



## Bindungseigenschaften lokaler Strukturmotive in amorphem GeTe\*\*

Volker L. Deringer, Wei Zhang, Marck Lumeij, Stefan Maintz, Matthias Wuttig,  
Riccardo Mazzarello\* und Richard Dronskowski\*

**Abstract:** Ungeachtet seiner einfachen Zusammensetzung und enormen technischen Wichtigkeit wirft das Phasenwechselmaterial Germaniumtellurid (GeTe) auch heute noch grundlegende Fragen auf. Insbesondere die Bindungsmechanismen in amorphem GeTe haben sich bislang einer schlüssigen Erklärung entzogen, da geeignete bindungsanalytische Hilfsmittel fehlten. Hier führen wir einen neuen Bindungsindikator für amorphe Strukturen ein, den wir als „bindungsgewichtete Verteilungsfunktion“ (BWDF) bezeichnen, und wenden diese Methode auf amorphes GeTe an. Die Ergebnisse belegen, daß homopolare Ge-Ge-Bindungen darin eine besondere Rolle spielen: sie stabilisieren einzelne tetraedrische Fragmente, nicht aber das globale Netzwerk. Diese atomaufgelöste (d.h. chemische) Perspektive hat Bedeutung für die Langzeitstabilität amorpher „Null-Bits“ und damit für das technisch wichtige Phänomen der Widerstandsdrift.

Speichermedien auf Grundlage von Phasenwechselmaterialien (phase change materials, PCMs)<sup>[1]</sup> kodieren digitale Daten, indem sie einen elektronischen Kontrast zwischen zwei rasch hin- und herschaltbaren Festkörperphasen nutzen, typischerweise einer amorphen und einer kristallinen. Zu den wichtigsten Vertretern gehört das scheinbar einfache Germaniumtellurid (GeTe): nicht nur ein prototypisches PCM mit verschiedensten Anwendungen, bildet es auch den Ausgangspunkt einer Reihe quasibinärer Legierungen wie Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, die weithin in Phasenwechselspeichern eingesetzt werden.<sup>[1]</sup> Die chemische Bindung in kristallinen PCMs entlang der GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Linie wurde gründlich untersucht.<sup>[2]</sup> Beispielsweise zeigte eine Bindungsanalyse an kristallinem GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, warum das Material eine große Zahl intrinsischer

Leerstellen bildet;<sup>[2a]</sup> später wurde berichtet, daß letztere für die verblüffenden fehlordnungsinduzierten Metall-Isolator-Übergänge in PCMs eine entscheidende Rolle spielen.<sup>[2c]</sup> Über die Eigenschaften amorpher PCMs hingegen wird bis heute intensiv diskutiert, selbst für das einfache binäre GeTe.<sup>[3]</sup>

Um atomistische Einblicke in diese wichtigen und komplexen amorphen Phasen zu erhalten, haben sich Ab-initio-Moleküldynamik(MD)-Simulationen fest etabliert;<sup>[4]</sup> in der Tat stimmen die Vorhersagen heutiger MD-Methoden gut mit experimentellen Observablen wie Raman-<sup>[4c]</sup> und XANES-Spektren<sup>[4f]</sup> überein. Überdies ist es aber entscheidend, die Natur der chemischen Bindung in amorphen PCMs zu verstehen, wie Xu et al. bereits gefordert haben;<sup>[5]</sup> insbesondere ein direkter Vergleich von kristallinem und amorphem GeTe wäre wünschenswert, fehlt aber bislang. Hinter solchen Fragestellungen steht nicht nur akademisches Interesse, sondern auch ein sehr praktischer Bedarf: man möchte die mikroskopischen Ursachen des Widerstandsdrift-Phänomens (also struktureller Änderungen in der amorphen Phase im Laufe der Zeit) verstehen, das die Entwicklung von Mehrstufen-speichern unmöglich macht;<sup>[6]</sup> langfristig könnte eine chemische Sichtweise hier entscheidende Puzzleteile beitragen. Sogar zum Design neuer PCMs kann man chemische Bindungsindikatoren schließlich einsetzen.<sup>[2b]</sup>

