsraum, die die Summe aller irreduziblen Selbstenergie-Graphen ist. Abbildung 3.1 zeigt die Diagramme niedrigster Ordnung in der Wechselwirkung  $W$ . Die Wechselwirkung  $W$  verkörpert hierbei eine Matrix, die die Coulomb- und Austauschwechselwirkung enthält. Die Wechselwirkung  $W$  beschreibt alle lokalen



**ABBILDUNG 3.1:** Störungstheoretische Selbstenergie-Diagramme erster und zweiter Ordnung in der Wechselwirkung  $W$ . Im Falle des Einbandmodells verschwinden aufgrund der Natur der Wechselwirkung die auf der linken Seite dargestellten Graphen.

Wechselwirkungsbeiträge aus Gleichung (3.1). Entsprechend der Indizierung der konkreteten Wechselwirkungen (U bzw. J) muss über alle Orbital- und Spinfreiheitsgrade summiert werden. Die gerichteten Fermionenlinien entsprechen dann

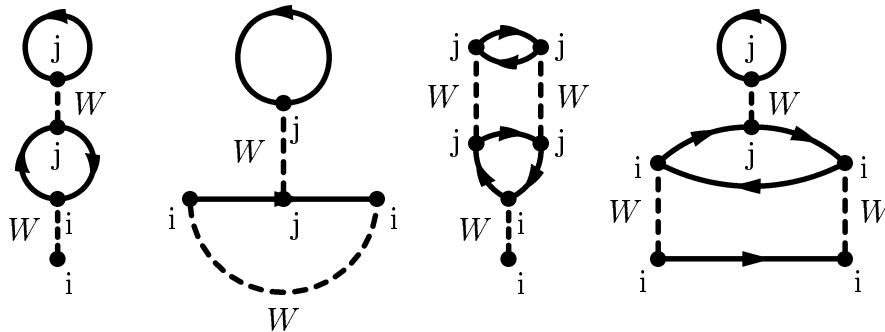
den jeweiligen Elementen der wechselwirkungsfreien Greenschen Einteilchenmatrix (3.4).

In  $D$  Dimensionen erfüllt die Greensche Matrix  $G_{0ij}(z)$ , falls  $i$  und  $j$  nächste Nachbarn sind, folgende Proportionalität:

$$G_{0ij}(z) \propto \frac{1}{\sqrt{D}}. \quad (3.9)$$

Im Allgemeinen skaliert die Greensche Funktion  $G_{ij}^o$  für beliebige  $i$  und  $j$  mit  $D^{-\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|/2}$ . Dabei gibt die Metrik die Zahl der Sprünge an, die man mindestens benötigt um von  $i$  nach  $j$  zu gelangen. Die Selbstenergie wird durch den Grenzübergang  $D \rightarrow \infty$  auf einen lokalen Ausdruck reduziert. Dieser Sachverhalt wird klar, wenn man aus den nicht lokalen Selbstenergiegraphen niedrigster Ordnung (Abbildung 3.1 unten) den Beitrag zur lokalen Greenschen Funktion berechnet. Der Beitrag dieser Selbstenergie-Graphen ist proportional zu  $D^{-\frac{3}{2}}$  und aufsummiert über alle Gitterplätze bei der Berechnung der lokalen Greenfunktion bleibt ein Beitrag, der proportional zu  $D^{-\frac{1}{2}}$  ist, bestehen. Für den Fall  $D \rightarrow \infty$  verschwinden so alle nicht lokalen Beiträge, ebenso alle nicht lokalen in höherer Ordnung in der Wechselwirkung  $W$ . Die Näherung, nur lokale Graphen zu berücksichtigen, bezeichnet man als dynamische Molekularfeldtheorie (DMFT). Rechnet man innerhalb der DMFT in endlichen Dimensionen, so sind es gerade die Beiträge mit nicht lokalen Selbstenergiegraphen, die vernachlässigt werden.

Die berücksichtigten lokalen Selbstenergiegraphen können jedoch auch nicht lokale Einschübe enthalten, die innerhalb des Grenzübergangs zu unendlich hoher Koordinationszahl ( $D \rightarrow \infty$ ) von der Ordnung 1 sind. Einige in niedriger Ordnung sind in Abbildung 3.2 gezeigt.



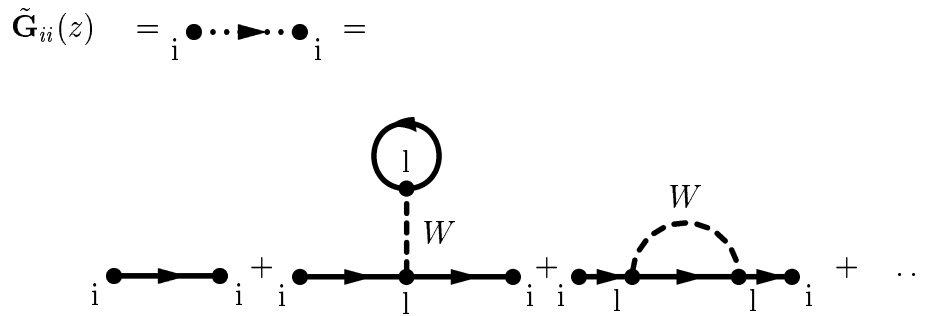
**ABBILDUNG 3.2:** Lokale Selbstenergiegraphen niedriger Ordnung in der Wechselwirkung  $W$  mit nicht-lokalen Einschüben.

Diese Graphen können berechnet werden, indem man sich eine Greensche Funktion  $\tilde{G}_{ii}(z)$  beschafft, die folgenden Prozess beschreibt: Ein Elektron verweilt am Gitterplatz  $i$  oder hüpft vom ausgezeichneten Gitterplatz  $i$  aus beliebig

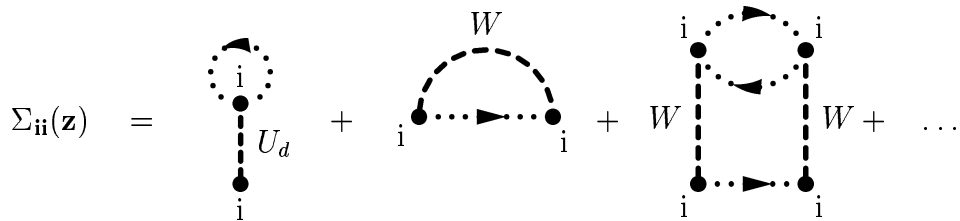
im Gitter umher, um schließlich wieder zum Gitterplatz  $i$  zurückzukehren. Dabei gilt die Einschränkung, dass dieses Teilchen nur am Ende des Prozesses den Gitterplatz  $i$  besucht. Diese Greensche Funktion heiße Greensche Funktion  $\tilde{G}_{ii}(z)$  des effektiven Mediums und ist durch das diagonale Element folgender Matrix-Gleichung definiert:

$$\tilde{G}_{ji}(z) = \mathbf{G}_{0ji}(z) + \sum_{l \neq i} \mathbf{G}_{0jl}(z) \Sigma_l(z) \tilde{G}_{li}(z). \quad (3.10)$$

Mit dieser Greenschen Funktion  $\tilde{G}_{ii}(z)$  (siehe hierzu auch Abbildung 3.3) wird dann die Selbstenergie berechnet. Die Abbildung 3.4 zeigt die Graphen der Selbstenergie niedrigster Ordnung in  $W$  als Funktional von  $\tilde{G}_{ii}(z)$ .



**ABBILDUNG 3.3:** Diagrammatische Entwicklung der Greenschen Funktion des effektiven Mediums um den Gitterplatz  $i$ . Während der Propagation im Gitter darf und muss der Gitterplatz  $i$  nur am Ende des Propagationsprozesses erreicht werden.



**ABBILDUNG 3.4:** Die ersten Selbstenergiediagramme niedriger Ordnung in der Wechselwirkung  $W$  als Funktional der Greenschen Funktion des effektiven Mediums  $\tilde{G}_{ii}(z)$ .

Berechnet man nun die lokale Greensche Funktion des effektiven Mediums  $\tilde{\mathbf{G}}_{ii}(z)$  aus Gleichung (3.10), so erhält man nach einigen Schritten

$$\tilde{\mathbf{G}}_{ii}(z) = \frac{1}{\mathbf{G}_{ii}^{-1}(z) + \Sigma(z)} \quad (3.11)$$

mit

$$\mathbf{G}_{ii}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} [\mathbf{G}_{0ii}^{-1}(z) - \Sigma(z)]^{-1}. \quad (3.12)$$

Kennt man die lokale Greenfunktion  $\mathbf{G}_{ii}(z)$  und die Selbstenergie  $\Sigma(z)$ , so kann man  $\tilde{\mathbf{G}}_{ii}$  bestimmen, und genau dieser Sachverhalt wird in der aufzustellenden selbstkonsistenten Lösung ausgenutzt werden.

Da die lokale Einteilchenselbstenergie als Funktional der Greenschen Funktion des effektiven Mediums  $\tilde{\mathbf{G}}_{ii}(z)$  exakt den gleichen funktionalen Zusammenhang besitzt wie die Einteilchenselbstenergie des Multilevel-Anderson-Störstellenmodells als Funktional der ungestörten Störstellen Greenmatrix  $\tilde{\mathbf{G}}(z)$  (siehe Anhang A.2), kann, falls man sicher stellt, dass

$$\tilde{\mathbf{G}}(z) = \tilde{\mathbf{G}}_{ii}(z) \quad (3.13)$$

gilt, ein selbstkonsistentes Rechenschema aufgestellt werden:

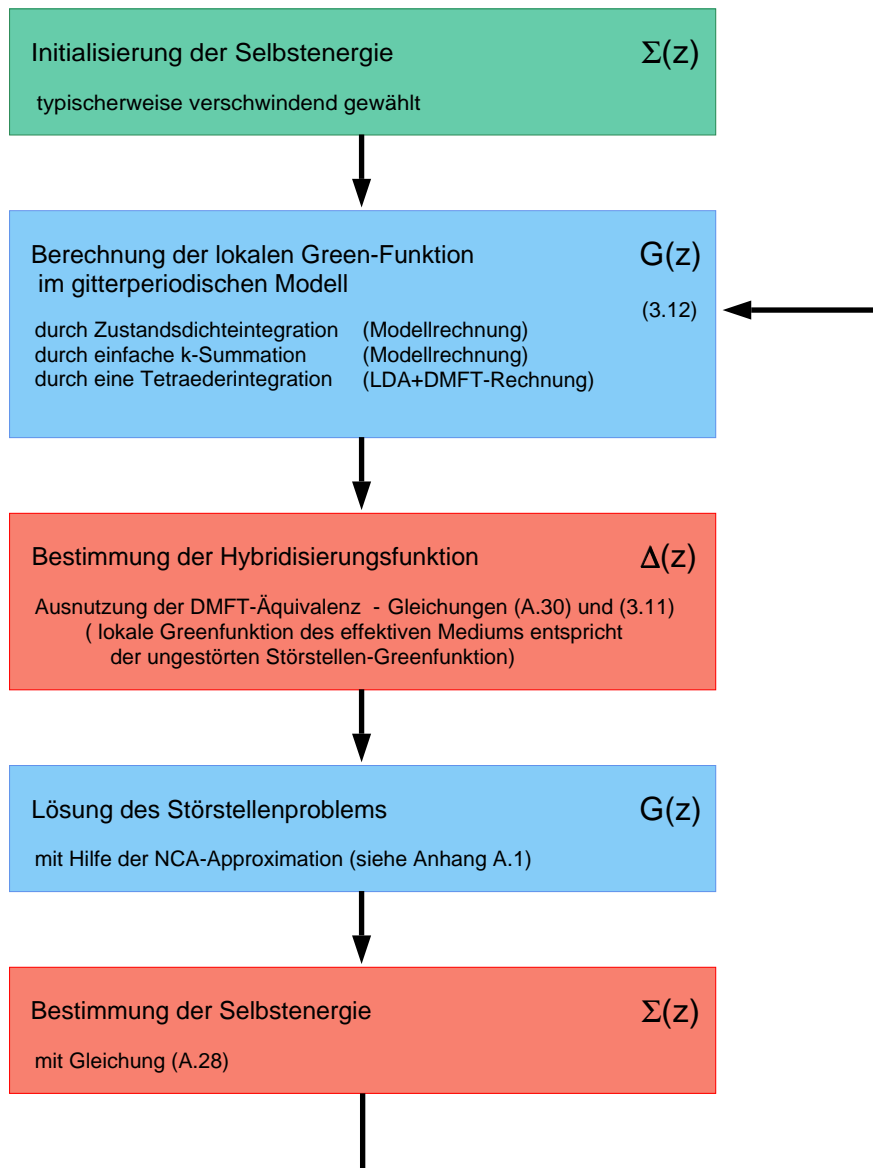
1. Initialisierung der Selbstenergie  $\Sigma(z)$  (wird im Allgemeinen mit  $\Sigma(z) = 0$  initialisiert).
2. Berechnung der lokalen Greenschen Funktion  $\mathbf{G}_{ii}(z)$  mittels Gleichung (3.12). Die Ausführung erfolgt über eine  $\vec{k}$ -Summation oder über die Integration über die ungestörte Zustandsdichte. Hierbei kann ebenso innerhalb der LDA+DMFT-Theorie (siehe Kapitel 5) die wechselwirkungsbereinigte Bandstruktur aus einer DFT/LDA-Rechnung im Rechenschema berücksichtigt werden.
3. Bestimmung der Greenfunktion des effektiven Mediums  $\tilde{\mathbf{G}}_{ii}$  mittels Gleichung (3.11) und Gleichsetzen der Lösung mit der ungestörten Greenfunktion für die Störstelle  $\tilde{\mathbf{G}}(z)$ . Im Anschluss erfolgt die Extraktion der Startkonfiguration für das zu lösende Störstellenproblem ( $\mathbf{E}$  und  $\Delta(z)$ ) mit Gleichung (A.30).
4. Lösung des Störstellenproblems bzw. Berechnung der Störstellen Greenfunktion  $\mathbf{G}(z)$  (Die in dieser Arbeit verwendete Methode der Non-Crossing-Approximation ist in Anhang A.1 beschrieben).
5. Extraktion der berechneten Selbstenergie  $\Sigma(z)$  ausgehend von Gleichung (A.28).

6. Beginne mit Punkt 2.) bis die gewünschte Genauigkeit eines selbstkonsistenten Ergebnisses erreicht ist.

In Abbildung 3.5 ist die selbstkonsistente Lösung des Mehrband-Hubbardmodells nochmals schematisch dargestellt. Im Rahmen der Selbstkonsistenz können Multibandssysteme betrachtet werden, in der nicht lokale Fluktuationen ausgeschlossen sind. Temporale lokale Fluktuationen werden durch die Dynamik der betrachteten Größen berücksichtigt.

Die Lösung des Störstellenmodells wird innerhalb dieser Arbeit mit Hilfe der Non-Crossing-Störungstheorie verwirklicht. Hier wird allerdings nicht wie für kleine Wechselwirkungsparameter sinnvoll eine Störungstheorie in der Wechselwirkung berücksichtigt, da gerade dies für stark korrelierte Materialien absurd erscheint. Die verwendete Non-Crossing-Approximation stellt hierbei eine Störungsrechnung dar, die die Anbindung des umliegenden dynamischen Molekularfeldes als Störung betrachtet. Diese Störungsrechnung wird im Anhang A.1 näher beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die numerische Lösung auf Multilevelprobleme erweitert. Um Kenntnis über die Güte der Methode zu erlangen, wird diese zunächst nicht innerhalb der DMFT eingesetzt, sondern dazu benutzt um die Physik von Quantenpunkten (künstlichen Störstellen) zu beleuchten. Diese im Folgenden durchgeführte Betrachtung, dient daher nicht alleine der Beschreibung des physikalischen Systems, sondern ermöglicht es durch einen Vergleich mit exakten Lösungsverfahren die Fähigkeiten der Methode zu bestimmen.



**ABBILDUNG 3.5:** Schematische Darstellung der selbstkonsistenten Lösung des Mehrband-Hubbardmodells innerhalb der DMFT. Nach der Initialisierung der Selbstenergie wird die lokale Greenfunktion im Gitter bestimmt. Durch die DMFT-Äquivalenz wird im Rahmen der DMFT diese mit der Störstellen-Greenfunktion gleichgesetzt. Diese Prozedur ist erlaubt, da bei einer lokalen Näherung die Funktionale der Selbstenergien beider Modelle identisch sind. In einem nächsten Schritt kann die Hybridisierungsfunktion, die das Störstellenmodell zusammen mit den Einteilchenenergien definiert, bestimmt werden. Die Lösung des Störstellenmodells erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe der NCA-Approximation. Aus der Lösung dieses Modells kann die Selbstenergie extrahiert werden und die Berechnung der lokalen Greenfunktion im Gitterproblem neu bestimmt werden. Diese Prozedur wird dann so oft wiederholt, bis die Selbstenergie selbstkonsistent bestimmt wurde und sich keine Änderung dieser Funktion bei einem erneuten Durchgang der Iteration mehr ergibt.



# Kapitel 4

## Modellrechnungen

In diesem Kapitel werden Modellrechnungen vorgestellt. In einer Anwendung für Quantendots im Kondo-Regime wird die Methode zur Lösung des Multi-Level-Störstellenproblems diskutiert. Die Vor- und Nachteile der verwendeten Non-Crossing-Approximation (NCA: siehe Anhang A.1) werden innerhalb dieses Abschnitts dargelegt. Zudem werden in der Literatur noch nicht behandelte Modellparameter betrachtet, welche eine Erklärung für neueste Experimente liefern [Sch00].

Im Weiteren werden für das Multiband-Hubbardmodell im Rahmen der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) unter Verwendung des entwickelten Verfahrens zur Lösung des Multi-Level-Störstellenproblems Ergebnisse diskutiert. Die DMFT (siehe Kapitel 3) zeichnet sich durch die lokale Näherung der Einteilchenselbstenergie bezüglich der starken Wechselwirkung aus, was eine Abbildung eines gitterperiodischen Problems auf ein Störstellenproblem erlaubt, welches wiederum mit Hilfe der NCA gelöst wird. Auf die Konsequenzen der Entartung bzw. der Tatsache der Existenz mehrerer korrelierter Orbitale auf ein und dem selben Gitterplatz wird eingegangen und das daraus resultierende reichhaltige Phasendiagramm für den Fall zweier Orbitale diskutiert. Im Anschluss daran wird ein Zweiband-Hubbardmodell für das zweifach entartete  $e_g$ -Band in  $\text{LaMnO}_3$  betrachtet. Für die experimentell gefundene orbitale und magnetische Ordnung wird im Rahmen der DMFT ein Phasendiagramm bestimmt. Das elektronische Zweibandmodell stellt ein Minimalmodell für diese Substanz dar. Die Hinzunahme einer statischen Jahn-Teller Verzerrung sowie die Berücksichtigung der ungepaarten  $t_{2g}$ -Spins auf jedem Gitterplatz wird im Anschluss daran diskutiert.

## 4.1 Quantenpunkte im Kondo-Regime

Der zu betrachtende Hamiltonoperator für einen Quantendot ist durch Gleichung (4.1) definiert und lautet [Mei92]:

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\alpha\sigma} &+ \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\beta\sigma\sigma'} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma'} + \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\beta\sigma'}^\dagger d_{\gamma\rho} d_{\delta\rho'} \\
 &+ \sum_{M \in \{D,S\}, \vec{k}, \alpha\sigma} ( V_{\vec{k}\alpha\sigma}^M d_{\alpha\sigma}^\dagger c_{M\vec{k}\sigma} + h.c. ) \\
 &+ \sum_{M \in \{D,S\}, \vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}\sigma}^M c_{M\vec{k}\sigma}^\dagger c_{M\vec{k}\sigma} . \tag{4.1}
 \end{aligned}$$

In der ersten Zeile wird das atomare Spektrum des Quantendots formuliert. Neben den Einteilchenniveaus  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  bestimmen die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen,  $U_{\alpha\beta}$  bzw.  $J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'}$ , die atomare elektronische Struktur.  $d_{\alpha\sigma}$  ist der Vernichtungsoperator bezüglich eines Zustandes mit dem Index  $\alpha$  und dem Spin  $\sigma$ ,  $c_{M\vec{k}\sigma}$  der eines Leitungszustandes im Reservoir  $M$ .  $\hat{n}_{\alpha\sigma}$  entspricht der Kombination  $d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma}$ .

Die Einteilchenniveaus des rotationsparaboloidischen confinement-Potenzials in Gleichung (2.2) würden im Allgemeinen hier in der Rechnung verwendet werden. Um den Rechenaufwand zu minimieren wurden im Folgenden nur die beiden untersten Niveaus verwendet und dabei die Entartung des energetisch höherliegenden Niveaus bis auf die Spinartung reduziert. Bei diesem Vorgehen bleibt die qualitative Struktur der niederenergetischen Anregungsprozesse im Dot erhalten. Lediglich die Tunnelamplituden werden somit für Tunnelprozesse über niederenergetische angeregte Zustände der N-Teilchenunterräume des Quantenpunkts wegen der zu geringen Entartung unterschätzt. Alle höherliegenden angeregten N-Teilchenzustände wären in einer Transportmessung nur unter extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen für Tunnelprozesse relevant, d.h. im Experiment müsste eine starke Spannungsdifferenz zwischen Drain und Source angelegt werden, was aber in den Experimenten nicht die Praxis ist. In der dritten Zeile werden die Leitungsbänder (Source/Drain) definiert und die zweite Zeile beschreibt deren Hybridisierung mit der Stärke  $V_{\vec{k}\alpha\beta}^M$  an den Quantenpunkt.

Eine Rechnung mit allen Matrixelementen der lokalen Wechselwirkung stellt einen sehr großen numerischen Aufwand dar. Daher wird im Folgenden ein auf die wesentlichen Terme beschränkter Operator zur Beschreibung der Korrelationen verwendet:

$$H_{corr} = U \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha\uparrow} \hat{n}_{\alpha\downarrow} + \frac{U'}{2} \sum_{\alpha, \beta, \sigma, \sigma'}^{\alpha \neq \beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma'} \quad (4.2)$$

$$- \frac{J}{2} \sum_{\alpha, \beta, \sigma}^{\alpha \neq \beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma} + J \sum_{\alpha, \beta, \sigma}^{\alpha \neq \beta} d_{\alpha\uparrow}^{\dagger} d_{\beta\downarrow}^{\dagger} d_{\alpha\downarrow} d_{\beta\uparrow} \quad (4.3)$$

$$+ J_C \sum_{\alpha, \beta, \sigma}^{\alpha \neq \beta} d_{\alpha\uparrow}^{\dagger} d_{\alpha\downarrow}^{\dagger} d_{\beta\downarrow} d_{\beta\uparrow}. \quad (4.4)$$

Der erste Term beschreibt die intra-orbitale Coulombwechselwirkung, die wirkt, wenn ein Orbital mit zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin besetzt ist. Bei Betrachtung von nur einem atomaren Niveau wäre dieser Term der einzige Wechselwirkungsbeitrag. Der zweite Term beschreibt die inter-orbitale Coulombenergie. Diese wirkt zwischen zwei Elektronen auf jeweils verschiedenen Orbitalen. Die zweite Zeile ist die SU(2)-invariante Form der Hundischen Kopplung, deren Berücksichtigung die Singulett-Triplett-Aufspaltung bewirkt. Der letzte Term ist der sogenannte charge-flip-Term, der die Entartung der Zweiteilchenzustände mit jeweils einem doppelt besetztem Orbital aufbricht. Dieser ist von derselben Größenordnung wie die Hundische Kopplung  $J$ . In dieser Arbeit wurde daher  $J_C = J$  gewählt.

Die Rotationsinvarianz des Wechselwirkungsoperators bezüglich einer Drehung im Raum, den die Einteilchen-Basiswellenfunktionen aufspannen, fordert unter Berücksichtigung aller Terme die Beziehung  $U = U' + 2J$ , bei Vernachlässigung des letzten Termes  $U = U' + J$  [Ole83]. Somit verbleiben zwei Parameter  $U$  und  $J$ , die für jeden Parametersatz spezifiziert werden müssen. Alle anderen Matrixelemente der lokalen Zweiteilchenwechselwirkung sind von der Größenordnung her kleiner als die Hundische Kopplung  $J$ . Die Berücksichtigung der oben genannten Terme modelliert daher im Wesentlichen die atomare Multiplettstruktur.

In Tabelle 4.1 sind alle Zustände, die das atomare Problem diagonalisieren, gezeigt. Das Zwei-Level-Problem besitzt  $2^{2 \times N_{level}} = 16$  Zustände. Die Einteilchen-niveaus sind dabei  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ , die nun statt der allgemeineren Form  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  in Gleichung (4.1) verwendet werden.  $\Delta\varepsilon$  entspricht dabei dem Niveauabstand  $\hbar\omega_0$  in Quantendots,  $\varepsilon$  ist die niedrigste Einteilchenenergie (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1). Im Vergleich zum herkömmlichen Einniveau-Andersonmodell [And61] zeichnen sich die Zustände durch ihre realistische Struktur, wie sie auch in Atomen zu finden ist, aus. Dazu tragen neben der Entartung vor allem die Wechselwirkungsterme proportional zu  $J$  bei, die die Multiplettstruktur erzeugen.

In Abbildung 4.1 ist das Energieniveauschema für Ein- und Zweiteilchen-zustände dargestellt. Alle Parameter sind hier in Einheiten von  $J$  gegeben. Für die intra-orbitale Coulombwechselwirkung  $U$  wurde ein Wert von  $10J$  verwendet, das

Zustände	Name	N	Eigenenergien	Anregungsenergien
$ 2, 2\rangle$	j	4	$4\varepsilon + 2\Delta\varepsilon + 2U + 4U' - 2J$	$i \rightarrow j : \varepsilon + U + 2U' - J$ $h \rightarrow j : \varepsilon + \Delta\varepsilon + U + 2U' - J$
$ \sigma, 2\rangle$	i	3	$3\varepsilon + 2\Delta\varepsilon + U + 2U' - J$	$d \rightarrow i : \varepsilon + \Delta\varepsilon + U + U'$ $e \rightarrow i : \varepsilon + \Delta\varepsilon + U + U' - 2J$ $f \rightarrow i : \varepsilon + 2\Delta\varepsilon + a_- + 2U' - J$ $g \rightarrow i : \varepsilon + 2\Delta\varepsilon + a_+ + 2U' - J$
$ 2, \sigma\rangle$	h	3	$3\varepsilon + \Delta\varepsilon + U + 2U' - J$	$d \rightarrow h : \varepsilon + U + U'$ $e \rightarrow h : \varepsilon + U + U' - 2J$ $f \rightarrow h : \varepsilon + \Delta\varepsilon + a_- + 2U' - J$ $g \rightarrow h : \varepsilon + \Delta\varepsilon + a_+ + 2U' - J$
$\xi_-/\sqrt{2}(a_- 2, 0\rangle + J_C 0, 2\rangle)$	g	2	$2\varepsilon + \Delta\varepsilon + U + \sqrt{J_C^2 + \Delta\varepsilon^2}$	$b \rightarrow g : \varepsilon + U - a_+$ $c \rightarrow g : \varepsilon + U - \Delta\varepsilon - a_+$
$\xi_+/\sqrt{2}(a_+ 2, 0\rangle + J_C 0, 2\rangle)$	f	2	$2\varepsilon + \Delta\varepsilon + U - \sqrt{J_C^2 + \Delta\varepsilon^2}$	$b \rightarrow f : \varepsilon + U - a_-$ $c \rightarrow f : \varepsilon + U - \Delta\varepsilon - a_-$
$1/\sqrt{2}( \uparrow, \downarrow\rangle -  \downarrow, \uparrow\rangle)$	e	2	$2\varepsilon + \Delta\varepsilon + U' + J$	$b \rightarrow e : \varepsilon + \Delta\varepsilon + U' + J$ $c \rightarrow e : \varepsilon + U' + J$
$ \uparrow, \uparrow\rangle$	d	2	$2\varepsilon + \Delta\varepsilon + U' - J$	$b \rightarrow d : \varepsilon + \Delta\varepsilon + U' - J$
$1/\sqrt{2}( \uparrow, \downarrow\rangle +  \downarrow, \uparrow\rangle)$			$2\varepsilon + \Delta\varepsilon + U' - J$	$c \rightarrow d : \varepsilon + U' - J$
$ \downarrow, \downarrow\rangle$			$2\varepsilon + \Delta\varepsilon + U' - J$	
$ 0, \sigma\rangle$	c	1	$\varepsilon + \Delta\varepsilon$	$a \rightarrow c : \varepsilon + \Delta\varepsilon$
$ \sigma, 0\rangle$	b	1	$\varepsilon$	$a \rightarrow b : \varepsilon$
$ 0, 0\rangle$	a	0	0	

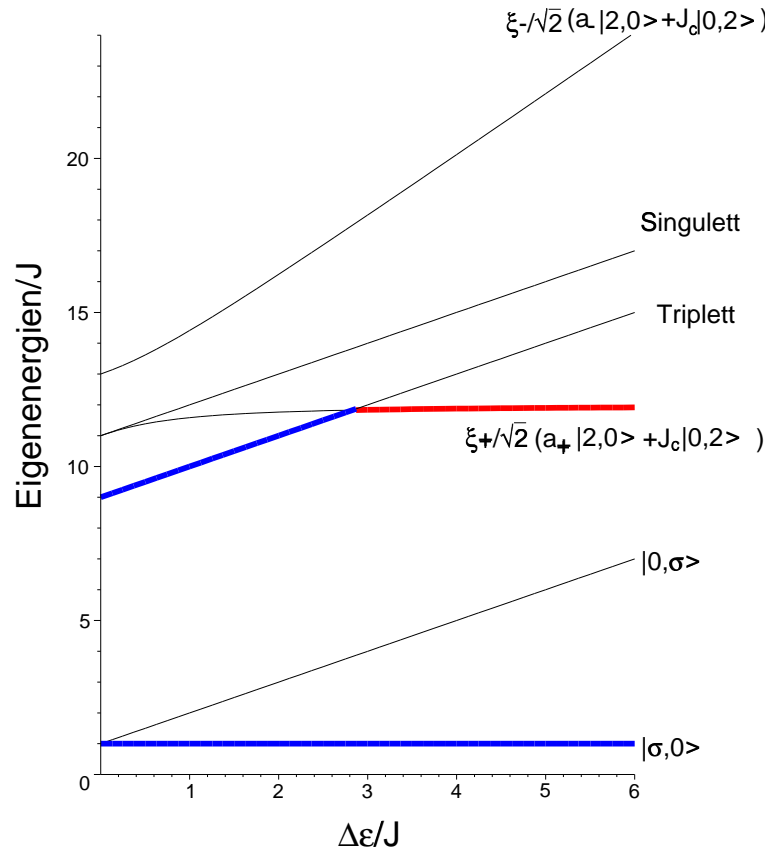
**TABELLE 4.1:** Eigenzustände für einen Quantendot ohne Anbindung an ein Leitungselektronenbad mit zwei Einteilchenniveaus  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ , mit Hundscher Kopplung  $J$ , der inter-orbitalen Coulombenergie  $U'$  und der intra-orbitalen Coulombenergie  $U$ . Die Bra-und-Kett-Schreibweise der Zustände, nach denen entwickelt wurde, bezieht sich auf die Besetzung der jeweiligen Orbitale. Der erste Eintrag in der Bezeichnung der Wellenfunktion stellt die Besetzung des energetisch niedrigsten Einteilchenzustand mit der Energie  $\varepsilon$  dar. Neben den Eigenenergien der einzelnen Zustände sind ebenso Teilchenzahl  $N$  und Anregungsenergien im atomaren Spektrum beziffert, wobei  $a_{\pm} = -(\Delta\varepsilon \pm \sqrt{\Delta\varepsilon^2 + J_C^2})$  und  $\xi_{\pm} = 1/\sqrt{J_C^2 - \Delta\varepsilon a_{\pm}}$  gilt. Im Grenzfall  $J_C = 0$  kollabiert die Entwicklung von Zustand  $f$  zu  $|2, 0\rangle$  und von Zustand  $g$  zu  $|0, 2\rangle$ . Desweiteren sind dann ( $J_C = 0$ ) die Übergänge von  $c$  nach  $f$ ,  $b$  nach  $g$ ,  $g$  nach  $h$  sowie von  $f$  nach  $i$  verboten.

Einteilchenniveau liegt bei  $\varepsilon = J$ . Bei Variation der Gate-Spannung  $V_g$ , d.h. einer Änderung von  $\varepsilon$ , verschieben sich die Energien der Einteilchenzustände gegenüber den Zuständen mit zwei Teilchen. Die Grundzustände der N-Teilchen-Multipletts sind für die jeweilige Wahl von  $\Delta\varepsilon$  dick hervorgehoben. Die Einteilchenzustände zeigen eine Aufspaltung, die trivialerweise proportional zu  $\Delta\varepsilon$  ist. Bei den Zweiteilchenzuständen zeigt sich eine konstante Spin-Triplett-Singulett-Aufspaltung. Für hohe Niveaufspaltungen strebt die Eigenenergie des energetisch günstigeren Zustands  $f$  mit doppelt besetzten Orbitalen gegen den Wert  $2\varepsilon + U$ , die des ungünstigeren wächst mit der Steigung  $2\Delta\varepsilon$  an. Bei  $\Delta\varepsilon = 2\sqrt{2}J$  beobachtet man einen Singulett-Triplett-Übergang des Grundzustandes des Zweiteilchenunterraumes. Der Triplett-Zustand mit Spin ( $S = 1$ ) wird ab dieser Niveaufspaltung energetisch ungünstiger als der Zustand  $f$  mit ( $S = 0$ ), der sich vom Spin-Singulett  $e$  mit ( $S = 0$ ) unterscheidet.

Bislang wird in der Literatur der charge-flip-Term der Einfachheit halber vernachlässigt, da manche Lösungsmethoden sich auf einfachste Wechselwirkungen beschränken müssen. Im Folgenden wird daher ebenso dieser Fall diskutiert.

In Abbildung 4.2 ist das Energieniveauschema für Ein- und Zweiteilchenzustände dargestellt, wobei nun die charge-flip-Wechselwirkung als verschwindend ( $J_C = 0$ ) angenommen wurde. Alle Parameter sind wiederum in Einheiten von  $J$  gegeben. Die Darstellung erfolgt analog zu Abbildung 4.2. Als Konsequenz des veränderten Wechselwirkungsterms verändert sich das Niveauschema der Zweiteilchenzustände. Die Energien für den Spin-Singulett- und die Triplett-Zustände erhöhen sich um  $J$  wegen der veränderten Bedingung durch die Rotationsinvarianz ( $U' = U - J$  statt  $U' = U - 2J$ ). Das Verhalten der Zustände mit doppelt besetzten Orbitalen vereinfacht sich drastisch. Während die Energie des Zustandes  $|2, 0\rangle$  konstant bleibt, nimmt die des Zustands  $|0, 2\rangle$  mit der Steigung  $2\Delta\varepsilon$  zu. Ebenso zeigt sich eine konstante Spin-Triplett-Singulett-Aufspaltung. Im vereinfachten Wechselwirkungsfall beobachtet man bei  $\Delta\varepsilon = 2J$  einen Singulett-Triplett-Übergang des niedrigsten Zustandes des Zweiteilchenunterraumes, wobei es sich beim Singulett hier um den Zustand  $f$  und nicht um den Spin-Singulett-Zustand  $e$  handelt.

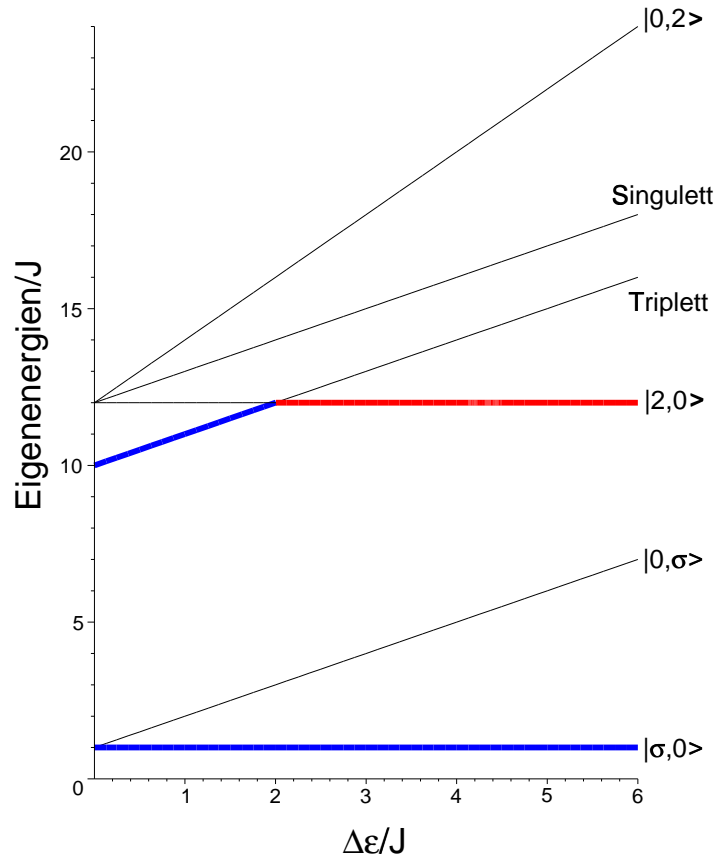
In beiden Fällen ergibt sich hinsichtlich der Wahl von  $\Delta\varepsilon$ , welches im Experiment durch die Dot-Konstruktion bestimmt wird, eine unterschiedliche Symmetrie des Zweiteilchengrundzustandes. Da es sich hierbei um einen Triplett- bzw. um einen Singulett-Grundzustand handelt, ist die Konstruktion des Quantenpunktes dafür verantwortlich, ob ein Kondo-Effekt für den geradzahlig besetzten Quantenpunkt beobachtet werden kann oder nicht, da dieser nur auftreten kann, wenn sich ein ungepaarter Spin auf dem Quantenpunkt befindet. Der Effekt beschreibt dann bei tiefen Temperaturen die Formation eines Singulett-Zustands zwischen dem lokalen ungepaarten Spin und den in der Umgebung befindlichen Leitungsbandzuständen an der Fermi-Kante. Er ist dann durch einen Spinfluktationspeak, der sogenannten Kondo-Resonanz, der eine Singulett-Triplett-Anregung beschreibt, im Spektrum knapp überhalb der Fermi-Kante des Dots zu



**ABBILDUNG 4.1:** Ein- und Zweiteilchenzustände für das betrachtete Zwei-Niveausystem. Für die intra-orbitale Coulombwechselwirkung  $U$  wurde ein Wert von  $10J$  verwendet. Die Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_0$  wurde variiert. Mit der Wahl Die Grundzustände der  $N$ -Teilchenunterräume für die jeweilige Wahl von  $\Delta\varepsilon$  sind hervorgehoben. Während für  $\Delta\varepsilon < 2\sqrt{2}J$  der Triplet-Zustand ( $S = 1$ ) den Grundzustand darstellt, ist für  $\Delta\varepsilon > 2\sqrt{2}J$  der Singulett-Zustand  $f$  mit ( $S = 0$ ) der günstigste, der sich vom Spin-Singulett  $e$  mit ( $S = 0$ ) unterscheidet.

erkennen. Der Triplet-Zustand setzt sich hierbei ebenso aus dem ungepaarten Spin ( $S=1$ ) auf dem Dot und den Leitungsbandzuständen an der Fermi-Kante zusammen.

Im Experiment erfolgte sowohl die Beobachtung des even-odd-Effekts [Gol98b], als auch die Beobachtung der Abwesenheit eines solchen [Sch00], was durch Rechnungen hier erstmalig nachvollzogen wird. Der angesprochene Effekt tritt genau dann ein, wenn die geradzahigen Zustände auf dem Dot ein Singulett bilden, und daher der Kondo-Effekt nicht auftreten kann. Ist die Dot-Geometrie aber derart gewählt, so dass sich im Unterraum mit gerader Teilchenzahl ein Triplet-Zustand bildet, und ist ebenso die Hybridisierung stark genug, so kann bei den experimentell erreichbaren Temperaturen der Kondo-Effekt beobachtet werden.



**ABBILDUNG 4.2:** Ein- und Zweiteilchenzustände für das Zwei-Niveausystem mit verschwindender charge-flip-Wechselwirkung  $J_C = 0$ . Alle anderen Parameter sind wie in Abbildung 4.1 gewählt. Im Zweiteilchenunterraum ergibt sich eine Veränderung des Grundzustandes, analog zu Abbildung 4.1 jedoch bei einer Niveaufspaltung von  $\Delta\varepsilon = 2J$ .

#### 4.1.1 Berechnung des Leitwerts – Transportmessungen

Um Anschluss an die Transportmessungen durch einen Quantenpunkt zu erhalten, wird im Folgenden eine Beziehung für den Leitwert  $G$  nach [Her91, Mei92] hergeleitet. Die Deduktion der verwendeten Beziehung für den Leitwert durch einen Quantenpunkt geht zurück auf eine Transport-Theorie von Landauer [Lan70], der den Transport von Elektronen in beschränkten Gebieten, in denen keine Wechselwirkung stattfindet, auf die Berechnung von Streumatrixelementen reduzierte. In einem Quantenpunkt ist diese Annahme jedoch nicht mehr zu verwenden, da die Wechselwirkung der auf dem Dot befindlichen Elektronen ein wesentlicher Bestandteil der Physik dieser Systeme ist. Die Berechnung der Leitfähigkeit wird daher in [Her91, Mei92] auf eine endliche Wechselwirkung und für eine Betrachtung von Tunnelbarrieren verallgemeinert, und wird im Folgenden kurz

skizziert.

Da in dem hier untersuchten Multiniveausystem verschiedene Einteilchenzustände (Orbitale) existieren, kann man jedem Orbital einen Leitungskanal zuordnen. Somit ist der Teilchenstrom, der durch die Source-Elektrode durch den Kanal  $\alpha$  fließt, definiert durch

$$I_S^\alpha = \frac{2e}{\hbar} \sum_\sigma \int d\omega \Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega) \{n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega)(1 - f_S(\omega)) - n_{emp}^{\alpha\sigma}(\omega)f_S(\omega)\}, \quad (4.5)$$

mit

$$\Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega) = -\Im m \left\{ \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}\alpha\sigma}^S|^2}{z - \varepsilon_{\vec{k}\sigma}^S} \right\} \quad (4.6)$$

und den Anteilen  $n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega)$  und  $n_{emp}^{\alpha\sigma}(\omega)$  der Störstellenspektralfunktion des Orbitals  $\alpha$  mit dem Spin  $\sigma$

$$\rho_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega) = n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega) + n_{emp}^{\alpha\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im m \left\{ \frac{1}{\omega + i\delta - \varepsilon_0^{\alpha\sigma}(\omega) + i\Gamma^{\alpha\sigma}(\omega) - \Sigma^{\alpha\sigma}(\omega)} \right\} \quad (4.7)$$

sowie der Fermi-Funktion im Source-Kontakt  $f_S(\omega) = [1 + \exp(\beta(\omega - \mu_S))]^{-1}$ . In Gleichung (4.5) ist der Strom aus besetzten Leitungsbandszuständen in unbesetzte Dotzustände und umgekehrt enthalten. Die hier verwendete Notation spiegelt den allgemeinsten Fall in der Wahl eines Modells wider, in dem ein Multiniveausystem an einen Kontakt koppelt, der ein Leitungsband besitzt. Die Spinabhängigkeit der beschriebenen Größen ermöglicht es, ein externes Magnetfeld zu betrachten, welches die Zustände im Quantendot und im Leitungsband sowie die Kopplungen beeinflusst. Die frequenzabhängigen Größen  $\varepsilon_0^{\alpha\sigma}(\omega)$  und  $\Gamma^{\alpha\sigma}(\omega)$  beschreiben die Renormierung der Zustände durch die Hybridisierung an die Leitungsbänder der Source- und Drain-Kontakte, wobei  $\Gamma^{\alpha\sigma}(\omega) = \Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega) + \Gamma_D^{\alpha\sigma}(\omega)$  gilt.  $\Sigma^{\alpha\sigma}(\omega)$  beschreibt die Einteilchenselbstenergie für das Orbital  $\alpha$  mit Spin  $\sigma$  des künstlichen Atoms.

Das Verhältnis von  $n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega)$  und  $\rho_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega)$  ist im nicht wechselwirkenden Fall gegeben durch eine gewichtete Fermi-Funktion  $f_{eff}^{\alpha\sigma}(\omega)$ , die durch

$$f_{eff}^{\alpha\sigma}(\omega) = \frac{\Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega)f_S(\omega) + \Gamma_D^{\alpha\sigma}(\omega)f_D(\omega)}{\Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega) + \Gamma_D^{\alpha\sigma}(\omega)} \quad (4.8)$$

definiert ist. Im wechselwirkenden Fall ist das Verhältnis von  $n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega)$  und  $\rho_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega)$  nicht mehr ausschließlich durch  $f_{eff}^{\alpha\sigma}(\omega)$  gegeben, da durch die lokale Wechselwirkung inelastische Streuungsmechanismen hinzutreten. Das Verhältnis ist nun gegeben durch

$$\frac{n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega)}{\rho_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega)} = \frac{\Gamma^{\alpha\sigma}(\omega)f_{eff}^{\alpha\sigma}(\omega) - \Im m\{\Sigma_{<}^{\alpha\sigma}(\omega)\}}{\Gamma^{\alpha\sigma}(\omega) - \Im m\{\Sigma^{\alpha\sigma}(\omega)\}}, \quad (4.9)$$

mit der Einteilchenselbstenergie  $\Sigma^{\alpha\sigma}(\omega)$  und der scattering-in-Selbstenergie  $\Sigma_{<}^{\alpha\sigma}(\omega)$ .

Für den negativen Strom durch den Drain-Kontakt ergibt sich ein Zusammenhang analog zu Gleichung (4.5) durch Vertauschung der Indizes S durch D. Ebenso ergibt sich durch Ersetzung von  $f_{eff}^{\alpha\sigma}(\omega)$  durch  $(1 - f_{eff}^{\alpha\sigma}(\omega))$  und  $\Sigma_{<}^{\alpha\sigma}(\omega)$  durch die scattering-out-Selbstenergie  $\Sigma_{>}^{\alpha\sigma}(\omega)$  der rechten Seite von Gleichung (4.9) ein Zusammenhang zwischen  $n_{emp}^{\alpha\sigma}(\omega)$  und  $\rho_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega)$ . Nach Verwendung der Gleichungen (4.5) bis (4.9) ergibt sich für den gemittelten Strom  $I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} (I_S^\alpha + I_D^\alpha)$  und  $0 = I_D^\alpha - I_S^\alpha$  das Folgende:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{e}{h} \sum_{\alpha\sigma} \int d\omega \frac{4\Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega)\Gamma_D^{\alpha\sigma}(\omega)}{\Gamma^{\alpha\sigma}(\omega)} \Im\{G_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega)\} (f_S(\omega) - f_D(\omega)) \quad + \\
&+ \frac{e\pi}{h} \sum_{\alpha\sigma} \int d\omega \frac{\Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega) - \Gamma_D^{\alpha\sigma}(\omega)}{\Gamma^{\alpha\sigma}(\omega)} (n_{emp}^{\alpha\sigma}(\omega) \Im\{\Sigma_{<}^{\alpha\sigma}(\omega)\} - n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega) \Im\{\Sigma_{>}^{\alpha\sigma}(\omega)\}) \\
0 &= \int d\omega (n_{emp}^{\alpha\sigma}(\omega) \Im\{\Sigma_{<}^{\alpha\sigma}(\omega)\} - n_{occ}^{\alpha\sigma}(\omega) \Im\{\Sigma_{>}^{\alpha\sigma}(\omega)\}). \tag{4.10}
\end{aligned}$$

Zur Vereinfachung dieses Gleichungssystems wird zunächst die Annahme gemacht, dass die Hybridisierungsamplituden  $V_{k\alpha\sigma}^M$  unabhängig vom Impuls und vom Spin der Elektronen im Leitungsband sind. Desweiteren seien diese unabhängig vom Orbital des künstlichen Atoms. Zusätzlich wird angenommen, dass die Zustandsdichte des Leitungsbandes konstant ist ( $\rho(\omega) = \rho_0$ , Flachbandnäherung). Aus diesen Annahmen folgt:

$$\Gamma_S^{\alpha\sigma}(\omega) = \Gamma_S = \pi V_S^2 \rho_0, \tag{4.11}$$

woraus sich ergibt, dass sich der resultierende Strom aus der einfachen Beziehung

$$I = \frac{e}{h} \sum_{\alpha\sigma} \int d\omega \frac{4\Gamma_S\Gamma_D}{\Gamma_S + \Gamma_D} \Im\{G_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega)\} (f_S(\omega) - f_D(\omega)) \tag{4.12}$$

berechnen lässt, da der zweite Term im durchschnittlichen Strom  $I$  im Gleichungssystem (4.10) aufgrund der Konstanz der Hybridisierungsfunktionen und der zweiten Gleichung in (4.10) verschwindet. Setzt man nun den Energienullpunkt  $\mu_{eff} = \frac{1}{2}(\mu_S + \mu_D)$ , so ergibt sich:

$$f_{D/S}(\omega) = f(\omega \pm \frac{eV_{DS}}{2}), \tag{4.13}$$

und es kann der Leitwert bestimmt werden:

$$G = \frac{dI}{dV_{DS}} = -\frac{e^2}{h} \sum_{\alpha\sigma} \int d\omega \frac{4\Gamma_S\Gamma_D}{\Gamma_S + \Gamma_D} \Im\{G_{imp}^{\alpha\sigma}(\omega)\} \frac{1}{2}(f'_S(\omega) + f'_D(\omega)). \tag{4.14}$$

Für das Einniveau-Andersonmodell verschwindet die Summation über die Orbitalindizes, da man nur ein Einteilchenniveau betrachtet. Im Fall gleich großer

Kopplung ( $\Gamma_S = \Gamma_D = \frac{1}{2}\Gamma$ ) gilt dann:

$$G = \frac{dI}{dV_{DS}} = -\frac{e^2}{h} \sum_{\sigma} \int d\omega \Gamma \Im\{G_{imp}^{\sigma}(\omega)\} \frac{1}{2}(f'_S(\omega) + f'_D(\omega)). \quad (4.15)$$

In der linearen Antwort-Theorie ( $V_{DS} = 0$ ) und für  $T = 0$  reduziert sich diese Gleichung zu:

$$G = -\frac{2e^2}{h} \Gamma \Im\{G_{imp}^{\sigma}(0)\}. \quad (4.16)$$

Daher ist der Maximalwert des Leitwerts gleich  $\frac{2e^2}{h}$ , denn es gilt  $-\Im\{G_{imp}^{\sigma}(\omega)\} \leq \Gamma^{-1}$ . Bei Teilchen-Loch-Symmetrie ist die Gleichheit erfüllt, was der Friedelschen Summenregel entspricht [Lan66]. Eine genauere Abhandlung gibt hierzu auch in [Hew93]. Die Transmissionsamplitude  $-\Gamma \Im\{G_{imp}^{\sigma}(\omega)\}$  ist im Friedelschen Fall gleich 1, obwohl das Elektron zwei Barrieren durchtunneln muss, um zum Strom beizutragen. Man spricht hierbei auch vom unitären Limes. Im Falle mehrerer Orbitale bzw. mehrerer Tunnelkanäle kann der Wert  $\frac{2e^2}{h}$  durchaus überschritten werden. Konkret sollte bei Halbfüllung der Leitwert bei verschwindender Temperatur im N-Level-Störstellenmodell  $\frac{2Ne^2}{h}$  betragen, was in Rechnungen mit der Wilsonschen Renormierungsgruppentheorie (NRG) im Falle  $N = 2$  bereits gezeigt wurde [Izu98].

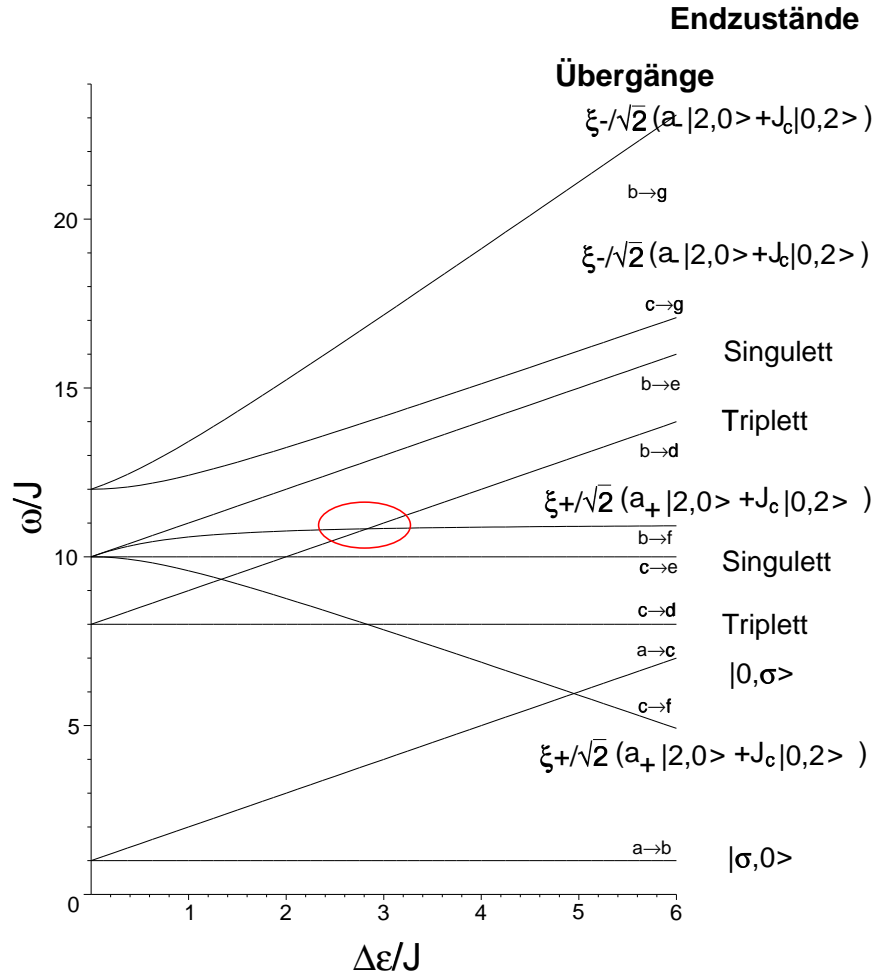
### 4.1.2 Transport durch Ladungsfluktuationen

Um einen ersten Anschluss an das Experiment zu gewinnen, werden im Folgenden die beiden oben untersuchten Zwei-Niveau-Modelle, zum einen mit und zum anderen ohne charge-flip-Wechselwirkungen  $J_C$ , herangezogen und das Additionsspektrum untersucht, welches die energetische Abhängigkeit der möglichen Ladungsanregungen, das Aufbringen eines Elektrons, beschreibt. Durch die Behandlung beider Szenarien bei der Berechnung des Additionsspektrum, insbesondere des vereinfachten Falles  $J_C = 0$ , ist es möglich eine Basis für einen möglichen Vergleich mit anderen Methoden zu schaffen.

Ausgehend von dem realistischeren uneingeschränkten Modell wird dann anhand der Formel (4.14) der Leitwert bestimmt und mit dem Experiment verglichen. Diese einfache Betrachtung entspricht dem Fall, dass nur eine geringe Hybridisierung an die beiden Leitungselektronenbäder realisiert ist. In diesem Bereich ist die Kondo-Physik in den Quantenpunkten von sehr geringer Bedeutung, da die geringe Kondo-Temperatur  $T_K$  (2.8) in den Experimenten nicht erreicht wird. Aufgrund der komplexen Anregungsmöglichkeiten in diesem System ist es nötig, diesen Fall zu untersuchen, um im Kondo-Regime die Ergebnisse besser verstehen zu können.

In Abbildung 4.3 ist das Additionsspektrums für einen Quantendot mit zwei Einteilchenniveaus für Anregungen bis zur Teilchenzahl 2 dargestellt. Höhere Anregungen werden der Übersicht wegen nicht dargestellt. Der hierbei betrachtete

Operator für die lokale Wechselwirkung entspricht dem aus den Termen (4.2) bis (4.4). Die Energien der entsprechenden Zustände sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Additionsspektrums ist in Abhängigkeit von der Niveauaufspaltung



**ABBILDUNG 4.3:** Additionsspektrum für den Parametersatz aus Abbildung 4.1 in Abhängigkeit vom Levelabstand  $\Delta\varepsilon$ . Auch hier im Additionsspektrum ist der Wechsel der Symmetrie des Grundzustandes des Zweiteilchenuntertraumes zu erkennen. Der energetisch am höchsten liegende Kreuzungspunkt weist auf den Übergang bei  $\Delta\varepsilon = 2\sqrt{2}J$  hin. Die energetisch niedrig liegenden Anregungen in zweifach besetzte Zustände sind von sehr geringer Bedeutung, da sie Anregungen beschreiben, die bei niedriger Temperatur die unwahrscheinlichen Ausgangszustände  $c$  besitzen. Diese sind daher nicht relevant.

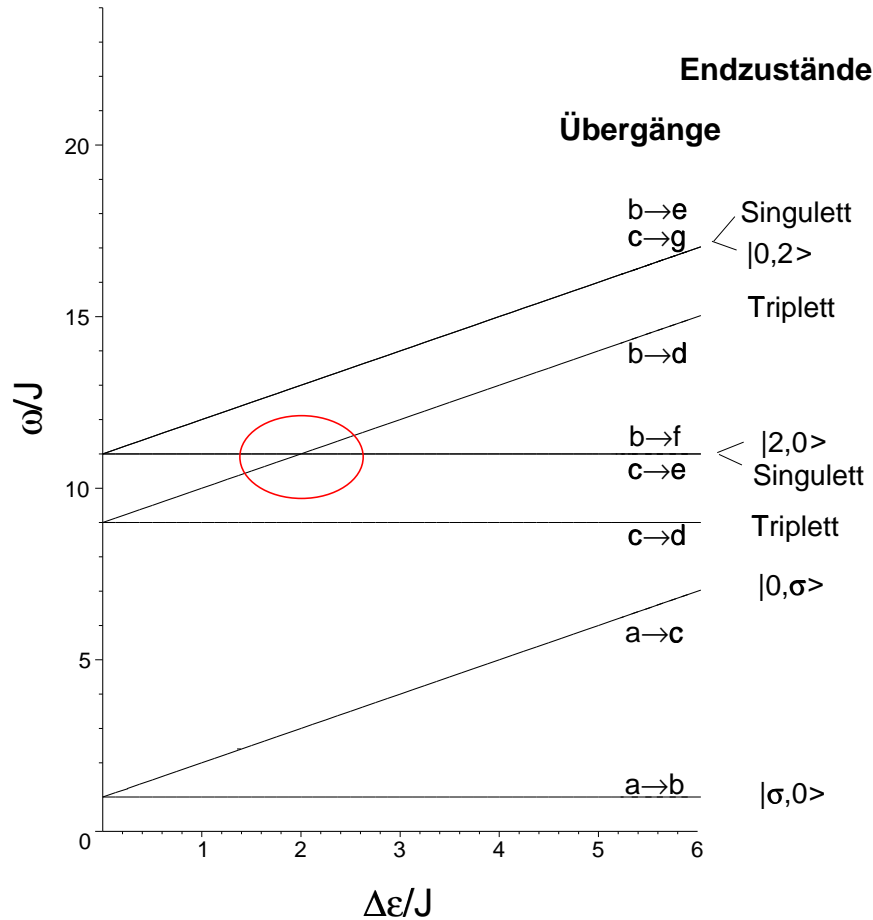
$\Delta\varepsilon$  aufgetragen.  $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_0$  wird im Experiment durch das confinement-Potenzial des Quantenpunktes definiert. An der rechten Seite sind die Kurven mit den entsprechenden Übergängen gekennzeichnet. Die Linien zeigen die Energien, die

aufgewendet werden müssen, um einen anderen Zustand mit einer um 1 höheren Teilchenzahl zu realisieren. Alle Energiedifferenzen sind, wie in Tabelle 4.1 ersichtlich, linear abhängig von der Einteilchenenergie  $\varepsilon$ . Bei Variation der Gate-Spannung  $V_g$  verändert sich die Lage der Einteilchenniveaus linear und für gleiche Teilchenzahl werden die Linien in gleichem Maße nach oben oder nach unten geschoben. Bei Variation des Level-Abstandes  $\Delta\varepsilon$  verschieben sich die Anregungen mit unterschiedlicher Teilchenzahl energetisch gegeneinander. Die Anregungen ausgehend vom Zustand c in Tabelle 4.1 sind aufgrund seiner hohen Energie bereits bei gemäßigten Niveaufenspaltungen sehr unwahrscheinlich bzw. bei tiefen Temperaturen nicht relevant. Zur Orientierung: bei einer Coulombenergie  $U$  von  $1 \text{ meV}$  und einer Hundschen Kopplung  $J$  von etwa  $0.1 \text{ meV}$  gilt  $k_B T \approx J$  bei einer Temperatur von  $T = 1 \text{ K}$ . Wie bereits bei den Energien der Zustände gesehen, ist die energetisch günstigste Anregung in einen Zweiteilchenzustand für  $\Delta\varepsilon < 2\sqrt{2}J$  die in einen Triplett-Zustand, für  $\Delta\varepsilon > 2\sqrt{2}J$  die in einen spinlosen Zustand. Der Übergang ist an der Kreuzung der Additionsmaxima bei  $\Delta\varepsilon = 2\sqrt{2}J$  zu erkennen.

Das Additionsspektrum für den Fall einer verschwindenden charge-flip-Wechselwirkung ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Die deutlich einfachere Struktur ist gekennzeichnet durch entartete Linien, die mehrere Anregungen gleichzeitig beschreiben. Ebenso sind hier für Temperaturen unterhalb von  $T = 1 \text{ K}$  bei bereits gemäßigten Niveaufenspaltungen die Anregungen ausgehend vom Zustand c sehr unwahrscheinlich. Auch hier ist der Triplett-Singulett-Übergang bezüglich der wahrscheinlichsten Zweiteilchenanregung bei  $\Delta\varepsilon = 2J$  zu sehen. Unterhalb jener Marke ist die energetisch günstigste Anregung in einen Zweiteilchenzustand diejenige mit dem Triplett-Endzustand, oberhalb wird ein spinloser Zustand für eine Anregung der wahrscheinlichste Endzustand.

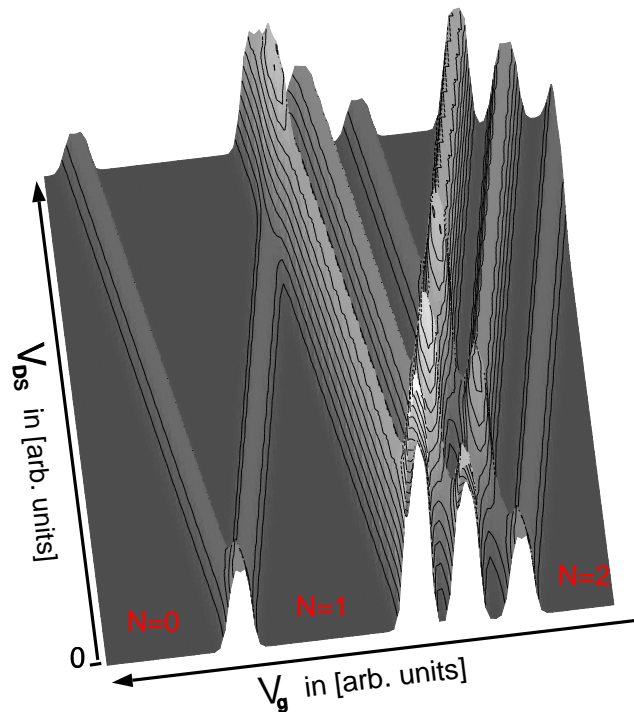
Im Folgenden wird nun aus dem atomaren Additionsspektrum aus Abbildung 4.3 der Leitwert  $G$  berechnet. Diese Methode ist nur bei geringen Kopplungen  $\Gamma$  erlaubt, zumal bei hohen Werten der Kondo-Effekt an Bedeutung gewinnt, und dieser mit diesem einfachen Verfahren nicht beschreibbar ist. Daher wird das Ergebnis ausschließlich Quantendots im Coulomb-Blockade-Regime beschreiben. Der Kondo-Effekt wird in der einfachen Methode nicht berücksichtigt, da zu seiner theoretischen Realisation das Andersonmodell gelöst und das Endresultat, die Spektralfunktion des Quantenpunktes, zur Berechnung des Leitwerts herangezogen werden müsste, um die Vielteilchenphysik richtig zu beschreiben. Im Gegensatz dazu wird hier nur das atomare Spektrum verwendet, um einen ersten Anschluss an das Experiment bei niedrigen Kopplungen zu gewinnen.

Versieht man die Linien des atomaren Spektrums mit einer endlichen Breite von  $\frac{1}{10}U$ , was in etwa einer realen Hybridisierung mit den 2DEG-Bädern entspricht, so kann man mit der Formel (4.14) den Leitwert  $G$  berechnen und erhält für den Fall der Wechselwirkungsterme (4.2) bis (4.4) das in Abbildung 4.5 gezeigte Bild. Hierbei wurde das Gewicht aller einzelnen Übergänge bezüglich einer temperaturabhängigen Realisierungen, etwa durch eine Boltzmann-artige



**ABBILDUNG 4.4:** Additionsspektrum für den Parametersatz aus Abbildung 4.2 in Abhängigkeit vom Levelabstand  $\Delta\varepsilon$ . Für den Fall verschwindender charge-flip-Korrelation sind im Vergleich zu Abbildung 4.2 einige Übergänge verboten (siehe Tabelle 4.1). Der Wechsel der Symmetrie des Grundzustandes des Zweiteilchenunterraumes ist an der einzigen Kreuzung der Anregungen zu sehen. Tieferliegende Anregungen ausgehend vom Zustand  $c$  sind ebenso wie im Fall endlicher charge-flip-Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen sehr unwahrscheinlich.

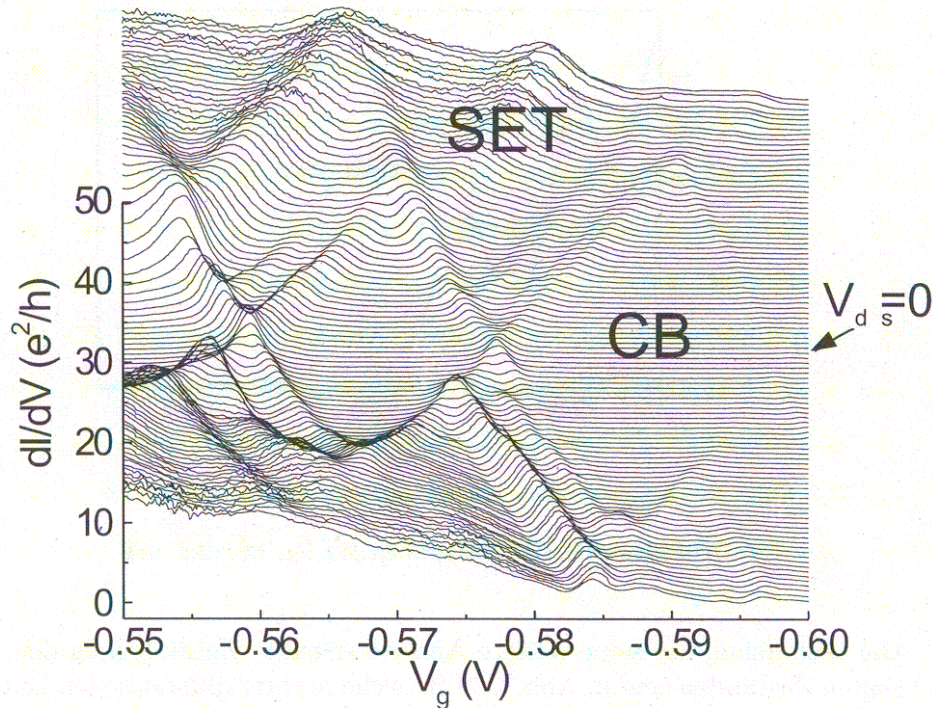
Gewichtung der Übergänge, vernachlässigt. Die Parameter wurden wie in Abbildung 4.3 gewählt. Der Wert für die Levelaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  beträgt  $0,5J$ . Der Leitwert wurde in Abhängigkeit von der Drain-Source-Spannung  $V_{DS}$  und der Gate-Spannung  $V_g$  berechnet. Unten in der Abbildung sind die Coulomb-Blockade-Täler für die Besetzungszahlen  $N = 0, 1$  und  $2$  zu sehen. Der Leitwert  $G = \frac{dI}{dV_{DS}}$  beschreibt die Änderung des Stromes bei steigender Drain-Source-Spannung  $V_{DS}$ . In den Coulomb-Blockade-Tälern ist dieser verschwindend, außerhalb ist dieser endlich. Die Täler verjüngen sich bei steigender Drain-Source-Spannung



**ABBILDUNG 4.5:** Leitwert  $G = \frac{dI}{dV_{DS}}$  in Abhängigkeit von der Spannung  $V_{DS}$  und der Gate-Spannung  $V_g$ . Die Achse  $V_g$  liegt dabei beim Nullpunkt der Drain-Source-Spannung  $V_{DS} = 0$ . Unten sind die Coulomb-Blockade-Täler für die Besetzungszahlen  $N = 0, 1$  und  $2$  zu sehen. Die Niveaufaltung beträgt  $\Delta\varepsilon = 0.5J$  und das verwendete Additionsspektrum ist der Abbildung 4.3 bei eben dieser Aufspaltung zu entnehmen. Je größer die Anzahl der möglichen Anregungen des Quantenpunktes im Transportfenster, dessen Größe durch den Abstand der chemischen Potentiale der Leitungselektrodenbäder, d.h. durch die Drain-Source-Spannung  $V_{DS}$ , bestimmt ist, desto höher ist der Strom durch den Quantenpunkt.

$V_{DS}$ , da das Transportfenster, d.h. der Bereich zwischen den Fermi-Kanten des Drain- und Source-Bades, immer größer wird und schließlich immer Anregungen von Zuständen bzw. Ladungsfluktuationen möglich sind. Der Strom und ebenso dessen Anstieg ist nämlich davon abhängig, wieviele Anregungen innerhalb des Transportfensters erlaubt sind, bzw. das Transportfenster bei gegebener Gate-Spannung  $V_g$  beinhaltet. Ein Maximum in der Funktion  $G$  entspricht einem Anstieg des Stromes und je nach Komplexität des Anregungsspektrums zeigt dieser mehrere Anstiegsschwellen bei gleicher Teilchenzahl  $N$  auf dem Dot, da unterschiedlich viele Zustände im  $N$ -Teilchenunterraum des Quantenpunktes innerhalb von Ladungsfluktuationen realisiert werden und zum Strom beitragen können.

Trägt man den Leitwert nach der Gate-Spannung  $V_g$  auf, so erhält man bei  $V_{DS} = 0$  das Abbild des Additionsspektrums (unten in Abbildung 4.5 und bei  $\Delta\varepsilon = 0.5J$  in Abbildung 4.3 zu sehen). Die angeregten Zustände des jeweiligen  $N$ -



**ABBILDUNG 4.6:** Experimentell bestimmter Leitwert  $G$  für einen Quantenpunkt [Sim99], dessen Geometrie einen Einzel-Elektronen-Transistor (SET) darstellt. Die rautenförmigen Coulomb-Blockade-Täler (CB) für eine Gate-Spannung  $V_g$ , die das Vorzeichen wechselt, sind deutlich zu erkennen. Die Parallelen der die Rauten begrenzenden Leitwertmaxima sind Signaturen von angeregten Zuständen in den jeweiligen  $N$ -Teilchenunterräumen des Quantenpunktes.

