Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 2, с. 118 – 123

Гетероструктуры Cr-содержащая ферромагнитная пленка – топологический изолятор, как перспективные материалы для реализации квантового аномального эффекта Холла

Е. К. Петров[+*], *И. В. Силкин*[+1)], *Т. В. Меньщикова*[+], *Е. В. Чулков*[*×°]

[+] *Томский Государственный Университет, 634050 Томск, Россия*

[*] *Санкт-Петербургский Государственный Университет, 198504 С.-Петербург, Россия*

[×] *Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain*

[°] *Departamento de Física de Materiales UPV/EHU, Centro de Física de Materiales CFM–MPC and Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20080 San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain*

Поступила в редакцию 6 Ноября 2018 г.
После переработки 21 ноября 2018 г.
Принята к публикации 21 ноября 2018 г.

В настоящей работе мы представляем результаты теоретического исследования двух гетероструктур, состоящих из подложки топологического изолятора Bi_2Se_3 и тонкой пленки ферромагнитного изолятора CrI_3 или $CrBi_2Se_4$. Рассчитанный электронный спектр свидетельствует о том, что в обеих гетероструктурах реализуется квантовый аномальный эффект Холла, с величиной расщепления топологического поверхностного состояния 19 и 92 мэВ для CrI_3/Bi_2Se_3 и $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$, соотвественно. Показано, что основное влияние на величину энергетической щели оказывает степень локализации волновой функции топологического состояния в ферромагнитной пленке, которая зависит от величины и ширины интерфейсного барьера на границе раздела подложки и ферромагнитного материала. В случае системы $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ как величина, так и ширина барьера подобны таковым характеристикам ван-дер-ваальсового барьера в объемном Bi_2Se_3.

DOI: 10.1134/S0370274X19020103

1. Введение. Революция в технологиях ближайшего будущего тесно связана с такими областями науки как квантовые вычисления, спинтроника и электроника с низким энергопотреблением. Основными объектами исследований в этих областях науки являются заряд и спин электрона, которые могут быть использованы для генерации бездиссипативных спинового и зарядового токов на краю двумерных систем, находящихся в фазе квантового спинового эффекта Холла или квантового аномального эффекта Холла (КАЭХ) [1–7]. При этом в системах, демонстрирующих КАЭХ, также возможен эффект топологической сверхпроводимости, который связан с возможностью создания твердотельных аналогов фермионов Майораны [8], которые могут стать основой квантовых вычислений будущего. Несмотря на то, что КАЭХ представляет собой, в том числе, идеальную платформу для создания моно- и многоканальных соединительных устройств для интегральных схем [9–11], реализовать этот эффект при температурах выше 2 К пока не удалось [12–16].

В отличие от допирования магнитными атомами поверхности [17, 18], поверхностной области [6, 19, 20] или объема [4, 21, 22], а также эффекта магнитной близости [23, 24], наиболее оптимальными системами для реализации КАЭХ являются системы, в которых реализуется эффект магнитного продолжения [25–27], а именно, пленки топологических изоляторов (ТИ) в контакте с тонкой пленкой ферромагнитных изоляторов, что приводит к формированию различных гетероструктур с нетривиальной топологией (магнитный топологический изолятор) [25, 26]. При этом, в таких системах возможно наблюдение целого ряда фундаментальных явлений, одним из которых является топологический магнитоэлектрический эффект [28, 29, 30] вместе с его прямыми следствиями – магнитным монополем изображения, топологическими эффектами Керра и Фарадея [8]. Кроме того, тонкие пленки магнитного топологического изолятора могут быть прозрачными (абсолютно непрозрачными) для перпендикулярно падающего света в отсутствие (при наличии) внешнего магнитного поля, что делает возможным их использование для создания амплитудных модуляторов и также датчиков

1)e-mail: igor_silkin83@mail.ru

магнитного поля [31]. Поэтому, на данный момент, поиск и исследование различных гетероструктур с нетривиальной топологией является особенно актуальным направлением.