Zwar steckt in den elektronischen Wellenfunktionen, wie sie tagtäglich aus den obengenannten Simulationen erhalten werden, bereits die begehrte Bindungsinformation; sie ist jedoch nicht direkt zugänglich und muß mit geeigneten Hilfsmitteln herausgeholt werden. Eines davon, die Kristall-orbital-Überlappungspopulation (crystal orbital overlap population, COOP),<sup>[7]</sup> zeigt kovalente Wechselwirkungen in periodischen Strukturen an: bindende (stabilisierende) Beiträge zur elektronischen Bandstruktur ergeben positive Überlappung zwischen Orbitalen, antibindende Beiträge hingegen negative. Die später entwickelte Kristallorbital-Hamilton-Population (crystal orbital Hamilton population, COHP)<sup>[8]</sup> fußt auf ähnlichen Konzepten; just diese Methode wurde zuvor für kristallines GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> angewendet, und beide unterscheiden sich hinsichtlich des Kriteriums, das bindende Wechselwirkungen mißt (Orbitalüberlappung in der COOP, Energiebeiträge in der COHP). Bislang waren derlei Analysen meist auf kleine Simulationszellen und recht gleichmäßig gepackte Strukturen beschränkt, was technischen Gründen geschuldet war. Kürzlich haben wir gezeigt, wie man vergleichbare Informationen aus numerisch effizienten, auf ebenen Wellen basierenden Basisätzen zurückholen kann;<sup>[9,10]</sup> letztere stellen die Arbeitspferde moderner Materialsimulationen dar und können Simulationszellen mit mehreren hundert Atomen stemmen. So läßt sich eine „projizierte COOP“ (pCOOP) aus den dichtefunktionaltheoreti-

[\*] Dipl.-Chem. V. L. Deringer, Dr. M. Lumeij, Dipl.-Chem. S. Maintz, Prof. Dr. R. Dronskowski

Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen  
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de

Dr. W. Zhang, Prof. Dr. R. Mazzarello  
Institut für Theoretische Festkörperphysik, RWTH Aachen  
52074 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: mazzarello@physik.rwth-aachen.de

Prof. Dr. M. Wuttig  
Institut für Physik IA, RWTH Aachen (Deutschland)  
Prof. Dr. M. Wuttig, Prof. Dr. R. Mazzarello, Prof. Dr. R. Dronskowski  
Jülich-Aachen Research Alliance (JARA-FIT und JARA-HPC)  
RWTH Aachen (Deutschland)

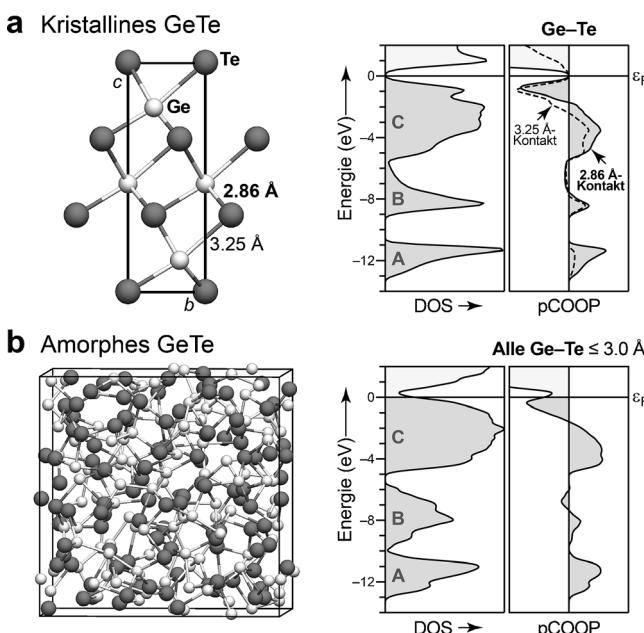
[\*\*] Wir danken der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium (V.L.D.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (SFB 917 „Nanoswitches“) und dem IT Center der RWTH Aachen für Rechenzeit.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404223> zu finden.

schen Ausgabedateien berechnen, was große Systeme der Untersuchung zugänglich macht – einschließlich Modelle amorpher PCMs aus den obengenannten MD-Simulationen.

