

Beiträge zur Theorie des Elektronentransports in Systemen mit nichtkollinear magnetischer Ordnung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



von **Herrn Michael Czerner**
geboren am 09.11.1978 in Halle

Gutachterin bzw. Gutachter:

- 1: Prof. Dr. Ingrid Mertig
- 2: Prof. Dr. Hubert Ebert
- 3: Prof. Dr. Jamal Berakdar

Halle, den 11.11.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Elektronenstruktur des Festkörpers	4
2.1.1	Dichtefunktionaltheorie	4
2.1.2	Spindichtefunktionaltheorie	7
2.1.3	Dirac-Gleichung	9
2.1.4	Austausch-Korrelations-Energie	9
2.1.5	Methode der Greenschen Funktion	12
2.1.6	KKR-Verfahren	16
2.2	Elektronischer Transport	30
2.2.1	Landauer-Formel	30
2.2.2	Leitwertberechnung mittels Greenscher Funktion	33
2.2.3	Leitwertberechnung in der KKR-Methode	37
3	Ergebnisse und Diskussion	39
3.1	Magnetische Nanodrähte	39
3.1.1	Magnetische Struktur der Domänenwand	40
3.1.2	Einfluss der magnetischen Relaxation auf den Magnetowiderstand	45
3.1.3	Magnetische Anisotropie	48
3.2	Spinaufgelöste Rastertunnelmikroskopie von Co auf Cu(111)	57
3.2.1	Leitwert als Funktion der Spin-Orientierung	58
3.2.2	Oberflächenzustand von Co auf Cu(111)	61
4	Zusammenfassung	65
5	Anhang	67
5.1	Strommatrixelemente	67
5.1.1	Nichtrelativistischer Stromoperator	67
5.1.2	Semirelativistischer Stromoperator	69
5.1.3	Relativistischer Stromoperator	71
	Literaturverzeichnis	73
	Eigene Veröffentlichungen	79
	Danksagung	80
	Eidesstattliche Erklärung	81

Kapitel 1

Einleitung

Die zunehmende Miniaturisierung der heute in allen Lebensbereichen vorgedrungenen Computertechnik führt zu immer kleineren elektronischen Bauteilen. Nach dem Moorschen Gesetz (1975) halbiert sich die Baugröße aller zwei Jahre. Das Limit der Miniaturisierung ist mit Baugrößen auf atomarer Ebene erreicht. Das Interesse an Untersuchungen des elektronischen Transports durch metallische Kontakte auf atomarer Skala ist in den letzten Jahren beträchtlich gestiegen [1, 2]. Mittels heutiger experimenteller Methoden sind bereits Strukturen herstellbar, bei denen der Stromkreis über zwei makroskopische Elektroden über ein einzelnes Molekül, ein Atom oder eine Kette von Atomen geschlossen wird [3].

Während in der herkömmlichen Elektronik die Ladung des Elektrons als Informationsträger genutzt wird, wird in der sogenannten Spintronik zusätzlich zur Ladung der Spin als Informationsträger verwendet. Der dabei ausgenutzte Effekt ist der sogenannte Magnetowiderstandseffekt (MR). Dieser beruht auf der Änderung des Widerstandes in Abhängigkeit von der relativen Orientierung der Magnetisierung zweier ferromagnetischer Elektroden. Das Interesse an solchen Systemen der Spintronik wächst seit der Entdeckung des Supermagnetowiderstandes (giant magneto resistance - GMR) [4, 5] kontinuierlich an. Aktuell werden in Festplatten GMR-Leseköpfe verwendet, welche die Schreibdichten in Bereiche gebracht haben, die vor 10 Jahren noch undenkbar waren. Beim GMR-Effekt werden die beiden Elektroden durch eine Zwischenschicht aus einem nichtmagnetischen metallischen Material getrennt. Wird als Zwischenschicht ein isolierendes Material verwendet, so spricht man von TMR-Strukturen (tunneling magneto resistance).

Die einsetzende Miniaturisierung auf dem Gebiet der Spintronik führte zu einem steigenden Interesse an sogenannten magnetischen Nanokontakten. Bei diesen ist die Verbindung der beiden ferromagnetischen Elektroden nicht wie beim GMR oder TMR durch eine Zwischenschicht, sondern durch eine dünne Kontaktstelle aus demselben Material wie die Elektroden gegeben. Im Extremfall besteht die Verjüngung an der Kontaktstelle nur aus einer Kette von einzelnen Atomen, den sogenannten magnetischen Nanodrähten.

Die experimentell beobachteten MR-Verhältnisse von ferromagnetischen Nanokontakten variieren über einen weiten Bereich. Die Ursache des MR in Nanokontakten ist auf das Vorhandensein einer Domänenwand (DW) zwischen den beiden antiparallel magnetisierten Elektroden zurückzuführen. Für ein genaueres Verständnis des Widerstandes in diesen Systemen, hervorgerufen durch die DW, ist die detaillierte atomare und magnetische Struktur von entscheidender Bedeutung. Weil die magnetische Struk-

tur experimentell nur beschränkt auf atomarer Skala zugänglich ist, sind theoretische Modelle und Untersuchungen des atomaren Magnetismus in diesen System von großem Interesse.

In jüngster Zeit hat sich die spinaufgelöste Rastertunnelmikroskopie (Spin-resolved scanning tunneling microscopy ... spin-STM) zu einem vielfach genutzten Werkzeug zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften auf atomarer Skala etabliert [6]. Dabei resultiert die relative Orientierung der magnetischen Momente von Probe und Spitze in einem Spinkontrast des Tunnelstromes. Damit liefert aber die Messung des Spinkontrastes keine detaillierten Informationen über die individuelle Spinorientierung, sondern nur deren relative Beziehung zueinander. In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung mittels theoretischer Modelle notwendig.

In der vorliegenden Arbeit sollen die magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischen Nanokontakten untersucht werden. Um den komplexen Magnetismus in diesen Systemen zu beschreiben, wird die Beschreibung von nichtkollinearem Magnetismus und der Spin-Bahn-Kopplung mittels vollrelativistischer Dirac-Gleichung im Rahmen der Vielfachstreutheorie angewandt. Weiterhin wird diese theoretische Methode verwendet, um die Ergebnisse eines spin-STM-Experiments zu untersuchen.

Zur Berechnung der elektronischen Struktur wird die Korringa-Kohn-Rostoker-Methode (KKR) verwendet. Diese beruht auf dem Vielfachstreuformalismus. Einer ihrer Vorteile ist die explizite Berechnung der Greenschen Funktion. Diese bildet den Ausgangspunkt zur Berechnung zahlreicher physikalischer Größen. In Abschnitt 2.1 werden die für die Rechnungen notwendigen theoretischen Modelle zur Berechnung der Elektronenstruktur vorgestellt. Dabei wird in dem Abschnitt 2.1.6 auf die Implementierungen des nichtkollinearen Magnetismus und der vollrelativistischen Beschreibung mittels Dirac-Gleichung in die KKR-Methode explizit eingegangen. In Abschnitt 2.2 wird erklärt, wie mittels Greenscher Funktion die elektronischen Transportgrößen bestimmt werden können. Im Abschnitt 3.1 werden die erzielten Ergebnisse zur Untersuchung des magnetischen Profils der Domänenwand in monoatomaren ferromagnetischen Nano-drähten und deren Einfluss auf den MR dargelegt. Anschließend werden im Abschnitt 3.2 die erzielten Resultate für die theoretische Untersuchung einer spin-STM-Geometrie diskutiert.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf Methoden zur quantenmechanischen Beschreibung des Festkörpers eingegangen, aus denen die physikalischen Eigenschaften wie Ladungsdichte, Zustandsdichte und Transportgrößen berechnet werden können. Ausgangspunkt soll die Dichtefunktionaltheorie (DFT) sein, die als Erstes näher erläutert wird und als Ergebnis die Kohn-Sham-Gleichung liefert. Danach wird das Konzept der Greenschen Funktion vorgestellt, welches eine äquivalente Formulierung der Schrödingergleichung darstellt. Im Anschluss wird die Korringa-Kohn-Rostoker-Methode (KKR) vorgestellt, welche auf der Lösung der Kohn-Sham-Gleichung mittels Greenscher Funktionen basiert. Die methodischen Erweiterungen und Implementierungen auf nichtkollinearen Magnetismus und vollrelativistische Dirac-Gleichung in die KKR-Methode werden danach erläutert. Am Ende des Kapitels wird die Theorie des Elektronentransports vorgestellt und die Umsetzung in der KKR-Methode erklärt.