В данном письме мы представляем результаты первопринципных исследований электронной структуры систем, состоящих из подложки Bi_2Se_3 и тонких пленок, содержащих атомы Cr. Мы предсказываем, что исследуемые гетероструктры CrI_3/Bi_2Se_3 и $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ находятся в фазе КАЭХ с величиной расщепления топологического состояния 19 и 92 мэВ соответственно. На примере этих гетероструктур мы показываем, что основное влияние на величину энергетической щели оказывает степень локализации волновой функции топологического состояния в магнитной пленке, которая напрямую зависит от величины и ширины интерфейсного барьера на границе раздела подложки и магнитной пленки.

2. Результаты и обсуждение. В качестве подложки для гетеростуктур был выбран один из наиболее изученных топологических изоляторов Bi_2Se_3 (рис. 1a), характеризующийся одной из самых широких запрещеных щелей ~ 300 мэВ в электронном спектре объемного материала (рис. 2a). Как видно из рис. 2a, бесщелевое поверхностное состояние (конус Дирака) изотропно по $k_{||}$, а точка Дирака находится вблизи потолка валентной зоны.

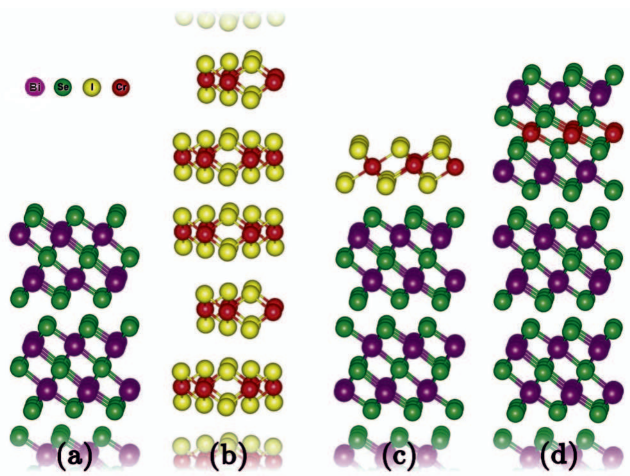

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура соединения Bi_2Se_3 (a), объемного кристалла CrI_3 (b), гетероструктур CrI_3/Bi_2Se_3 (c) и $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ (d)

Подбор полупроводниковых магнитных пленок осуществлялся на основе следующих критериев: близость в параметрах решеток, что позволяет существенно упростить выращивание пленки на поверхности ТИ методом молекулярно-лучевой эпитаксии; химическая инертность магнитных пленок, позволяющая избежать появления тривиальных поверхностных состояний Шоклиевского или Таммовского типа, а также определенное соотношение работы выхода подложки и магнитной пленки, обуславливающее встраивание объемной щели подложки в щель магнитной пленки. В качестве магнитных пленок были выбраны структурные блоки CrI_3 и $CrBi_2Se_4$ толщиной три и семь атомных слоев, соответственно (рис. 1c, d).

Соединение CrI_3 кристаллизуется в BiI_3-подобной структуре (пространственная группа $P3112$) и состоит из чередующихся трехслойных блоков (TL), разделенных ван-дер-ваальсовыми промежутками [32]. В недавней экспериментальной работе было обнаружено, что один TL CrI_3 является ферромагнитной пленкой с температурой Кюри ~ 45 K и осью легкого намагничивания, направленной перпендикулярно к поверхности [32], что делает эту пленку идеальным компонентом гетероструктур на основе ТИ. В TL атомы Cr образуют гексагональное кольцо, вокруг которого располагаются атомы I, формируя слегка искаженный октаэдр (рис. 1b).