Hier beschreiben wir die erste Anwendung unserer Methode auf ein amorphes System, und zwar amorphes GeTe (a-GeTe). Um solch eine Analyse zu ermöglichen und die strukturelle Komplexität von a-GeTe handhaben zu können, ist es nötig, eine neue Verteilungsfunktion einzuführen, die auf paarweisen Indikatoren wie hier der pCOOP beruht.

Wir beginnen mit einem kurzen Rückblick auf kristallines GeTe, für das bindungsanalytische Kurven in Abbildung 1 a gezeigt sind. Die pCOOP-Analyse erweist stark stabilisierende Beiträge in den s- und p-Valenzbändern; es existiert auch ein gefüllter, aber destabilisierender Bereich (ab etwa 2 eV unterhalb des Fermi-Niveaus  $\epsilon_F$ ), wie in verwandten PCMs beobachtet.<sup>[2a]</sup> Eine frühere COHP-Analyse von GeTe zeigte bereits ein derartiges antibindendes Signal, das auf Ge 4s-Te 5p-Wechselwirkungen zurückgeführt wurde.<sup>[12]</sup>



**Abbildung 1.** a) Struktur von kristallinem GeTe (aus Lit. [11]); „kurze“ und „längere“ Kontakte sind eingezeichnet. Rechts sind Zustandsdichten (DOS) und projizierte Kristallorbital-Überlappungspopulationen (pCOOP) gezeigt. b) Schnappschuß aus einer MD-Simulation von a-GeTe und Bindungsanalyse für dieses Strukturmödell. Die pCOOP-Kurve wurde durch Mitteln über alle Ge-Te-Kontakte bis zu einem Abstand von 3.0 Å erhalten.

Wir modellieren a-GeTe mit 216-atomaren Simulationszellen (siehe Methodenteil); die erhaltene elektronische DOS ist in Abbildung 1b gezeigt, und der Valenzbereich lässt sich in drei Teile gliedern (mit „A“ bis „C“ beschriftet). Beim Vergleich der Zustandsdichten von kristallinem und a-GeTe fällt auf, daß sich die Lücke zwischen den Bereichen A und B schließt, wie schon für verwandte PCMs berichtet.<sup>[4b]</sup> Die pCOOP in Abbildung 1b haben wir durch Mitteln über alle heteropolaren (Ge-Te-)Kontakte bis 3.0 Å im amorphen Netzwerk erhalten. Signifikante kovalente Bindungsanteile

treten in Bereich A auf, hauptsächlich durch die s-Orbitale hervorgerufen; im Bereich B deutlich weniger. Bereich C zeigt ein antibindendes Signal unterhalb  $\epsilon_F$ , ähnlich dem im kristallinen GeTe (Abbildung 1a). Die Gestalt der gemittelten pCOOP-Kurve würde also, für sich selbst genommen, Ähnlichkeit zu kristallinem GeTe suggerieren; dies ist nicht offensichtlich, da die atomaren Umgebungen in beiden Phasen verschieden sind. Allerdings – dies wird im Folgenden deutlich – wird es nicht genügen, über sämtliche Bindungen in der Simulationszelle zu mitteln, um ein rundes Bild zu erhalten. Außerdem werden wir zeigen, daß die (bislang vernachlässigten) homopolaren Ge-Ge-Kontakte in a-GeTe eine zentrale Rolle spielen.

Während die Gestalt einer COOP-Kurve den Bindungscharakter zwischen zwei beliebigen Atomen A und B anzeigt, liefert deren Integration bis  $\epsilon_F$  ein Maß für die A-B-Bindungsstärke.<sup>[7]</sup> Wir bezeichnen die integrierte COOP im Folgenden als „Bindungspopulation“  $B_{AB}$  [Gl. (1)].