2.1 Elektronenstruktur des Festkörpers

2.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Ein zentrales Problem der Festkörpertheorie besteht in der quantitativen Lösung des Vielteilchenproblems, welches wechselwirkende Elektronen und Atomkerne betrachtet. Der nichtrelativistische, zeitunabhängige Hamiltonoperator ist durch

$$H = T_k + T_e + V_{kk} + V_{ek} + V_{ee}$$

T_k ... kinetische Energie der Kerne
 T_e ... kinetische Energie der Elektronen
 V_{kk} ... Wechselwirkungspotential zwischen den Kernen untereinander
 V_{ek} ... Wechselwirkungspotential der Elektronen mit den Kernen
 V_{ee} ... Wechselwirkungspotential zwischen den Elektronen untereinander

(2.1)

gegeben. Weil die Wellenfunktion von allen Freiheitsgraden (Positionen) der beteiligten Teilchen (Kerne, Elektronen) abhängt, kann die zugehörige Schrödingergleichung

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$
(2.2)

in den meisten Fällen nur unter Verwendung drastischer Näherungen gelöst werden. Eine der wichtigsten Näherungen in der Festkörperphysik ist die adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)[7]. In dieser wird die Elektronenbewegung von

der Gitterbewegung der Kerne entkoppelt. Dies ist möglich, weil das Verhältnis der Massen von Elektronen und Kernen m/m_k von der Größenordnung $10^{-4} - 10^{-5}$ ist. Der resultierende Hamiltonian der Elektronen beschreibt die Bewegung der Elektronen im statischen Potential V_{ek} der Atomrümpfe

$$H_e = T_e + V_{ek} + V_{ee}. \quad (2.3)$$

Jedoch ist auch diese Differentialgleichung für einen Festkörper mit einer Elektronenanzahl der Größenordnung 10^{23} nicht direkt lösbar, weil das Wechselwirkungspotential der Elektronen (Coulombwechselwirkung) untereinander

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.4)$$

alle Elektronenpositionen \mathbf{r}_i beinhaltet. Dieses Problem kann gelöst werden, indem man die Gleichung auf ein effektives Ein-Teilchen-Problem abbildet. Die weitverbreitetste Methode stellt hierbei die Dichtefunktionaltheorie (DFT) dar, welche auf Hohenberg und Kohn zurückgeht [8]. Levy [9] präsentierte später eine einfachere und allgemeinere Herleitung. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme besagen, dass alle Grundzustandseigenschaften, insbesondere die Gesamtenergie E , eines Elektronensystems in einem externen Potential, beschrieben durch (2.3), über ein eindeutiges Funktional von der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ abhängen. Definiert man ein Funktional der Form [9, 10]

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.5)$$

wobei das Minimum über alle Vielteilchenwellenfunktionen Ψ , welche die Dichte n haben, ausgeführt wird. Dabei ist $F[n]$ universell, weil es nicht zu einem bestimmten System oder externen Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ gehört. Die beiden grundlegenden Theoreme der DFT lauten:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &\equiv \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + F[n(\mathbf{r})] \geq E_0 \\ E_0 = E[n_0(\mathbf{r})] &= \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) + F[n_0(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die Größen E_0 und n_0 bezeichnen dabei die Grundzustandsenergie und die Grundzustandsdichte. Damit kann bei bekannten Funktional $F[n]$ die Energie über (2.6) minimiert werden, um die Grundzustandseigenschaften zu bestimmen. Jedoch stellt (2.6) nur eine formale Definition und kein praktisch anwendbares Verfahren dar, weil der funktionale Zusammenhang von $F[n]$, bzw. der kinetischen Energie und des Wechselwirkungspotentials, zur Dichte unbekannt ist. Einen Ansatz zur Lösung stellten Kohn und Sham [11, 12] auf, indem sie den funktionalen Zusammenhang für die Dichte und die kinetische Energie des wechselwirkungsfreien Elektronengases nutzten

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

$$T_0[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} | \psi_i \rangle. \quad (2.8)$$

Dabei muss beachtet werden, dass dieser Zusammenhang für die Wellenfunktion Ψ im System mit Wechselwirkung nicht gelten muss. Damit ist zwar T_0 von T_e verschieden, hat aber eine vergleichbare Größenordnung und kann exakt berechnet werden. Für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird die klassische elektrostatische Wechselwirkungsenergie (Hartree-Energie) einer Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r}) = -en(\mathbf{r})$ angesetzt

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.9)$$

wobei Φ das klassische Coulomb-Potential der Elektronen ist. Es ist zu beachten, dass (2.8) und (2.9) eine Näherung darstellen, weil damit die Minimierung über alle möglichen Vielteilchenwellenfunktionen Ψ in (2.5) ersetzt wird, durch eine Minimierung über ein Set von orthonormalen Einteilchenwellenfunktionen, den Kohn-Sham Orbitalen ψ_i . Mit diesen beiden Ansätzen erhält man für das Energie-Dichtefunktional folgende Form

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) \right) + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.10)$$

dabei ist E_{xc} die Austausch-Korrelationsenergie, die die Korrekturen zur kinetischen Energie und des Wechselwirkungspotentials beinhaltet, welche durch die Ansätze in (2.8) und (2.9) vernachlässigt wurden. Sie beschreibt die Austausch- (x-exchange) und Korrelationseffekte (c-correlation), die im System mit Wechselwirkung auftreten. Für den Grundzustand muss dieses Funktional nach (2.6) minimiert werden. Benutzt man (2.7) und variiert nach den unbekanntenen Einteilchenwellenfunktionen ψ_i unter der Bedingung, dass diese normiert sind $\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N_e$, erhält man folgendes Variationsproblem

$$\delta_{\psi_i^*} \left[E[n(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i \left(\int d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \right] = 0, \quad (2.11)$$

dessen resultierende Differentialgleichung die Kohn-Sham-Gleichungen sind:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.13)$$

Diese Differentialgleichung ist eine Ein-Elektronen-Schrödingergleichung für die effektiven Einteilchenwellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$. Damit wurde das Vielteilchenproblem (2.4) auf ein effektives Einteilchenproblem mit gleicher Dichte und Energie abgebildet. Es ist zu beachten, dass weder die Einteilchenwellenfunktionen ψ_i noch die Lagrange-Parameter ε_i eine direkte physikalische Bedeutung haben. Sie sind lediglich Hilfsgrößen zur Bestimmung der Dichte über (2.7) und der Totalenergie. Die Lagrange-Parameter ε_i können jedoch unter gewissen Voraussetzungen als Eigenenergien von wechselwirkungsfreien Quasiteilchen interpretiert werden [13]. Die Kohn-Sham-Gleichungen sind formal exakt, solange die Dichte über (2.7) darstellbar ist und alle Korrekturen in E_{xc} Berücksichtigung finden. Weiterhin sind alle Terme in (2.10), (2.12) und (2.13) exakt berechenbar mit Ausnahme des unbekanntenen Funktionals E_{xc} . Damit spielt der unvermeidbare Näherungsansatz für E_{xc} die zentrale Rolle in der DFT. Weil die zu bestimmende Dichte in das effektive Potential eingeht, liegt noch ein Selbstkonsistenzproblem vor, welches in der Regel numerisch iterativ gelöst wird. Dabei wird wie folgt verfahren:

1. Es wird mit einer geeignet gewählten Dichte $n(\mathbf{r})$ begonnen.
2. Das effektive Einteilchenpotential V_{eff} wird nach (2.13) bestimmt.
3. Die Kohn-Sham-Gleichung (2.12) wird mit dem berechneten V_{eff} gelöst.
4. Es wird die neue Teilchendichte $n'(\mathbf{r})$ aus ψ_i über (2.7) berechnet.
5. Sind nun $n(\mathbf{r})$ und $n'(\mathbf{r})$ innerhalb einer Fehlertoleranz identisch so ist die Grundzustandsdichte und damit auch die Grundzustandsenergie bestimmt. Stimmen diese jedoch nicht überein, so wird $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ gesetzt und der Zyklus wird von 2. an erneut durchlaufen.