Тонкая пленка $CrBi_2Se_4$ изоструктурна недавно синтезированному семислойному блоку (SL) $MnBi_2Se_4$ [27], где было экспериментально продемонстрировано получение гетероструктуры $MnBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ путем осаждения атомов марганца и селена на поверхность Bi_2Se_3 с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Было обнаружено, что в результате такого осаждения атомы Mn и Se диффундируют в центр пятислойного блока приводя к спонтанному формированию хорошо упорядоченного гексагонального семислойного блока $MnBi_2Se_4$, представляющего собой пятислойный блок Bi_2Se_3 со вставленным в центр бислоем MnSe. Подобная процедура роста может быть также использована для получения многослойных структур, включающих другие монохалькогениды, в частности, CrSe [33], который имеет идентичную кристаллическую структуру с MnSe [34, 35].

В случае соединения $CrBi_2Se_4$ мы теоретически рассмотрели возможность формирования семислойного блока путем сравнения полных энергий двух конфигураций: бислой CrSe на поверхности пятислойного блока Bi_2Se_3 и внутри него. Анализ показал, что вторая конфигурация (бислой CrSe внутри) выгоднее по энергии на 745 мэВ. Кроме этого, электронная структура семислойного блока представляет собой тривиальный полупроводник с шириной щели ~ 325 мэВ. Исследование магнитной структуры показало, что данная пленка характеризуется внутрислоевым ферромагнетизмом, а выигрыш в направ-

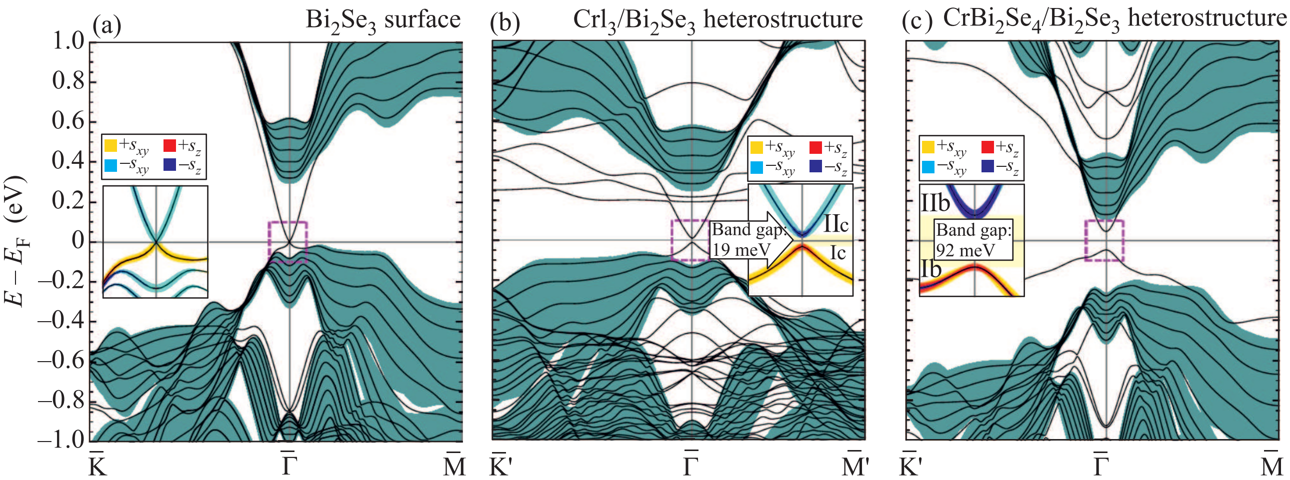

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зонная структура поверхности Bi_2Se_3 (a) и гетероструктур CrI_3/Bi_2Se_3 (b) и $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ (c). Черными линиями показан энергетический спектр рассчитанных пленок. Темно-зеленым цветом показаны проекции объемных состояний Bi_2Se_3 на двумерную зону Бриллюэна. Во вставках цветом показана спиновая текстура зон вблизи уровня Ферми. Толщина цветной линии пропорциональна величине соответствующей проекции спина

лении магнитных моментов атомов Cr перпендикулярно гексагональной плоскости (0001) составляет ~ 30 мэВ, что делает данную пленку особенно привлекательной для создания гетероструктур на основе ТИ.