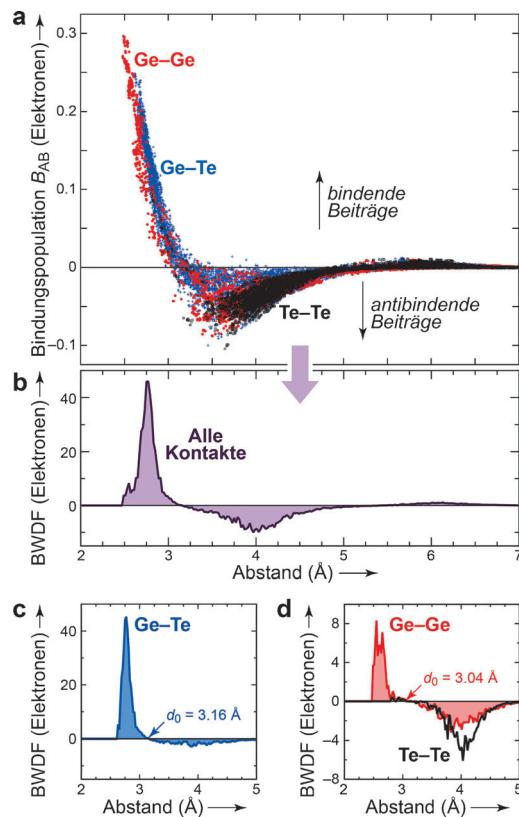
$$B_{AB} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} p\text{COOP}_{AB}(E) dE \quad (1)$$

Um die Statistik zu verbessern, berücksichtigen wir nun zehn strukturelle Schnappschüsse aus der MD-Trajektorie bei 300 K, die in Abständen von 3 ps entnommen und anschließend vollständig relaxiert wurden; für jeden Schnappschuß ergibt sich ein Satz von  $B_{AB}$ . Abbildung 2a zeigt eine Auftragung aller Kontakte bis zu 7 Å, schließt also interatomare Abstände ein, die weit jenseits typischer Abschneideradien zur Definition von Bindungen in a-GeTe liegen. Der Datensatz enthält 51 640 einzelne Kontakte, was eine Verbesserung um mehrere Größenordnungen hinsichtlich früher möglicher COOP/COHP-Analysen darstellt.

Abbildung 2a ist umfassend, enthält aber eine sehr hohe Informationsdichte. Um das Verständnis zu erleichtern, würde man nun die Daten in eine Radialverteilungsfunktion (RDF) kondensieren. Durch Nutzung der pCOOP-Technik können wir das Konzept der RDF auf eine allgemeinere Verteilungsfunktion erweitern, die auch Informationen über den Charakter von Bindungen enthält. Präziser gesagt nutzen wir die Bindungspopulation  $B_{AB}$ <sup>[13]</sup> um eine „bindungsgewichtete Verteilungsfunktion“ (bond-weighted distribution function, BWDF) zu definieren [Gl. (2)].

$$\text{BWDF} = \sum_{B>A} [\delta(r - |\mathbf{r}_{AB}|) \times B_{AB}] \quad (2)$$