Teilchenunterraumes sind an der aufgespaltenen Struktur der  $N$ -Teilchen-Maxima zu ersehen. Hier sind der Übersicht wegen nur die Maxima für ( $N=1$ )- und ( $N=2$ )-Anregungen dargestellt. Aus dem Additionsspektrum in Abbildung 4.3 existieren 2 mögliche Übergänge vom unbesetzten Dot in einen einfach besetzten Zustand, deren Energien sich um  $\Delta\varepsilon$  unterscheiden. Da aber die Hybridisierung in dem gewählten Parametersatz doppelt so groß gewählt wurde, kann die Aufspaltung des Additionsspektrums im ( $N=1$ )-Maximum nicht beobachtet werden. Ebenso kann die Feinstruktur aufgrund der Levelaufspaltung im ( $N=2$ )-Maximum nicht aufgelöst werden. Die Nomenklatur bezieht sich hierbei auf den jeweiligen Endzustand der Anregung. Stattdessen beobachtet man 3 Peaks, die den Anregungen in Triplet- und Singulett-Zustände sowie in Zustände mit doppelt besetzten Orbitalen entsprechen. Eine genauere Auflösung kann auch hier wegen der zu großen Hybridisierung nicht beobachtet werden. Erst bei einer Levelaufspaltung in der Größenordnung der Hybridisierung ist eine Beobachtung aller Anregungen im

Detail möglich.

Bei Berücksichtigung der temperaturabhängigen Gewichte für die einzelnen Beiträge würde die beobachtbare Struktur weiter eingeschränkt, da nur die wahrscheinlichsten Zustände bedeutende Beiträge im Additionsspektrum bzw. im Leitwert liefern. So kommt es, dass für  $V_{DS} = 0$  im Experiment (siehe Abbildung 4.6) die Oszillationsmaxima nur eine einfache Ein-Peak-Struktur zeigen. In unserer Modellrechnung ist das die ( $N=2$ )-Anregung in den Triplet-Zustand. Erst bei genügend hohen Drain-Source-Spannungen sind angeregte Zustände im Experiment beobachtbar. In Abbildung 4.6 ist dies für einen lateralen Quantenpunkt gezeigt. Bei hoher Drain-Source-Spannung  $V_{DS}$  sind Signaturen von angeregten Zuständen ebenso wie in der theoretischen Rechnung erkennbar.

Der oben gezogene Vergleich der theoretischen Resultate und experimentellen Gegebenheiten für schwach gekoppelte Multiniveausysteme soll im Folgenden auf Systeme mit starker Kopplung ausgedehnt werden. In stark gekoppelten Quantenpunkt-Geometrien ist es nicht mehr hinreichend, das reine Additionsspektrum der Multiniveau-Störstelle zu betrachten, um Transportmessungen zu behandeln, vielmehr muss aufgrund der vorherrschenden Kondo-Physik das Anregungsspektrum mit Hilfe einer Vielteilchentheorie beschafft werden. Gleichzeitig wird dabei das benutzte vielteilchentheoretische Verfahren, welches sich einer Näherung bedient, mit einer exakten Theorie verglichen.

### 4.1.3 Transport im Kondo-Regime

Zunächst sollen mit der in dieser Arbeit realisierten und verwendeten Lösungsmethode zur Behandlung des Multiniveau-Störstellenmodells, der Non-Crossing-Approximation (NCA), die einfachsten Wechselwirkungsterme im lokalen Teil des Hamiltonoperators (4.1) bei Entartung untersucht werden. Im Anschluss daran wird eine realistische Wahl der Parameter verwendet und variiert, um den ein oder anderen Effekt zu beobachten. Wie ersichtlich werden wird, ist die Wahl der Parameter bzw. die Konstruktion der realen Quantendotgeometrie entscheidend bzgl. der berechneten bzw. gemessenen Resultate.

Bei der hier verwendeten Non-Crossing-Approximation (NCA, siehe hierzu Anhang A.1) handelt es sich um eine Störungstheorie in der Hybridisierung der atomaren Niveaus an die umgebenden Leitungselektronenbäder, die bei der Lösung des Multi-Level-Störstellenproblems eingesetzt wird. Die diagonalisierten Zustände des atomaren Problems, werden hierbei in einer Resolventenstörungstheorie renormiert. Mit diesen wird die Green-Funktion der Störstelle, bzw. das Spektrum, ermittelt. Innerhalb der Störungstheorie werden nur Graphen mit nicht kreuzenden Leitungsbandlinien verwendet, was eine selbstkonsistente Berechnung unter der Einschränkung auf die Graphen der Klasse mit nicht kreuzenden Leitungsbandlinien bedeutet. Die verwendete Näherung wird bei unendlich großer Coulombwechselwirkung und divergierendem Entartungsgrad exakt. Bei einer realen Wechselwirkung und bei endlichem Entartungsgrad, neigt die Theo-

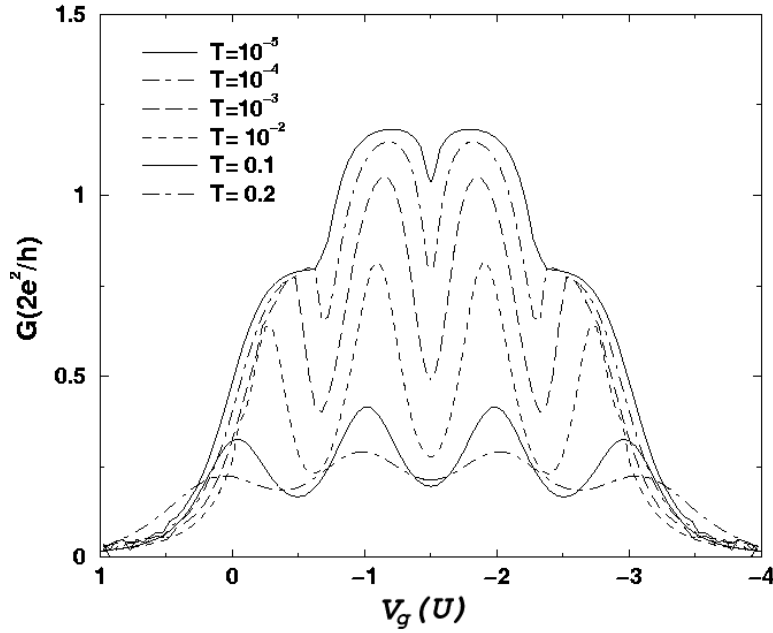
Zustände	Entartung	Teilchenzahl	Eigenenergien	Anregungsenergien
$ 4\rangle$	1	4	$4\varepsilon + 6U$	$ 3\rangle \rightarrow  4\rangle : \varepsilon + 3U$
$ 3\rangle$	4	3	$3\varepsilon + 3U$	$ 2\rangle \rightarrow  3\rangle : \varepsilon + 2U$
$ 2\rangle$	6	2	$2\varepsilon + U$	$ 1\rangle \rightarrow  2\rangle : \varepsilon + U$
$ 1\rangle$	4	1	$\varepsilon$	$ 0\rangle \rightarrow  1\rangle : \varepsilon$
$ 0\rangle$	1	0	0	

**TABELLE 4.2:** Die atomaren Zustände für einen Quantendot ohne Anbindung an ein Leitungselektronenbad mit zweifach entartetem Einteilchenniveau  $\varepsilon$ , verschwindender Hundscher Kopplung und der Coulombenergie  $U = U'$ . Neben dem Entartungsgrad der einzelnen Zustände sind ebenso Teilchenzahl, Eigenenergien sowie Anregungsenergien im atomaren Spektrum beziffert.

rie zu einer Unterschätzung der Kondo-Skala, und produziert auch quantitativ hervorragend Übereinstimmung mit exakten Methoden solange die untersuchten Temperaturen sowie Energien nicht unterhalb von einem Zehntel der Tieftemperaturskala liegen (siehe hierzu [Pru95b]). Diese Erkenntnisse gelten zumindest für die Betrachtung einer Ein-Level-Störstelle. Die Güte der NCA für die Multi-Level-Störstelle wird im Folgenden kurz beleuchtet, wobei mit den exakten Ergebnissen einer numerischen Renormierungsgruppentheorie verglichen wird [Izu98].

Betrachtet man ein System mit einem zweifach entartetem Niveau, verschwindender Hundscher Kopplung ( $J = 0$ ) und der dichteartigen Coulombwechselwirkung ( $U = U'$  wg. Rotationsinvarianz ggü. Drehungen im Orbitalraum), so erhält man ein Energieniveauschema wie in Tabelle 4.2 dargestellt. Wie ersichtlich existieren 5 verschiedene N-Teilchenzustände, startend vom leeren bis zum vollbesetzten Quantendot (Die Vollbesetzung entspricht 4 Elektronen auf dem Dot.). Neben den Eigenenergien sind ebenso alle im Spektrum vorhandenen Anregungsenergien beziffert. Die Differenzen der Anregungsenergien vom N- zum (N+1)-Teilchenzustand zur nächst höheren Teilchenzahl sind konstant, und der Abstand im Spektrum beträgt  $U$ . Bei nicht verschwindender Hybridisierung ist die Konstanz der Differenzen verantwortlich für die sogenannten Coulomb-Blockade-Oszillationen, die in Leitwertmessungen beobachtet werden [Mei91]. In Abbildung 4.7 ist der berechnete Leitwert  $G$  für unterschiedliche Temperaturen gezeigt und gegenüber der theoretischen Gate-Spannung  $V_g$  aufgetragen [Rie00]. Die Parameter wurden in Einheiten von  $U$  gewählt. Die Hybridisierung beträgt  $\Gamma = 0.1 U$ . Für hohe Temperaturen sind die Coulomb-Blockade-Oszillationen zu erkennen. In einem Experiment sind die Abstände der Coulomb-Blockade-Oszillationsmaxima proportional zur Wechselwirkungsenergie. Der Proportionalitätsfaktor wurde der Klarheit wegen in der Berechnung auf 1 gesetzt. Die Abstände der Oszillationsmaxima entsprechen so der Coulombenergie  $U$ .

Bei Erniedrigung der Temperatur steigt der Leitwert in allen Coulomb-Blocka-



**ABBILDUNG 4.7:** Der Theoretische Leitwert  $G$  gegenüber der Gate-Spannung  $V_g$  für einen Quantendot mit einem zweifach entarteten Einteilchenniveau für verschwindende Hundse Kopplung und einer Hybridisierung  $\Gamma = 0.1 U$  für unterschiedliche Temperaturen in Einheiten der Coulombwechselwirkung  $U$  [Rie00].

de-Minima bis hin zu einer Dominanz dieser Bereiche, was auf die Kondo-Resonanz zurückzuführen ist. Deren Ursache liegt darin, dass der Grundzustand des Systems ein Singulett-Zustand aus einem ungepaarten Spin oder einem nicht verschwindenden resultierenden Gesamtspin auf dem Dot und der Fermi-Kante nahen Leitungsbandzuständen des Source- und Drain-Kontaktes zusammengesetzt wird. Die bei tiefen Temperaturen relevante Singulett-Triplett-Anregung dieses Vielteilchenzustands manifestiert sich in einem Spinfluktuationspeak an der Fermi-Kante, der sogenannten Kondo-Resonanz. Dies geschieht unterhalb der Kondo-Temperatur  $T_K$ . Da in der Berechnung des Leitwerts die Spektralfunktion des Quantenpunkts eingeht, ist das Erwaschen der Kondo-Resonanz hier verantwortlich für den bei absinkender Temperatur zunehmenden Leitwert. Die Kondo-Resonanz zeigt sich dabei in allen Tälern, da aufgrund der einfachen Wechselwirkung jeder Grundzustand der  $N$ -Teilchenunterräume mit Ausnahme des leeren bzw. vollen Dots Zustände mit nicht resultierenden Gesamtspin aufweist. Insbesondere herrscht für den Zweiteilchenunterraum eine Singulett-Triplett-Entartung.

Das Andersonmodell kann durch die Schrieffer-Wolff-Transformation [Sch66] auf das Kondo-Modell abgebildet werden, in dem ein lokalisierter Spin mit einem Leitungsband über einen antiferromagnetischen Austauschterm  $J_{SW}$  wechselwirkt. Innerhalb dieser Transformation wird die Präsenz der Störstelle durch

eine effektive magnetische Wechselwirkung  $J_{SW}\vec{S}_f\vec{s}_0$  mit

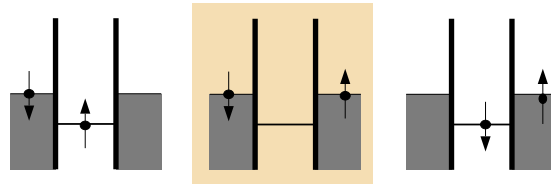
$$J_{SW} = -\frac{V^2U}{|\varepsilon|(\varepsilon + U)} \quad (4.17)$$

ersetzt. Hierbei ist  $\vec{S}_f$  der ungepaarte Spin der Störstelle und  $\vec{s}_0$  der Leitungselektronenspin an der Stelle der Störstelle. Der Austausch  $J_{SW}$  bestimmt die Kondo-Temperatur  $T_K$ , welche mit

$$T_K = D\sqrt{2J_{SW}\rho_0} \exp\left\{\frac{1}{2\rho_0J_{SW}}\right\} \quad (4.18)$$

gegeben ist, wobei  $\rho_0$  der Leitungsbandzustandsdichte an der Fermi-Kante entspricht.

Die Formel (4.18) beschreibt den Kondo-Effekt bei einem Elektronenfüllstand 1 für das Einniveausystem. In Abbildung 4.8 ist der Austauschprozess schematisch für einen Quantendot dargestellt. Der Zustand des Quantenpunktes mit Spin  $S = +\frac{1}{2}$  (links) kann über einen virtuellen Zustand (Mitte) in den mit Spin  $S = -\frac{1}{2}$  (rechts) übergehen. Durch diesen Co-Tunnelprozess kann der Spin auf der Störstelle fluktuieren.



**ABBILDUNG 4.8:** Antiferromagnetische Spinfluktuation für einen Quantendot mit Füllstand 1. Der Austausch verläuft über einen virtuellen Zustand (Mitte) von rechts nach links oder umgekehrt. Dabei verändert sich das Vorzeichen des Spins auf der Störstelle (Abbildung nach [Sas00]).

Für den Elektronenfüllstand 2 im Zweiniveausystem (Halbfüllung) ist ebenfalls eine Kondo-Resonanz im Spektrum vorhanden, was am Temperaturverhalten am mittleren Coulomb-Blockade-Minimum in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Ebenso kann analog zu Füllstand 1 ein antiferromagnetischer Austausch konstruiert werden [Sas00]. Hierbei entscheidend sind die Zustände mit ganzzahligem Spin, die durch die Bäder abgeschirmt werden. Bei dem verwendeten Wechselwirkungsterm sind dies die „beiden“ Triplet-Zustände  $|\uparrow, \uparrow\rangle$  und  $|\downarrow, \downarrow\rangle$ . Alle anderen Zweiteilchenzustände besitzen den Gesamtspin ( $S=0$ ).

Da alle Zweiteilchenzustände entartet sind, ist der Abschirmprozess besonders effizient. Unter Berücksichtigung der Hundischen Kopplung ist die Entartung der Zustände im Zweiteilchenunterraum des Quantendots im Vergleich der hier gezeigten Rechnung gebrochen und man kann nach Triplet, Singulett und

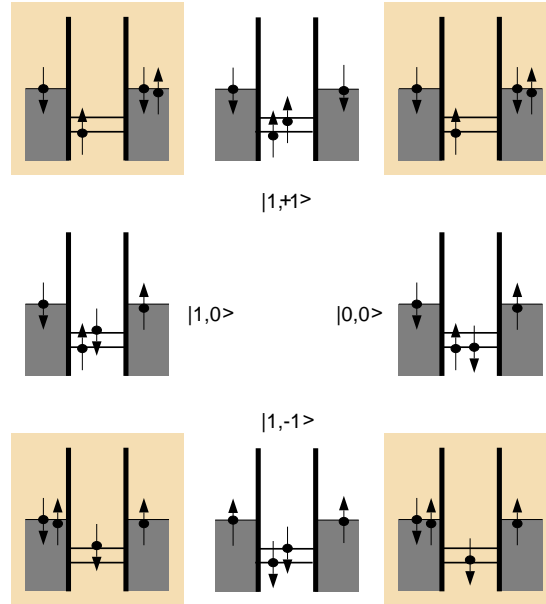
Zuständen mit doppelt besetzten Einteilchenniveaus unterscheiden. Die Aufhebung der Entartung schwächt die Effizienz des Abschirmvorgangs, so dass eine Beobachtung des Spin-Kondo-Effekts bei geradzahligem Spin nur bei sehr hohen Hybridisierungen stattfinden kann.

Wesentlich für den Spin-Kondo-Effekt bei geradzahligem Spin  $S = 1$  sind die Triplett-Zustände und deren Abschirmung. Der resultierende Gesamtspin ( $S=1$ ) kann ebenso wie im Fall des Füllstandes 1 durch Flip-Prozesse fluktuieren. In Abbildung 4.9 sind die zugehörigen Zustände einer Spinfluktuation gezeigt, deren Abfolge analog zum Einniveaumodell einen spin-flip-Prozess verwirklichen. Diese Prozesse besitzen ebenso wie im Einniveaumodell virtuelle Zwischenzustände, die an den Abbildung an den Ecken gezeigt sind. Die Singulett-Zustände ( $S=0$ ) tragen hierbei nur sekundär zum Spin-Kondo-Effekt bei, indem sie die Effektivität des Abschirmprozesses durch zusätzliche Prozesskanäle beim spin-flip-Prozess vergrößern. Stellvertretend ist in Abbildung 4.9 rechts ein Singulett-Zustand gezeigt. Der linke Zustand symbolisiert einen Triplett-Zustand. Analog kann wie im Einniveau-Fall ein Co-Tunnel-Prozess konstruiert werden, dabei klappt ebenso der Spin im Quantendot um.

Eine erst kürzlich erschienene experimentelle Studie [Wil01] beweist, dass in einem System zweier elektrostatisch gekoppelter Quantenpunkte ebenso ein Kondo-Effekt ohne die Involvierung eines lokalen Spins beobachtbar ist. Hierbei handelt es sich um eine Kondo-artige Resonanz, die aufgrund der Abschirmprozesse eines orbitalen Pseudospins durch die umliegenden Leitungselektronenbänder realisiert wird. In der hier gezeigten Rechnung für entartete Niveaus kann dieser Effekt jedoch nicht von einem konventionellen Spin-Kondo-Effekt getrennt werden, da sowohl Spin als auch orbitaler Pseudospin zugleich betrachtet werden, so dass die Resonanz ebenso Beiträge eines orbitalen Kondo-Effekts besitzen sollte. Eine genauere weiterführende Betrachtung wäre hier von Bedeutung, um eine verallgemeinerte Kondo-Theorie zu etablieren, die eine Abschirmung eines Pseudospins jeglichen Ursprungs beschreibt.

Die Beobachtung einer Kondo-Resonanz für den Füllstand von 2 Elektronen steht zunächst im Widerspruch zum even-odd-Effekt (siehe Abschnitt 2.1). Aber der stark vereinfachte Wechselwirkungsoperator ohne die Hundsche Kopplung und der damit verbundene hohe Entartungsgrad der zweifach besetzten Zustände des Quantenpunktes sind verantwortlich für die hohe Effizienz des Abschirmprozesses bei einem Füllstand von 2 Elektronen und damit für den beobachteten Kondo-Effekt.

Bei Absenz einer Resonanz an der Fermi-Kante sinkt das Minimum im Leitwert in Abbildung 4.7 bei sinkender Temperatur weiter ab, was bei leerem bzw. vollem Quantenpunkt der Fall ist, da diese Zustände auf dem Dot einen resultierenden Gesamtspin  $S=0$  aufweisen. Der Kondo-Effekt kann daher hier nicht eintreten und demnach ist keine Resonanz zu beobachten. Der sinkende Leitwert entspricht einer geringeren Temperaturverbreiterung im Spektrum. Daher sinkt der Leitwert am rechten und linken Bildrand bis hin zu gemäßigt niedrigen

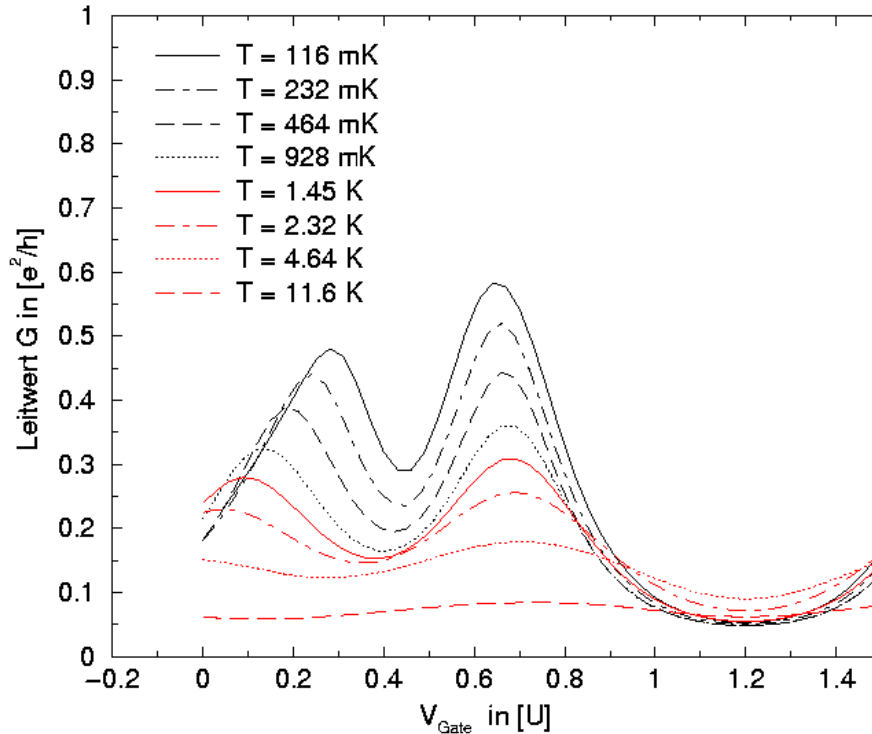


**ABBILDUNG 4.9:** Mögliche Prozesse einer antiferromagnetischen Spinfluktuation für einen Quantendot mit Füllstand 2, der durch ein Multilevelsystem beschrieben wird. Der Austausch verläuft über die grau hinterlegten virtuellen Zwischenzustände. Dabei verändert sich das Vorzeichen des Spins auf der Störstelle. Nur die 3 gezeigten Triplett-Zustände (oben, links (symbolisch), unten) sind für den Spin-Kondo-Effekt verantwortlich. Die anderen Zustände, rechts symbolisch stellvertretend der Singulett-Zustand, fungieren als Zwischenzustände (Abbildung nach [Sas00]) in einem Abschirmprozess höherer Ordnung.

Temperaturen. Bei extrem niedrigen Temperaturen überwiegt die Dominanz der Kondo-Physik der in der Teilchenzahl benachbarten Zustände und der Leitwert gewinnt wieder an Wert.

Die Höhe des Leitwertes sollte für sehr tiefe Temperaturen den Wert  $\frac{4e^2}{h}$  erreichen. Bei den betrachteten Temperaturen zeigt die Kondo-Resonanz ein Sättigungsverhalten bei einem Wert von  $\frac{2.4}{h} e^2$ . Die NCA-Lösung für entartete Niveaus unterschätzt daher diesen Wert um ein beträchtliches Quantum. Diese Ungenauigkeit ist zurückzuführen auf die verwendete Näherung zur Lösung des Störstellenproblems, wobei der Grund für das Nicht-Erreichen des unitären Limes in der Vernachlässigung von kreuzenden Graphen [Hei00] liegt. Die NCA-Näherung schließt nämlich bereits in 4. Ordnung der Störungstheorie in der Hybridisierung Graphen aus (siehe Anhang A.1). Trotzdem zeigt die NCA-Lösung bei gemäßigt hohen Temperaturen bis zu  $T = 0.01 U$  qualitative gute Übereinstimmung mit der Wilsonschen Renormierungsgruppentheorie (NRG) [Izu98], die diesen Limes erreicht, was die Verwendung der NCA-Näherung überhalb der angesprochenen Temperatur rechtfertigt. Die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen in führen-

der Ordnung in der NCA zeigt nur marginale Verbesserungen und rechtfertigt in keiner Weise den numerischen Aufwand [Hei00].



**ABBILDUNG 4.10:** Leitwert  $G$  für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Gate-Spannung  $V_g$ . Für die Hundsche Kopplung wurde  $J = J_C = 0.1 U$  und für die gesamte Hybridisierung  $\Gamma = \Gamma_S + \Gamma_D = 0.1 U$  gewählt. Bei Erniedrigung der Temperatur erwächst im Spektrum des Dots zwischen den Ladungsfluktuationsspeaks der Ein- und Zweiteilchenzustände die Kondo-Resonanz, da sich ein ungepaarter Elektronenspin auf dem Dot befindet. Mit abnehmender Temperatur nimmt bei  $V_g = 0.3 U$  der Leitwert zu. Zwischen den Ladungsfluktuationen zwischen den Zwei- und Dreiteilchenanregungen ist dies nicht der Fall, obwohl der Zweiteilchengrundzustand den Spin 1 besitzt, was auf die zu geringe Hybridisierung zurückzuführen ist. Die Leitfähigkeit nimmt bei  $V_g = 1.2 U$  bei tieferen Temperaturen aufgrund der zu niedrigen Kondo-Skala nur ab. Das unterschiedliche Verhalten der Blockade-Minima beschreibt einen even-odd-Effekt.

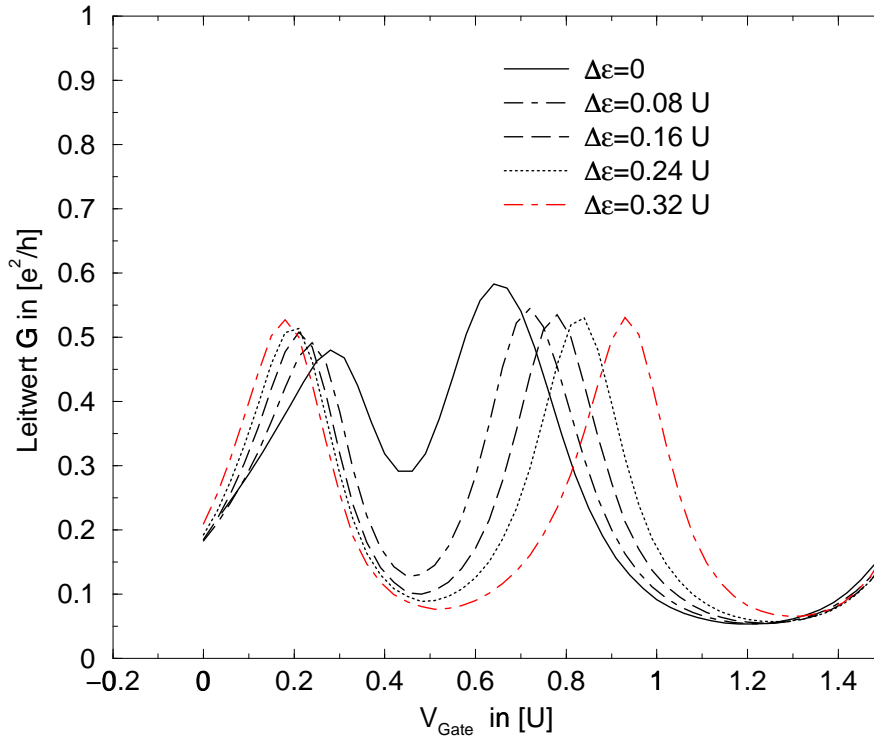
Betrachtet man für  $U = 2.5 \text{ meV}$  den Parametersatz mit der Gesamthybridisierung  $\Gamma = 0.1 U$  mit endlicher Hundscher Kopplung ( $J = J_C = 0.1 U$ ) bei entarteten Niveaus, so erhält man ein Zustandsschema, welches der Tabelle 4.1 im Falle  $\Delta\varepsilon = 0$  entspricht. Ausgehend von dieser atomaren Struktur erhält man das in Abbildung 4.10 gezeigte Temperaturverhalten des Leitwer-

tes. Dieser ist nur für einen kleinen Bereich der Gate-Spannung  $V_g$  gezeigt, da die Kurven symmetrisch zur Gate-Spannung  $V_g = 1.2 U$  liegen. Für hohe Temperaturen sind die Coulomb-Blockade-Oszillationen bei  $V_g = 0$  und  $0.7 U$  zu erkennen. Sie sind durch die atomaren Anregungen in Ein- und Zweiteilchenzustände verursacht. Alle Einteilchenzustände bzw. der energetisch günstigste Zweiteilchenzustand (Triplett) besitzen einen ungepaarten Gesamtspin. Bei den untersuchten Temperaturen zeigt sich der Kondo-Effekt nur bei einfach besetzten Zuständen bei  $V_g \approx 0.3 U$ . Die niedrige Hybridisierung ist verantwortlich für die äußerst niedrige Kondo-Temperatur bezüglich geradzahligem Spin. Die große Aufspaltung der Zweiteilchenzustände durch die Hundsche Kopplung  $J$  verringert nämlich im Vergleich zum Parametersatz zu Abbildung 4.7 die Effizienz des in Abbildung 4.9 dargestellten Austauschprozesses, da die Austauschprozesse höherer Ordnung über ( $S=0$ )-Zustände an Bedeutung verlieren (Prozess über die rechte Seite in Abbildung 4.9), und so sinkt der Leitwert im Bereich des Coulomb-Blockade-Minimums bei  $V_g \approx 1.2 U$  bei abnehmender Temperatur, da die relevante Temperaturskala nicht erreicht wird. Ausgehend von den Positionen der Coulomb-Blockade-Maxima wandern, in Übereinstimmung mit NRG-Resultaten für das Zwei-Level-System [Izu00] und dem Experiment [Gol98b], die Maxima des Leitwertes aufgrund des Kondo-Effekts aufeinander zu, bis bei tiefsten Temperaturen das Blockade-Minimum nicht mehr zu erkennen ist (der Übersicht halber nicht gezeigt).

Wie im oberen Parametersatz kann durch die Unzulänglichkeit der NCA-Lösung der unitäre Limes nicht erfüllt werden, was bei wesentlich tieferen Temperaturen als dargestellt ersichtlich ist. Dennoch ist die Qualität der Rechnung nicht von der Hand zu weisen. In der gezeigten Kurve kann ein even-odd-Effekt beobachtet werden. Desweiteren stimmt das oben beschriebene Verhalten der Maxima bei tiefer werdenden Temperaturen mit dem Experiment überein [Gol98b] (eine entsprechende gemessene Leitwertkurve ist in Abbildung 2.4 gezeigt).

Lediglich das Temperaturverhalten des odd-Minimums in der Messung kann nicht exakt modelliert werden. Im Experiment verringert sich der Leitwert bei abnehmenden relativ hohen Temperaturen und steigt bei niedrigeren Temperaturen wieder an, wohingegen in der Rechnung der Anstieg des Leitwertes allenfalls stagniert. Bei sehr hohen Temperaturen der Ordnung der Coulombenergie  $U$  sind die Ladungsfluktuationen in der Leitwertskurve noch nicht deutlich ausgeprägt, und bei etwas tieferen Temperaturen dominiert bereits die Kondo-Physik, so dass zu vermuten ist, dass eben jener Effekt bei niedrigerer Hybridisierung besser zu beobachten ist.

In Abbildung 4.11 wird bei konstanter Temperatur  $T = 116 mK$ , einer Hundschen Kopplung von  $J = J_C = 0.1 U$  und einer gesamten Hybridisierung  $\Gamma = 0.1 U$  die Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  variiert. Dabei bleibt der Schwerpunkt der Einteilchenniveaus konstant, so dass das energetisch niedrigere Einteilchenniveau relativ zu dem chemischen Potenzial der Bäder absinkt. Durch die Erhöhung



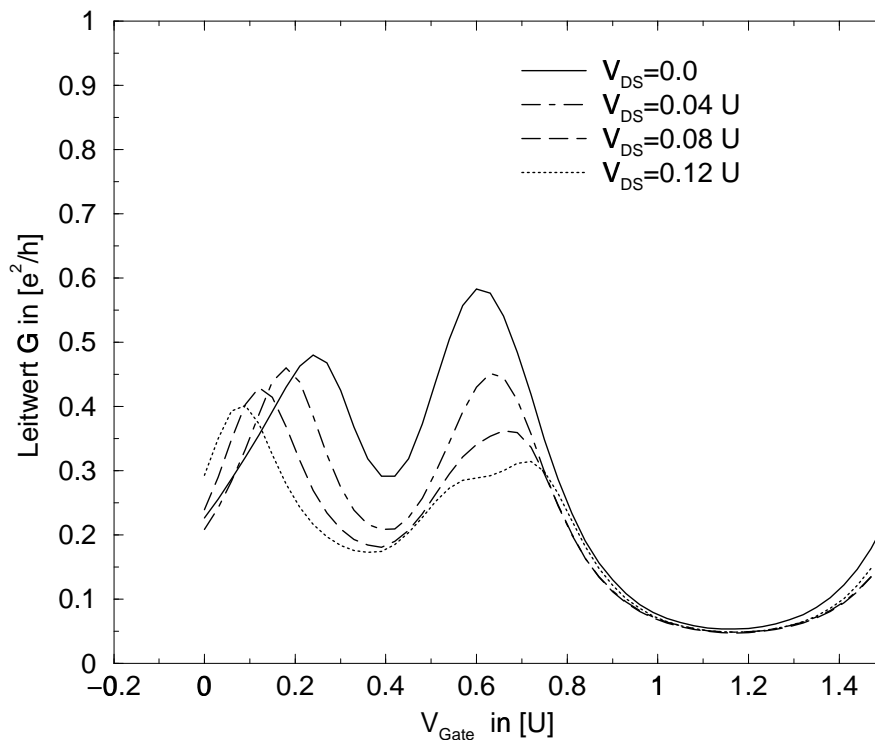
**ABBILDUNG 4.11:** Leitwert  $G$  in Abhängigkeit von der Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  bei einer Temperatur  $T = 116 \text{ mK}$ . Durch die Erhöhung der Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  wird das System bei konstanter Temperatur von einem Zwei-Level-System im Kondo-Regime auf ein effektives Ein-Level-System reduziert. Die verbleibenden Parameter wurden wie in Abbildung 4.10 gewählt.

der Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  wird das System bei konstanter Temperatur von einem Zwei-Level-System auf ein effektives Ein-Level-System reduziert. Die Kondo-Temperatur im Einlevel-Fall im odd-Minimum ( $N=1$ ) ist hierbei wesentlich geringer, da nur noch ein Niveau am Tunnelprozess beteiligt ist, und die Besetzung des energetisch höherliegenden Niveaus ist für steigende Niveaufspaltung immer unwahrscheinlicher ist. Der sinkende Leitwert  $G$  bei etwa  $V_g \approx 0.3 U$  ist Indiz dafür. Es ist daher nicht verwunderlich, dass sich die Maxima ähnlich wie bei einer Temperaturerhöhung in Abbildung 4.10 auseinander bewegen. Mit steigender Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  wird die ( $N=1$ )-Anregung zusätzlich zu niedrigeren Gate-Spannungen  $V_g$  bewegt, da sich der niederenergetische Einteilchenzustand bei konstanter Gate-Spannung zu günstigeren Energien bewegt, da der energetische Schwerpunkt bei der Niveaufspaltung konstant gewählt ist. Die ( $N=2$ )-Anregung, welche für kleine Niveaufspaltungen Triplett-Anregungen widerspiegelt, beschreibt bei  $\Delta\varepsilon = 0.32 U$  bereits einen Übergang in einen Zustand mit

dem doppelt besetzten energetisch am günstigsten liegenden Niveau, was ein Indiz für den Übergang zu einem effektiven Einniveaumodell ist. Die energetische Abhängigkeit des Triplett-Zustands vom Niveauabstand  $\Delta\varepsilon$  bewirkt ein Schieben des ( $N=2$ )-Maximums zu höheren Spannungen hin, was aus der Abhängigkeit der Anregungsenergie vom Niveauabstand hervorgeht, die in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Zusammenfassend sind daher die Erniedrigung der Kondo-Temperatur  $T_K$  und das veränderliche Anregungsspektrum für die energetisch am günstigsten liegenden Zustände für die Drift der Maxima verantwortlich. Hiermit ist ebenso gezeigt, dass es für sehr große Werte für die Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  gerechtfertigt ist, ein Einniveausystem zu betrachten, da für diesen Parameterbereich die Einteilchenniveaus sukzessive aufgefüllt werden. Diese wurden daher verständlicherweise als erste zur Beschreibung von Quantendots herangezogen [Mei91, Mei93, Izu00]. Ein even-odd-Effekt wird dann aufgrund der sukzessiven Auffüllung der Einteilchenniveaus mit zwei Elektronen trivialerweise zwingend.

In Abbildung 4.12 ist der Leitwert  $G$  in Abhängigkeit von der Gate-Spannung  $V_g$  bei einer Temperatur  $T = 116$  mK für unterschiedliche Drain-Source-Spannungen  $V_{DS}$  mit der Hundschen Kopplung  $J = J_C = 0.1 U$  und einer gesamten Hybridisierung von  $\Gamma = 0.1 U$  dargestellt. Bei einer Erhöhung der Unterschiede der chemischen Potentiale der an den Dot koppelnden Leitungsbänder erniedrigt man den Leitwert  $G$ . Die Abnahme des Leitwertes  $G$  im odd-Minimum ist bei  $V_{Gate} \approx 0.4 U$  zu erkennen. Die einzelnen Peaks der Resonanz sind an den verschobenen oberen Leitungsbandkanten gepinnt. Die Resonanzen nehmen dabei an Höhe ab, was den Leitwert mindert. Der Peak an der energetisch günstigeren oberen Leitungsbandkante dominiert dabei, und daher wird das ( $N=1$ )-Leitwertmaximum nach links verschoben. Das ( $N=2$ )-Leitwertmaximum wird dagegen nur sehr schwach nach rechts verschoben, da die Kondo-Physik im Zweiteilchenunterraum bei der gewählten Hybridisierung und Temperatur keine große Rolle spielt, wie es auch in Abbildung 4.10 der Fall ist. Wie auch in der Betrachtung für Quantendots im Coulomb-Blockade-Regime (siehe Abbildung 4.5 und 4.6) zeigt sich hier im Kondo-Regime bei einer Verkipfung der chemischen Potentiale der Bäder die Signatur des Zweiteilchenmultipletts im Leitwert, was auf die Vergrößerung des Transportfensters zurückzuführen ist.

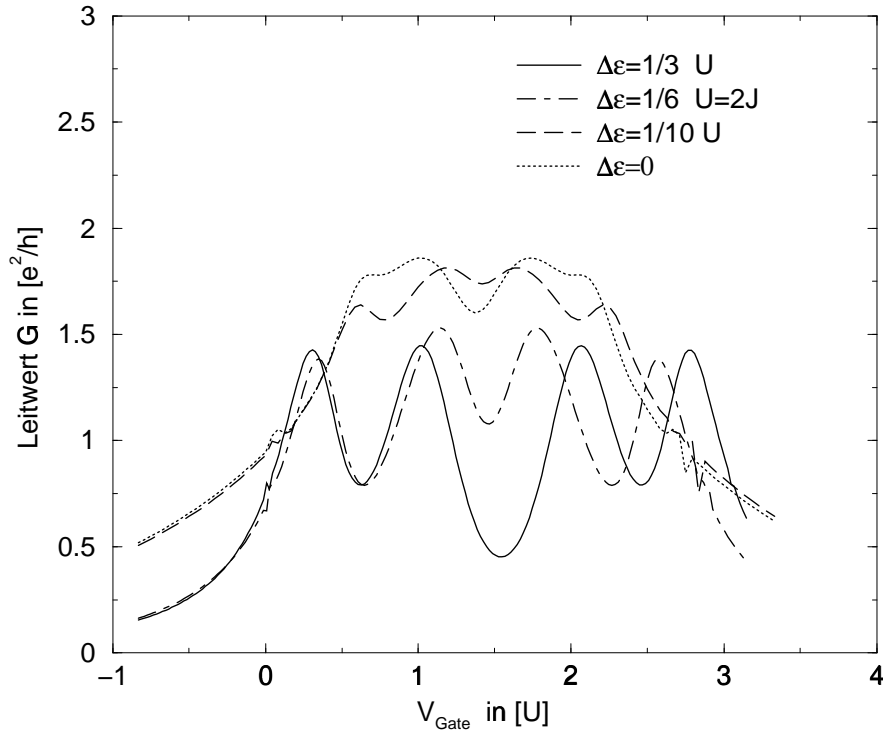
In Quantendots mit sehr starker Kopplung existieren experimentelle Ergebnisse, die auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnisse im Vergleich zu den bekannten liefern. In den meisten Quantendot-Realisierungen kann ein even-odd-Effekt beobachtet werden (siehe zum Beispiel [Gol98b]). Dieser Effekt ist allerdings nicht in allen Quantendots beobachtbar, d.h. in zwei aufeinanderfolgenden Tälern kann man durchaus einen Kondo-Effekt beobachten [Sch00]. In diesen Systemen spielt die Levelstruktur der  $N$ -Teilchenunterräume die wesentliche Rolle. Je nach Parametersatz kann in einem dieser Unterräume ein spinbehafteter oder spinloser Zustand der energetisch günstigere sein. Dies ist an den Eigenenergien in Abhängigkeit von der Levelaufspaltung in den Abbildungen 4.1 und 4.2 ersichtlich. Die Einteilchenzustände besitzen trivialerweise den Spin  $S = \pm\frac{1}{2}$ . Bei den



**ABBILDUNG 4.12:** Leitwert  $G$  in Abhängigkeit von der Gate-Spannung  $V_g$  für unterschiedliche Source-Drain-Spannungen  $V_{DS}$  bei konstanter Temperatur  $T = 116$  mK. Die verbleibenden Parameter wurden wie in Abbildung 4.10 gewählt. Bei zunehmenden Spannungen ist, wie auch in den Rechnungen sowie im Experiment im Coulomb-Blockade-Regime (siehe Abbildungen 4.5 und 4.6), eine Signatur der Multiplett-Aufspaltung zu beobachten.

Zweiteilchenzuständen ist der Spin des Grundzustands des Zweiteilchenunterraumes von der Niveaufspaltung und von der Hundschen Kopplung abhängig. Bei niedrigen Aufspaltungen ist der Grundzustand ein Spin-Triplett ( $S=1$ ), bei hohen ein Singulett-Zustand ( $S=0$ ). Bei genügend hohen Kopplungen und hinreichend tiefen Temperaturen kann der Kondo-Effekt basierend auf Spinfluktuationen nur bei spinbehafteten und gleichzeitig energetisch günstigen Zuständen auf dem Dot auftreten. Da bei Berücksichtigung der Hundschen Kopplung der Entartungsgrad der jeweiligen  $N$ -Teilchenunterräume weitgehend aufgehoben ist, ist die Effizienz des Austauschprozesses bei gerader Elektronenzahl sehr niedrig, so dass der Effekt nur bei extrem tiefen Temperaturen und hohen Kopplungen zu tragen kommt.

In Abbildung 4.13 ist der Leitwert  $G$  in Abhängigkeit von der Gate-Spannung  $V_g$  für verschiedene Niveaufspaltungen  $\Delta\varepsilon$  dargestellt. Um bei einer Temperatur von etwa 116 mK einen Kondo-Effekt bei Halbfüllung zu beobachten,



**ABBILDUNG 4.13:** Leitwert  $G$  in Abhängigkeit von der Gate-Spannung  $V_g$  für unterschiedliche Niveaufspaltungen  $\Delta\varepsilon$  bei starker Kopplung. Der verwendete Kopplungsparameter bzw. die Gesamthybridisierung liegt bei  $\Gamma = 0.5 U$ . Im mittleren Minimum spielt je nach Levelaufspaltung, bzw. je nach Gesamtspin des Zweiteilchengrundzustandes, der Kondo-Effekt eine wesentliche bzw. eine unwichtige Rolle. Die Niveaufspaltung, und somit das confinement-Potenzial, bzw. die Dot-Geometrie, bestimmt daher über die Beobachtung bzw. die Abwesenheit des even-odd-Effekts.

wurde bei einer Coulombwechselwirkung  $U = 600 \text{ meV}$  eine Hybridisierung von  $\Gamma = 0.5 U$  gewählt, wobei die Parameter dem Experiment angeglichen sind. Desweiteren wird der Einfachheit halber die charge-flip-Wechselwirkung vernachlässigt, was im Allgemeinen keine starke Einschränkung darstellt, da sich die Levelstruktur bezüglich dieser Vereinfachung nicht wesentlich verändert. Je nach Aufspaltung verändert sich die Symmetrie des Grundzustandes des Zweiteilchenunterraumes vom Triplet ( $\Delta\varepsilon < 2J$ ) zu einem Singulett-Zustand ( $\Delta\varepsilon > 2J$ ). Bei der betrachteten starken Kopplung ist für den ersteren Bereich ein Kondo-Effekt für ganzzahligen Spin zu erwarten, für den zweiten sollte sich dieser nicht zeigen.

Bei  $\Delta\varepsilon = 1/3 U$  ist die Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  so groß, dass es energetisch ungünstig ist, beide Spins zu einem ( $S=1$ )-Zustand trotz Gewinn der Hundsche Kopplungsenergie  $J$  zu formieren (siehe Abbildung 4.2 und Tabelle 4.1).

Der durch die Parameterwahl realisierte Grundzustand ist daher ein Singulett-Zustand mit dem energetisch günstigeren doppelt besetzten Orbital. Somit ist in diesem Fall zwischen den Maxima für die Anregungen in 2- und 3-Teilchenzustände bei etwa  $-1.5 U$  ein Einbruch der Leitfähigkeit zu erkennen, da der Grundzustand mit zwei Teilchen keinen Gesamtspin besitzt, und somit die Kondo-Physik bei der betrachteten Temperatur nicht von Bedeutung ist.

Bei einer Aufspaltung von  $\Delta\varepsilon = 2J$  ist der Triplett-Zustand mit dem Singulett-Zustand entartet. An dieser Stelle ist die Wahrscheinlichkeit, ein Triplett auf der Störstelle zu finden, etwa dreimal so hoch wie die für ein Singulett. Das System zeigt einen Kondo-Effekt und somit einen erhöhten Leitwert  $G$  bei Halbfüllung.

Bei immer kleiner werdender Aufspaltung  $\Delta\varepsilon$  nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Triplett-Zustand immer mehr zu. Der Kondo-Effekt spielt daher eine immer größere Rolle. Bei verschwindender Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon = 0$  ist zwar der Triplett-Zustand der wahrscheinlichste, aber im Gegenzug dazu wird die Besetzungswahrscheinlichkeit aller anderen Zustände immer niedriger, was die Effizienz des Austauschprozesses schwächt. Daher ist in diesem Fall ein leichter Rückgang des Leitwertes  $G$  im Vergleich zum benachbarten Parametersatz zu beobachten.

Somit ist gezeigt, dass sich bei unterschiedlicher Levelaufspaltung  $\Delta\varepsilon$ , welches im idealen Fall aus der Krümmung des confinement-Potenzials folgt, unterschiedliche Ergebnisse bezüglich des even-odd-Effekts ergeben. Das Zusammenspiel von Hundscher Kopplung und Niveaufspaltung erklärt hierdurch scheinbar widersprüchliche Experimente [Sch00, Gol98b]. Dieses Ergebnis unterstreicht die Wichtigkeit der Berücksichtigung eines komplexen Wechselwirkungsmodells für die Erklärung von Leitwertmessungen an Quantendots im Kondo-Regime.

#### 4.1.4 Kurze Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Vielteilchenphysik von Quantendots, die eine experimentelle Realisierung von Multi-Level-Anderson-Störstellen darstellen, untersucht.

Durch die Berücksichtigung von zwei Einteilchenniveaus als Minimalmodell für einen Quantendot mit nahezu entarteten Einteilchenzuständen war es zunächst möglich, im Coulomb-Blockade-Regime gemessene Leitwertkurven mit den theoretischen Kurven zu vergleichen. Durch die Berechnung des bloßen Additionsspektrums für einen Quantenpunkt mit der Hundschen Kopplung  $J = 0.1 \text{ meV}$ , der Coulombenergie  $U = 10 J$  und der Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon = 0.5 J$  werden in den Daten nicht nur die Form der Coulomb-Blockade-Täler in der differentiellen Leitfähigkeit verifiziert, sondern auch die experimentell gefundenen Signaturen von angeregten Zuständen im jeweiligen N-Teilchenunterraum aufgrund der zugrundeliegenden Multiplettstruktur gefunden.

Im Kondo-Regime für eine Hybridisierung  $\Gamma$  von einem Zehntel der Coulombenergie  $U$  wurde sodann zunächst im Falle der Entartung der Einteilchenniveaus und bei verschwindender Hundscher Kopplung der Leitwert bestimmt. Hierbei wird in

jedem der Coulomb-Blockade-Minima der Kondo-Effekt beobachtet, was auf die hohe Entartung der N-Teilchenzustände zurückzuführen ist, die die Effizienz des antiferromagnetischen Austausch eines lokalen Spins mit den Leitungsbandzuständen erhöht. Dabei steigt der Leitwert bei Erniedrigung der Temperatur in diesen Bereichen bis hin zu einer gewissen Sättigung. Jedoch wird der Sättigungswert, der durch den unitären Limes gegeben ist, nicht erreicht, was seinen Ursprung in der Vernachlässigung von Graphen in der verwendeten Lösungsmethode der Non-Crossing-Approximation hat. Dennoch ergibt sich im experimentell zugänglichen Temperaturbereich qualitativ eine gute Übereinstimmung mit Rechnungen mit der Wilsonschen Renormierungsgruppentheorie (NRG) [Izu98], die den unitären Limes reproduziert, was die Verwendung der Näherung für den Vergleich mit Experimenten rechtfertigt.

Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Hundischen Kopplung  $J$  wird ein even-odd-Effekt beobachtet. Bei ungeraden Füllständen, d.h. bei einem lokalen Spin von  $S = \frac{1}{2}$ , wird der Kondo-Effekt beobachtet, bei einem geraden Füllstand mit  $S = 1$  nicht. Bei geraden Füllständen und experimentell realisierbaren Temperaturen zeigt sich kein Anstieg des Leitwerts im entsprechenden Coulomb-Blockade-Tal. Die Kondo-Temperatur liegt in diesen Bereichen weitaus niedriger als bei verschwindender Hundischer Kopplung, da die Effizienz des Austausches durch die Aufhebung der Entartung wesentlich geschwächt wird.

Im Anschluss daran wurde der Leitwert hinsichtlich der Aufspaltung der Einteilchenniveaus untersucht. Hierbei wird ersichtlich, dass bei steigender Niveaufspaltung die Kondo-Temperatur in den Coulomb-Blockade-Tälern sinkt, was ebenso durch die Aufhebung der Entartung bedingt ist. Der Übergang bei steigender Niveaufspaltung zu zwei effektiven Einlevel-Systemen wird hier ebenso ersichtlich.

Im Falle einer endlicher Drain-Source-Spannung wird die Kondo-Temperatur im Coulomb-Blockade-Tal für ungerade Besetzungszahlen reduziert, da im Spektrum des Dots die Quasiteilchenresonanz aufspaltet und deren Maxima an Leitungsbandkanten gepinnt sind, und da desweiteren deren Intensität sinkt.

Bei genügend großer Spannung sind mehrere Zustände auf dem Dot im Tunnelprozess involviert. Im zweifach besetzten Quantenpunkt kann die Ladung über zwei Prozesskanäle fluktuieren. Hierbei handelt es sich um die niederenergetischen Triplett- und Singulett-Zustände. Im Ladungsfluktuationsmaximum ist daher eine Doppelpeakstruktur zu erkennen.

Die Betrachtung von Quantendots mit überaus starker Kopplung, hier die Hälfte der Coulombwechselwirkung, zeigt, dass die Aufspaltung der Einteilchenniveaus über die Abwesenheit oder die Beobachtung eines even-odd-Effekts entscheidet. Bei sehr hoher Niveaufspaltung wird bei Füllstand 2 kein Kondo-Effekt beobachtet, was durch den spinlosen Grundzustand des Zweiteilchenunterraumes begründet ist. Bei geringer Niveaufspaltung zeigt sich der Kondo-Effekt deutlich, da in diesem Fall der Grundzustand ein Spin-Triplett ist. Diese Beobachtung lässt somit schließen, dass die Dot-Geometrie, die das confinement-Potenzial und

somit die Niveaufspaltungen definiert, über die Beobachtung oder die Abwesenheit des even-odd-Effekt entscheidet, was ein überaus bedeutendes Ergebnis darstellt, da dadurch widersprüchliche Experimente [Gol98b, Sch00] nachvollziehbar sind.

## 4.2 Dynamische Molekularfeldtheorie für das Multiband-Hubbardmodell

In diesem Abschnitt werden Modellrechnungen für das Multiband-Hubbardmodell im Rahmen der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) vorgestellt. Die dabei verwendete Näherung ist für den interessierten Leser detailliert in Kapitel 3 beschrieben (siehe hierzu auch die Review-Artikel [Pru95a, Geo96]). In der DMFT ist die wesentliche Näherung, die Einteilchenselbstenergie als lokale Größe, d.h.  $\vec{k}$ -unabhängig, anzusehen. In der Konsequenz dieser Näherung ergibt sich die Möglichkeit, das resultierende Vielteilchenproblem auf ein Störstellenproblem abzubilden, was die Möglichkeit einer selbstkonsistenten numerischen Berechnung der Einteilchenselbstenergie eröffnet.

Der Hamiltonoperator des Multiband-Hubbardmodells ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i,\alpha\sigma} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu) \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{i,j,\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} \\
&+ U \sum_{i\alpha} \hat{n}_{i\alpha\uparrow} \hat{n}_{i\alpha\downarrow} + \frac{U'}{2} \sum_{i\alpha,\beta,\sigma,\sigma'}^{\alpha\neq\beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma'} \\
&- \frac{J}{2} \sum_{i\alpha\beta,\sigma}^{\alpha\neq\beta} \hat{n}_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\beta\sigma} + J \sum_{i\alpha\beta,\sigma}^{\alpha\neq\beta} d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\beta\downarrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow} d_{i\beta\uparrow} \\
&+ J_C \sum_{i\alpha\beta,\sigma}^{\alpha\neq\beta} d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow}^\dagger d_{i\beta\downarrow} d_{i\beta\uparrow}. \tag{4.19}
\end{aligned}$$

Die erste Zeile des Modell-Hamiltonians beschreibt den tight-binding-Term, die nachfolgenden Terme die lokalen Zweiteilchenwechselwirkungen.  $d_{i\alpha\sigma}$  ist der Vernichtungsoperator bezüglich eines Zustandes auf dem Gitterplatz  $i$  mit dem Index  $\alpha$  und Spin  $\sigma$ ,  $\hat{n}_{i\alpha\sigma}$  entspricht dem Dichteoperator mit der Schreibweise  $d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma}$ . Die Zweiteilchenwechselwirkungsterme beschreiben die intra-orbitale und inter-orbitale Coulombwechselwirkung mit den Parametern  $U$  und  $U'$ , die Hundische Kopplung  $J$  und die charge-flip-Wechselwirkung  $J_C$ . Aus den Coulombintegralen für  $d$ -Orbitale ergibt sich als gute Näherung  $J_C = J$ . Eine genauere Beschreibung der Wechselwirkungsterme ist in Abschnitt 2.2 gegeben.

Im Folgenden soll innerhalb von Modellrechnungen die Auswirkungen einer Entartung der Einteilchenniveaus im Hubbardmodell untersucht werden. Hierzu wird das einfachste kinetische Modell diskutiert, in dem die tight-binding-Hüpfmatrix  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  diagonal bezüglich der Orbitale ist und nur Nächste-Nachbar-Prozesse

berücksichtigt werden. Somit gilt für die Hüpfmatrixelemente:

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = -t \delta_{\alpha\beta} \delta_{\langle i,j \rangle}. \quad (4.20)$$

Innerhalb der Selbstkonsistenz wird bei der Berechnung der lokalen Greenfunktion im Gitter (siehe Kapitel 3) entweder eine semi-elliptische Modellzustandsdichte

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G(\varepsilon_{\vec{k}}) = \int d\varepsilon \frac{2}{\pi t} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{t}\right)^2} G(\varepsilon), \quad (4.21)$$

mit der Bandbreite  $W = 2t$  oder eine Gaußsche Zustandsdichte

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G(\varepsilon_{\vec{k}}) = \int d\varepsilon \frac{1}{\sqrt{\pi t^2}} \exp\left\{-\left(\frac{\varepsilon}{t}\right)^2\right\} G(\varepsilon), \quad (4.22)$$

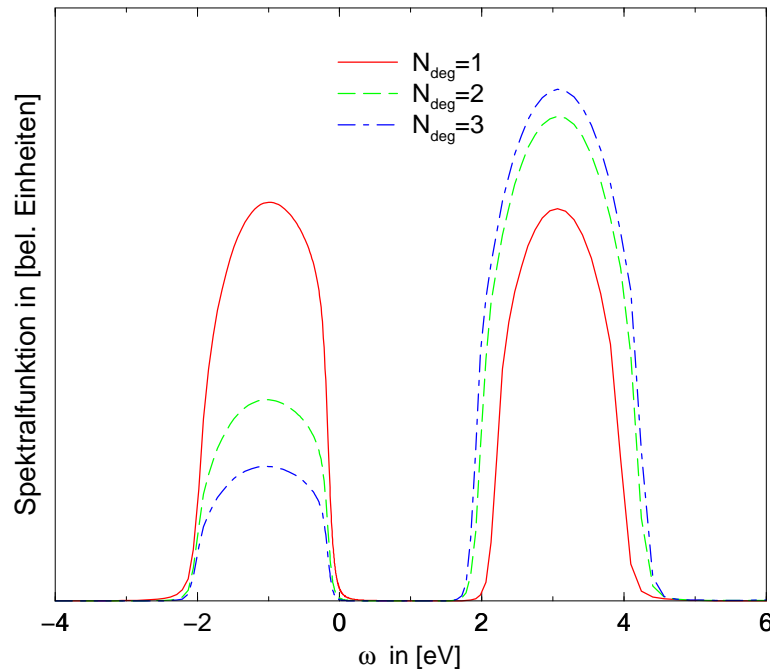
mit ebenfalls einer Bandbreite von  $W = 2t$ , die anhand des Bruchteils  $\frac{1}{e}$  des Maximalwertes der Zustandsdichte definiert ist, verwendet.

Die semi-elliptische Zustandsdichte ist die des Bethegitters [Gia95], in dem die Teilchen von einem zum benachbarten Gitterplatz springen können, aber nie auf einem anderen Weg als auf dem genommenen auf den Ausgangsgitterplatz zurückpropagieren können. Der Vorteil dieser Zustandsdichte liegt darin, dass die Integration analytisch durchgeführt werden kann, wie es auch bei einer Gaußschen Zustandsdichte der Fall ist, welche für divergierende Koordinationszahl (Anzahl der nächsten Nachbarn) die exakte Zustandsdichte des diagonalen tight-binding-Modells mit ausschließlich Nächstem-Nachbar-Überlapp ist [Met89].

Der Fall unendlich hoher Raumdimension oder unendlich großer Koordination besitzt im Rahmen der DMFT einen besonderen Stellenwert, da die lokale Näherung für die Einteilchenselbstenergie in diesem Grenzfall exakt wird [Geo96, Pru95a]. Es zeigt sich in exakten Modellrechnungen für das unendlich-dimensionale Einband-Hubbardmodell mit der QMC-Methode exzellente Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit verwendeten Non-Crossing-Approximation [Jar92, Pru95b]. Dies rechtfertigt in hohem Maße eine Behandlung des effektiven Störstellenmodells im Rahmen der Non-Crossing-Approximation. Für das Multiband-Hubbardmodell existieren bislang nur wenige Arbeiten, was einen umfassenden Vergleich erschwert. Wie auch im Einbandmodell zeigt sich hier eine gute Übereinstimmung mit den numerisch exakten DMFT-Resultaten aus QMC-Rechnungen.

### 4.2.1 Effekte der Entartung

In einem ersten Schritt soll der Effekt der Entartung der Einteilchenniveaus im Multiband-Hubbardmodell innerhalb der dynamischen Molekularfeldapproximation betrachtet werden. Um Schritt für Schritt das Verständnis vom Einband-Hubbardmodell auf Multibandssysteme zu erweitern, wird zunächst der einfachste



**ABBILDUNG 4.14:** Lokale Spektralfunktionen für eines der entarteten Orbitale im Multibandmodell bei einem Füllstand von einem Elektron pro Gitterplatz, bei einer Bandbreite von  $W = 2 \text{ eV}$  und der Coulombenergie  $U = U' = 2W = 4 \text{ eV}$  für die Temperatur  $T = \frac{1}{16} U$ . Dies entspricht gemäß der Anzahl der lokalen Freiheitsgrade Halb-, Viertel- und Sechstelfüllung.

Fall  $J = J_C = 0$  und  $U = U'$  nahe besonderer Besetzungszahlen betrachtet. Als Modellzustandsdichte wurde eine semi-elliptische (4.21) verwendet.

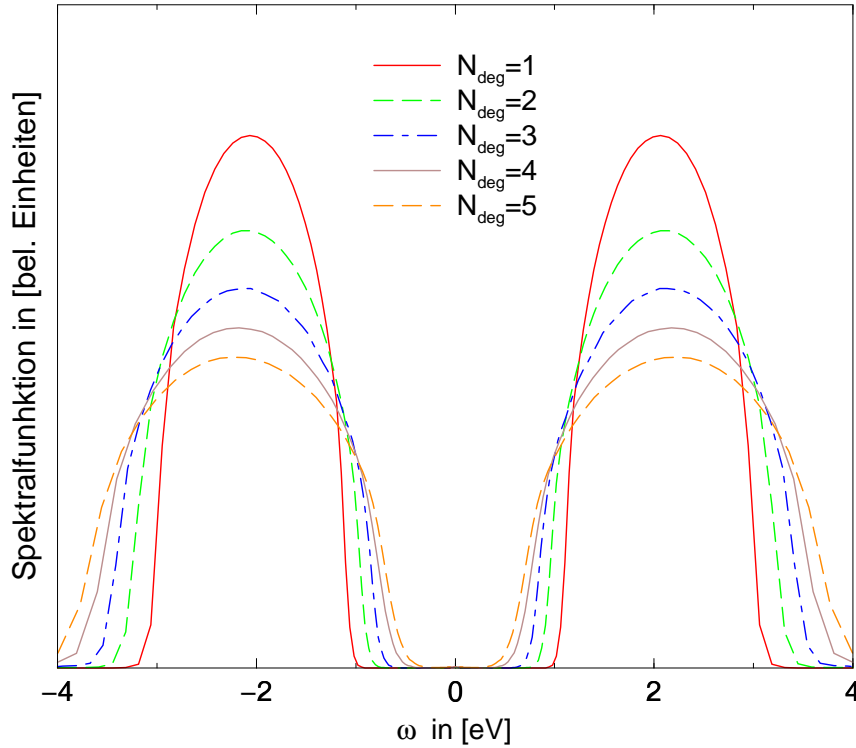
In Abbildung 4.14 sind die lokalen Spektralfunktionen für ein Orbital im Multibandmodell bei einem Füllstand mit einem Elektron pro Gitterplatz gezeigt. Für die Bandbreite gilt  $W = 2 \text{ eV}$  und für die Coulombenergie  $U = U' = 2W = 4 \text{ eV}$ . Die Spektralfunktionen wurden für die reziproke Temperatur  $\beta = 1/U$  bestimmt, was einer Temperatur von etwa  $2900 \text{ K}$  entspricht. Da die zur Lösung des Störstellenproblems verwendete Non-Crossing-Approximation gerade bei Coulombenergien  $U > W$  und ganzzahligen Füllständen wegen des geringen spektralen Gewichts an der Fermi-Kante zu numerischen Problemen neigt, wurde in den Berechnungen eine relativ hohe Temperatur verwendet. Bei niedrigeren Temperaturen verändern die Ladungsfluktuationsspeaks ihre Position und Gewicht nur marginal. Lediglich das Auftreten einer Kondo-Resonanz am Fermi-Niveau kann gegebenenfalls beobachtet werden.

Bei einem Elektron pro Gitterplatz ergibt sich die Zahl der Freiheitsgrade  $N_f$  aus dem Produkt der Spinartung 2 und der Anzahl der Orbitale  $N_{deg}$ . Der

Füllstand im Multiband-Hubbardmodell ist daher bei einem Elektron pro Gitterplatz mit  $\frac{1}{N_f} = \frac{1}{2N_{deg}}$  gegeben. Im Einband-Hubbardmodell spricht man von Halbfüllung, im Zweibandmodell von Viertelfüllung und für drei Orbitale pro Gitterplatz von Sechstelfüllung. Im Spektrum für ein Orbital sind zwei Strukturen erkennbar. Der Peak unterhalb der Fermi-Energie  $\varepsilon_F = 0$  entspricht einer Anregung von einem unbesetzten Gitterplatz in einen Zustand mit einfacher Besetzung des Orbitals. Im Einband-Hubbardmodell spricht man vom unteren Hubbardband. Da im Multibandsystem mehrere Anregungen möglich sind, ist es sinnvoll auch im Einbandsystem von dem (N=1)-Band zu sprechen. Überhalb der Fermi-Energie ist im Abstand  $U$  ein zweiter Anregungspeak zu sehen. Es ist das (N=2)-Band, welches eine Anregung von einem einfach besetzten Gitterplatz in einen zweifach besetzten beschreibt. Im Einbandmodell wird dieser Peak als oberes Hubbardband bezeichnet. Beide Peaks beschreiben Ladungsfluktuationen auf einem Gitterplatz.

Bei tiefen Temperaturen  $T \leq T_K$  wird in den Rechnungen auch ein Spinfluktuationspeak, die Kondo-Resonanz, nahe der Fermi-Kante beobachtet. Er ist die Signatur für eine Spinanregung, die durch eine antiferromagnetische Kopplung verursacht wird, die zwischen einem Elektronenspin auf einem Gitterplatz und den auf umliegenden Gitterplätzen verteilten Elektronenspins an der Fermi-Kante wirkt. Der Grundzustand des Systems des Elektronenspins auf einem Gitterplatz und der Spins der umliegenden Elektronen ist ein Singulett-Zustand. Die Quasiteilchenresonanz an der Fermi-Kante ist ab der kritischen Temperatur  $T_K$ , der Kondo-Temperatur, die exponentiell von der Kopplung abhängt, beobachtbar und entspricht einer Singulett-Triplett-Anregung [Pru95a, Geo96]. Bei der hier betrachteten Temperatur von  $T = \frac{1}{16}U = 2900K$  ist die Temperaturskala für diesen Effekt offensichtlich nicht erreicht. Es tritt in der lokalen Spektralfunktion eines Orbitals keine Kondo-Resonanz auf.

Im paramagnetischen orbital ungeordneten Fall muss die Besetzung der lokalen Freiheitsgrade gleichverteilt sein. So ist das spektrale Gewicht unterhalb der Fermi-Kante im Einband-Fall ( $N_{deg} = 1$ ) gegeben durch  $\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho^\sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) = \frac{1}{2}$ , wobei  $\rho^\sigma(\varepsilon)$  die spinabhängige Zustandsdichte ist, da die Anzahl der lokalen Freiheitsgrade der Spinartung entspricht und die Summation über die lokalen Freiheitsgrade die Besetzungszahl 1 wiedergeben muss. Dementsprechend sind die spektralen Gewichte unterhalb der Fermi-Kante für den Zweiband-Fall gleich  $\frac{1}{4}$  und für den Dreiband-Fall gleich  $\frac{1}{6}$ . Das atomare Spektrum für zwei oder drei Orbitale weist höhere Anregungen auf. Zum Beispiel kann das Atom mit zwei Orbitalen maximal vier Elektronen aufnehmen. Dementsprechend gibt es im Spektrum (N=3)- bzw. (N=4)-Bänder, die allerdings extrem niedriges spektrales Gewicht besitzen, da schon bei der betrachteten Temperatur  $T = 2900 K$  keinerlei derartige Anregungen möglich sind. Dennoch empfiehlt die Existenz dieser Anregungen eine allgemeinere Sprechweise abweichend von den Bezeichnungen unteres sowie oberes Hubbardband.



**ABBILDUNG 4.15:** Lokale Spektralfunktionen für ein Orbital im Multibandmodell für Halbfüllung bei einer Bandbreite von  $W = 2$  eV, der Coulombenergie  $U = U' = 2W = 4$  eV für die Temperatur  $T = \frac{1}{16}U$ . Dieser Füllstand entspricht gemäß den lokalen Freiheitsgraden einer Besetzung von einem, zwei, drei, vier und fünf Elektronen pro Gitterplatz.

In Abbildung 4.15 sind die lokalen Spektralfunktionen eines der entarteten Orbitale für das jeweilig halb gefüllte Gitter dargestellt. Dies entspricht einem, zwei, drei, vier und fünf Elektronen pro Gitterplatz. Die Parameter wurden dabei wie in Abbildung 4.14 für ein Elektron pro Gitterplatz gewählt. Lediglich das chemische Potenzial wurde so erhöht, dass der Füllstand dem halb gefüllten Szenario entspricht. Die Einteilchenenergie eines entarteten Orbitals für Halbfüllung und für den Fall  $J = J_C = 0$  ist gegeben durch:

$$\varepsilon_{ph} = -\frac{1}{2}U(2N_{deg} - 1). \quad (4.23)$$

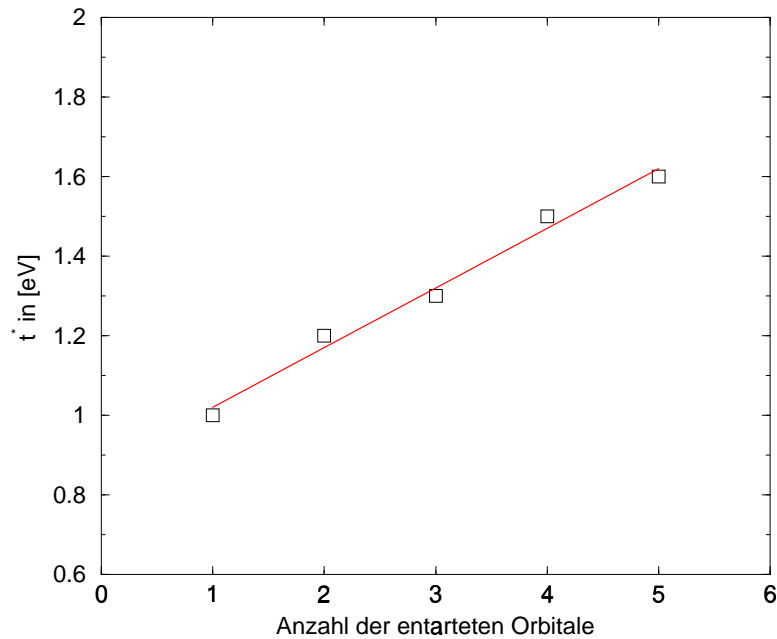
Für diese Wahl der Einteilchenenergien der Orbitale ist das Spektrum Teilchen-Loch-symmetrisch. Der Ladungsfluktuationspeak unterhalb der Fermi-Kante mit  $\varepsilon_F = 0$  entspricht dem  $(N=N_{deg})$ -Band, der Peak oberhalb dem  $(N=N_{deg}+1)$ -Band. Im Einband-Fall sind diese bekannt unter den Namen unteres und obe-

res Hubbardband. Für diesen Fall ist die Bandbreite des ungestörten Systems  $W=2$  eV gleich der Breite der Ladungsfluktuationspeaks. Mit zunehmender Entartung bzw. mit zunehmender Anzahl der Orbitale pro Gitterplatz steigt die effektive Bandbreite der Ladungsfluktuationspeaks systematisch an. Dagegen ist die effektive Bandbreite des  $(N=1)$ -Bandes bei einem Füllstand von einem Elektron im Multibandmodell gleich der des wechselwirkungsfreien Falls, was in Abbildung 4.14 ersichtlich ist. Der Anstieg der effektiven Bandbreite  $W_{eff}$  ist auf die im System vorhandene Korrelation zurückzuführen. Die Entartung erhöht hierbei den hopping-Parameter  $t$  auf einen effektiven Wert  $t^*$  und führt so zu einer Abschwächung der Korrelationseffekte, so dass das Eintreten eines Metall-Isolator-Übergangs erst bei höheren Coulombenergien  $U_C$  zu beobachten ist [Han98]. Der Metall-Isolator-Übergang tritt bei der Betrachtung von Systemen mit unterschiedlicher Stärke der Coulombwechselwirkung  $U$  auf. Gilt  $U < W$ , so spricht man von einem schwach korrelierten System. Die Dominanz der Einteilchenphysik spiegelt sich in einer schwach renormierten Zustandsdichte wieder, die dem eines Metalls gleicht. Bei einer stärkeren Wechselwirkung ( $U > W$ ) dominieren die Korrelationen, und im Spektrum sind deutlich die unterschiedlichen Ladungsfluktuationen erkennbar. Sind die Ladungsfluktuationen für die Anregung eines  $N$ - und  $(N+1)$ -Teilchenzustands von einer Energielücke getrennt, so liegt ein isolierendes System vor, falls sich die Fermi-Energie in der Mitte dieses Gaps befindet. Der Übergang von dem schwach in den stark wechselwirkenden Bereich bei ganzzahligen Füllständen wird daher als Metall-Isolator-Übergang bezeichnet. Erhöht sich bei zunehmender Entartung die effektive Bandbreite  $W_{eff}$ , so wird dadurch der Metall-Isolator-Übergang hin zu größeren Werten der Wechselwirkung verschoben.