Осаждение магнитной пленки CrI_3 на поверхность Bi_2Se_3 приводит к модификации электронной структуры поверхности Bi_2Se_3 (рис. 2b). Как видно из рис. 2b, в топологическом состоянии образуется энергетическая щель ~ 19 мэВ, что является прямым свидетельством существования КАЭХ. При этом, в объемной щели выше уровня Ферми формируются d-состояния Cr пересекающие *IIc* зону, образующую верхнюю половину расщепленного конуса Дирака. Возникновение щели в топологическом состоянии связано с поведением квадрата модуля одноэлектронной волновой функций $|\psi(z)|^2$ топологического поверхностного состояния. Так, в случае отсутствия магнитной пленки на поверхности Bi_2Se_3, топологическое состояние практически полностью ($\sim 70\,\%$) локализуется в верхнем пятислойном блоке (рис. 3a). Нанесение магнитной пленки индуцирует перераспределение зарядовой плотности в приповерхностной области. В случае гетероструктуры CrI_3/Bi_2Se_3 расщепленное поверхностное состояние преимущественно распределяется по двум структурным блокам: в осажденной пленке CrI_3, в которой нарушена симметрия обращения времени за счет намагниченности атомного слоя Cr, и внешнем пятислойном блоке Bi_2Se_3. При этом, как видно из рис. 3c, лишь малая часть зарядовой плотности локализуется в ферромагнитной пленке, что является причиной сравнительно небольшого расщеления топологического состояния. Отметим, что такая ситуация характерна для так называемого эффекта магнитной близости, при котором магнитноупорядоченная система индуцирует конечную намагниченность в немагнитной системе за счет взаимодействия через интерфейс (границу раздела) [23].

В случае гетероструктуры $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ реализуется иной сценарий, именуемый магнитное продолжение [25, 26]. Наличие семислойного ферромагнитного блока $CrBi_2Se_4$ на поверхности Bi_2Se_3 приводит к существенному перераспределению зарядовой плотности топологического состояния в область магнитной пленки (рис. 3e). Результатом этого является открытие щели в конусе Дирака величиной 92 мэВ. Отметим, что размер данной щели превышает ранее предсказанные теоретические значения для гетероструктур, в которых наблюдается КАЭХ, в том числе и для соединений с Mn халькогенидами [26, 27]. Стоит подчеркнуть, что в случае гетероструктуры $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ тривиальные d-состояния атомов Cr не появляются в объемной щели Bi_2Se_3.

Разница в величине расщепления конуса Дирака в гетероструктурах CrI_3/Bi_2Se_3 и $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ напрямую связана с кристаллической структурой интерфейса и химическим различием двух подсистем и, как следствие, с поведением потенциала на границе раздела ферромагнитной пленки и подложки. Так, в случае CrI_3/Bi_2Se_3 ширина ван-дер-ваальсового промежутка между TL и приповерхностным пятислойным блоком Bi_2Se_3 на $\sim 20\,\%$ больше, чем в гетероструктуре $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$. Кроме того, на границе