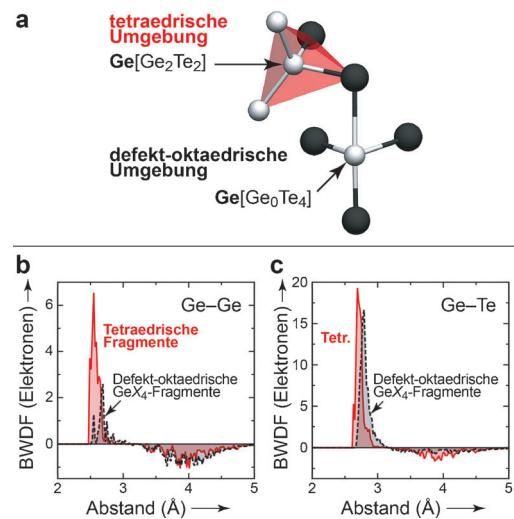
Das Ergebnis ist in Abbildung 2b aufgetragen. Interessanterweise führt dies zu einer neuen Definition des Bindungslängen-Abschneideradius, und zwar anhand des Radius  $d_0$ , bei dem die BWDF die Nulllinie schneidet: vor  $d_0$  sind die atomaren Wechselwirkungen anziehend und jenseits  $d_0$  abstoßend. Um genauere Einblicke zu erhalten, beschränken wir nun die Spezies A/B in Gleichung (2) auf Ge/Ge, Ge/Te oder Te/Te und erhalten so partielle BWDF-Kurven für homopolare und heteropolare Kontakte. Die Ge-Te-BWDF in Abbildung 2c fällt bei  $d_0 = 3.16$  Å auf Null; dies kommt dem Abschneideradius nahe, den einige von uns zuvor auf Grundlage eines anderen Kriteriums erhalten haben, nämlich



**Abbildung 2.** a) Auftragung von Bindungspopulationen in amorphem GeTe, aufgesammelt für alle atomaren Kontakte bis zu 7 Å und über zehn relaxierte MD-Schnappschüsse. b) Bindungsgewichtete Verteilungsfunktion (BWDF), erhalten aus den oben gezeigten Datenpunkten und somit über alle Simulationszellen summiert [vgl. Gl. (2)]. c) Selektive BWDF für heteropolare Kontakte; der Abschneideradius  $d_0$  ist ersichtlich. d) Wie zuvor, aber für beide Arten von homopolaren Kontakten.  $d_0$  ist für Ge-Ge-Bindungen angegeben, jedoch nicht für Te-Te, da letztere keine nennenswerte Stabilisierung zeigen.

des ersten Minimums der partiellen Paarkorrelationsfunktion (PPCF).<sup>[4c]</sup> Das zuvor angewendete Abschneidekriterium kann einen gewissen Grad an Willkür haben (beispielsweise dann, wenn die PPCFs kein klares Minimum nach dem ersten Signal aufweisen), während die neue Definition prinzipiell eindeutig ist, solange ihr eine zuverlässige Projektion zugrundeliegt.<sup>[13]</sup> Für Ge-Ge-Kontakte liegt  $d_0$  bei 3.04 Å, erneut nahe bei zuvor genutzten Werten. Die Absolutwerte der Ge-Ge-BWDF sind geringer als jene für die heteropolaren Kontakte. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß die meisten kovalenten Bindungen in a-GeTe vom Ge-Te-Typ sind. Weiterreichende Ge-Ge-Kontakte jenseits von 3.5 Å zeigen signifikanten abstoßenden Charakter (BWDF  $< 0$ ), während dies für lange Ge-Te-Kontakte weitaus nicht so deutlich ausgeprägt ist. Alle Te-Te-Kontakte sind erwartungsgemäß abstoßend. Bei atomaren Abständen jenseits von etwa 5 Å fällt die BWDF auf Null, denn die kovalente Bindung ist ein kurzreichweites Phänomen, das einen messbaren Grad an Orbitalüberlappung voraussetzt.

Ab-initio-Modelle von amorphem GeTe, die durch rasches Abschrecken aus der Schmelze erhalten wurden, ent-



**Abbildung 3.** a) Strukturfragment aus dem in Abbildung 1a gezeigten Modell, und zwar so gezeichnet, daß es die verschiedenen Koordinationsumgebungen in der amorphen Phase betont. b,c) BWDFs wie zuvor, jedoch getrennt nach homopolaren (Ge-Ge-) und heteropolaren (Ge-Te-) Kontakten und überdies nach Koordinationsumgebungen; siehe Text.