In Abbildung 4.16 ist die effektive halbe Bandbreite, die bei halber Peakhöhe gemessen wird, in Abhängigkeit von der Zahl der Orbitale pro Gitterplatz dargestellt. Der Anstieg der effektiven Bandbreite ist linear. Die Frage nach einem Metall-Isolator-Übergang in Multibandsystemen ist eng verknüpft mit dem Effekt des Anstiegs der Bandbreite aufgrund von Korrelationen. So zeigt sich, dass die Werte für die kritische Coulombenergie  $U_C$ , ab der das System in einem isolierenden Zustand vorliegt, kontinuierlich mit der Anzahl der betrachteten Orbitale ansteigt. Innerhalb der Gutzwiller-Approximation, die bei einer unendlichen Raumdimension exakt wird, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von  $U_C$  bei Halbfüllung und allgemein gilt nach [Lu94]:

$$U_C(N_{deg}, x) = \frac{[\sqrt{x(2N_{deg} - x + 1)} + \sqrt{(x + 1)(2N_{deg} - x)}]^2}{2N_{deg} - x} |\bar{\epsilon}(x)|, \quad (4.24)$$

wobei  $x$  dem ganzzahligen Füllstand bei komensurabler Füllung entspricht und  $\bar{\epsilon}(x)$  der mittleren kinetischen Energie pro Teilchen. Mit Hilfe der Gutzwiller-Approximation wird für den magnetisch ungeordneten Fall für Halbfüllung eine lineare Abhängigkeit abgeleitet:  $U_C = 4(N_{deg} + 1)|\bar{\epsilon}|$ . Das lineare Verhalten der



**ABBILDUNG 4.16:** *Effektive halbe Bandbreite der Ladungsfunktionspeaks im symmetrischen Fall bei halber Füllung für eine unterschiedliche Anzahl an Orbitalen pro Gitterplatz. Der Anstieg der effektiven Bandbreite ist linear und auf die Korrelationen im System zurückzuführen.*

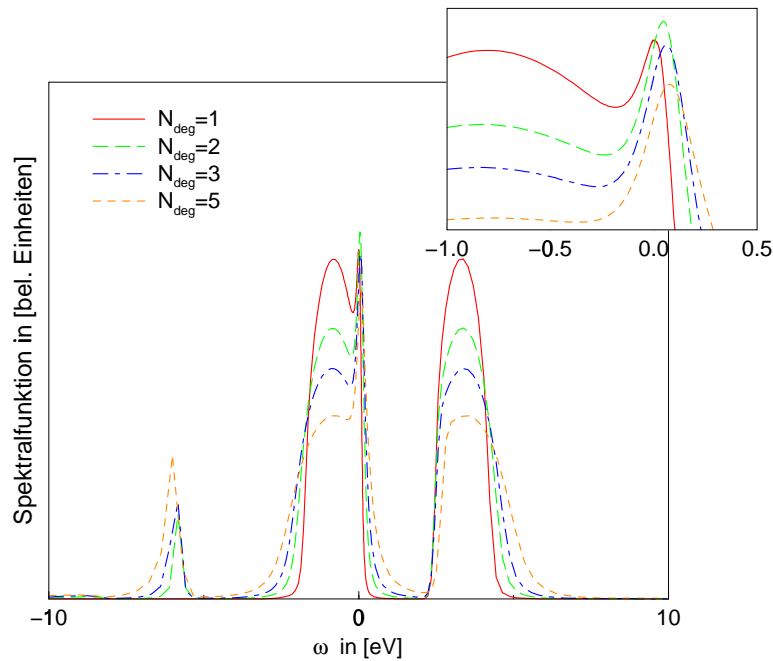
kritischen Coulombenergie  $U_C$  ist mit der in dieser Arbeit betrachteten effektiven Bandbreite im Einklang.

Ebenso zeigen Rechnungen im Rahmen der DMFT mit Hilfe der QMC-Methode für das magnetisch ungeordnete System einen linearen Anstieg der kritischen Coulombenergie  $U_C$ , wenngleich die Autoren ein wurzelhaftes Ansteigen favorisieren, aber nicht leugnen können, dass für Entartungen bis zu 3 (entspricht 3 berechneten Punkten) das Verhalten nicht eindeutig bestimmbar ist [Han98].

Ein wurzelhaftes Verhalten, welches den Ursprung in antiferromagnetischen Korrelationen zwischen benachbarten Gitterplätzen hat, wird durch die Anwendung von Monte-Carlo-Techniken, d.h. innerhalb eines Variationsansatzes sowie der Diffusionsrechnung, und exakter Diagonalisierung für endliche Cluster von Atomen beobachtet [Gun96]. Nicht lokale Fluktuationen wurden dort zwar berücksichtigt, allerdings wird anders als in der DMFT der thermodynamische Limes aufgrund der begrenzten Anzahl von betrachteten Gitterplätzen nicht erfüllt. In Hinsicht auf die Klärung des Verhaltens der Bandbreite bei Erhöhung des Entartungsgrades ist daher ein Verfahren notwendig, welches den thermodynamischen Limes erfüllt und die Berücksichtigung nicht lokaler Fluktuationen

ermöglicht. Diese Voraussetzungen werden von einer neuen Methode erfüllt, die die DMFT als einen und eine vollständig exakte Berechnung einer  $\vec{k}$ -abhängigen Einteilchenselbstenergie als anderen, aber kaum erreichbaren, Grenzfall beschreibt. Innerhalb der kürzlich entwickelten dynamischen Cluster-Approximation (DCA) werden mit einem Cluster nicht lokale Fluktuationen berücksichtigt. Bislang sind allerdings aufgrund des hohen numerischen Rechenaufwands nur Fragestellungen bezüglich des Einband-Hubbardmodells untersucht worden (für einen Überblick siehe [Mai00]).

In Abbildung 4.17 sind die Spektren eines Orbitals bei geringer Dotierung abseits von Halbfüllung gezeigt. Bei gleichbleibendem Parametersatz wurde hier nur das Einteilchenniveau verändert, so dass sich eine Lochdotierung von 5% pro Orbital abseits von halber Füllung ergibt. Zusätzlich zeigt sich neben den



**ABBILDUNG 4.17:** *Spektrum eines der entarteten Orbitale für unterschiedlichen Entartungsgrad abseits von Halbfüllung bei einer Lochdotierung von 5% pro Orbital. Die berücksichtigten Parameter entsprechen denen aus Abbildung 4.15, die gewählte Temperatur beträgt  $T = \frac{1}{48}U$ . In der inset-Abbildung ist die Spektralfunktion um die Fermi-Kante genauer dargestellt. Der Transfer von spektralem Gewicht vom  $N_{deg}$ -Band zur Quasiteilchenresonanz nimmt mit steigender Entartung zu. Die Quasiteilchenresonanz gewinnt dabei an Breite, was ein Indiz für die Erhöhung der Kondo-Temperatur  $T_K$  ist, und wird zu höheren Energien verschoben, was einer Erhöhung der antiferromagnetischen Kopplung entspricht.*

( $N=N_{deg}$ )- und ( $N=N_{deg}+1$ )-Ladungsfluktuationen um die Fermi-Kante eine weitere Anregung, die dem ( $N=N_{deg}-1$ )-Band entspricht. Diese liegt in etwa um den Wert der Coulombenergie  $U$  verschoben unterhalb des ( $N=N_{deg}$ )-Bandes.

In allen Fällen ist eine Quasiteilchenresonanz bei einer Temperatur von  $T = \frac{1}{48}U$ , die der Kondo-Physik zuzuschreiben ist, beobachtbar. Der Transfer von spektralem Gewicht des  $N_{deg}$ -Bandes an die Quasiteilchenresonanz nimmt mit steigender Entartung zu, was auch in QMC-Resultaten beobachtet wird [Han98].

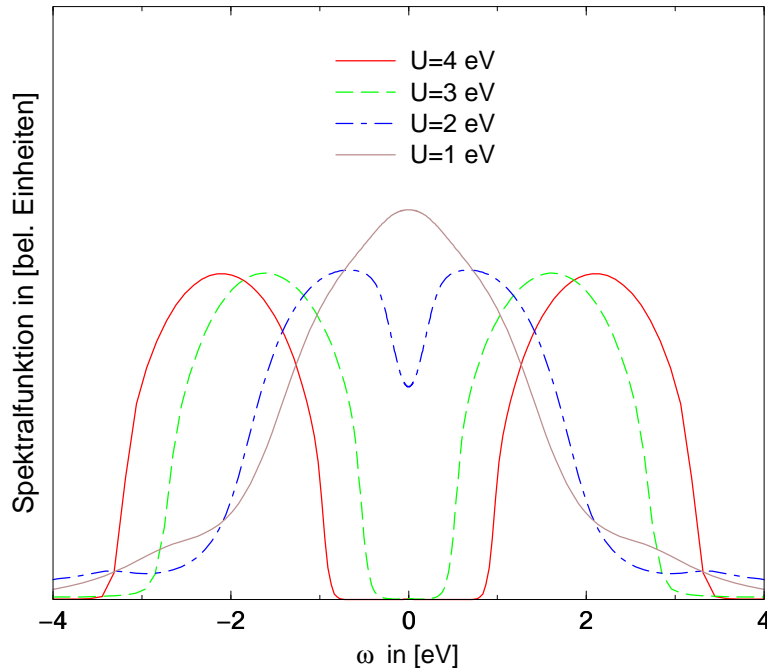
Ebenso wird in Übereinstimmung eine Verbreiterung der Kondo-Resonanz bei zunehmender Zahl der Orbitale festgestellt, was auf eine Erhöhung der Kondo-Temperatur hinweist, da diese näherungsweise proportional zur Breite ist. Die zunehmende Anzahl der Orbitale ist verantwortlich für eine steigende Vielfalt von Austauschprozessen, die eine antiferromagnetische Kopplung eines lokalen Spins mit seiner Umgebung darstellen (siehe auch Abschnitt 4.1), was für die zunehmende Kondo-Temperatur verantwortlich ist. Desweiteren wird durch die Erhöhung der Entartung die effektive Bandbreite erhöht, was die Effizienz von Korrelationen mindert (die kritische Coulombenergie  $U_C$  wird erhöht), so dass die Unterdrückung der Kondo-Resonanz an der Fermi-Kante zu Gunsten eines Metall-Isolator-Übergangs verringert wird [Han98].

$N_{deg}$	effektiver Hoppingparameter $t^*$	kritische Coulombenergie $U_C$
1	0.50	1.20
2	0.58	1.32
3	0.72	1.40

**TABELLE 4.3:** Effektive halbe Bandbreiten  $t^*$  und kritische Coulombenergien  $U_C$  für einen Metall-Isolator-Übergang bei unterschiedlichem Entartungsgrad  $N_{deg}$  für halbe Füllung. Die Angaben der kritischen Coulombenergie  $U_C$  sind auf die Einheiten der wechselwirkungsfreien Bandbreite  $W$  bezogen. Die Werte beziehen sich auf eine Temperatur  $T = \frac{1}{10}W$ .

Der Metall-Isolator-Übergang im Hubbardmodell für eine unendliche Koordinationszahl ( $D \rightarrow \infty$ ) ist vor allem bei sehr niedrigen Temperaturen ein stark beforschtes Gebiet. Bei Temperaturen unterhalb von  $\frac{1}{40}W$  zeigt sich ein hysteretisches Verhalten des Übergangs bei Variation der Coulombenergie  $U$  mit zwei kritischen Werten  $U_{C_1}$  und  $U_{C_2}$ . Betrachtet man ein System mit einer Coulombenergie zwischen diesen zwei Werten, so existieren beide Zustände, ein isolierender bzw. ein metallischer (für einen Überblick siehe [Kot00]). Aus numerischen Gründen bleibt dieser Tieftemperaturbereich der Betrachtung durch eine mit der Non-Crossing-Approximation betriebene dynamische Molekularfeldstudie verschlossen, da eine Rechnung in Bereichen, in denen die Fermi-Energie innerhalb einer der Temperatur entsprechenden großen Lücke liegt, nicht renormierte ionische Propagatoren liefert, und da dadurch die Konvergenz bzw. die numerische Lösung

behindert wird. Dennoch ist es möglich, im sogenannten cross-over-Bereich bei gemäßigt tiefen Temperaturen ( $T \approx \frac{1}{10}W - \frac{1}{20}W$ ) die kritischen Coulombenergien  $U_C$  zu bestimmen (siehe Tabelle 4.3), in dem der Metall-Isolator-Übergang stetig verläuft, und in dem die Rechnung zu keinerlei Problemen führt.



**ABBILDUNG 4.18:** *Spektrum des korrelierten Zweibandsystems bei einer Temperatur von  $T = \frac{1}{8}W$  und einer Variation der Coulombenergie  $U$ . Der Übergang vom Metall zum Isolator ist im Bereich  $W < U_C < 1.5W$  zu beobachten.*

In Abbildung 4.18 sind beispielhaft für den Metall-Isolator-Übergang die Spektralfunktionen eines der entarteten Orbitale im Zweibandsystem bei unterschiedlicher Coulombwechselwirkung  $U$  bei einer Temperatur von  $T = \frac{1}{8}W$  für halbe Füllung, d.h. zwei Elektronen pro Gitterplatz, aufgetragen. Bei steigender Coulombwechselwirkung  $U$  öffnet sich, getrieben durch die starken Korrelationen, eine Bandlücke. Bei Coulombenergien  $U > U_C$  ist das System isolierend.

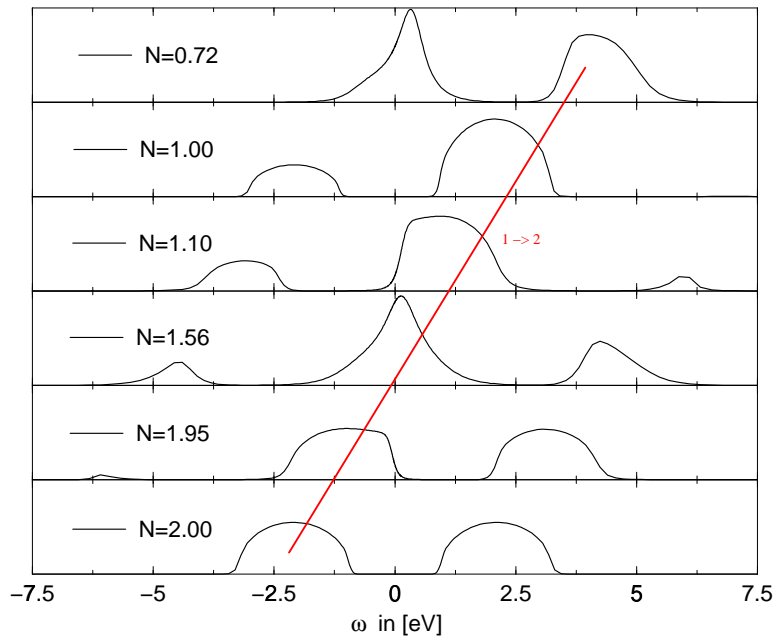
Das Verhalten der kritischen Coulombenergie  $U_C$  bei einer Temperatur von  $T = \frac{1}{10}W$  ist in Tabelle 4.3 bis zu einer Entartungszahl von 3 Orbitalen pro Gitterplatz für die zur Lösung des Störstellenproblems verwendete Non-Crossing-Approximation gezeigt. In diesem Parameterregime beobachtet man einen kontinuierlichen Übergang vom Metall zum Isolator. Die kritische Coulombenergie  $U_C$  wird durch das Auftreten einer Lücke bestimmt, die größer als die thermische Energie  $k_B T$  ist.

Die Untersuchung der kritischen Coulombenergien  $U_C$  für unterschiedliche Entartungszahlen in diesem Bereich zeigt, dass im paramagnetischen System die lineare Abhängigkeit von der Entartungszahl  $N_{deg}$  auch in der kritischen Coulombenergie  $U_C$  gefunden wird (siehe Tabelle 4.3). Dasselbe Verhalten findet man auch mit dem Gutzwiller-Variationsansatz im Rahmen der Gutzwiller-Näherung [Lu94].

### 4.2.2 Das Zweiband-Hubbardmodell

Variiert man die Teilchenzahl im System durch fortlaufende Erhöhung des chemischen Potentials, so erhält man für den Zweiband-Fall Spektren, die in Abbildung 4.19 dargestellt sind. Die verwendeten Parameter bei einer verschwindenden Hundschen Kopplung  $J$  sind für die intra-orbitale Coulombenergie  $U = 4 \text{ eV}$  und für die Bandbreite des nicht wechselwirkenden Elektronensystems  $W = 2 \text{ eV}$ . Die Temperatur entspricht einem Viertel der Coulombwechselwirkung  $T = \frac{1}{4} U$ . Bei sukzessiver Erniedrigung des Einteilchenniveaus steigt die Teilchenzahl im System, und abwechselnd liegt ein Metall bzw. ein Mott-Hubbard-Isolator vor. Die Hubbard-Bänder, die sich an der Fermi-Kante ( $\varepsilon_F = 0$ ) zu negativen Energien hin verschieben, besitzen zueinander den Abstand  $U = 4 \text{ eV}$ . Zur besseren Veranschaulichung ist der Verlauf des Schwerpunktes des ( $N=2$ )-Bandes gekennzeichnet. Die komensurablen Füllstände mit einem bzw. zwei Elektronen pro Gitterplatz sind als zweiter und fünfter Graph von oben dargestellt und repräsentieren die isolierenden Lösungen. Der Füllstand mit drei Elektronen pro Gitterplatz ergibt sich aus der Teilchen-Loch-Symmetrie und dem Spektrum für das Gitter mit einem Elektron pro Gitterplatz. Nach und nach entstehen bzw. verschwinden die spektralen Gewichte der Bänder bei Annäherung an bzw. Entfernung von der Fermi-Kante, was den Besetzungswahrscheinlichkeiten der End- bzw. Ausgangszustände der unterschiedlichen Anregungen durch Ladungsfluktuation entspricht. So verschwindet das ( $N=1$ )-Band, welches eine Anregung in den einfach besetzten Zustand beschreibt bei der Annäherung an das halb gefüllte System.

Die in der Literatur betrachteten Ansätze zur Behandlung von Multiband-Hubbardmodellen weichen in der Regel bereits in der Definition des Hamiltonoperators voneinander ab. Die Diskrepanz in der Betrachtung von Multibandsystemen liegt in den verschiedenen Lösungsansätzen zur Behandlung des Vielteilchenproblems. Die Multiband-Gutzwiller-Approximation [Bün98] und die Renormierungsgruppentheorie [Izu98] ist wie die Non-Crossing-Approximation [Pru00] in der Lage, beliebige lokale Wechselwirkungen für stark korrelierte Systeme zu betrachten, da am Beginn der jeweiligen Rechnungen das atomare Problem mit allen lokalen Wechselwirkungen diagonalisiert wird. Wohingegen mit der Iterative-Perturbation-Theorie (IPT) [Kaj97], der Einfachheit wegen, sowie mit der Quantum-Monte-Carlo Methode [Han98, Hel98], wegen des minus-sign-Problems [Whi89], nur dichtartige Wechselwirkungen behandelt werden. Die Diskrepanz der Lösungsmethoden des Störstellenmodells erschwert in aller Regel



**ABBILDUNG 4.19:** Lokale Zustandsdichten für verschiedene Elektronenfüllstände im Zweiband-Hubbardmodell bei einer Coulombwechselwirkung von  $U = 4$  eV und verschwindender Hundscher Kopplung  $J = 0$ . Die Temperatur ist zu  $T = \frac{1}{4} U$  und die Bandbreite des nicht wechselwirkenden Systems zu  $W = 2$  eV gewählt. Die Fermi-Energie liegt dabei immer am Nullpunkt der Energie. Bei fortlaufender Erniedrigung des Einteilchenniveaus verschieben sich die Hubbard-Bänder an der Fermi-Kante vorbei zu negativen Energien und die Besetzungszahl im System erhöht sich. Abwechselnd liegt ein Metall bzw. ein Mott-Hubbard-Isolator vor. Zur Verdeutlichung der Verschiebung ist der Verlauf des ( $N=2$ )-Bandes zusätzlich angedeutet.

den Vergleich der unterschiedlichen Methoden. Im Folgenden sollen daher für verschiedene Wechselwirkungsoperatoren Spektralfunktionen für ein System mit zwei entarteten Niveaus pro Gitterplatz bei Viertel- und bei Halb-Füllung gezeigt werden, um eine Basis für den Vergleich der verschiedenen Methoden zu schaffen.

In Tabelle 4.4 sind die atomaren Zustände für einen isolierten Gitterplatz tabelliert. Die Betrachtung unterschiedlicher Wechselwirkungsoperatoren führt im Zweibandmodell zur Verwendung von unterschiedlichen Zuständen, die im Zweiteilchenunterraum den lokalen Hamiltonoperator für einen betrachteten Gitterplatz diagonalisieren. Dies führt bereits im atomaren Spektrum zu unterschiedlichen Anregungsenergien, wie in der rechten Spalte ersichtlich wird. Die Hundsche Kopplung  $J$  ist im Hamiltonoperator (4.19) durch zwei Terme repräsentiert. Die Verwendung beider Terme, d.h. des dichteartigen und des spin-flip-Terms, stellt die  $SU(2)$ -invariante Formulierung sicher. Die Hundsche Kopplung begünstigt bei

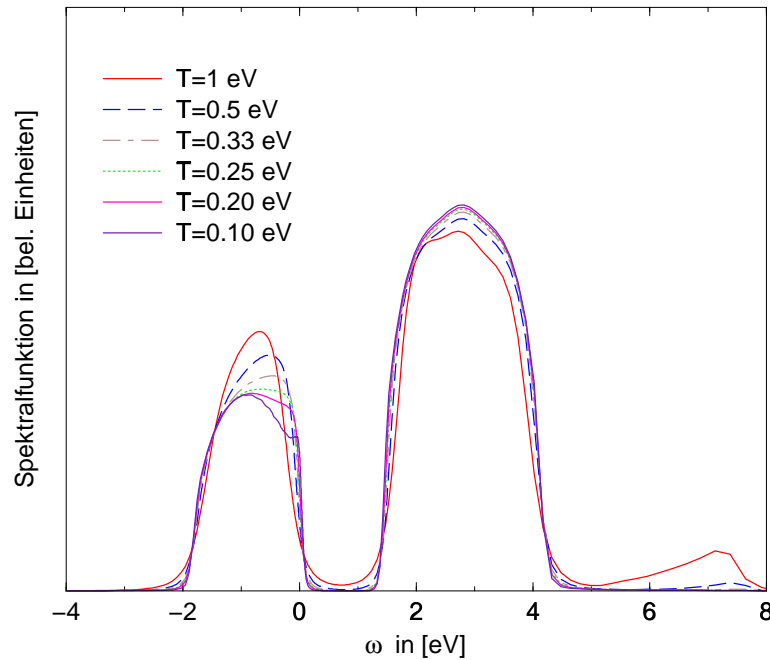
Zustände	N	sf	cf	Eigenenergien	Anregungsenergien
$ 2, 2\rangle$	j	4		$4\varepsilon + 2U + 4U' - 2J$	$i \rightarrow j : \varepsilon + U + 2U' - J$
$ \sigma, 2\rangle$	i	3		$3\varepsilon + U + 2U' - J$	$d \rightarrow i : \varepsilon + U + U'$ $e \rightarrow i : \varepsilon + U + U' - 2J$ $d' \rightarrow i : \varepsilon + U + U'$ $e' \rightarrow i : \varepsilon + U + U' - J$ $f \rightarrow i : \varepsilon + J_C + 2U' - J$ $g \rightarrow i : \varepsilon - J_C + 2U' - J$ $f' \rightarrow i : \varepsilon + 2U' - J$
$1/\sqrt{2}( 2, 0\rangle +  0, 2\rangle)$	g	2	x	$2\varepsilon + U + J_C$	$b \rightarrow g : \varepsilon + U + J_C$
$1/\sqrt{2}( 2, 0\rangle -  0, 2\rangle)$	f	2	x	$2\varepsilon + U - J_C$	$b \rightarrow f : \varepsilon + U - J_C$
$ 2, 0\rangle,  0, 2\rangle$	f'	2	0	$2\varepsilon + U$	$b \rightarrow f' : \varepsilon + U$
$1/\sqrt{2}( \uparrow, \downarrow\rangle -  \downarrow, \uparrow\rangle)$	e	2	x	$2\varepsilon + U' + J$	$b \rightarrow e : \varepsilon + U' + J$
$ \uparrow, \uparrow\rangle$	d	2	x	$2\varepsilon + U' - J$	$b \rightarrow d : \varepsilon + U' - J$
$1/\sqrt{2}( \uparrow, \downarrow\rangle +  \downarrow, \uparrow\rangle)$	d	2	x	$2\varepsilon + U' - J$	
$ \downarrow, \downarrow\rangle$	d	2	x	$2\varepsilon + U' - J$	
$ \uparrow, \downarrow\rangle,  \downarrow, \uparrow\rangle$	e'	2	0	$2\varepsilon + U'$	$b \rightarrow e' : \varepsilon + U'$
$ \uparrow, \uparrow\rangle,  \downarrow, \downarrow\rangle$	d'	2	0	$2\varepsilon + U' - J$	$b \rightarrow d' : \varepsilon + U' - J$
$ \sigma, 0\rangle$	b	1		$\varepsilon$	$a \rightarrow b : \varepsilon$
$ 0, 0\rangle$	a	0		0	

**TABELLE 4.4:** Atomare Zustände eines Gitterplatzes mit dem Einteilchenniveau  $\varepsilon$ , der Hundschen Kopplung  $J = J_C$ , der inter-orbitalen Coulombenergie  $U'$  und der intra-orbitalen Coulombenergie  $U$ . Die Bra-und-Kett-Schreibweise der Zustände, nach denen entwickelt wurde, bezieht sich auf die Besetzung der jeweiligen Orbitale. In der Tabelle sind insbesondere alle Zweiteilchenzustände dargestellt. Je nach Berücksichtigung von spin-flip- (sf) und charge-flip-Wechselwirkung (cf) ergeben sich unterschiedliche Eigenzustände und -energien nach der Diagonalisierung für einen isolierten Gitterplatz. Die Berücksichtigung einer  $SU(2)$ -invarianten Form der Hundschen Kopplung, d.h. der spin-flip-Wechselwirkung und der dichteartigen Terme proportional zu  $J$ , liefert einen Singulett- und drei Triplett-Zustände. Eine Berücksichtigung von ausschließlich dichteartigen Termen proportional zu  $J$  liefert nur 2 Zustände mit Spin  $S_z = 1$  und 4 Singulett-Zustände mit  $S_z = 0$ . Die Berücksichtigung der charge-flip-Wechselwirkung proportional zu  $J_C$ , die typischerweise von der gleichen Größenordnung wie die Hundsche Kopplung  $J$  ist, liefert zwei durch  $2J_C$  aufgespaltene Zustände aus einer Linearkombination von  $|2, 0\rangle$  und  $|0, 2\rangle$ . In der rechten Spalte sind die jeweiligen Anregungen für die Spektralfunktionen für den atomaren Limes tabelliert.

einer Besetzung von zwei unterschiedlichen Orbitalen am gleichen Gitterplatz eine parallele Spinorientierung. Die Verwendung eines derartigen Wechselwirkungsterms führt zu einer Singulett-Triplett-Aufspaltung im Zweiteilchenunterraum des lokalen Problems. Eine Vernachlässigung des spin-flip-Terms führt zu einer Verletzung der angesprochenen Symmetrie und liefert eine unphysikalische Beschreibung der lokalen Zustände, die allerdings innerhalb der QMC-Methode aufgrund des Vorzeichenproblems in Kauf genommen werden muss. Will man konsequent alle Wechselwirkungen behandeln, die in der Größenordnung der Hundschen Kopplung oder darüber liegen, so sollte auch der sogenannte charge-flip-Term berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung dieses Operators bewirkt einen Bruch der Entartung der Zustände mit jeweils einem doppelt besetzten Orbital.

In den Abbildungen 4.20 bis 4.22 sind die Spektralfunktionen für die unterschiedlichen Wechselwirkungsmodelle bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die Füllung des Zweibandsystems beträgt im untersuchten Fall knapp ein Elektron pro Gitterplatz (Viertel-Füllung). Hierbei wurde eine intra-orbitale Coulombenergie von  $U = 4 \text{ eV}$  und eine Hundsche Kopplung von  $J = J_C = 0.5 \text{ eV}$  bei der Bandbreite  $W = 2 \text{ eV}$  untersucht. Um die Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen Modelle zu studieren, wurden Temperaturen von einem Viertel bis zu einem Vierzigstel der Coulombenergie  $U$  betrachtet. Bei der untersuchten Dotierung sind jeweils das (N=1)- und das (N=2)-Band in einem Abstand entsprechend der Coulombenergie  $U$  zu sehen. Für sehr hohe Temperaturen  $T = \frac{1}{4} U$  ist ebenso das (N=3)-Band mit niedrigem spektralen Gewicht zu beobachten. Dieses ist wiederum in einem Abstand entsprechend der Coulombenergie  $U$  vom (N=2)-Band entfernt. Für tiefere Temperaturen ist die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Zweiteilchenzustand so gering, dass es unmöglich ist, einen Dreiteilchenzustand durch eine Ladungsfluktuation zu generieren, so dass das (N=3)-Band kein signifikantes spektrales Gewicht besitzt.

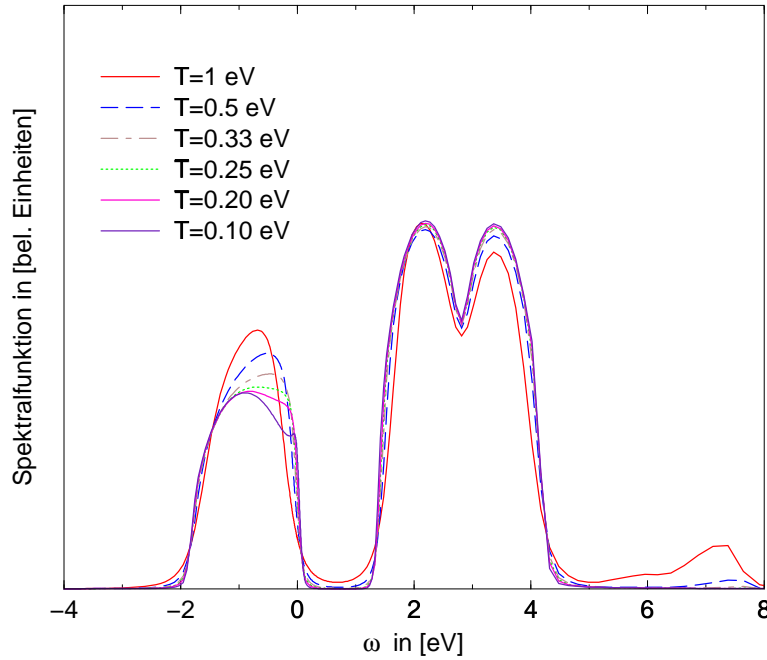
In Abbildung 4.20 sind die Spektren für eines der entarteten Orbitale für das ausschließlich dichtartige Wechselwirkungsmodell dargestellt. Das (N=2)-Band zeigt gemäß den atomaren Ladungsanregungen eine leichte dreifache Struktur, die den verschiedenen Anregungen in Zweiteilchenzuständen entspricht. Diese sind in Tabelle 4.4 rechts tabelliert und durch die Energiedifferenzen  $\varepsilon + U$ ,  $\varepsilon + U'$  und  $\varepsilon + U' - J$  gegeben, wobei  $U' = U - J$  gewählt wurde. Dabei werden jeweils Anregungen in Zweiteilchenzustände realisiert, die in Tabelle 4.4 mit gestrichenen Buchstaben gekennzeichnet sind. Es existieren hierbei zwei Zustände mit  $S_z = 1$  und vier Zustände mit  $S_z = 0$ , wobei zwei von den zuletzt genannten ein doppelt besetztes Orbital beschreiben. Die Entwicklung der Kondo-Resonanz an der Fermi-Kante im Fall der Viertel-Füllung ist, wie im Vergleich der Abbildungen 4.20 bis 4.22 ersichtlich ist, nicht von der Art der lokalen Zweiteilchenwechselwirkung abhängig. Die Kondo-Energieskala liegt im gewählten Fall bei etwa einem Vierzigstel der Coulombwechselwirkung  $U$ , so dass in den Abbildungen aufgrund der gemäßigt tief gewählten Temperaturen nur die Entwicklung der Vielteilchen-



**ABBILDUNG 4.20:** Spektralfunktionen eines Orbitals für ein knapp bis zu einem Viertel gefülltes Zweibandssystem mit ausschließlich dichteartigen Zweiteilchenwechselwirkungen, definiert durch (4.19), für unterschiedliche Temperaturen. Die Anregungen entsprechen der Erzeugung von 1-, 2- und 3-Teilchenzuständen. Die Coulombenergie beträgt  $U = 4$  eV, die Hundische Kopplung  $J = 0.5$  eV und die Bandbreite des ungestörten Systems  $W = 2$  eV.

resonanz beobachtet werden kann.

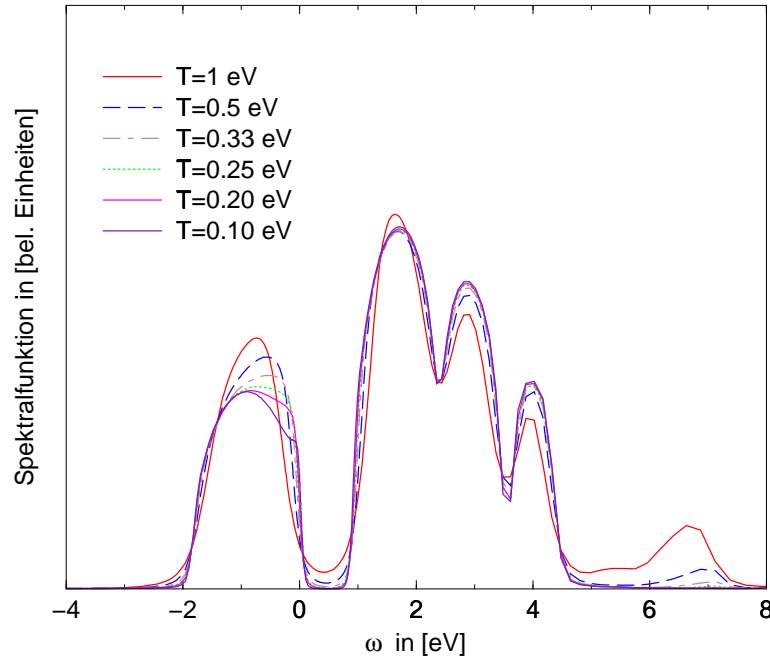
In Abbildung 4.21 sind die Spektralfunktionen für das Wechselwirkungsmodell mit dichteartiger Coulombwechselwirkung und  $SU(2)$ -invarianter Formulierung der Hundischen Kopplung dargestellt. Ebenso wie im obigen Fall sind die Hauptladungsfluktuationsmaxima zu erkennen. Jedoch zeigt sich, dass im Falle der Berücksichtigung einer  $SU(2)$ -invarianten Hundischen Kopplung und bei Verwendung der Beziehung  $U = U' + J$ , welche aus der Rotationsinvarianz im Orbitalraum resultiert [Ole83], das  $(N=2)$ -Band in eine Doppelpeakstruktur aufspaltet. Dies ist eine Konsequenz aus der veränderten Basis des Zweiteilchenunterraumes, welche nun den lokalen Hamiltonoperator diagonalisiert. In Tabelle 4.4 sind die entsprechenden Zustände mit  $e$ ,  $d$  und  $f'$  gekennzeichnet. Im atomaren Spektrum ergeben sich daher Anregungen in den Triplett-Zustand  $d$  mit der Anregungsenergie  $\varepsilon + U' - J$  und in den Singulett-Zustand  $e$  mit der Anregungsenergie  $\varepsilon + U' + J$ . Die Anregungen in Zustände mit einem doppelt besetzten Orbital  $f'$  sind mit einem Energieaufwand  $\varepsilon + U$  verknüpft. Bedingt durch die



**ABBILDUNG 4.21:** Spektralfunktionen eines Orbitals für ein knapp bis zu einem Viertel gefülltes Zweibandssystem mit dichtartigen Wechselwirkungen und der  $SU(2)$ -invarianten Formulierung der Hundschen Kopplung, definiert in (4.19), für unterschiedliche Temperaturen. Die Anregungen entsprechen der Erzeugung von 1-, 2- und 3-Teilchenzuständen. Die Coulombenergie beträgt  $U = 4$  eV, die Hundsche Kopplung  $J = 0.5$  eV und die Bandbreite des ungestörten Systems  $W = 2$  eV.

Beziehung, die das Verhältnis der Wechselwirkungsparameter beschreibt und aus der Rotationsinvarianz resultiert, besitzen die Anregungen in die Zustände mit  $S_z = 0$  ( $e$  und  $f'$ ) dieselbe Anregungsenergie  $\varepsilon + U' + J = \varepsilon + U$ . Diese Tatsache bestimmt die Zweipeakstruktur mit den Positionen  $\varepsilon + U' - J$  und  $\varepsilon + U$ . Der erste Peak des ( $N=2$ )-Bandes steht daher für eine Triplet-Anregung, der zweite für eine Anregung mit  $S_z = 0$ . Beide Gruppen von Zuständen sind dreifach entartet, was in einer etwa gleichen Peak-Höhe resultiert. Die niedrigste Zweiteilchenanregung in einen Zustand mit Spin  $S=1$  definiert die Größe der Energielücke an der Fermi-Kante. Die Ausbildung eines Gaps ist in etwa durch  $W < U' - J = U - 2J$  gegeben. Die Größe der Gapenergie ist dann durch  $E_{gap} = U - 2J - W$  bestimmt, was im betrachteten Fall für Abbildung 4.20 und 4.21 in etwa  $E_{gap} \approx 1$  eV bedeutet.

In Abbildung 4.22 sind die Spektralfunktionen für das Wechselwirkungsmodell, welches alle Wechselwirkungen größer oder gleich der Hundschen Kopplung  $J$  berücksichtigt, illustriert. Das chemische Potenzial wurde wiederum so



**ABBILDUNG 4.22:** Spektralfunktionen für ein Orbital für ein knapp bis zu einem Viertel gefüllten Zweibandsystem mit dichteartigen Wechselwirkungen, der  $SU(2)$ -invarianten Formulierung der Hundschen Kopplung  $J$  und dem charge-flip-Term  $J_C = J$ , definiert in (4.19), für unterschiedliche Temperaturen. Die Anregungen entsprechen der Erzeugung von 1-, 2- und 3-Teilchenzuständen. Die Coulombenergie beträgt  $U = 4$  eV, die Hundsche Kopplung  $J = 0.5$  eV und die Bandbreite des ungestörten Systems  $W = 2$  eV.

gewählt, dass das System knapp zu einem Viertel gefüllt ist, d.h. ein Elektron pro Gitterplatz besitzt. Bei dem betrachteten Wechselwirkungsterm besitzt der Triplett-Zustand die niedrigste Energie im Zweiteilchenunterraum des lokalen Hamiltonoperators. Die Anregung in diesen Zustand bzw. in den Singulett-Zustand ist bei Anregungsenergien von  $\varepsilon + U' - J$  bzw.  $\varepsilon + U' + J$  möglich (Zustände  $d$  und  $e$  in Tabelle 4.4). Der zusätzlich verwendete charge-flip-Term spaltet die entarteten Zustände mit doppelt besetzten Orbitalen  $f'$  auf, und die Anregung in diese energetisch getrennten Zustände  $f$  und  $g$  benötigt  $\varepsilon + U - J_C$  bzw.  $\varepsilon + U + J_C$ . Mit der zusätzlichen Näherung  $J_C = J$  und der Forderung aus der Rotationsinvarianz [Ole83], die in diesem Fall die Beziehung  $U = U' + 2J$  bedingt, ergeben sich 3 mögliche atomare Anregungsenergien für eine Anregung in einen Zweiteilchenzustand.  $\varepsilon + U' - J$  ist die Energiedifferenz bei Erzeugung eines dreifach entarteten Triplett-Zustands,  $\varepsilon + U' + J$  ist diejenige für einen Singulett-Zustand oder des energetisch günstigeren Zustands aus einer Linearkombination

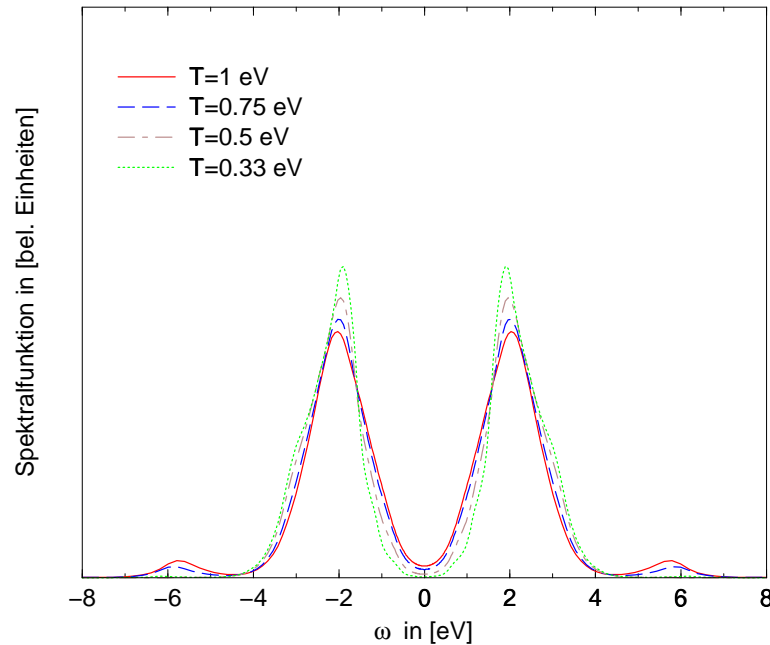
von Zuständen mit jeweils doppelt besetzten Orbitalen und  $\varepsilon + U + J$  diejenige für die in die energetisch ungünstigere Linearkombination aus Zuständen mit jeweils doppelt besetzten Orbitalen. Die dargestellten Peaks des (N=2)-Bandes entsprechen daher in energetischer Reihenfolge der Anregung in einen der drei Triplett-Zustände, des Singulett-Zustands oder der energetisch günstigeren Linearkombination aus den Zuständen  $f'$  und der ungünstigeren Linearkombination. Gemäß der energetischen Lage der Endzustände und deren Entartung entspricht die Gewichtung der Peaks in etwa dem Verhältnis 3:2:1 gleich.

Die Größe der Energielücke  $E_{gap}$  hat in diesem Fall in etwa den Wert  $E_{gap} = U - 3J - W$ . Da dieses Wechselwirkungsmodell den realistischsten Ansatz zur Beschreibung der atomaren Multiplettstruktur darstellt, ist es sinnvoll, aus einer eventuell experimentell bestimmten Energielücke  $E_{gap}$  eine zusätzliche Überprüfung der Wechselwirkungsparameter durchzuführen. Eine weitere Verfeinerung des Wechselwirkungsmodells, d.h. die Berücksichtigung der vollen lokalen Coulombmatrix, ist innerhalb der NCA möglich. Allerdings steigt der numerische Aufwand und der Effekt der zusätzlichen Coulombmatrixelemente wäre aufgrund der kleinen zusätzlichen Beiträge nur gering. Ausgehend von dieser Erkenntnis kann die obige Formel für die Energielücke auch für ein allgemeineres Wechselwirkungsmodell herangezogen werden.

In den Abbildungen 4.23 bis 4.25 sind die Spektren für das Zweibandmodell bei halber Füllung (d.h. 2 Elektronen pro Gitterplatz) für Temperaturen von einem Viertel bis zu einem Zwölftel der Coulombenergie  $U$  für verschiedene Wechselwirkungsmodelle dargestellt. In jedem der unterschiedlichen Wechselwirkungsansätze ist bei halber Füllung ein Teilchen-Loch-symmetrisches Spektrum zu erkennen. Das entartete Einteilchenniveau für den Fall der Wechselwirkung, die in Gleichung (4.19) definiert ist, besitzt im rotationssymmetrischen Fall ( $U = U' + 2J$ ) die Energie  $\varepsilon_{ph} = -\frac{3}{2}U + \frac{5}{2}J$  (Abbildung 4.25) und in den anderen Fällen  $\varepsilon_{ph} = -\frac{3}{2}U + \frac{3}{2}J$  ( $U = U' + J$ ; Abbildung 4.23 und 4.24). Für alle drei Abbildungen gilt für die Größe der intra-orbitalen Coulombwechselwirkung  $U = 4 \text{ eV}$ , für die Hundsche Kopplung  $J = J_C = 0.5 \text{ eV}$  und für die wechselwirkungsfreie Bandbreite  $W = 2 \text{ eV}$ . In allen Spektren sind neben den bei hohen Temperaturen auftretenden (N=1)- und (N=4)-Bänder die (N=2)- und (N=3)-Bänder symmetrisch zur Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) angeordnet. Der Abstand der Bandschwerpunkte beträgt jeweils etwa  $U = 4 \text{ eV}$ .

In Abbildung 4.23 ist das Spektrum für den halbgefüllten Fall bei ausschließlich dichteartigen Zweiteilchenwechselwirkungen gezeigt. Die Struktur des Teilchen-Loch-symmetrischen Spektrums läßt sich im Gegensatz zum viertel gefüllten Fall mit dem atomaren Spektrum nur schwer erklären. Mit der Einteilchenenergie  $\varepsilon_{ph}$  ergibt sich für die Anregungsenergie der atomaren Anregung in einen der beiden ( $S_z=1$ )-Zustände (Zustände  $d'$  in Tabelle 4.4) ein Wert von -2.25 eV, für die in einen der beiden Zustände  $e'$  -1.75 eV und für die in die Zustände  $f'$  mit einem doppelt besetzten Orbital -1.25 eV. Der energetisch am tiefsten

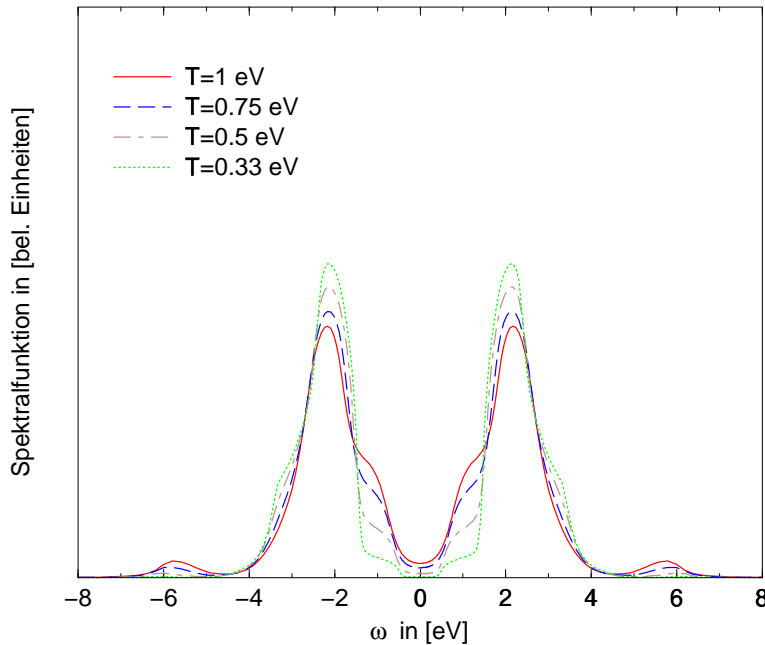
liegende Zweiteilchenzustand mit  $S_z = 1$  und der Anregungsenergie  $-2.25 \text{ eV}$  diktiert die Form des ( $N=2$ )-Bandes. Bei dieser Energie entwickelt das Band das größte spektrale Gewicht. Bei Temperaturen unterhalb der Hundschen Kopplung  $J = 0.5 \text{ eV}$  treten kaum erkennbare Schultern im Spektrum bei den Anregungsenergien, die Anregungen in die beiden anderen Zweiteilchenzustände beschreiben, auf. Die Dominanz der Anregung in den energetisch günstigsten Zweiteil-



**ABBILDUNG 4.23:** Teilchen-Loch-symmetrische Spektren für das halb gefüllte Zweibandmodell mit ausschließlich dichteartigen lokalen Zweiteilchenwechselwirkungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Parameter für die intra-orbitale Coulombenergie  $U$  beträgt  $4 \text{ eV}$ . Für die Hundsche Kopplung gilt  $J = 0.5 \text{ eV}$  und für die Bandbreite des wechselwirkungsfreien Falles  $W = 2 \text{ eV}$ .

chenzustand im ( $N=2$ )-Band führt bei immer tieferen Temperaturen zu einem Verschwinden des spektralen Gewichts für Anregung in energetisch ungünstigere Zweiteilchenzustände. Durch die Teilchen-Loch-Symmetrie bedingt ist die Struktur des ( $N=3$ )-Bandes entsprechenden zu interpretieren.

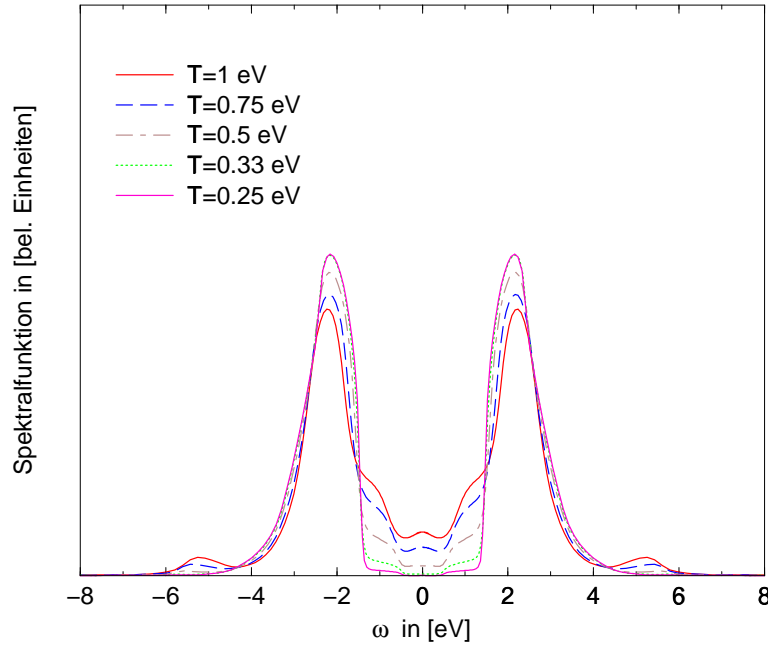
In Abbildung 4.24 ist ein Wechselwirkungsoperator mit allen dichteartigen Wechselwirkungen einschließlich des spin-flip-Terms betrachtet worden. Ebenso wie im zu einem Viertel gefüllten Fall in Abbildung 4.21 zeigt das ( $N=2$ )-Band mit dem Schwerpunkt bei etwa  $2 \text{ eV}$  eine Zweipeakstruktur. Bei der Anregungsenergie  $-2.25 \text{ eV}$  werden im atomaren Limes Übergänge in die energetisch am günstigsten liegenden Triplet-Zustände (Zustand  $d$  in Tabelle 4.4) beobachtet,



**ABBILDUNG 4.24:** Teilchen-Loch-symmetrische Spektren für das halb gefüllte Zweibandmodell mit dichteartigen lokalen Zweiteilchenwechselwirkungen einschließlich der  $SU(2)$ -invarianten Form der Hundschen Kopplung dargestellt bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Parameter wurden wie in Abbildung 4.23 gewählt.

bei einer Energie von  $-1.25 \text{ eV}$  die Übergänge in die spinlosen ( $S_z=0$ )-Zustände ( $e$  und  $f'$ ). Mit abnehmender Temperatur wird auch hier das spektrale Gewicht im ( $N=2$ )-Band, welches Anregungen in die energetisch ungünstigeren ( $S_z=0$ )-Zustände  $e$  und  $f'$  beschreibt, immer geringer. Im Gegenzug dazu steigt das spektrale Gewicht für die Triplet-Anregung proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit für diesen Zweiteilchenzustand.

In Abbildung 4.25 sind die Spektralfunktionen für das Wechselwirkungsmodell, welches alle Wechselwirkungen größer oder gleich der Hundschen Kopplung  $J$  berücksichtigt, bei unterschiedlichen Temperaturen für den Fall halber Füllung dargestellt. Das betrachtete Modell entspricht dem kompletten Multiband-Hubbardmodell aus Gleichung (4.19). Die möglichen Anregungen im atomaren Limes in Zweiteilchenzustände sind die in den dreifach entarteten Triplet-Zustand  $d$ , in den Singulett-Zustand  $e$  und die in die energetisch durch  $2J$  getrennten Linearkombinationen aus Zuständen mit jeweils einem doppelt besetzten Orbital  $f$  und  $g$ . Die Anregungsenergien für den atomaren Limes sind hierbei für die Zustände  $d$   $-2.25 \text{ eV}$ , für  $e$  und  $f$   $-1.25 \text{ eV}$  und für  $g$   $-0.25 \text{ eV}$ . Das spektrale Gewicht ist in etwa entsprechend der Anzahl der Anregungen pro Anregungsenergie des ( $N=2$ )-



**ABBILDUNG 4.25:** Spektralfunktionen des halb gefüllten Zweiband-Hubbardmodells für eine dichteartige Wechselwirkungen, die  $SU(2)$ -invariante Formulierung der Hund-schen Kopplung und den charge-flip-Term, wie in Gleichung (4.19) definiert, für unterschiedliche Temperaturen. Die Parameter wurden wie in Abbildung 4.23 gewählt, zusätzlich gilt  $J = J_C$ .

Bandes an den Positionen der atomaren Anregungsenergien verteilt. Genau wie oben ist ein Ausfrieren der Anregung in energetisch ungünstige Zustände für das ( $N=2$ )-Band bzw. aus energetisch ungünstigen Zuständen für das ( $N=3$ )-Band zu beobachten.

Bei sehr tiefen Temperaturen führt das Ausfrieren dieser Anregungen zu einer Annäherung der Spektralfunktionen für die Modelle mit und ohne charge-flip-Term, da in diesem Fall die energetisch günstigsten Zustände in den jeweils betrachteten Multiplettstrukturen übereinstimmen. Obwohl dies im Fall einer nur dichteartigen Wechselwirkung nicht der Fall ist, da hier nur zwei ( $S_z=1$ )-Zustände existieren, ähneln sich bei tiefen Temperaturen die Spektralfunktionen des einfachsten der betrachteten Modelle mit denen, die eine  $SU(2)$ -invariante Formulierung der Hund-schen Kopplung besitzen.

Eine Abschätzung der effektiven Bandbreite für das in Abbildung 4.25 gewählte Zweiband-Hubbardmodell erweist sich als schwierig, da die Breite des ( $N=2$ )-Bandes offensichtlich von der Temperatur abhängt, d.h. von den Besetzungswahrscheinlichkeiten der angeregten Zustände im Zweiteilchenunterraum. Bei tie-

fen Temperaturen nach dem Ausfrieren von Übergängen mit unwahrscheinlichen Zuständen ergibt sich eine effektive Bandbreite von etwa der des wechselwirkungsfreien Systems mit der Größe  $W_{eff} = W = 2 \text{ eV}$ . Der Vergleich mit einer QMC-DMFT-Rechnung liefert Übereinstimmung mit dem hier präsentierten Resultat [Han98]. In Modellrechnungen mit  $J = 0$  ergibt sich in beiden Ansätzen eine Verbreiterung der Bandbreite aufgrund von Korrelationen.

Bei Berücksichtigung der Hundschen Kopplung im Zweibandmodell wird die effektive Bandbreite bei tiefe Temperaturen auf die des nicht wechselwirkenden Systems eingeschränkt, was den Wert für die kritische Coulombenergie  $U_C$  reduziert. Um dies zu quantifizieren wird die effektive Coulombenergie  $U_{eff}$  durch die Differenz der Anregungsenergien der im Spektrum dominantesten Fluktuationen (in oder ausgehend von Triplet-Zuständen) bestimmt:

$$U_{eff} = (E(|3\rangle) - E(|S = 1\rangle)) - (E(|S = 1\rangle) - E(|1\rangle)) = U + J. \quad (4.25)$$

Durch die Erhöhung der effektiven Coulombenergie  $U_{eff}$  wird der isolierende Bereich zu kleineren kritischen Coulombenergien hin um den Betrag  $J$  ausgedehnt. Dies ist ebenso für den vorliegenden untersuchten Fall mit Hundscher Kopplung in Einklang mit den Resultaten der QMC-Rechnung [Han98].

### 4.2.3 Geordnete Phasen im Zweiband-Hubbardmodell

Im folgenden Abschnitt soll auf die Vielfalt der geordneten Phasen von Multibandmodellen eingegangen werden, welche seit langem untersucht werden. Die unterschiedlichen lokalen Zweiteilchenwechselwirkungen sind für die Großzahl der verschiedenen Ordnungstypen verantwortlich. So zum Beispiel spielt der intra-atomare Austausch in entarteten korrelierten Systemen eine große Rolle bei ferromagnetischer Ordnung. Bereits früh wurde erkannt, dass in ferromagnetischen Übergangsmetallen nicht der inter-atomare positive Austausch [Hei28], sondern die intra-atomare Hundsche Kopplung [Sla36] die Ursache einer ferromagnetischen Ordnung darstellt [Vle53]. Insbesondere konnte die Entartung und die intra-atomare Austauschwechselwirkung sowohl den Ferromagnetismus von Übergangsmetallen als auch die Abwesenheit des Ferromagnetismus von Alkalisubstanzen und einigen seltenen Erden erklären [Vle53].

Mit den Arbeiten innerhalb der Random-Phase-Approximation (RPA) konnten mit dichteartigen Coulombwechselwirkungen und  $SU(2)$ -invarianter Form der Hundschen Kopplung [Rot66] und zusätzlichem charge-flip-Term [Cyr75] orbitalferromagnetisch und antiferromagnetisch geordnete Phasen im Zweibandsystem bestimmt werden. Für Füllungen von einem Elektron pro Gitterplatz wird eine antiferro-orbital und ferromagnetisch geordnete Phase gefunden. Der Neelartige orbital geordnete Zustand wird bei Erniedrigung der Temperatur zuerst erreicht, und erst weit unterhalb der kritischen Temperatur  $T_O$  ordnet das System zusätzlich ferromagnetisch bei der kritischen Temperatur  $T_C$ . Dabei gilt für

das Verhältnis für die kritischen Temperaturen  $\frac{T_C}{T_O} = \frac{2J}{U}$  [Cyr75]. Bei einer Füllung von 2 Elektronen pro Gitterplatz (Halbfüllung) wird eine Neel-artige antiferromagnetische Phase gefunden [Rot66]. Desweiteren wurde unter Verwendung eines effektiven Hamiltonoperators auch der anisotrope Charakter von Ordnungen in Perovskit-Materialien nachgewiesen, insbesondere im Zusammenhang mit einer Jahn-Teller-Verzerrung, die als sekundärer Effekt der orbitalen Ordnung folgen soll [Kug73].

Mit der Entwicklung der dynamischen Molekularfeldtheorie [Geo96, Pru95a] stand offen, auch Multibandssysteme zu betrachten. In einem ersten Ansatz gelang es, mit der QMC-Methode, ein Phasendiagramm für das Zweiband-Hubbardmodell zu berechnen [Hel98]. Um Viertelfüllung wird eine antiferro-orbital geordnete Phase, bei Füllständen zwischen einem und zwei Elektronen pro Gitterplatz eine ferromagnetische und bei Halbfüllung eine antiferromagnetische Phase gefunden. Die Koexistenz von orbitaler und ferromagnetischer Ordnung bei Viertelfüllung konnte jedoch bedingt durch die verwendete Methode nicht gefunden werden, da eine Rechnung in einer geordneten Phase nicht durchgeführt wurde. Eine weitere Einschränkung in diesem ersten Ansatz zur Lösung innerhalb der dynamischen Molekularfeldtheorie war die Verwendung einer ausschließlich dichteartigen lokalen Wechselwirkung. Aufgrund des bekannten minus-sign-Problems [Whi89] der QMC-Rechnung war die Berücksichtigung von flip-Termen in der Wechselwirkung nicht möglich. Aus diesem Grund soll im Folgenden die Lösung des Problems innerhalb der NCA besprochen werden, um eine weitere Methode zur Behandlung des Problems bereitzustellen, mit der eine Lösung mit einem beliebigen lokalen Wechselwirkungsoperator, hier insbesondere der flip-Terme, ermöglicht wird.

Das zweifach entartete Modell wird dabei wie in Gleichung (4.19), jedoch ohne den letzten Term, definiert. Hierbei wird im Gegensatz zur QMC-Studie [Hel98] eine  $SU(2)$ -invariante Form der Hundschen Kopplung verwendet. Der kinetische Hamiltonoperator lässt dabei im Orbitalraum nur diagonale Hüpfprozesse zwischen nächsten Nachbarn zu (siehe (4.20)). Als wechselwirkungsfreie Zustandsdichte wird, anders als im vorangegangenen Abschnitt, eine Gaußsche Zustandsdichte verwendet (siehe (4.22)).

Um ein Phasendiagramm aufzunehmen, wurde eine Standardformulierung der dynamischen Molekularfeldtheorie für ein bipartites Gitter herangezogen (siehe [Mai97, Obe98]), welche auf den Fall entarteter Orbitale verallgemeinert wurde. Die Rechnung erfolgt zunächst so, dass kleine symmetriebrechende Felder in der selbstkonsistenten Berechnung der Einteilchenselbstenergie am Beginn der Iterationen verwendet werden. Nachdem die Symmetriebrechung im System etabliert wurde, wird in einem zweiten Schritt das Feld auf 0 gesetzt. Im Laufe der Selbstkonsistenz konvergiert die Lösung dann in den paramagnetisch ungeordneten Zustand oder in den dem Feld entsprechenden geordneten Zustand, falls die Temperatur unterhalb der für die Ordnung kritischen Temperatur liegt. Die verwendeten Felder besitzen dabei die Symmetrie der zu beobachtenden Phase. So zum Beispiel wird die ferromagnetische Phase mit einem Feld, welches die Spinentartung

an jedem Gitterplatz auf gleiche Weise mit der gleichen Stärke bricht, untersucht. Der antiferro orbital geordnete Zustand wird mit einer Niveauaufspaltung, welche für jeden Gitterplatz des bipartiten Gitters abwechselnd unterschiedliches Vorzeichen aufweist, getestet. Analog ist dies für die antiferromagnetische Phase für die Spinsymmetrie der Fall. Da man beliebig die Symmetrie brechende Felder konstruieren kann, ist es unter anderem möglich, innerhalb der orbital geordneten Phase eine weitere Spinordnung zu untersuchen, da ein Feld berücksichtigt werden kann, welches die orbitale und die Spinsymmetrie bricht. Die jeweils untersuchte Ordnung ist nach der Konvergenz bei verschwindenden Feld durch die Selbstenergien und durch die DMFT-Gleichungen des bipartiten Gitters gegeben. Aus den Spektren alleine kann keine Aussage über die beobachtete Ordnung gemacht werden.

Das in Abbildung 4.26 gezeigte Phasendiagramm wurde für den Parametersatz mit der intra-orbitalen Coulombenergie  $U = 8 \text{ eV}$ , der Hundschen Kopplung  $J = 2 \text{ eV}$  und der Bandbreite des wechselwirkungsfreien Systems  $W = 4 \text{ eV}$  bestimmt. Die Parameter entsprechen denen, die auch in [Hel98] verwendet wurden. Das mit der NCA errechnete Besetzungszahl-Temperatur-Phasendiagramm stimmt qualitativ und quantitativ mit dem Resultat aus [Hel98] gut überein, obwohl in der QMC-Rechnung der spin-flip-Term nicht berücksichtigt wurde und dadurch die SU(2)-Invarianz gebrochen ist.

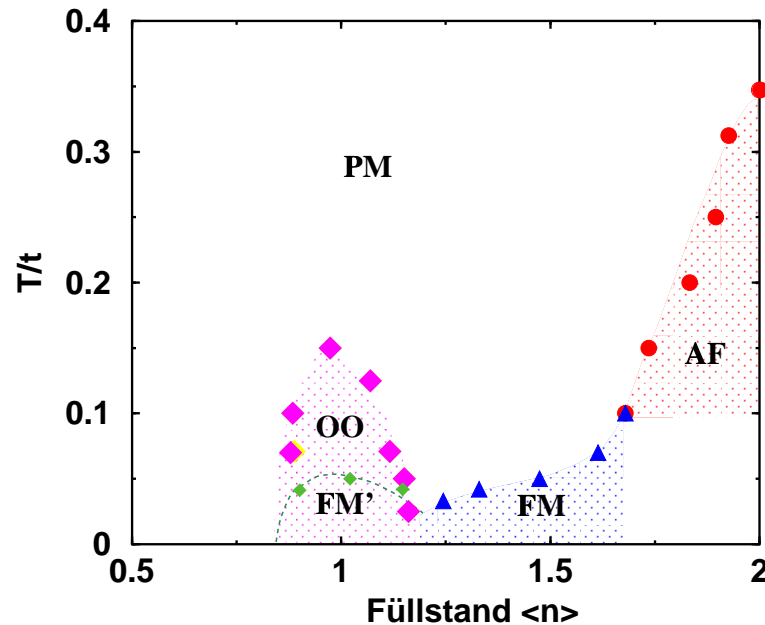
Kontrollrechnungen ergaben, dass innerhalb der NCA-Lösung das berechnete Phasendiagramm nur marginal von dem Phasendiagramm für das Modell mit rein dichteartigen Wechselwirkungen abweicht. Die Näherung einer rein dichteartigen Wechselwirkung ist daher von guter Qualität. Die Übereinstimmung zeigt, dass eine Abweichung von der realistischeren Multipllettstruktur die Form des Phasendiagramms in diesem konkreten Fall nicht beeinflusst.

Das Phasendiagramm besitzt vielerlei geordnete Phasen. Bei Viertelfüllung (ein Elektron pro Gitterplatz) findet man bei Erniedrigung der Temperatur eine orbital geordnete Phase OO, die durch den reziproken Gittervektor  $\vec{Q}_{\text{Neel}} = (\pi, \pi, \dots)^1$  beschrieben wird. Bei höheren Füllständen von 1.3 bis 1.7 Elektronen pro Gitterplatz wird eine ferromagnetische Phase FM gefunden und um einem Füllstand von 2 Elektronen eine antiferromagnetische Phase AF. Das System ist Teilchen-Loch-symmetrisch, was eine Darstellung des Diagramms überhalb des Füllstandes 2 erübrigt. Unterhalb des Füllstandes 0.5 wurde kein Phasenübergang in eine geordnete Phase gefunden.

Bei einem genaueren Vergleich mit den QMC-Daten ergibt sich, dass lediglich die Phasengrenze zwischen ferromagnetischer (FM) und antiferromagnetischer (AF) Phase bei einer Besetzungszahl von etwa 1.7 Elektronen in der QMC-Methode anders beschrieben wird. Die (AF) und (FM) Bereiche sind dort vonein-

---

<sup>1</sup>Der reziproke Gittervektor ist dabei in der Schreibweise für beliebig hohe Koordinationszahl formuliert, da diese Phase, sowie auch alle anderen untersuchten Phasen, für diesen allgemeinen Fall gültig sind.

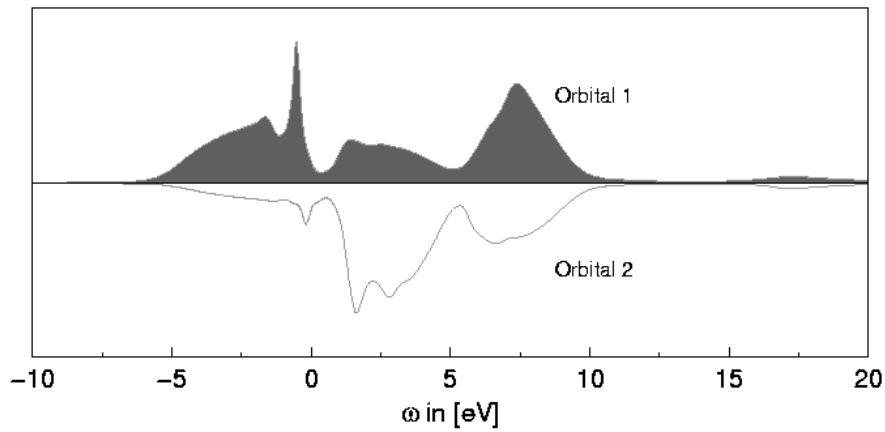


**ABBILDUNG 4.26:** Besetzungszahl-Temperatur-Phasendiagramm des Zweiband-Hubbardmodells. Der Parameter für die intra-orbitale Coulombwechselwirkung ist  $U = 8$  eV, für die Hundse Kopplung wird  $J = 2$  eV gewählt und für die wechselwirkungsfreie Bandbreite  $W = 4t = 4$  eV. Die berücksichtigten Wechselwirkungen waren alle dichteartigen Terme einschließlich des spin-flip-Terms aus (4.19). Nach oben ist die Temperatur  $T$  aufgetragen, nach rechts der Füllstand im Gitter. Das Phasendiagramm erstreckt sich für Füllstände von einem halben bis zu zwei Elektronen im Gitter. Es findet sich bei Viertelfüllung (Füllstand 1) eine orbital geordnete Phase (OO) und eine sowohl orbital als auch ferromagnetisch geordnete Phase (FM'). Im Bereich um 1.5 Elektronen pro Gitterplatz liegt bei tiefen Temperaturen eine ferromagnetische Phase (FM) und bei Halfüllung (Füllstand 2) eine antiferromagnetische (AF) vor.

ander getrennt, d.h. zwischen den entsprechenden Bereichen zeigt das Phasendiagramm eine Einschnürung zu tiefen Temperaturen hin (zumindest wird es dem Leser durch eine Hilfslinie suggeriert), was hingegen in dem NCA-Phasendiagramm nicht zu beobachten ist. In dem berechneten Phasendiagramm kann aus rechen-technischen Gründen bzw. der unterschiedlichen Art der Ordnung die Phasenlinie zwischen der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Phase nicht bestimmt werden. Innerhalb des verwendeten Ansatzes kann aus Rechenzeitgründen der Übergang vom ferro- zum antiferromagnetischen Grundzustand über die magnetische Suszeptibilität nicht untersucht werden. Dennoch weist der eindeutige Anstieg von  $T_C$  nahe bei 1.7 Elektronen pro Gitterplatz gerade auf keinen Abfall der kritischen Temperatur mit  $n$  hin. Interessanterweise ähnelt das NCA-

Phasendiagramm hier qualitativ dem Hartree-Fock-Phasendiagramm [Hel98] mit einem Phasenübergang 1.Ordnung zwischen den beiden Phasen. Eine genauere Analyse bleibt ein offenes Thema für zukünftige Untersuchungen. Unter Verwendung einer semi-elliptischen Zustandsdichte ergab desweiteren die Überprüfung einiger Phasenraumpunkte keine wesentlichen Veränderungen im Phasendiagramm.