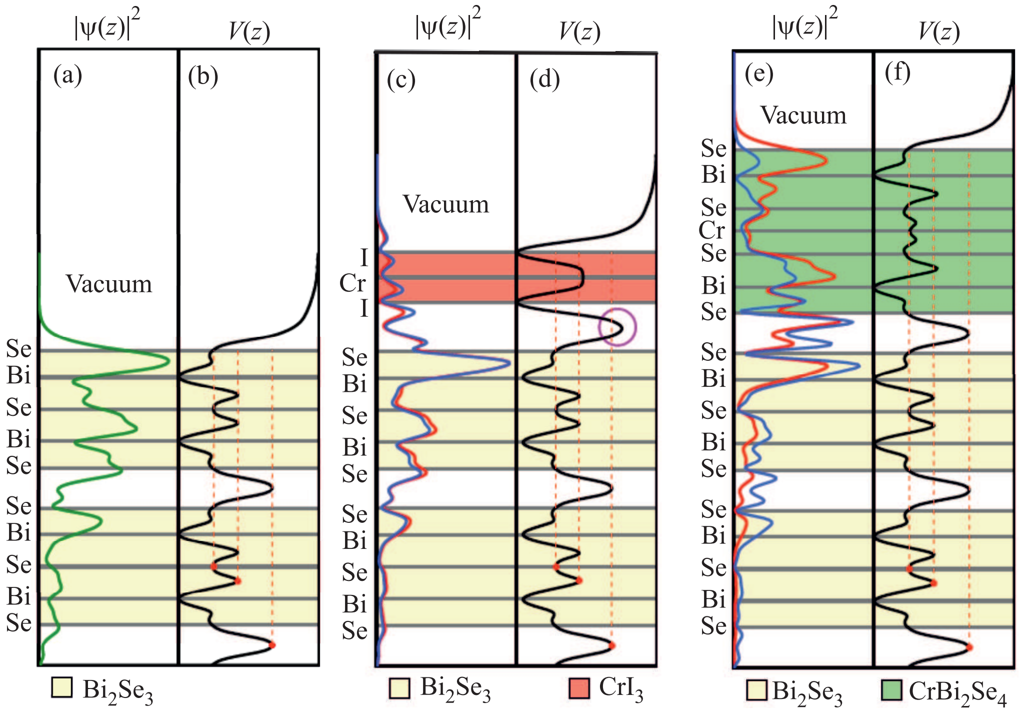

Рис. 3. (Цветной онлайн) Интегрированные в плоскости xy квадрат модуля волновой функции $|\Psi(z)|^2 = \iint |\psi|^2(x,y,z)\,dxdy$ в точке $\bar{\Gamma}$ и потенциал $V(z) = \iint V(x,y,z)\,dxdy$ для соединений Bi_2Se_3 (a, b), гетероструктур CrI_3/Bi_2Se_3 (c), (d) и $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ (e), (f). Зеленой линией на панели (a) обозначена зарядовая плотность топологического состояния в точке Дирака. На панелях (c), (e) красными и синими линиями обозначены $|\Psi(z)|^2$, рассчитанные для состояний потолка валентной зоны *Ib*, *Ic* и для зоны проводимости *IIb*, *IIc*. Черными линиями на панелях (b), (d), (f) показано поведение потенциала $V(z)$

раздела двух структурных блоков (ван-дер-ваальсов промежуток между CrI_3 и Bi_2Se_3) наблюдается более высокий максимум потенциала (рис. 3d, выделено розовым кругом) в сравнении с другими областями гетероструктуры, что свидетельствует о наличии дополнительного потенциального барьера. Оба фактора, ширина ван-дер-ваальсовского промежутка и дополнительный барьер, обусловливают малое проникновение топологического состояния в магнитную пленку.

В отличие от CrI_3/Bi_2Se_3, для гетероструктуры $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ характерна одинаковая величина максимумов потенциала как на границе раздела двух материалов, так и между пятислойными блоками подложки (рис. 3f). Таким образом, изоструктурность компонентов гетероструктуры и близость в атомном составе приводят к формированию системы без дополнительных потенциальных барьеров.

3. Заключение. По результатам проведенного исследования предложены две гетероструктуры в фазе КАЭХ, являющиеся представителями двух подходов нарушения симметрии обращения времени: магнитная близость (CrI_3/Bi_2Se_3) и магнитное продолжение ($CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$). Расчеты зонной структуры показали, что присутствие ферромагнитной пленки на поверхности топологического изолятора приводит к расщеплению конуса Дирака и образованию энергетической щели величиной 19 и 92 мэВ, соответственно. Показано, что величина расщепления конуса Дирака зависит от величины интерфейсного потенциала, который существенным образом влияет на локализацию топологического состояния. В случае гетероструктуры CrI_3/Bi_2Se_3 присутствует дополнительный потенциальный барьер на границе раздела двух материалов, препятствующий проникновению волновой функции топологического состояния в магнитную пленку. Напротив, в гетероструктуре $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ дополнительный потенциальный барьер на границе раздела отсутствует, что является основной причиной перераспределения топологического состояния в область $CrBi_2Se_4$. Обнаруженное значение величины энергетической щели в гетероструктуре $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ делает его перспективным кандидатом для наблюдения КАЭХ при более высоких температурах и последующего использования в современных технологиях.