2.1.2 Spindichtefunktionaltheorie

Die Erweiterung der Einteilchengleichungen auf magnetische Systeme oder externe magnetische Felder erfordert die Beachtung des Spinfreiheitsgrades [10]. Die beiden fundamentalen Größen der Spindichtefunktionaltheorie (SDFT) sind die skalare Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ und die vektorielle Magnetisierungsdichte $\mathbf{m}(\mathbf{r})$. Anstelle dieser Größen kann alternativ auch die hermitesche 2×2 Spindichtematrix $\underline{n}(\mathbf{r})$ verwendet werden. Der Zusammenhang zwischen $n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})$ und $\underline{n}(\mathbf{r})$ ist durch

$$\underline{n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (n(\mathbf{r})\underline{I} + \underline{\sigma} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r})) \quad (2.14)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} n + m_z & m_x - im_y \\ m_x + im_y & n - m_z \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

und

$$n = \underline{n}_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) + \underline{n}_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \quad m_z = \underline{n}_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) - \underline{n}_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

$$m_x = \underline{n}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) + \underline{n}_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) \quad m_y = i (\underline{n}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) - \underline{n}_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r})) \quad (2.17)$$

gegeben. Die Komponenten des Vektors $\underline{\sigma} = (\underline{\sigma}_x, \underline{\sigma}_y, \underline{\sigma}_z)$ sind die 2×2 Pauli-Spinmatrizen

$$\underline{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \underline{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \underline{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

Barth und Hedin [14] erweiterten das Konzept von Kohn und Sham aus dem letzten Abschnitt auf spinpolarisierte Systeme, indem sie die skalare Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ durch die Spindichtematrix ersetzten. Die dazu korrespondierende Potentialmatrix \underline{V}_{eff} ersetzt das skalare Potential V_{eff} in den Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \underline{I} + \underline{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Die Kohn-Sham-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ sind Spinoren der Form

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \phi_i^{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \phi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

aus denen die Spindichtematrix konstruiert werden kann

$$n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^{*\alpha}(\mathbf{r}) \phi_i^{\beta}(\mathbf{r}) \quad \text{mit } \alpha, \beta = \uparrow, \downarrow. \quad (2.21)$$

Die Potentialmatrix ist nun ein Funktional der Spindichtematrix und ist gegeben durch

$$\underline{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \underline{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \underline{I} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \underline{n}(\mathbf{r})}, \quad (2.22)$$

deren Anteile analog zur Dichte in Termen des skalaren Potentials und des magnetischen Vektorfeldes geschrieben werden können

$$\underline{V}_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) \underline{I} + \underline{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

$$\underline{V}_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc}(\mathbf{r}) \underline{I} + \underline{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Sortiert man die Beiträge nach skalarem Potential und dem magnetischen Feld, kann der spinpolarisierte Kohn-Sham-Hamiltonian umgeschrieben werden zu

$$H = \left(\frac{p^2}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \underline{I} + \mu_B \underline{\sigma} \mathbf{B}_{eff}(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

wobei das skalare Potential identisch zu dem im unpolarisierten Fall (2.13) aus dem letzten Abschnitt ist und zusätzlich das effektive magnetische Feld eingeführt wurde

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

$$\mathbf{B}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})}. \quad (2.27)$$

Im Unterschied zum unpolarisierten Fall ist die Austausch-Korrelations-Energie nun jedoch ein Funktional von der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ und der Magnetisierungsdichte $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ bzw. von der Spindichtematrix $\underline{n}(\mathbf{r})$

$$E_{xc} = E_{xc}[n, \mathbf{m}] = E_{xc}[\underline{n}]. \quad (2.28)$$

Im Spezialfall des kollinearen Magnetismus wird die Spindichtematrix diagonal und es verbleiben nur zwei skalare Spindichten $n_\uparrow = \underline{n}_{\uparrow\uparrow}$ und $n_\downarrow = \underline{n}_{\downarrow\downarrow}$, welche das System charakterisieren und die Dichten der Majoritäts- und Minoritätselektronen (spin up bzw. spin down) sind. Die Ladungs- bzw. Magnetisierungsdichte sind dann über die Summe bzw. Differenz dieser Spindichten gegeben

$$n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Die spinpolarisierten kollinearen Kohn-Sham-Gleichungen lauten dann

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^\alpha(\mathbf{r}) \right] \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

$$V_{eff}^\alpha(\mathbf{r}) = V_{ext}^\alpha(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta n_\alpha(\mathbf{r})}. \quad (2.32)$$

2.1.3 Dirac-Gleichung

Bewegt sich ein Elektron im Festkörper innerhalb des elektrischen Feldes der Kerne, so folgt mit der speziellen Relativitätstheorie im Ruhesystem des Elektrons eine Kreisbewegung des Kerns. Diese erzeugt einen Kreisstrom aufgrund der Ladung des Kerns. Dieser Kreisstrom verursacht wiederum ein Magnetfeld $\mathbf{B} = -\frac{1}{c^2}\mathbf{v} \times \mathbf{E}$, welches mit dem Elektronenspin wechselwirkt. Da die Elektronenbewegung im Festkörper in bestimmten kristallographischen Ebenen bevorzugt sein kann, wird der Elektronenspin bevorzugt senkrecht zu diesen Ebenen ausgerichtet sein. Dieser Effekt wird Spin-Bahn-Wechselwirkung genannt. Sie ergibt sich neben anderen relativistischen Effekten aus der Dirac-Gleichung [15, 16], welche Spin-1/2-Teilchen quantenmechanisch unter Berücksichtigung der speziellen Relativitätstheorie beschreibt. Verallgemeinert man die DFT auf die Dirac-Gleichung, so erhält man den relativistischen Kohn-Sham-Dirac-Hamiltonian [17]

$$H = c\underline{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \underline{\beta}mc^2 + V^{eff}[n, \mathbf{m}] + \underline{\beta}\underline{\Sigma} \cdot \mathbf{B}_z^{eff}[n, \mathbf{m}], \quad (2.33)$$

wobei das effektive Potential

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.34)$$

sowie das effektive magnetische Feld

$$\mathbf{B}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

identisch zu den Größen im nichtrelativistischen Fall aus den letzten Abschnitten sind. Die Dirac-Matrizen sind gegeben durch

$$\underline{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\beta} = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

$$\underline{\Sigma}_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}, \quad \underline{I}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

wobei die Paulimatrizen nach (2.18) verwendet wurden.

2.1.4 Austausch-Korrelations-Energie

Wie schon erwähnt können alle Terme in den Kohn-Sham-Gleichungen exakt berechnet werden, mit Ausnahme der Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} . Die verbleibende Aufgabe ist es, eine gute Näherung für dieses Energiefunktional zu finden. Die populärste Näherung hierbei ist die lokale Dichtenäherung (LDA . . . local density approximation). Kohn und Sham [11] zeigten, dass die lokale Dichte

$$E_{xc}^{LD}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.38)$$

verwendet werden kann, wenn der Grenzfall einer langsam veränderlichen Dichte oder der Grenzfall hoher Dichten vorliegt. Dabei ist ε_{xc} die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen für ein nichtwechselwirkendes, homogenes Elektronengas der Dichte n , welche in ihre Austausch- und Korrelationsbeiträge zerlegt werden kann

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c. \quad (2.39)$$

Um die Austauscheffekte zu berücksichtigen schlug Dirac [18] vor, die Austauschenergie für ein homogenes System zu verwenden, welche analytisch herleitbar ist

$$\varepsilon_x^{Dirac} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} = \frac{0.458}{r_s} \text{ a.u.}, \quad (2.40)$$

wobei $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}$ ein Maß für den mittleren Elektronenabstand ist. Der viel kompliziertere Korrelationsanteil wird meistens aus Ergebnissen von Quanten-Monte-Carlo-Simulationen für homogene Elektronengase mit verschiedenen Dichten gewonnen. Es existieren eine Vielzahl von verschiedenen Näherungsansätzen [14, 19, 20], welche versuchen das Energiefunktional immer besser zu approximieren. In dieser Arbeit wurde die weitverbreitete, parametrisierte Form von Vosko-Wilk-Nussair [19] verwendet

$$\frac{\varepsilon_c^{VWN}}{A} = \ln \left(\frac{r_s}{F(\sqrt{r_s})} \right) + \frac{2b}{\sqrt{4c-b^2}} \arctan \left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{2\sqrt{r_s}+b} \right) \quad (2.41)$$

$$- \frac{bx_0}{F(x_0)} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{r_s}-x_0}{F(\sqrt{r_s})} \right) + \frac{2(b-2x_0)}{\sqrt{4c-b^2}} \arctan \left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{\sqrt{r_s}+b} \right) \right], \quad (2.42)$$

wobei $F(x) = x^2 + bx + c$ und alle Parameter durch Anpassen an die Ergebnisse von Ceperley und Alder [21] gewonnen wurden. Für Berechnungen von spinpolarisierten Systemen wird die lokale Spindichtenäherung (LSDA) verwendet

$$E_{xc}^{LSD} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}], \quad (2.43)$$

in der die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen, spinpolarisierten Elektronengases $\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ mit den Dichten der Majoritäts- und Minoritätselektronen n_{\uparrow} und n_{\downarrow} verwendet wird. Die gefitteten Parameter der Austausch- und Korrelationsenergie unterscheiden sich für unpolarisierte (U) und vollständig polarisierte (P) Elektronengase, zwischen denen für eine beliebige Spinpolarisation ζ interpoliert wird

$$\zeta = \frac{|n_{\uparrow} - n_{\downarrow}|}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} = \frac{|m(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})} \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_{xc}[n, \zeta] = f[\zeta] \varepsilon_{xc}^U + (1 - f[\zeta]) \varepsilon_{xc}^P. \quad (2.45)$$

Ansätze für die Funktion $f(\zeta)$ wurden in Referenz [14] und Referenz [19] vorgeschlagen.