In Abbildung 4.27 sind die Spektralfunktionen für einen Gitterplatz bei einem Füllstand von 0.98 Elektronen pro Gitterplatz bei einer Temperatur von  $T = 0.1 t$  dargestellt. Die lokale orbitale Polarisation bzw. die Untergitterbesetzungszahldifferenz  $M_{orb} = \sum_{\sigma} N_{1\sigma} - N_{2\sigma}$  mit  $N_{\alpha\sigma} = \int d\varepsilon \rho_{\alpha\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon)$  beträgt für die betrachtete Temperatur  $M_{orb} = 51 \%$ . Die Spektralfunktionen weisen die be-



**ABBILDUNG 4.27:** Lokale Spektralfunktionen für das orbital geordnete System mit den Parametern  $U = 8t$  und  $J = 2t$  bei einer Temperatur von  $T = 0.1 t$ . Die Struktur der lokalen Spektren zeigt die in Abbildung 4.21 bereits dargestellte Zustandsabfolge mit dem ( $N=1$ )- und ( $N=2$ )-Band, wobei das ( $N=2$ )-Band eine Triplet-Singulett-Aufspaltung von  $2J$  aufweist. Die spektralen Gewichte der besetzten Zustände im ( $N=1$ )-Band unterhalb der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) weisen für die unterschiedlichen Orbitale an einem ausgesuchten Untergitterplatz unterschiedliche Größen auf. Dies ist das Indiz für die orbitale Ordnung. Die orbitale Polarisierung in der gezeigten Abbildung beträgt  $M_{orb} = 51 \%$ . Der Transfer von spektralen Gewicht für Orbital 2 zu höheren Energien hin bewirkt eine niedrigere Besetzung dieses Zustands.

reits in Abbildung 4.21 gezeigten Hubbard-Bänder auf. Hierbei zeigt das ( $N=2$ )-Band eine Triplet-Singulett-Aufspaltung. Der erste Peak ist der Anregung in einen Triplet-Zustand und der zweite Peak der in einen Singulett-Zustand zuzuschreiben. Der Schwerpunkt des Triplet-Peaks liegt um  $U' - J = 4 eV$  weit von dem des ( $N=1$ )-Bandes bei etwa  $-2 eV$  entfernt. Der Singulett-Peak folgt in einem Abstand von  $2J = 4 eV$  dem der Triplet-Anregung. Die Ordnung im System ist in den verschiedenen spektralen Gewichten der besetzten Bänder

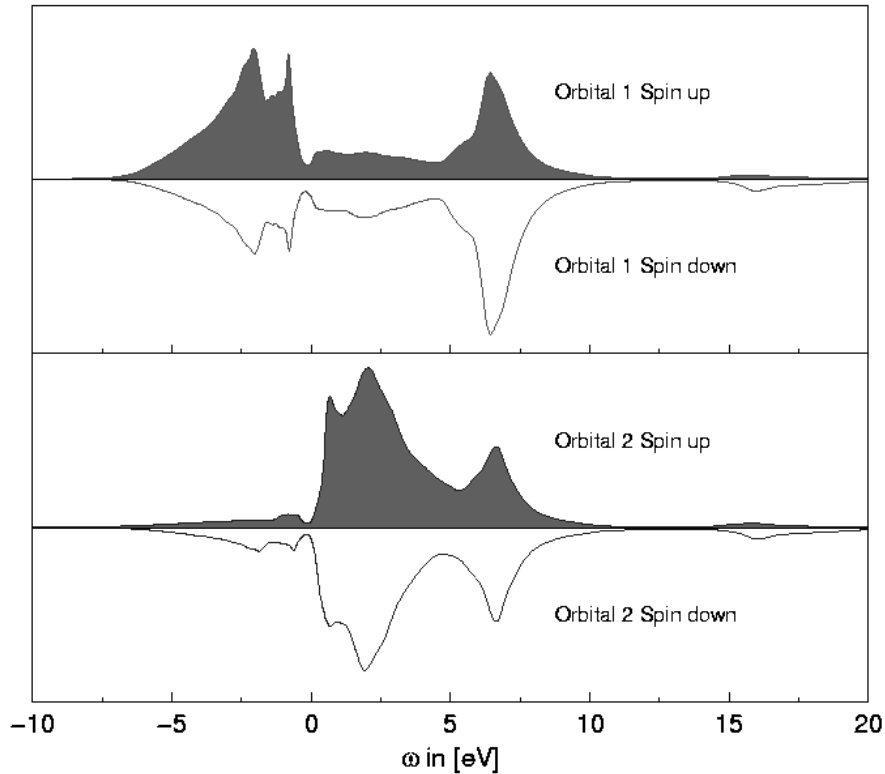
unterhalb der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) abzulesen. An dem ausgesuchten Untergitterplatz ist das Orbital 1 stärker besetzt als das Orbital 2. An einem benachbarten Untergitterplatz ist dies umgekehrt. Die beobachtete Ordnung wird nicht durch die Verschiebung zweier entarteter Bänder, wie zum Beispiel in der Stonerschen rigid-band-Theorie verursacht [Sto38, Woh53], sondern durch die Umverteilung von spektralem Gewicht der einzelnen Vielteilchenanregungen.

Bei weiterer Abkühlung wird in diesem Dotierungsbereich ein weiterer Phasenübergang in der bereits orbital geordneten Phase OO hin zur Phase FM' beobachtet. Das System ordnet unterhalb von  $T_C$  zusätzlich ferromagnetisch, was bereits innerhalb einer Störungsrechnung 2.Ordnung eingesehen wurde [Rot66, Kug73]. Die virtuellen Hüpfprozesse und die dabei entstehenden Kopplungen sind in Abschnitt 2.2 und in Abbildung 2.13 verdeutlicht. Die höchste Kopplungsenergie ergibt sich für die Konfiguration in der Teilabbildung (c) in Abbildung 2.13, welche dem hier beobachteten Ordnungstyp entspricht. Die eingenommene Ordnung ist aufgrund des Gewinns an Wechselwirkungsenergie für zwei Atome mit einem zweifach entarteten Orbital und 2 Elektronen leicht einzusehen. Nach [Rot66] ergibt sich für die betrachtete Wechselwirkung je nach Konfiguration eine Energieänderung aufgrund der Wechselwirkung in 2.Ordnung von:

$$\begin{aligned}
1 \uparrow, 2 \uparrow: & \quad -\frac{t_{11}^2 + t_{22}^2}{U' - J} \\
1 \uparrow, 2 \downarrow: & \quad -\frac{t_{11}^2 + t_{22}^2}{U'} - \frac{2t_{12}^2}{U} \\
1 \uparrow, 1 \uparrow: & \quad -\frac{2t_{12}^2}{U' - J} \\
1 \uparrow, 1 \downarrow: & \quad -\frac{2t_{11}^2}{U} - \frac{2t_{12}^2}{U'}, \tag{4.26}
\end{aligned}$$

wobei  $U = U' + J$  gilt und die Hoppingamplituden  $t_{\alpha\beta}$  Hüpfprozesse zwischen den Atomen von Orbital  $\alpha$  zum Orbital  $\beta$  beschreiben. Die Konfiguration  $(1 \uparrow, 2 \uparrow)$  beschreibt dabei einen Zustand, in dem am ersten Atom das Orbital 1 und am zweiten Atom das Orbital 2 jeweils mit einem Spin up Elektronen besetzt ist. Die anderen Konfigurationen sind analog zu verstehen. Im hier betrachteten Modell gilt  $t_{\alpha\alpha} = t$  und  $t_{12} = t_{21} = 0$ , und somit ergibt sich die energetisch günstigste Konfiguration für  $(1 \uparrow, 2 \uparrow)$ . Für den allgemeineren Fall  $t_{12} = t_{21} \neq 0$  hängt die günstigste Konfiguration von der Wahl der Parameter ab. Von einer genaueren Analyse sei daher abgesehen.

Die Spektralfunktionen für einen ausgesuchten Untergitterplatz sind in Abbildung 4.28 gezeigt. Bei einer Temperatur von  $T = 0.05 t$  besitzt das System eine lokale orbitale Polarisation von  $M_{orb} = 68 \%$  und eine ferromagnetische Spinpolarisation von  $M_{spin} = 19 \%$  mit  $M_{spin} = \sum_{\alpha} (N_{\alpha\uparrow} - N_{\alpha\downarrow})$ , wobei  $\alpha$  das Orbital bezeichnet. Die auftretenden lokalen Polarisationen haben ihren Ursprung wie auch im obigen Fall in der Umverteilung des spektralen Gewichts und nicht in

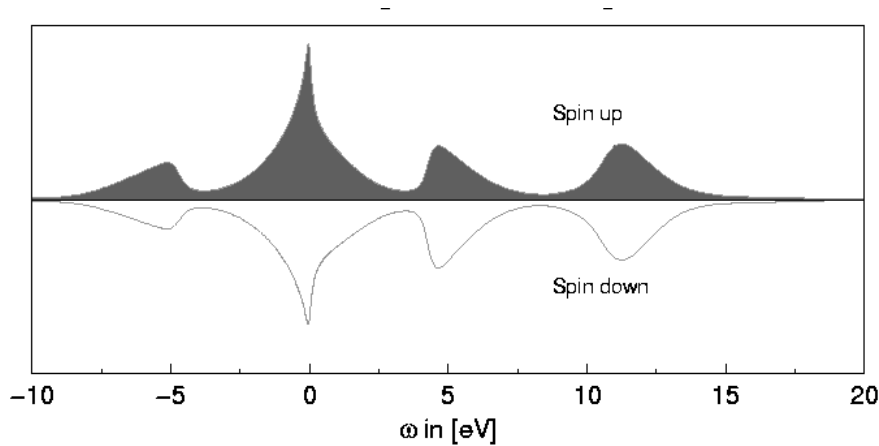


**ABBILDUNG 4.28:** Lokale Spektralfunktionen in der orbital und ferromagnetisch geordneten Phase bei einer Temperatur von  $T = 0.05 t$ . Die Wechselwirkungsparameter und die Füllungszahl entsprechen denen aus Abbildung 4.27, daher zeigt das Spektrum die gleiche energetische Anordnung der Ladungsanregungen. Die Untergitterbesetzungszahldifferenz bzw. die orbitale Polarisierung beträgt  $M_{orb} = 68 \%$ , und für die ferromagnetische Spinpolarisation gilt  $M_{spin} = 19 \%$ . Die Umverteilung des spektralen Gewichts unterhalb der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) bzw. der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände am betrachteten Untergitterplatz ist für die Werte der Polarisierungen verantwortlich.

der Verschiebung entarteter Bänder. Die spektrale Umverteilung des Gewichts unterhalb der Fermi-Energie von Orbital 2 zu Orbital 1 ist das Indiz für die orbitale Ordnung. Die Differenz der jeweiligen Gewichte mit gleichem Spin ergeben eine endliche lokale Spinpolarisation. Auffallend ist hier insbesondere, dass im gesamten Gitter eine ferromagnetische Spinpolarisation herrscht, jedoch bezogen auf ein bestimmtes Orbital eine antiferromagnetische Spinordnung. Dies ist der Tatsache zu entnehmen, dass das lokale Majoritätsorbital zwar die up-Richtung bevorzugt, das Minoritätsorbital jedoch die down-Richtung, und jeder Gitterplatz die gleiche magnetische Polarisierung besitzt. Greift man sich ein Orbital

heraus, so ergibt sich eine antiferromagnetische Anordnung in diesem Kanal, d.h. die Spindichte dieses Orbitals ist periodisch moduliert mit einer Periode  $2a$ , wenn  $a$  die Gitterkonstante des Gitters ist.

In einem Bereich von 1.3 bis 1.7 Elektronen pro Gitterplatz zeigt das System eine ferromagnetische Phase (FM). Stellvertretend für diesen Bereich sind in Abbildung 4.29 die up- und down-Spektralfunktionen eines der Orbitale dargestellt. Die Besetzungszahl beträgt 1.48 Elektronen pro Gitterplatz, und die gewählte Temperatur ist  $T = 0.05 t$ . Für die ferromagnetische Polarisation ergibt sich ein Wert von  $M_{spin} = 10 \%$ . Die energetische Struktur der Spektralfunktionen gliedert sich wie folgt:



**ABBILDUNG 4.29:** Spektralfunktionen entarteter Orbitale mit unterschiedlichem Spin für das ferromagnetisch geordnete System mit den Parametern  $U = 8t$  und  $J = 2t$  bei einer Temperatur von  $T = 0.05 t$  und einer Besetzungszahl von 1.48 Elektronen pro Gitterplatz. Die Struktur der lokalen Spektren zeigt die Bandabfolge:  $(N=1)$ ,  $(N=2)$  und  $(N=3)$ . Der  $(N=2)$ -Anregungspeak ist durch die Triplet-Singulett-Aufspaltung in zwei Anregungsbereiche unterteilt, deren Schwerpunkte um  $2J = 4 eV$  von einander getrennt sind. Die spektralen Gewichte der besetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) weisen für unterschiedliche Spinrichtungen an einem ausgesuchten Gitterplatz unterschiedliche Größe auf. Dies ist das Indiz für die ferromagnetische Ordnung. Die Spinpolarisierung in der gezeigten Abbildung beträgt  $M_{spin} = 10 \%$ .

dert sich wie folgt:  $(N=1)$ -Band,  $(N=2)$ -Band und ein  $(N=3)$ -Band. Diese stehen jeweils für die Anregungen in Ein-, Zwei- und Dreiteilchenzustände. Das  $(N=2)$ -Band zeigt eine Triplet-Singulett-Aufspaltung von  $2J = 4 eV$ . Der Schwerpunkt des Triplet-Peaks ist wiederum um  $U' - J = 4 eV$  vom Schwerpunkt des  $(N=1)$ -Bandes bei etwa  $-5 eV$  entfernt. Der Triplet-Anregungspeak liegt an der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ), da ein Teil der Triplet-Zustände besetzt ist. Wiederum zeigt sich in der DMFT-Lösung, dass sich die Polarisation nicht durch eine Stoner-artige Bandverschiebung von entarteten Bändern [Sto38, Woh53] ergibt, sondern

durch eine Verlagerung des spektralen Gewichts.

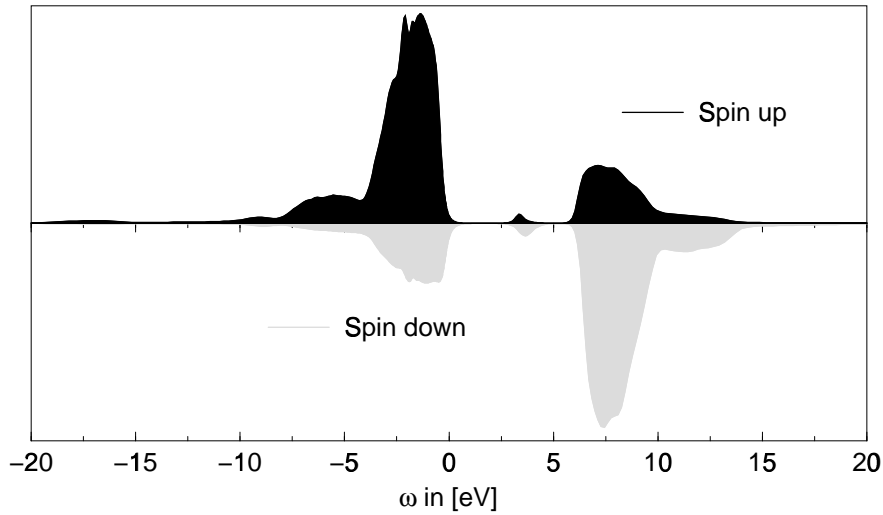
Bei einer Besetzung überhalb von 1.7 Elektronen pro Gitterplatz neigt das System zum Antiferromagnetismus (AF). Das Auftreten der antiferromagnetischen Phase ist sowohl für den halben Füllstand des Einband-Hubbardmodells als auch für das Modell mit beliebigem Entartungsgrad mit virtuellen Hüpfprozessen leicht verständlich. Die lokal energetisch günstigste Konfiguration ist durch die Hundsche Kopplung  $J$  die des ( $S=N_{deg}/2$ )-Zustandes. Der Energiegewinn durch den virtuellen Austausch bei sehr niedrigen Temperaturen zwischen zwei benachbarten Atomen mit  $N_{deg}$ -vielen Orbitalen und ebenso vielen Elektronen und antiferromagnetischer Spinausrichtung ist in 2. Ordnung gegeben durch

$$\Delta E = -\frac{2N_{deg}t_{\alpha\alpha}^2 + 2N_{deg}(N_{deg} - 1)t_{\alpha\beta}^2}{U + (N_{deg} - 1)J}, \quad (4.27)$$

was durch einfache Rechnung herleitbar ist. Im Phasendiagramm ist bei einer Entartungszahl von  $N_{deg} = 2$  ist die maximale Neel-Temperatur  $T_N$  bei Halbfüllung erreicht. In qualitativ guter Übereinstimmung mit den QMC-Resultaten liegt diese bei  $T_N = 0.35 t$ . Der Energiegewinn bzw. der Wechselwirkungsbeitrag suggeriert eine lineare Abhängigkeit der Neel-Temperatur  $T_N$  von der Entartungszahl  $N_{deg}$ .

In Abbildung 4.30 sind die lokalen Spektralfunktionen für die entarteten Orbitale mit unterschiedlichem Spin für eine Besetzungszahl von 1.99 Elektronen pro Gitterplatz dargestellt. Bei den Wechselwirkungsparametern wie in den vorangegangenen Datensätzen zeigt sich bei diesem Füllstand bei einer Temperatur von  $T = 0.2 t$  ein ausgeprägt Neel-artig polarisierter Zustand im Gitter. Die Untergitterpolarisation beträgt  $M_{AB} = 52\%$ , mit  $M_{AB} = \sum_{\alpha} (N_{\alpha\uparrow} - N_{\alpha\downarrow})$ . Die Struktur der lokalen Spektren zeigt die Bandabfolge  $N=1,2,3$  und 4. Der ( $N=2$ )- und ( $N=3$ )-Anregungspeak ist nur durch die Triplett-Anregung repräsentiert. Wie in den Modellrechnungen bei Halbfüllung sind die anderen Anregungen in bzw. ausgehend von Zweiteilchenzuständen ausgefroren und haben lediglich bei etwa 3 eV nicht verschwindendes Gewicht. Die spektralen Gewichte der besetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) weisen für unterschiedliche Spinrichtungen an einem ausgesuchten Gitterplatz unterschiedliche Größe auf. Dies ist das Indiz für die antiferromagnetische Ordnung.

Die hier vorgestellten Daten für das Phasendiagramm des Zweibandmodells zeigen eine qualitativ gute Übereinstimmung der NCA-Resultate mit der QMC-Rechnung. Im Rahmen der DMFT sind dies die einzigen beiden Methoden, die bis dato verwendet wurden, um ein Phasendiagramm des korrelierten Zweibandsystems aufzunehmen. Dennoch ist die Berechnung des gezeigten Phasendiagramms kein Benchmarktest für eine andere Methode innerhalb der DMFT, da die Aufnahme eines derartigen Diagramms sehr rechenzeitaufwendig ist, und Rechnungen nicht alleine für die Phasengrenzen sondern auch für die den Grenzen naheliegenden Punkte durchgeführt werden müssen. Jedoch können spezielle Dotierungen



**ABBILDUNG 4.30:** Lokale Spektralfunktionen entarteter Orbitale mit unterschiedlichem Spin für das antiferromagnetisch geordnete System mit den Parametern  $U = 8t$  und  $J = 2t$  bei einer Temperatur von  $T = 0.20 t$  und einer Besetzungszahl von 1.99 Elektronen pro Gitterplatz. Die Struktur der lokalen Spektren zeigt die Bandabfolge  $N=1,2,3$  und 4. Der ( $N=2$ ) bzw. der ( $N=3$ )-Anregungspeak ist durch die Anregungen dominiert, die als Anfangs- oder Endzustand einen Triplett-Zustand aufweisen können. Wie in den vorangegangenen Modellrechnungen bei Halbfüllung sind die anderen Anregungen in bzw. ausgehend von Zweiteilchenzuständen ausgefroren und haben lediglich bei etwa 3 eV nicht verschwindendes Gewicht. Die spektralen Gewichte der besetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie ( $\varepsilon_F = 0$ ) weisen für unterschiedliche Spinrichtungen an einem ausgesuchten Gitterplatz unterschiedliche Größe auf. Dies ist das Indiz für die antiferromagnetische Ordnung. Die Untergitterpolarisierung in der gezeigten Abbildung beträgt  $M_{AB} = 52\%$ .

bzw. Füllstände, wie eine Elektronenzahl von 1, 1.5 und 2 pro Gitterplatz, einen geeigneten Test für andere Methoden darstellen.

Der Vorteil der NCA liegt vor allem darin, dass alle lokalen Wechselwirkungen berücksichtigt werden können, wohingegen die QMC-Methode aufgrund des minus-sign-Problems [Whi89] auf dichtartige Terme beschränkt ist und zudem bei Weitem mehr Rechenzeit benötigt. Ein anderer Vorteil liegt in der Untersuchung von bereits symmetriegebrochenen Phasen bezüglich zusätzlicher Ordnung, was innerhalb der DMFT in dieser Arbeit erstmals vorgeführt wurde. Obwohl die NCA das Störstellenproblem nur näherungsweise löst, stellt der Vergleich und durchgeführte Kontrollrechnungen die Güte der Näherung eindrucksvoll dar. Der Vergleich der unterschiedlichen Wechselwirkungsmodelle innerhalb der NCA-Rechnungen zeigt, dass die Grobstrukturen der Spektren insbesonde-

re bei sehr tiefen Temperaturen übereinstimmen. Der Vergleich des QMC- und NCA-Phasendiagramms liefert qualitativ gute Übereinstimmung bezüglich der Phasengrenzen, was die Aussage erlaubt, dass die Art des gewählten Wechselwirkungsmodells das Phasendiagramm qualitativ nicht beeinflusst. Ebenso kann durch beide Rechnungen ein insgesamt verlässliches Bild der geordneten Phasen gegeben werden.

#### 4.2.4 Kurze Zusammenfassung

Innerhalb dieses Abschnittes wurde an Modellrechnungen die reichhaltige Physik der Multiband-Hubbardmodelle skizziert.

Zunächst wurden die Effekte der Entartung im paramagnetischen Regime untersucht, die sich ergeben, wenn man Modelle mit unterschiedlicher Anzahl von Orbitalen gleicher Einteilchenenergie unter verwandten Bedingungen (Parametereinstellungen) untersucht, wie zum Beispiel bei gleichen Füllständen. Hierbei wurden nur repulsive Dichte-Dichte-Wechselwirkungen betrachtet, die für intra- und inter-orbitale Wechselwirkung den gleichen Betrag  $U$  zur Energie der lokalen Zustände beitragen.

Als erstes wurden für die prominentesten Füllstände, nämlich 1 Teilchen pro Gitterplatz und Halbfüllung, die Einteilchenspektren bzw. die totalen Zustandsdichten verglichen und interpretiert. Bei einem Elektron pro Gitterplatz entsprach das spektrale Gewicht der Anregung in den einfach besetzten Zustand pro Orbital einem Wert von  $\frac{1}{2N_{deg}}$  und bei tiefen Temperaturen das der Zweiteilchenanregung  $1 - \frac{1}{2N_{deg}}$ . Im Teilchen-Loch-symmetrischen Fall entspricht bei tiefen Temperaturen das spektrale Gewicht der Ladungsfluktuationen überhalb und unterhalb der Fermi-Kante jeweils dem Faktor  $\frac{1}{2}$ .

Im paramagnetischen und orbital ungeordneten System verhält sich die Bandbreite bei Halbfüllung proportional zu  $N_{deg}$ . Während im nichtentarteten Modell die Bandbreite der Hubbard-Bänder gleich der wechselwirkungsfreien Zustandsdichte ist, werden im entarteten Fall die Bänder an der Fermi-Kante verbreitert.

Ebenso steigt die Kondo-Temperatur zu größeren Entartungszahlen hin, was durch eine Vergrößerung der Anzahl von möglichen Austauschprozessen einer antiferromagnetischen Spinfluktuation zu erklären ist. Das Verhalten der Kondo-Temperatur wurde dabei nur qualitativ untersucht, da die verwendete NCA-Rechnung die Kondo-Temperatur im nicht entarteten Fall bei endlicher Coulombwechselwirkung bereits unterschätzt. Ausserdem findet man, im Gegensatz zum normalerweise diskutierten Fall  $U \rightarrow \infty$ , dass hier die hohe Entartungen nicht zu einer sinnvollen Klassifikation der Diagramme der Störungsreihe herangezogen werden kann. Aussagen über die Güte der NCA als Näherung sind daher leider nicht möglich (siehe hierzu Anhang A.1).

Ebenso wie der Anstieg der Bandbreite ist das Verhalten der kritischen Coulombwechselwirkung  $U_C$  bei Halbfüllung im sogenannten cross-over-Bereich proportional zu  $N_{deg}$ . In diesem Bereich findet bei gemäßigt hohen Temperaturen der

Metall-Isolator-Übergang kontinuierlich statt. Das Verhalten der effektiven Bandbreite bzw. der kritischen Coulombenergie ist hierbei in Übereinstimmung mit der Gutzwiller-Rechnung [Lu94] und zumindest nicht in Diskrepanz zu [Han98], da dort die wenigen Daten (3 Punkte) an ein Szenario mit nicht lokalen antiferromagnetischen Spinfluktuationen angefügt wurden und die Übereinstimmung mit dem dort prognostizierten wurzelhaftem Verhalten fraglich ist.

Im Anschluss daran wurde das Zweiband-Hubbardmodell anhand der Spektralfunktionen genauer untersucht. Durch Variation des chemischen Potentials wurden unterschiedliche Füllstände gegenübergestellt. Bei Viertel-, Halb- und Dreiviertel-Füllung kann bei entsprechend hoher Coulombenergie ein isolierender Grundzustand beobachtet werden. In den Bereichen zwischen diesen besonderen Füllständen ist das System ein korreliertes Metall.

Nahe der Viertel- und bei Halb-Füllung wurden zudem auch unterschiedliche Wechselwirkungsoperatoren verwendet, um einen gezielten Vergleich der Modelle mit unterschiedlicher atomarer Multipllettstruktur zu erlangen. Nahe der Viertel-Füllung, d.h. für knapp ein Elektron pro Gitterplatz, zeigen die Spektren unterschiedliche Struktur in dem einer Zweiteilchenanregung entsprechendem Ladungsfluktuationspeak. Das Temperaturverhalten der Kondo-Resonanz zeigte dabei keine Veränderung. Die Entwicklung der Quasiteilchenresonanz wird unabhängig vom jeweiligen Wechselwirkungsmodell bei gleichen Temperaturen beobachtet. Bei Halb-Füllung zeigt das System bei niedrigen Temperaturen unabhängig vom betrachteten Wechselwirkungsmodell nahezu ein ähnliches Spektrum, was auf das Ausfrieren von Anregungen in oder von energetisch ungünstige Zustände zurückzuführen ist. Dabei ist eine Abschätzung der effektiven Bandbreite bei nicht verschwindender Hundscher Kopplung ein sehr schwieriges Unterfangen, da das Ausfrieren die effektive Bandbreite der Ladungsfluktuationspeaks temperaturabhängig macht. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich in dieser Hinsicht jedoch eine Übereinstimmung mit einer bereits unternommenen QMC-Studie und der Wert für die kritische Coulombwechselwirkung  $U_C$  ist hierbei im Einklang mit der anderen Methode [Han98].

Zuletzt wurde ein Phasendiagramm für das Zweiband-Hubbardmodell für die Parameter  $U = 8$  eV,  $J = 2$  eV und  $W = 4$  eV präsentiert und mit den QMC-Ergebnissen aus [Hel98] verglichen. Die qualitativ gute Übereinstimmung der einzelnen Phasengrenzen sollte hierbei in den Vordergrund gestellt werden. Beobachtet wurden Übergänge vom Paramagneten in eine orbital geordnete Phase, in einen Ferromagneten und in einen Antiferromagneten. Um Viertelfüllung neigt das System zu einer antiferro orbitalen Ordnung. Auf den A-Gitterplätzen des bipartiten Gitters ist vorzugsweise das eine, auf den B-Gitterplätzen das andere Orbital besetzt. Bei tieferen Temperaturen zeigt sich zusätzlich der Übergang in eine ferromagnetische Phase. Dieser bereits von [Rot66] postulierte Grundzustand wurde im Rahmen der DMFT innerhalb dieser Arbeit wegen methodischer Vorteile zum ersten Mal behandelt. Zwischen Viertel- und Halbfüllung existiert eine ferromagnetische Phase und um Halbfüllung eine antiferromagnetische. Im

Anschluss daran wurden zur Veranschaulichung die Spektralfunktionen in den geordneten Phasen diskutiert. Hierbei ist besonders erwähnenswert, dass die Polarisation der geordneten Systeme nicht durch einen Stoner-artigen Shift der korrelierten Bänder bewerkstelligt wird, sondern dass eine Umverteilung spektralen Gewichts deren Ursache darstellt.

### 4.3 Dynamische Molekularfeldtheorie für das $e_g$ -Subsystem von $\text{LaMnO}_3$

In diesem Abschnitt wird die elektronische Struktur des stark wechselwirkenden Elektronensystems von  $\text{LaMnO}_3$ , der Muttersubstanz von CMR-Materialien, besprochen. Wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, kann die elektronische Struktur nahe der Fermi-Kante auf die  $d$ -Zustände der im System enthaltenen  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen beschränkt werden. Die näherungsweise kubische Struktur spaltet die  $d$ -Zustände in Zustände kubischer Symmetrie auf. Die resultierenden  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände besitzen unterschiedliche Eigenschaften. Die drei  $t_{2g}$ -Elektronen gehen wegen des geringen Überlapps näherungsweise nur durch einen lokalisierten Spin mit  $S = \frac{3}{2}$  in die Betrachtung mit ein. Die  $e_g$ -Orbitale bilden ein zweifach entartetes Band mit der Besetzungszahl 1. Beide Orbitale sind durch die Hundsche Kopplung miteinander verbunden.

In der anschließenden Betrachtung sollen die  $t_{2g}$ -Elektronen zunächst vernachlässigt werden und nur das korrelierte itinerante  $e_g$ -Bandsystem untersucht werden, was in erster Näherung gerechtfertigt ist. Eine Betrachtung ohne die angesprochenen Zustände soll hier zu einem besseren Verständnis des  $e_g$ -Subsystems führen. In einem weiteren Schritt werden sodann die Einflüsse der lokalisierten Spins miteinbezogen.

Bei der Betrachtung des reinen  $e_g$ -Systems wird auf eine realistische wechselwirkungsfreie Bandstruktur zurückgegriffen, in der die Bandbreite  $W$  den einzigen Parameter darstellt. Die  $e_g$ -Zustände werden in der Basis dargestellt, die die Symmetrie der eintretenden Jahn-Teller-Verzerrung besitzt, die weiter unten durch eine statische Aufspaltung der Energieniveaus berücksichtigt wird. Die neu gewählte Basis sei mit  $\{|X\rangle, |Y\rangle\}$  bezeichnet und wird durch eine  $\frac{\pi}{4}$ -Rotation im Orbitalraum aus den Orbitalen  $\{|3z^2 - r^2\rangle, |x^2 - y^2\rangle\}$  hergeleitet. Näheres hierzu ist wiederum dem Abschnitt 2.2 zu entnehmen.

Die Hopping-Matrizen sind bezüglich der gewählten Basis gegeben durch

$$t_{a/b}^{\alpha\beta} = t \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \mp \frac{\sqrt{3}}{4} \end{pmatrix}_{\alpha\beta} \quad \text{und} \quad t_c^{\alpha\beta} = t \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}_{\alpha\beta}, \quad (4.28)$$

deren Herleitung ebenso in Abschnitt 2.2 behandelt wurde.

Um die experimentell beobachtete Ordnung im  $e_g$ -System [Mur98] zu beschreiben, ist es nötig, die Einheitszelle mit nur einem Atom auf eine Superzelle mit

4 Atomen auszuweiten. Die beobachtete Ordnung ist eine Typ C orbitale Ordnung, die man als orbitale Neel-Ordnung in der (ab)-Ebene und ferro-artig in c-Richtung ausgedehnt mit dem reziproken Vektor  $\vec{Q}_{orb} = (\pi, \pi, 0)$  beschreiben kann. Die magnetische Ordnung ist vom Typ A und kann mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{Q}_{afm} = (0, 0, \pi)$  beschrieben werden, d.h. es liegt in c-Richtung eine antiferromagnetische Ordnung von den in der (ab)-Ebene ferromagnetisch ausgerichteten Spins vor (siehe auch Abbildung 2.12). Die vier Atome in der Einheitszelle werden nach Schichtindex (I,II) und nach dem A/B-Gitterindex (A,B) des in der (ab)-Ebene bipartiten Gitters benannt.

Innerhalb einer DMFT-Rechnung muss nun analog zu Rechnungen im bipartiten Gitter [Obe98, Mai97] ein Problem mit 4-Gitterplätzen formuliert werden, was impliziert, dass für jeden Gitterplatz das Störstellenproblem gelöst werden muss. Der kinetische Hamiltonoperator ist dann durch

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}, \sigma}^{RBZ} \vec{D}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \overset{\leftrightarrow}{h}_{\vec{k}\sigma} \vec{D}_{\vec{k}\sigma} \quad (4.29)$$

mit

$$\overset{\leftrightarrow}{h}_{\vec{k}\sigma} = \begin{pmatrix} \xi_{IA X}^\sigma & 0 & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} & 0 & 0 \\ 0 & \xi_{IA Y}^\sigma & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & \xi_{IB X}^\sigma & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} \\ \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & 0 & \xi_{IB Y}^\sigma & 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} \\ \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} & 0 & 0 & \xi_{II AX}^\sigma & 0 & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} \\ \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} & 0 & 0 & 0 & \xi_{II AY}^\sigma & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & \xi_{II BX}^\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & 0 & \xi_{II BY}^\sigma \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

gegeben, wobei  $\xi_{LM\alpha}^\sigma = \varepsilon_{\alpha\sigma}$  gilt. Hierbei ist  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  das Einteilchenniveau des Zustandes des Orbitals  $\alpha$  mit dem Spin  $\sigma$ , dem innerhalb der DMFT die Selbstenergie  $\Sigma_{LM\alpha}^\sigma(z)$  zugeordnet wird. Die  $\vec{k}$ -abhängigen Größen sind durch  $\varepsilon_{\vec{k}ab}^{\alpha\beta} = \varepsilon_{\vec{k}a}^{\alpha\beta} + \varepsilon_{\vec{k}b}^{\alpha\beta}$  und  $\varepsilon_{\vec{k}m}^{\alpha\beta} = 2t_m^{\alpha\beta} \cos(\vec{k}\hat{r}_m)$  definiert. Desweiteren gilt

$$\vec{D}_{\vec{k}\sigma}^\dagger = (d_{\vec{k}IA X\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IA Y\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IB X\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IB Y\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}II AX\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}II AY\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}II BX\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}II BY\sigma}^\dagger) \quad (4.31)$$

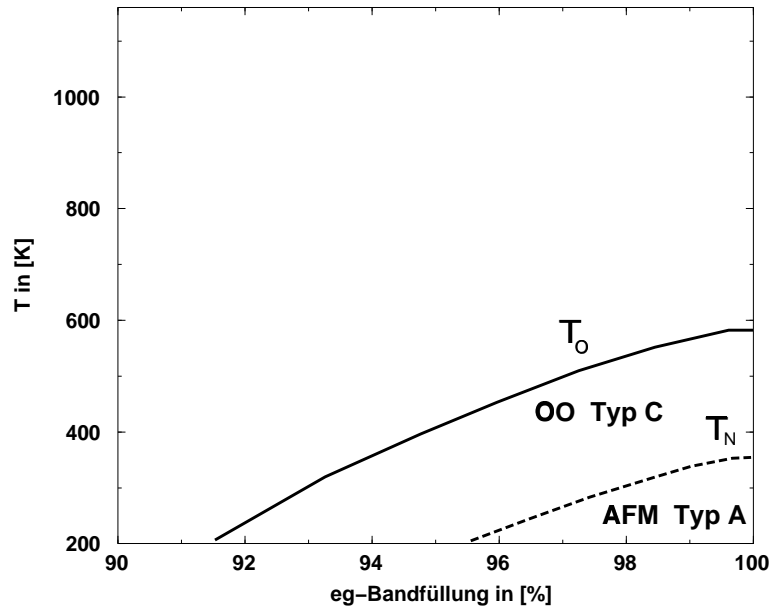
mit den Erzeugern im reziproken Raum, die einen Zustand auf dem jeweiligen Untergitterplatz beschreiben. So zum Beispiel ist

$$d_{\vec{k}IA\alpha\sigma}^\dagger = \frac{1}{2}(d_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{afm}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}+\vec{Q}_{afm}\alpha\sigma}^\dagger) \quad (4.32)$$

der Fourier-transformierte des im Ortsraum definierten Erzeugers eines Elektrons in einem Orbital  $\alpha$  mit Spin  $\sigma$  am Untergitterplatz A auf der Schicht I. Die Herleitung des obigen Superzellenausdruckes ist in Anhang C.1 detailliert beschrieben. Ebenso findet man dort eine Beschreibung der verwendeten Gleichungen, die es aufgrund der Symmetrie ermöglichen, das 4-Site-Problem auf eine einfache Störstellenrechnung zu reduzieren. Daher muss konkret nur eines der vier resultierenden Störstellenprobleme gelöst werden. Im Falle einer Berücksichtigung der  $t_{2g}$ -Spins, die antiferromagnetisch miteinander koppeln, kann allerdings von dieser durch die Symmetrie bedingte Vereinfachung nicht mehr gebrauch gemacht werden.

In den folgenden Rechnungen wurde eine Bandbreite von  $W = 6 t = 3 \text{ eV}$  verwendet. Dieser Wert ist im Bereich, der für das System üblicherweise angegeben bzw. verwendet wird [Boc92, Miz96, Fei99]. Insbesondere ist der Wert für die Bandbreite in etwa der, der aus der FLAPW-LDA-Rechnung resultiert (siehe Abbildung 2.9). Als intra-orbitale Coulombenergie  $U$  wird im Folgenden die doppelte Bandbreite verwendet, was für  $Mn^{3+}$  in  $\text{LaMnO}_3$  ein wenig gering ist, da der experimentelle Wert bei knapp  $8 \text{ eV}$  liegt [Boc92, Miz96, Fei99]. Die Wahl einer geringeren Coulombenergie gemäß der getroffenen Wahl sei hier akademisch gerechtfertigt. Im Falle einer realistischen Wahl zeigt sich, dass die untersuchte Spinordnung knapp über der Temperatur liegt, unterhalb der die NCA akausale Selbstenergien liefert. Für den Fall einer kleineren Coulombenergie wird die Übergangstemperatur gemäß einer indirekten proportionalen Abhängigkeit der kritischen Temperatur (2. Ordnung Störungstheorie) von der Coulombwechselwirkung nach oben versetzt. Daher sei es zunächst erlaubt eine etwas geringere Coulombenergie zu wählen, die allerdings noch im Bereich für magnetische Dielektrika liegt ( $U \approx 5 - 10 \text{ eV}$ ) [Kug73], um dennoch die magnetische Ordnung beobachten zu können. Als Parameter für die Hundische Kopplung wird  $J = 0.9 \text{ eV}$  verwendet, was etwa von [Boc92, Miz96, Fei99] angegeben wird.

In Abbildung 4.31 ist das Phasendiagramm für das betrachtete Modell abgebildet. Nach oben ist die Temperatur  $T$  aufgetragen und nach rechts die  $e_g$ -Bandfüllung in %. Bei 100% ist das System mit einem Elektron pro Gitterplatz gefüllt. Bei Dotierung mit einem divalenten Ion, wie Strontium oder Calcium, reduziert sich die Besetzung und entspricht dem stöchiometrischen Anteil der Mangan-Ionen. Bei 100%, d.h. bei einer Viertelfüllung des  $e_g$ -Systems, liegt das System als Mott-Hubbard-Isolator vor, abseits dieses Füllstandes als korreliertes Metall. Bei niedrigen Temperaturen unterhalb der Temperatur  $T_O$  liegt das System in der orbital geordneten Struktur des Typs C vor, die mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{Q}_{orb} = (\pi, \pi, 0)$  beschrieben werden kann. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur unterhalb von  $T_N$  liegt das System zusätzlich in der antiferromagnetisch geordneten Phase vom Typ A vor, die mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{Q}_{spin} = (0, 0, \pi)$  beschrieben wird. Die Ordnungsparameter bzw. die Untergitterpolarisierungen, die ebenso experimentell extrahiert werden können [Mur98], sind in Abbildung 4.32 zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt.



**ABBILDUNG 4.31:** Phasendiagramm des  $e_g$ -Subsystems von  $\text{LaMnO}_3$  aus der DMFT-Rechnung bezüglich der Temperatur  $T$  und der  $e_g$ -Bandfüllung. Für stöchiometrisches  $\text{LaMnO}_3$  ergibt sich eine Bandfüllung von 100 %, d.h. das  $e_g$ -System ist mit einem Elektron pro Gitterplatz gefüllt. Bei einer Dotierung mit Ca oder Sr reduziert sich in etwa die Bandfüllung um den stöchiometrischen Anteil der jeweilig dotierten Substanz. Für die Berechnung dieses Diagramms wurden etwa 100 Punkte der dargestellten Ebene betrachtet. Die Abbildung zeigt nur die Phasengrenzen der einzelnen Bereiche. Für hohe Temperaturen liegt das System als paramagnetisches korreliertes Metall vor. Bei einer  $e_g$ -Bandfüllung von einem Elektron pro Gitterplatz ist das System ein Mott-Hubbard-Isolator. Für Temperaturen unterhalb  $T_O$  tritt die orbitale Ordnung vom Typ C ein und unterhalb  $T_N$  zusätzlich eine Typ A antiferromagnetische Spinordnung. Dieser Grundzustand ist bildhaft in Abbildung 2.12 dargestellt. Wie sich durch Kontrollrechnungen nachweisen lässt, sind die antiferromagnetische und die ferromagnetische Spinordnung entartet, was auch durch die kinetische Struktur in  $c$ -Richtung ersichtlich ist (siehe Gleichung (4.28)).

Ausserhalb des gezeigten und betrachteten Dotierungsbereichs, d.h. für geringere Füllstände, wurde mit der verwendeten Methode keine andere stabile geordnete Phase entdeckt. Der Doppelaustausch, der zum ersten Mal von Zener beschrieben wurde [Zen51] und der in dem vorliegenden Modell innerhalb eines Superaustausches modelliert wird, da die Sauerstoff-Freiheitsgrade ausintegriert wurden, reicht im untersuchten Modell nicht aus, um eine ferromagnetische Phase im Bereich unterhalb des viertel gefüllten Systems (etwa bei 90%-iger Füllung), d.h. in dem durch Dotierung in der Realsubstanz erreichbaren Bereich, zu sta-

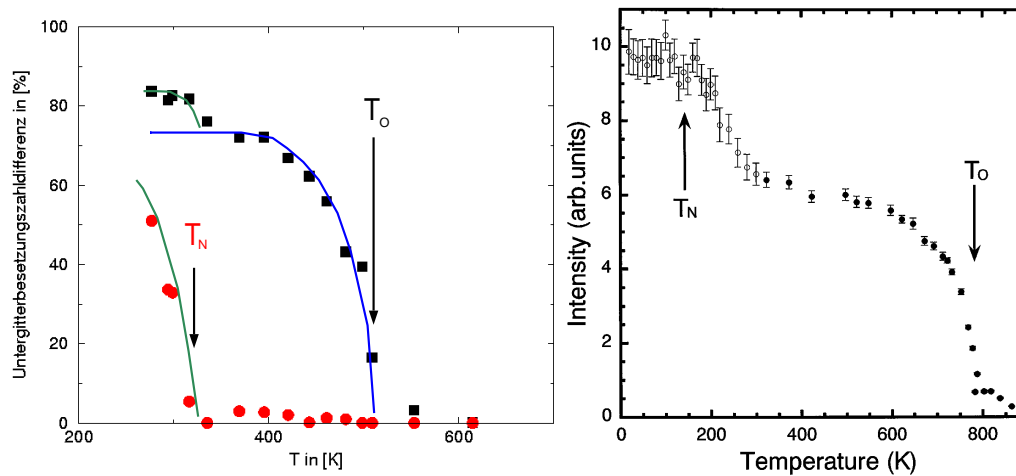
bilisieren. Desweiteren ist es unmöglich, aufgrund der Kausalitätsverletzungen Bereiche mit einer höheren Lochkonzentration als 20% abseits von Viertelfüllung zu betrachten.

Aufgrund der Hoppingmatrix in c-Richtung (siehe Gleichung (4.28)) ist die orbital geordnete Phase vom Typ C äquivalent zu einer geordneten Struktur des Typs G bzw. einer Neel-artigen orbitalen Ordnung, die mit dem Vektor  $\vec{Q}_{\text{Neel}} = (\pi, \pi, \pi)$  beschrieben wird, was durch Kontrollrechnungen bestätigt wird. Zusätzlich zeigt sich in einer Typ G orbital geordneten Phase, dass die Übergangstemperatur für eine Spinordnung des Typs A reduziert wird, was durch den veränderten Austauschterm  $t^2/U$  statt  $t^2/U'$  erklärbar ist. Die Entartung der orbital geordneten Phasen wird in der Realsubstanz durch eine zusätzlich auftretende Jahn-Teller-Verzerrung, auf die weiter unten eingegangen wird, gebrochen, so dass im Experiment die Ordnung vom Typ C beobachtet wird.

Das Phasendiagramm des Zweibandsystems weist zudem eine Entartung bezüglich der Spinordnung auf. Die Übergangstemperaturen  $T_N$  für die Typ A antiferromagnetische Ordnung ist im Rahmen der Rechengenauigkeit gleich der Übergangstemperatur  $T_C$  für eine ferromagnetische Ordnung. Jedoch existieren zwei Mechanismen, die die antiferromagnetische stabilisieren sollten. Zum einen koppeln die erwähnten lokalisierten  $t_{2g}$ -Spins antiferromagnetisch und beeinflussen durch den  $t_{2g}$ - $e_g$ -Austausch der Hundschens Kopplung das Phasendiagramm des Gesamtsystems, zum anderen kann eine statische Jahn-Teller-Verzerrung die antiferromagnetische Phase stabilisieren. Beide Mechanismen werden zur Klärung dieser Fragestellung weiter unten für eine Füllung nahe der 100% genauer beleuchtet.

In Abbildung 4.32 sind auf der linken Seite die berechneten Ordnungsparameter des Modells in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Füllung von 0.98 Elektronen pro Gitterplatz dargestellt. Der Ordnungsparameter  $M_{\text{orb}} = \sum_{\sigma} (N_{1\sigma} - N_{2\sigma})$ , der die orbitale Ordnung beschreibt, ist durch die durchgezogene Linie dargestellt, die entlang der berechneten Werte (Quadrate) verläuft. Ab einer Temperatur von  $T_O = 520 \text{ K}$  tritt das System in die orbital geordnete Phase vom Typ C ein. Unterhalb der Temperatur  $T_N = 330 \text{ K}$  ordnet das System zusätzlich antiferromagnetisch. Die Untergitterbesetzungszahldifferenz  $M_{\text{spin}} = \sum_{\alpha} (N_{\alpha\uparrow} - N_{\alpha\downarrow})$  ist ebenso mit einer durchgezogenen Linie dargestellt, die durch die berechneten Werte (Kreise) belegt ist. Erniedrigt man die Temperatur unter die Schwelle der magnetischen Ordnung, so tritt eine Verstärkung der orbitalen Polarisation auf. Dieser Effekt ist im Experiment ebenso ersichtlich. Der gemessene Ordnungsparameter [Mur98] im rechten Bild der Abbildung 4.32 zeigt diesen Effekt, der aufgrund der Rechnung dem korrelierten Zweibandsystem zugeordnet werden kann.

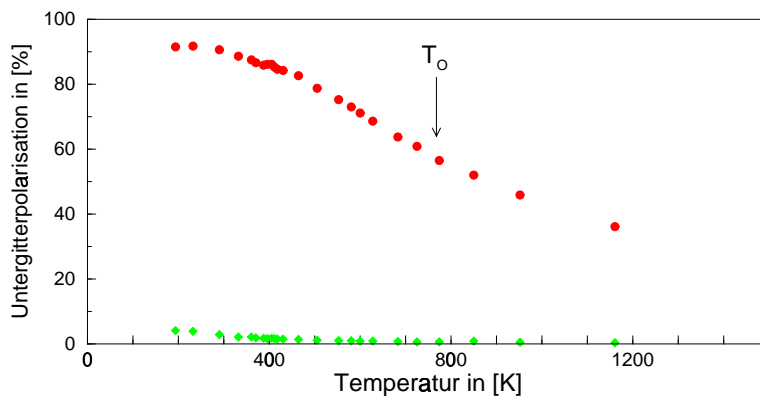
Der Vergleich der berechneten und gemessenen Übergangstemperaturen zeigt unterschiedliche Resultate. Während die berechnete Übergangstemperatur  $T_N$  für die Spinordnung die experimentelle überschätzt, unterschätzt man jedoch in der rein elektronischen Rechnung den Wert für die Temperatur  $T_O$ . Die dynami-



**ABBILDUNG 4.32:** Links: Untergitterbesetzungszahldifferenzen bzw. die Ordnungsparameter aus der DMFT-Rechnung. Die orbitale Untergitterpolarisierung der Ordnung vom Typ C  $M_{orb}$  ist belegt durch berechnete Punkte, die als Quadrate gekennzeichnet sind, und als durchgezogene Linie aufgetragen. Die jeweiligen Untergittermagnetisierungen der Spinordnung vom Typ A sind durch die Kreise markiert. Im Vergleich zum experimentell bestimmbaren Ordnungsparameter zeigt die theoretische Polarisation neben einem Anstieg unterhalb von  $T_O$  einen weiteren unterhalb der Neel-Temperatur  $T_N$ , was somit im Experiment als Eigenschaft des korrelierten  $e_g$ -Elektronensystems zu werten ist. Die theoretisch berechneten kritischen Temperaturen sind  $T_O = 520$  K und  $T_N = 330$  K. Rechts: Orbitaler Ordnungsparameter für die orbitale Ordnung vom Typ C [Mur98] in einer Messung an einem  $\text{LaMnO}_3$ -Einkristall. Mit Hilfe von resonanter Röntgenstreuung wurde die Intensität des  $(3,0,0)$ -Reflexionsmaximums an Sauerstoffniveaus resonant gestreuter Röntgenquanten aufgetragen. Der Übergang in die orbital geordnete Phase (Typ C) wird bei einer kritischen Temperatur  $T_O = 780$  K beobachtet. Bei weiterer Temperaturerniedrigung ordnet das System antiferromagnetisch (Typ A). Die kritische Temperatur liegt bei  $T_N = 140$  K.

sche Molekularfeldtheorie schließt nicht lokale Fluktuationen aus und überschätzt daher Übergangstemperaturen. Dieses bekannte methodische Defizit ist bei der magnetischen Übergangstemperatur zu beobachten. Bezüglich der orbitalen Ordnung unterschätzt man jedoch in der rein elektronischen Rechnung den Wert für die Temperatur  $T_O$ . Die Unterschätzung dieser Übergangstemperatur basiert aufgrund der Vernachlässigung von Gitterfreiheitsgraden in den Rechnungen. In der Rechnung zeigt sich die DMFT-Übergangstemperatur des reinen elektronischen Problems, wohingegen in der Messung der Effekt einer Jahn-Teller-Aufspaltung innerhalb des kooperativen Jahn-Teller-Effekts aller Freiheitsgrade [Kan66] eine höhere Übergangstemperatur zur Folge hat.

Im Folgenden soll die statische Jahn-Teller-Verzerrung durch eine Aufspaltung des Energieniveaus der entarteten Orbitale berücksichtigt werden. Mit einer dem Experiment angepassten Coulombenergie von  $U = 8$  eV, der Hundschen Kopplung  $J = 0.9$  eV [Boc92, Miz96, Fei99] und einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung bzw. der damit verbundenen Aufspaltung des entarteten Energieniveaus der Orbitale von  $\Delta E = 0.06$  eV [Fei99] wird wiederum die Temperaturabhängigkeit der orbitalen Untergitterpolarisation der Typ C Ordnung (Kreise) bei einer Elektronenfüllung von 0.98 Elektronen pro Gitterplatz untersucht. Die resultierende Untergitterpolarisation ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Aufgrund der veränderten Parameter verschiebt sich nun die Phasengrenze an eine realistische Position  $T_O \approx 800$  K. Die höhere Coulombenergie reduziert zunächst beide Übergangstemperaturen aufgrund der indirekten Proportionalität, wie aus der Störungsrechnung 2.Ordnung leicht einsehbar ist. Die Aufspaltung der Einzelteilchenenergien, die als Konsequenz einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung bei allen berücksichtigten Temperaturen verwendet wurde, verursacht die Verschiebung der Phasengrenze zwischen nicht und orbital geordnetem System.



**ABBILDUNG 4.33:** Orbitale (Kreise) und magnetische (Rauten) Untergitterpolarisation einer orbitalen Ordnung vom Typ C und einer Spinordnung vom Typ A, bei einer Coulombenergie von  $U = 8$  eV und der Hundschen Kopplung  $J = 0.9$  eV [Boc92, Miz96, Fei99] und einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung, bzw. der damit verbundenen Gesamtaufspaltung des entarteten Energieniveaus der Orbitale von  $\Delta E = 0.06$  eV. Mit der berücksichtigten Niveaufspaltung ergibt sich eine realistische Übergangstemperatur von  $T_O \approx 800$  K. Aufgrund der Erhöhung der Coulombenergie wird ebenso die magnetische Übergangstemperatur in realistischere Nähe zum Experiment gebracht. Jedoch findet bei dieser Wahl der Parameter der magnetische Übergang bei für die Methode zu tiefen Temperaturen statt.

Aus Rechnungen nahe der magnetischen Übergangstemperatur kann geschlossen werden, dass bei Berücksichtigung der Jahn-Teller-Aufspaltung die antiferro-

magnetische Ordnung nur leicht gegenüber der ferromagnetischen begünstigt ist, da der Effekt der Jahn-Teller-Verzerrung die unterschiedlich geordneten magnetischen Phasen nur gering beeinflusst. Dieser Schluss erfolgte über die Werte der Magnetisierung bei endlichem kleinen Magnetfeld bei Temperaturen überhalb der Übergangstemperatur, die sich für die unterschiedlichen Ordnungen um wenige Procente unterscheiden.

In weiterführender Rechnung wurde in der Arbeit [Rie00] der Einfluß der  $t_{2g}$ -Spins auf das  $e_g$ -Elektronensystem betrachtet. Bei einem Elektronenfüllstand von ebenfalls 0.98 Elektronen pro Gitterplatz wurde bei einer Berücksichtigung der lokalisierten  $t_{2g}$ -Zustände in der orbital geordneten Phase die antiferromagnetische und ferromagnetische Ordnung untersucht. Ohne Beisein einer Jahn-Teller-Aufspaltung ergab sich bei Abwesenheit einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den einzelnen  $t_{2g}$ -Spins eine starke Begünstigung der ferromagnetischen Ordnung. Die Übergangstemperatur  $T_N$  bleibt annähernd konstant, wohingegen die Übergangstemperatur zu der möglichen ferromagnetischen Phase auf  $T_C \approx 500 K$  steigt. Der überaus große Wert für den Übergang in die ferromagnetische Phase liegt an der vergrößerten Effizienz des Doppelaustausches durch die Vergrößerung des durch die Hundische Kopplung gerichteten ( $S=2$ )-Gesamtspins bei einem  $e_g$ - und drei  $t_{2g}$ -Spins. Die entsprechende Energieskala des Doppelaustausches steigt dabei von  $\frac{t^2}{U'-J}$  auf  $\frac{t^2}{U'-4J}$ .

Bei Anwesenheit der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den  $t_{2g}$ -Spins durch den Superaustausch wird dieser Effekt allerdings nur verringert und nicht umgekehrt, so dass sich wiederum eine stabilere ferromagnetische Lösung mit der höheren kritischen Temperatur ergibt. Die Übergangstemperaturen sind für den Fall mit nicht verschwindender Kopplung  $J_{t_{2g},t_{2g}} = 2.1 meV$  [Fei99, Rie00] gegeben durch  $T_N = 180 K$  und  $T_C = 300 K$ . Die Übergangstemperatur  $T_C$  entspricht hierbei dem mean-field-Wert der statischen Molekularfeldtheorie [Hel00a]. Demnach liegt das System bei einer Lochdotierung von 2% in einem ferromagnetischen Zustand vor, da dieser die höhere Übergangstemperatur besitzt.

In QMC-Rechnungen kann unterhalb von Füllständen, die in der NCA betrachtet werden können, unter zusätzlicher Berücksichtigung der  $t_{2g}$ -Spins eine ferromagnetisch geordnete Phase gefunden werden, deren Übergangstemperatur zur Viertelfüllung hin abnimmt [Hel00a]. Extrapoliert ergäbe sich in der QMC-Rechnung bei Viertelfüllung eine Übergangstemperatur von  $T_C = 140 K$ . Bei Viertelfüllung wurde leider kein Wert ermittelt. Da mit Hilfe der NCA keine Rechnung in der isolierenden Phase, d.h. exakt bei Viertelfüllung des  $e_g$ -Bandes getätigt werden kann, bleibt immerhin der Vergleich zur QMC-Rechnung, der besagt, dass der Doppelaustausch nahe der Viertelfüllung an Bedeutung verliert, und der antiferromagnetische Superaustausch unter den  $t_{2g}$ -Spins den beobachteten antiferromagnetischen Zustand stabilisieren könnte.

Letztendlich bleibt aber die Frage nach der stabilisierenden Ursache für die antiferromagnetische Phase unbeantwortet. Das Zusammenspiel der einzelnen

Freiheitsgrade ist derart diffizil, so dass im Rahmen dieser DMFT-Studie keine tragfähige Antwort auf die Frage nach der Stabilität der magnetischen Phase von  $\text{LaMnO}_3$  gegeben werden kann. Um die Situation zu klären, wäre zum Beispiel die Berücksichtigung des Jahn-Teller-Effektes innerhalb der kinetischen Struktur des  $e_g$ -Elektronensystems zu betrachten, die hier nicht diskutiert wurde, und die ebenso Einfluss auf die Ordnung haben sollte.

### 4.3.1 Kurze Zusammenfassung

In den obigen Rechnungen wurde die Ursache der Ordnung des symmetriebrochenen Grundzustands der Muttersubstanz von CMR-Materialien untersucht. Das komplexe Zusammenspiel der jeweilig vorliegenden Subsysteme, namentlich itinerantes korreliertes  $e_g$ -System, lokalisierte  $t_{2g}$ -Spins und Gitterfreiheitsgrade, ist verantwortlich für die vorliegende Ordnung.

Das korrelierte  $e_g$ -Elektronensystem zeigt eine orbitale Ordnung vom Typ C, die durch die auftretende Jahn-Teller-Verzerrung der Gitterfreiheitsgrade stabilisiert wird. Durch die Verzerrung wird die aufgrund der hopping-Matrizen energetisch gleichgestellte Ordnung vom Typ G (Neel-artige Ordnung) eine zu ungünstige Konfiguration der Freiheitsgrade.

Die Spinordnung, die bei wesentlich tieferen Temperaturen eintritt, ist das Resultat eines komplexen Zusammenspiels von unterschiedlichen Austauschprozessen und der Jahn-Teller-Verzerrung.

Das  $t_{2g}$ - und das  $e_g$ -System zusammengenommen sind von zwei verschiedenen Austauschwechselwirkungen geprägt. Die magnetische Ordnung wird im Zweibandsystem durch den Doppelaustausch über Sauerstoff-Zustände, die integriert sind, bestimmt. Der Grundzustand des reinen korrelierten  $e_g$ -Systems ist orbital (Typ C) und magnetisch geordnet. Die antiferromagnetische (Typ A) und ferromagnetische Übergangstemperatur sind im Rahmen der Rechengenauigkeit für das orbital geordnete  $e_g$ -Subsystem innerhalb des DMFT-Rechenschemas gleich groß. Bei der Berücksichtigung einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung tendiert das System in geringem Maße zur antiferromagnetischen (Typ A) Anordnung. Durch die Präsenz der lokalisierten  $t_{2g}$ -Spins wird der ferromagnetische Doppelaustausch im  $t_{2g}+e_g$ -System in seiner Größe erheblich gestärkt, so dass die ferromagnetische Ordnung die günstigste darstellt. Demgegenüber steht der antiferromagnetische Superaustausch unter den lokalisierten  $t_{2g}$ -Spins selbst, welcher allerdings bei einer Lochdotierung von 2% nicht ausreicht, um den Typ A Antiferromagneten zu stabilisieren. Da innerhalb der DMFT-Untersuchung mit der NCA-Methode nur gemäßigt bis schwach dotierte Systeme (bis 2% nahe der Viertelfüllung) betrachtet werden können, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob innerhalb einer NCA-Studie bei exakter Viertelfüllung der Doppelaustausch so an Bedeutung verlieren würde, dass dadurch der Typ A Antiferromagnet im Grundzustand stabilisiert wird. Eine Abschätzung der ferromagnetischen Übergangstemperatur aus einer QMC-Studie [Hel00a] in einem Vergleich mit der

hier berechneten kritischen Neel-Temperatur würde diese These unterstützen. Eine eindeutige Aussage kann allerdings hier nicht gegeben werden.

Wie gesehen ist es innerhalb der dynamischen Molekularfeldtheorie schwierig aufgrund der wenigen Daten bzw. der wenigen methodischen Ansätze, die zur Betrachtung in der Literatur herangezogen wurden (hier: NCA, [Hel00a]: QMC), das Zusammenspiel der unterschiedlichen Austauschprozesse genau zu quantifizieren. Dennoch lassen sich die Auswirkungen der einzelnen Austauschprozesse modellieren und ermöglichen es zumindest, einen genaueren Einblick in die Physik von  $\text{LaMnO}_3$  zu gewinnen.

## Kapitel 5

# Verknüpfung von LDA und DMFT

In diesem Kapitel soll die LDA+DMFT-Methode behandelt werden, innerhalb derer stark korrelierte Materialien in einer ab-initio-Rechnung behandelt werden können. Der zentrale Gedanke der Vereinigung der DFT/LDA und der DMFT liegt darin, die Stärken beider Methoden zu verbinden. Während erstere die kinetischen Eigenschaften eines Kristalls in hoher Güte bestimmen kann, versagt diese in der Beschreibung von Materialien, in denen eine frequenzabhängige Renormierung der Einteilchenzustände von essentieller Bedeutung ist. Die DMFT dagegen erlaubt die Beschreibung dieser Renormierung innerhalb der lokalen Näherung für die Einteilchenselbstenergie. Lediglich der Startpunkt ausgehend von Modellparametern für die Wechselwirkung und modellhaften Annahmen über die kinetische Struktur beschränken diese Näherung in einem direkten Vergleich mit dem Experiment. Die Verbindung der beiden Theorien und die zusätzliche Bestimmung der Wechselwirkungsparameter über eine LDA-Superzellenrechnung [Gun89, Ani91a] formieren diesen Ansatz zu einer ab-initio-Methode.

Zu Beginn dieser Arbeit war mit der Entwicklung der Methode, die die Vorteile der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung und die dynamische Molekularfeldtheorie verbindet, nur die iterative Störungsrechnung (IPT) als Lösung des in der DMFT zu behandelnden Störstellenproblems bekannt [Ani97b]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Non-Crossing-Approximation (NCA) (siehe Anhang A.1) zur Lösung der selbstkonsistenten Gleichungen (siehe Kapitel 3) herangezogen. Daher stellt diese Dissertation eine weitere Methode dieser Technik dar. Im Laufe der Arbeit an diesem Projekt wurde zudem eine Realisierung mit dem Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (QMC) entwickelt [Nek00], so dass nun drei Möglichkeiten zur Behandlung der DFT-DMFT Gleichungen zur Verfügung stehen.

Im Folgenden sollen zunächst die Grundlagen der Methode entwickelt werden. Die Theorie soll dann an Systemen wie dem Mott-Hubbard-Isolator  $\text{LaTiO}_3$ , dem Bandferromagneten Ni und dem schweren Fermionensystem Ce vorgestellt wer-

den. Bei der Wahl der betrachteten Substanzen wurden sukzessive immer komplexere Problemstellungen behandelt, die bei der Verknüpfung der beiden Theorien auf dem Weg zu einem allgemeinen Verfahren zu lösen sind. Zunächst ist die Rechnung näherungsweise auf ausschließlich korrelierte Orbitale beschränkt, die Rechnung für Ce schließlich bezieht korrelierte und nicht korrelierte Zustände mit ein.

Anhand der Substanz  $\text{LaTiO}_3$ , in der die Ti-Ionen eine einfach besetzte korrelierte  $t_{2g}$ -Schale besitzen, wurden die Unterschiede betrachtet, die durch verschiedene Gitterstrukturen auftreten. Da das Material näherungsweise in kubischer Symmetrie vorliegt, wurde sowohl die kubische als auch die experimentell gefundene orthorhombische Struktur untersucht.

Bei der Behandlung des Bandferromagneten Ni wird ein Fünfbandmodell für die komplette d-Schale eingesetzt. Hierbei wird erstmals mit dem Rechenschema der LDA+DMFT-Theorie eine realistische Beschreibung der Einteilchenzustände, d.h. ein Störstellenproblem mit unterschiedlichen Einteilchenniveaus ( $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale) und unterschiedlichen Entartungsgraden (2 und 3), behandelt. Insbesondere wird die ferromagnetische Symmetriebrechung als Novum in der noch jungen LDA+DMFT-Theorie untersucht.

In der Betrachtung von Ce wird schließlich für das schwere Fermionensystem die Hoch- bzw. Tieftemperaturphase untersucht. Hierbei werden die unterschiedlichen Gitterparameter des in beiden Fällen kubisch flächenzentrierten Systems untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Hybridisierungseffekte treten unterschiedliche Kondo-Temperaturen auf. Desweiteren werden hier neben den korrelierten  $f$ -Zuständen erstmals auch die in diesem System unkorrelierten  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Zustände in einer LDA+DMFT-Rechnung betrachtet und die Renormierungseffekte in allen partiellen Zustandsdichten untersucht.

## 5.1 Theoretische Grundlagen der LDA+DMFT-Rechnung

In diesem Abschnitts werden die Grundlagen der LDA+DMFT-Methode dargestellt und erläutert.

Um die Vorzüge beider Rechenschemata zu kombinieren, müssen zunächst die beiden Theorien eine einheitliche Schnittstelle aufweisen. Die dynamische Molekularfeldtheorie verwendet in der Definition des Modell-Hamiltonoperators eine Formulierung im Ortsraum. Diese Formulierung ermöglicht es, auf besonders einfache Weise die in der DMFT durch die lokale Näherung der Einteilchenselbstenergie ermöglichte Abbildung des Gitterproblems auf ein Störstellenproblem durch das Herausgreifen eines beliebigen Gitterplatzes zu realisieren. Dies beschränkt die Wahl der Basis in der DFT-Methode auf eine derartige, die auf eine tight-binding-Methode abbildbar ist und die eine atomartige Basis besitzt.

Eine solche Methode stellt die lineare muffin-tin-orbital-Methode (LMTO) dar [And75, Gun83]. Der Hamiltonoperator ist in dieser Methode im reziproken Raum gegeben durch:

$$H_{tb} = \sum_{\vec{k}\sigma} \sum_{\substack{i \ i' \\ m \ m'}} \hat{c}_{kijlm\sigma}^\dagger \ h_{\substack{i \ j \\ l \ m \\ l' \ m'}}^{i' j'}(\vec{k}) \ \hat{c}_{\vec{k}i'j'l'm'\sigma}, \quad (5.1)$$

wobei der Index  $i$  für das Atoms in der Einheitszelle,  $j$  für die Hauptquantenzahl,  $l$  für den Schalen- oder Bahndrehimpuls,  $m$  für die magnetische Quantenzahl und  $\sigma$  für den Elektronenspin steht. Diese Beschreibung der kinetischen Struktur beinhaltet am Ende der DFT-Iteration die Einteilcheneigenschaften der Elektronen im Rahmen der lokalen Dichteanäherung [Hoh64, Koh65, And75, Gun83].

Die Beschreibung mit der effektiven Einteilchentheorie der DFT ist in der lokalen Dichteanäherung für  $s$ - und  $p$ -artige Zustände aufgrund deren delokalisierten Charakter eine exzellente Näherung. Die durch Gleichung (5.1) gegebene kinetische Struktur liefert dann die Bandstruktur, die für Materialien, deren Physik sich aus diesen Zuständen ergibt, mit der experimentell gefundenen übereinstimmt. Bei der Betrachtung von Materialien mit lokalisierten Zuständen, typischerweise  $d$ - und  $f$ -Zuständen, zeigt sich, wie bereits in Abschnitt 2.3 vorgeführt, eine schlechte Übereinstimmung von effektiver Einteilchenbandstruktur aus der LDA-Rechnung und dem gefundenen Resultat aus dem Experiment.

Da das Einelektronenpotenzial der LDA orbital unabhängig ist und nur von der elektronischen Gesamtdichte abhängt, wird die Coulombwechselwirkung nur in einer gemittelten Weise berücksichtigt. Die explizite Mitnahme der lokalen Coulombwechselwirkung kann durch den folgenden, lokalen Ausdruck für jedes Atom in der Einheitszelle berücksichtigt werden:

$$H_{corr} = \frac{1}{2} \sum_{j,l,m\sigma m'\sigma'} U_{mm'}^{jl} \hat{n}_{jlm\sigma} \hat{n}_{jlm'\sigma'} \quad (5.2)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j,l,m\sigma m'\sigma' n\rho n'\rho'} J_{m\sigma m'\sigma' n\rho n'\rho'}^{jl} \hat{c}_{jlm\sigma}^\dagger \hat{c}_{jlm'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{jln\rho} \hat{c}_{jln'\rho'}. \quad (5.3)$$

In den Termen (5.2) und (5.3) beschreibt der Index  $j$  die Hauptquantenzahl,  $l$  die Bahndrehimpulsquantenzahl und  $m$  bzw.  $n$  die magnetischen Quantenzahlen sowie  $\sigma$  bzw.  $\rho$  die Spinquantenzahlen. Der Strich an den Summenzeichen erinnert an die Konvention, dass zumindest zwei der Indizes bezüglich der magnetischen Quantenzahlen und der Spinquantenzahlen wegen des Pauli-Prinzips verschieden sein müssen. Schließlich beschreiben die Werte  $U_{mm'}^{jl}$  und  $J_{m\sigma m'\sigma' n\rho n'\rho'}^{jl}$  die direkten Coulomb- und Austauschintegrale.

Da es wegen des numerischen Aufwands nicht möglich ist, alle Zweiteilchenwechselwirkungen in einer Rechnung zu berücksichtigen, beschränkt man sich nur auf die Atome, die korrelierte Zustände besitzen, und bei diesen auch nur auf die korrelierten Zustände selbst. Die Wechselwirkung mit den anderen Zuständen

beschreibt man für die betrachteten Zustände unter Verwendung einer effektiven abgeschirmten Coulombwechselwirkung. Der lokale Wechselwirkungsoperator wirkt daher nur auf Gitterplätzen mit Atomen, die korrelierte bzw. lokalisierte Zustände besitzen, und insbesondere nur auf eben diese Zustände. In diesem Sinne gilt daher  $j = j_{corr}$  und  $l = l_{corr}$  für die Ausdrücke (5.2) und (5.3) (z.B. für Übergangsmetallionen  $j = 3$  und  $l = 2$ ). Alle anderen verbleibenden Valenzzustände im System werden als itinerante Zustände in der LDA behandelt.