4. Методы расчета. Расчеты проводились при нулевой температуре в рамках формализма теории функционала электронной плотности (DFT) методом проекционных плоских волн (PAW) [36], реализованным в программном пакете VASP [37–39]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках обобщенного градиентного приближения [40]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации [41]. Для аккуратного описания взаимодействия между ионами были учтены поправки на ван-дер-ваальсово взаимодействие по методу DFT-D3 [42, 43]. Учет сильно коррелированного характера $3d$-состояний Cr был произведен при помощи метода GGA+U [44] в рамках схемы Дударева [45]. Значения параметра U были расчитаны методом линейного отклика [46] и составили 4.5 и 4.9 эВ для CrI_3 и $CrBi_2Se_4$ соответственно. Расчитанная величина магнитного момента атомов Cr составила $3.718\mu_B$ для CrI_3 и $3.959\,\mu_B$ для $CrBi_2Se_4$. Исследуемые гетероструктуры и поверхность Bi_2Se_3 симулировались в модели повторяющихся пленок с вакуумными промежутками 12 Å. Поверхность Bi_2Se_3 моделировалась пленкой толщиной 8 пятислойных блоков. Гетероструктуры строились с использованием симметричных пленок и представляли собой подложку Bi_2Se_3 толщиной 6 пятислойных блоков, на поверхности которых располагались магнитные пленки толщиной три и семь атомных слоев для CrI_3/Bi_2Se_3 и $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$ соответственно. В случае CrI_3/Bi_2Se_3 была выбрана суперячейка $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}]$. Межплоскостные расстояния были оптимизированы таким образом, чтобы действующие на ионы силы не превышали 10^{-2} эВ/Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта # 18-32-00728 (исследование гетероструктуры $CrBi_2Se_4/Bi_2Se_3$), а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках госзадания # 3.9003.2017/9.10 правительственной программы “Мегагранты” (исследование гетероструктуры CrI_3/Bi_2Se_3). Исследование кристаллической структуры и магнитного порядка гетероструктуры CrI_3/Bi_2Se_3 было выполнено при поддержке программы “Научный фонд им. Д.И. Менделеева” Томского Государственного Университета (# 8.1.01.2018) и “гранта Санкт-Петербургского Государственного Университета (# 15.61.202.2015)”. Расчеты были выполнены на суперкомьютере SKIFCyberia Томского Государственного Университета, а также с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ “Вычислительный центр”.