Im Fall des nichtkollinearen Magnetismus wird die funktionale Abhängigkeit der Austausch-Korrelations-Energie von der Spindichtematrix $E_{xc}[\underline{n}]$ benötigt, welche im Allgemeinen unbekannt ist. Mithilfe der LSD hat man aber E_{xc} als Funktion der Eigenwerte der Spindichtematrix, n_{\uparrow} und n_{\downarrow} (2.43). Die Eigenwerte können über eine unitäre Transformation \underline{U} , welche die Spindichtematrix diagonalisiert, gewonnen werden

$$\sum_{\alpha', \beta'} U_{\alpha\alpha'}^{\dagger}(\mathbf{r}) n_{\alpha'\beta'}(\mathbf{r}) U_{\beta\beta'}(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta} n_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (2.46)$$

Die Transformationsmatrizen $U_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ sind die bekannten Spin-1/2-Rotationsmatrizen

$$U(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{-i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} & -\sin \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{-i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} \\ \sin \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} & \cos \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Es wurde gezeigt [14, 22, 23], dass das Austausch-Korrelations-Potential (2.24) in diesem Fall über die Eigenwerte n_\uparrow und n_\downarrow sowie die Winkel $\theta(\mathbf{r})$ und $\phi(\mathbf{r})$ vollständig bestimmt ist

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta(n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}))} \quad (2.48)$$

$$\mathbf{B}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta(n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r}))} \tilde{\sigma}_z, \quad (2.49)$$

wobei $\tilde{\sigma}_z$ die z Komponente der Pauli-Spin-Matrix in dem um $\theta(\mathbf{r})$ und $\phi(\mathbf{r})$ rotierten Koordinatensystem ist

$$\tilde{\sigma}_z = \begin{pmatrix} \cos \theta(\mathbf{r}) & e^{-i\phi(\mathbf{r})} \sin \theta(\mathbf{r}) \\ e^{i\phi(\mathbf{r})} \sin \theta(\mathbf{r}) & -\cos \theta(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

Die Dichte in Molekülen und Festkörpern ist üblicherweise nah an der Superposition der atomaren Dichten [10]. Diese Dichten haben einen Scheitelpunkt am Atomursprung und sind sehr ungleichmäßig im Verlauf und damit weit entfernt von einer homogenen Dichte. Auch die oben genannten Grenzfälle einer langsam veränderlichen oder hohen Dichte liegen in Festkörpern oder Molekülen nicht vor, dennoch zeigten schon frühe Rechnungen, dass viele Grundzustandseigenschaften mithilfe der L(S)DA sehr gut beschrieben werden können. Der Grund ist, dass sich die Fehler in der Austauschenergie E_x mit denen in der Korrelationsenergie E_c in vielen Systemen sehr gut gegeneinander aufheben. Darum wird die L(S)DA in sehr vielen DFT-Rechnungen verwendet, was auch auf die einfache funktionale Form zurückzuführen ist.

Jedoch liefert die LDA nur eine ungenügende Beschreibung für stark korrelierte Systeme, wie die isolierenden 3d-Übergangsmetalloxide. Weiterhin sind berechnete Bandlücken mit der LDA im Allgemeinen zu klein. Das Hauptproblem der LDA ist aber, dass V_{xc} für lokalisierte Zustände exponentiell und nicht mit $-1/r$ abklingt (“image potential“), was eine Folge der Selbstwechselwirkung ist. Diese ist auf den Ansatz der Hartree-Energie (2.9) zurückzuführen, in welche die Dichte aller Elektronen einfließt. Die Coloumbwechselwirkung, die ein Elektron spürt, ist aber nur diejenige aller anderen Elektronen mit Ausnahme desselbigen. Diese unphysikalische Wechselwirkung muss vom Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} aufgehoben werden. In der LDA ist dies nur bedingt der Fall, was zu Bemühungen der Selbstwechselwirkungskorrektur (self interaction correction . . . SIC) führte [24]. Jedoch zeigte sich, dass SIC nicht generell zu besseren Ergebnissen führt [25], vor allem wenn nichtsphärische Beiträge vernachlässigt werden. Die verbesserten Totalenergien sind vorrangig auf eine bessere Beschreibung der sogenannten “Core-Elektronen” zurückzuführen, die nur eine untergeordnete Rolle für die meisten physikalischen Prozesse, insbesondere den Elektronentransport, spielen. Eine andere Möglichkeit stellt die LDA+U Methode dar [26], welche versucht die starken Korrelationseffekte der lokalisierten Elektronen zu korrigieren. Dabei wird der Parameter U so gewählt, dass experimentelle Messgrößen, wie die Bandlücke, korrekt wiedergegeben werden. Damit ist die LDA+U Methode aber nicht mehr parameterfrei.

2.1.5 Methode der Greenschen Funktion

Um die Elektronendichte mit Hilfe der Kohn-Sham-Gleichung zu berechnen, können deren Eigenfunktionen gelöst werden. Dies ist aber vor allem für komplexe Systeme sehr aufwendig. Eine Alternative stellt die Lösung der Greenschen Funktion dar, welche ebenfalls alle Informationen über das System beinhaltet und gegenüber der Lösung mittels Eigenfunktionen Vorteile bietet. In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften und Vorteile der Greenschen Funktion dargelegt werden, welche von der KKR-Methode, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, intensiv genutzt werden.

Eigenschaften der Greenschen Funktion

Ein mathematisches Hilfsmittel zur komplexen Analyse des Spektrums eines Operators im Hilbertraum ist dessen Resolvente. Die Resolvente beinhaltet die spektralen Eigenschaften des Operators. Die Resolvente des Hamiltonoperators ist definiert als [27]

$$G(z) = (zI - H)^{-1} \quad (2.51)$$

und wird im Allgemeinen die Greensche Funktion von H genannt, obwohl es im streng mathematischen Sinne die Greensche Funktion zum Differentialoperator $(zI - H)$ (I -Einheitsoperator) ist. Die komplexe Energie $z = E + i\eta$ ist dabei formal nur ein kontinuierlicher Parameter und ist nicht mit der Energie aus der Schrödingergleichung gleichzusetzen. Jedwede Projektion, z.B. in den Ortsraum, wird ebenfalls als Greensche Funktion bezeichnet

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \langle \mathbf{r} | G(z) | \mathbf{r}' \rangle. \quad (2.52)$$

Da das Spektrum des Hamiltonoperators nur bei reellen Energien von physikalischer Relevanz ist, sind die Grenzwerte der Greenschen Funktion für $\eta \rightarrow 0$ von speziellem Interesse

$$\lim_{|\eta| \rightarrow 0} G(z) = \begin{cases} G^+(E); \eta > 0 \\ G^-(E); \eta < 0 \end{cases}. \quad (2.53)$$

Die beiden Grenzwerte werden retardierte (+) und avancierte (−) Greensche Funktion genannt und beschreiben unterschiedliche physikalische Prozesse. Die retardierte Greensche Funktion beschreibt auslaufende Wellen (vom Quellpunkt zum Aufpunkt), während die avancierte Greensche Funktion einlaufende Wellen beschreibt. Aus den Definitionen (2.51) und (2.53) der Greenschen Funktion erkennt man leicht folgende Beziehungen

$$G(z^*) = G(z)^\dagger, \quad (2.54)$$

$$G^+(E) = G^-(E)^\dagger, \quad (2.55)$$

wobei \dagger für den adjungierten Operator steht. Damit folgt direkt die Eigenschaft:

$$\Im G^+(E) = \frac{1}{2i} (G^+(E) - G^-(E)). \quad (2.56)$$

Bei bekanntem Eigenfunktionensystem ψ_α des Hamiltonoperators H kann die Greensche Funktion in der Spektraldarstellung angegeben werden. Dabei ist α ein vollständiger Satz von Quantenzahlen. Aus (2.51) und der Vollständigkeitsrelation $(\sum_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = I)$ folgt

$$\begin{aligned} G^\pm &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{E - H \pm i\eta} \sum_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_\alpha \frac{|\alpha\rangle \langle \alpha|}{E - \varepsilon_\alpha \pm i\eta}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Der letzte Schritt folgt aus der allgemeinen Beziehung $F(H) |\alpha\rangle = F(\varepsilon_\alpha) |\alpha\rangle$, welche für jede Funktion F gilt. Analog gilt für die Projektion in den Ortsraum

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_\alpha \frac{\psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{E - \varepsilon_\alpha \pm i\eta}. \quad (2.58)$$