Im Detail sind alle betrachteten Zweiteilchenwechselwirkungen von den Coulombintegralen mit unterschiedlichen Zustandsindizes der Wellenfunktionen ableitbar. Um die verschiedenen Beiträge besser zu unterscheiden, werden diese in direkte Terme (5.2) und Austauschintegrale (5.3) aufgespalten. Der Term (5.2) beschreibt die repulsive Dichte-Dichte-Wechselwirkung. Genauer wird diese durch die intra-orbitale Wechselwirkung mit dem Wert  $U$  und die inter-orbitale Wechselwirkung mit dem Wert  $U'$  beschrieben, die die Wechselwirkungsbeiträge zwischen Elektronen im gleichen und auf verschiedenen lokalisierten Orbitalen angeben. In Übergangsmetallionen in Festkörpern entsprechen die direkten Coulombenergien Werten von etwa der Ordnung  $5 \text{ eV}$ . Der zweite Term (5.3) beschreibt die Hundsche Kopplung und alle anderen kleineren offdiagonalen Wechselwirkungen. Obwohl im Prinzip die volle Coulombmatrix innerhalb der in dieser Arbeit verwendeten Methode berücksichtigt werden kann, werden der Übersicht halber alle Werte kleiner als die Hundsche Kopplung von etwa weniger als  $0.5 \text{ eV}$  vernachlässigt. Insbesondere ermöglicht diese Annahme sowie auch die zusätzliche Vernachlässigung der Austauschintegrale den Vergleich mit anderen Ansätzen zur Lösung des Störstellenmodells in der LDA+DMFT-Theorie, die bislang nur die Dichte-Dichte-Wechselwirkungen handhaben können [Ani97b, Nek00].

Die verbleibenden Terme können sodann in die folgende Form gebracht werden:

$$H_{corr} = U \sum_m \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow} + \frac{U'}{2} \sum_{m,m',\sigma,\sigma'}^{m \neq m'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} \quad (5.4)$$

$$- \frac{J}{2} \sum_{m,m',\sigma}^{m \neq m'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} + J \sum_{m,m'}^{m \neq m'} \hat{c}_{m\uparrow}^\dagger \hat{c}_{m'\downarrow}^\dagger \hat{c}_{m\downarrow} \hat{c}_{m'\uparrow} \quad (5.5)$$

$$+ J_C \sum_{m,m'}^{m \neq m'} \hat{c}_{m\uparrow}^\dagger \hat{c}_{m\downarrow}^\dagger \hat{c}_{m'\downarrow} \hat{c}_{m'\uparrow} \quad (5.6)$$

mit dem Dichte-Dichte-Term (5.4), einer  $SU(2)$ -invarianten Formulierung der Hundschen Kopplung (5.5) und der charge-flip- oder pair-hopping-Wechselwirkung (5.6). Eine oft verwendete und größtmäßig berechnete Konvention ist hierbei  $J = J_C$  [Ole83].

Die lokale Dichtenäherung behandelt den Einfluss der Coulombwechselwirkung zu einem gewissen Grad. Daher erhebt sich die Frage nach der Doppelzählung,

falls die Wechselwirkung mit den Termen (5.4) bis (5.6) berücksichtigt wird. Um eine solche zu vermeiden, muss die Wechselwirkungsenergie, die im Energiefunktional der LDA eingeht und die Korrelation in der lokalisierten stark korrelierten Schale beschreibt, abgezogen werden, um sie innerhalb der DMFT von Neuem mit einer Vielteilchenrechnung zu beschreiben. Unglücklicherweise existiert keine formale Abhängigkeit für diesen Term, der für den Satz von korrelierten Orbitalen gilt, so dass man die Beiträge in einem Mittelwert zusammengefasst verwendet. Der einzige Term von dem man sicher weiß, dass er in der LDA-Methode berücksichtigt wird, ist der Hartree-Term. Als Arbeitshypothese wird in der vorliegenden Methode dieser Term aufgrund dessen Größe im Vergleich zu Beiträgen des Austauschkorrelationspotenzials als Träger der wesentlichen Korrelationsenergie identifiziert. Da die Anzahl der Elektronen in der korrelierten Schale eine gute Quantenzahl in einer LDA-Rechnung darstellt, wird der Hartree-Term zur Doppelzählungskorrektur herangezogen, was analog zur LDA+U-Theorie (siehe Anhang B.2) geschieht. Daher wird für die Korrektur des totalen Energiefunktionals der folgende Term verwendet:

$$E_{dc} = \frac{1}{2}\bar{U}n_{corr}(n_{corr} - 1) - \frac{1}{2}J \sum_{\sigma} n_{corr,\sigma}(n_{corr,\sigma} - 1) . \quad (5.7)$$

$\bar{U}$  ist dabei die mittlere Coulombenergie, die zwei Elektronen innerhalb der korrelierten Schale an repulsiver Wechselwirkung erfahren,  $n_{corr}$  die Gesamtzahl der Elektronen in der korrelierten Schale und  $n_{corr,\sigma}$  die Gesamtzahl in Abhängigkeit vom Spin, was in den betrachteten paramagnetischen Systemen der Hälfte der Gesamtzahl entspricht.

Die mittlere Coulombwechselwirkung  $\bar{U}$  und die Hundsche Kopplung  $J$  können entweder durch eine first-principles-Rechnung bestimmt [Gun89, Ani91a] oder dem Experiment entnommen werden [Boc92]. In der Rechnung geschieht dies durch Variation der Teilchenzahl innerhalb der korrelierten Schale. Mit deren Hilfe kann durch die zweite Ableitung der totalen Energie nach der Teilchenzahl und unter der Annahme, dass der Hartree-Term die wesentlichen Korrelationsbeiträge darstellt, der mittlere Coulombparameter  $\bar{U}$  aber auch der Wert der Hundschen Kopplung  $J$  bestimmt werden. Mit der Kenntnis der Wechselwirkungsparameter kann sodann die Doppelzählungskorrektur für die Rechnung bestimmt werden.

Um in den DMFT-Rechnungen zwischen intra- und inter-orbitaler Wechselwirkung zu unterscheiden, kann in einer mean-field-Abschätzung (siehe hierzu Anhang B.3)

$$\bar{U} = \frac{U + 2(N_{deg} - 1)U'}{(2N_{deg} - 1)} \quad (5.8)$$

hergeleitet werden, wobei  $N_{deg}$  die Anzahl der entarteten Zustände der betrachteten korrelierten Orbitale darstellt. Mit Hilfe der Beziehung  $U = U' + 2J$ <sup>1</sup>, die

<sup>1</sup>Bei einer Vernachlässigung des charge-flip-Termes (4.5) lautet die Beziehung  $U = U' + J$ .

aus der Rotationsinvarianz bezüglich Drehungen im Orbitalraum des Multiband-Hubbardmodells ableitbar ist [Ole83], können aus den Parametern  $\bar{U}$  und  $J$  die intra- und inter-orbitale Wechselwirkung ( $U$  und  $U'$ ) bestimmt werden.

Analog zur LDA+U-Methode (siehe Anhang B.2) wird die wechselwirkungsfreie Einteilchenenergie der korrelierten Zustände für die Störstellenrechnung definiert durch

$$\begin{aligned} \varepsilon_{corr}^0 &= \frac{d}{dn_{corr,\sigma}}(E_{LDA} - E_I) & (5.9) \\ &= \varepsilon_{corr}^{LDA} - \bar{U}(n_{corr} - \frac{1}{2}) + \frac{J}{2}(n_{corr} - 1) \\ &= \varepsilon_{corr}^{LDA} - \frac{U + 2(N_{deg} - 1)U'}{2N_{deg} - 1}(n_{corr} - \frac{1}{2}) + \frac{J}{2}(n_{corr} - 1) & (5.10) \end{aligned}$$

mit

$$\varepsilon_{corr}^{LDA} = \frac{d}{dn_{corr,\sigma}} E_{LDA}. \quad (5.11)$$

$E_{LDA}$  ist hierbei die totale Energie der LDA-Rechnung und  $\varepsilon_{corr}^{LDA}$  die Einteilchenenergie der korrelierten Schale, die auch dem Bandschwerpunkt des betrachteten LDA-Bandes entspricht.

Mit Hilfe des korrigierten totalen Energiefunktionals  $E_{LDA} - E_{dc}$  konstruiert man nun den tight-binding-Hamiltonoperator  $h^0(\vec{k})$  im Rahmen der LMTO-Methode [And75, Gun83] und ist damit in der Lage, eine bezüglich der korrelierten Schale, wechselwirkungsbereinigte Greenfunktion zu bestimmen:

$$G_\sigma^0(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\mathbb{I}z - h^0(\vec{k})}. \quad (5.12)$$

Diese Gleichung ist als Matrixgleichung zu verstehen, da  $h^0(\vec{k})$  aus einem Hamiltonoperator folgt, der analog zu Gleichung (5.1) formuliert ist und daher eine Matrix im Orbitalraum ist.  $\mathbb{I}$  ist die Einheitsmatrix.

Zur Aufstellung der Selbstkonsistenzgleichungen benötigt man die volle lokale Einteilchen-Greenfunktion. Diese kann mit der Einteilchenselbstenergie  $\Sigma(z, \vec{k})$ , die in der DMFT als lokale Größe genähert wird ( $\Sigma(z, \vec{k}) = \Sigma(z)$ ), berechnet werden. Somit wird für die Betrachtung einer korrelierten entarteten Schale folgender Ausdruck verwendet:

$$G_\sigma(z) = G_\sigma^0(\mathbb{I}z - \Sigma(z)) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\mathbb{I}z - h^0(\vec{k}) - \Sigma(z)}. \quad (5.13)$$

Die Selbstenergie  $\Sigma(z)$  stellt ebenso eine Matrix dar, die nur in der  $(N_{deg} \times N_{deg})$ -Untermatrix an den Positionen der korrelierten Zustände von Null abweichende

Einträge besitzt. Innerhalb der DMFT wird nun aufgrund der Äquivalenz der Selbstenergiefunktionale für das Gitter und das Störstellenproblem die Greenfunktion (5.13) mit der des lokalen Problems gleichgesetzt. Die Untermatrix der lokalen Greenfunktion (5.13), die eine  $(N_{deg} \times N_{deg})$ -Matrix darstellt und die korrelierten Zustände beschreibt, wird mit der Störstellen-Greenfunktion, die nur für die korrelierten Orbitale definiert ist, gleichgesetzt. Letztere ist gegeben durch:

$$G_\sigma(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_{corr}^0 - \Sigma_\sigma(z) - \Delta_\sigma(z)}, \quad (5.14)$$

wobei die sogenannte Hybridisierungsmatrix  $\Delta_\sigma(z)$  eingeführt wird, deren Diagonalelemente folgende Bedingung erfüllen:

$$\lim_{\omega \rightarrow \pm\infty} \Re\{\Delta_\sigma^{mm}(\omega + i\delta)\} = 0. \quad (5.15)$$

Die Einteilchenenergie  $\varepsilon_{corr}^0$ , die lokalen Coulombparameter und der Imaginärteil der Hybridisierungsmatrix  $\Im\{\Delta_\sigma(\omega + i\delta)\}$  definieren vollständig ein Störstellenproblem, welches in dieser Arbeit mit der Non-Crossing-Approximation (siehe Anhang A.1) gelöst wird. Der Hamiltonoperator des Störstellenproblems ist daher durch die korrelierten Orbitale und durch die Hybridisierung an  $N_{deg}$ -viele effektive Leitungsbänder nebst effektiver Dispersion definiert, die jedoch für die Rechnung keine Rolle spielen, da in der NCA-Rechnung letztendlich nur der Imaginärteil der Hybridisierungsmatrix  $\Delta_\sigma(z)$  eingeht. Alle Hybridisierungsprozesse zwischen den korrelierten Störstellenorbitalen und den in der Umgebung befindlichen Zuständen werden in der Hybridisierungsmatrix berücksichtigt, d.h. sowohl die Hybridisierung an benachbarte korrelierte Orbitale, als auch die an benachbarte nicht korrelierte, z.B.  $s$ - und  $p$ -Orbitale.

Die selbstkonsistente Lösung ist in Kapitel 3 in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Die  $\vec{k}$ -Summation zur Berechnung der lokalen Greenfunktion (5.13) wird in diesem Kapitel mit unterschiedlichen Methoden vollzogen, die in den jeweiligen Abschnitten erläutert werden.

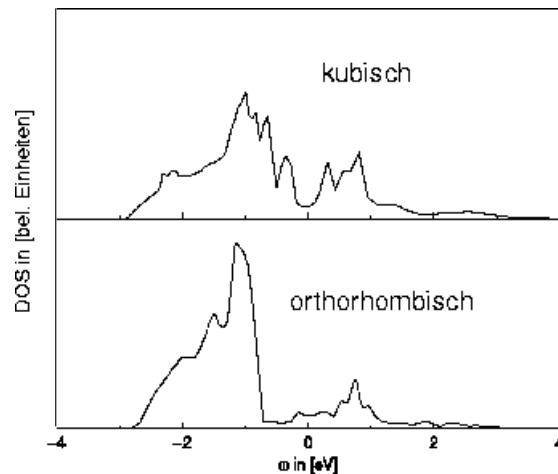
## 5.2 Der korrelierte Isolator LaTiO<sub>3</sub>

In diesem Abschnitt soll die Synthese der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung mit der dynamischen Molekularfeldtheorie anhand von Rechnungen für den Mott-Isolator LaTiO<sub>3</sub> besprochen werden. Wie in Abschnitt 2.3 vorgeführt, zeigt die LDA alleine erhebliche Schwächen in der Beschreibung dieses stark korrelierten Materials, was in einer metallischen Lösung für die isolierende Substanz mündet.

Innerhalb der LDA+DMFT (siehe vorherigen Abschnitt 5.1) werden die Einteilcheneigenschaften der LDA-Rechnung, d.h. die kinetische Struktur als Ausgangssituation für eine DMFT-Rechnung verwendet. Die  $d$ -Orbitale des Ti-Ions

werden in dieser Rechnung als korrelierte Orbitale betrachtet. Da die  $d$ -Schalenzustände durch das näherungsweise kubische Kristallfeld energetisch aufgespalten werden, liegen der kubischen Symmetrie entsprechend 3 entartete  $t_{2g}$ - und 2 entartete  $e_g$ -Zustände vor. Da die  $e_g$ -Zustände energetisch sehr weit über der Fermi-Kante liegen und nicht besetzt sind, kann man in guter Näherung die Betrachtung auf die  $t_{2g}$ -Orbitale beschränken. Diese Näherung erleichtert es in hohem Maße, eine Rechnung durchzuführen, da die zu betrachteten Zustände auf der Störstelle von  $2^{10}$  auf  $2^6$  reduziert werden. Nach der Doppelzählungskorrektur für die  $t_{2g}$ -Orbitale liefert die LMTO-Methode [And75, Gun83] eine Bandstruktur bezüglich der wechselwirkungsfreien  $t_{2g}$ -Zustände. Diese entspricht im Wesentlichen der in Abbildung 2.16 gezeigten Bandstruktur, nur dass die  $t_{2g}$ -Bänder um den Betrag der Doppelzählungskorrektur nach unten zu niedrigeren Energien verschoben sind. Mit diesem Ausgangspunkt einer in den  $t_{2g}$ -Orbitalen wechselwirkungsbereinigten kinetischen Struktur wird nun die DMFT-Rechnung gestartet. In Abbildung 5.1 sind die wechselwirkungsfreien Zustandsdichten der LMTO-Rechnung zum einen für das näherungsweise kubische System und zum anderen für die realistischere orthorhombische Struktur gezeigt.

Der (Ti-O-Ti)-Winkel, der die Verkippung der Titan-Sauerstoff-Oktaeder beschreibt, beträgt 155 Grad und stellt eine geringe orthorhombische Verzerrung dar [Mac79]. Das orthorhombische Kristallfeld bricht genau genommen die  $t_{2g}$ -



**ABBILDUNG 5.1:** Wechselwirkungsbereinigte partielle  $t_{2g}$ -Zustandsdichten aus der LMTO-Rechnung, zum einen für das näherungsweise kubische und zum anderen für das realistischere orthorhombische System. Der Schwerpunkt der Struktur des orthorhombischen Systems liegt energetisch ein wenig tiefer und die effektive Bandbreite ist im Vergleich zum kubischen System reduziert.

Zustände auf. Da dieser Effekt allerdings nur gering ist, seien die Orbitale in der

Rechnung für diese Struktur ebenso als entartet angenommen. Somit geht in beide Rechnungen nur der mittlere Bandschwerpunkt und die partielle  $t_{2g}$ -Struktur mit ein.

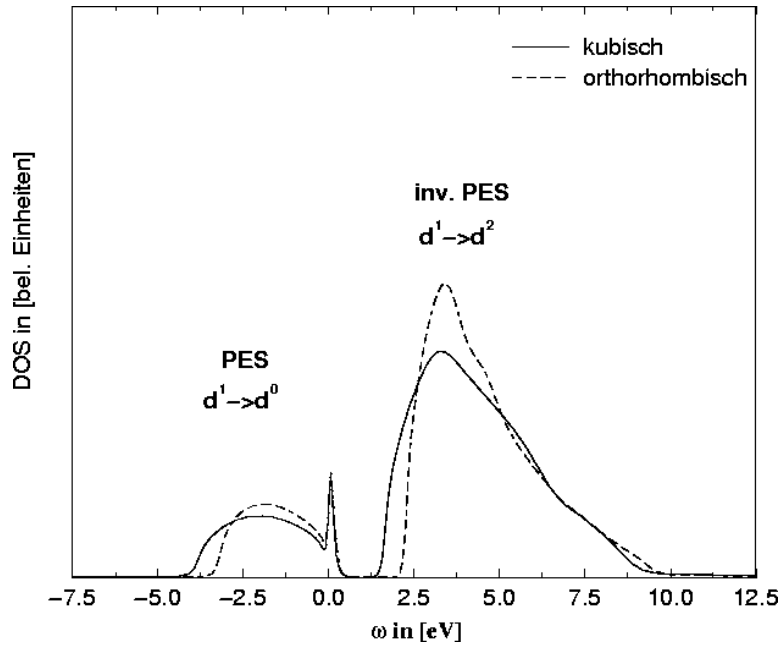
Wiederum, wie auch in der Literatur zu den Multiband-Hubbardmodellen, liegen bislang nur Rechnungen mit dichte-artigen Wechselwirkungen vor [Ani97b, Nek00]. Da mit der in diesem Abschnitt präsentierten Rechnung [Zöl00b] eine umfassendere Diskussion der Wechselwirkung möglich ist, soll an dieser Stelle im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten der volle Wechselwirkungsoperator aus den Termen (5.4) bis (5.6) verwendet werden. Eine genauere Analyse der Vernachlässigung einzelner Terme ergibt ein Bild analog zum Zweibandmodell (siehe Abschnitt 4.2.2).

Da für  $\text{LaTiO}_3$  die Sauerstoff-Zustände weit unterhalb der Fermi-Energie liegen (siehe hierzu auch Abbildung 2.16) und in Testrechnungen diese nur marginalen Einfluss auf die Renormierung der korrelierten Zustände haben und selbst ebenso wenig renormiert werden, werden diese in der selbstkonsistenten Rechnung wie die  $e_g$ -Orbitale vernachlässigt. Konkret bleibt daher in der Rechnung nur die Renormierung der korrelierten  $t_{2g}$ -Zustände zu behandeln. Die dadurch vereinfachte Rechenaufgabe macht es somit möglich, die  $\vec{k}$ -Summe von Gleichung (5.13) auf eine einfache Zustandsdichteintegration unter Verwendung der wechselwirkungsfreien partiellen Zustandsdichten aus Abbildung 5.1 zu reduzieren:

$$G_{corr}(z) = G_{corr}^0(z - \Sigma(z)) = \int d\omega \rho_{corr}^0(\omega) \frac{1}{z - \Sigma(z) - \omega} \quad . \quad (5.16)$$

Im Folgenden werden die Resultate bezüglich der Coulombparameter  $\bar{U} = 4 \text{ eV}$  und  $J = 0.6 \text{ eV}$  gezeigt. Die Parameter sind vereinbar mit den experimentellen Daten [Boc92, Sai95], aber wurden hier innerhalb einer Superzellenrechnung mit der LDA-Methode bestimmt [Gun89, Ani91a, Ani99]. Die mittlere Coulombwechselwirkung  $\bar{U}$  wurde innerhalb eines Modells, in dem alle Zustände zur Abschirmung beitragen, berechnet. Um aber die Effekte der Abschirmung genauer zu veranschaulichen, wird zunächst ein Wert von  $\bar{U} = 6 \text{ eV}$  verwendet, der sich aus der Rechnung ergibt, wenn man die Abschirmprozesse der  $e_g$ -Zustände vernachlässigt [Ani99]. In diesem Zusammenhang sei auf die Untersuchung des Einflusses der  $e_g$ -Elektronen auf die  $t_{2g}$ -Schale in Übergangsmetallionen insbesondere bezüglich der Abschirmungseffekte verwiesen [Sol96, Pic98].

Die Ergebnisse der selbstkonsistenten DMFT-Rechnung für die partielle  $t_{2g}$ -Zustandsdichten des kubischen und orthorhombischen Systems mit einer partiell abgeschirmten mittleren Coulombwechselwirkung von  $\bar{U} = 6 \text{ eV}$  und einer Hundschen Kopplung von  $J = 0.6 \text{ eV}$  bei einer reziproken Temperatur von  $\beta = 100 \text{ eV}^{-1}$ , d.h. bei einer Temperatur von etwa  $116 \text{ K}$ , sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Füllstand im  $t_{2g}$ -System beträgt 0.94 Elektronen pro Gitterplatz, was z.B. einer Strontium-Dotierung von 6% entspricht. Beide Systeme, das kubische und das orthorhombische System, liefern qualitativ das gleiche Spektrum.



**ABBILDUNG 5.2:** Partielle  $t_{2g}$ -Zustandsdichten für  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  mit einer partiell abgeschirmten mittleren Coulombwechselwirkung von  $\bar{U} = 6$  eV und einer Hundischen Kopplung von  $J = 0.6$  eV für das näherungsweise kubische und orthorhombische System bei einer Temperatur von  $T = 116$  K. Der Füllstand im  $t_{2g}$ -System beträgt 0.94 Elektronen pro Gitterplatz, was einer Strontium-Dotierung von 6% entspricht. Zu sehen sind die ( $N=1$ )- und ( $N=2$ )-Bänder des korrelierten Systems, die mit Hilfe von Photoemissions- bzw. inversen Photoemissionsexperimenten untersucht werden können.

Das ( $N=1$ )-Band reicht bis an die Fermi-Energie und entspricht in einem Photoemissionsexperiment den  $d^1 \rightarrow d^0$  Übergängen. An der Fermi-Kante liegt die bei der Temperatur von  $T = 116$  K entwickelte Vielteilchen- oder Kondo-Resonanz, die einer Singulett-Triplett-Anregungen entspricht. Der Grundzustand des Systems der Störstelle und dem umliegenden Medium ist nämlich ein Singulett-Zustand, der aus dem Störstellen-Spin und den Spins umliegender Elektronen gebildet wird. Die Anregung dieses Singulett-Zustands in den Triplett-Zustand verursacht unterhalb der Kondo-Temperatur  $T_K$  die oben erwähnte Resonanz [Hew93]. Bei höheren Energien ist das ( $N=2$ )-Band situiert, was in der inversen Photoemission einer  $d^1 \rightarrow d^2$ -Anregung entspricht. In diesen Ladungsfluktuationspeak gehen die unterschiedlichen Anregungen in die Multiplettzustände des Zweiteilchenunterraumes ein. Allerdings zeigt sich, dass die große Bandbreite des Systems die im atomaren Limes als Delta-Funktionen vorliegenden unterschiedlichen Anregungspeaks fast vollständig zu einem fast strukturlosen Band ausschmiert.

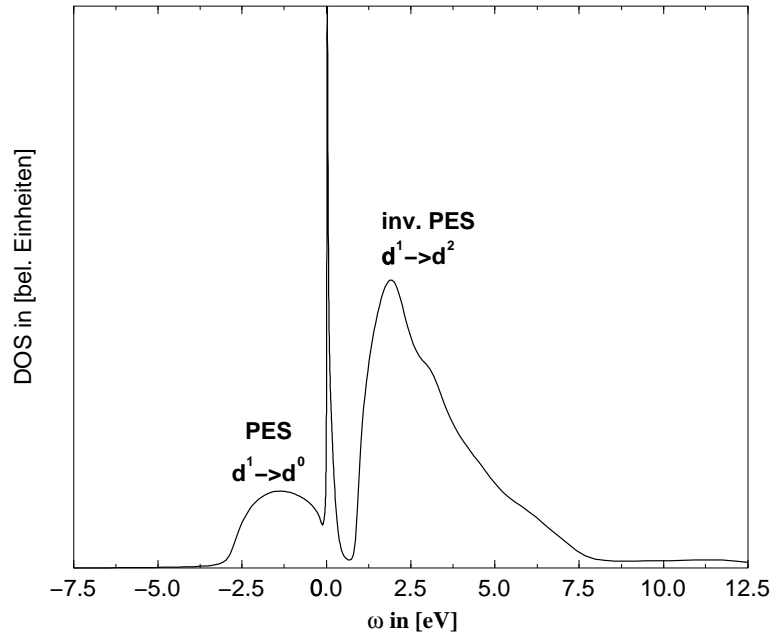
Die Spektren zeigen qualitativ keine großen Unterschiede zwischen den betrachteten Kristallstrukturen. Der Einfluß der unterschiedlichen Bandbreite ist erkennbar. Das effektiv schmalere Band des orthorhombischen Systems führt ebenso in der LDA+DMFT-Rechnung zu schmäleren Strukturen. Insbesondere ist als Konsequenz die Größe der Bandlücke für dieses System deutlich erhöht. Der Wert der Bandlücke ist durch die Schwerpunktspositionen der Einteilchenanregung, der energetisch niedrigsten Zweiteilchenanregung und der Bandbreite gegeben. Bei einer mittleren Coulombenergie von  $\bar{U} = 6 \text{ eV}$  und einer Hundschen Kopplung  $J = 0.6 \text{ eV}$  sind die Werte für die intra- und inter-orbitalen Wechselwirkung durch  $U = 6.96 \text{ eV}$  und  $U' = 5.76 \text{ eV}$  gegeben. Der Schwerpunkt der Triplett-Anregung liegt daher bei einer Energie von  $\epsilon_{t_{2g}}^0 - (U' - J)$  und somit liegt in etwa der Wert der Bandlücke bei  $U' - J = 5.16 \text{ eV}$  abzüglich der Bandbreite des entsprechenden Systems. Das System mit der geringeren Bandbreite besitzt dadurch eine größere Bandlücke.

Die Position des Schwerpunktes der Einteilchenanregung bzw. des (N=1)-Bandes liegt im orthorhombischen System um etwa  $0.3 \text{ eV}$  näher an der Fermi-Kante. Aus Gründen der Übereinstimmung mit dem Photoemissionsexperiment [Fuj92a] (siehe hierzu Abbildung 5.4) bezüglich der Breite der Einteilchenanregung und deren Schwerpunkt wird die Betrachtung im Folgenden auf das realistischere orthorhombische System beschränkt.

Um den Unterschied des Einflusses der Coulombwechselwirkung und so den der Philosophie in der rechnerischen Bestimmung von  $\bar{U}$  zu bestimmen, wird der Wert auf  $\bar{U} = 4 \text{ eV}$  erniedrigt. Auf diese Weise wird das Ergebnis der Superzellenrechnung mit der Abschirmung aller elektronischen Zustände [Gun89, Ani91a, Ani99] getestet. Die Coulombenergien für die intra- und inter-orbitale Wechselwirkung sind dann durch die Werte  $U = 4.96 \text{ eV}$  und  $U' = 3.76 \text{ eV}$  gegeben. Die Hundsche Kopplung  $J$  wird durch die Verwendung unterschiedlicher Abschirmprozesse nicht beeinflusst, da die Austauschkopplung von der detaillierten orbitalen Struktur und der chemischen Umgebung eher unabhängig ist [Ani99]. Das Ergebnis der LDA+DMFT-Rechnung mit der voll abgeschirmten Coulombwechselwirkung von  $\bar{U} = 4 \text{ eV}$  ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Im Vergleich zum Ergebnis mit der teilweise abgeschirmten mittleren Coulombwechselwirkung  $\bar{U}$  verschiebt sich das (N=2)-Band um den Differenzbetrag der unterschiedlichen Parameter hin zu niedrigeren Energien, da die Abschirmung der Wechselwirkung bei Hinzunahme zusätzlicher Zustände effektiver ist, und somit die effektive Wechselwirkung geringer ausfällt. Die Struktur des (N=2)-Bandes bleibt aufgrund der Konstanz der Hundschen Kopplung  $J$  erhalten, da die Abstände der Eigenenergien der Zweiteilchenzustände proportional zur Austauschkopplung  $J$  sind.

Die Quasiteilchenresonanz ist im Falle der kleineren Coulombenergie dominanter, da sich die Kondo-Skala erhöht. Ein weiterer Effekt der hierzu beiträgt ist, dass der Bandschwerpunkt näher an der Fermi-Kante liegt (siehe auch Gleichung (4.18)).

Das hier behandelte Material ist ebenso innerhalb einer DMFT-Rechnung



**ABBILDUNG 5.3:** Partielle  $t_{2g}$ -Zustandsdichte für  $La_{1-x}Sr_xTiO_3$  mit einer voll abgeschirmten mittleren Coulombwechselwirkung  $\bar{U} = 4\text{eV}$  und einer Hundischen Kopplung  $J = 0.6\text{ eV}$  für das orthorhombische System. Die Temperatur und die Dotierung entsprechen den Daten aus Abbildung 5.2. Zu sehen sind die  $(N=1)$ - und  $(N=2)$ -Bänder des korrelierten Systems, die mit Hilfe von Photoemissions- bzw. inversen Photoemissionsexperimenten untersucht werden können. Im Vergleich zu Abbildung 5.2 wird das  $(N=2)$ -Band um etwa  $2\text{ eV}$  zu niedrigeren Energien verschoben, da die mittlere Coulombenergie  $\bar{U}$  um diesen Wert erniedrigt wurde. Die Struktur des  $(N=2)$ -Ladungsfuktuationspeaks verändert sich dabei nicht, da die energetischen Abstände der Zweiteilchenzustände proportional zur Hundischen Kopplung  $J$  sind.

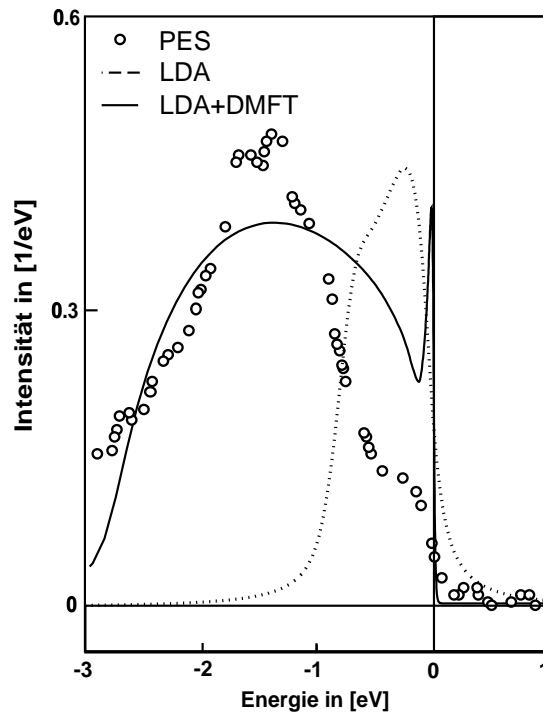
mit einer Modellzustandsdichte unter Zuhilfenahme der iterativen Störungstheorie (IPT) untersucht worden [Kaj97], wobei ein nur dichteartiges Wechselwirkungsmodell berücksichtigt wurde. Das DMFT-Resultat weist Abweichungen in der Multipllettstruktur im Vergleich zur realistischeren Rechnung mit dem vollen Wechselwirkungsmodell auf. Das zugrundeliegende System legitimiert jedoch die vereinfachten Verhältnisse im  $(N=2)$ -Band, da in der korrelierten Schale nur ein Teilchen pro Gitterplatz sitzt, so dass die besetzten Zustände zumindest qualitativ gut beschrieben werden. Allerdings zeigt das Resultat in [Kaj97] im Vergleich zu den hier präsentierten Spektren, dass für Systeme mit mehr als einem Elektron pro Gitterplatz in einer korrelierten entarteten Schale die Verwendung von Methoden, die eine realistische Multipllettstruktur behandeln können, essentiell ist, um eine korrekte Beschreibung zu erlangen.

Die hier vorgestellte Rechnung wurde für das paramagnetische System durchgeführt. Dagegen ist  $\text{LaTiO}_3$  ein Antiferromagnet mit der Neel-Temperatur  $T_N = 125 \text{ K}$  mit einer Energielücke von  $0.2 \text{ eV}$  [Gor81, Eit86]. Das Spektrum in Abbildung 5.3 weist eine Energielücke der Größenordnung von  $0.5 \text{ eV}$  auf. Mit der Erkenntnis, dass sich eine magnetische Ordnung in der DMFT eher in einer Umverteilung von spektralem Gewicht manifestiert (siehe Abschnitt 4.2.3), liegt die Abschätzung für die Energielücke des Antiferromagneten ebenso im Bereich von  $0.5 \text{ eV}$ , was eine gute Übereinstimmung ergibt. Zum Vergleich liefert eine Hartree-Fock-Rechnung mit den gleichen Parametern eine viel zu große Energielücke von etwa  $U' - J \approx 3 \text{ eV}$  [Miz96].

Der Vergleich der LDA+DMFT-Rechnung für das orthorhombische System mit dem Photoemissionsexperiment [Fuj92a] ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Das Experiment wurde an einem Kristall mit der stöchiometrischen Formel  $\text{LaTiO}_{3.3}$  durchgeführt, was einer Strontium-Dotierung von 6 % entspricht.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  zeigt bei einer Strontium-Dotierung von 5 % einen Phasenübergang in das paramagnetische Regime, was einen Vergleich der gemessenen und theoretischen Daten erlaubt [Oki95]. Insbesondere ergeben der Sauerstoff-Exzess und die betrachtete Lochdotierung in der LDA+DMFT-Rechnung den gleichen Elektronenfüllstand in der  $t_{2g}$ -Schale. Bei einem Vergleich der theoretischen und experimentellen Daten ergibt sich, dass die Breite des theoretischen ( $N=1$ )-Ladungsfluktuationspeaks und die experimentelle Breite des ( $N=1$ )-Hubbard-Bandes qualitativ gut übereinstimmen. Das Gleiche gilt für die Schwerpunkte dieser Strukturen. Die Vielteilchenresonanz an der Fermi-Kante wird jedoch nicht im Experiment gesehen. Dennoch ist in dem Ergebnis des Photoemissionsexperiments eine Schulter an der Fermi-Kante zu erkennen die auf eine Resonanz hinweisen könnte. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment liegt wohl in der lokalen Approximation innerhalb der DMFT. Nicht lokale Fluktuationen können die Effizienz des Kondo-Effekts in diesem Falle zerstören, was innerhalb der dynamischen Cluster-Approximation (DCA) im Einband-Fall gesehen wird [Mai00].

Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass die LDA+DMFT mit der NCA als Verfahren zur Lösung des lokalen Problems eine hervorragende Methode darstellt, die qualitative Strukturen und insbesondere Breite und Schwerpunkt der spektroskopischen Daten beschreibt. Desweiteren liegt die Abschätzung der Energielücke im Vergleich zu anderen theoretischen Vorhersagen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Neben der Non-Crossing-Approximation (NCA) zur Lösung des Störstellenproblems liegen für die untersuchte Substanz zwei weitere Methoden innerhalb der LDA+DMFT vor [Ani97b, Nek00]. Beide Methoden liefern im Vergleich zum Experiment ähnliche Ergebnisse. Jedoch weisen beide Schwächen im Vergleich zur NCA auf. Die in [Ani97b] verwendete iterative Störungsrechnung (IPT) ist eine Störungstheorie in der Wechselwirkung, die gerade für stark korrelierte Systeme problematisch sein sollte. Sowie die IPT kann auch die Quantum-Monte-Carlo-Rechnung nur dichteartige Wechselwirkungsterme behandeln, was eine realisti-



**ABBILDUNG 5.4:** Partielle  $t_{2g}$ -Zustandsdichte für das orthorhombische System aus der LDA+DMFT-Rechnung gefaltet mit der Fermi-Funktion, welches mit den Daten der LDA-Rechnung und denen des Photoemissionsexperiments [Fuj92a] verglichen wird. Alle Daten beziehen sich auf einen Füllstand von 0.94 Elektronen pro Gitterplatz. Während die LDA-Bandstruktur ein vollkommen falsches Bild dieser Substanz liefert, stimmen die Daten der LDA+DMFT-Rechnung mit dem Experiment qualitativ gut überein.

sche Beschreibung der Zweiteilchenanregungen ausschließt. Dennoch liefert die verwendete QMC-Rechnung in [Nek00] die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve. Obwohl die NCA nur eine Näherung in der Lösung des Störstellenproblems darstellt, ist diese überaus vorteilhaft in der LDA+DMFT einsetzbar, deren Güte nur noch von der QMC-Rechnung übertroffen wird.

Nach der Anwendung der LDA+DMFT für das hier behandelte  $d^1$ -System steht eine ganze Reihe an Substanzen (nach ansteigender Coulombwechselwirkung sortiert:  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{SrVO}_3$  oder  $\text{YTiO}_3$ ) zur Untersuchung von Photoemissionsdaten an, die der untersuchten Substanz verwandt ist [Fuj92b], was eine materialwissenschaftliche Untersuchung empfehlen würde. Dennoch wird in dieser Arbeit ein anderer Weg eingeschlagen, der die Theorie auf kompliziertere korrelierte Materialien ausdehnt. So soll im folgenden Abschnitt der Bandferromagnet Nickel betrachtet werden, anhand dessen die LDA+DMFT-Methode auf ein Sy-

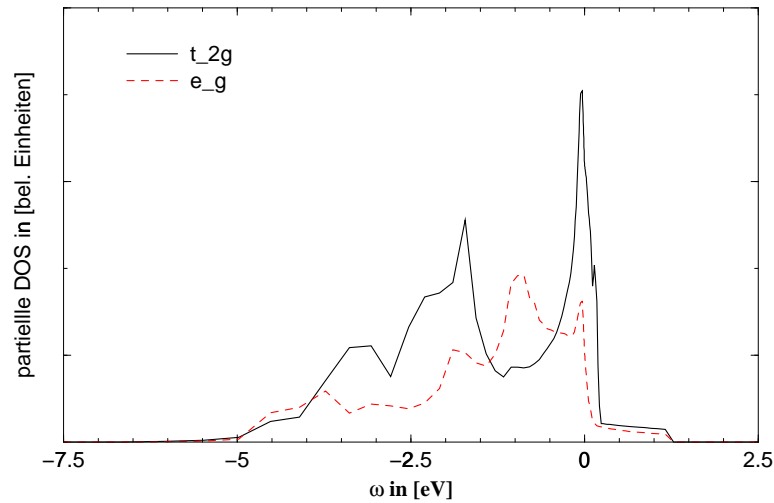
stem mit nicht komplett entarteten Einteilchenzuständen ( $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände) und einem symmetriegebrochenen Grundzustand angewendet werden soll.

### 5.3 Das $d$ -Elektronensystem von Ni

In diesem Abschnitt soll die Methode der LDA+DMFT zu der Beschreibung des Bandferromagneten Nickel eingesetzt werden. Innerhalb des Rechenschemas werden der Einfachheit halber ausschließlich die  $d$ -Zustände behandelt, da die Korrelationen innerhalb dieser Zustände maßgeblich die Physik dieser Materialklasse beeinflussen. In den  $s$ - und  $p$ -artigen Leitungsbandzuständen dagegen stehen die kinetischen Eigenschaften aufgrund ihrer starken Delokalisierung im Vordergrund. Im Rahmen dieser Rechnung werden durch die Vernachlässigung dieser Zustände Renormierungseffekte der Eigenschaften des  $d$ -Elektronensystems aufgrund der Hybridisierung mit den delokalisierten Zuständen vernachlässigt, was allerdings die qualitativen Aussagen betreffs des stark korrelierten Systems nur wenig beeinflussen sollte. Für quantitative Aussagen ist es allerdings unumgänglich diese Effekte zu berücksichtigen. Da hier aber eine erste Anwendung der Methode auf ein polarisiertes nicht vollständig entartetes korreliertes System im Vordergrund steht, werden innerhalb dieses Abschnittes diese die Rechnung extrem verkomplizierenden Einflüsse vernachlässigt.

Die Zustände des  $d$ -Elektronensystem von Ni sind aufgrund der Kristallfeldaufspaltung des kubisch flächenzentrierten Gitters (fcc) in zwei verschiedene Symmetrien einteilbar, zum einen in die zweifach entartete  $e_g$ -Symmetrie und zum anderen in die dreifach entartete  $t_{2g}$ -Symmetrie. Die partiellen Zustandsdichten einer LDA-Rechnung für den paramagnetischen Zustand, die auf ein orthogonales tight-binding-Modell projiziert wurden [Pap86], sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die innerhalb der DFT/LDA bestimmten partiellen Zustandsdichten weisen an der Stelle -6 eV keinen Satelliten auf, der im Photoemissionsexperiment beobachtet wird [Hüf74, Gui77]. Das dichteabhängige Austauschkorrelationspotenzial beschreibt die starke Korrelation in der  $d$ -Schale auf eine gemittelten Weise, so dass innerhalb der effektiven Einteilchentheorie der DFT ein gemittelter Beitrag berücksichtigt wird. Dies hat zu Folge, dass innerhalb dieser Theorie keine zusätzliche Ladungsfluktuationen, wie z.B. der (-6eV)-Satellit, der durch eine frequenzabhängige Einteilchenselbstenergie erzeugt würde, beobachtet werden können.

Startend von der LDA-Rechnung werden zur Definition der Einteilchenniveaus die Bandschwerpunkte berechnet. Da hier nur das korrelierte  $d$ -System betrachtet wird, ist es nicht nötig eine explizite Doppelzählungskorrektur zu benutzen, da diese im Wesentlichen nur die relative Lage der korrelierten und unkorrelierten Einteilchenniveaus aus der LDA-Rechnung korrigieren würde. Ebenso ist nur der energetische Unterschied der Bandschwerpunkte der partiellen Zustandsdichten zu bestimmen. Der Energieunterschied der ersten Momente der partiellen Zustandsdichten ist durch  $\Delta\varepsilon_{e_g, t_{2g}} = 0.092 \text{ eV}$  gegeben, wobei das erste Moment



**ABBILDUNG 5.5:** Partielle Zustandsdichten der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände für das paramagnetische Ni aus einer LDA-Rechnung, die auf ein Koster-Slater-tight-binding-Modell projiziert wurde [Pap86].

des  $t_{2g}$ -Bandes energetisch tiefer liegt. Die Anzahl der  $d$ -Elektronen für atomares Nickel beträgt 9 Elektronen. Im Festkörper liegt in der LDA-Rechnung durch eine Umverteilung der Elektronen eine Besetzungszahl von 8.50 Elektronen vor ( $t_{2g}$ : 4.93 und  $e_g$ : 3.57). Diese Besetzungszahl wird in den Rechnungen durch Adjustierung des chemischen Potentials  $\mu$  fest eingestellt. Da innerhalb der Rechnung nur das reine  $d$ -Elektronensystem berücksichtigt wird, muss die Teilchenzahl in Abwesenheit von Renormierungsprozessen durch die Hybridisierung konstant gehalten werden.

Innerhalb der DMFT-Selbstkonsistenz (siehe Kapitel 3) muss die lokale Greenfunktion des Gitters bestimmt werden. Hierzu wird der kinetische Teil des Vielteilchenproblems, der innerhalb der LDA-Rechnung berechnet wurde [Pap86], im reziproken Raum betrachtet. In Gleichung (5.13) entspricht dies der Matrix  $h^0(\vec{k})$ . Für das betrachtete System ist die zu behandelnde (5x5)-Matrix näherungsweise blockdiagonal, d.h. die Matrix lässt sich durch Kombination einer (3x3)- und (2x2)-Matrix approximieren. Diese beschreiben getrennt die  $e_g$ - $e_g$ - und  $t_{2g}$ - $t_{2g}$ -hopping-Prozesse. Durch diese Approximation ergeben sich im Vergleich zu einer Tetraeder-Integration [Lam84] unter Zuhilfenahme der vollständigen Matrix aufgrund der geringen Größe der offdiagonalen Matrixelemente ( $e_g$ - $t_{2g}$ -hopping-Prozesse) nur kleine Verschiebungen in den Spektren, was die Näherung rechtfertigt. Die Tetraeder-Integration ist eine Methode zur Berechnung der  $\vec{k}$ -Summe. Dabei bedient sie sich einer linearen Interpolation zwischen den einzelnen Punkten eines Tetraeder-Volumenelements im reziproken Raum und stellt daher einen

Vorteil gegenüber der bloßen  $\vec{k}$ -Summation dar. Der Überlapp der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale an benachbarten Gitterplätzen ist daher erwiesenermaßen klein.

Die einfache Struktur der kinetischen Matrix  $h^0(\vec{k})$  macht es somit möglich, die  $\vec{k}$ -Summe von Gleichung (5.13) auf jeweils zwei einfache Zustandsdichteintegrationen unter Verwendung der wechselwirkungsfreien partiellen Zustandsdichten  $\rho_\alpha^0(\omega)$  aus Abbildung 5.5 zu reduzieren:

$$G_{\alpha,\sigma}(z) = G_{\alpha,\sigma}^0(z - \Sigma_{\alpha,\sigma}(z)) = \int d\omega \rho_\alpha^0(\omega) \frac{1}{z - \Sigma_{\alpha,\sigma}(z) - \omega} \quad , \quad (5.17)$$

mit  $\alpha \in \{e_g, t_{2g}\}$ . Der Struktur von Gleichung 5.17 ist zu entnehmen, dass innerhalb des Modells für das nicht vollständig entartete polarisierte System eine selbstkonsistente Rechnung für insgesamt vier unterschiedliche Einteilchenselbstenergien durchgeführt werden muss. Für jede Symmetrie,  $e_g$  und  $t_{2g}$ , existieren zwei unabhängige Selbstenergiefunktionen für die Spineinstellungen up und down. Diese werden analog zum Standardverfahren aus der Lösung des Störstellenmodells extrahiert und selbstkonsistent innerhalb der DMFT berechnet (siehe Kapitel 3).

In der Rechnung wurde ein Wechselwirkungsmodell betrachtet, das den dichteartigen Termen (5.4) entspricht. Die Berücksichtigung einer spin-flip- und charge-flip-Wechselwirkung wurde zugunsten einer umfassenden Berechnung mit unterschiedlichen Parametersätzen vermieden. Eine Berücksichtigung der flip-Terme hätte eine beträchtliche Vergrößerung der in der NCA zu betrachtenden Zustände zur Folge, die rechenzeittechnisch nicht bewältigbar wäre. Hierbei liegt die Zunahme der zu betrachteten Zustände in der Verringerung von Entartungen in den möglichen  $2^{10}$  verschiedenen Zuständen der Störstelle. Dennoch sollte erwähnt werden, dass zumindest für das Zweibandmodell (siehe Abschnitt 4.2.3) eine derartige Näherung das Phasendiagramm nicht verändert. Es bleibt zu vermuten, dass dies auch für das Fünfbandmodell gilt, zumal die meisten der essentiellen niederenergetischen Zustände die richtige Energie im Vergleich zur SU(2)-invarianten Multipllettstruktur besitzen.

Als Wechselwirkungsparameter wurden für die intra-orbitale Wechselwirkung  $U = 3 \text{ eV}$  und für die Hundsche Kopplungskonstante  $J = 0.5 \text{ eV}$  gewählt. Die Werte entsprechen in etwa denen anderer theoretischer Arbeiten, wie in Tabelle 5.1 zu entnehmen ist.

Coulombparameter in [eV]:	[Weg00]	[Ste92]	[Fle97]	diese Arbeit
intra-orbitale Wechselwirkung $U$	2.47	3.70	2.97	3.00
Hundsche Kopplungskonstante $J$	0.50	0.27	0.80	0.50

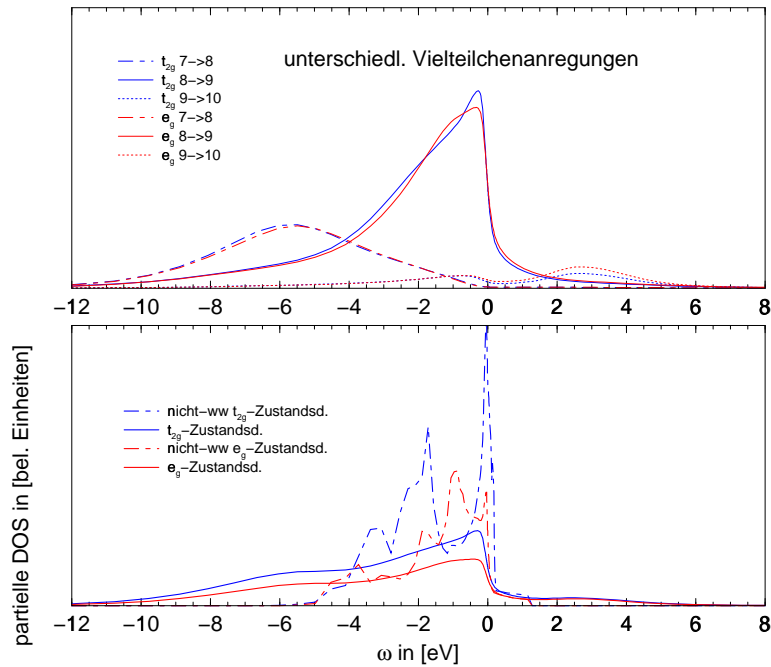
**TABELLE 5.1:** *Unterschiedliche Wechselwirkungsparameter verschiedener theoretischer Arbeiten für Nickel. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter sind im Rahmen der in der Literatur verwendeten.*

In der Arbeit [Weg00] werden die Coulombparameter in einer Störungsrechnung zweiter Ordnung durch einen Fit an die experimentelle Magnetisierung bei  $T = 0$  bestimmt, was jedoch bedingt durch die Methode innerhalb der Rechnung zu einer zweieinhalbfach zu hohen Übergangstemperatur führt. In [Ste92] werden Fluktuationen zweiter Ordnung berücksichtigt. Die Coulombparameter wurden dabei durch den Fit an die experimentelle Nullpunktmagnetisierung und an XPS-Photoemissionsdaten gefunden. Damit konnten Verbesserungen in der Beschreibung der effektiven Masse, Austauschspaltung oder Quasiteilchenbänder im Vergleich zur LDA erzielt werden. In der störungstheoretischen Betrachtung in [Fle97] werden dagegen die Daten aus der experimentellen Literatur verwendet [Mar88, Sto90]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Zahlenwerte  $U = 3 \text{ eV}$  und  $J = 0.5 \text{ eV}$  verwendet. Dabei entspricht die Coulombwechselwirkung etwa dem Wert aus dem Experiment [Mar88, Sto90] und die Hundsche Kopplung etwa dem Mittelwert der in Tabelle 5.1 gezeigten Werte.

Generell ist die Frage nach der richtigen Coulombwechselwirkung ein umstrittenes Thema. So zum Beispiel liefert die Multiband-Gutzwiller Rechnung für Nickel bei fixierter Magnetisierung bei  $T = 0$  durch einen Fit einen Coulombparameter  $U$  von etwa  $10 \text{ eV}$  [Web00], was auf die geringe Polarisierbarkeit des Spinsystems zurückzuführen ist. Leider kann in diesem Ansatz methodisch bedingt der  $(-6\text{eV})$ -Satellit nicht reproduziert werden, was eine zusätzliche Bestätigung des gefundenen Resultats darstellen würde. Mit der in dieser Dissertation verwendeten Methode produziert eine derart hohe Coulombenergie einen Satelliten weit unterhalb der experimentell beobachteten Position, was die Konzentration auf die den Experiment nahen Parameter in Tabelle 5.1 nahelegt. Andererseits wird in [Web00] nicht nur das  $d$ -Elektronensystem betrachtet, sondern alle  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Zustände von Nickel. Die Diskrepanz in den Coulombparametern kann somit eventuell darauf zurückgeführt werden, dass die niedrig liegenden Ladungsanregungen nicht in  $d$ -Zuständen mit einer Coulombblücke vorliegen, sondern ähnlich zum Ladungstransfergap in der  $\text{CuO}_2$ -Ebene der Hochtemperatursupraleiter in andere Orbitale. Damit träte eine effektive, deutlich kleinere Energieskala die Nachfolge der direkten Coulombwechselwirkung an.

Der geringe Wert der Hundschen Kopplung  $J$  gegenüber der Bandbreite (siehe Abbildung 5.5) entschuldigt bei der Berechnung der Spektren eine Vernachlässigung der flip-Terme in der Wechselwirkung proportional zu  $J$  (siehe Terme (5.4) bis (5.6)), da die atomare Multiplettstruktur aufgrund der großen Bandbreite nicht aufgelöst wird, wie auch in den Rechnungen zu  $\text{LaTiO}_3$  einzusehen war (siehe hierzu auch Abbildung 5.3).

In Abbildung 5.6 sind die partiellen Zustandsdichten für eine Rechnung im paramagnetischen Regime bei einer Temperatur von  $T = 1160 \text{ K}$  in der unteren Hälfte dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den selbstkonsistenten Resultaten aus der LDA+DMFT-Rechnung. Die Spektralfunktionen erweisen sich im paramagnetischen Regime als spinentartet. Zum Vergleich sind ebenso die Ergebnisse der DFT/LDA-Rechnung mit unterbrochenen Linien gezeigt. Die



**ABBILDUNG 5.6:** Im unteren Bild sind die partiellen Zustandsdichten für die jeweiligen entarteten Orbitale mit unterschiedlicher Symmetrie für den Bandferromagneten Ni im paramagnetischen Regime bei einer Temperatur von  $T = 1160$  K dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Ergebnissen der LDA+DMFT-Rechnung, die unterbrochenen den der DFT/LDA-Rechnung. Wie einzusehen, liefert letztere keinen (-6eV)-Satelliten. Die DMFT-Rechnung besitzt an dieser Stelle einen Ladungsfuktuationspeak. In der oberen Hälfte sind die additiven Beiträge zur Zustandsdichte nach Anregungen von  $(N-1)$ - nach  $N$ -Teilchenzuständen getrennt dargestellt. Somit ist ersichtlich, dass es sich beim (-6eV)-Satelliten um einen Ladungsfuktuationspeak handelt. Die Zuordnung in der Abbildung entspricht der des NCA-Rechenschemas. In einem Photoemissionsexperiment entspräche die Zuordnung der Peaks von links nach rechts den Anregungen aus einem 8- und 9-Teilchenzustand, bzw. in einen 10-Teilchenzustand für das inverse Photoemissionsexperiment.

LDA+DMFT-Rechnung verschmiert die durch die DFT-Rechnung produzierten scharfen Strukturen vollständig. Deutlich ist eine Satellitenstruktur um -6 eV zu erkennen, was genau der experimentellen Situation entspricht [Hüf74, Gui77].

Um die Zusammensetzung der verwaschenen Strukturen besser zu verdeutlichen, sind im oberen Teil der Abbildung 5.6 die einzelnen Beiträge nach unterschiedlichen Anregungen sortiert dargestellt. Diese Auftragung ist bei der Berechnung der Störstellen-Greenfunktion aufgrund der Summation über alle Arten von Ladungsfuktuationen zwischen den renormierten Propagatoren möglich,

die in der NCA den renormierten Zuständen zugeordnet sind (siehe hierzu Gleichung (A.25)). Dargestellt sind die Anregungen von 7- nach 8-, von 8- nach 9-, und von 9- nach 10-Teilchenzuständen als Beiträge für die jeweiligen partiellen Zustandsdichten für jede der betrachteten kubischen Symmetrien. Hierbei trägt ausschließlich die 7- nach 8-Teilchenanregung das Gewicht des (-6eV)-Satelliten. Die Anregung von 8- nach 9-Teilchenzuständen produziert den Ladungsfluktuationspeak an der Fermi-Kante, und die von 9- nach 10-Teilchenzuständen den schwach ausgeprägten Peak überhalb der Fermi-Kante. Die Zuordnung in dieser Arbeit entspricht der des NCA-Rechenschemas. In einem Photoemissionsexperiment entspräche die Zuordnung der Peaks von links nach rechts den Anregungen aus einem 8- und 9-Teilchenzustand, bzw. in einen 10-Teilchenzustand für das inverse Photoemissionsexperiment.

Nach der Nomenklatur, die in den vorangegangenen Abschnitten eingeführt wurde, entsprechen diese Anregungen dem (N=8)-, (N=9)- und (N=10)-Band. Aus der Struktur mit den drei Bändern ist ersichtlich, dass die Bezeichnungen unteres und oberes Hubbard-Band für korrelierte Multibandprobleme nicht mehr ausreichend ist.

Ebenso wird deutlich, dass der (-6eV)-Satellit als Ladungsfluktuationspeak zu interpretieren ist. Die Position des Satelliten ist abhängig von der Größe der Coulombwechselwirkung  $U$ <sup>2</sup>. Bei höherem Wert verschiebt sich der Peak nach links zu tieferen Energien hin, bei niedrigerem in Richtung Fermi-Energie. Daher liefert diese Rechnung bei einer Übereinstimmung der Position des theoretisch errechneten Peaks mit dem des im Experiment beobachteten den Wert der Coulombwechselwirkung  $U$ . Somit kann über die LDA+DMFT der Coulomb-Parameter  $U$  verifiziert werden. Der Coulombparameter  $U$  von 3 eV ist daher im Rahmen der verwendeten Näherungen verifiziert.

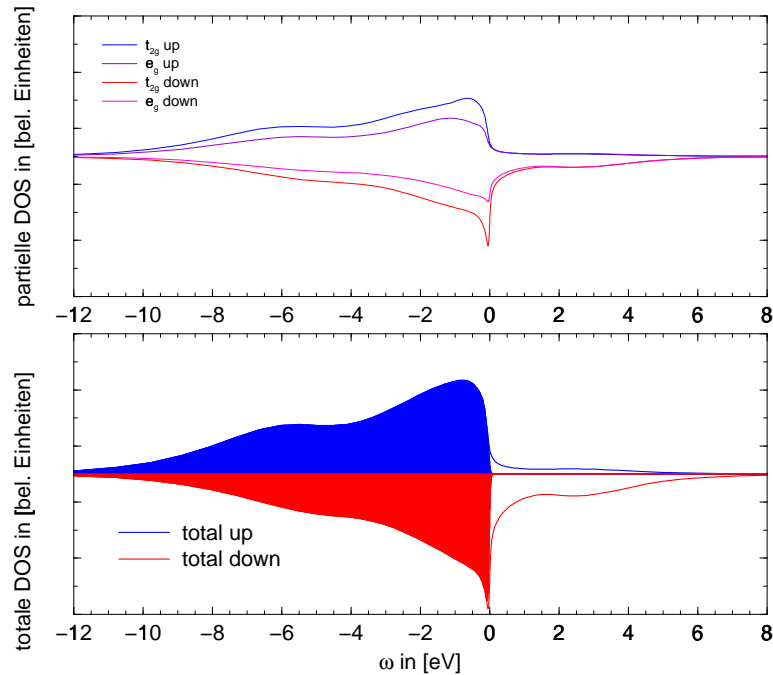
Die Bestimmung der effektiven Bandbreite erweist sich als schwieriges Unterfangen, zumal die theoretische Definition dieser Größe nicht eindeutig ist. Berechnet man die effektive Bandbreite aus der halben Peakhöhe des (N=9)-Bandes, so liefert die DMFT-Rechnung einen durchaus realistischen Wert von etwa  $W_{eff} = 3 \text{ eV}$ , was in Einklang mit dem Experiment steht ( $W_{eff}^{expt} = 3.2 \text{ eV}$  [Ste92]). Der experimentelle Wert ist ebenso nach der selben Methode aus der Betrachtung des Photoemissionsspektrum [Hüf74] in Abbildung 5.8 abzuleiten. Die DFT/LDA-Rechnung liefert einen viel zu großen Wert  $W_{LSDA} = 4.2 \text{ eV}$  [Ste92]. Der LDA+DMFT-Ansatz überzeugt daher durch die Renormierung dieser Größe auf eine mit dem Experiment auch quantitativ im Einklang befindlichen Wert.

Bei einer tieferen Temperatur von  $T = 232 \text{ K}$  zeigt das System eine ferromagnetische Ordnung mit einem magnetischen Moment von  $0.41\mu_B$ . Die partiellen Zustandsdichten für diesen Fall sind in Abbildung 5.7 in der oberen Hälfte darge-

---

<sup>2</sup>Bei Verwendung der  $s$ - und  $p$ -Zustände ist zu erwarten, dass dieser Peak den Übergängen in ein Hybridorbital entspricht

stellt. Hierbei wird aus Gründen der schnelleren Konvergenz ein die Spinsymmetrie brechendes Feld, welches eine Energieaufspaltung von  $0.01 \text{ eV}$  bewirkt, verwendet, was den Wert der kritischen Temperatur  $T_C$  und die Magnetisierung gering anhebt. Im Weiteren ist dieses Feld immer zu berücksichtigen, dessen Präsenz im Rahmen einer qualitativen Studie durchaus gerechtfertigt ist. Die magnetische



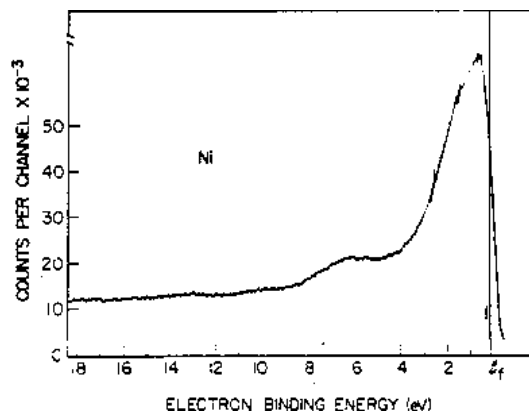
**ABBILDUNG 5.7:** In der oberen Hälfte der Abbildung sind die partiellen Zustandsdichten für den Bandferromagneten Ni im ferromagnetischen Regime bei einer Temperatur von  $T = 232 \text{ K}$  dargestellt. Die magnetische Ordnung ist hierbei in erster Linie durch die Umverteilung von spektralem Gewicht verursacht. Die Austauschspaltung, gemessen an der Positionen des Anstiegs des ( $N=9$ )-Bandes, beträgt  $\Delta\epsilon_X = 0.12 \text{ eV}$ . Die Magnetisierung beträgt  $M = 0.41\mu_B$ . In der unteren Hälfte ist die totale Zustandsdichte für die beiden Spinquantenzahlen aufgetragen. Das untere Teilbild stellt die totalen up- und down-Zustandsdichten dar. Die gefüllten Flächen markieren hierbei die besetzten Zustände.

Ordnung ist hierbei in erster Linie durch die Umverteilung von spektralem Gewicht verursacht, analog zu den Modellrechnungen für das Zweibandmodell (siehe Abschnitt 4.2).

Die Austauschspaltung, d.h. die Verschiebung der up- und down-Bänder ist schwer zu ermitteln, aber dennoch vorhanden. Die Aufspaltung, gemessen an der Positionen des Anstiegs des ( $N=9$ )-Bandes, beträgt  $\Delta\epsilon_X = 0.12 \text{ eV}$ , was

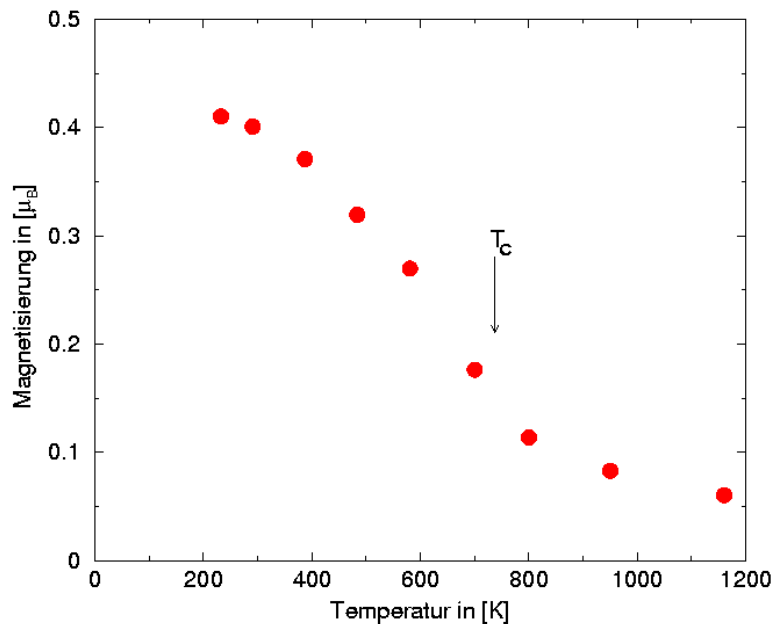
verglichen mit dem Experiment [Ste86] zu gering ist ( $\Delta\varepsilon_X^{expt}(293\text{ K}) = 0.28\text{ eV}$ ). Die Magnetisierung beträgt  $M = 0.41\mu_B$ , was mit dem experimentellen Wert von  $M_{t_{2g}+e_g}^{expt} = 0.67\mu_B$  [Ste86] (vgl. auch  $M_{tot}^{expt} = 0.557\mu_B$  [Hir73]) bei sehr tiefen Temperaturen ebenso mäßig übereinstimmt. Da in Übergangsmetallen die Austauschaufspaltung in erster Linie proportional zur Magnetisierung ist [Sto90] ist, es nicht verwunderlich, dass diese ebenso zu klein aus den Daten hervorgeht. Die Ursache liegt wohl an einem zu geringen Wert für die Hundsche Kopplung  $J$ , da die Aufspaltung in Hartree-Fock Näherung proportional zu  $J$  ist, oder an der gebrochene SU(2)-Invarianz des Wechselwirkungsterms bzw. an der Vernachlässigung der spin-flip-Wechselwirkung. Aus Rechenzeitgründen konnte beidem allerdings nicht nachgegangen werden.

In der unteren Hälfte der Abbildung 5.7 ist die totale Zustandsdichte für die beiden Spinquantenzahlen aufgetragen. Im Vergleich zu dem Photoemissionsexperiment, das in Abbildung 5.8 dargestellt ist, zeigt sich eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den theoretischen Daten.



**ABBILDUNG 5.8:** Photoemissionsspektrum von Ni aus dem Experiment [Hüf74]. Ein Vergleich mit Abbildung 5.7 liefert eine qualitativ gute Übereinstimmung.

In Abbildung 5.9 ist die Magnetisierung in Einheiten von  $\mu_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  aufgetragen. Bei der Berechnung wurde ein symmetriebrechendes Feld, welches eine Spinaufspaltung der Einteilchenniveaus von 0.01 eV produziert, berücksichtigt. Die kritische Temperatur ist näherungsweise durch die Nullstelle der zweiten Ableitung der Magnetisierungskurve bestimmt worden und beträgt  $T_C = 735\text{ K}$ , was im Vergleich zum Experiment ([Ash76]:  $T_C^{expt} = 627\text{ K}$ ) eine hervorragende Übereinstimmung bedeutet. Andere theoretische Arbeiten sind dabei nur mäßig erfolgreich ([Weg00]:  $T_C = 1655\text{ K}$ , [Hal98]:  $T_C = 430\text{ K}$ , [Ole84]:  $T_C = 1150\text{ K}$ ). Die genaue Berechnung der Übergangstemperatur aus der Nullstelle der inversen Suszeptibilität war aus Rechenzeitgründen nicht durchführbar. Da in einer Molekularfeldtheorie nicht lokale Fluktuationen



**ABBILDUNG 5.9:** Magnetisierung in Einheiten von  $\mu_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei Präsenz eines symmetriebrechenden Feldes, welches ein Spinaufspaltung der Einteilchenniveaus von  $0.01 \text{ eV}$  liefert. Die Übergangstemperatur vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand liegt in etwa bei  $T_C = 735 \text{ K}$ .

vernachlässigt werden, ist es nicht verwunderlich, dass die kritische Temperatur  $T_C$  verglichen mit dem Experiment überschätzt wird.

Während der Niederschrift dieser Arbeit ist eine LDA+DMFT-Studie [Lic01], die sich der Quantum-Monte-Carlo-Methode bedient, vorveröffentlicht worden. Mit den gleichen nähernden Annahmen wurde darin eine Rechnung für Eisen und Nickel vorgestellt. Lediglich die Wahl des Parameters für die Hundische Kopplung  $J = 0.9 \text{ eV}$  für Ni liegt ein wenig höher als in der hier obliegenden Rechnung. Die Ergebnisse für Nickel stehen in sehr gutem Einklang mit den hier präsentierten Resultaten. Die kritische Temperatur für Nickel liegt in der anderen Arbeit bei  $T_C = 700 \text{ K}$ , das magnetische Moment beläuft sich auf  $M = 0.75 \mu_B$ . Die Präsenz des ( $-6 \text{ eV}$ )-Satelliten, sowie eine 30%-Bandbreitenverkleinerung bezogen auf die LDA-Rechnung werden beobachtet. Die Übereinstimmung der dort und der hier präsentierten Resultate, verifizieren zunächst die NCA-Lösung, zumal es sich im Gegensatz zur QMC um eine approximative Lösung des Störstellenproblems handelt. Beide erfolgreichen Ansätze dokumentieren durch die Vielzahl der beschreibbaren Eigenschaften von itineranten Bandferromagnete den hohen Stellenwert der LDA+DMFT-Methode bezüglich anderer Vielteilchenmethoden.

Insgesamt liefert die Beschreibung der korrelierten  $d$ -Schale des Bandferromagneten Nickel ein qualitativ überzeugendes Bild. Mit der Kombination der DFT/LDA und der DMFT ist es gelungen, für ein nicht vollständig entartetes korreliertes System Rechnungen durchzuführen, und zwar nicht nur um das experimentelle Photoemissionsspektrum zu erklären, sondern auch in der symmetriebrochenen ferromagnetischen Phase Rechnungen zu tätigen. Quantitativ mäßig werden die Werte für die Magnetisierung  $M = 0.41\mu_B$  und die Austauschaufspaltung  $\Delta\varepsilon_X = 0.12\text{ eV}$  wiedergegeben, da diese verglichen mit dem Experiment ([Ste86]:  $M_{t_{2g}+e_g}^{expt} = 0.67\mu_B$ ;  $\Delta\varepsilon_X^{expt} 0.28\text{ eV}$ ) als zu klein beschrieben werden. Dies kann natürlich an den Einschränkungen des betrachteten Modells liegen, oder aber auch ganz banal am empirischen Parametersatz, insbesondere an der Hundschen Kopplung  $J$ , die im Rahmen der Literatur verwendeten Größen liegt, jedoch mit  $0.5\text{ eV}$  vom experimentellen Wert  $0.8\text{ eV}$  [Mar88, Sto90] abweicht. Ein größerer Wert der lokalen Austauschkopplung würde nämlich die Polarisierung vergrößern und somit die Magnetisierung und somit auch die Austauschaufspaltung realistischer beschreiben.

Trotzdem überzeugt die Methode in der Beschreibung des Systems. Die effektive Bandbreite wird qualitativ mit etwa  $W_{eff} = 3\text{ eV}$  wiedergegeben, was dem experimentellen Wert von etwa  $W_{eff}^{expt} = 3.2\text{ eV}$  [Ste92] sehr nahe liegt. Die Beobachtung der ( $-6\text{ eV}$ )-Satelliten stellt die Überlegenheit der Methode mit der Behandlung einer frequenzabhängigen Einteilchenselbstenergie gegenüber der reinen LDA-Rechnung eindrucksvoll dar. Desweiteren gelingt die Bestimmung der Übergangstemperatur vom para- in den ferromagnetischen Zustand mit dieser Methode vortrefflich. Die kritische Temperatur  $T_C = 735\text{ K}$  übertrifft den experimentellen Wert im Vergleich zu anderen Methoden nur knapp ( $T_C^{expt} = 627\text{ K}$  [Ash76]). Die Überschätzung der DMFT aufgrund der Vernachlässigung von nicht lokalen Fluktuationen ist dabei nicht verwunderlich.