1. C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
2. B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S. C. Zhang, Science **314**, 1757 (2006).
3. M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, X.L. Qi, and S. C. Zhang, Science **318**, 766 (2007).
4. Y. L. Chen, J. H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H. H. Kuo, Qi XL, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen, Science **329**, 659 (2010).
5. M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
6. J. Henk, M. Flieger, I. V. Maznichenko, I. Mertig, A. Ernst, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. Lett. **109**, 076801 (2012).
7. S. V. Eremeev, G. Landolt, T. M. Menshchikova et al. (Collaboration), Nat. Commun. **3**, 635 (2012).
8. X. L. Qi and S. C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
9. US Patent App. 13/312, 942 (2012).
10. Proc. of SPIE 8373, 837309 (2012).
11. US Patent App. US 14/447, 499 (2016).
12. C. Z. Chang, J. Zhang, X. Feng et al. (Collaboration), Science **340**, 167 (2013).
13. J. G. Checkelsky, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. S. Takahashi, Y. Kozuka, J. Falson, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Nat. Phys. **10**, 731 (2014).
14. X. Kou, S. T. Guo, Y. Fan, L. Pan, M. Lang, Y. Jiang, Q. Shao, T. Nie, K. Murata, J. Tang, Y. Wang, L. He, T. K. Lee, W. L. Lee, and K. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **113**, 137201 (2014).
15. M. Mogi, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. Yasuda, Y. Kozuka, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **107**, 182401 (2015).
16. C. Z. Chang, W. Zhao, D. Y. Kim, H. Zhang, B. A. Assaf, D. Heiman, S. C. Zhang, C. Liu, M. H. W. Chan, and J. S. Moodera, Nat. Mater. **14**, 473 (2015).
17. Q. Liu, C. X. Liu, C. Xu, X. L. Qi, and S. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **102**, 156603 (2009).
18. V. N. Men’shov, V. V. Tugushev, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **94**, 629 (2011).
19. J. Henk, A. Ernst, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, I. V. Maznichenko, and I. Mertig, Phys. Rev. Lett. **108**, 206801 (2012).
20. A. Polyakov, H. L. Meyerheim, E. D. Crozier, R. A. Gordon, K. Mohseni, S. Roy, A. Ernst, M. G. Vergniory, X. Zubizarreta, M. M. Otrokov, E. V. Chulkov, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **92**, 045423 (2015).

21. M. G. Vergniory, M. M. Otrokov, D. Thonig, M. Hoffmann, I. V. Maznichenko, M. Geilhufe, X. Zubizarreta, S. Ostanin, A. Marmodoro, J. Henk, W. Hergert, I. Mertig, E. V. Chulkov, and A. Ernst, Phys. Rev. B **89**, 165202 (2014).
22. I. Lee, C. K. Kim, J. Lee, S. J. L. Billinge, R. Zhong, J. A. Schneeloch, T. Liu, T. Valla, J. M. Tranquada, G. Gu, and J. C. Séamus Davis, Proc. Natl. Acad. Sci. **112**, 1316 (2015).
23. S. V. Eremeev, V. N. Men'shov, V. V. Tugushev, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **88**, 144430 (2013).
24. V. N. Men'shov, V. V. Tugushev, S. V. Eremeev, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **88**, 224401 (2013).
25. M. M. Otrokov, T. V. Menshchikova, I. P. Rusinov, M. G. Vergniory, V. M. Kuznetsov, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **105**, 297 (2017).
26. M. M. Otrokov, T. V. Menshchikova, M. G. Vergniory, I. P. Rusinov, A. Yu. Vyazovskaya, Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, A. Ernst, P. M. Echenique, A. Arnau, and E. V. Chulkov, 2D Mater. **4**, 025082 (2017).
27. T. Hirahara, S. V. Eremeev, T. Shirasawa et al. (Collaboration), Nano Lett. **17**, 3493 (2017).
28. X. L. Qi, T. L. Hughes, and S. C. Zhang, Phys. Rev. B **78**, 195424 (2008).
29. A. M. Essin, J. E. Moore, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **102**, 146805 (2009).
30. W. K. Tse and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. **105**, 057401 (2010).
31. R. Li, J. Wang, X. L. Qi, and S. C. Zhang, Nat. Phys. **6**, 284 (2010).
32. B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, and X. Xu, Nature **546**, 270 (2017).
33. W. H. Xie, B. G. Liu, and D. Pettifor, Phys. Rev. B **68**, 134407 (2003).
34. H. Van der Heide, J. Sanchez, and C. van Bruggen, J. Magn. Magn. Mater. **15**, 1157 (1980).
35. I. T. Sines, R. Misra, P. Schiffer, and R. E. Schaak, Angew. Chem. Int. Ed. **49**, 4638 (2010).
36. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 24, 17953 (1994).
37. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
38. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1998).
39. URL: http://www.vasp.at.
40. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
41. D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
42. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
43. S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, J. Comp. Chem. **32**, 1456 (2011).
44. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
45. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
46. M. Cococcioni and S. De Gironcoli, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).