halten unvermeidlich einen nennenswerten Anteil tetraedrisch koordinierter Ge-Atome – eine strukturelle Auffälligkeit, die der kristallinen Phase fehlt. Diese Tetraederfragmente tragen selten vier Te-Liganden und stattdessen mindestens eine homopolare Ge-Ge-Bindung,<sup>[4c]</sup> wie in Abbildung 3a skizziert. Um die Stabilität dieser Strukturfragmente zu verstehen, ist es entscheidend, die chemischen Eigenarten der enthaltenen Kontakte detaillierter zu untersuchen. Zu diesem Zweck betrachten wir partielle BWDFs, in denen wir entweder nur Bindungen aus tetraedrischen Umgebungen berücksichtigen oder nur solche aus defekt-octaedrischen  $\text{GeX}_4$ -Konfigurationen. Um beide zu unterscheiden, nutzen wir den gleichen Ordnungsparameter wie in Lit. [4a].

Homopolare Ge-Ge-Kontakte (Abbildung 3b) scheinen deutlich unterschiedlichen Bindungscharakter aufzuweisen, je nachdem, ob sie in tetraedrischen oder oktaedrischen Strukturmotiven liegen. In Tetraedern schlägt die BWDF deutlicher zur bindenden Seite aus, mit einem Maximum bei kleinen Abständen um 2.6 Å; Ge-Ge-Bindungen in Tetraedern erscheinen chemisch recht stark. Für oktaedrische Umgebungen hingegen deutet Abbildung 3b nicht auf signifikante Ge-Ge-Bindungen hin, denn die positive BWDF-Region wird bei größeren Abständen durch eine antibindende aufgehoben. Mit Blick auf heteropolare Bindungen (die häufiger auftreten und daher höhere absolute BWDF-Werte zeigen) ist die Natur von Ge-Te-Kontakten recht unabhängig von der lokalen Struktur, und die BWDF-Kurven in Abbildung 3c sind relativ ähnlich. Man mag schlussfolgern, daß homopolare Bindungen Tetraederfragmente in a-GeTe stabilisieren, Oktaederfragmente jedoch nicht signifikant. In Einklang damit zeigt kristallines GeTe, vollständig aus verzerrten Oktaedern aufgebaut, keine nächsten Ge-Ge-Nachbarn.

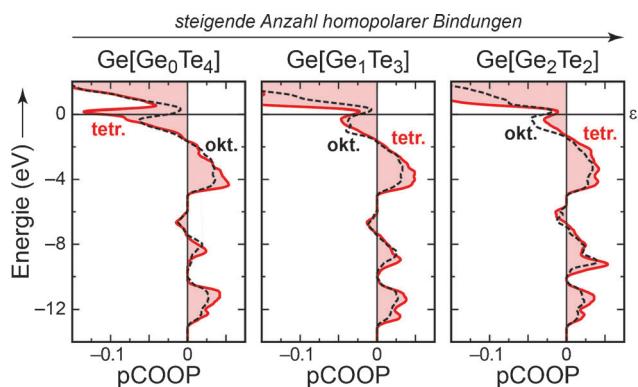


Abbildung 4. pCOOP-Analyse, aufgeteilt nach  $\text{GeX}_4$ -Motiven in einem der strukturellen Schnappschüsse. pCOOPs (je Bindung) sind getrennt gemittelt für tetraedrische und defekt-oktaedrische Fragmente.