Alle diese mit dem Experiment qualitativ gut übereinstimmenden Ergebnisse unterstreichen die Effektivität der LDA+DMFT-Methode. Ein nächster konsequenter Schritt wäre es die Betrachtung so auszuweiten, dass die unkorrelierten  $s$ - und  $p$ -Zustände mit in die Beschreibung einbezogen würden. Zusätzlich wäre es wünschenswert, die Behandlung auf die beiden anderen Prototypen der Bandferromagnete Fe und Co auszudehnen. Jedoch ist dies im Rahmen dieser Arbeit aus Rechenzeitgründen unterlassen worden. Vielmehr wurde die Verallgemeinerung der Methodik durch die Miteinbeziehung von unkorrelierten Zuständen für das schwere Fermionensystem Ce durchgeführt, was das Thema des nächsten Abschnitts darstellt. Da es sich um eine  $f^1$ -Substanz handelt, hält sich der Rechenaufwand in Grenzen, was eine Verallgemeinerung nebst numerischer Analyse des Systems erleichtert.

## 5.4 Die $\alpha$ - und $\gamma$ -Phase von Ce

In diesem Abschnitt soll die LDA+DMFT-Methode auf Ce angewendet werden. In der Betrachtung des schweren Fermionensystems werden hierbei die Zustände  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$  und  $6p$  betrachtet. Dabei sind die Zustände  $5d$ ,  $6s$  und  $6p$  als itinerante Bandzustände angesehen, d.h. die Bänder werden durch die LDA-Resultate repräsentiert. Die  $f$ -Schale dagegen wird als korrelierte Schale betrachtet, und für eben diese Schale wird im Rahmen der LDA+DMFT-Methode eine explizite Vielteilchenrechnung durchgeführt, wohingegen die Behandlung der Wechselwirkung der itineranten Zustände innerhalb der LDA mit dem Austauschkorrelationspotenzial des freien Elektronengases bereits implizit in der Bandstruktur berücksichtigt ist.

Im Folgenden soll eine stark vereinfachte lokale Wechselwirkung betrachtet werden. Die behandelte Wechselwirkung entspricht der des Terms (5.4) mit  $J = J_C = 0$ . Als Konsequenz dieser Näherung ist nur ein einziger Coulombparameter  $U = U'$  zu verwenden, da die Rotationsinvarianz im Orbitalraum die Gleichheit der beiden Wechselwirkungen bei der vollständigen Vernachlässigung jeglicher Austauschwechselwirkung fordert [Ole83]. Die intra-orbitale Coulombenergie  $U$  wirkt im Falle eines doppelt besetzten  $f$ -Orbitals, die inter-orbitale Coulombenergie  $U'$  im Falle einer Besetzung von zwei  $f$ -Orbitalen mit unterschiedlichen Indizes. Als Wert für die Coulombwechselwirkung wird der in [Ani91a] für die  $f$ -Schale von Ce berechnete Wert von  $U = 6eV$  verwendet. Da die Austauschwechselwirkung von der Größenordnung von etwa einem Zehntel der Coulombwechselwirkung  $U$  ist, und die Einteilchenzustandsdichten nicht in Hinsicht auf die Multipllettstruktur untersucht werden sollen, sei diese Vernachlässigung gerechtfertigt. Desweiteren erniedrigt sich dabei die Zahl der zu betrachtenden Zustände innerhalb der NCA, und zum zweiten wurde eine realistischere Behandlung der Multipllettstrukturen in Abschnitt 4.2.2 bereits besprochen, so dass deren Auswirkung auf das Spektrum bekannt ist. Aus der Untersuchung für das modellhafte Zweibandssystem (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2) ist bekannt, dass eine derartige Vernachlässigung der Austauschsterme die Struktur des besetzten ( $N=1$ )-Bandes nicht verändert. Analog ist für das  $f^1$ -System im Spektrum eine Ein-Peak-Struktur des ( $N=2$ )-Bandes zu erwarten, da die realistische Multipllettstruktur des Zweiteilchenuntertraumes der  $f$ -Schale durch die einfache Wahl der Wechselwirkung auf einen  $\binom{14}{2}$ -fach entarteten Zweiteilchenzustand reduziert ist. Eine befriedigendere Wahl der Wechselwirkung wäre natürlich die mit nicht verschwindenden Austauschtermen, jedoch ist der numerische Aufwand in einer NCA-Rechnung nicht mehr tragbar, so dass man lokal näherungsweise folgende Wechselwirkung berücksichtigt:

$$H_{corr} = U \sum_m \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow} + \frac{U'}{2} \sum_{m,m',\sigma,\sigma'}^{m \neq m'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'}. \quad (5.18)$$

Mit Hilfe des korrigierten totalen Energiefunktional  $E_{LDA} - E_{dc}$  konstruiert man nun den tight-binding-Hamiltonoperator im Rahmen der LMTO-Methode [And75, Gun83] und daher ist man in der Lage, eine bezüglich der korrelierten Schale wechselwirkungsfreie Greenfunktion zu bestimmen:

$$G_{\sigma}^0(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\mathbb{I}z - h^0(\vec{k})} \quad . \quad (5.19)$$

Diese Gleichung ist als Matrixgleichung zu verstehen, da  $h^0(\vec{k})$  matrixwertig ist. Für Ce mit dem Basissatz  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$  und  $6p$  besitzt die Matrix eine  $(16 \times 16)$ -Struktur. Die korrelierte Schale besitzt dabei 7 orbitale Freiheitsgrade.

Zur Aufstellung der selbstkonsistenten Berechnung benötigt man die volle lokale Einteilchen-Greenfunktion. Diese kann mit der Einteilchenselbstenergie  $\Sigma(z, \vec{k})$ , die in der DMFT als lokale Größe genähert wird ( $\Sigma(z, \vec{k}) = \Sigma(z)$ ), berechnet werden. Somit wird für die Betrachtung der entarteten  $f$ -Schale folgender Ausdruck verwendet:

$$G_{\sigma}(z) = G_{\sigma}^0(\mathbb{I}z - \Sigma(z)) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\mathbb{I}z - h(\vec{k}) - \Sigma(z)} \quad . \quad (5.20)$$

$\mathbb{I}$  ist hierbei die  $(16 \times 16)$ -Einheitsmatrix. Die Selbstenergie  $\Sigma(z)$  stellt ebenso eine Matrix dar, die nur in der  $(7 \times 7)$ -Untermatrix an den Positionen der korrelierten Zustände von Null abweichende Einträge besitzt. Die  $\vec{k}$ -Summation in Gleichung (5.20) wird dabei mit der analytischen Tetraeder-Methode vollzogen [Lam84]. Im allgemeinen sollte die Selbstenergiematrix  $\Sigma(z)$  nicht verschwindende offdiagonale Elemente besitzen, und demnach sollte auch eine offdiagonale Lösung des Störstellenproblems erfolgen. Da aber eine derartige Rechnung aufgrund des sehr hohen Rechenaufwands immens ist, und da Kontrollrechnungen in einfachen Systemen ergaben, dass eine derartige Rechnung nur marginalen Einfluss auf die totale Zustandsdichte hat, wurde davon abgesehen und die Selbstenergiematrix als diagonal angenommen.

Innerhalb der DMFT wird nun aufgrund der Äquivalenz der Selbstenergiefunktionale für das Gitter und das Störstellenproblem die Greenfunktion (5.20) mit der des lokalen Problems gleichgesetzt. Die Untermatrix der lokalen Greenfunktion (5.20), die eine  $(7 \times 7)$  Matrix darstellt und die korrelierten  $f$ -Zustände beschreibt, wird mit der Störstellen-Greenfunktion, die nur für die korrelierten Orbitale definiert ist, gleichgesetzt:

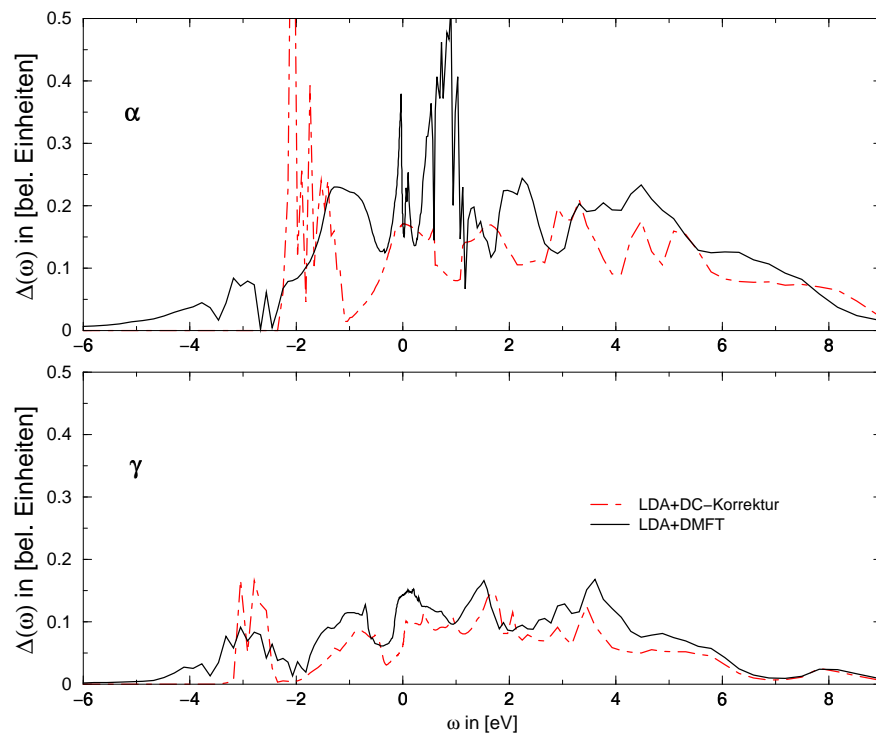
$$G_{\sigma}(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_{corr}^0 - \Sigma(z) - \Delta(z)}, \quad (5.21)$$

wobei hiermit die sogenannte Hybridisierungsmatrix  $\Delta(z)$  definiert ist. Bei verschwindender Selbstenergie  $\Sigma(z)$  entspricht diese Formel der der ungestörten Störstellen-Greenfunktion. Die Einteilchenenergie  $\varepsilon_{corr}^0$ , deren Bestimmung in Abschnitt 5.1 erläutert wurde, der Coulombparameter  $U = U'$  und der Imaginärteil

der Hybridisierungsmatrix  $\Im\{\Delta(\omega + i\delta)\}$  definieren vollständig ein Störstellenproblem, welches in dieser Arbeit mit der Non-Crossing-Approximation (siehe Anhang A.1) gelöst wird.

In den Hybridisierungsmatrixelementen sind in der Betrachtung für Ce sowohl die Hybridisierungsprozesse zu den benachbarten korrelierten  $f$ -Orbitalen als auch zu den itineranten Leitungsbandzuständen der  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Zuständen enthalten.

In Abbildung 5.10 sind die Imaginärteile der Hybridisierungsfunktionen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Ce in den verschiedenen Stadien der Rechnung dargestellt: die aus der reinen LDA-Rechnung mit Doppelzählungskorrektur und die konvergierte Lösung der LDA+DMFT-Rechnung bei einer Temperatur von  $T=580$  K. Das effektive



**ABBILDUNG 5.10:** Imaginärteile der Hybridisierungsfunktionen von  $\alpha$ -Ce (oben) und  $\gamma$ -Ce (unten) in den verschiedenen Stadien der Rechnung dargestellt: die aus der reinen LDA-Rechnung mit Doppelzählungskorrektur und die konvergierte Lösung der LDA+DMFT-Rechnung bei einer Temperatur von  $T=580$  K. Analog sind in der unteren Abbildung die Funktionen für  $\gamma$ -Ce gezeigt.

$f$ -Einteilchenniveau abzüglich des chemischen Potentials in einer reinen LDA-Rechnung ohne Wechselwirkungskorrektur liegt für  $\alpha$ -Ce bei etwa bei 1.3 eV, für  $\gamma$ -Ce bei etwa 0.5 eV. Dies ist in der LDA-Rechnung ausser in den Spektren auch in der Hybridisierung durch die Maxima an diesen Stellen erkennbar. Diese

Funktion ist Ausgangspunkt einer Störstellenrechnung in [Liu92] und beschreibt die Anbindung der korrelierten Schale an ihr Umfeld. In diesem Artikel wird durch den Fit an das Experiment ein konstanter Renormierungsfaktor für alle Energien bestimmt, der eine Selbstwechselwirkung der  $f$ -Zustände korrigiert. Dieser Faktor beläuft sich auf 0.868 und 0.844 und geht durch die Größe der renormierten Hybridisierung in die Berechnung der Kondo-Temperatur ein, die somit ebenso durch den Fit bestimmt wird.

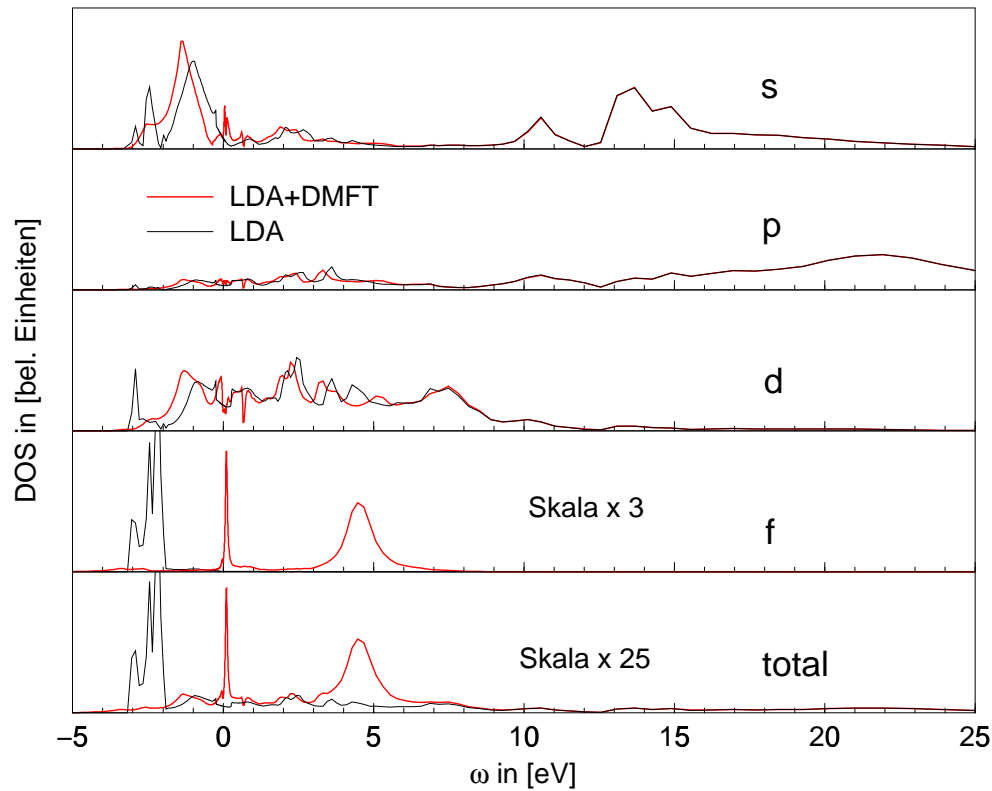
Innerhalb der LDA+DMFT-Theorie wird ein anderer Korrekturansatz der LDA-Daten verfolgt. Zunächst wird durch die Anwendung der Doppelzählungskorrektur das freie  $f$ -Einteilchenniveau bestimmt. Dadurch verschieben sich in der kinetischen Struktur im Wesentlichen die flachen  $f$ -Bänder. Dies ist ebenso an den  $f$ -Hybridisierungsbeiträgen um das freie  $f$ -Niveau der jeweiligen Phase in den dargestellten Graphen (bei -2 eV und -2.5 eV) in Abbildung 5.10 ersichtlich. Zudem weisen die gewonnenen LDA+DMFT-Ergebnisse eine starke Renormierung der Hybridisierungsfunktion für beide Phasen auf.

An dieser Stelle wird deutlich, dass die Hybridisierungseffekte der  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Zustände im Gitter einen nicht unbedeutenden Anteil an der Hybridisierung an der Fermi-Kante besitzen, zumal die wesentlichen  $f$ - $f$ -Hybridisierungen der freien  $f$ -Zustände deutlich unterhalb der Fermi-Kante liegen. Dies zeigt, dass ein Hubbardmodell für die  $f$ -Zustände alleine die Eigenschaften von Ce nicht beschreiben kann, zumal die Hybridisierungseffekte an die itineranten Zustände an der Fermi-Kante die Kondo-Skala wesentlich beeinflussen.

Die Unterschiede zwischen den Hybridisierungsfunktionen gleicher Phasen zeigen, dass eine einfache Betrachtung mit dem Störstellenmodell nicht gerade unproblematisch ist. Dennoch ergibt sich mit der zitierten Methode [Liu92] Übereinstimmung mit dem Experiment.

In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind die partiellen und totalen Zustandsdichten von Ce wiederum für die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase bei einer Temperatur von  $T = 580$  K dargestellt. In einer Auftragung werden die mit der Doppelzählungskorrektur versehenen LDA-Daten mit den Ergebnissen der LDA+DMFT-Rechnung gegenübergestellt, um die Renormierung genau beobachten zu können. Die Temperatur von  $T = 580$  K wurde unbeachtet von der Stabilität der  $\alpha$ -Phase in beiden Phasen gewählt, um die Unterschiede der elektronischen Rechnung genau diskutieren zu können, obwohl die experimentelle Übergangstemperatur bei  $T_{\alpha\rightleftharpoons\gamma} = 141$  K liegt [Kos78].

Der größte Renormierungseffekt zeigt sich in der partiellen  $f$ -Zustandsdichte. In beiden Phasen wird das Gewicht des unkorrelierten  $f$ -Bandes umverteilt in ein ( $N=1$ )- und ein ( $N=2$ )-Band, welche für Anregungen in Ein- bzw. Zweiteilchenzustände stehen. Das ( $N=1$ )-Band trägt das spektrale Gewicht, das in etwa einem Elektron pro Gitterplatz entspricht (genauere Angaben sind in Tabelle 5.2 einzusehen) und ist grob an der Stelle des unkorrelierten  $f$ -Bandes situiert. Das ( $N=1$ )-Band im Spektrum eines einzelnen korrelierten Orbitals besitzt daher das Gewicht, welches  $\frac{1}{14}$  Elektron pro Gitterplatz entspricht. Das ( $N=2$ )-Band bei

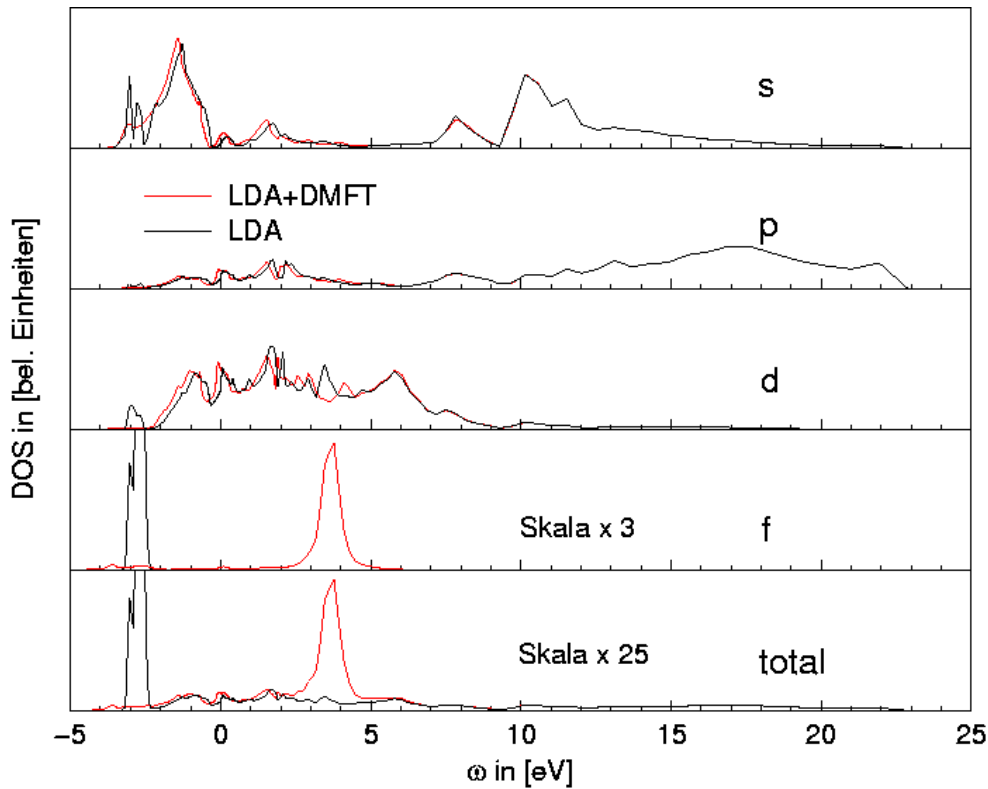


**ABBILDUNG 5.11:** Partielle Zustandsdichten der  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Zustände, sowie die totale Zustandsdichte für  $\alpha$ -Ce. Pro Zustandsdichte ist jeweils das mit der Doppelzählungskorrektur versehene LDA-Result und das mit der LDA+DMFT-Methode errechnete Ergebnis gezeigt. Als einziger Parameter in der Rechnung wurde eine Temperatur von  $T = 580\text{K}$  verwendet. Die Besetzungszahl des betrachteten Systems beträgt 4 Elektronen pro Gitterplatz.

etwa 4.5 eV ( $\alpha$ ) und 4.0 eV ( $\gamma$ ) besitzt das Gewicht von  $\frac{13}{14}$  Elektronen pro Gitterplatz (siehe hierzu auch Modellrechnungen mit einem Elektron pro Gitterplatz in Abschnitt 4.2).

Bei  $\alpha$ -Ce ist im Gegensatz zu  $\gamma$ -Ce eine wohl entwickelte Kondo-Resonanz zu beobachten. Diese Phase existiert weit unterhalb der vorliegenden Temperatur  $T = 580\text{ K}$ , die Abschätzung der Kondo-Temperatur durch die Breite der Resonanz ergibt  $T_{K,\alpha} \approx 1000\text{ K}$ . In  $\gamma$ -Ce ist keine Resonanz zu beobachten. Der Grund dafür ist an dem Größenunterschied in den Hybridisierungsfunktionen in Abbildung 5.10 ersichtlich (siehe hierzu auch Gleichung (4.18)).

Bei hohen Energien ergeben sich in allen itineranten Zuständen nur marginale Effekte. Dort, wo die  $f$ -Zustandsdichte der LDA+DMFT-Spektren nicht verschwindet, ergeben sich beobachtbare Veränderungen. Gemäßigte Renormie-



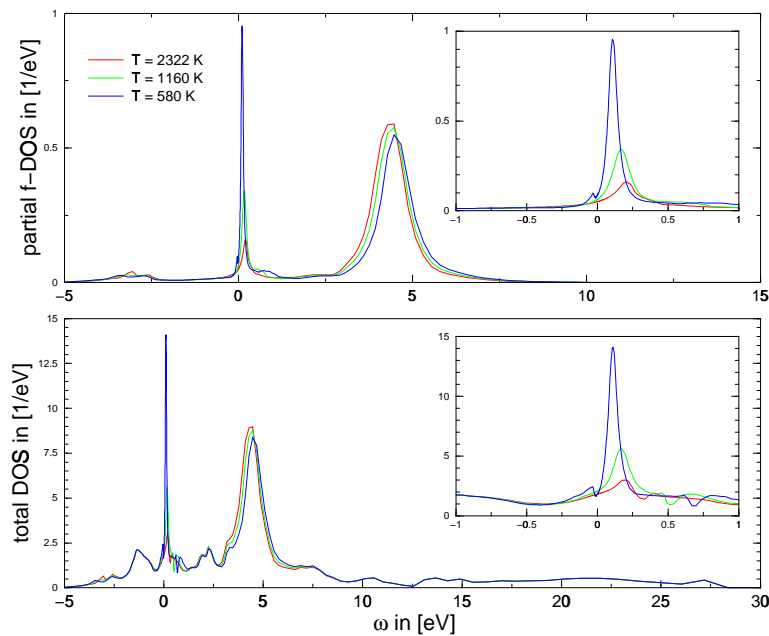
**ABBILDUNG 5.12:** Partielle Zustandsdichten, sowie die totale Zustandsdichte für  $\gamma$ -Ce. Analog zu Abbildung 5.11 wurde eine Temperatur von  $T = 580$  K gewählt. Die Besetzungszahl beträgt ebenso 4 Elektronen pro Gitterplatz.

rungseffekte zeigen sich in den partiellen Zustandsdichten der  $s$ - und  $d$ -artigen Zustände. Hierbei ist der stärkere Effekt wegen der stärkeren Hybridisierung bei  $\alpha$ -Ce zu beobachten. Es zeigen sich neben Verbreiterungen in erster Linie Verschiebungen von Zuständen von bis zu  $0.5$  eV. Desweiteren ist bemerkenswert, dass überall dort, wo das korrelierte  $f$ -Spektrum bedeutende Maxima zeigt, das spektrale Gewicht von  $s$ - und  $d$ -Zuständen sinkt, was vor allem an der Position der ( $N=2$ )-Bänder der Fall ist. An der Position der Kondo-Resonanz in  $\alpha$ -Ce ist dieser Effekt ebenso in der partiellen  $d$ -Zustandsdichte im Ansatz zu beobachten, der in der Modelltheorie bei sehr tiefen Temperaturen als das Auftreten einer Hybridisierungslücke bekannt ist [McM98].

In beiden Fällen zeigen die partiellen  $p$ -Zustandsdichten nur marginale Renormierungseffekte, da diese Zustände die geringste Hybridisierung bzw. Kopplung an die korrelierten Zustände besitzen.

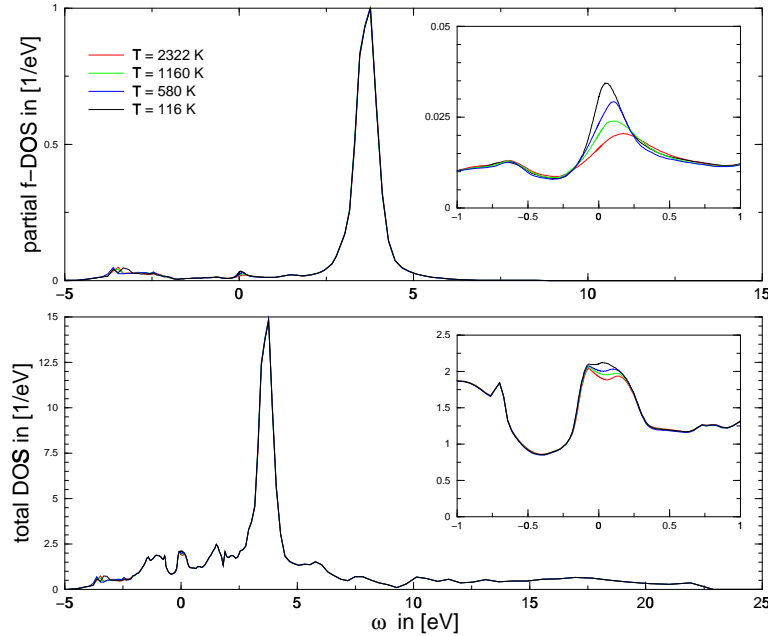
Die Abbildungen 5.13 und 5.14 stellen die Temperaturabhängigkeit der partiellen  $f$ -Zustandsdichten und der totalen Zustandsdichten für die unterschiedli-

chen Phasen dar. In beiden Phasen sind in der partiellen Zustandsdichte für die korrelierten Orbitale die ( $N=1$ )- und ( $N=2$ )-Bänder zu erkennen. Der Abstand dieser Bänder beträgt etwas mehr als die Coulombenergie  $U = 6 \text{ eV}$ , was auf die Präsenz der itineranten Zustände zurückzuführen ist. In Modellrechnungen für ein reines Hubbardmodell mit ausschließlich korrelierten Orbitalen wäre der Abstand  $U$  zu erwarten. Während sich in der Tieftemperaturphase  $\alpha$  die Kondo-Resonanz aufgrund der Hybridisierung bereits bei sehr hohen Temperaturen entwickelt, ist für die Hochtemperaturphase  $\gamma$  bis zu einer Temperatur von  $T = 116 \text{ K}$  nur der Ansatz einer Entwicklung des Spinfluktationspeaks zu erkennen. Bei einer experimentellen Phasenübergangstemperatur von  $T_{\alpha\rightleftharpoons\gamma} = 141 \text{ K}$  [Kos78] wird deutlich, dass ein beobachtbarer Effekt in  $\gamma$ -Ce auch bei einer tendenziellen Unterschätzung der Kondo-Temperatur durch die NCA-Approximation [Mül84, Bic87a] nur schwer beobachtbar sein kann.



**ABBILDUNG 5.13:** Partielle  $f$ -Zustandsdichte (oben) und totale Zustandsdichte (unten) von  $\alpha$ -Ce für unterschiedliche Temperaturen. Die Bildeinfügungen zeigen jeweils einen Bildausschnitt nahe der Fermi-Energie.

Da die Hochtemperaturphase  $\gamma$  nur einen Ansatz der Kondo-Resonanz bei den untersuchten Temperaturen zeigt, ist die totale Zustandsdichte des Systems nur in geringem Maße von der Temperatur abhängig. Somit lassen die Ergebnisse den Schluss zu, dass ebenso im Experiment eine Abwesenheit der Resonanz vorliegen sollte, zumal die experimentelle Stabilität nur bis zu einer Temperatur von  $141 \text{ K}$  beobachtet wird, und die Kondo-Skala wesentlich niedriger ist.



**ABBILDUNG 5.14:** Analog zu Abbildung 5.13: partielle  $f$ -Zustandsdichte (oben) und totale Zustandsdichte (unten) von  $\gamma$ -Ce für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Die Bildeinfügungen zeigen jeweils einen Ausschnitt nahe der Fermi-Energie.

Die Tieftemperaturphase  $\alpha$ , die erst ab einer Temperatur von 141 K stabil ist, besitzt hingegen eine stark ausgeprägte Kondo-Resonanz. Eine Rechnung für derart tiefe Temperaturen ist für die  $\alpha$ -Phase aufgrund der hohen Hybridisierung mit der NCA aus Kausalitätsgründen nicht durchführbar, da bei Temperaturen unterhalb von einem Zehntel der Kondo-Skala der Imaginärteil der Selbstenergie positives Vorzeichen besitzt. Jedoch zeigt sich bereits bei einer Rechnung für höhere Temperaturen eine wohl ausgeprägte Kondo-Resonanz, die im Experiment beobachtbar sein sollte. Ein Vergleich mit dem Experiment folgt weiter unten.

In Tabelle 5.2 ist ein Vergleich dieser Arbeit mit der theoretischen Arbeit [Liu92], in der die Parameter des Störstellenmodells durch das Anpassen an experimentelle Spektren gefunden wurden, und mit Neutronenspektroskopiedaten [Mur93] gezeigt. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten  $P_0$ ,  $P_1$  und  $P_2$  beschreiben die Wahrscheinlichkeit, einen  $f^0$ -,  $f^1$ - oder  $f^2$ -Zustand zu finden. Diese sind in guter Übereinstimmung mit der Fit-Rechnung und werden mit Hilfe einer Integration über die entsprechenden ionischen Propagatoren gebildet (siehe Anhang A.1).

Die Kondo-Temperatur  $T_K$  ist für  $\alpha$ -Ce grob durch die Breite der Kondo-Resonanz gegeben ( $T_{K,\alpha} \approx 1000\text{K}$ ). Da die Entwicklung der Quasiteilchenresonanz für  $\gamma$ -Ce bei den untersuchten Temperaturen nicht voll ausgeprägt ist,

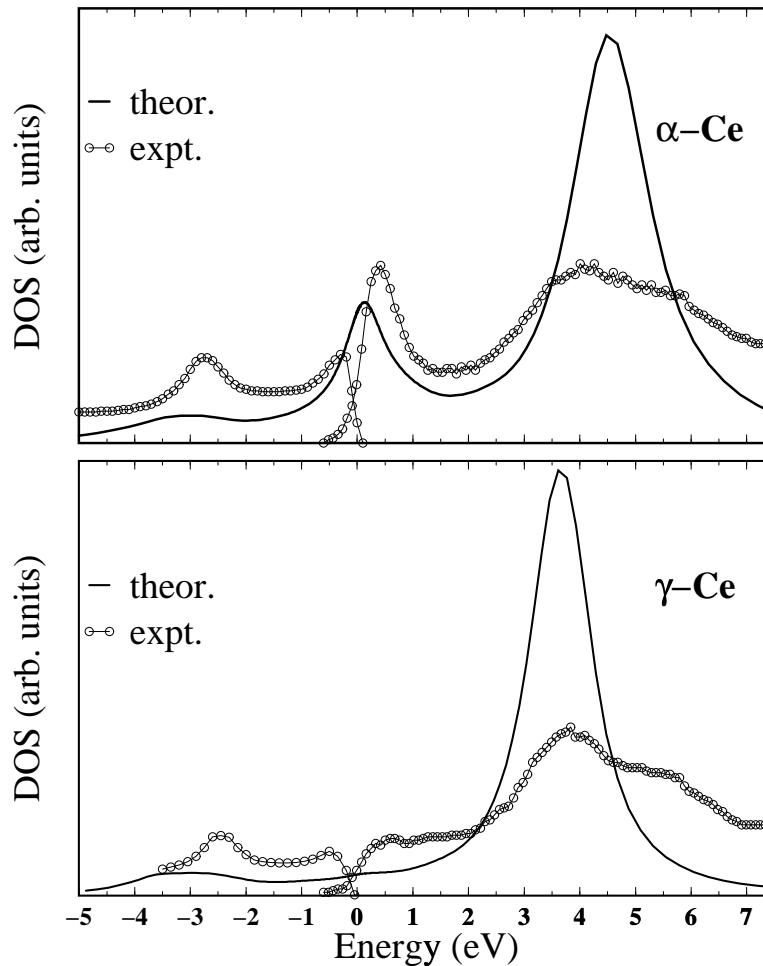
	$\alpha$ -Ce	[Liu92]	[Mur93]	$\gamma$ -Ce	[Liu92]	[Mur93]
$P_0$	0.126	0.1558		0.0150	0.0426	
$P_1$	0.829	0.8079		0.9426	0.9444	
$P_2$	0.044	0.0264		0.0423	0.0131	
$n_f$	0.908	0.861	0.8	1.014	0.971	1
$T_K$ , [K]	1000	945	1800,2000	33	95	60
$\chi(0)$ , [10 <sup>-3</sup> emu/mol]	1.08	0.70	0.53	24	8.0	12
$\Delta_{av}$ , [meV]	86.6	66.3		42.7	32.2	

**TABELLE 5.2:** Vergleich der LDA+DMFT(NCA)-Ergebnisse bei  $T = 580$  K mit an experimentelle Spektren angepasste Störstellen-Rechnungen [Liu92] und mit einer experimentellen Arbeit [Mur93].

kann durch dieses Verfahren keine Aussage über die Kondo-Skala dieses Materials gemacht werden. Jedoch kann über das Verhältnis der beiden Hybridisierungsstärken ( $\mathfrak{S}\{\Delta_\alpha(\varepsilon_F)\}/\mathfrak{S}\{\Delta_\gamma(\varepsilon_F)\} \approx 2$ ) eine Abschätzung  $T_{K,\gamma} \approx \frac{1}{30}T_{K,\alpha}$  erfolgen [Mül84]. Da die NCA typischerweise die Kondo-Temperatur unterschätzt, ist es offensichtlich, dass die absoluten Werte nicht mit dem Experiment übereinstimmen. Jedoch gibt das Verhältnis der beiden Kondo-Temperaturen der unterschiedlichen Phasen in etwa das realistische Verhalten an. Der Vergleich der Kondo-Temperaturen mit den Fit-Rechnungen dokumentiert die Unterschiede der beiden theoretischen Methoden. Da in beiden Ansätzen die NCA-Rechnung verwendet wird, unterstreicht der Vergleich die Vorteile der LDA+DMFT-Methode, da daraus offensichtlich das realistischere Verhältnis hervorgeht.

In den statischen magnetischen Suszeptibilitäten setzt sich dieser Trend fort. Diese werden mit Hilfe der Beziehung  $\chi(0) = C \frac{1-P_0}{T_K}$  [Mül84, Liu92] bestimmt, wobei  $C$  die Curie-Konstante der energetisch niedrigsten  $4f$ -Zustände ( $j = \frac{5}{2}$ ) beschreibt und  $P_0$  die Wahrscheinlichkeit, ein leeres korreliertes Orbital vorzufinden. Wiederum ergibt sich eine gute Übereinstimmung des Verhältnisses der Werte beider Phasen mit den Neutronenspektroskopiedaten.

Der Vergleich der Rechnung mit den Daten der Photoemissionsexperimente [Wie84, Wui83] ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Da die gemessenen Spektren von den Anregungen der korrelierten Schale dominiert werden, werden die Daten mit den partiellen  $f$ -Zustandsdichten verglichen. Desweiteren wurden die theoretischen Zustandsdichten mit den experimentellen Auflösungsvermögen von  $0.4$  eV verbreitert. Die theoretischen  $f$ -Spektren sowie das Photoemissionsexperiment [Wie84] weisen für beide Phasen die Struktur des (N=1)-Bandes auf, die einer Anregung von einer leeren korrelierten Schale in einen Zustand mit einem Elektron in der  $f$ -Schale entspricht. Im inversen Photoemissionsxperiment [Wui83] zeigen die gemessenen Spektren eine Struktur von 3 bis 7 eV, die Anregungen in finale Multiplettzustände mit zwei Elektronen in der korrelierten Schale entsprechen. Die berechneten Kurven weisen in diesem Bereich nur ein strukturloses



**ABBILDUNG 5.15:** Vergleich der partiellen  $f$ -Zustandsdichten mit den Ergebnissen eines Photoemissionsexperiments [Wie84] (links) und eines inversen Photoemissionsexperiments [Wui83] (rechts). Der obere Teil der Abbildung zeigt die Ergebnisse für  $\alpha$ -Ce der untere für  $\gamma$ -Ce bei einer Temperatur von  $T = 580$  K. Die theoretischen Kurven wurden mit einer effektiven Verbreiterung von  $0.4$  eV dargestellt, die die experimentelle Auflösung nachahmt.

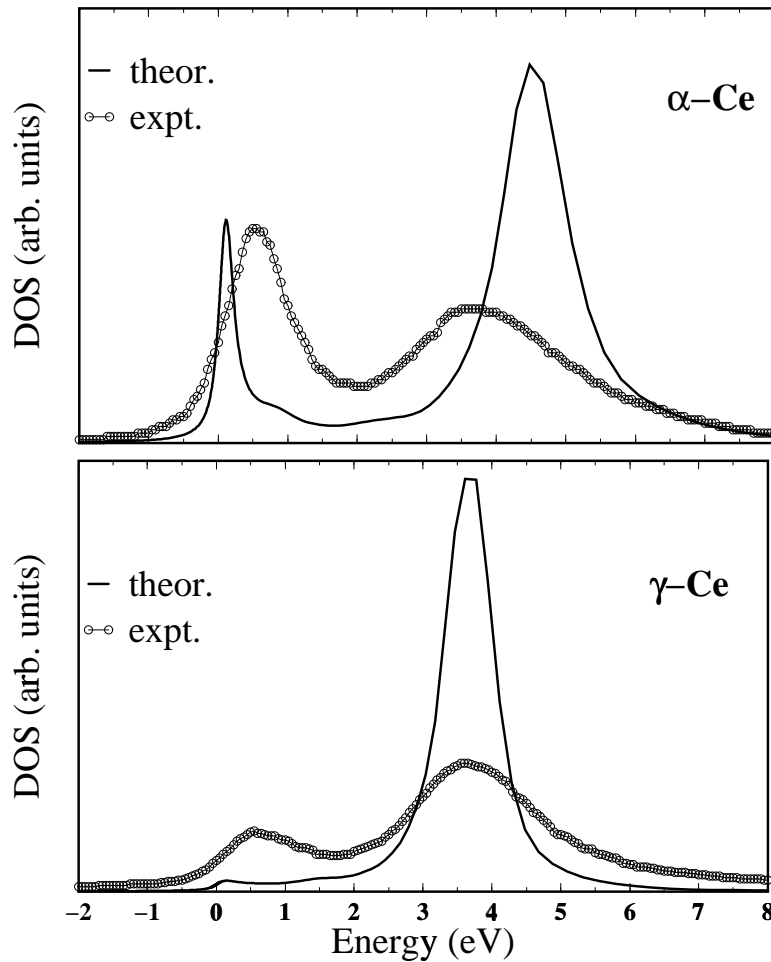
Maximum auf, was das Resultat eines zu stark vereinfachten lokalen Wechselwirkungsmodells ist und einfach einer Anregung in den vielfach entarteten Zweiteilchenzustand entspricht. Die Diskrepanz liegt in der Vernachlässigung der lokalen Austauschwechselwirkung. Aufgrund einer verkürzten Rechenzeit wurde auf eine genauere Beschreibung der Korrelation für Ce verzichtet.

Der in  $\alpha$ -Ce experimentell beobachtete Peak bei etwa  $0.5$  eV ist einer Anregung in einen einfach besetzten  $4f^1$ -Zustand zugeordnet. In der experimentellen Auswertung wird erkannt, dass dieser durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten ist. Die berechnete partielle  $f$ -Zustandsdichte zeigt in diesem Bereich

eine scharfe Kondo-Resonanz, was der Anregung aus einen Singulett-Zustand zwischen dem  $f$ -Elektron und einem Spin aus der Umgebung um das  $f$ -Elektron in einer Triplett-Zustand entspricht. Die Resonanz im experimentellen Spektrum kann der Kondo-Resonanz zugeordnet werden. Da innerhalb der theoretischen Beschreibung die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht betrachtet wurde, kann konsequenter Weise eine Aufspaltung dieses Peaks in den Rechnungen nicht beobachtet werden. Dennoch ist bekannt, dass eine Aufspaltung der Entartung der Einteilchenzustände eine Aufspaltung der Kondo-Resonanz verursacht [Cos00]. Eine Berücksichtigung einer derartigen Wechselwirkung, die methodisch durchaus behandelbar ist, würde daher in der hier vorgestellten Methode ebenso eine Aufspaltung liefern. Eine Betrachtung mit zusätzlicher Niveaufspaltung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung wäre sinnvoll, und eine experimentelle Aufspaltung von  $0.3\text{eV}$  [Wui83] würde bei einer Peakbreite von  $0.5\text{ eV}$  durchaus beobachtbar sein.

Im unteren Teil der Abbildung 5.15 wird für  $\gamma$ -Ce der Vergleich von Rechnung und Experiment dargestellt. Sowohl im theoretischen als auch im experimentellen Spektrum zeigt sich keine Kondo-Resonanz, was auf eine geringere Hybridisierung zurückzuführen ist. Da die NCA zur Lösung des in der DMFT auftretenden Störstellenproblems die Kondo-Temperatur  $T_{K,\gamma} = 33\text{ K}$  unterschätzt, und da ebenso die realistische Energieskala  $T_{K,\gamma}^{exp} = 60\text{ K}$  [Mur93] weit unterhalb der Übergangstemperatur für den isostrukturellen Phasenübergang liegt, kann in guter Näherung trotz des systematischen Fehlers der NCA das errechnete Spektrum als gültig für die Hochtemperaturphase angenommen werden, da die Kondo-Skala bei den experimentellen Daten sowie bei dem theoretisch verwendeten Parameter, der Temperatur von  $T = 580\text{ K}$ , keine Rolle spielt.

Das resonante inverse Photoemissionsspektrum (RIPES) der beiden Phasen zeigt bei einem Vergleich mit den theoretischen Kurven in Abbildung 5.16 das gleiche Bild. In den theoretischen Kurven wird dabei eine der experimentellen Auflösung entsprechende Verbreiterung von  $0.1\text{ eV}$  berücksichtigt. Die Diskrepanz der ( $N=2$ )-Bänder durch die Vernachlässigung von Austauschtermen ist hierbei erneut augenfällig. Bei der niedrigeren experimentellen Auflösung ist zusätzlich die scharfe Kondo-Resonanz im theoretischen  $f$ -Spektrum von  $\alpha$ -Ce gegenüber dem breiten experimentell beobachteten Peak auffällig. An dieser Stelle wird zum einen die Unterschätzung der Kondo-Skala innerhalb der NCA sichtbar, die eine zu geringe Breite der Kondo-Resonanz liefert. Allerdings würde eine doppelte Breite der Resonanz, die einer realistischen Kondo-Temperatur von  $T_K = 2000\text{ K}$  (siehe Tabelle 5.2) entsprechen würde, das hochauflösende Spektrum auch nicht zur Gänze erklären. Nur die zusätzliche theoretische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung [Wui83], die eine Aufspaltung von  $0.3\text{ eV}$  liefert, würde die theoretischen Ergebnisse in Übereinstimmung mit dem RIPES-Experiment bringen. Eine weiterführende Betrachtung in dieser Richtung, die nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt, wäre zur Überprüfung der Güte der LDA+DMFT-Methode erstrebenswert.



**ABBILDUNG 5.16:** Vergleich der theoretischen Daten für  $\alpha$ -Ce (oben) und  $\gamma$ -Ce (unten) bei einer Temperatur von  $T = 580$  K mit dem inversen Photoemissionsspektrum (RIPES) [Gri97]. Das theoretische  $f$ -Spektrum wurde hierbei mit der experimentellen Verbreiterung von  $0.1$  eV versehen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Realisierung der LDA+DMFT-Methode auf schwere Fermionensysteme erweist sich als äußerst vielversprechend, zumal es gelungen ist, korrelierte und nicht korrelierte itinerante Zustände in einer allgemeinen Beschreibung zu vereinen. Vor allem in diesen Systemen ist es äußerst wichtig, die innerhalb der Methode unterschiedlichen Zustände in der Renormierung der korrelierten Schale zu betrachten, zumal das Zusammenspiel von korrelierten und nicht korrelierten Zuständen die Physik in diesen Systemen wesentlich bestimmt. Daher müssen alle Hybridisierungsprozesse, die für die korrelierte Schale eine Rolle spielen, im Rahmen der DMFT erfasst werden. Die Berechnung der Einteilchenspektren sowie die Bestimmung der Kondo-Temperatur oder auch der statischen magnetischen Suszeptibilität liefert qualitativ gute Übereinstimmung

---

mit dem Experiment. Jedoch liegen die Resultate quantitativ gesehen in mäßiger Übereinstimmung mit dem Experiment vor, was wesentlich von der Lösungsmethode des in der DMFT zu lösenden Störstellenproblems für die korrelierte Schale abhängt. Die Behandlung des resultierenden Problems mit anderen quantitativ fähigeren Methoden wäre daher äußerst vielversprechend.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Beschreibung von stark korrelierten Multiniveau-Elektronensystemen in Festkörpern. Die Vielzahl der in der Natur auftretenden Fragestellungen um derartige Multilevelprobleme ist derart groß, dass sich diese Arbeit auf einige Vertreter dieser korrelierten Systeme beschränkt. Die Auswahl der behandelten Materialien wurde so getroffen, dass am Ende dieser Arbeit, unterstützt durch die konsequente Wahl von immer komplexeren Problemstellungen, eine Methode zur Verfügung steht, mit der entartete und nicht entartete Multiniveausysteme unter dem Einfluss von starken lokalen Korrelationen näherungsweise gelöst werden können. Hierbei wurde zur Lösung des Vielteilchenproblems die dynamische Molekularfeldtheorie (DMFT) verwendet, mit der es, wie an einigen Beispielen dargelegt, auch möglich ist, symmetriegebrochene Phasen zu untersuchen. Insbesondere steht in der vorliegenden Arbeit die Verknüpfung der Vielteilchentheorie in der dynamischen Molekularfeldnäherung mit der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichteapproximation (LDA), einer effektiven Einteilchentheorie, im Vordergrund. Die Verbindung dieser zwei Methoden ermöglicht es, die Vorteile beider Theorien in einem parameterfreien Rechenschema zu nutzen. Hierbei fließen die Einteilcheneigenschaften sowie die Wechselwirkungsparameter, die durch die LDA in guter Qualität bestimmt werden können, in die DMFT-Rechnung ein. Die mit dem Experiment erzielten Übereinstimmungen stellen in eindrucksvoller Weise das hohe Potenzial dieser Methode dar, mit der Mott-Isolatoren, itinerante Ferromagnete sowie heavy-fermion-Systeme materialwissenschaftlich untersucht werden können.

### 6.1 Modellrechnungen

Die wesentliche Näherung der DMFT zur Lösung eines lokal stark korrelierten gitterperiodischen Problems besteht darin, die Einteilchenselbstenergie als rein lokal bzw. gleichbedeutend dazu als unabhängig vom Impuls anzunehmen. Dabei behält diese Größe jedoch ihren dynamischen Charakter. Diese Näherung

ermöglicht es, das Gitterproblem auf ein effektives Störstellenproblem abzubilden, und auf diese Weise ein selbstkonsistentes Rechenschema zur numerischen Lösung des Vielteilchenproblems zu konstruieren. Die Abbildung verlagert das Vielteilchenproblem auf die Lösung des effektiven Störstellenproblems, welches mit einer numerischen Methode gelöst wird.

In einem ersten Schritt wird daher zunächst das Multilevel-Störstellenmodell untersucht. Dieses beschreibt eine Störstelle von atomarem Charakter mit entarteten bzw. nicht vollständig entarteten Zuständen (Orbitalen), auf der zwischen den Elektronen, die die einzelnen Orbitale besetzen, eine starke lokale Wechselwirkung wirkt. Das resultierende atomare Problem kann durch Diagonalisierung sehr leicht gelöst werden, jedoch führt die Hybridisierung an ein Reservoir von Leitungselektronen eine nicht triviale Problemstellung ein. In dieser Arbeit wird das resultierende Problem mit Hilfe der Non-Crossing-Approximation (NCA) gelöst, die innerhalb einer Resolventenstörungstheorie in der Hybridisierung unter anderem die Berechnung der Einteilchenselbstenergie bzw. der Einteilchen-Greenfunktion ermöglicht. Die den einzelnen Zuständen der atomaren Störstelle zugeordneten Resolventen werden unter der ausschließlichen Berücksichtigung von Graphen mit nicht kreuzenden Leitungsbandlinien renormiert, was eine selbstkonsistente Berechnung der Resolventen zulässt.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit auf mehrere Niveaus erweiterten numerischen Methode zur Lösung des Störstellenproblems wird zunächst das Transportverhalten von Quantendots untersucht (**Abschnitt 4.1**). Der Leitwert wird dabei in Abhängigkeit von der gate-Spannung, mit der der Füllstand des Quantenpunktes kontrolliert werden kann, sowie von der Drain-Source-Spannung, der Differenz der Fermi-Energien der an den Dot gekoppelten Leitungselektronenbäder (Source/Drain), bestimmt.

Im Coulomb-Blockade-Regime, d.h. bei schwacher Hybridisierung der Leitungselektronenbäder mit den Dotzuständen, wird ein Störstellenmodell mit zwei Einteilchenniveaus betrachtet, welches ein Minimalmodell für Quantendots mit nahezu entarteten Niveaus darstellt. Durch die Verwendung des bloßen Additionsspektrums für einen Quantenpunkt mit realistischen Parametern für die Hundsche Kopplung  $J$ , der intra-orbitalen Coulombenergie  $U$ , der inter-orbitalen Coulombenergie  $U'$  und einer Niveaufspaltung  $\Delta\varepsilon$  wird nicht nur die Form der Coulomb-Blockade-Täler in der differentiellen Leitfähigkeit verifiziert, sondern auch die experimentell gefundenen Signaturen von angeregten Zuständen in den jeweiligen N-Teilchenunterräumen des Dots aufgrund der zugrundeliegenden Multipllettstruktur im Modell gefunden.

Die erst kürzlich experimentell realisierbaren künstlichen Atome zeigen neben Schaleneffekten ebenso den in der Festkörperphysik seit langem bekannten Kondo-Effekt, der bei magnetischen Störstellen in Metallen entdeckt wurde. In einem nächsten Schritt wird daher auf stark gekoppelte Quantenpunkte im so-

genannten Kondo-Regime eingegangen, die eine hohe Hybridisierung der Leitungsbandzustände mit den lokalen Niveaus der künstlichen Störstelle von der Größenordnung von einem Zehntel der intra-orbitalen Coulombenergie besitzen. Die Anzahl der lokalen Einteilchenniveaus ist hierbei ebenso innerhalb eines minimalen Modells für entartete Einteilchenzustände auf zwei festgelegt.

Zunächst wird im Falle einer verschwindenden Hundschen Kopplung ein vereinfachtes Wechselwirkungsmodell betrachtet, in dem nur repulsive gleich große intra- und inter-orbitale Coulombwechselwirkungen zwischen den Elektronen auf dem Dot wirken. Bei hohen Temperaturen beobachtet man das übliche Coulomb-Blockade-Verhalten. Bei immer tieferen Temperaturen zeigen sich in allen Coulomb-Blockade-Minima Effekte der Kondo-Physik. Das Auftreten einer Kondo-Resonanz an der Fermi-Kante im Spektrum des Quantendots bei allen Füllständen führt zu immer höheren Leitwerten bis hin zum völligen Ausschmieren der Minima bei den tiefsten untersuchten Temperaturen. Der Kondo-Effekt, der bei lokalisiertem nicht verschwindendem Gesamtspin auf der Störstelle zu beobachten ist, wird für alle Teilchenzahlen außer dem leeren und voll besetzten Quantenpunkt gefunden. Aufgrund der Entartung des lokalen Einteilchenniveaus und der Entartung der N-Teilchenzustände ist die Effizienz des Kondo-Effekts sehr hoch, so dass man für alle gate-Spannungen, die 1, 2 und 3 Teilchen auf dem Dot implizieren, einen Kondo-Effekt ungeachtet der Teilchenzahl beobachten kann. Die Einfachheit des Wechselwirkungsmodells liefert somit ein Leitwertverhalten, welches keinen even-odd-Effekt zeigt bzw. keine Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Leitwertminima für gerade und ungerade Füllstände beobachten läßt.

Durch die Erhöhte Anzahl von Tunnelkanälen, die durch die Entartung der Einteilchenniveaus gegeben sind, erhöht sich der maximal erreichbare Leitwert bei äußerst tiefen Temperaturen auf ein Vielfaches des Wertes  $\frac{2e}{h}$ , welches durch den Entartungsgrad der Niveaus gegeben ist. Dieser Tieftemperaturlimes, der unter dem Namen unitärer Limes bekannt ist, wird in der verwendeten Non-Crossing-Approximation (NCA) nicht erreicht. Dieses Defizit im Vergleich zur exakten numerischen Renormierungsgruppentheorie (NRG), die diesen Grenzfall erreicht, liegt an der Vernachlässigung von kreuzenden Graphen innerhalb der NCA. Dennoch stellt die hier verwendete Methode bei experimentell zugänglichen Temperaturen eine durchaus qualitativ gute, mit der NRG übereinstimmende Theorie dar.

Bei Berücksichtigung der Hundschen Kopplung, für die ein Wert von einem Zehntel der intra-orbitalen Coulombenergie veranschlagt wird, und der charge-flip-Wechselwirkung, die dieselbe Größenordnung besitzt wie die Hundsche Wechselwirkung, zeigt sich ein even-odd-Effekt in der Leitwertskurve. Während sich in den Regionen der gate-Spannung, in denen sich eine ungerade Anzahl von Teilchen auf dem Dot befinden, der Kondo-Effekt durch einen Anstieg des Leitwertes bei Erniedrigung der Temperatur zeigt, ist bei den betrachteten Temperaturen kein Anstieg in der Region zu verzeichnen, in der zwei Teilchen auf dem Dot

situiert sind. Der Grundzustand des Zweiteilchenuntertraumes besitzt zwar den Gesamtspin 1, der durch die Leitungsbandzustände abgeschirmt werden sollte, jedoch reduziert die Multiplett-Aufspaltung die Effektivität des Vielteilcheneffektes derart, dass in dem berücksichtigten Temperaturbereich kein Kondo-Effekt zu beobachten ist. Der Anstieg des Leitwerts in den Bereichen, in denen die Resonanz auftritt, und das Verhalten der Leitwertmaxima kann im Einklang mit dem Experiment gefunden werden.

In einer weiteren Leitwertberechnung für obiges theoretische Modell bei nicht verschwindender Einteilchenniveaufspaltung wird die Effizienz der Vielteilcheneffekte durch die eintretende Reduktion der Entartung geschwächt. Als Folge erniedrigt sich die Kondo-Skala und der Leitwert sinkt im Vergleich zum obigen Fall für die Füllstände mit einem und drei Elektronen auf dem Quantenpunkt. Bei sukzessiver Erhöhung der Aufspaltung kann aufgrund der veränderten Anregungsstruktur der Übergang zu einem Bereich gefunden werden, in dem die Einteilchenniveaus bei Erhöhung des gate-Potenzials nacheinander mit jeweils zwei Elektronen besetzt werden. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Energiegewinn durch die Hundsche Kopplung bzw. durch das Ausrichten der Elektronenspins gegenüber der Einteilchenniveaufspaltung zu gering ist. In diesem Fall kann zur theoretischen Beschreibung ebenso ein Einlevelmodell herangezogen werden.

Im Nichtgleichgewicht, d.h. bei unterschiedlichen chemischen Potenzialen der Source- und Drain-Elektronensysteme, wird die Kondo-Resonanz im Einteilchenspektrum des Quantendots energetisch aufgespalten. Die beiden Strukturen der Resonanz liegen nun an den unterschiedlichen Fermi-Kanten der Leitungsbänder. Die Aufspaltung der Resonanz mindert den Effekt der Kondo-Physik im Leitwert. Im Ladungsfluktuationsspek des Leitwertes, der eine Zweiteilchenanregungen beschreibt, zeigt sich eine Aufspaltung, die der Triplet-Singulett-Aufspaltung im Zweiteilchenuntertraum des Dots entspricht. Diese Signatur von angeregten Zuständen ist analog zu denen, die im Coulomb-Blockade-Regime zu beobachten sind. Eine derartige Aufspaltung sollte demnach auch in Experimenten in Quantenpunkten im Kondo-Regime zu beobachten sein, was in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wurde.

Bei einer sehr hohen Hybridisierung von der Hälfte der intra-orbitalen Coulombwechselwirkung wird die Abhängigkeit des Leitwertes von der Niveaufspaltung betrachtet. Innerhalb der Rechnung kann bei variabler Aufspaltung der Grundzustand des Zweiteilchenuntertraumes des Quantenpunktes wechseln. Bei niedriger Aufspaltung ist dieser durch einen Triplet-Zustand gegeben, bei hoher durch einen Zustand mit verschwindenden Gesamtspin. Die hohe Hybridisierung mit den Leitungselektronenbädern führt dazu, dass im even-Tal des Leitwerts für das System mit dem Triplet-Grundzustand ein Kondo-Effekt beobachtet werden kann. Ist die Niveaufspaltung allerdings derart groß, dass der Grundzustand des Zweiteilchenuntertraumes verschwindenden Gesamtspin aufweist, so wird der Kondo-Effekt aufgrund der Absenz eines ungepaarten Spins auf dem Dot nicht

beobachtet. Da aber die Niveauaufspaltung mit der Geometrie bzw. Konstruktion des Quantenpunktes bestimmt ist, ist es nicht verwunderlich, dass in manchen Experimenten eine Absenz des even-odd-Effektes beobachtet wird und in manchen Systemen dieser vorliegt. Die theoretische Behandlung dieser Fragestellung kann daher die scheinbar widersprüchlichen Resultate in der Literatur aufklären.

Nachdem die Lösung des Multilevel-Störstellenmodells anhand von Rechnungen für Quantenpunkten vorgestellt wurde, wird im nächsten Abschnitt die Methode innerhalb der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) eingesetzt, um eine Lösung des Multiband-Hubbardmodells zu gewinnen (**Abschnitt 4.2**). Der Hamiltonoperator des betrachteten Multibandmodells besitzt eine kinetische Struktur, die in den hier getätigten Modellrechnungen innerhalb eines tight-binding-Ansatzes formuliert ist. Desweiteren werden lokale Zweiteilchenwechselwirkungen berücksichtigt, die das Modell zu einem nicht exakt lösbaeren Problem erheben. Im Falle eines einzigen nicht entarteten Bandes beschränkt sich die Wechselwirkung auf einen intra-orbitalen Term, dessen Größe mit der sogenannten Hubbard-Wechselwirkung  $U$  bezeichnet wird. Dieses Modell genügt zum Beispiel, die Korrelationen der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen in Hochtemperatursupraleitern zu erfassen. Im Falle von mehreren atomaren Einteilchenniveaus bzw. bei entarteten Zuständen treten zudem inter-orbitale Terme in der Wechselwirkung hinzu. Dazu gehören die Parameter der inter-orbitalen Coulombwechselwirkung  $U'$ , der Hundschen Kopplung  $J$  und des sogenannten charge-flip- oder pair-hopping-Terms, der von der gleichen Größenordnung wie die Hundsche Kopplung ist. Aufgrund der Konstruktion der propagierten NCA-Methode ist es desweiteren möglich, alle Terme der lokalen Zweiteilchenwechselwirkungsmatrix zu betrachten. Zur besseren Überschaubarkeit der Anregungsspektren und aufgrund des reduzierten Rechenaufwands wird in der hier vorliegenden Dissertation jegliche Wechselwirkung, deren Wert geringer als die Hundsche Kopplung  $J$  ist, vernachlässigt.

Am Beginn der modelltheoretischen Betrachtung des Multibandmodells werden zunächst die Effekte der Entartung betrachtet und mit den exakten Resultaten einer Quanten-Monte-Carlo-Rechnung, die zur Lösung des Störstellenmodells bereits eingesetzt wurde, verglichen. Um diese Effekte genauer zu studieren und um Anschluss an Rechnungen zum Einbandmodell zu erlangen, wird ein stark vereinfachtes Wechselwirkungsmodell zu Rate gezogen. Dabei werden bei verschwindender Hundschen Kopplung  $J$  und ohne den sogenannten charge-flip-Term nur die repulsiven intra- und inter-orbitalen Wechselwirkungen ( $U = U'$ ) betrachtet, und für die prominenten Füllstände von einem Elektron pro Gitterplatz und Halbfüllung die lokalen Zustandsdichten bei einer wechselwirkungsfreien Bandbreite von der halben Coulombenergie  $U$  untersucht. Hierbei zeigen sich in den Zustandsdichten Ladungsfluktuationspeaks, die im Abstand von der Größe der Wechselwirkung  $U$  von einander getrennt sind.

Die lokale Zustandsdichte für ein Elektron pro Gitterplatz zeigt eine systematische Struktur. Aufgrund der Entartung weist das spektrale Gewicht der par-

tiellen Zustandsdichten der ( $N=1$ )-Ladungsfluktuation bzw. des ( $N=1$ )-Bandes eine Größe von  $\frac{1}{2N_{deg}}$  auf, wobei  $N_{deg}$  die Anzahl der entarteten Orbitale wiedergibt. Das ( $N=2$ )-Band dagegen weist bei tiefen Temperaturen überhalb der Kondo-Skala das Gewicht von  $1 - \frac{1}{2N_{deg}}$  auf. Bei sehr hohen Temperaturen sind ebenso die ( $N=3$ )-Bänder zu beobachten, die allerdings für geringe Temperaturen aufgrund der relativ geringen Wahrscheinlichkeit einer Anregung ihr spektrales Gewicht verlieren.

Bei Halbfüllung, bei der die Anzahl der Elektronen pro Gitterplatz der Größe der Entartung  $N_{deg}$  entspricht, weist das spektrale Gewicht des ( $N=N_{deg}$ )- bzw. des ( $N=N_{deg}+1$ )-Bandes bei tiefen Temperaturen in jedem Fall die Größe  $\frac{1}{2}$  auf. Die den Ladungsfluktuationen entsprechenden Peaks weisen zudem die Form der verwendeten ungestörten Zustandsdichte auf, die in diesem Fall durch eine Semi-Ellipse genähert wurde. Die Entartung macht sich bei den Ladungsfluktuationen in der Breite der Bänder bemerkbar, die für steigende Entartung an Größe gewinnt. Im Einband-Fall entspricht diese bei Halbfüllung der der ungestörten Zustandsdichte, für höhere Entartungszahlen nimmt sie linear zu. Dieses Ergebnis für den paramagnetisch ungeordneten Fall ist im Einklang mit der Gutzwiller-Approximation. Die Vernachlässigung von nicht lokalen Fluktuationen in der DMFT bewirkt hierbei das lineare Verhalten. Im Gegensatz dazu liefern Clusterrechnungen ein wurzelhaftes Verhalten, was durch nicht lokale antiferromagnetische Fluktuationen erklärt wird.

Desweiteren wird bei einer Lochdotierung von 5% pro Freiheitsgrad abseits von Halbfüllung das Tieftemperaturverhalten untersucht. Bei einer Temperatur von etwa einem Fünfzigstel der Coulombwechselwirkung zeigen alle Zustandsdichten eine Kondo-Resonanz. In Einklang mit den QMC-Resultaten wird bei steigender Entartung der Transfer von spektralem Gewicht vom Band unterhalb der Fermi-Energie zur Kondo-Resonanz beobachtet. Aus der Verbreiterung der Quasiteilchenresonanz bei steigender Entartung ist zu entnehmen, dass sich die Kondo-Temperatur dabei erhöht. Dies ist nicht verwunderlich, da mit der Zunahme der Entartung die Vielfalt der konstruierbaren antiferromagnetischen Austauschprozesse eines lokalen Spins mit den umliegenden Zuständen des Gitters steigt, was analog in den Rechnungen für Quantendots im Kondo-Regime weiter oben ersichtlich war. Da sich mit steigender Entartung die Bandbreite im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Fall erhöht, bzw. die Korrelationen sich in einem renormierten Hoppingparameter niederschlagen, sind die Korrelationen relativ zur Kinetik gesehen von geringerer Effizienz, was sich auch im Metall-Isolator-Übergang für entartete Systeme in der Zunahme der kritischen Coulombwechselwirkung  $U_C$  ausdrückt. Bei konstanter freier Bandbreite wird im sogenannten cross-over-Bereich des Metall-Isolator-Übergangs bei einer Temperatur von einem Zehntel der freien Bandbreite, bei der die Umwandlung vom Metall zum Isolator bei steigender Wechselwirkung stetig verläuft, eine lineare Zunahme der kritischen Coulombwechselwirkung  $U_C$  mit dem Entartungsgrad registriert, was ebenso im Einklang zur Gutzwiller-Approximation ist.

Im Anschluss daran werden für das Zweibandmodell die Effekte der unterschiedlichen Wechselwirkungsmodelle, die in der Literatur aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten der Lösungsmethoden eingeschränkt sind, für Viertel- und Halbfüllung untersucht. So zum Beispiel werden in der iterativen Störungstheorie (IPT) und in der Quanten-Monte-Carlo-Methode (QMC) ausschließlich dichteartige Wechselwirkungen betrachtet. In der numerischen Renormierungsgruppentheorie (NRG) hingegen kann eine  $SU(2)$ -invariante Hundsche Kopplung, sowie der charge-flip-Term berücksichtigt werden. Dabei stellt sich heraus, dass die Wahl der Wechselwirkung keinen Einfluss auf die Kondo-Skala der Systeme besitzt. Jedoch werden bei Viertelfüllung die Diskrepanzen der nähernden Einschränkungen in der Wechselwirkung deutlich, zumal sich dadurch Unterschiede in der atomaren Multiplett-Struktur ergeben. Die Konsequenz ist eine unterschiedliche Aufspaltung der Ladungsfluktuationsspeaks in der Zustandsdichte. Bei Halbfüllung ist dieser Effekt ebenso vorhanden, jedoch zeigt sich hier, dass bei tiefen Temperaturen die Spektren ähnliches Aussehen erlangen, da das spektrale Gewicht von unwahrscheinlichen Anregungen an Bedeutung verliert.

Ebenso zeigt sich, dass bei unterschiedlicher Wahl des Wechselwirkungsmodells bei Viertelfüllung die gap-Energie variiert. Für dichteartige Wechselwirkung und bei Berücksichtigung des spin-flip-Terms, der die  $SU(2)$ -Invarianz sicherstellt, ergibt sich ein Wert von  $E_{gap} = U - 2J - W$ , bei Berücksichtigung aller Terme größer oder gleich der Hundschen Kopplung, der Wert  $E_{gap} = U - 3J - W$ . Dieses Ergebnis zeigt entscheidende Konsequenzen bei der Wahl der effektiven Wechselwirkungsmodellen und insbesondere der Wahl der Parameter in der Beschreibung von realen Substanzen. Bei Halbfüllung ist aufgrund des temperaturabhängigen Spektrums eine Bestimmung der gap-Energie deutlich erschwert. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich ein Wert von  $E_{gap} = U + J - W$ , was in Einklang mit den Ergebnissen der QMC-Methode steht.

In einem nächsten Schritt wurden die geordneten Phasen des Zweibandmodells für ein räumlich isotropes und in den Orbitalen diagonales tight-binding-Modell untersucht. In einem Besetzungszahl-Temperatur-Phasendiagramm zeigt sich um Viertelfüllung eine Neel-artige orbital geordnete Phase, die bei weiterer Erniedrigung der Temperatur zusätzlich einen Übergang zum Ferromagnetismus zeigt. Um den Bereich der Halbfüllung zeigt das um diesen Füllstand symmetrische Diagramm einen stabilen antiferromagnetischen Bereich. Zwischen diesen Bereichen findet man eine ferromagnetische Phase. Das Phasendiagramm ist in Einklang mit QMC-Ergebnissen, wenngleich dort ein nur dichteartiges Wechselwirkungsmodell betrachtet wurde. Aus Kontrollrechnungen ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede bei ungleicher Wahl der Wechselwirkungsmodelle. Zusätzlich wurden hierbei zur Veranschaulichung der einzelnen Bereiche des Phasendiagramms die partiellen Zustandsdichten der unterschiedlich geordneten Phasen diskutiert. Bemerkenswert ist, dass innerhalb der verwendeten Methode in bereits symmetriegebrochenen Phasen nach neuen Symmetriebrechungen gesucht werden kann, was innerhalb der Literatur in der DMFT-Theorie bislang

einmalig ist. Daher ist es möglich im Weiteren den Grundzustand von  $\text{LaMnO}_3$  zu betrachten, der sowohl orbitale als auch magnetische Ordnung zeigt.

Für die Betrachtung von  $\text{LaMnO}_3$  (**Abschnitt 4.3**), der Muttersubstanz der CMR-Materialien, die bei Substitution von La mit beispielsweise Ca oder Sr den kolossalen Magnetowiderstandseffekt zeigen, wird ein realistischer räumlich anisotroper tight-binding-Ansatz für das zugrunde liegende zweifach entartete  $e_g$ -Elektronensystem zu Rate gezogen. Innerhalb der DMFT-Theorie wird sodann der symmetriebrochene Zustand des Systems in einer Superzellenrechnung für tiefe Temperaturen untersucht. Das reine  $e_g$ -Elektronensystem zeigt bei Erniedrigung der Temperatur zunächst eine orbitale Ordnung vom Typ C ( $T_O = 520 \text{ K}$ ; Neel-artig in der (ab)-Ebene und ferro-artig in c-Richtung). Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur geht das System in einen antiferromagnetischen geordneten Zustand vom Typ A ( $T_N = 330 \text{ K}$ ), eine schichtweise antiferromagnetische Ordnung, über. Der Verlauf des Ordnungsparameters, der die Typ C Ordnung beschreibt, stimmt hierbei mit dem experimentell gemessenen qualitativ überein. Ebenso wird eine Erhöhung dieser Größe beim Übergang in die magnetische Ordnung sowohl im Experiment als auch in den theoretischen Resultaten beobachtet, was diesen Effekt auf die elektronischen Eigenschaften des Systems zurückführen lässt.

Die orbitale Ordnung geht einher mit einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung, die den Effekt der orbitalen Ordnung soweit unterstützt, dass die kritische Temperatur auf einen realistischen Wert erhöht wird. Das Elektronensystem alleine wird innerhalb der DMFT-Rechnung durch eine zu niedrige kritische Temperatur  $T_O$  charakterisiert. Bei zusätzlicher Betrachtung der Gitterfreiheitsgrade durch eine in der Größenordnung realistische statische Niveaufspaltung der Einteilchenenergien wird eine kritische Temperatur von  $T_O \approx 800 \text{ K}$  beobachtet, was in etwa der experimentellen Situation  $T_O^{exp} = 780 \text{ K}$  entspricht. Die antiferromagnetische Übergangstemperatur ist hierbei geringer als  $T_N \leq 200 \text{ K}$ . Eine genauere Bestimmung liegt leider außerhalb der theoretischen Betrachtungsmöglichkeiten der verwendeten Methode (zum Vergleich  $T_N^{exp} = 140 \text{ K}$ ).