Mit Hilfe der Dirac-Identität

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{x - x_0 \pm i\delta} = \mp i\pi \delta(x - x_0) + HW \left[\frac{1}{x - x_0} \right], \quad (2.59)$$

wobei HW für den Cauchy Hauptwert steht, kann die Differenz der retardierten und der avancierten Greenschen Funktion durch

$$\begin{aligned} G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) - G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) &= \sum_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \left[\frac{1}{E - \varepsilon_\alpha + i\eta} - \frac{1}{E - \varepsilon_\alpha - i\eta} \right] \\ &= -2i\pi \sum_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \delta(E - \varepsilon_\alpha) \end{aligned} \quad (2.60)$$

ausgedrückt werden. Für die Berechnung der Grundzustandseigenschaften in elektronischen Systemen ist die Kenntnis der Zustandsdichte und der Ladungsdichte erforderlich. Die lokale Zustandsdichte ist durch

$$n(\mathbf{r}, E) = \sum_\alpha \delta(E - \varepsilon_\alpha) |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 \quad (2.61)$$

gegeben. Durch Verwendung von (2.56) und (2.60) folgt der Zusammenhang zwischen der lokalen Zustandsdichte und der Greenschen Funktion

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, E) &= \frac{i}{2\pi} [G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) - G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)] \\ &= \mp \frac{1}{\pi} \Im G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Integriert man über den Ortsraum, so erhält man die Zustandsdichte (DOS) $n(E)$

$$\begin{aligned} n(E) &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, E) \\ &= -\frac{1}{\pi} \int d\mathbf{r} \Im G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im \text{Tr} G^+(E), \end{aligned} \quad (2.63)$$

wobei die Spur im letzten Schritt über jede Basis, nicht nur den Ortsraum, ausgeführt werden kann. Die Integration von (2.62) über die Energie E ergibt die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \int_{-\infty}^{E_F} dE \, n(\mathbf{r}, E) \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \, \Im m G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E). \end{aligned} \quad (2.64)$$

Allgemein folgt aus der Spektraldarstellung (2.57), dass der Erwartungswert einer physikalischen Größe, repräsentiert durch den Operator \hat{A} , über

$$\langle A \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \, \Im m Tr \left[\hat{A} G(E) \right] \quad (2.65)$$

berechnet werden kann. Damit enthält die Greensche Funktion, analog zu den Eigenfunktionen mit Eigenwerten, alle Informationen des Systems.

Dyson-Gleichung und Lippman-Schwinger-Gleichung

Der große Vorteil der Greenschen Funktionsmethode ist die Hierarchie der Greenschen Funktionen in der Störungsrechnung, welche zum Beispiel in der Streutheorie Anwendung findet. Um dieses zu veranschaulichen sollen zwei Systeme betrachtet werden, ein ungestörtes mit dem Hamiltonoperator H_0 und ein gestörtes System mit $H = H_0 + V$, welches sich durch ein Störpotential V von H_0 unterscheidet. Die beiden zugehörigen Greenschen Funktionen lauten nach (2.51)

$$G_0(z) = (zI - H_0)^{-1} \quad , \quad G(z) = (zI - H)^{-1} \quad , \quad (2.66)$$

Durch Umformung erhält man für das gestörte Problem H

$$\begin{aligned} G(z) &= (zI - H)^{-1} \\ &= (zI - H_0 - V)^{-1} \\ &= (zI - H_0)^{-1} [(zI - H_0 - V) + V] (zI - H_0 - V)^{-1} \\ &= (zI - H_0)^{-1} + (zI - H_0)^{-1} V (zI - H)^{-1} \\ &= G_0(z) + G_0(z) V G(z) = G_0(z) + G(z) V G_0(z) \\ &= G_0(z) [I + V G(z)]. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Dies ist die Dyson-Gleichung, welche die Greenschen Funktion des gestörten Problems mit der des ungestörten Problems über das Störpotential in Verbindung setzt. Mit der Dyson-Gleichung ist man nun in der Lage, ausgehend von der Greenschen Funktion des freien Elektrons, sich die Greensche Funktion eines Festkörpers und anschließend auch die Greensche Funktion des Festkörpers mit Störung zu konstruieren, indem man die Dyson-Gleichung mit der entsprechenden Potentialänderung V löst. Man hat demnach eine Hierarchie von Greenschen Funktionen.

Durch iteratives Einsetzen der Dyson-Gleichung in sich selbst, erhält man durch Umformulierung

$$\begin{aligned} G(z) &= G_0(z) + G_0(z) V G_0(z) + G_0(z) V G_0(z) V G_0(z) + \dots \\ &= G_0(z) + G_0(z) (V + V G_0(z) V + \dots) G_0(z) \\ &= G_0(z) + G_0(z) T(z) G_0(z), \end{aligned} \quad (2.68)$$

wobei $T(z)$ der sogenannte T-Operator ist, welcher über

$$\begin{aligned} T(z) &= V + VG_0(z)V + VG_0(z)VG_0(z)V + \dots \\ &= V + VG_0(z)T(z) = V + T(z)G_0(z)V \\ T(z)G_0(z) &= VG(z) \quad \text{bzw.} \quad G_0(z)T(z) = G(z)V \end{aligned} \quad (2.69)$$

definiert ist. Betrachtet man die Wellenfunktionen ψ und ψ_0 , welche Eigenfunktionen zu H und H_0 sind,

$$(EI - H_0)\psi_0(E) = 0 \quad , \quad (EI - H_0)\psi(E) = V\psi(E) \quad (2.70)$$

und verwendet als Ansatz $\psi(E) = \psi_0(E) + \delta\psi(E)$, kann folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} (EI - H_0)(\psi_0(E) + \delta\psi(E)) &= (EI - H_0)\delta\psi(E) \\ &= V\psi_0(E) + V\delta\psi(E) \\ \Rightarrow (EI - H)\delta\psi(E) &= V\psi_0(E) \\ \delta\psi(E) &= (EI - H)^{-1}V\psi_0(E) \\ &= G^\pm(E)V\psi_0(E) \\ &= G_0^\pm(E)T^\pm(E)\psi_0(E). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Damit folgt für die Wellenfunktion ψ :

$$\begin{aligned} \psi(E) &= \psi_0(E) + G^\pm(E)V\psi_0(E) \\ &= \psi_0(E) + G_0^\pm(E)T^\pm(E)\psi_0(E) \\ &= \psi_0(E) + G_0^\pm(E)V\psi(E). \end{aligned} \quad (2.72)$$

Im letzten Schritt wurde die Beziehung

$$V\psi(E) = (V + VG_0^\pm(E)T^\pm(E))\psi_0(E) = T^\pm(E)\psi_0(E) \quad (2.73)$$

verwendet. Die Gleichungen (2.72) werden Lippmann-Schwinger-Gleichungen genannt und setzen die Streulösungen des gestörten Systems mit denen des ungestörten Systems in Verbindung.

Betrachtet man ein System $H_1 = H_0 + V_1$ mit zugehöriger Greenscher Funktion G_1 und ein Potential $V' = V - V_1$ so gilt für den Hamiltonoperator H

$$H = H_0 + V = H_0 + V - V_1 + V_1 = H_1 + V'. \quad (2.74)$$

Damit kann die Greensche Funktion G entweder über die Dyson-Gleichung unter Verwendung von G_0 oder unter Verwendung von G_1 berechnet werden

$$G(z) = G_0(z)[I + VG(z)] = G_1(z)[I + V'G(z)]. \quad (2.75)$$

Das bedeutet, man kann entweder G direkt aus G_0 berechnen oder erst G_1 aus G_0 und danach G aus G_1 berechnen.