Wir haben weiterhin pCOOP-Kurven gezielt für Tetraedermotive in a-GeTe gesammelt, um die früher aufgestellte Hypothese zu überprüfen, daß Tetraederfragmente durch homopolare Bindungen stabilisiert werden.<sup>[4a,c]</sup> Abbildung 4 zeigt Ergebnisse für  $\text{GeX}_4$ -Polyeder, erneut aufgeteilt in tetraedrische und defekt-oktaedrische Motive. Da wir den Einfluß der Ge-Ge-Bindungen auf die Stabilität beider Konfigurationen herausfinden wollen, beginnen wir mit  $\text{GeTe}_4$ -Fragmenten ohne Ge-Ge-Bindungen und schreiten danach zu gemischten homo-/heteropolaren Umgebungen voran. Die pCOOP-Kurve links in Abbildung 4 erweist eine deutliche Instabilität für tetraedrische  $\text{GeTe}_4$ -Fragmente, sichtbar an einem starken antibindenden Signal bei  $\varepsilon_F$ . Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß reine  $\text{GeTe}_4$ -Tetraeder selten in Ab-initio-Modellen von a-GeTe beobachtet werden. Hingegen nehmen die beschriebenen antibindenden Wechselwirkungen in Tetradern deutlich ab, sobald ein oder gar zwei homopolare Bindungen auftreten (Abbildung 4, Mitte und rechts). Homopolare Kontakte scheinen in der Tat Tetraederfragmente stabiler zu machen, wenn man dies allein an der Form der pCOOP-Kurven festmacht. Wir betonen, daß die Entfernung antibindender Wechselwirkungen rein von der Struktur herröhrt und nicht von einer verringerten Elektronenzahl, denn der Austausch von Te gegen Ge in der ersten Koordinationsphäre verändert die gesamte Zusammensetzung eben nicht. Im Unterschied dazu scheint der Einfluß der Bindungsart für Oktaederfragmente niedriger zu sein, wie die zugehörigen pCOOP-Kurven erweisen (gestrichelte schwarze Linien). Abbildung 4 gibt im übrigen nur über die relative Stabilität der lokalen Strukturfragmente Auskunft, während die globale Stabilität des amorphen Netzwerks auch von längerreichweiterer Ordnung abhängt.

Zusammenfassend haben wir neue Hilfsmittel entwickelt, die eine atomaufgelöste Analyse chemischer Bindungen in amorphen Strukturen ermöglichen. Unsere bindungsgewichtete Verteilungsfunktion (BWDF) kombiniert die wertvolle Bindungsinformation mit einem geometrischen Hilfsmittel, und zwar der bekannten Radialverteilungsfunktion. Diese Analyse liefert neue Belege, daß in a-GeTe Tetraederfragmente in der Tat durch homopolare Bindungen stabilisiert werden – defekt-oktaedrische Fragmente hingegen nicht.

Offene Fragen berühren die globale Stabilität des amorphen Netzwerks, das durch rasches, MD-simuliertes Abschrecken erhalten wird. Insbesondere ist nicht geklärt, ob das Auftreten zahlreicher homopolarer Bindungen und Tetraeder von den raschen Abkühlzeiten herröhrt und wie sich diese Struktur motive mit der Zeit entwickeln. Diese Frage, die eng mit dem Phänomen der Widerstandsdrift verwoben ist, wird Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

## Methoden

Amorphes GeTe wurde durch Ab-initio-MD modelliert, und zwar mithilfe eines neuen Car-Parrinello-Algorithmus,<sup>[14]</sup> in CP2K implementierten<sup>[15]</sup> Ansatzes sowie der generalisierten Gradientennäherung (GGA)<sup>[16]</sup> und Goedecker-Teter-Hutter-Pseudopotentialen.<sup>[17]</sup> Die Superzelle enthielt 216 Atome, und ihre Brillouin-Zone wurde am  $\Gamma$ -Punkt beschrieben. Der Zeitschritt betrug 2 fs. Das Modell wurde bei 3000 K durchgewürfelt und anschließend über 20 ps schrittweise zum Schmelzpunkt (1100 K) abgekühlt. Nach Äquilibrierung der Schmelze (30 ps) wurde das System über 90 ps auf 300 K abge schreckt.