Bei der zusätzlichen Berücksichtigung der im System präsenten lokalisierten  $t_{2g}$ -Spins mit  $S = \frac{3}{2}$  wird der Doppelaustausch bei endlicher Lochdotierung von 2% abseits von Viertelfüllung durch die Hundsche Kopplung derart begünstigt, dass der ferromagnetische Zustand mit einer kritischen Temperatur von  $T_C \approx 500 \text{ K}$  an Bedeutung gewinnt, wohingegen die antiferromagnetische Phasengrenze davon nicht beeinflusst wird. Eine zusätzliche antiferromagnetische Superaustausch-Kopplung zwischen den lokalisierten Spins reduziert die ferromagnetische Übergangstemperatur lediglich auf  $T_C \approx 300 \text{ K}$  und erhöht die Phasengrenze zum Typ A Antiferromagneten auf  $T_N \approx 180 \text{ K}$ . Bei exakter Füllung von einem Elektron pro Gitterplatz kann innerhalb der NCA-Methode aufgrund von Renormierungsproblemen bei den ionischen Propagatoren keine Aussage gemacht werden. So kann nur der Vergleich mit der QMC-Methode eine Hilfestellung für

ein vollständiges Bild der CMR-Muttersubstanz geben. Aus einer Rechnung über den ganzen Dotierungsbereich wurde dort die ferromagnetische Phase des Systems untersucht, und man kommt zum Schluss, dass der Doppelaustausch nahe der Viertelfüllung (ein Elektron pro Gitterplatz) an Bedeutung verliert und so der antiferromagnetische Superaustausch die Typ A Ordnung stabilisieren kann. Letztlich kann diesbezüglich allerdings keine standfeste Behauptung aufgestellt werden. Daher kann vermutet werden, dass aufgrund der Korrelationen und der kinetischen anisotropen Struktur das Zusammenspiel der antiferromagnetischen Superaustausch-Kopplung zwischen den lokalisierten  $t_{2g}$ -Spins und dem ferromagnetischen Doppelaustausch bei Viertelfüllung die antiferromagnetische Typ A Ordnung liefert, falls in die Betrachtung ebenso eine durch die Jahn-Teller-Verzerrung modifizierte tight-binding-Struktur in die Rechnung mit einfließt. Der Doppelaustausch sollte dann in der (ab)-Ebene dominieren und dort eine ferromagnetische Ordnung liefern. Der fraglich dominante Superaustausch in c-Richtung sollte die Magnetisierung der Ebenen abwechselnd entgegengesetzt ausrichten.

Die Modellrechnungen für  $\text{LaMnO}_3$  zeigen, dass innerhalb der DMFT komplex geordnete Systeme untersucht werden können. Hierbei kann insbesondere in einer geordneten Phase nach weiteren Phasenübergängen gesucht werden, was besonders für perovskitartige Systeme von großem Vorteil ist. Die Methode empfiehlt sich daher für eine Vielzahl von Anwendungen. In der hier vorliegenden Arbeit werden nur spezielle Ordnungstypen untersucht, was nur einen kleinen Ausschnitt der Fähigkeiten der Methode darstellt. So zum Beispiel könnten geordnete Systeme mit größeren Einheitszellen betrachtet werden, sofern es die Rechenzeit zulässt. Ebenso könnten desweiteren neben den hier beschriebenen magnetischen und orbital geordneten Systemen auch Strukturen mit Ladungsordnung untersucht werden. Insgesamt stellt der in dieser Arbeit gewonnene Einblick in die Vielzahl von Ordnungen in Multibandmodellen daher nur einen kleinen Teil der innerhalb der DMFT beschreibbaren Systeme dar und unterstreicht das hohe Anwendungspotenzial dieser Methode.

## 6.2 Verknüpfung von LDA und DMFT

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Verknüpfung der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichteapproximation (DFT/LDA) und der Dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) vorangetrieben. Die Idee der Verbindung dieser beiden Theorien besteht darin, Schwächen beider Methoden zu eliminieren und die positiven Eigenschaften beider Ansätze in einer ab-initio-Methode für stark korrelierte Materialien zu vereinen.

An dieser Stelle sei bereits erwähnt, dass während dieser Dissertation eine weiterführende Vielteilchenmethode entwickelt worden ist, die zum einen die

DMFT als lokalen Grenzfall und zum anderen eine exakte Lösung des Vielteilchenproblems als anderen besitzt. Innerhalb der hier angesprochenen dynamischen Cluster-Approximation (DCA) werden analog selbstkonsistente Gleichungssysteme gelöst, mit denen über die lokale Näherung hinausgegangen wird und eine  $\vec{k}$ -abhängige Einteilchenselbstenergie bestimmt wird. Eine konsequente Weiterentwicklung der LDA+DMFT-Methode ist daher die LDA+DCA-Methode, in der der Näherung entsprechend nicht lokale Fluktuationen berücksichtigt werden können.

In der hier vorliegenden Arbeit wird zunächst die Methode der LDA+DMFT-Rechnung entwickelt (**Abschnitt 5.1**). Die materialwissenschaftliche Methode der DFT/LDA besitzt die Fähigkeit itinerante Systeme in vortrefflicher Weise zu beschreiben. Hierbei handelt es sich um Substanzen, in denen delokalisierte Zustände die Physik an der Fermi-Kante beschreiben. Im Rahmen eines effektiven Einteilchenformalismus kann die Wechselwirkung der Elektronen im nur von der Dichte abhängigen Austauschkorrelationspotenzial des homogenen Elektronengases beschrieben werden. Für stark korrelierte Systeme mit stark lokalisierten Zuständen ist die Beschreibung der Wechselwirkung auf diesem Niveau unzureichend. Die DMFT hingegen beherrscht die Aufgabenstellung der Vielteilchenphysik, in der innerhalb einer lokalen Näherung für die Einteilchenselbstenergie ein selbstkonsistentes Rechenschema formuliert ist. Die Verwendung der DMFT beschränkt sich allerdings auf parameterbehaftete Modelle, wie z.B. die freie Dispersion der elektronischen Zustände oder die Wechselwirkungsparameter.

Ein erster Schritt zu einer parameterfreien Verknüpfung beider Theorien ist die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter, die seit einiger Zeit innerhalb einer LDA-Superzellenrechnung es ermöglicht, Coulomb- und Austauschwechselwirkung zu bestimmen. Diese Methode liefert Wechselwirkungsparameter im Einklang mit experimentellen Daten aus Photoemissionsexperimenten. Der wesentliche Schritt zur Verknüpfung beider Theorien ist ein Verfahren, welches eine wechselwirkungsfreie Beschreibung der LDA-Bandstruktur bezüglich der Korrelationen unter den korrelierten Zuständen ermöglicht. Diese Methode ist in Anlehnung an die LDA+U-Theorie durch die Extraktion der Wechselwirkungsbeiträge zur totalen Energie in Form des Hartree-Terms gegeben. Mit Hilfe dieser Korrektur ist es möglich, eine Doppelzählung der Wechselwirkungsbeiträge durch die Berücksichtigung der Korrelationen innerhalb der DMFT näherungsweise abzufangen. Mit der Konstruktion einer wechselwirkungsfreien Einteilchenbandstruktur und der Bestimmung der Wechselwirkungsparameter der LDA kann daher eine DMFT-Rechnung innerhalb einer parameterfreien Theorie die Vielteilchenphysik beschreiben.

Als erster Test der LDA+DMFT-Methode wird für den Mott-Isolator  $\text{LaTiO}_3$  (**Abschnitt 5.2**), der ein stark korreliertes an der Fermi-Kante liegendes  $t_{2g}$ -Elektronensystem besitzt, eine Rechnung angestellt. Die verwendete NCA-Nähe-

rng zur Lösung des innerhalb der DMFT zu Grunde liegenden effektiven Multi-Level-Störstellenmodells liefert innerhalb der LDA+DMFT-Rechnung Übereinstimmung mit den Daten aus dem Photoemissionsexperiment. Das im Spektrum vorhandenen untere Hubbard-Band stimmt in Lage und Bandbreite mit dem experimentell gefundenen spektralen Gewicht unterhalb der Fermi-Kante überein. Die Energielücke zwischen dem unteren Hubbard-Band und der Ladungsfluktuation, die eine Zweiteilchenanregung beschreibt, ist im Einklang mit der experimentell beobachteten. Die Übereinstimmung mit dem Experiment zeichnet die Methode als qualitative Beschreibungsmöglichkeit für stark korrelierte Materialien aus.

Das Ergebnis für die partielle  $t_{2g}$ -Zustandsdichte stimmt mit anderen Methoden zur Lösung des in der LDA+DMFT resultierenden effektiven Störstellenmodells überein. Sowohl die vor dieser Arbeit bekannte Realisierung mit Hilfe der iterativen Störungstheorie (IPT), als auch die im Verlauf dieser Dissertation publizierte Rechnung innerhalb eines Quanten-Monte-Carlo-Ansatzes (QMC) bestätigen die hier gezeigten Ergebnisse qualitativ.

Wie auch in der Modelltheorie unterscheiden sich die unterschiedlichen Ansätze zur Lösung des Störstellenproblems in der hier obliegenden Aufgabe. Die IPT- und auch die QMC-Rechnung verwenden eine dichteartige repulsive Wechselwirkung zur Beschreibung der Korrelationen. Die hier verwendete NCA-Rechnung offenbart die Möglichkeit die volle lokale Coulombmatrix in einer Rechnung zu berücksichtigen. Um einen Vergleich mit den unterschiedlichen etablierten und auch zukünftig entwickelten Methoden zu ermöglichen, werden unterschiedliche Wechselwirkungsmodelle bis hin zur Berücksichtigung aller Beiträge von der Größenordnung der Hundschen Kopplung untersucht und diskutiert.

Desweiteren wird ein Vergleich der Ergebnisse aus den unterschiedlichen LDA-Rohdaten für das näherungsweise kubische und orthorhombische Kristallgitter getätigt. Die unterschiedlichen kinetischen Eigenschaften der zu Grunde liegenden Elektronensysteme machen sich hierbei in einer Schwerpunkts- und Bandbreitenveränderung des unteren Hubbard-Bandes bemerkbar.

Da es innerhalb der Superzellenrechnung für die Bestimmung der Coulombwechselwirkung unterschiedliche Berechnungsphilosophien gibt, können ebenso diese untersucht werden. Eine Berechnung der mittleren Coulombenergie unter Berücksichtigung aller Zustände in der Abschirmung der Wechselwirkung liefert einen Wert von  $\bar{U} = 4 \text{ eV}$ . Vernachlässigt man hierbei die Abschirmungseffekte der  $e_g$ -Elektronen, so ergibt sich ein Wert von  $\bar{U} = 6 \text{ eV}$ . Der Vergleich der Zustandsdichten und insbesondere der Energielücke zwischen den unterschiedlichen Ladungsfluktuationen mit experimentellen Daten ergibt, dass für die Rechnung mit dem Coulombparameter für die volle Abschirmung die realistischere Energielücke hervorgeht, was die Bestimmung des Coulombparameters in zukünftigen Rechnungen festlegt.

In einem nächsten Schritt wird das Rechenschema auf ein nicht vollständig

entartetes System von korrelierten Zuständen für den Bandferromagneten Nickel angewendet (**Abschnitt 5.3**). Durch die Kristallfeldaufspaltung wird in diesem Material die korrelierte d-Schale in  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände aufgespalten. Desweiteren wird hierbei der Formalismus auf die Untersuchung von symmetriegebrochenen Phasen ausgeweitet, da Nickel im Grundzustand als Ferromagnet vorliegt. Die kinetische Struktur wird hierbei durch eine paramagnetische LDA-Rechnung gegeben, die auf ein tight-binding-Modell für die orthogonale Basis der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände projiziert wurde. Mit Hilfe dieses tight-binding-Modells für 5 Bänder fließt daher die kinetische Struktur einer DFT/LDA-Rechnung in das Rechenschema ein. Als Parameter werden hierbei für die intra-orbitale Coulombwechselwirkung  $U = 3 \text{ eV}$  und für die Hundsche Kopplung  $J = 0.5 \text{ eV}$  verwendet, die größenordnungsmäßig mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen.

Eine Rechnung bei einer Temperatur von  $T = 1160 \text{ K}$  für das paramagnetische Nickel liefert eine totale Zustandsdichte mit drei Ladungsfluktuationspeaks. Dem (-6 eV)-Satelliten, einem Band nahe und unterhalb der Fermi-Energie und einem Band überhalb der Fermi-Kante. Die Position des in der Literatur oft zitierten (-6 eV)-Satelliten unterstreicht hierbei nicht nur die qualitativen Fähigkeiten der verwendeten Methode, sondern verifiziert im Rahmen der Näherungen den verwendeten Wert des Coulombparameters, zumal sich die Position gemäß der Größe der Wechselwirkung bei höheren Werten zu niedrigeren Energien und bei geringeren Werten in Richtung zur Fermi-Energie verschiebt. Der (-6 eV)-Satellit ist hierbei als Ladungsfluktuationspeak identifiziert. Er entspricht einer Anregung in einen 8-Teilchenzustand der korrelierten Schale, die in einem Photoemissionsexperiment getätigt werden kann. Die berechnete Zustandsdichte ist hierbei im Einklang mit dem Experiment.

In der Untersuchung der Bandbreite ergibt sich ein durchaus realistischer Wert von etwa  $W_{eff} = 3 \text{ eV}$ , was in hervorragenden Einklang mit dem Experiment steht ( $W_{eff}^{expt} = 3.2 \text{ eV}$ ). Die reine DFT/LDA-Rechnung liefert hierbei einen viel zu großen Wert  $W_{LSDA} = 4.2 \text{ eV}$ , und der LDA+DMFT-Ansatz überzeugt daher durch eine Renormierung dieser Größe auf eine mit dem Experiment qualitativ im Einklang befindlichen Wert.

Bei tieferen Temperaturen wurde die ferromagnetische Ordnung des Systems untersucht. Die kritische Temperatur aus der Rechnung  $T_C = 735 \text{ K}$  ist in qualitativ guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von  $T_C^{expt} = 627 \text{ K}$ , zumal die verwendete Molekularfeldnäherung nicht lokale Fluktuationen ausschließt und so die kritische Temperatur überschätzt wiedergibt. Die Magnetisierung  $M = 0.41\mu_B$  und die Austauschaufspaltung  $\Delta\varepsilon_X = 0.12 \text{ eV}$  bei der geringsten betrachteten Temperatur von  $T = 232 \text{ K}$  werden tendenziell zu klein wiedergegeben ( $\Delta\varepsilon_X^{expt}(293 \text{ K}) = 0.28 \text{ eV}$ ,  $M_{t_{2g}+e_g}^{expt} = 0.67\mu_B$ ), was allerdings wohl an der zu kleinen empirischen Wahl für die Hundsche Kopplung  $J = 0.5 \text{ eV}$  ( $J^{expt} = 0.8 \text{ eV}$ ) liegt.

Im Großen und Ganzen besticht die LDA+DMFT-Methode durch die Viel-

zahl von Systemeigenschaften, die qualitativ gut beschrieben werden können. Ein Vergleich mit einer erst kürzlich vorveröffentlichten LDA+DMFT-Studie, die sich der Quantum-Monte-Carlo-Methode zur Lösung des effektiven Störstellenmodells bedient, zeigt hervorragende Übereinstimmung mit den hier präsentierten Ergebnissen. Der Vergleich der beiden LDA+DMFT-Ansätze zeigt die hohe Qualität der verwendeten NCA-Methode, da es sich hierbei im Gegensatz zur QMC-Methode um einen approximativen Lösungsweg über eine Störungstheorie in der Hybridisierung an die effektive Störstelle handelt.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird das heavy-fermion-System Cer behandelt (**Abschnitt 5.4**). Dieses korrelierte System ist eine Substanz aus der Lanthan-Reihe und besitzt nur ein  $f$ -Elektron. Es zeichnet sich durch einen isostrukturellen Phasenübergang bei  $T_{iso} = 141\text{ K}$  aus. Hierbei wird bei Erniedrigung der Temperatur die Verkleinerung der (fcc)-Einheitszelle um 17% bei einem Druck von einer Atmosphäre beobachtet. Dabei verändert sich durch einen erhöhten Überlapp der atomaren Wellenfunktionen die kinetische Struktur des Systems drastisch. Die stark lokalisierten  $f$ -Zustände sind in der Tieftemperaturphase aufgrund des erhöhten Überlapps einer stärkeren Hybridisierung an benachbarte Zustände ausgesetzt, was die Physik der unterschiedlichen Phasen maßgeblich beeinflusst.

Im Rahmen einer LDA+DMFT-Studie werden hier die partiellen Zustandsdichten für beide Phasen der korrelierten Substanz untersucht. Hierbei ist es essentiell, dass innerhalb der selbstkonsistenten Rechnung alle in der DFT/LDA berücksichtigten Zustände ebenso auch in der LDA+DMFT-Rechnung untersucht werden. Dies geschieht durch die Lösung eines effektiven Störstellenproblems, in dem die korrelierten  $f$ -Zustände an effektive Leitungsbänder koppeln, welche inhärent die Hybridisierung an benachbarte korrelierte Zustände ( $f$ ) sowie auch an itinerante nicht korrelierte Zustände ( $spd$ ) beschreiben.

Die Verwendung von korrelierten ( $4f$ ,  $5d$ ) und unkorrelierten Zuständen ( $6s$ ,  $6p$ ) ist hierbei wichtig, da alle zur Zustände zur Hybridisierung beitragen, zumal die  $f$ -Schale eines Gitterplatzes an alle benachbarten Zustände (korrelierte und nicht korrelierte) hybridisiert. Die LDA+DMFT-Methode bietet sich in der Beschreibung dieser Substanz besonders an. Eine modellhafte Beschreibung im Rahmen eines Multiband-Hubbardmodells im konventionellen Sinn betrachtet nur die korrelierten  $f$ -Zustände, und das periodische Andersonmodell, in dem lokalisierte Spins an ein Leitungsband koppeln, würde die  $f$ - $f$ -Hybridisierung vernachlässigen. Somit stellt die Berücksichtigung aller Zustände im Rahmen der LDA+DMFT-Rechnung eine Möglichkeit dar, beide Modelle mit dem Vorteil, von bereits in der DFT/LDA bestimmten kinetischen Eigenschaften zu starten, zu vereinen.

Die Rechnungen mit den unterschiedlichen Gitterparametern ergeben unterschiedliche Kondo-Skalen für die Hoch- bzw. die Tieftemperaturphase. Während sich in der Tieftemperaturphase eine Kondo-Temperatur  $T_K = 1000\text{ K}$  aus den

Spektren ergibt, liefert eine Abschätzung für die Hochtemperaturphase, die bis zu einer Temperatur von 141 K bei Normaldruck existent ist, einen Wert von etwa  $T_K = 30$  K. Im Grundzustand formieren die lokalisierten  $f$ -Zustände Spin-Singulett-Zustände mit den umliegenden Leitungsbandzuständen an der Fermi-Kante. Bei tiefen Temperaturen kann dieser Effekt an einem Spinfluktationspeak an der Fermi-Kante beobachtet werden, der Singulett-Triplett-Anregungen beschreibt. Diese sogenannte Kondo-Resonanz ist unterhalb der Kondo-Temperatur wohl entwickelt und dominiert das Bild der Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Bei den vorliegenden Temperaturen ist es daher aus theoretischer Sicht nicht verwunderlich, dass in der Tieftemperaturphase mit der hohen Kondo-Temperatur im Photoemissionsexperiment die Resonanz beobachtet wird, und für die Hochtemperaturphase keine scharfe Struktur an der Fermi-Kante messbar ist.

Die Methode liefert Kondo-Temperaturen, die etwa die Hälfte der experimentellen Werte entsprechen. Dies ist nicht verwunderlich, da die verwendete NCA-Lösung des effektiven Störstellenmodells aufgrund der Vernachlässigung einer Klasse von Graphen zugunsten einer selbstkonsistenten Lösung einer diagrammatischen Störungstheorie in der Hybridisierung bekannter Weise diese Skala unterschätzt. Dennoch ist zu vermerken, dass das Verhältnis beider Skalen gut mit dem experimentell bestimmbaren übereinstimmt.

Abseits dieses Defizits, der nicht am LDA+DMFT-Ansatz liegt, liefert die Methode qualitativ gute Übereinstimmung mit den Photoemissionsexperimenten. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung und einer realistischeren Wechselwirkungsmatrix, welche im Allgemeinen in der NCA-Lösung integrierbar sind, würden die Übereinstimmung mit den Experimenten weiter verbessern, jedoch die Rechenzeit wesentlich nach oben treiben, was sich derzeit bereits als machbares Projekt herausstellen sollte.

Mit dem in dieser Arbeit propagierten Rechenschema der LDA+DMFT-Methode innerhalb der Non-Crossing-Approximation wurden im zweiten Teil der Dissertation die Möglichkeiten der noch jungen LDA+DMFT-Theorie offengelegt, nachdem im ersten Teil die NCA zur Lösung des Multi-Level-Störstellenproblems sowie dessen Anwendung innerhalb DMFT beschrieben wurde. Unter Zuhilfenahme einer Näherung zur Lösung des effektiven Störstellenproblems kann nun auf ein Rechenwerkzeug zurückgegriffen werden, in dem alle Zustände, die innerhalb einer DFT/LDA-Rechnung verwendet werden, berücksichtigt werden können. Die Methode stützt sich dabei auf eine explizite Berücksichtigung von Korrelationen im Rahmen des Vielteilchenformalismus der dynamischen Molekularfeldtheorie, die innerhalb der LDA-Rechnung näherungsbedingt nur in gemittelter Weise eingehen. Die Unterscheidung von korrelierten und nicht korrelierten Zuständen ist dabei trefflich, da letztere innerhalb der LDA aufgrund ihres delokalisierten Charakters hervorragend beschrieben werden. Dabei können nicht entartete bzw. nur teilweise entartete korrelierte Schalen in Substanzen berücksichtigt werden, die zudem auch einen symmetriegebrochenen Grundzustand besitzen können.

Die vorgestellte Methode ist vielseitig einsetzbar. Die Mannigfaltigkeit der betrachtbaren Systeme in der Modelltheorie spiegeln sich ebenso in der Anwendbarkeit der LDA+DMFT-Methode wider, so dass zahlreiche Systeme innerhalb dieses Verfahrens beschrieben werden können. Die vielseitigen Möglichkeiten eröffnen dem noch jungen Forschungsgebiet der Materialwissenschaft für stark korrelierte Substanzen eine blühende Zukunft, was in Übereinstimmung mit den einführenden Worten von Steven G. Louie anlässlich des Workshops *Ninth international workshop on computational materials science: Electronic structure theory and simulations* in Triest 1999 ist, der die bezeichnenden Worte benutzte: *LDA+DMFT is the future*.



# Anhang A

## Lösung des Störstellenmodells

Das Störstellenmodell von Anderson beschreibt eine Störstelle, die ein Leitungsband des umliegenden Mediums hybridisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine erweiterte Version dieses Modells berücksichtigt, welches eine beliebige Zahl an Energieniveaus auf der Störstelle zulässt, die an ebenso viele Leitungsbänder koppeln. Auf der Störstelle werden zudem im Falle einer Mehrfachbesetzung von Elektronen lokale Wechselwirkungen berücksichtigt.

Die Lösung des Störstellenmodells kann mit den verschiedensten Methoden vollzogen werden. So zum Beispiel stellen die Numerische Renormierungsgruppentheorie (NRG) [Wil75] oder das Verfahren der Quantum-Monte-Carlo-Rechnung [Hir86] exakte Methoden dar, deren Nachteile in einem immensen Rechenaufwand liegen sobald die betrachtete Anzahl von Einteilchenniveaus von eins abweicht. Letztere unterliegt zusätzlich dem bekannten minus-sign-Problem [Whi89].

Für qualitative Aussagen bietet sich neben der in dieser Arbeit verwendeten Methode die 2.Ordnung Störungstheorie, die innerhalb der DMFT eingesetzt unter dem Namen iterative Störungstheorie (IPT) [Geo96] bekannt ist, die allerdings aufbauend auf einer Störungsreihe zweiter Ordnung in der Wechselwirkung erhebliche Schwächen zeigt. Desweiteren sind gerade die Coulombenergien in stark korrelierten Materialien nicht gerade klein (einige eV), was eine Störungstheorie im eigentlichen Sinne ausschließt.

Im Folgenden wird eine alternative Störungstheorie in der Hybridisierung vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Lösung des Störstellenproblems verwendet wurde. Im zweiten Teil wird mit der Formulierung einer Störungsreihe in der Wechselwirkung der Grundstein gelegt, anhand dessen einzusehen ist, dass die Funktionale der Einteilchenselbstenergie der Störstelle identisch sind mit denen des Mehrband-Hubbardmodells in lokaler Näherung. Aufgrund dieses Sachverhalts ist es sodann möglich, das Mehrband-Hubbardmodell in der lokalen Näherung, sprich in der dynamischen Molekularfeldtheorie, die in Kapitel 3 thematisiert wird, auf das Störstellenmodell abzubilden.

## A.1 Die Non-Crossing-Approximation

Das Thema dieses Abschnitts ist die Lösung des Störstellenproblems mit einer Resolventen-Störungstheorie. Der Vorteil dieses Zugangs liegt darin, dass die Störungsreihen in der Hybridisierung der Störstelle an die umliegenden Leitungsbänder entwickelt werden, nämlich genau dem Parameter im Modell, der klein im Vergleich zu den Zweiteilchenwechselwirkungen ist. Daher ist gerade dieser Ansatz wesentlich vielversprechender als zum Beispiel eine Störungsreihe in der Wechselwirkung. Da es sich allerdings um eine Störungsrechnung handelt, liegt der Nachteil in einer nur qualitativen Lösung. Ohne jegliche Probleme können alle lokalen Korrelationen im Prinzip berücksichtigt werden, sofern die Zahl der nicht entarteten Zustände nicht die Rechenzeit zur numerischen Lösung ins Untragbare steigen lässt, da die Berücksichtigung von lokalen Wechselwirkungen unterschiedlicher Größe die Entartungen im Allgemeinen zerstört.

Die Resolventen-Störungstheorie (siehe hierzu z.B. [Bic87b], [Hew93],[Kei71]) beruht auf der Aufteilung des Störstellen-Hamiltonoperators in einen ungestörten Teil

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \sum_{\alpha\sigma} (\varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu) \hat{n}_{\alpha\sigma} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\beta\sigma\sigma'} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma'} + \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\beta\sigma'}^\dagger d_{\gamma\rho} d_{\delta\rho'} \\
 &+ \sum_{\vec{k},\nu\sigma} (\varepsilon_{\vec{k}\nu\sigma} - \mu) c_{\vec{k}\nu\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\nu\sigma} \quad . \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

Der Index  $\alpha$  numeriert die Orbitale bzw. die verschiedenen Einteilchenenergieniveaus  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ , die a priori nicht entartet sein müssen.  $\sigma$  steht für den Elektronenspin,  $\mu$  für das chemische Potenzial, und  $\nu$  deklariert die Bandindizes der Leitungsbänder,  $U_{\alpha\beta}$  bezeichnet die dichteartige Coulombwechselwirkung und  $J_{\alpha\sigma,\beta\sigma',\gamma\rho,\delta\rho'}$  die Austauschwechselwirkungen.  $c_{\vec{k}\nu\sigma}$  steht für einen Operator zweiter Quantisierung, der ein Leitungselektron im Band  $\nu$  mit dem reziproken Vektor  $\vec{k}$  und dem Spin  $\sigma$  vernichtet,  $d_{\alpha\sigma}$  vernichtet ein Elektron im korrelierten Orbital  $\alpha$  mit dem Spin  $\sigma$ . Die Operatoren, die mit  $\hat{n}$  bezeichnet sind, stehen für die den Indizes entsprechenden Dichteoperatoren.

Für den Fall, dass nur ein Orbital betrachtet wird, reduziert sich der lokale Term auf den des Einniveau-Andersonmodells [And61]. Die einzige verbleibende Zweiteilchenwechselwirkung ist dann die dichteartige Wechselwirkung  $U$ , die bei einer Doppelbesetzung des einzigen Niveaus berücksichtigt werden muss. Es verbleibt zur Vervollständigung der Hybridisierungsterm des Modells

$$H_I = \sum_{\vec{k}\alpha\beta\sigma} ( V_{\vec{k}\alpha\beta}^\sigma d_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\beta\sigma} + V_{\vec{k}\beta\alpha}^{\sigma*} c_{\vec{k}\beta\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma} ). \quad (A.2)$$

Mit der Hybridisierung  $V_{\vec{k}\alpha\beta}^\sigma$ , die die Kopplung der Leitungsbänder an die Störstelle darstellt, ist der Entwicklungsparameter für die Störungsreihe gegeben. Im allgemeinsten Fall der Formulierung des Störstellenproblems kann die Dispersion des Leitungsbandes auch durch eine  $\vec{k}$ -abhängige Matrix gegeben sein, die nicht verschwindende offdiagonale Einträge besitzt. Diese Formulierung kann aber dann durch Diagonalisierung auf die Form (A.1) und (A.2) gebracht werden.

Zunächst wird in der Resolventenstörungstheorie der lokale Term in (A.1) diagonalisiert und  $d_{\alpha\sigma}^\dagger$  bzw.  $d_{\alpha\sigma}$  nach dessen Eigenzuständen entwickelt. Es gilt

$$d_{\alpha\sigma}^\dagger = \sum_{\{|n\rangle\},\{|m\rangle\}} D_{|m\rangle\langle n|}^{\alpha\sigma*} |m\rangle\langle n|, \quad (\text{A.3})$$

$$d_{\alpha\sigma} = \sum_{\{|n\rangle\},\{|m\rangle\}} D_{|n\rangle\langle m|}^{\alpha\sigma} |n\rangle\langle m|, \quad (\text{A.4})$$

mit den Eigenzuständen des lokalen Terms von  $H_0$   $|m\rangle$  und  $|n\rangle$  und den Entwicklungskoeffizienten  $D_{|n\rangle\langle m|}^{\alpha\sigma} = \langle n|d_{\alpha\sigma}|m\rangle$ .

Nach der Diagonalisierung wird Gleichung A.1 folgendermaßen geschrieben:

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\{|n\rangle\}} E_n |n\rangle\langle n| \\ &+ \sum_{\vec{k},\nu\sigma} (\varepsilon_{\vec{k}\nu\sigma} - \mu) c_{\vec{k}\nu\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\nu\sigma} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

und

$$H_I = \sum_{\vec{k},\alpha\beta\sigma,\{|n\rangle\},\{|m\rangle\}} (V_{\vec{k}\alpha\beta}^\sigma D_{|m\rangle\langle n|}^{\alpha\sigma*} |n\rangle\langle m| c_{\vec{k}\beta\sigma} + V_{\vec{k}\beta\alpha}^\sigma D_{|n\rangle\langle m|}^{\alpha\sigma} c_{\vec{k}\beta\sigma}^\dagger |n\rangle\langle m|). \quad (\text{A.6})$$

Da die Hubbard-Operatoren  $|n\rangle\langle m|$  keine Standard-Vertauschungsrelationen erfüllen, ist die Anwendung des Wickschen Theorems nicht möglich, was wiederum eine Störungstheorie nach Feynman ausschließt. Die Einführung der Resolvente lässt dennoch die Entwicklung einer Störungstheorie zu. Die Resolvente  $R(z)$  ist folgendermaßen definiert:

$$R(z) := \frac{1}{z - H} \quad (\text{A.7})$$

und läßt sich in einer Störungsreihe in der Hybridisierung darstellen als

$$R(z) = \frac{1}{z - H_0} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ H_I \frac{1}{z - H_0} \right]^n. \quad (\text{A.8})$$

Die Resolventenstörungstheorie beruht auf dem Prinzip, dass für jeden Zustand auf der Störstelle eine Renormierung durch die Hybridisierungseffekte bestimmt wird, die über eine Integration aller Leitungsbänderprozesse erfolgt. Hierzu

betrachtet man die Zustandssumme des Problems

$$Z = \text{Tr}_d \text{Tr}_c \{ e^{-\beta H} \} \quad (\text{A.9})$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} e^{-\beta z} \text{Tr}_d \text{Tr}_c \{ R(z) \}. \quad (\text{A.10})$$

Der gegen den Uhrzeigersinn umlaufende Integrationsweg  $\Gamma$  umschließt alle Pole des Integranden und  $\text{Tr}_{d/c}$  ist die Spur über alle Störstellenzustände bzw. Zustände im Leitungsband. Da die Operatoren des Leitungsbandes  $c_{k\alpha\sigma}^\dagger, c_{k\alpha\sigma}$  den Fermion-Vertauschungsrelationen genügen, kann man das Wick'sche Theorem für diese anwenden und die Zustandssumme faktorisiert

$$Z = Z_d Z_c \quad (\text{A.11})$$

darstellen.  $Z_c$  ist dabei die Zustandssumme für die wechselwirkungsfreien Leitungsbandzustände,  $Z_d$  die der Störstelle, die mit dem Leitungsband wechselwirkt. Die Bestimmung dieser erfolgt über die Resolventenmatrix  $R(z)$ . Für  $Z_d$  gilt

$$Z_d = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} e^{-\beta z} \text{Tr}_d \{ R(z) \}, \quad (\text{A.12})$$

mit

$$R(z) = \sum_{\{|n\rangle\}, \{|m\rangle\}} |n\rangle R_{nm}(z) \langle m| \quad (\text{A.13})$$

und

$$R_{nm}(z) = \frac{1}{Z_c} \sum_c e^{-\beta E_c} \frac{1}{z - E_n} \langle n, c | \sum_{n=0}^{\infty} [H_I \frac{1}{z + E_c - H_o}]^n |m, c\rangle. \quad (\text{A.14})$$

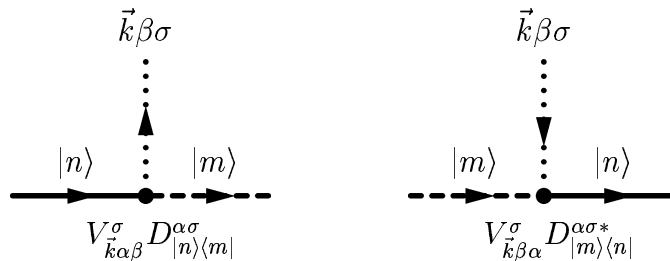
$R_{nn}(z)$  wird als ionischer Propagator des Zustandes  $|n\rangle$  bezeichnet. Im Einniveaufall ist die Matrix  $R_{nm}(z)$  diagonal, im Multiniveau-Problem kann davon allerdings nicht ausgegangen werden. Im Allgemeinen hybridisiert nämlich eine multi-orbitale Störstelle (modellhaft für ein Atom) mit einem Leitungsbandsystem. Dem entsprechend existiert eine Vielzahl von Hybridisierungsprozessen, die mit  $V_{k\alpha\beta}^\sigma$  beschrieben werden. Diese resultieren aus der Tatsache, dass jedes Orbital mit jedem Leitungsband hybridisiert. Liegen die Leitungsbander allerdings nicht getrennt vor, d.h. existieren Intrabandhüpfprozesse, so kann ein Störstellenelektron in das Leitungsband  $\alpha$  hüpfen und vom Leitungsband  $\beta$  wieder auf die Störstelle gelangen. Durch derartige Prozesse existieren nicht verschwindende offdiagonale Einträge der Resolventenmatrix.

Ist die Hybridisierung diagonal in den Indizes  $\alpha$  und  $\beta$ , d.h. existieren keine Intrabandhüpfprozesse, so vereinfacht sich die Rechnung auf eine diagonale Resolventenmatrix. Von Fall zu Fall ist eine Abwägung nötig, um die physikalische

Relevanz einer offdiagonalen Resolventenstörungstheorie zu erörtern, bzw. ist zu entscheiden, ob Intradbandhüpfprozesse überhaupt existieren, oder ob diese nur marginal in die Rechnung eingehen.

Mit Hilfe der Resolventenmatrix kann nicht nur die Zustandssumme sondern auch Ein- bzw. Mehrteilchen-Greenfunktionen bestimmt werden. Um die Lösung des Störstellenproblems bzw. die Berechnung der Einteilchen-Greenfunktion zu bewältigen, ist folgende diagrammatische Auswertung zur Berechnung von  $R_{nm}(z)$  zu verwenden:

1. Jedes Diagramm besitzt eine horizontale Linie, die von links nach rechts verläuft. Diese Linie beschreibt den Zustand, in dem sich die Störstelle gerade befindet. Zu Beginn und am Ende einer propagierenden Linie muss der entsprechende ungestörte Zustand von  $R_{nm}(z)$  stehen (respektive  $R_n^o(z) = (z - E_n)^{-1}$  und  $R_m^o(z) = (z - E_m)^{-1}$ ). Dazwischen befindet sich ein Selbstenergiendiagramm  $\Sigma_{nm}(z)$ , welches dem Propagator  $R_{nm}(z)$  zugeordnet ist. Das Diagramm der Ordnung  $2n$  in der Hybridisierung  $V$  besitzt  $2n$  Vertizes, welche auf der propagierenden Linie zwischen Anfangs- (einlaufend von links) und Endzustand (auslaufend nach rechts) jeweils den Übergang zwischen ungestörten Zuständen der Teilchenzahldifferenz 1 beschreiben. Jedem ungestörten Zustand  $|r\rangle$  ist dabei wiederum der ungestörte Propagator  $R_r^o(z) = (z - E_r)^{-1}$  zugeordnet.

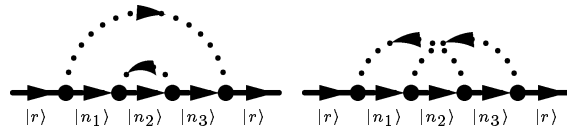


**ABBILDUNG A.1:** Gezeigt sind die beiden möglichen Vertizes in der Hybridisierung  $V$  für die Resolventen-Störungstheorie. Im linken Bild wird der Übergang von einem  $N$ -Teilchenzustand  $|n\rangle$  durch Herausnahme des Elektrons im Niveau  $\alpha$  mit Spin  $\sigma$  zu einem  $(N - 1)$ -Teilchenzustand  $|m\rangle$  beschrieben. Dabei wird ein Leitungsbandelektron vom Charakter  $\beta$  mit Spin  $\sigma$  erzeugt. Das rechte Bild zeigt den umgekehrten Prozess.

2. Die Vertizes entsprechen der Erzeugung und der Vernichtung eines Leitungsbandzustands. Die Vertizes werden entsprechend mit den Übergangsmatrixelementen gekennzeichnet. Die zwei möglichen Vertizes sind in Abbildung 1 dargestellt.

3. Die Leitungsbandlinien müssen nun verbunden werden (daher existieren nur Ordnungen der Zahl  $2n$ ), und jeder nach rechts bzw. links laufenden Leitungsbandlinie wird  $(1 - f(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu))$  bzw.  $f(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)$  zugeordnet. Dabei ist zu beachten, dass es  $n$ -viele einlaufende und ebensoviele Leitungsbandlinien gibt. Bei der Verbindung der Leitungsbandlinien ist es ebenso verständlich, dass mehrere Möglichkeiten, die alle getrennt berücksichtigt werden müssen, gibt, einlaufende und auslaufende Leitungsbandlinien zu verbinden.
4. Über alle internen Freiheitsgrade muss sodann summiert werden. Internen Freiheitsgrade sind dabei: alle Leitungsbandquantenzahlen, wie reziproker Gittervektor  $\vec{k}$ , Leitungsbandindex  $\beta$  und Spin  $\sigma$ , und alle inneren Zustandsindizes.
5. Schneiden sich die Leitungsbandlinien  $n$ -mal, so muss der Faktor  $(-1)^n$  zum resultierenden Ausdruck multipliziert werden.

Betrachtet man als Beispiel die Graphen vierter Ordnung in der Hybridisierung, so stellt man fest, dass es Graphen mit entweder kreuzenden oder nicht kreuzenden Leitungsbandlinien gibt (siehe hierzu Abbildung A.2).



**ABBILDUNG A.2:** Die Darstellung zeigt Graphen eines ionischen Propagators in 4. Ordnung in der Hybridisierung  $V$  (links mit ungekrenzten und rechts mit gekreuzten Leitungsbandlinien).

Mit der Bezeichnung kreuzender Graph werden diejenigen Selbstenergiegraphen mit kreuzenden Leitungsbandlinien benannt. Graphen in denen keine Leitungsbandkreuzungen enthalten sind, werden als nicht kreuzende Graphen bezeichnet. Bei einer Vernachlässigung der kreuzenden Graphen kann sehr einfach eine Dyson-Gleichung für  $R_{nm}(z)$  aufgestellt werden, mit der im Rahmen dieser Näherung eine selbstkonsistente Berechnung der ionischen Propagatoren  $R_{nm}(z)$  möglich ist. Um nun die Einschränkungen dieser Näherung festzustellen, kann man eine Skalierung der Hybridisierung einführen und verschiedene Grenzfälle betrachten ( $V_{\vec{k}\alpha\beta}^\sigma = \tilde{V}_{\vec{k}\alpha\beta}^\sigma / \sqrt{N}$ , wobei  $N$  der Entartung des Einteilchenniveaus entspricht). Die Skalierung ist hierbei notwendig um eine divergente Renormierung der Zustände bei divergierender Entartung  $N = 2N_{orb}$  zu vermeiden. Die Skalierung der einzelnen Klassen von Graphen, an der man die Wichtigkeit bzw. die Größe der

	Klasse der Graphen	Skalierung	Skalierung für $U \rightarrow \infty$
2.Ordnung	nicht kreuzend	1	
	kreuzend	0	
4.Ordnung	nicht kreuzend	1	
	kreuzend	$1 - \frac{1}{N}$	0
6.Ordnung	nicht kreuzend	1	
	kreuzend	$(1 - \frac{1}{N})^2$	$\frac{(N-1)(N-2)}{N^3} \propto \frac{1}{N}$

**TABELLE A.1:** Skalierungsfaktoren für die Selbstenergien ionischer Propagatoren bei voller Entartung der  $N$ -Teilchenunterräume. Diese gelten für jede beliebige Entartung des Einteilchenzustands  $N = 2N_{orb}$  und sind unabhängig von der jeweiligen Teilchenzahl des betreffenden ionischen Zustands.

Beiträge der jeweiligen Diagramme abschätzen kann, ergibt sich sodann aus den Faktoren an den Vertices und aus den verschiedenen Summationen über die internen Freiheitsgrade.

In Tabelle A.1 werden die Skalierungsfaktoren für die beiden Klassen (kreuzende und nicht kreuzende Graphen) bis zur 6. Ordnung in der Hybridisierung dargestellt. Das Gewicht der beiden Klassen von Selbstenergiegraphen verändert sich, wie in Tabelle A.1 einzusehen, mit zunehmendem betrachteten Entartungsgrad des zugrundeliegenden Einteilchenzustands. Für den Fall eines sehr hohen Entartungsgrades besitzen beide Graphenklassen annähernd den gleichen Skalierungsfaktor.

Bei tiefen Temperaturen jedoch und bei hohen Wechselwirkungsenergien werden die Zustände mit sehr hohen bzw. sehr niedrigen Teilchenzahlen im Vergleich zur Besetzungszahl auf der Störstelle, die eine wesentliche Rolle in den kreuzenden Graphen spielen, thermodynamisch immer unwahrscheinlicher und können daher vernachlässigt werden. Desweiteren ist die Entartung der Zustände durch die Berücksichtigung unterschiedlich großer Wechselwirkungen in den jeweiligen  $N$ -Teilchenunterräumen gebrochen, was ebenso berücksichtigt werden muss. Dabei reduziert sich die Skalierung effektiv auf einen wesentlich kleineren Wert, so dass die Näherung, nur nicht kreuzende Graphen zu berücksichtigen, auch im Falle hoher Entartung akzeptabel bleibt, was allerdings eine Aussage über die Güte der Approximation schwierig macht.

Für den Fall unendlich hoher Coulombwechselwirkung ( $U \rightarrow \infty$ ) existieren erst ab der 6. Ordnung Graphen mit kreuzenden Leitungsbandlinien. Bei dem zusätzlichen Fall eines unendlich hohen Entartungsgrades stellt sich schließlich heraus, dass die Non-Crossing-Approximation eine exakte Lösung darstellt, da in jeder beliebigen Ordnung die Skalierung von Graphen mit kreuzenden Leitungsbandlinien verschwindet.

Aus obiger Überlegung wird klar, dass die Erhöhung der Entartung die Güte

der Non-Crossing-Approximation bei endlicher Coulombwechselwirkung erniedrigt. Dennoch können die wesentlichen Züge der Physik der betrachteten Systeme qualitativ gut beschrieben werden, da man aus thermodynamischen Gründen die Anzahl der kreuzenden Graphen reduzieren kann. Dies rechtfertigt diese Näherung, die gerade für Probleme mit hoher Entartung aufgrund des hohen numerischen Aufwandes notwendig ist. Die Näherung, in der man alle kreuzenden Graphen vernachlässigt, ist unter dem Namen Non-Crossing-Approximation (NCA) bekannt.

Eine Verbesserung der NCA kann durch Vertex-Korrekturen erzielt werden, mit denen die kreuzenden Graphen in die Berechnung eingearbeitet werden können. Jedoch ist diese Verbesserung mit einem enormen Mehraufwand an Rechenzeit für Multilevelsysteme derzeit nicht akzeptabel.

Eine zusätzlich in dieser Arbeit verwendete Näherung stellt die Vernachlässigung aller im Orbitalraum offdiagonalen Leitungsbandprozesse dar, d.h. die Hybridisierungsmatrix  $V_{\vec{k}\alpha\beta}^\sigma \propto \delta_{\alpha\beta} V_{\vec{k}\alpha}^\sigma$  wurde als diagonal angenommen. Diese Näherung zeigte in Testrechnungen nur marginale Änderungen im Spektrum, so dass zum positiven Einfluss auf die Rechenzeit offdiagonale Propagator-Matrixelemente vernachlässigt werden konnten.

Trotz all dieser Näherungen reproduziert die NCA die exponentiellen Abhängigkeiten von Parametern [Mül84]. Vergleiche von thermodynamischen Größen mit exakten Methoden, wie zum Beispiel dem Bethe-Ansatz oder Ergebnissen mit der NRG [Bic87a], bestätigen diese Näherung zumindest für den Ein-Level-Fall.

Im Falle der Non-Crossing-Approximation ist es nun leicht, die Propagatoren selbstkonsistent zu berechnen. Folgendes Dyson-artiges Gleichungssystem lässt sich aufstellen:

$$R_{nm}(z) = R_{nn}^0(z)\delta_{nm} + R_{nn}^0(z) \sum_p \Sigma_{np}(z) R_{pm}(z), \quad (\text{A.15})$$

mit:

$$\begin{aligned} \Sigma_{pn}(z) &= \sum_{\vec{k}, \sigma, \alpha, \beta, r, l, \nu} V_{\vec{k}\alpha\nu}^\sigma D_{|r\rangle\langle p|}^{\alpha\sigma*} D_{|l\rangle\langle n|}^{\beta\sigma} V_{\vec{k}\beta\nu}^\sigma f(\varepsilon_{\vec{k}, \nu} - \mu) R_{rl}(z + (\varepsilon_{\vec{k}\nu} - \mu)) \\ &+ \sum_{\vec{k}, \sigma, \alpha, \beta, r, l, \nu} V_{\vec{k}\nu\alpha}^\sigma D_{|p\rangle\langle r|}^{\alpha\sigma} D_{|n\rangle\langle l|}^{\beta\sigma*} V_{\vec{k}\beta\nu}^\sigma (1 - f(\varepsilon_{\vec{k}, \nu} - \mu)) R_{rl}(z - (\varepsilon_{\vec{k}\nu} - \mu)) \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\sigma, \alpha, \beta, r, l} \int d\varepsilon \rho_{\alpha\beta}^\sigma(\varepsilon) D_{|r\rangle\langle p|}^{\alpha\sigma*} D_{|l\rangle\langle n|}^{\beta\sigma} f(\varepsilon) R_{rl}(z + \varepsilon) \\ &+ \sum_{\sigma, \alpha, \beta, r, l} \int d\varepsilon \rho_{\alpha\beta}^\sigma(\varepsilon) D_{|p\rangle\langle r|}^{\alpha\sigma} D_{|n\rangle\langle l|}^{\beta\sigma*} (1 - f(\varepsilon)) R_{rl}(z - \varepsilon). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Hierbei ist  $f(\varepsilon)$  die Fermi-Funktion. Die Indizes  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen die Orbitale der Störstelle, genauer Ausgangs- und Endpunkt des Elektrons auf der Störstelle

in einem Hybridisierungsprozess.  $p$  und  $n$  bezeichnen das Selbstenergiendiagramm und beziehen sich auf Zustände der Störstelle.  $r$  und  $l$  beschreiben die Resolvente und beziehen sich ebenfalls auf Zustände, die während des Hybridisierungsprozesses auf der Störstelle eingenommen werden.  $\nu$  steht für den Leitungsbandindex und  $\vec{k}$  und  $\sigma$  für den reziproken Gittervektor und den Spin des Leitungsbandelektrons

Bei der Einbindung der Störstellenlösung wird in der dynamischen Molekularfeldtheorie (siehe hierzu Kapitel 3) eine Hybridisierungsfunktion  $\Delta_{\alpha\beta}^{\sigma}(z)$  bestimmt, die aus der ungestörten, d.h. wechselwirkungsfreien, lokale Greenfunktion des Gitterproblems entnommen wird. Diese ist wie folgt definiert:

$$\tilde{G}_{\alpha\beta}^{\sigma-1}(z) = (z - \varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu)\delta_{\alpha\beta} - \Delta_{\alpha\beta}^{\sigma}(z) \quad (\text{A.18})$$

Durch Identifizierung der Lösung mit der Bewegungsgleichung für das ungestörten Störstellenproblem kann folgende Beziehung bewiesen werden:

$$\rho_{\alpha\beta}^{\sigma}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}, \nu} V_{\vec{k}\nu\alpha}^{\sigma} V_{\vec{k}\nu\beta}^{\sigma} \delta(\varepsilon - (\varepsilon_{\vec{k}\nu\sigma} - \mu)) = -\frac{1}{\pi} \Im m \{ \Delta_{\alpha\beta}^{\sigma}(\varepsilon) \}. \quad (\text{A.19})$$

Diese kann als die zentrale Gleichung der DMFT angesehen werden, auf ihr ruht die Möglichkeit das Gitterproblem auf das Störstellenproblem abzubilden. Die Rechtfertigung liegt in der Identität der Selbstenergiefunktionale, die vorliegt, falls das Gitterproblem in lokaler Näherung für die Einteilchenselbstenergie gelöst wird.

Nachdem nun die Resolventenberechnung dargestellt wurde, soll im Folgenden die Berechnung der Einteilchen-Greenfunktion kurz skizziert werden. Die Bestimmung der Beziehung für die Störstellen-Greenfunktion richtet sich im Wesentlichen nach [Bic87b] und soll der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Die Korrelationsfunktion im Matsubara-Formalismus ist gegeben durch:

$$G_{AB}(\tau) = -\langle T_{\tau} A(\tau) B \rangle. \quad (\text{A.20})$$

Weiter gilt:

$$G_{AB}(i\omega_n) = -\int_0^{\beta} e^{i\omega_n\tau} \langle T_{\tau} A(\tau) B \rangle. \quad (\text{A.21})$$

Mit  $A(\tau) = e^{\tau H} A e^{-\tau H}$  und

$$e^{\lambda X} = \oint_{\Gamma} \frac{dz}{2\pi i} e^{\lambda z} \frac{1}{z - X}, \quad (\text{A.22})$$

wobei  $\Gamma$  alle Pole des Integranden einschließt, folgt dann

$$G_{AB}(i\omega_n) = \frac{1}{Z} \int_0^{\beta} e^{i\omega_n\tau} \oint_{\Gamma} \frac{dz}{2\pi i} e^{-(\beta-\tau)z} \oint_{\Gamma} \frac{dz'}{2\pi i} e^{-\tau z'} Tr \left\{ \frac{1}{z - H} A \frac{1}{z' - H} B \right\}. \quad (\text{A.23})$$

Mit dem Residuensatz vereinfacht man weiter

$$G_{AB}(i\omega_n) = \frac{1}{Z} \oint_{\Gamma} \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \text{Tr} \left\{ \frac{1}{z-H} A \frac{1}{z+i\omega_n-H} B \right\}, \quad (\text{A.24})$$

nur daß jetzt  $\Gamma$  alle Pole der Resolventen einschließt. Nach dem Einsetzen für A und B folgt für die lokale Greenfunktion  $G_{d_{\alpha\sigma} d_{\beta\sigma}^\dagger}(i\omega_n) = \langle\langle d_{\alpha\sigma}; d_{\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle(i\omega_n)$  für das  $d$ -Orbital in NCA-Näherung

$$G_{d_{\alpha\sigma} d_{\beta\sigma}^\dagger}(i\omega_n) = \frac{1}{Z_d} \sum_{n,m,l,r} D_{|n\rangle\langle m|}^{\alpha\sigma} D_{|r\rangle\langle l|}^{\beta\sigma*} \oint_{\Gamma} \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} R_{r,n}(z) R_{m,l}(z+i\omega_n). \quad (\text{A.25})$$

Dabei sind die ionischen Propagatoren  $R_{m,l}(z)$  im Allgemeinen nicht diagonal. Mit der Einführung der Spektralfunktion  $\rho_{nm}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \Im m\{R_{nm}(z)\}$  und den Defektpropagatoren  $\xi_{nm}(\varepsilon) = \frac{1}{Z_d} e^{-\beta\varepsilon} \rho_{nm}(\varepsilon)$  kann weiter vereinfacht werden, und so folgt schließlich nach analytischer Fortsetzung:

$$G_{d_{\alpha\sigma} d_{\beta\sigma}^\dagger}(\omega) = \sum_{n,m,l,r} D_{|n\rangle\langle m|}^{\alpha\sigma} D_{|r\rangle\langle l|}^{\beta\sigma*} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\xi_{rn}(\varepsilon) R_{ml}(z+\omega) - \xi_{ml}(\varepsilon) R_{rn}^*(z-\omega)). \quad (\text{A.26})$$

Die erwähnten Defektpropagatoren werden in einer eigenen selbstkonsistenten Berechnung bestimmt, um den Faktor  $e^{-\beta\varepsilon}$  numerisch genau genug zu erfassen. Die Bestimmung erfolgt in einer der Berechnung der Propagatoren analogen Prozedur.

Mit der berechneten Greenschen Einteilchenfunktion der Störstelle ist die Lösung des Problems nun approximativ bestimmt. Die Einteilchenselbstenergie kann daher mit

$$G_{\alpha\beta}^{\sigma-1}(z) = (z - \varepsilon_{\alpha\sigma} - \mu) \delta_{\alpha\beta} - \Sigma_{\alpha\beta}^{\sigma}(z) - \Delta_{\alpha\beta}^{\sigma}(z) \quad (\text{A.27})$$

bestimmt werden.

## A.2 Analyse der Selbstenergie

Um die Identität der Störungsreihe der Einteilchenselbstenergie des Störstellenmodells mit der des Hubbardmodells in lokaler Näherung einzusehen, ist im Folgenden deren störungstheoretische Entwicklung dargelegt. Die Identität der Funktionale ermöglicht die in dieser Arbeit verwendete selbstkonsistente Rechnung innerhalb der dynamischen Molekularfeldtheorie durch die Abbildung des Gitterproblems auf das der Störstelle, welches innerhalb der NCA-Rechnung gelöst wird.

Die Einteilchen-Greenfunktion für das Störstellenproblem, definiert durch Gleichung (A.1) und (A.2), lässt sich wie folgt schreiben:

$$\mathbf{G}(z) = [\mathbf{z} - \mathbf{E} - \Delta(z) - \Sigma(z)]^{-1}. \quad (\text{A.28})$$

Obige Beziehung ist als Matrixgleichung im Spin- und Orbitalraum zu interpretieren, mit den diagonalen Matrizen  $\mathbf{z} = \mathbb{I}z$  und  $\mathbf{E}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}(E_\alpha - \mu)$ .  $\Sigma(z)$  bezeichnet die Einteilchenselbstenergie und  $\Delta(z)$  die Hybridisierungsselbstenergie, die die Renormierung durch die Präsenz und Hybridisierung des Leitungsbandes mit der Störstelle repräsentiert. Aus der Bewegungsgleichung für die Einteilchen-Greenfunktion für den Fall verschwindender Wechselwirkung erhält man mit dem Hamiltonoperator (A.1) und (A.2):

$$\Delta_{\alpha\beta}^\sigma(z) = \pi \sum_{\vec{k}, \nu} \frac{V_{\vec{k}\nu\alpha}^\sigma V_{\vec{k}\nu\beta}^\sigma}{z - (\varepsilon_{\vec{k}\nu\sigma} - \mu)}. \quad (\text{A.29})$$

Die Selbstenergie  $\Sigma(z)$  kann als Funktional der lokalen ungestörten Greenschen Funktion  $\tilde{\mathbf{G}}(z)$  dargestellt werden.

$$\tilde{\mathbf{G}}(z) = [\mathbf{z} - \mathbf{E} - \Delta(z)]^{-1}. \quad (\text{A.30})$$

Eine Störungstheorie in der Wechselwirkung hat aufgrund der Größe des Störungsparameters zwar wenig Sinn, dennoch zeigt sich, dass für das Störstellenmodell das Einteilchenselbstenergiefunktional identisch mit dem des Mehrband-Hubbardmodell ist, falls dort diese als lokal angenommen wird. Diese Identität wird ausgenutzt, um eine selbstkonsistente Berechnung der Selbstenergie anzusetzen.

Schematisch ist die funktionale Abhängigkeit der Selbstenergie von der Matrix  $\tilde{\mathbf{G}}(z)$  in Abbildung A.3 zu sehen. Dabei repräsentiert  $W$  die Wechselwirkungsmatrix, die direkte und Austauschwechselwirkungen beschreibt. Die ungestörte lokale Greensche Funktion ist als gepunktete Linie dargestellt, und die Störstelle wird dabei mit dem Index 0 gekennzeichnet. Der Vergleich mit Abbildung 3.4 liefert sodann die Übereinstimmung, die in allen Ordnungen der Störungsreihe gilt.

Mit der Lösung des Multilevel-Anderson-Störstellenmodells ist durch die Abbildung des Gitterproblems auf das Störstellenproblem somit auch eine Lösung des Mehrband-Hubbardmodells im Rahmen der dynamischen Molekularfeldtheorie gegeben, Da die Selbstenergiefunktionale identisch sind. Das Selbstenergiefunktional für das Mehrband-Hubbardmodell in lokaler Näherung sowie das selbstkonsistente Lösungsverfahren sind in Kapitel 3 dargelegt.

$$\Sigma(z) = \begin{array}{c} \text{---} \\ \circ \\ \text{---} \\ \circ \\ \text{---} \\ \circ \\ \text{---} \\ \circ \end{array} W + \begin{array}{c} W \\ \text{---} \\ \circ \text{---} \blacktriangleright \text{---} \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \text{---} \blacktriangleright \text{---} \circ \\ \text{---} \\ \circ \text{---} \blacktriangleright \text{---} \circ \\ \text{---} \\ \circ \text{---} \blacktriangleright \text{---} \circ \end{array} W + \dots$$

**ABBILDUNG A.3:** Dargestellt sind die ersten Selbstenergiendiagramme niedriger Ordnung in der Wechselwirkung  $W$ . Die Selbstenergie ist ein Funktional der ungestörten Greenschen Funktion  $\tilde{\mathbf{G}}(z)$ .

## Anhang B

# Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Als eine der etablierten Vielteilchentheorien ist zuallererst die Dichtefunktionaltheorie zu nennen [Hoh64, Koh65], die sich in den letzten Jahrzehnten zu einer breiten Materialwissenschaft entwickelt hat. Den Urhebern dieser bahnbrechenden Theorie, Walter Kohn und John A. Pople, wurde 1998 dafür der Nobelpreis in Chemie verliehen [Koh99]. In dieser Theorie wird im Prinzip das Vielteilchenproblem gelöst. Für wechselwirkende Vielteilchensysteme (Moleküle bzw. kondensierte Materie) können Grundzustandseigenschaften berechnet werden, da es genügt, die Wechselwirkungen mit einem Einteilchenpotenzial zu beschreiben, und das Problem auf ein fiktives Einteilchenproblem abzubilden.

In diesem Abschnitt werden die Prinzipien dieser Methode dargelegt und die oft verwendete Näherung zur Beschreibung der Wechselwirkung, die lokale Dichteanäherung (LDA) [Koh65], in B.1 genauer untersucht.

Im Anschluss wird in Abschnitt B.2 eine Erweiterung der Standardnäherung der LDA, die mit LDA+U-Methode [Ani97a] bezeichnet wird, beschrieben. Diese Erweiterung ist ein Schritt, die Methode der LDA in Hinsicht auf stark korrelierte Materialien zu korrigieren, zumal die Näherung, das Einteilchenwechselwirkungspotenzial dem des homogenen Elektronengases gleichzusetzen, nur für delokalisierte Elektronensysteme, d.h. für jene, in denen die Kinetik im Vordergrund steht, Erfolge erzielt. Auf die Philosophie der Erweiterung (LDA+U), in der die Zweiteilchenwechselwirkung explizit auf Hartree-Fock-Niveau berücksichtigt wird, wird in dieser Arbeit oft zurückgegriffen, so dass sie hier Erwähnung findet.

Die Lösung des Vielteilchenelektronenproblems geschieht in der hier thematisierten Methode (DFT) mit Hilfe eines Dichtefunktional, welches zur Lösung des durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{B.1})$$

definierten Problems verwendet wird. Dieser besteht aus den Operatoren der kinetischen Energie, der Elektron-Elektronwechselwirkung und des externen Poten-

zials. Das externe Potenzial beschreibt hierbei die Elektron-Ion-Wechselwirkung im Festkörper oder im Molekül. Die Ionenpositionen werden dabei als fixiert angenommen. Das Funktional wird hierbei definiert durch

$$F[n(r)] = \min_{\Psi(r) \rightarrow n(r)} \langle \Psi[n(r)] | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} | \Psi[n(r)] \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Das Funktional  $F[n(r)]$ , das nur von der Teilchendichte abhängig ist, ist gleich dem Minimum der Energie über alle antisymmetrischen Vielteilchenwellenfunktionen, die die Dichte  $n(r)$  erzeugen. Bezeichnen nun  $n_0(r)$  und  $E_0$  die Grundzustandsdichte und die Grundzustandsenergie eines Elektronensystems im externen Potenzial  $\hat{V}_{ext}$ , so besagt das Hohenberg-Kohn-Theorem [Hoh64] für nichtentartete Grundzustände:

1. Zwei Grundzustandsdichten  $n_0(r)$  und  $n'_0(r)$  zu den externen Potenzialen  $\hat{V}_{ext}$  und  $\hat{V}'_{ext}$  sind genau dann gleich, wenn sich die Potenziale nur um eine additive Konstante unterscheiden. Daraus folgt, dass auch der Hamiltonoperator  $\hat{H}[n_0(r)]$ , die Wellenfunktion  $\Psi[n_0(r)]$  und alle Grundzustandserwartungswerte  $O[n_0(r)] = \langle \Psi[n_0(r)] | \hat{O} | \Psi[n_0(r)] \rangle$  eindeutige Funktionale der Grundzustandsdichte  $n_0(r)$  sind. Dies gilt ebenso für die Grundzustandsenergie  $E_0$ :

$$E_0 = F[n_0(r)] + \int d^3r V_{ext}(r) n_0(r) \quad (\text{B.3})$$

2. Das Energiefunktional

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int d^3r V_{ext}(r) n(r) \quad (\text{B.4})$$

ist somit für beliebige Dichten  $n(r)$  größer gleich der Grundzustandsenergie. Die Gleichheit gilt genau dann, wenn  $n(r)$  der Grundzustandsdichte  $n_0(r)$  entspricht.

Durch Gleichung (B.4) und dem besagtem Theorem kann eine Variationsrechnung unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung zur Berechnung der Grundzustandsdichte erfolgen:

$$\delta \{ E[n(r)] - \mu \left( \int d^3r n(r) - N_e \right) \} = 0 \quad (\text{B.5})$$

mit dem Lagrange Paramter

$$\mu = \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)}. \quad (\text{B.6})$$

Nun setzt sich  $F[n(r)]$  aus den Funktionalen  $T[n(r)]$  und  $V[n(r)]$  zusammen, von denen keines bekannt ist. Den Versuch, beide Terme durch auswertbare

zu ersetzen, vollzogen Kohn und Sham in ihrer Formulierung der Kohn-Sham-Gleichungen [Koh65]. Dabei definierten sie:

$$F[n(r)] = T_0[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (\text{B.7})$$

mit der kinetischen Energie wechselwirkungsfreier Elektronen  $T_0[n(r)]$ , dem Hartree-Term  $E_H[n(r)]$  und dem Austausch-Korrelationsenergiefunktional  $E_{XC}[n(r)]$ . Da die ersten beiden Größen bekannt sind, definiert Gleichung (B.7) die Größe  $E_{XC}[n(r)]$ . Sie beschreibt den Unterschied zwischen der kinetischen Energie freier und wechselwirkender Teilchen und alle anderen Wechselwirkungen, die im Hartree-Term  $E_H[n(r)]$  nicht berücksichtigt werden. Dabei ist der Hartree-Term wie folgt definiert:

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad (\text{B.8})$$

Unter Anwendung des Variationsprinzips ergibt sich sodann

$$\frac{\delta T_0[n(r)]}{\delta n(r)} + v_{eff}(r, [n(r)]) = \mu, \quad (\text{B.9})$$

mit folgenden Größen:

$$v_{eff}(r, [n(r)]) = V_{ext}(r) + v_H(r, [n(r)]) + v_{XC}(r, [n(r)]), \quad (\text{B.10})$$

$$v_H(r, [n(r)]) = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|}, \quad (\text{B.11})$$

$$v_{XC}(r, [n(r)]) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)}. \quad (\text{B.12})$$

Da Gleichung (B.9) exakt einer Gleichung für ein wechselwirkungsfreies Vielteilchensystem entspricht, ist nun ein reales wechselwirkendes  $N_e$ -Teilchensystem durch ein wechselwirkungsfreies System mit dem Potenzial  $v_{eff}(r, [n(r)])$  gegeben. Die Lösung der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H} = -\nabla^2 + v_{eff}(r, [n(r)])$  ist gegeben durch

$$\hat{H} \Psi_n(r) = \mu_n \Psi_n(r), \quad (\text{B.13})$$

mit der Dichte:

$$n(r) = \sum_{n \in occ} |\Psi_n(r)|^2. \quad (\text{B.14})$$

Falls nun alle Funktionale bekannt sind, kann die Grundzustandsdichte des realen Systems aus Gleichung (B.14) entnommen werden. Die Gleichungen (B.12) bis (B.14) heißen Kohn-Sham-Gleichungen und werden selbstkonsistent gelöst. Die Wellenfunktionen  $\Psi_n(r)$  und die Lagrangeparameter  $\mu_n$  haben im engeren

Sinn keine Bedeutung, dennoch werden sie oft als Einteilchenenergien des Vielteilchenproblems interpretiert, was im Falle eines verschwindenden Austausch-Korrelationspotenzials sogar exakt wäre.

In gittersymmetrischen Problemen werden unter Ausnutzung des Blochschen Theorems die resultierenden Gleichungen im reziproken Raum gelöst. Dann ist der Index  $n$  als Multiindex für Wellenvektor  $\vec{k}$ , Bandindex  $\nu$  und Spin  $\sigma$  zu verstehen und  $\mu_{\vec{k}\nu\sigma}$  kann als Bandstruktur verstanden werden.

## B.1 Lokale Dichte Approximation (LDA)

Bisher wurde der exakte Formalismus der Dichtefunktionaltheorie beschrieben. Bislang existiert allerdings kein exakter Ausdruck für das Austausch-Korrelationsfunktional. Geschichtlich setzte den Anfang des Erfolges der Dichte-Funktionaltheorie die Formulierung der lokalen Dichteapproximation (LDA) [Koh65]. Dabei wurde das Austausch-Korrelationsfunktional mit Hilfe einer Energiedichte

$$E_{XC}[n(r)] = \int d^3n(r)\varepsilon_{XC}(r, [n(r)]) \quad (\text{B.15})$$

formuliert, wobei  $\varepsilon_{XC}(r, [n(r)])$  die exakte Austauschkorrelationsenergie pro Elektron ist. Diese kann durch den Ausdruck des homogenen Elektronengases genähert werden und so als lokales Funktional parametrisiert werden [Cep80, Hed71].

Das Funktional  $\varepsilon_{XC}(r, [n(r)])$  wird daher am Ort  $\vec{r}$  durch den Wert für das homogene Elektronengas  $\varepsilon_{XC}^{hom}(n_{hom})|_{n_{hom}=n(r)}$  bestimmt. Daher gilt:

$$v_{XC}([n(r)]) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{d}{dn}[\varepsilon_{XC}^{hom}(n)n]|_{n=n(r)}. \quad (\text{B.16})$$

Analog kann eine lokale Spindichteapproximation, die unter dem Namen LSDA, bekannt ist formuliert werden.

Der Vergleich mit Experimenten bestätigt den Erfolg der LDA, sogar für Materialien mit stark inhomogener Ladungsverteilung, wie zum Beispiel in Ionenkristallen oder an Oberflächen. Ein Erklärungsversuch für die Güte der LDA liegt wohl darin, dass diese das sogenannte Austausch-Korrelationsloch richtig wiedergibt [Dre90]. Typische Schwächen der LDA liegen in der falschen Vorhersage der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband eines Halbleiters (Unterschätzung), sowie der Beschreibung von stark korrelierten Systemen, bei der die LDA gänzlich versagt (z.B. Unvermögen bei der Beschreibung eines Mott-Hubbard-Isolators).

Als Korrekturen wurden bisher viele Methoden entwickelt, wie zum Beispiel die GW-Approximation [Hed65, Hed69, Hyb86], eine Greenfunktionentechnik für eine Störungstheorie bei schwachen Wechselwirkungen. Desweiteren existiert die Self-Interaction-Korrektur, auch SIC genannt, bei der die Selbstwechselwirkung

---

im Hartree-Term explizit korrigiert wird, da diese im Austausch-Korrelationsfunktional offensichtlich nicht befriedigend behandelt wird [Per81, Sva90]. Die Generalisierte-Gradienten-Approximation (GGA) verbessert das Austausch-Korrelationsfunktional für das homogene Elektronengas durch eine lineare Approximation [Per96], und für stark korrelierte Materialien existiert eine Korrektur namens LDA+U, die Coulombwechselwirkungen explizit auf Hartree-Fock-Niveau berücksichtigt [Ani97a]. Letztere wird im folgenden Abschnitt genauer besprochen, da Sie mit der in dieser Arbeit formulierten LDA+DMFT-Methode (siehe Abschnitt 5 verwandt ist.

## B.2 Die LDA+U-Methode

In stark korrelierten Materialien, in denen die Coulombwechselwirkung in lokalisierten Zuständen eine große Rolle spielt, versagt die Lokale (Spin-) Dichte Approximation L(S)DA. So liefert die L(S)DA Rechnung für Mott-Hubbard-Isolatoren metallische Ergebnisse und dokumentiert auf diese Weise den inhomogenen Charakter der Ladungsverteilung in Systemen mit stark lokalisierten Zuständen [Zöl00b]. In diesem Abschnitt soll die LDA+U-Methode eingeführt werden, da die in dieser Arbeit vorgestellte LDA+DMFT-Methode die gleiche Konstruktion in der Anknüpfung an LDA-Resultate aufzeigt. Der Abschnitt richtet sich im Wesentlichen nach [Ani97a] und dient dazu, dem Leser die Verwandtschaft mit der LDA+DMFT Methode nahe zu bringen.