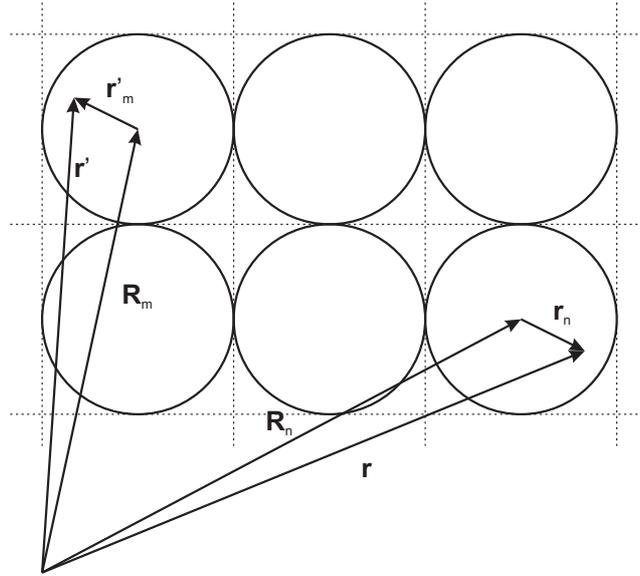


Abbildung 2.1: Zellzentrierte Koordinaten am Beispiel eines 2-dimensionalen Gitters: \mathbf{R}_n ... Gittervektor der Zelle n , \mathbf{r}_n ... Positionsvektor innerhalb der Zelle

2.1.6 KKR-Verfahren

Eine auf der Vielfachstreuungstheorie beruhende Methode, welche den Formalismus der Greenschen Funktion aus dem letzten Abschnitt auf die Kohn-Sham-Gleichung (2.12) anwendet, geht auf die Arbeiten von Korringa [28], Kohn und Rostoker [29] zurück und wird als KKR-Methode bezeichnet [10, 17, 30, 31]. Da die Greensche Funktion zur Beschreibung genutzt wird, wird vielfach Gebrauch von der Dyson-Gleichung (2.67) gemacht. Diese verbindet, wie schon gezeigt, die Greensche Funktion G eines Systems mit einem bekannten Referenzsystem beschrieben durch \hat{G} , welche zueinander einen Potentialunterschied aufweisen. Das Konzept der KKR-Methode beruht auf der Bestimmung der Eigenschaften jedes Einzelstreuers (Atom) für sich und der anschließenden Berechnung der Vielfachstreuung zur Lösung des Festkörperproblems, unter der Betrachtung, dass die einlaufende Welle eines Streuers die Summe der auslaufenden Wellen aller anderen Streuer ist. Sie beschreibt also die Propagation einer Welle im Festkörper als die Summe wiederholter Einzelstreuungen an den Potentialen verschiedener Atome. Um diese Betrachtung zu ermöglichen, ist es zweckmäßig, das Kristallgitter bzw. Kristallpotential in einzelne Zellen zu zerlegen. Dies wird erreicht, indem der Raum in raumfüllende, nicht überlappende Zellen, zentriert an den Gitterpositionen, zerteilt und zellzentrierte Koordinaten (siehe Abbildung 2.1) eingeführt werden. Das effektive Potential aus der Kohn-Sham-Gleichung kann dann als Summe einzelner Streupotentiale dargestellt werden

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n(\mathbf{r}_n) \quad , \quad \mathbf{r}_n = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n. \quad (2.76)$$

Weil das Potential eines isolierten Atoms Kugelsymmetrie besitzt, kann das Kristallpotential näherungsweise als die Summe nicht überlappender, kugelsymmetrischer Potentiale mit endlicher Reichweite zentriert an den Gitterpositionen \mathbf{R}_n beschrieben werden

$$V_n(r_n) = \begin{cases} v_{Atom}(|r_n|) & \text{für } r_n < R_{MT} \\ 0 & \text{für } r_n > R_{MT} \end{cases}. \quad (2.77)$$

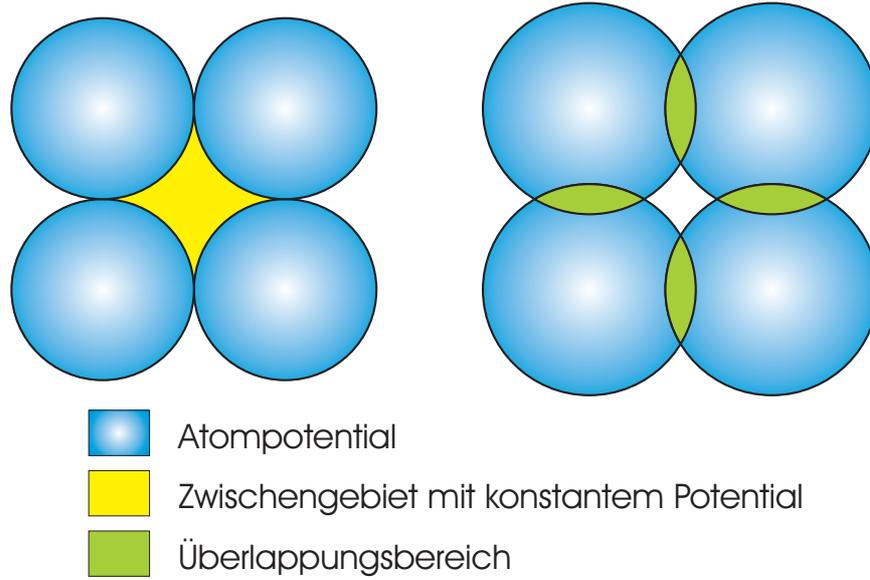


Abbildung 2.2: Unterschied zwischen MT-Kugeln (links) und ASA-Kugeln (rechts) am Beispiel eines 2-dimensionalen Gitters

Diese Konstruktion wird Muffin-Tin-Ansatz genannt. In den Zwischengebieten wird das Potential auf eine Konstante gesetzt. Zwar hat man innerhalb der Muffin-Tin-Sphären ein leicht zu handhabendes kugelsymmetrisches Potential, jedoch verbleibt der nicht-sphärische Zwischenbereich, wenn man über das Kristallvolumen integriert. Der ASA-Ansatz (ASA ... Atomic Sphere Approximation) löst dieses Problem, indem man die MT-Sphären vergrößert, bis das Kristallvolumen erreicht ist. Das Volumen der Überlappungsgebiete entspricht dann der Größe der Zwischenbereiche. In diesem Fall wird das Kristallvolumen durch Integration der kugelsymmetrischen Sphären korrekt wiedergegeben. Jedoch werden alle Punkte im Überlappungsbereich doppelt gezählt, während die Zwischenbereiche ignoriert werden. Damit ist die ASA-Näherung geeignet, wenn sich die Beiträge zur zu berechnenden physikalischen Größe aus Überlappungsgebiet und Zwischengebiet gleichen. Für stark örtlich variierende Größen ist dies nicht der Fall. Der Unterschied zwischen MT- und ASA-Konstruktion ist in Abbildung 2.2 nochmal grafisch am Beispiel eines 2-dimensionalen Gitters dargestellt. In den weiterfolgenden Betrachtungen wird angenommen, dass die Einzelstreupotentiale V_n Kugelsymmetrie um ihren Ursprung besitzen und eine endliche Reichweite in der zugehörigen Zelle haben. Eine Verallgemeinerung auf beliebige Zellpotentiale (full potential) kann in den Referenzen [32, 33] gefunden werden. Die Differentialgleichung der Greenschen Funktion lautet dann

$$\left[z + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_{eff}(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.78)$$

$$\left[z + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_n(r_n) \right] G(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_m; z) = \delta_{nm} \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_m). \quad (2.79)$$

Es ist zu beachten, dass δ_{nm} in Gleichung (2.79) in der ASA-Beschreibung eine Näherung darstellt, weil sich die Zellen überlappen. Die inhomogene Lösung von (2.79) für $n = m$ ist die Greensche Funktion des Einzelstreuers, also des einzelnen Streupotentiales V_n im freien Raum, während die homogene Lösung die Vielfachstreuung zwischen

den einzelnen Streupotentialen beschreibt. In den nächsten Abschnitten sollen die Gleichungen für den Einzelstreuer und die Vielfachstreuung kurz dargelegt werden. Für eine ausführlichere Diskussion der KKR-Methode sei auf die Literatur [10, 17, 31] verwiesen.

Die Greensche Funktion des Einzelstreuers

Um die Dyson-Gleichung und die Lippmann-Schwinger-Gleichung verwenden zu können, benötigt man die Greensche Funktion eines Referenzsystems. Die Greensche Funktion des freien Raumes ($V_{eff} = 0$) ist gegeben durch

$$\overset{o}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|k}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.80)$$

mit $k = \sqrt{z}$. Für die Streuung an Zentralpotentialen ist es üblich, zur Drehimpulsdarstellung überzugehen. Die Entwicklung der freien Greenschen Funktion nach Kugelflächenfunktionen lautet

$$\overset{o}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) g_l(r, r'; z) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2.81)$$

mit

$$g_l(r, r'; z) = -i k j_l(k r_<) h_l(k r_>), \quad (2.82)$$

$$r_< = \min(r, r') \quad ; \quad r_> = \max(r, r'). \quad (2.83)$$

Für kugelsymmetrische Potentiale kann für die Wellenfunktion des Kohn-Sham-Hamiltonians nach sphärischer und radialer Komponente separiert werden. Man erhält für den sphärischen Anteil die Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ als Lösung, während man für den radialen Wellenfunktionsanteil die radiale Schrödingergleichung

$$\left(-\nabla^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - z \right) R_l(r; z) = 0 \quad (2.84)$$

zu lösen hat, wobei $V(r)$ ein einzelnes kugelsymmetrisches Streupotential von der Form (2.77) mit endlichem Wirkungsradius sei. Diese wird numerisch auf einem Stützstellennetz innerhalb der Zelle gelöst. Andererseits folgt aus der Lippman-Schwinger-Gleichung (2.72) für Punkte außerhalb der Zelle

$$R_l(r; z) = j_l(k r) + \int_{\text{Zelle}} g_l(r, r') V(r') R_l(r', z) r'^2 dr'. \quad (2.85)$$