Zehn Schnappschüsse aus der Trajektorie wurden nachfolgend vollständig auf dem GGA-Niveau der Dichtefunktionaltheorie<sup>[16]</sup> relaxiert (bei 0 K); hierbei kam die „projector augmented-wave“- (PAW)-Methode<sup>[18]</sup> wie in VASP<sup>[19]</sup> implementiert zum Einsatz. Selbstkonsistente Wellenfunktionen wurden für die relaxierten Modelle berechnet und auf eine lokale Basis aus Slater-Typ-Orbitalen projiziert; die so erhaltenen Atomorbitalkoeffizienten wurden mithilfe des Löwdinschen Ansatzes orthonormalisiert.<sup>[10]</sup> Die Qualität der Projektion wurde anhand des „charge spilling“ gemessen,<sup>[20]</sup> das hier  $S_Q \approx 0.06$  beträgt; dies ist angesichts der komplexen Aufgabenstellung akzeptabel. In der Zukunft könnte man individuell optimierte Basissätze nutzen, um  $S_Q$  weiter zu verringern; wir erwarten jedoch, daß dies an den hier gezeigten Konzepten kaum etwas ändert.

Eingegangen am 11. April 2014  
Online veröffentlicht am 17. Juli 2014

**Stichwörter:** Bindungstheorie · Kristallorbital-Überlappungspopulationen · Moleküldynamik · Phasenwechselmaterialien · Widerstandsdrift

- [1] Ein Übersichtsartikel findet sich in M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 824.
- [2] a) M. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi, W. Wetnic, M. Gil leßen, R. Dronskowski, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 122; b) D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 972; c) W. Zhang, A. Thiess, P. Zalden, R. Zeller, P. H. Dederichs, J.-Y. Raty, M. Wuttig, S. Blügel, R. Mazzarello, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 952.
- [3] a) A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. I. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 703; b) D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, S. C. Agarwal, P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 255501; c) B. Huang, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 081204; d) A. V. Kolobov, M. Krbal, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 311.
- [4] a) S. Caravati, M. Bernasconi, T. D. Kühne, M. Krack, M. Parrinello, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 171906; b) J. Akola, R. O. Jones, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, 20, 465103; c) R. Mazzarello, S. Caravati, S. Angioletti-Uberti, M. Bernasconi, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 085503; d) S. Caravati, D. Colleoni, R. Mazzarello, T. D. Kühne, M. Krack, M. Bernasconi, M. Parrinello, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, 23, 265801; e) D. Loke, T. H. Lee, W. J. Wang, L. P. Shi, R. Zhao, Y. C. Yeo, T. C.

- Chong, S. R. Elliott, *Science* **2012**, *336*, 1566; f) M. Krba, A. V. Kolobov, P. Fons, K. V. Mitrofanov, Y. Tamenori, J. Hegedüs, S. R. Elliott, J. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 111904.
- [5] M. Xu, Y. Q. Cheng, H. W. Sheng, E. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 195502.
- [6] a) D. Ielmini, A. L. Lacaita, D. Mantegazza, *IEEE Trans. Electron Devices* **2007**, *54*, 308; b) P. Fantini, S. Brazzelli, E. Cazzini, A. Mani, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 013505.
- [7] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528.
- [8] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
- [9] V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461.
- [10] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557.
- [11] V. L. Deringer, M. Lumeij, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15801.
- [12] U. W. Waghmare, N. A. Spaldin, H. C. Kandpal, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 125111.
- [13] Wir nutzen hier Überlappungs-, keine Hamilton-Populationen; teilweise liegt dies daran, daß wir die pCOOP hinsichtlich der Projektionsqualität und der derzeit verfügbaren Basissätze als robuster erlebt haben: V. L. Deringer, R. Dronskowski, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 894. Prinzipiell kann man die BWDF [Gl. (2)] mithilfe beliebiger geeigneter Kenngrößen definieren, die Rückschlüsse auf paarweise Wechselwirkungen ermöglichen. Je nach gewähltem Kriterium wird dies jedoch die Form der Kurven und den Nulldurchgang  $d_0$  beeinflussen.
- [14] T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 066401.
- [15] J. van de Vondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167*, 103.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [17] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1703.
- [18] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [19] a) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169; c) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [20] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 685.