Eine erste Korrektur der LDA erfolgte durch die SIC-Korrektur, in der für lokalisierte Zustände eine Selbstwechselwirkungskorrektur eingeführt (SIC) wurde [Per81, Sva90]. Diese Korrektur bezieht sich auf den Hartree-Term, in welchem eine derartige unphysikalische Wechselwirkung eingebaut ist. Dieser Sachverhalt sollte durch das Austausch-Korrelationsfunktional korrigiert werden, was durch das des homogenen Elektronengases für lokalisierte Zustände nicht bewerkstelligt wird. Eine Korrektur schätzt den unzureichenden kompensierenden Selbstwechselwirkungsbeitrag im Funktional ab und annihiliert diesen, während die Selbstwechselwirkung explizit durch einen zusätzlichen Term zum Hartree-Term unterbunden wird. Diese Methode produziert den lokalisierten Charakter von  $d$  ( $f$ ) Elektronen in Übergangsmetallen (in seltenen Erden). Jedoch sind die Einteilchenenergien weit ab von spektroskopischen Daten. Die Einteilchenenergien, bzw. Lagrangeparameter, der effektiven Einteilchenrechnung entsprechen aufgrund der Unzulänglichkeit der LDA sowie der SIC-Korrektur nicht mehr der realistischen Bandstruktur.

Prinzipiell können diese Materialien mit Hartree-Fock-Rechnungen behandelt werden. Da allerdings in diese Rechnungen die unabgeschirmte Coulombwechselwirkungsenergie eingeht (unabgeschirmt  $\sim 15$ - $20$  eV - abgeschirmt  $\sim 8$  eV) und es sich zudem um eine Störungstheorie handelt ist es nicht verwunderlich, dass die Gap-Energien doppelt oder dreifach so groß sind wie in der Realität [Miz96].

Ein anderes Problem der L(S)DA Methode ist, dass sie nur den  $N$ -Teilchengrundzustand in Betracht zieht. Nicht nur besetzte sondern auch unbesetzte Zustände werden mit demselben effektiven Potenzial für  $N$  Elektronen berechnet. Zur Verbesserung wird in der Erweiterung der L(S)DA+U an diesem Punkt angesetzt, und es wird ein Besetzungszahl-abhängiges Potenzial definiert.

Eine weitere Einsicht gewinnt man, wenn man Spin-abhängige LSDA-Rechnungen untersucht. Hierbei ist die genauere Natur der Austauschspaltung zu erkennen, die in der Theorie als Stoner-Parameter bekannt ist. Die totale Energie in

der LSDA ist gegeben durch:

$$E^{LSDA}[n(r)] = E^{LDA}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r})n_{\downarrow}(\vec{r})] - E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})], \quad (\text{B.17})$$

mit  $E^{LDA}[n(r)]$ , dem Energiefunktional der LDA und den jeweiligen Austausch-Korrelationsfunktionalen. Im Allgemeinen ist die Austauschaufspaltung dann proportional zur Magnetisierung  $m(\vec{r})$ :

$$V_{\uparrow} - V_{\downarrow} = \frac{\delta E^{LSDA}}{\delta n_{\uparrow}(\vec{r})} - \frac{\delta E^{LSDA}}{\delta n_{\downarrow}(\vec{r})} = f(\vec{r})m(\vec{r}). \quad (\text{B.18})$$

Im Falle einer schwachen Magnetisierung ist die Austauschaufspaltung  $\vec{k}$ -unabhängig und es läßt sich schreiben:

$$\langle \psi_j^k | f(\vec{r})m(\vec{r}) | \psi_j^k \rangle \sim -mI. \quad (\text{B.19})$$

Der Stoner-Parameter  $I$  hängt in  $3d$  Übergangsmetallen nur schwach von der Kristallstruktur und Magnetisierung ab. In diesem Fall ist dieser eine Eigenschaft des Atoms. In einem einzelnen Atom ist die Austauschaufspaltung jedoch abhängig von der Hundschen Kopplung  $J$ . Daher repräsentiert der Stonerparameter  $I$  den Versuch in der LSDA-Selbstkonsistenz, die atomare Hundsche Kopplung  $J$  zu imitieren [Ani91b]. Es liegt also nahe, auch die atomar wirkende Hundsche Kopplung für lokalisierte Zustände durch eine explizite Korrektur zu berücksichtigen, um Eigenschaften der Realsubstanzen in der Rechnung besser herauszumodellieren. Diese Methode wird ebenso in der LDA+U Formulierung berücksichtigt, allerdings immer zusammen mit der Korrektur bezüglich der Abstoßung der Elektronen, d.h. mit dem Coulombparameter  $U$ , denn typischerweise ist die Ordnung der Hundschen Kopplung um den Faktor 10 kleiner als die Abstoßungsenergie  $U$ .

Die LDA+U Methode ist eine ab-initio-Theorie. Die Wechselwirkungsparameter werden dabei aus einer ab-initio-Methode bestimmt [Gun89, Ani91a], Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Parameter aus Photoemissionsdaten zu beschaffen [Boc92, Boc96], wobei die Schwierigkeit im Herausfiltern der Parameter liegt, da in der Rechnung teilweise abgeschirmte Wechselwirkungsparameter benötigt werden.

Die Beschreibung der Konstruktion der LDA+U Theorie erfolgt zur besseren Einsicht im Folgenden zunächst nur für den Parameter  $U$  der Zweiteilchenwechselwirkung.

Es wird zunächst zwischen korrelierten, lokalisierten und itineranten Zuständen unterschieden.  $s$ - und  $p$ -artige Zustände werden in der Korrektur nicht berücksichtigt, da diese exzellent durch die lokale Approximation wiedergegeben werden. Lokalisierte  $d$ - bzw.  $f$ -Zustände werden in der Korrektur berücksichtigt. Die unter diesen wirkende Coulombwechselwirkung wird sodann mit dem aus Modellrechnungen bekannten Term, der für jeden Gitterplatz gilt

$$\frac{U}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} n_{\alpha} n_{\beta} \quad (\text{B.20})$$

beschrieben, wobei  $n_\alpha$  dabei die Besetzungszahl für das lokalisierte Orbital mit dem Index  $\alpha$  darstellt. Der Index  $\alpha$  klassifiziert dabei das Orbital und den Spin. Um nun ein Potenzial zu konstruieren, welches von der Teilchenzahl in den einzelnen Zuständen abhängt, muss die totale Energie korrigiert werden, um eine Doppelzählung der Wechselwirkungsprozesse zu vermeiden. Da nun die LDA richtige Werte für die totale Besetzungszahl  $n_d = \sum_\alpha n_\alpha$  liefert, und der abgeschätzte Wechselwirkungsbeitrag dem Hartree-Beitrag entspricht, kann die sogenannte Doppelzählungskorrektur wie folgt definiert werden:

$$E_{dc} = \frac{U}{2} n_d(n_d - 1). \quad (\text{B.21})$$

Mit dem neuen Wechselwirkungsterm und der Doppelzählungskorrektur kann nun ein neues Funktional definiert werden:

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{U}{2} n_d(n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} n_\alpha n_\beta. \quad (\text{B.22})$$

Die orbitale Einteilchenenergie  $\varepsilon_\alpha$ , d.h. die partielle Ableitung von (B.22) nach den orbitalen Besetzungszahlen  $n_\alpha$ , ist gegeben durch:

$$\varepsilon_\alpha = \partial E / \partial n_\alpha = \varepsilon_{LDA} + U \left( \frac{1}{2} - n_\alpha \right). \quad (\text{B.23})$$

Diese einfache Korrektur stellt nun eine besetzungszahlabhängige Einteilchenenergie dar. Sie korrigiert die Energie des Zustands um  $-U/2$ , falls das Orbital leer ist und mit einem Teilchen besetzt werden kann ( $n_\alpha = 0$ ). Ist das Orbital bereits besetzt ( $n_\alpha = 1$ ), so wird die Energie, die nötig ist, ein weiteres Teilchen mit umgekehrten Spin in das Orbital zu setzen, um  $+U/2$  höher liegen als die reine L(S)DA Einteilchenenergie. In diesem Sinne ist es daher gelungen, ein teilchenzahlabhängiges Energiefunktional zu konstruieren, mit dem man die korrekte Physik des Mott-Hubbard Isolators zumindest qualitativ beschreiben kann.

Ebenso kann man ein orbital abhängiges Potenzial finden. Hierbei wird die Variation nicht nach der Gesamtdichte durchgeführt, sondern nach den Dichten der einzelnen Orbitale ( $V_\alpha(\vec{r}) = \delta E / \delta n_\alpha(\vec{r})$ ):

$$V_\alpha(\vec{r}) = V_{LDA}(\vec{r}) + U \left( \frac{1}{2} - n_\alpha \right). \quad (\text{B.24})$$

Das orbitalabhängige Potenzial (B.24) produziert sodann ein oberes und unteres Hubbard-Band, die in etwa durch die Coulombenergie  $U$  getrennt sind. Diese Aufspaltung korrespondiert mit der korrekten Physik der Mott-Hubbard Isolatoren.

In einer konkreten Rechnung kann es sich ergeben, dass man eine von ganzen Zahlen verschiedene Besetzungszahl von Orbitalen erhält ( $N \leq n_d \leq N + 1$ ), wobei  $N$  eine ganze Zahl ist. Für diesen Fall schreibt sich der Hartree-Term als

$$E^H = \frac{U}{2} N(N - 1) + U N x \quad (\text{B.25})$$

mit der Annahme, dass bereits  $N$  Teilchen die energetisch niedrigen lokalisierten Zustände besetzen und der letzte Zustand nur eine partielle Füllung aufweist ( $x = n_d - N$ ). Durch einfache Rechnung ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$$E^H[N + x] = (1 - x)E^H[N] + xE^H[N + 1]. \quad (\text{B.26})$$

$E^H[n_d]$  ist daher in Segmente eingeteilt und  $\frac{\partial E^H[n_d]}{\partial n_d}$  besitzt Diskontinuitäten bei geradzahigen  $n_d$ . Nachdem man vom Hartree-Term (B.25) die Doppelzählungskorrektur (B.21) abgezogen hat, verbleibt eine zusätzliche Korrektur, die von der teilweisen Besetzung  $x$  abhängt. Innerhalb des Segments  $N \leq n_d \leq (N+1)$  ergibt sich folgender Zusatzterm:

$$\Delta E_{corr} = -\frac{U}{2}x(x - 1) \quad (\text{B.27})$$

und somit eine von der teilweisen Besetzung  $x$  abhängige Veränderung des Potentials:

$$\Delta V_{corr}(x) = \frac{\partial \Delta E_{cor}}{\partial x} = U(\frac{1}{2} - x). \quad (\text{B.28})$$

Es ist daher möglich, auch abseits von geradzahigen Füllungen zu rechnen, was gerade in Systemen wichtig ist, in denen die lokalisierten Zustände mit den nicht lokalisierten Zuständen hybridisieren. Die Anwendung der Doppelzählungskorrektur (B.21) führt auf ein Ladungsdichtefunktional für die Energie, abhängig von orbitalen Dichten, welche die Stetigkeit bezüglich der Füllung, wie sie der Hartree-Term besitzt, nicht zerstört. Ohne diese Voraussetzung wären Rechnungen für reale System zum Scheitern verurteilt, da sich in den seltensten Fällen ganzzahlige Füllstände einstellen.

Bei gerader Besetzungszahl verschwindet der Term  $\Delta E_{cor}$  und die erste Ableitung macht einen Sprung um  $U$ . An diesen Punkten ist die Einteilchenenergie dann gegeben durch

$$\varepsilon_d^{LDA+U}(N) = \varepsilon_d^{LDA}(N) \pm \frac{U}{2}, \quad (\text{B.29})$$

wobei  $+$  für ein bereits besetztes Orbital gilt und  $-$  für ein unbesetztes. Falls man berücksichtigt, dass  $U = \frac{\partial \varepsilon_d^{LDA}}{\partial n_d} \Big|_{n_d=N}$  gilt, folgt

$$\varepsilon_d^{LDA+U} \simeq \varepsilon_d^{LDA}(N \pm \frac{1}{2}). \quad (\text{B.30})$$

Um nun ein einfaches Rechenschema aufzustellen, ist es nötig, eine geeignete Basis zu wählen. Die Wellenfunktionen sollen in einer Sphäre um das Atom definiert sein, um die direkten und Austausch-Wechselwirkungen in partiell gefüllten lokalisierten  $d$ - oder  $f$ -Schalen in Betracht ziehen zu können. Ein geeigneter Basissatz ist die lokale orthogonale Basis in einer LMTO-Rechnung [And75,

Gun83]. Die Linear-Muffin-Tin-Orbital-Methode (LMTO) vollzieht die Rechnung mit Wellenfunktionen, die in einer Sphäre um die Atompositionen definiert werden. Diese können nach sphärischen Kugelflächenfunktionen bzw. nach Drehimpulsen entwickelt werden. Man klassifiziert im Ortsraum diese Wellenfunktionen  $|inl\alpha\sigma\rangle$  nach dem Gitterplatz  $i$ , der Hauptquantenzahl  $n$ , dem Bahndrehimpuls  $l$ , der magnetischen Quantenzahl  $\alpha$  und dem Spin  $\sigma$ . Da auf jedem Gitterplatz nur die korrelierten Zustände betrachtet werden, werden im Folgenden die Gitterplatzindizes sowie die Hauptquantenzahl und der Bahndrehimpuls (z.B.  $3d, 4f, 5f$ ) in der Notation vernachlässigt oder zum besseren Verständnis verwendet.

Die Dichtematrix kann als

$$n_{\alpha\beta}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} G_{inl\alpha, inl\beta}^{\sigma}(E) dE \quad (\text{B.31})$$

mit den Elementen der Greenschen Matrix  $G_{inl\alpha, inl\beta}^{\sigma}(E) = \langle inl\alpha\sigma | (E - \hat{H})^{-1} | inl\beta\sigma \rangle$  geschrieben werden. Das in der L(S)DA+U Methode verwendete Energiefunktional ist dann ein Funktional der spinabhängigen Ladungsdichten und der spinabhängigen Dichtematrizen.

$$E^{LDA+U}[\rho^{\sigma}(\vec{r}), \{n^{\sigma}\}] = E^{LSDA}[\rho^{\sigma}(\vec{r})] + E^U[\{n^{\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{\sigma}\}]. \quad (\text{B.32})$$

Aus dieser Definition ist leicht ersichtlich, dass die Korrelationen nur im Unterraum der lokalisierten Zustände berücksichtigt werden. Die Coulombwechselwirkung wird durch das folgendes Dichtematrixfunktional erfasst

$$E^U[\{n^{\sigma}\}] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta, \sigma} \{ \langle \alpha, \gamma | V_{ee} | \beta, \delta \rangle n_{\alpha\beta}^{\sigma} n_{\gamma\delta}^{-\sigma} - \\ - (\langle \alpha, \gamma | V_{ee} | \beta, \delta \rangle - \langle \alpha, \gamma | V_{ee} | \delta, \beta \rangle) n_{\alpha\beta}^{\sigma} n_{\gamma\delta}^{\sigma} \} \quad (\text{B.33})$$

mit  $V_{ee}$ , der abgeschirmten Coulombwechselwirkung zwischen den  $nl$  Elektronen. Dieser Term stellt die explizite Zweiteilchenwechselwirkung dar, der die Selbstwechselwirkung vermeidet und orbitale Polarisation zulässt. Um diese Form der Wechselwirkung zu benutzen, muss die Doppelzählung in erweiterter Form verwendet werden:

$$E_{dc}[\{n^{\sigma}\}] = \frac{1}{2} U n_d (n_d - 1) - \frac{1}{2} J [n_d^{\uparrow} (n_d^{\uparrow} - 1) + n_d^{\downarrow} (n_d^{\downarrow} - 1)] \quad (\text{B.34})$$

mit den spinabhängigen Besetzungszahlen  $n_d^{\sigma} = \text{Tr}\{n_{\alpha\beta}^{\sigma}\}$ , wobei selbstverständlich  $n_d = n_d^{\uparrow} + n_d^{\downarrow}$  gilt.  $U$  und  $J$  stellen hierbei die von den itineranten Freiheitsgraden abgeschirmten Coulombparameter dar. Im Matrixformalismus kann man ausgehend von (B.32) eine neue Hamiltonmatrix aufstellen:

$$\hat{H} = \hat{H}_{LSDA} + \sum_{\alpha\beta} |inl\alpha\sigma\rangle V_{\alpha\beta}^{\sigma} \langle inl\beta\sigma|, \quad (\text{B.35})$$

wobei die Potenzialmatrix nur im Unterraum der lokalisierten Zustände wirkt (z.B.  $nl = 3d$ ) und folgendermaßen definiert ist:

$$V_{\alpha\beta}^{\sigma} = \sum_{\gamma\delta} \{ \langle \alpha, \gamma | V_{ee} | \beta, \delta \rangle n_{\gamma\delta}^{-\sigma} - ( \langle \alpha, \gamma | V_{ee} | \beta, \delta \rangle - \langle \alpha, \gamma | V_{ee} | \delta, \beta \rangle ) n_{\gamma\delta}^{\sigma} \} - U(n_d - \frac{1}{2}) + J(n_d^{\sigma} - \frac{1}{2}). \quad (\text{B.36})$$

Die Matrixelemente der teilweise abgeschirmten Coulombwechselwirkung  $V_{ee}$  werden selbstkonsistent in einer Superzellen-Rechnung bestimmt [Gun89, Ani91a]. Dabei setzt man voraus, dass innerhalb der Sphären die Wechselwirkung ihren atomaren Charakter beibehält. Die Transferintegrale von den korrelierten Zuständen werden sodann entfernt, so dass nur Abschirmprozesse durch die itineranten Freiheitsgrade möglich sind. In diesem Zustand wird das Elektronensystem selbstkonsistent relaxiert und durch Variation der Dichtematrizen können über die zweite Ableitung der Energie die Wechselwirkungsparameter gewonnen werden [Ani97a].

Die Beschränkungen der LDA+U Methode ist die einer mean-field-Theorie. Daher weist diese ähnliche Schwächen wie die Hartree-Fock-Methode auf. Desweiteren produziert Sie nur magnetisch oder orbital polarisierte Lösungen einer langreichweitigen Ordnung. Paramagnetische Lösungen für einen Mott-Hubbard-Isolator sind nicht produzierbar. Ebenso stellt sie als mean-field-Theorie eine für stark korrelierte Materialien nur qualitativ aussagekräftige Methode dar. Eine bessere Beschreibung verspricht die Verbindung der L(S)DA mit der dynamischen Molekularfeldtheorie, die für stark korrelierte Systeme prädestiniert ist und in dieser Arbeit beschrieben wird.

### B.3 Die mittlere Coulombenergie $\bar{U}$

Um aus Experimenten oder ab-initio-Superzellen-Rechnungen die Parameter für eine Modellrechnung oder eine LDA+DMFT-Rechnung zu gewinnen, ist es wichtig, alle Wechselwirkungsparameter zur Verfügung zu haben. Allerdings werden in Experimenten nur mittlere Coulombenergien extrahiert und daher nur eine einzige  $d$ - $d$ -Coulombwechselwirkungsenergie gewonnen. Diese Wechselwirkungsenergie stellt nur eine mittlere dar, wohingegen man im Modell zwischen inter- und intra-orbitaler Coulombwechselwirkung unterscheidet. Im Folgenden soll für den paramagnetischen ungeordneten Fall eine Beziehung zwischen mittlerer, inter- und intra-orbitaler Coulombwechselwirkung hergeleitet werden. Eine Verallgemeinerung auf geordnete Phasen ergibt sich aus analogen Überlegungen.

Die mittlere Coulombwechselwirkung ist durch

$$\frac{1}{2} \bar{U} \hat{n}_d (\hat{n}_d - 1) = \frac{1}{2} \sum_{m,\sigma,m',\sigma'}^{(m\sigma) \neq (m',\sigma')} U_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} \quad (\text{B.37})$$

mit  $\hat{n}_d = \sum_{m\sigma} \hat{n}_{m\sigma}$ , dem Besetzungszahloperator für einen bestimmten Gitterplatz, definiert.  $\hat{n}_{m\sigma}$  steht für den Besetzungszahloperator für das Orbital  $m$  und den Spin  $\sigma$ . Mit der Definition von  $\hat{n}_d$  kann die linke Seite von Gleichung (B.37) wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{1}{2} \bar{U} \hat{n}_d (\hat{n}_d - 1) = \frac{1}{2} \bar{U} \left\{ \sum_{m,\sigma,m',\sigma'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} - \sum_{m,\sigma} \hat{n}_{m\sigma} \right\}. \quad (\text{B.38})$$

Durch die Idempotenz des Operators  $\hat{n}_{m\sigma}$  kann die Gleichung so umformuliert werden, dass jede Seite der Gleichung (B.37) nur Produkte von Besetzungszahloperatoren aufweist:

$$\frac{1}{2} \bar{U} \hat{n}_d (\hat{n}_d - 1) = \frac{1}{2} \bar{U} \left\{ \sum_{m,\sigma,m',\sigma'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} - \sum_{m,\sigma} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m\sigma} \right\}. \quad (\text{B.39})$$

In einem paramagnetischen, orbital nicht geordneten System ergibt sich für den Erwartungswert des Operators  $\hat{n}_{m\sigma}$  der Wert  $\frac{n_d}{2N_{deg}}$  mit der Entartungszahl der betrachteten Orbitale  $N_{deg}$  und dem Faktor 2, der aus der Spinentartung stammt. Innerhalb einer mean-field-Näherung berechnet man im Folgenden den Erwartungswert des Wechselwirkungsbeitrages und erhält:

$$\frac{1}{2} \bar{U} \left\{ \sum_{m,\sigma,m',\sigma'} \left( 1 - \sum_{m,\sigma} 1 \right) \right\} \left( \frac{n_d}{2N_{deg}} \right)^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{m,\sigma,m',\sigma'}^{(m\sigma) \neq (m',\sigma')} U_{mm'} \right\} \left( \frac{n_d}{2N_{deg}} \right)^2 \quad (\text{B.40})$$

Die linke Seite der resultierenden Gleichung ist trivial und mit der Spezifizierung für die im Modell betrachteten intra- und inter-orbitalen Coulombwechselwirkungen  $U$  und  $U'$  ergibt sich

$$U_{mm'} = \begin{cases} U & \text{falls } m = m' \text{ (intra-orbitale WW.)} \\ U' & \text{sonst (inter-orbitale WW.)} \end{cases}, \quad (\text{B.41})$$

so dass man folgendes Resultat erhält:

$$\frac{1}{2} \bar{U} \frac{2N_{deg} - 1}{2N_{deg}} n_d^2 = \frac{1}{2} \frac{U + 2(N_{deg} - 1)U'}{2N_{deg}} n_d^2. \quad (\text{B.42})$$

Es folgt für die mittlere Coulombwechselwirkung  $\bar{U}$  aus einer mean-field-Betrachtung

$$\bar{U} = \frac{U + 2(N_{deg} - 1)U'}{2N_{deg} - 1}. \quad (\text{B.43})$$

Für ein Einbandsystem folgt aus  $N_{deg} = 1$  die Beziehung  $\bar{U} = U$ , was aus der Mittelung über einen Wert der Wechselwirkung evident ist. Im Fall höherer Entartung bei verschwindender Hundscher Kopplung folgt aus der Rotationsinvarianz im Orbitalraum  $U = U'$  [Ole83], und so ergibt sich wiederum  $\bar{U} = U$ .

Mit Hilfe von Gleichung (B.43) können über das Experiment durch Messung der mittleren Coulombenergie  $\bar{U}$  die Modellparameter  $U$  und  $U'$  bestimmt werden, was essentiell für eine realistische Beschreibung der Multiplettstruktur ist.

# Anhang C

## Das $e_g$ -Subsystem von $\text{LaMnO}_3$

### C.1 Die tight-binding-Struktur

In diesem Abschnitt wird für eine geordnete Struktur, wie sie in  $\text{LaMnO}_3$  gefunden wird, eine Herleitung des tight-binding-Terms des betrachteten  $e_g$ -Bandsystems beschrieben. Der reziproke Gittervektor, der die orbitale Ordnung beschreibt, ist durch  $\vec{Q}_{orb} = (\pi, \pi, 0)$  gegeben und beschreibt eine Ordnung vom Typ C [Wol55]. Um dies zu beschreiben, muss auf eine Einheitszelle mit zwei Atomen zurückgegriffen werden. Der gesamte Kristall wird in zwei Untergitter eingeteilt. Die in der (a,b)-Ebene bipartite Struktur wird mit den Untergittern A und B gemäß

$$e^{i\vec{Q}_{orb}\vec{r}_i} = \begin{cases} 1 & \vec{r}_i \in \text{A - Untergitter} \\ -1 & \vec{r}_i \in \text{B - Untergitter} \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

eingeteilt. Ausgehend von Gleichung (2.17) wird der Operator umgeschrieben und lautet mit der  $\vec{k}$ -Summation über die reduzierte Brillouin-Zone:

$$H_{tb} = \sum_{\vec{k}, \alpha\beta, \sigma}^{\text{RBZ}} \left( \varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha\beta} d_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger d_{\vec{k}\beta\sigma} + \varepsilon_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}}^{\alpha\beta} d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}\alpha\sigma}^\dagger d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}\beta\sigma} \right). \quad (\text{C.2})$$

Die Indizes  $\alpha$  und  $\beta$  stehen für die Orbitale  $|X\rangle$  und  $|Y\rangle$ , die der Symmetrie der Jahn-Teller-Aufspaltung genügen. Die in den  $\vec{k}$ -Raum transformierten Operatoren für die Orbitale auf den Gitterplätzen A und B sind gegeben durch

$$d_{A\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}\alpha\sigma}^\dagger), \quad (\text{C.3})$$

$$d_{B\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger - d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}\alpha\sigma}^\dagger). \quad (\text{C.4})$$

Somit kann der Hamiltonoperator für das kinetische Modell reformuliert werden:

$$\begin{aligned}
H_{tb} &= \sum_{\vec{k}, \alpha\beta, \sigma}^{\text{RBZ}} \left( (\varepsilon_{\vec{k}_a}^{\alpha\beta} + \varepsilon_{\vec{k}_b}^{\alpha\beta}) (d_{\vec{k}A\alpha\sigma}^\dagger d_{\vec{k}B\beta\sigma} + d_{\vec{k}B\alpha\sigma}^\dagger d_{\vec{k}A\beta\sigma}) \right. \\
&\quad \left. + \varepsilon_{\vec{k}_c}^{\alpha\beta} (d_{\vec{k}A\alpha\sigma}^\dagger d_{\vec{k}A\beta\sigma} + d_{\vec{k}B\alpha\sigma}^\dagger d_{\vec{k}B\beta\sigma}) \right) = \\
&= \sum_{\vec{k}, \sigma}^{\text{RBZ}} \vec{D}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \begin{pmatrix} \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XY} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XY} \\ \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YY} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YY} \\ \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XY} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{XY} \\ \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YY} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}_c}^{YY} \end{pmatrix} \vec{D}_{\vec{k}\sigma}, \tag{C.5}
\end{aligned}$$

wobei gilt

$$\vec{D}_{\vec{k}\sigma}^\dagger = (d_{\vec{k}AX\sigma}^\dagger d_{\vec{k}AY\sigma}^\dagger d_{\vec{k}BX\sigma}^\dagger d_{\vec{k}BY\sigma}^\dagger) \tag{C.6}$$

und  $\varepsilon_{\vec{k}_{ab}}^{\alpha\beta} = \varepsilon_{\vec{k}_a}^{\alpha\beta} + \varepsilon_{\vec{k}_b}^{\alpha\beta}$ .

Gleichung (C.5) weist eine (2x2)-Blockstruktur auf. Die orbitale Ordnung ist mit einer zwei-atomigen Basis beschreibbar. Jeder Atomplatz besitzt dabei 2 orbitale Freiheitsgrade. Die diagonalen (2x2)-Blockmatrizen beschreiben den Transport in c-Richtung (intra- und inter-orbitale Hoppingprozesse). Das Hopping (ebenso intra- und inter-orbitale Prozesse) in der (a,b)-Ebene wird durch die offdiagonalen Blöcke beschrieben. Nur durch Hüpfen zum nächsten Nachbarn in dieser Ebene wechselt das Elektron von einem A- zu einem B-Gitterplatz und umgekehrt.

Bei sehr tiefen Temperaturen  $T < T_N = 140 \text{ K}$  zeigt  $\text{LaMnO}_3$  zusätzlich eine Typ A antiferromagnetische Spin-Ordnung, die mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{Q}_{afm} = (0, 0, \pi)$  beschrieben wird. Analog zum obigen Fall wird die Basis nun in c-Richtung erweitert. So wird die Basiszelle auf 2 Atome der c-Richtung entlang ausgedehnt. Die Richtung der Magnetisierung der ferromagnetischen (a,b)-Ebenen sind von Schicht zu Schicht in c-Richtung alternierend. In der atomaren Basis sind die beiden übereinanderstehenden Atomplätze mit *I* und *II* bezeichnet. Das zwei-atomige Gitter wird in diesem Schritt in vier Untergitter, gemäß

$$e^{i\vec{Q}_{afm}\vec{r}_i} = \begin{cases} 1 & \vec{r}_i \in \text{I - Untergitter} \\ -1 & \vec{r}_i \in \text{II - Untergitter} \end{cases} \tag{C.7}$$

aufgeteilt. Es ergibt sich

$$d_{\vec{k}IA\alpha\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\vec{k}A\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{afm}A\alpha\sigma}^\dagger), \tag{C.8}$$

$$d_{\vec{k}IIA\alpha\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\vec{k}A\alpha\sigma}^\dagger - d_{\vec{k}+\vec{Q}_{afm}A\alpha\sigma}^\dagger). \tag{C.9}$$

Daher kann für den tight-binding-Term, der die kinetische Struktur für das  $e_g$ -Bandsystem in  $\text{LaMnO}_3$  beschreibt, offenbar folgender Ausdruck niedergeschrieben werden

$$\hat{H}_{tb} = \sum_{\vec{k}, \sigma}^{RBZ} \vec{D}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{k}} \vec{D}_{\vec{k}\sigma} \quad (\text{C.10})$$

mit  $\vec{D}_{\vec{k}\sigma}^\dagger = (d_{\vec{k}IA\alpha\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IAY\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IBX\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IBY\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IIAX\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IIAY\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IIBX\sigma}^\dagger, d_{\vec{k}IIBY\sigma}^\dagger)$  und

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & \epsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{XY} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & \epsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{YY} & 0 & 0 \\ \epsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{XY} \\ \epsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{YY} \\ \epsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{XY} & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{XY} \\ \epsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{YY} & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{YY} \\ 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{XY} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}c}^{YY} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \epsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{C.11})$$

und es folgt zum Beispiel

$$\begin{aligned} d_{\vec{k}IA\alpha\sigma}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\vec{k}A\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_a f m A\alpha\sigma}^\dagger) = \\ &= \frac{1}{2}(d_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_a f m\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}+\vec{Q}_a f m\alpha\sigma}^\dagger). \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Der in den Ortsraum transformierte Operator ist dann proportional zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} d_{\vec{k}IA\alpha\sigma}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\vec{k}A\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_a f m A\alpha\sigma}^\dagger) = \\ &= \frac{1}{2}(d_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_a f m\alpha\sigma}^\dagger + d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}+\vec{Q}_a f m\alpha\sigma}^\dagger) = \\ &= \frac{1}{2}d_{i\alpha\sigma}^\dagger (1 + e^{-i\vec{Q}_{orb}\vec{r}_i} + e^{-i\vec{Q}_a f m\vec{r}_i} + e^{-i(\vec{Q}_a f m+\vec{Q}_{orb})\vec{r}_i}) = \\ &= \begin{cases} 2d_{i\alpha\sigma}^\dagger & i \in \text{IA} - \text{Untergitter}, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Mit Gleichung (C.13) bzw. mit analogen Ausdrücken ist gezeigt, dass die Schreibweise im reziproken Raum einer eindeutigen Zuordnung im Ortsraum entspricht. Jeder Gitterplatz ist einem Untergitter zugeordnet. Dieses ist durch den Untergitterindex  $I$  oder  $II$  der Spin-Ordnung und durch den Untergitterindex  $A$  oder

$B$  der orbitalen Ordnung klassifiziert. Aufgrund der Definitionen (C.4) und (C.9) ergibt sich folgende Symmetrie der Operatoren:

$$d_{\vec{k}+\vec{Q}_{orb}LM\alpha\sigma}^\dagger = (-1)^{M+1} d_{\vec{k}LM\alpha\sigma}^\dagger \quad (\text{C.14})$$

$$d_{\vec{k}+\vec{Q}_{afm}LM\alpha\sigma}^\dagger = (-1)^{L+1} d_{\vec{k}LM\alpha\sigma}^\dagger, \quad (\text{C.15})$$

mit  $L \in \{I = 1, II = 2\}$  und  $M \in \{A = 1, B = 2\}$ . Für die Greenfunktionen  $G_{LM,LM}^\sigma(\vec{k}, z) = \langle\langle d_{\vec{k}LM\alpha\sigma}; d_{\vec{k}LM\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle$  gilt daher

$$G_{LM,LM}^\sigma(\vec{k}, z) = G_{LM,LM}^\sigma(\vec{k} + \vec{Q}_X, z), \quad (\text{C.16})$$

und es reicht daher aus nur die reduzierte Brillouinzone zur Bestimmung der Einteilcheneigenschaften heranzuziehen.

## C.2 Symmetriebrechung im korrelierten Fall

Wie in Abschnitt 2.2 geschildert zeigt der Grundzustand von  $\text{LaMnO}_3$  eine komplexe orbitale und magnetische Ordnung. Die theoretische Beschreibung der elektronischen Struktur macht es erforderlich, 4 Atome in der Einheitszelle zu betrachten. Im Rahmen der DMFT wird in dieser Arbeit das Vielteilchenproblem des stark wechselwirkenden Systems gelöst. Innerhalb dieser Methode (siehe Kapitel 3) wird eine lokale Näherung der Einteilchenselbstenergie ( $\Sigma(z, \vec{k}) = \Sigma(z)$ ) herangezogen, um eine Lösung zu gewinnen. Die Einteilchenselbstenergie beschreibt hierbei die Korrelationen durch die lokale Zweiteilchenwechselwirkung. Im Rahmen dieser Näherung wird das gitterperiodische Problem auf eine atomare Störstelle in einem effektiven, korrelierten und die Nachbarplätze beschreibenden Leitungselektronenbad abgebildet. Für eine Rechnung mit vier Atomplätzen in der Einheitszelle ist die lokale Lösung für jeden Gitterplatz zu finden. Im Allgemeinen können so Cluster mit beliebig großen Einheitszellen betrachtet werden [Fle99].

Hier vereinfacht jedoch die Symmetrie der kommensurablen Ordnung die Prozedur auf ein Minimum, so dass die Lösung des Vielteilchenproblems an nur einem Gitterplatz notwendig ist. Für die Einteilchenselbstenergien, sowie analog auch für die Einteilchen-Green-Funktion, gelten folgende Symmetriebeziehungen

$$\Sigma_{IAX}^\sigma(z) = \Sigma_{IIAX}^\sigma(z) = \Sigma_{IBY}^\sigma(z) = \Sigma_{IIBY}^\sigma(z), \quad (\text{C.17})$$

$$\Sigma_{IAY}^\sigma(z) = \Sigma_{IIAY}^\sigma(z) = \Sigma_{IBX}^\sigma(z) = \Sigma_{IIBX}^\sigma(z), \quad (\text{C.18})$$

$$\Sigma_{IAX}^\sigma(z) = \Sigma_{IIAX}^\sigma(z) = \Sigma_{IBY}^\sigma(z) = \Sigma_{IIBY}^\sigma(z), \quad (\text{C.19})$$

$$\Sigma_{IAY}^\sigma(z) = \Sigma_{IIAY}^\sigma(z) = \Sigma_{IBX}^\sigma(z) = \Sigma_{IIBX}^\sigma(z). \quad (\text{C.20})$$

Durch die Lösung des Anderson-Störstellenproblems für den Untergitterplatz  $IA$ , d.h. durch die Berechnung der dortigen atomaren Selbstenergien für die dortigen

orbitalen und magnetischen Freiheitsgrade sind aus Symmetriegründen alle Einteilchenselbstenergien der anderen Untergitterplätze bestimmt. Das Vielteilchenproblem kann daher mit den Selbstenergien durch folgenden Einteilchenoperator beschrieben werden:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}, \sigma}^{RBZ} \vec{D}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \overset{\leftrightarrow}{h}_{\vec{k}\sigma}(z) \vec{D}_{\vec{k}\sigma}, \quad (\text{C.21})$$

mit

$$\overset{\leftrightarrow}{h}_{\vec{k}\sigma}(z) = \begin{pmatrix} \xi_{IA X}^\sigma(z) & 0 & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} & 0 & 0 \\ 0 & \xi_{IAY}^\sigma(z) & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} & 0 & 0 \\ \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & \xi_{IBX}^\sigma(z) & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} \\ \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & 0 & \xi_{IBY}^\sigma(z) & 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} \\ \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} & 0 & 0 & \xi_{IIAX}^\sigma(z) & 0 & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} \\ \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} & 0 & 0 & 0 & \xi_{IIAY}^\sigma(z) & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{XY} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{XY} & \xi_{IIBX}^\sigma(z) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}c}^{YY} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YX} & \varepsilon_{\vec{k}ab}^{YY} & 0 & \xi_{IIBY}^\sigma(z) \end{pmatrix} \quad (\text{C.22})$$

und  $\xi_{LM\alpha}^\sigma(z) = \varepsilon_\alpha + \Sigma_{LM\alpha}^\sigma(z)$ . Hierbei ist  $\varepsilon_\alpha$  das Einteilchenniveau des Orbitals  $\alpha$ .

Im Allgemeinen sollten konsequenterweise die Selbstenergien als (2x2)-Blöcke in die Diagonallöcke der Matrix (C.22) geschrieben werden. Diese Formulierung würde die (2x2)-Struktur des Problems mit lokalen Wechselwirkungen unter den gegebenen Näherungen entsprechen. Da aber jedoch einer Berücksichtigung von offdiagonalen Selbstenergien bzw. Hybridisierungsfunktionen im Störstellenmodell aus Rechenzeitgründen nicht nachgegangen werden kann, wurde der Einfachheit halber in der Formulierung davon abgesehen die allgemeinere Schreibweise zu verwenden. Testrechnungen für das  $e_g$ -Subsystem von Manganaten bei hohen Temperaturen und für das Dreiband-Hubbardmodell für die Kupratebenen von Hochtemperatursupraleitern bei beliebigen Temperaturen zeigten, dass die Berücksichtigung derartiger Terme nur marginalen Einfluss auf die erarbeiteten Ergebnisse haben.

Die Berechnung der lokalen Greenschen Funktionen erfolgt über die direkte Summation von reziproken Gittervektoren. Mit den berechneten lokalen Greenschen Funktionen kann sodann eine Formulierung des DMFT-Gleichungssystems erstellt werden (siehe hierzu Kapitel 3).

Die Untersuchung von symmetriegebrochenen Phasen wird in der DMFT durch ein am Beginn der selbstkonsistenten Rechnung berücksichtigtes symmetriebrechendes Feldes bewerkstelligt. Nach wenigen Iterationen wird dieses Feld

wieder ausgeschaltet. Je nach Parameterwahl zeigt sich nach selbstkonsistenter Rechnung ein verschwindender oder endlicher Wert des jeweiligen Ordnungsparameters.

Desweiteren sei herausgestellt, dass die verwendete Lösungsmethode des Störstellenproblems (siehe Anhang A.1) es bemerkenswerterweise erlaubt, innerhalb einer geordneten Phase nach weiteren Phasengrenzen zu suchen. Im  $e_g$ -Subsystem von  $\text{LaMnO}_3$  ist dies der Fall. So kann hier innerhalb der orbital geordneten paramagnetischen Phase die Phasengrenze zwischen paramagnetischer und antiferromagnetischer Struktur gesucht werden.

# Literaturverzeichnis

- [And61] P. W. Anderson, *Localized magnetic states in metals*, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [And75] O. K. Andersen, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [Ani91a] V. I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals*, Phys. Rev. B **43**, 7570 (1991).
- [Ani91b] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Band Theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$* , Phys. Rev B **44**, 943 (1991).
- [Ani97a] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ $U$  method*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
- [Ani97b] V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokin, G. Kotliar, *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7359 (1997).
- [Ani99] V. I. Anisimov, private Mitteilung, Ekaterinburg (1999).
- [Ary92] F. Aryasetiawan, *Self-energy of ferromagnetic nickel in the GW approximation*, Phys. Rev. B **46**, 13051-13064 (1992).
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehard and Winston, New York (1976).
- [Bai88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [Bed86] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Z. Phys B **64**, 189 (1986).

- [Bic87a] N. E. Bickers, D. L. Cox, J. W. Wilkins, *Self-consistent large- $N$  expansion for normal-state properties of dilute magnetic alloys*, Phys. Rev. B **36**, 2036 (1987).
- [Bic87b] N. E. Bickers, *Review of techniques in the large- $N$  expansion for dilute magnetic alloys*, Rev. Mod. Phys. **69**, 845 (1987).
- [Bin89] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [Bla97] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *WIEN97*, Vienna University of Technology, Wien (1997), (verbesserte und upgedatete UNIX-Version des Originalprogramms WIEN veröffentlicht von: P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990)).
- [Boc92] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, A. Fujimori, *Electronic structure of 3d-transition metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra*, Phys. Rev. B **46**, 3771 (1992).
- [Boc96] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura, M. Onoda, *Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra*, Phys. Rev. B **53**, 1161 (1996).
- [Bul97] R. Bulla, *Zero temperature metal-insulator transition in the infinite-dimensional Hubbard model*, Phys. Rev. Lett. **83**, 136 (1999).
- [Bul99] R. Bulla, Th. Pruschke and A. C. Hewson, *Metal-insulator transition in the Hubbard model*, Physica B **259-261**, 721 (1999).
- [Bün98] J. Bünemann, W. Weber und F. Gebhard, *Multiband Gutzwiller wave functions for general on-site interactions*, Phys. Rev. B **57**, 6896 (1998).
- [Caf94] M. Caffarel, W. Krauth, *Exact Diagonalization Approach to Correlated Fermions in Infinite Dimensions: Mott Transition and Superconductivity*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1545 (1994).
- [Cep80] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [Cos00] T. A. Costi, *Kondo Effect in a Magnetic Field and the Magnetoresistivity of Kondo Alloys*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1504 (2000).
- [Cro98] S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, L. P. Kouwenhoven, *A Tunable Kondo Effect in Quantum Dots*, Science **281**, 540 (1998).

- [Cyr75] M. Cyrot, C. Lyon-Caen, *Orbital superlattice in the degenerate Hubbard model*, J. d. Phys. **36**, 253 (1975).
- [Dre90] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin (1990).
- [Eit86] M. Eitel, J. E. Greedan, *A High Resolution Neutron Diffraction Study of the Perovskite  $\text{LaTiO}_3$* , J. Less-Common Met. **116**, 95 (1986).
- [Fei99] L. F. Feiner, A. M. Oles, *Electronic origin of magnetic and orbital ordering in insulating  $\text{LaMnO}_3$* , Phys. Rev. B **59**, 3295 (1999).
- [Fer70] C.-S. Fermat, *Diophanti Alexandrini arithmeti corum cum observationibus P. de Fermat*, Toulouse, (1670).
- [Fle97] M. Fleck, A. M. Olez, L. Hedin, *Magnetic Phases near Van Hove singularities in  $s$ - and  $d$ -band Hubbard models*, Phys. Rev. B **56**, 3159 (1997).
- [Fle99] M. Fleck, A. I. Lichtenstein, A. M. Oles, L. Hedin, *Spectral and transport properties of doped Mott-Hubbard systems with incommensurate magnetic order*, Phys. Rev. B **60**, 5224 (1999).
- [Fuj92a] A. Fujimori, I. Hase, M. Nakamura, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, M. Abbate, F. M. F. de Groot, M. T. Czyzyk, J. C. Fuggle, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke G. Kaindl, *Doping-Induced changes in the electronic structure of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ : Limitation of the one-electron rigid-band model and the Hubbard model*, Phys. Rev B **46**, 9841 (1992). In diesem Artikel ist fälschlicherweise von einer nicht korrekten Stöchiometrie ausgegangen. Die chemische Formel für die untersuchte Substanz war  $\text{LaTiO}_{3.03}$ , was einer Strontiumdotierung von 6% gleich kommt (siehe auch [Ani97b]).
- [Fuj92b] A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara, F. M. F. de Groot, *Evolution of the Spectral Function in Mott-Hubbard Systems with  $d^1$  Configuration*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1796 (1992).
- [Geo92] A. Georges, W. Krauth, *Numerical solution of the  $d - \infty$  Hubbard model: Evidence for a Mott transition*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1240 (1992).
- [Geo92] A. Georges, G. Kotliar, *Hubbard model in infinite dimensions*, Phys. Rev. B **45**, 6479 (1992).
- [Geo96] A. Georges, G. Kotliar W. Krauth, M. J. Rozenberg, *Dynamical Mean Field Theory of Strongly Correlation Fermion Systems and the Limit of Infinite Dimensions*, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).

- [Gia95] A. Giacometti, *Exact closed form of the return probability on the Bethe lattice*, J. Phys. A **28**, L13 (1995).
- [Gla88] I. L. Glazman, M. E. Raikh, *Resonant Kondo transparency of a barrier with quasilocal impurity states*, JETP Lett. **47**, 452 (1988).
- [Gol98a] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav, M. A. Kastner, *Kondo effect in a single-electron transistor*, Nature **391**, 156 (1998).
- [Gol98b] D. Goldhaber-Gordon, J. Göres, M. A. Kastner, H. Shtrikman, D. Mahalu, U. Meirav, *From the Kondo Regime to the Mixed-Valence Regime in a Single-Electron Transistor*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5225 (1998).
- [Gor81] J. P. Goral, J. E. Greedan, D. A. MacLean, *Magnetic Behaviour in the Series  $La_x Y_{1-x} TiO_3$* . J. Solid State Chem. **43**, 244 (1982).
- [Gri97] M. Grioni, P. Weibel, D. Malterre, Y. Baer, L. Duo, *Resonant inverse photoemission in cerium-based materials*, Phys. Rev. B **55**, 2056 (1997).
- [Gru74] G. Grüner, A. Zawadowski, *Magnetic Impurities in Non-magnetic Metals*, Rep. Prog. Phys. **37**, 1497 (1974).
- [Gui77] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigne, J. Lecante, K. P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff, L. M. Falicov, *Resonant Photoemission in Nickel Metal*, Phys. Rev. Lett. **39**, 1632 (1977).
- [Gun83] O. Gunnarsson, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Self-consistent impurity calculations in the atomic-spheres approximation*, Phys. Rev. B **27**, 7144 (1983).
- [Gun89] O. Gunnarsson, O. K. Anderson, O. Jepsen, J. Zaanen, *Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe*, Phys. Rev. B **39**, 1708 (1989).
- [Gun96] O. Gunnarsson, E. Koch, R. M. Martin, *Mott transition in degenerate Hubbard models: Application to doped fullerenes*, Phys. Rev. B **54**, 11026 (1996).
- [Gut63] M. C. Gutzwiller, *The effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals*, Phys. Rev. Lett. **10**, 159-162 (1963).
- [Hal78] F. D. M. Haldane, *Scaling Theory of the Asymmetric Anderson Model*, Phys. Rev. Lett. **40**, 416 (1978).
- [Hal98] S. V. Halilov, H. Eschrig, A. Y. Perlov, P. M. Oppeneer, *Adiabatic spin dynamics from spin-density-functional theory: Application to Fe, Co and Ni*, Phys. Rev. B **58**, 293 (1998).

- [Han98] J. E. Han, M. Jarrell, D. L. Cox, *Multi-Orbital Hubbard Model in Infinite Dimensions: Quantum Monte Carlo Calculation*, Phys. Rev. B **58**, R4199 (1998).
- [Hed65] L. Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [Hed69] L. Hedin, S. Lundqvist, *Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids*, Solid State Physics **23**, 1 (1969).
- [Hed71] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *Explicit local exchange correlation potentials*, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [Hei00] W. Heindl, *Stark korrelierte Mehrbandsysteme*, Dissertation, Universität Regensburg, (2000).
- [Hei28] W. Heisenberg, *Zur Theorie des Ferromagnetismus*, Z. Phys. **49**, 619 (1928).
- [Hel98] K. Held, D. Vollhard, *Microscopic conditions favoring itinerant ferromagnetism: Hund's rule coupling and orbital degeneracy*, Euro. Phys. J. B **5**, 473 (1998).
- [Hel00a] K. Held, D. Vollhard, *Electronic correlations in manganites*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5168 (2000).
- [Hel00b] K. Held, C. Hushcroft, R. T. Scalettar, A. K. McMahan, *Similarities between the Hubbard and Periodic Anderson Models at Finite Temperatures*, Phys. Rev. Lett. **85**, 373 (2000).
- [Her91] S. Hershfield, J. H. Davies, J. W. Wilkins, *Probing the Kondo Resonance by Resonant Tunneling through an Anderson Impurity*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3720 (1991).
- [Hew93] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [Hir73] S. Hirooka, M. Shimizu, *Temperature Variations of Susceptibility and Magnetization for Nickel*, Phys. Lett. **46A**, 209 (1973).
- [Hir85] J. E. Hirsch, *Two-dimensional Hubbard-Model: Numerical Simulation Study*, Phys. Rev. B **31**, 4403 (1985).
- [Hir86] J. E. Hirsch, R. M. Fye, *Monte Carlo method for magnetic impurities in metals*, Phys. Rev. Lett. **56**, 2521 (1986).

- [Hoh64] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [Hub63] J. Hubbard, *Electron correlations in narrow energy band*, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
- [Hub64] J. Hubbard, *Electron correlations in narrow energy bands, II. The degenerate band case*, Proc. Roy. Soc. A **277**, 237 (1964).
- [Hüf74] S. Hüfner, G. K. Wertheim, *X-ray Photoemission Studies of the 3d Metals from Mn to Cu*, Phys. Lett. **47A**, 349 (1974).
- [Hyb86] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, *Electron Correlation in Semiconductors and Insulators: Band Gaps and Quasiparticle Energies*, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [Izu98] W. Izumida, O. Sakai, Y. Shimizu, *Kondo Effect in Single Quantum Dot Systems – Study with Numerical Renormalization Group Method*, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2444 (1998).
- [Izu00] W. Izumida, O. Sakai, *Kondo effects in electron tunneling through a quantum dot* Physica B **281**, 32 (2000).
- [Jar92] M. Jarrell, *Hubbard model in infinite dimensions: A quantum Monte Carlo study*, Phys. Rev. Lett. **69**, 168 (1992).
- [Kaj97] H. Kajueter, G. Kotliar, *Band Degeneracy and Mott Transition: Dynamical Mean Field Study*, Int. J. Mod. Phys. B **11**, 729 (1997).
- [Kan63] J. Kanamori, *Electron correlation and ferromagnetism of transition metals*, Prog. Theor. Phys **30**, 275 (1963).
- [Kan66] J. Kanamori, *Crystal Distortion in Magnetic Compounds*, J. Appl. Phys. supplement to vol. **31**, 14S (1966).
- [Kei71] H. Keiter, J. C. Kimball, *Diagrammatic perturbation technique for the Anderson Hamiltonian, and relation to the s-d exchange Hamiltonian* Int. J. Magn **1**, 233 (1971).
- [Koh65] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [Koh99] W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [Kon64] J. Kondo, *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).

- [Kos78] D. C. Koskenmaki, K. A. Gschneider Jr. in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 1 - Metals, Chapter 4 - *Cerium*, Ed.: K. A. Gschneider Jr., L. Eyring, North-Holland, Amsterdam (1978).
- [Kot00] G. Kotliar, *The Mott transition and the strong correlation problem*, Physica A **280**, 174 (2000).
- [Kug73] K. I. Kugel, D. I. Khomskii, *Orbital structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy*, Sov. Phys. JETP **37**, 725 (1973).
- [Lae98] J. Laegsgard, A. Svane, *Excitation spectra of the Ce monopnictides within dynamical mean-field theory*, Phys. Rev. B **58**, 12817 (1998).
- [Lae99] J. Laegsgard, A. Svane, *The theory of the  $\alpha$ - $\gamma$  phase transition in Ce*, Phys. Rev. B **59**, 3450 (1999).
- [Lam84] Ph. Lambin, J. P. Vingeron, *Computation of crystal Green's function in the complex-energy plane with the use of the analytical tetrahedron method*, Phys. Rev. B **29**, 3430 (1984).
- [Lan66] D. C. Langreth *Friedel Sum Rule for Anderson's Model of Localized Impurity States*, Phys. Rev. **150**, 516 (1966).
- [Lan70] R. Landauer, *Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices*, Philos. Mag. **21**, 863 (1970).
- [Lic01] A. I. Lichtenstein, M. I. Katnelson, G. Kotliar, *Finite-temperature magnetism of transition metals: an LDA+DMFT approach.*, arXiv:cond-mat/0102297 16 Feb 2001.
- [Lie68] E. Lieblich, F. Wu, *Absence of Mott Transition in an exact solution of the short-range one-band model in one dimension*, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [Liu92] L. Z. Liu, J. W. Allen, O. Gunnarson, N. E. Christensen, O. K. Andersen,  $\alpha$ - $\gamma$  transition in Ce: A detailed analysis of electron spectroscopy, Phys. Rev. B **45**, 8934 (1992).
- [Lu94] J. P. Lu, *Metal-insulator transitions in degenerate Hubbard models and  $A_xC_{60}$* , Phys. Rev. B **49**, 5687 (1994).
- [Mac79] D. A. MacLean, H. N. Ng, J. E. Greedan, *Crystal Structures and Crystal Chemistry of the  $RETiO_3$  Perovskites:  $RE=La, Nd, Sm, Gd, Y$* , J. Solid State Chem. **30**, 35 (1979).
- [Mai97] T. Maier, *Untersuchung der Magnetischen Eigenschaften von Drei-Band-Hubbard-Systemen*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (1997).

- [Mai99a] Th. Maier, M. B. Zöflf, Th. Pruschke, J. Keller, *Magnetic properties of the 3-band Hubbard model*, Euro. Phys. Journal B **7**, 377(1999).
- [Mai99b] Th. Maier, M. B. Zöflf, Th. Pruschke, J. Keller, *Magnetic Properties of the 3-band Hubbard Model*, Physica B**259-261**, 747(1999).
- [Mai00] T. Maier, *Non-local Correlations in Strongly Interacting Fermion Systems*, Dissertation, Universität Regensburg, (2000).
- [Mar88] D. van der Marel, G. A. Sawatzky, *Electron-electron interaction and localization in d and f transition metals*, Phys. Rev. B **37**, 10674 (1988).
- [McM98] A. K. McMahan, C. Huscroft, R. T. Scalettar, E. L. Pollock, *Volume-Collapse Transitions in the Rare Earth Metals*, J. Comput.-Aided Mater. Des. **5**, 131 (1998).
- [Mei91] Y. Meir, N. S. Wingreen, P. A. Lee, *Transport through a Strongly Interacting Electron System: Theory of Periodic Conductance Oscillations*, Phys. Rev. Lett. **66**, 3048 (1991).
- [Mei92] Y. Meir, N. S. Wingreen, *Landauer Formula for the Current through an Interacting Electron Region*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2512 (1992).
- [Mei93] Y. Meir, N. S. Wingreen, P. A. Lee, *Low-Temperature Transport Through a Quantum Dot: The Anderson Model Out of Equilibrium*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2601 (1993).
- [Mei95] U. Meirav, E. B. Foxman, *Single-electron phenomena in semiconductors*, Semicond. Sci. Technol. **10**, 255 (1995).
- [Met89] W. Metzner, D. Vollhardt, *Correlated lattice fermions in  $d = \infty$  dimensions*, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
- [Miz96] T. Mizokawa, A. Fujimori, *Electronic structure and orbital ordering in perovskite-type 3d transitionmetal oxides studied by Hartree-Fock band-structure calculations*, Phys. Rev. B **54**, 5368 (1996).
- [Mou96] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi *Spin waves in the antiferromagnet perovskite  $\text{LaMnO}_3$ : A neutron-scattering study*, Phys. Rev. B **54**, 15149 (1996).
- [Mül84] E. Müller-Hartmann, *Self-Consistent Perturbation Theory of the Anderson Model: Ground State Properties*, Z. Phys. B: Condens. Matter **57**, 281 (1984).
- [Mur93] A. P. Murani, Z. A. Bowden, A. D. Taylor, R. Osborn, W. G. Marshall, *Evidence for localized 4f states in alpha-Ce*, Phys. Rev B **48**, 13981 (1993).

- [Mur98] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, Y. Endoh, *Resonant X-Ray Scattering from Orbital Ordering in LaMnO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- [Nag66] Y. Nagaoka, *Ferromagnetismus in a narrow, almost halffilled s band*, Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
- [Nek00] I. A. Nekrasov, K. Held, N. Blümer, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, *Calculation of photoemission spectra of the doped Mott insulator La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> using LDA+DMFT(QMC)* Euro. Phys. J. B **18**, 55 (2000).
- [Ng88] T. K. Ng, P. A. Lee, *On-site Coulomb repulsion and resonant tunneling*, Phys. Rev. Lett. **61**, 1768 (1988).
- [Obe98] Th. Obermeier, *Untersuchung magnetischer Eigenschaften stark korrelierter Elektronensysteme*, Dissertation, Universität Regensburg, (1998).
- [Oki95] Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, Y. Tokura, *Optical spectra in (La, Y)TiO<sub>3</sub>: Variation of Mott-Hubbard gap features with change of electron correlation and band filling*, Phys. Rev. B **51**, 9581 (1995).
- [Ole83] A. M. Oles, *Antiferromagnetism and correlations of electrons in transition metals*, Phys. Rev. B **28**, 327 (1983).
- [Ole84] A. M. Oles, G. Stollhoff, *Correlation effects in ferromagnetism of transition metals*, Phys. Rev. B **29**, 314 (1984).
- [Pap86] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, Plenum Press, New York, p.303 (1986).
- [Per81] J. P. Perdew, A. Zunger, *Self-Interaction Correction to Density Functional Approximations for Many-Electron Systems*, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [Per96] J. P. Perdew, S. Burke, M. Enzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [Pic98] W. E. Pickett, S. C. Erwin, E. C. Ethridge, *Reformulation of the LDA+U method for a local-orbital basis*, Phys. Rev. B **58**, 1201 (1998).
- [Pru95a] Th. Pruschke, M. Jarrell and J. K. Freericks, *Anomalous Normal State Properties of High-TC Superconductors - Intrinsic Properties of Strongly Correlated Electron Systems?*, Adv. in Phys. **44**, 187 (1995).
- [Pru95b] Th. Pruschke, Habilitationsschrift, *Dynamische Molekularfeldtheorie für stark korrelierte Fermionensysteme*, Universität Regensburg, (1995).

- [Pru00] Th. Pruschke M. B. Zöfl, *Electronic structure and ordered phases in transition metal oxides: application of the Dynamical Mean-Field Theory*, Advances in Solid State Physics **40**, 251 (2000).
- [Ram97] A. P. Ramirez, *Colossal magnetoresistance*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
- [Rie00] B. Rieder, *Untersuchung von Multiniveausystemen mit stark Korrelierten Elektronen*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2000).
- [Ros92] M. J. Rozenberg, X. Y. Zhang, G. Kotliar, *Mott-Hubbard transition in infinite dimensions*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1236 (1992).
- [Rot66] L. M. Roth, *Simple Narrow-Band Model of Ferromagnetism Due to Intra-Atomic Exchange*, Phys. Rev. **149**, 306 (1966).
- [Sai95] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mikoza, A. Fujimori, *Systematic variation of the electronic structure of 3d transition-metal compounds*, Phys. Rev. B **52**, 7934 (1995).
- [Sam00] K. Samwer, Kolloquiumsvortrag vor der Physikalischen Fakultät der Universität Regensburg am 20.11.00: *Kolossaler Magnetowiderstand in Manganaten - ein Metall-Isolatorübergang im äußeren Magnetfeld*, Regensburg (2000).
- [Sas00] S. Sasaki, S. DeFranceschi, J. M. Elzerman, W. G. van der Wiel, M. Eto, S. Tarucha, L. P. Kouwenhoven, *Kondo effect in an integer-spin quantum dot*, Nature **405**, 764 (2000).
- [Sch00] J. Schmid, J. Weis, K. Eberl, K. v. Klitzing, *Absence of Even-Odd Parity Behavior for Kondo Resonances in Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5824 (2000).
- [Sch66] J. R. Schrieffer, P. A. Wolff, *Relation between Anderson and Kondo Hamiltonians*, Phys. Rev. **149**, 491 (1966).
- [Sim99] F. Simmel, *Transporteigenschaften von Quantenpunkten*, Dissertation, Universität München, (1999).
- [Sla36] J. C. Slater, *The Ferromagnetism of Nickel*, Phys. Rev. **49**, 537 (1936).
- [Sol96] I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura,  *$t_{2g}$  versus all 3d localization in  $LaMO_3$  perovskites ( $M=Ti-Cu$ ): First principles study*, Phys. Rev. B **53**, 7158 (1996).
- [Ste86] M. B. Stearns, *Fe, Co, Ni*, Landolt-Börnstein New Series III **19a**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1986).

- [Ste92] M. M. Steiner, R. C. Albers, L. J. Sham, *Quasiparticle properties of Fe, Co and Ni*, Phys. Rev. B **45**, 13272 (1992).
- [Ste99] O. Steffens, *Künstliche Atome im Magnetfeld*, Dissertation, Universität Regensburg, (1999).
- [Sto38] E. C. Stoner, *Collective Electron Specific Heat and Spin Paramagnetism in Metals*, Proc. Roy. Soc. A **154**, 656 (1936); E. C. Stoner, *Collective electron ferromagnetism*, Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938).
- [Sto90] G. Stollhoff, A. M. Oles, V. Heine, *Stoner exchange interaction in transition metals*, Phys. Rev. B **41**, 7028 (1990).
- [Sva90] A. Svane, O. Gunnarson, *Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism*, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
- [Ung94] P. Unger, J. Igarashi, P. Fulde, *Electronic excitations in 3d transition metals*, Phys. Rev. B **50**, 10485 (1994).
- [Uru95] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
- [Vek93] M. Vekic, S. R. White, *Pseudogap formation in the half-filled Hubbard model*, Phys. Rev. B **47**, 1160 (1993).
- [Vle53] J. H. Vleck, *Models of Exchange Coupling in Ferromagnetic Media*, Rev. Mod. Phys. **25**, 220 (1953).
- [Vol97] D. Vollhard, N. Blümer, K. Held, M. Kollar, J. Schlipf, M. Ulmke, *Non-perturbative approaches to magnetism in strongly correlated electron systems*, Z. Phys. B **103**, 283 (1997).
- [Vol98] D. Vollhard, N. Blümer, K. Held, M. Kollar, J. Schlipf, M. Ulmke, J. Wahle, *Metallic ferromagnetism: Progress in our understanding of an old strong-coupling problem*, Adv. Solid State Phys. **38**, 383 (1999).
- [Web00] W. Weber, 242. WE-Heraeus-Seminar: Groundstate and Finite-Temperature Bandferromagnetism vom 04.10.-06.10.2000, *On the way to a Gutzwiller-DFT: results for ferromagnetic Nickel*, Berlin-Wandlitz (2000).
- [Weg00] T. Wegner, M. Potthoff, W. Nolting, *Theory of spin-resolved Auger-electron spectroscopy of ferromagnetic 3d-transition metals*, Phys. Rev. B **61**, 1386 (2000).
- [Wei48] P. R. Weiss, *The application of the Bethe-Peierls Method to Ferromagnetism*, Phys. Rev. **74**, 1493 (1948).

- [Whi89] S. R. White, D. J. Scalapino, R. L. Sugar, E. Y. Loh, J. E. Gubernatis, R. T. Scalettar, *Numerical study of the two-dimensional Hubbard model*, Phys. Rev. B **40**, 506 (1989).
- [Wie84] D. M. Wieliczka, C. G. Olson, D. W. Lynch, *High-resolution photoemission study of gamma- and alpha-cerium*, Phys. Rev. B **29**, 3028 (1984).
- [Wil75] K. G. Wilson, *The renormalization group: critical phenomena and the Kondo problem* Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
- [Wil95] A. Wiles, *Modular elliptic curves and Fermat's Last Theorem*, Ann. Math. **141**, 443 (1995).
- [Wil01] U. Wilhelm, J. Schmid, J. Weis, K. v. Klitzing, *Experimental evidence for spinless Kondo effect in two electrostatically coupled quantum dots systems*, Vorabdruck, Februar (2001).
- [Woh53] E. P. Wohlfarth, *The Theoretical and Experimental Status of the Collective Electron Theory of Ferromagnetism*, Rev. Mod. Phys. **25**, 211 (1953).
- [Wol55] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [Wui83] E. Wuilloud, H. R. Moser, W. D. Schneider, Y. Baer, *Electronic structure of gamma- and alpha-Ce*, Phys. Rev. B **28**, 7354 (1983).
- [Zen51] C. Zener, *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [Zit00] R. Zitzler, *Magnetische Eigenschaften des Hubbardmodells bei  $T=0$* , Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2000).
- [Zöl00a] M. B. Zöfl, Th. Maier, Th. Pruschke, J. Keller, *Optical properties of  $\text{CuO}_2$ -planes: A DMFT study*, Euro. Phys. Journal B **13**, 47(2000).
- [Zöl00b] M. B. Zöfl, Th. Pruschke, J. Keller, A. I. Poteryaev, I. A. Nekrasov, V. I. Anisimov, *Combining density-functional theory and dynamical mean-field theory for  $\text{LaSrTiO}_3$* , Phys. Rev. B **61**, 12810 (2000).

# Eigene Publikationen

Th. Maier, M.B. Zöfl, Th. Pruschke und J. Keller, *Magnetic properties of the 3-band Hubbard model*, Euro. Phys. Journal **B7**, 377(1999).

Th. Maier, M.B. Zöfl, Th. Pruschke and J. Keller, *Magnetic Properties of the 3-band Hubbard Model*, Physica **B259-261**, 747(1999).

V.I. Anisimov, M.A. Korotin, M.B. Zöfl, Th. Pruschke, K. Le Hur and T.M. Rice, *Electronic Structure of the Heavy Fermion Metal  $LiV_2O_4$* , Phys. Rev. Letter **83**, 364(1999).

M.B. Zöfl, Th. Maier, Th. Pruschke and J. Keller, *Optical properties of  $CuO_2$ -planes: A DMFT study*, Euro. Phys. Journal **B13**, 47(2000).

M.B. Zöfl, Th. Pruschke, J. Keller, A.I. Poteryaev und V.I. Anisimov, *Combining density-functional and dynamical-mean-field theory for  $La_{1-x}Sr_xTiO_3$* , Phys. Rev. **B61**, 12810(2000).

Th. Pruschke and M.B. Zöfl, *Electronic structure and ordered phases in transition metal oxides: application of the Dynamical Mean-Field Theory*, Adv. Solid State Phys. **40**, 251 (2000).

D. Förster, R. Hayn, Th. Pruschke, M.B. Zöfl and H. Rosner, *Metal-insulator transition in  $TlSr_2CoO_5$  from orbital degeneracy and spin disproportionation*, submitted to Phys. Rev. B.

M.B. Zöfl, Th. Pruschke, J. Keller, A.I. Poteryaev und V.I. Anisimov, *The spectral and magnetic properties of  $\alpha$  and  $\gamma$  Ce from the Dynamical Mean-Field Theory and Local Density Approximation*, submitted to Phys. Rev. Lett. .

M.B. Zöfl, B. Rieder, Th. Pruschke, M. Suhrke, J. Keller, U. Rössler, *Equilibrium and non-equilibrium properties of quantumdots in the Kondo regime with a small number of electrons*, to be published.



# Danksagung

Hier soll allen jenen gedankt werden, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An allererster Stelle möchte ich meinem Doktorvater **Dr. habil. Thomas Pruschke** danken. Er gab mir die Möglichkeit, mich mit dem spannenden Gebiet meiner Arbeit zu beschäftigen. Während der letzten Jahre war er eine Quelle mit nie versiegenden kompetenten Ratschlägen und Anregungen.

Ebenso möchte ich **Prof. Dr. Joachim Keller** wie ersteren für die angenehme wissenschaftliche Betreuung von Beginn meiner Diplomarbeit an danken.

Innerhalb des Lehrstuhls fruchtete die rege Zusammenarbeit mit **Dr. habil. Michael Suhrke** und **Bernhard Rieder** und manifestierte sich in dieser Arbeit in dem Abschnitt über Quantendots im Kondo-Regime. In zahlreichen Treffen zusammen mit meinem Doktorvater schufen die fachlichen Diskussionen den Nährboden für meine Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Die Diskussionen auf Tagungen und Workshops, sowie bei einem Besuch der Humboldt Universität zu Berlin, mit **Prof. Dr. Wolfgang Nolting** und seinem Mitarbeiter **Dr. Torsten Wegner** schufen die Grundlage einer Zusammenarbeit auf dem Gebiet der itineranten Bandferromagnete. Durch den intensiven und hilfreichen Austausch schufen sie mir ein optimales Umfeld für meine Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Ganz besonders danke ich **Prof. Dr. Vladimir Anisomov** für die Einladung an das Institut für Metallphysik in Ekaterinburg, der ich mit der Unterstützung des **Graduiertenkollegs Komplexität in Festkörpern** nachkommen konnte. Während dieses Aufenthalts setzten wir gemeinsam mit seinen Mitarbeitern **Dr. Alexander Poteryaev** und **Igor Nekrasov** den Grundstein für meine Untersuchungen innerhalb der LDA+DMFT-Theorie. Der ständige Kontakt mit ihm und seinen Mitarbeitern schuf ein effizientes und freundschaftliches Arbeitsklima, in dem es eine Freude war zu arbeiten. Letzterem danke ich ebenso für die gemeinsam verbrachte schöne Zeit auf zahlreichen Touren im Ural und in den Alpen.

Den Herren **Dr. Thomas Maier**, **Dr. Jürgen Fritsch** und **Bernhard Rieder** sei für das anstrengende und mühsame Korrekturlesen besonders gedankt.

Das überaus gute Arbeitsklima am **Lehrstuhl Schröder** empfand ich als eine Energiequelle für meine Arbeit. Der täglichen Tee- und Kaffeerunde rund um **Angela Reisser**, die mich in allen organisatorischen Dingen fürsorglich betreute und den Ausgangspunkt der guten Atmosphäre am Lehrstuhl darstellt, möchte ich für die schönen Stunden der Zerstreuung danken.

Die infrastrukturellen Grundlagen meiner Arbeit wurden am Lehrstuhl und in der Fakultät durch **Dr. Fritz Wunsch**, **Stefan Tausendpfund**, **Alexander Dvorak**, **Dr. Thomas Rathgeber** und **Dr. Marc Achhammer** geschaffen. Sie betreuten mich in meinen IT-Problemen in aufopferungsvoller Weise.

Meinen Zimmergenossen **Karin Schmalzl**, **Roland Onderka** und **Dr. Christian Preis** danke ich für die gemeinsam verbrachte Zeit im Raum Phy 4.1.38. Die Zeit mit ihnen wird mir immer angenehmst in Erinnerung bleiben.

Das gute Klima in der Arbeitsgruppe ist das Verdienst aller Mitglieder. Für die gemeinsam verbrachte schöne Zeit danke ich den hier noch nicht namentlich genannten Mitgliedern **Dr. Christian Helm**, **Dr. Thomas Obermaier**, **Dr. Werner Heindl**, **Dr. Bärbel Steininger**, **Markus Dittrich**, **Helmut Hetznegger** und **Robert Zitzler**, die im Laufe meiner Zeit am Lehrstuhl in der Arbeitsgruppe tätig waren.

Zuletzt aber nicht an letzter Stelle möchte ich neben den vielen nicht genannten Personen, die Menschen erwähnen, die mir sehr nahe stehen. Ich danke ich meiner Familie **Hildegunde**, **Franz**, **Ursula**, **Michael** und **Monika Zölfl** für die mir entgegengebrachte vielseitige Unterstützung während meiner Zeit bis zu dieser Promotion von ganzem Herzen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Graduiertenkolleg Komplexität in Festkörpern unterstützt.