Mithilfe von (2.81) ergibt sich

$$R_l(r; z) = j_l(k r) - i k h_l(k r) \int_{\text{Zelle}} j_l(k r') V(r') R_l(r', z) r'^2 dr'. \quad (2.86)$$

Durch Verwendung von (2.73) erkennt man, dass das Integral die Drehimpulsdarstellung der t-Matrix ist

$$\int_{\text{Zelle}} j_l(k r') V(r') R_l(r', z) r'^2 dr' = \langle j_l | V | R_l \rangle \quad (2.87)$$

$$= \langle j_l | t | j_l \rangle = t_l(z). \quad (2.88)$$

Damit ergibt sich die reguläre Lösung zu

$$R_l(r; z) = j_l(kr) - ik t_l(z) h_l(kr). \quad (2.89)$$

An der Greenschen Funktion des freien Raumes (2.81), (2.82) erkennt man, dass neben der regulären Streulösung (konvergent für $r \rightarrow 0$) auch eine Streulösung benötigt wird, welche sich irregulär am Ursprung verhält (divergent für $r \rightarrow 0$). Diese verhält sich außerhalb der Zelle wie

$$H_l(r; z) = -ik h_l(kr). \quad (2.90)$$

Durch Einsetzen der Greenschen Funktion des freien Raumes (2.81), (2.82) und der t-Matrix (2.87) in die Dyson-Gleichung (2.67) erhält man die Greensche Funktion des Einzelstreuers

$$g_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = k \sum_L H_l(r_{>}; z) R_l(r_{<}; z) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}')^*. \quad (2.91)$$

In der Praxis wird (2.84) von innen nach außen numerisch mittels Runge-Kutta- und Predictor-Corrector-Verfahren gelöst, um die reguläre Lösung zu erhalten [17]. Anschließend wird die t-Matrix am Muffin-Tin- bzw. ASA-Radius mit Hilfe von (2.89) bestimmt. Die Bestimmung der irregulären Lösung erfolgt durch numerische Lösung von (2.84) von außen nach innen, wobei (2.90) als Randbedingung am Muffin-Tin- bzw. ASA-Radius gestellt wird.

Vielfachstreubeiträge

Die im letzten Abschnitt hergeleiteten Größen eines einzelnen Streuers werden nun verwendet, um das System aus mehreren Streuern zu lösen. Die Greensche Funktion des Einzelstreuers ist die inhomogene Lösung von (2.79) für $n = m$ innerhalb einer Zelle und beinhaltet schon den Quellterm $-\delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)$. Damit ist der verbleibende Vielfachstreuterm quellenfrei. Er beschreibt die Streuung zwischen den verschiedenen Zellpotentialen. Entwickelt man diesen Term nach den Streulösungen der entsprechenden Zellen, hat die Greensche Funktion G folgende Form

$$G(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_m; z) = \delta_{nm} g_S^n(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n; z) + \sum_{L, L'} R_L^n(\mathbf{r}_n; z) G_{LL'}^{nm}(z) R_{L'}^m(\mathbf{r}'_m; z)^\times. \quad (2.92)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $G_{LL'}^{nm}(E)$ werden Strukturkonstanten oder strukturelle Greensche Funktion genannt. Abkürzend wurden die radialen und sphärischen Anteile der Streulösungen zusammengefasst zu

$$R_L^n(\mathbf{r}; z) = R_l^n(r; z) Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.93)$$

$$H_L^n(\mathbf{r}; z) = H_l^n(r; z) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.94)$$

und die nur auf den sphärischen Anteil wirkende komplexe Konjugation verwendet

$$f_L(\mathbf{r}; z)^\times = f_L(r; z) Y_L(\hat{\mathbf{r}})^*. \quad (2.95)$$

Durch Einsetzen von (2.92) für G und G_0 in die Dyson-Gleichung (2.67) erhält man die Dyson-Gleichung für die Greensche Funktion des Einzelstreuers

$$g_S^n(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n; z) = \overset{0n}{g}_S(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n; z) + \overset{0n}{g}_S(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n; z) \Delta V_n g_S^n(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n; z) \quad (2.96)$$

und eine Gleichung für die Strukturkonstanten

$$G_{LL'}^{nn'}(z) = \overset{\circ}{G}_{LL'}^{nn'}(z) + \sum_{L'',n''} \overset{\circ}{G}_{LL''}^{nn''}(z) \Delta t_{L''}^{n''}(z) G_{L''L'}^{n''n'}(z), \quad (2.97)$$

welche algebraische Dyson-Gleichung genannt wird, da sie die Struktur einer Dyson-Gleichung hat. Statt der Potentialdifferenz steht die Differenz der t-Matrizen der Einzelstreuer

$$\Delta t_l^n(z) = t_l^n(z) - \overset{\circ}{t}_l^n(z). \quad (2.98)$$

Führt man folgende Matrixnotation ein

$$\underline{G}(z) = G_{LL'}^{nn'}(z), \quad (2.99)$$

$$\overset{\circ}{\underline{G}}(z) = \overset{\circ}{G}_{LL'}^{nn'}(z), \quad (2.100)$$

$$\underline{\Delta t} = \Delta t_l^n(z) \delta_{nn'} \quad (2.101)$$

kann (2.97) in kompakter Form geschrieben werden

$$\underline{G}(z) = \overset{\circ}{\underline{G}}(z) + \overset{\circ}{\underline{G}}(z) \underline{\Delta t} \underline{G}(z). \quad (2.102)$$

dessen Lösung durch eine einfache Matrixinversion gegeben ist

$$\underline{G}(z) = \overset{\circ}{\underline{G}}(z) \left[\underline{I} - \underline{\Delta t} \overset{\circ}{\underline{G}}(z) \right]^{-1}. \quad (2.103)$$

Diese Gleichung wird nun abhängig von der Geometrie auf unterschiedliche Weise gelöst. Im Idealkristall (bulk) wird die Translationsinvarianz durch Fouriertransformation der Strukturkonstanten ausgenutzt und die algebraische Dyson-Gleichung im k-Raum gelöst. Anschließend werden die Strukturkonstanten durch eine Brillouinonenintegration wieder in den Ortsraum überführt und die Greensche Funktion nach (2.92) gebildet.

Für Schichtsysteme, welche aus einer Störregion und zwei halbunendlichen bulkartigen Zuleitungen (semi-infinite) bestehen, wird innerhalb der Schichten eine Fourier-Transformation gewählt, während zwischen den Ebenen die Ortsdarstellung verwendet wird. Analog zum Idealkristall wird anschließend ebenfalls eine Brillouinonenintegration, jedoch in nur zwei Dimensionen, ausgeführt, um die Strukturkonstanten im Ortsraum zu erhalten. Da eine Dimension im Ortsraum gelöst werden muss, entsteht das Problem der Inversion einer unendlichen Matrix. Man kann zeigen [34, 35], dass zur Berechnung der Greenschen Funktion des Gesamtsystems aber nur die Inversion einer endlichen Matrix notwendig ist und nur die Oberflächenelemente der Greenschen Funktionen des isolierten linken Halbraumes (L) und des isolierten rechten Halbraumes (R) benötigt werden. Diese Oberflächenelemente der Greenschen Funktionen der isolierten Halbräumen können durch ein iteratives Verfahren, der sogenannten Dezimationstechnik, gewonnen werden. Diese ist in [34, 35] ausführlich beschrieben.

Für die Untersuchung von Störstellen oder Strukturen im Realraum innerhalb eines sonst translationsinvarianten Systems wird die sogenannte embedded-Cluster-Methode angewandt. Dazu wird die algebraische Dyson-Gleichung für einen endlichen Cluster von Atomen direkt im Ortsraum gelöst. Als Referenzsystem dient dazu das vollständig translationsinvariante System, welches vorher gelöst wurde. Der Potentialunterschied

und die daraus resultierenden t-Matrizen ergeben sich durch die Substitution einzelner Zellen des translationsinvarianten Systems mit den Störstellenatomen.

Formal kann für den Idealkristall der freie Raum als Referenzsystem genutzt werden. In der traditionellen KKR-Methode wird dies auch angewandt. Jedoch ist die Berechnung der freien Strukturkonstanten numerisch aufwendig, da diese eine schlechte Konvergenz bezüglich der Fouriertransformation haben. Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde (2.75), kann aber ein beliebiges Referenzsystem gewählt werden, um das zu bestimmende System zu lösen. In der screened-KKR-Methode (SKKR) wird ein Referenzsystem gewählt, in dem die Greensche Funktion exponentiell abfällt, was durch ein stark repulsives Potential des Referenzsystems erreicht wird. Dadurch wird die Wechselwirkung kurzreichweitig und nur ein Cluster von Atomen um jeden Gitterpunkt wird zur Berechnung der Strukturkonstanten benötigt. Dieser Cluster wird oft wegen seiner kurzreichweitigen Wechselwirkung Tight-Binding-Cluster genannt (TB-Cluster). Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Greensche Funktion im Referenzsystem ab einem gewissen Atomabstand abgeschnitten werden kann (Screening) und diese dann eine Tight-Binding Form annimmt. Das physikalische System muss nicht notwendigerweise eine kurzreichweitige Wechselwirkung haben. Durch das Screening wird die numerische Berechnung extrem beschleunigt (siehe [36, 37, 38]). Für ein korrektes Screening muss die Raumauffüllung des zugrundeliegenden Gitters genügend hoch sein. Bei zu kleiner Raumauffüllung bilden sich im repulsiven Referenzsystem propagierende Zustände aus, welche in dem Energiebereich des physikalischen Systems liegen können und eine falsche Lösung zur Folge haben [37].

Weil das KKR-Verfahren eine Methode im Rahmen der DFT ist, wird für die selbstkonsistente Berechnung, wie schon erwähnt, die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ benötigt, welche über eine Energieintegration der Greenschen Funktion berechnet werden kann (siehe (2.64)). Die Greensche Funktion besitzt aber auf der reellen Energieachse δ -artige Polstellen bei den Energien $E = \varepsilon_\alpha$ (siehe (2.58)). Damit ist für die Energieintegration ein dichtes Netz von Stützstellen erforderlich. Jedoch lässt sich die Greensche Funktion in der komplexen Energieebene fortsetzen. Die δ -artigen Strukturen verbreitern sich mit wachsendem Abstand zur reellen Achse [39]. Damit sind weniger Stützstellen notwendig und der numerische Aufwand kann somit extrem verkleinert werden, indem über die komplexe Energieebene integriert wird. Das Energieintegral (2.64) wird damit in ein Wegintegral in die komplexe Energieebene transformiert [40]

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{E_B}^{E_F} dE G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad (2.104)$$

$$= -\frac{1}{\pi} \Im \int_{\sim} dz G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z). \quad (2.105)$$

Der Integrationsweg startet bei der Energie E_B , welche unter dem Bandboden der Valenzbänder liegt, geht in die komplexe Ebene und kehrt bei der Fermienergie zurück zur reellen Achse. Dieser Integrationsweg benötigt typischerweise nur 20 – 30 Stützstellen. Die komplexe Energieintegration kann zusätzlich um einen Temperaturfaktor erweitert werden [39]

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{\sim} dz f(z) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z) - 2kT \Re \sum_{z_k} G(z_k). \quad (2.106)$$

Dabei werden die analytischen Eigenschaften der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(z) = \frac{1}{e^{\frac{z-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.107)$$

genutzt, welche in der analytischen Fortsetzung in die komplexe Ebene Polstellen bei $z_j = E_F + i\pi(2j-1)kT$, ($j = 1, 2, \dots$) hat, die Matsubara-Pole genannt werden. Eine detailliertere Diskussion zur Energieintegration ist in [36, 37] zu finden.

Erweiterung der KKR-Methode auf nichtkollinearen Magnetismus

Für magnetische Systeme enthält das effektive Potential bzw. der Hamiltonian einen zusätzlichen Feldterm

$$H = (-\nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r})) \underline{I}_2 + \underline{\sigma} \mathbf{B}^{eff}(\mathbf{r}), \quad (2.108)$$

welcher von dem effektiven Austauschfeld $\mathbf{B}^{eff}(\mathbf{r})$ abhängt. Im Falle des kollinearen Magnetismus in der LSD zeigt das effektive Feld $\mathbf{B}^{eff}(\mathbf{r})$ immer entlang einer gewählten z-Richtung

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = B_z(\mathbf{r}) \mathbf{e}_z. \quad (2.109)$$

Damit ist der Hamiltonian diagonal im Spinraum und kann in zwei separate Gleichungen umgeschrieben werden

$$H_\uparrow = -\nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r}) + B_z^{eff}(\mathbf{r}) = -\nabla^2 + V_\uparrow(\mathbf{r}), \quad (2.110)$$

$$H_\downarrow = -\nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r}) - B_z^{eff}(\mathbf{r}) = -\nabla^2 + V_\downarrow(\mathbf{r}). \quad (2.111)$$

Damit ist natürlich auch die Resolvente diagonal im Spinraum

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \begin{pmatrix} G_\uparrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) & 0 \\ 0 & G_\downarrow(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \end{pmatrix} \quad (2.112)$$

$$= \begin{pmatrix} G_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) & 0 \\ 0 & G_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \end{pmatrix}, \quad (2.113)$$

sowie alle korrespondierenden Größen, wie Streulösungen, t-Matrix und Strukturkonstanten. Diese können dadurch mit denselben Gleichungen und Verfahren des spinunpolarisierten Falls aus dem letzten Abschnitt für die beiden einzelnen Spinrichtungen gelöst werden, indem $V_\uparrow(\mathbf{r})$ und $V_\downarrow(\mathbf{r})$ als effektives Potential verwendet wird. Man erhält entsprechend für jede Spinrichtung einzelne Streulösungen R_\uparrow, R_\downarrow , t-Matrizen t_\uparrow, t_\downarrow und Strukturkonstanten G_\uparrow, G_\downarrow . Aus diesen werden die Dichte der Majoritäts- n_\uparrow und der Minoritäts- n_\downarrow Elektronen berechnet, welche zur Bestimmung des neuen effektiven Potentials $V^{eff}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ und des neuen effektiven Austauschfeldes $\mathbf{B}^{eff}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ dienen.

Im Falle des nichtkollinearen Magnetismus gibt es diese einheitliche Spin-Quantisierungsachse nicht mehr. Somit müssen alle Größen vollständig im Spinraum gelöst werden. Wie im Abschnitt 2.1.4 gezeigt wurde, kann die Spindichtematrix lokal an jedem Ort diagonalisiert werden

$$\sum_{\alpha', \beta'} U_{\alpha\alpha'}^\dagger(\mathbf{r}) n_{\alpha'\beta'}(\mathbf{r}) U_{\beta\beta'}(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta} n_\alpha(\mathbf{r}), \quad (2.114)$$

wobei n_\uparrow und n_\downarrow die Eigenwerte der Spindichtematrix und $U_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ die bekannten Spin-1/2-Rotationsmatrizen

$$\underline{U}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{-i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} & -\sin \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{-i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} \\ \sin \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} & \cos \frac{\theta(\mathbf{r})}{2} e^{i\frac{\phi(\mathbf{r})}{2}} \end{pmatrix} \quad (2.115)$$

sind. Damit können das effektive Potential und das effektive Austauschfeld als Funktional der Eigenwerte und der Winkel $\theta(\mathbf{r})$ und $\phi(\mathbf{r})$ vollständig bestimmt werden

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta(n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r}))}, \quad (2.116)$$

$$\mathbf{B}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta(n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r}))} \tilde{\sigma}_z, \quad (2.117)$$

wobei $\tilde{\sigma}_z$ die z Komponente der Pauli-Spin-Matrix in dem um $\theta(\mathbf{r})$ und $\phi(\mathbf{r})$ rotierten Koordinatensystem ist

$$\tilde{\sigma}_z = \begin{pmatrix} \cos \theta(\mathbf{r}) & e^{-i\phi(\mathbf{r})} \sin \theta(\mathbf{r}) \\ e^{i\phi(\mathbf{r})} \sin \theta(\mathbf{r}) & -\cos \theta(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.118)$$

Es ist zu beachten, dass diese lokale Quantisierungsachse vom Ort \mathbf{r} abhängt. Durch Verwendung einer lokalen einheitlichen Quantisierungsachse in jeder Zelle (ASA-Sphäre) kann das Problem grundlegend vereinfacht werden. Dabei können natürlich verschiedene Zellen verschiedene Quantisierungsachsen haben. Das magnetische Feld $\mathbf{B}_n(\mathbf{r})$ der Zelle n zeigt damit entlang des Richtungsvektors \mathbf{e}_n

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{r}) = B_n(\mathbf{r})\mathbf{e}_n, \quad (2.119)$$

welcher durch die sphärischen Winkel θ_n und ϕ_n festgelegt ist

$$\mathbf{e}_n(\theta_n, \phi_n) = \begin{pmatrix} \sin \theta_n \cos \phi_n \\ \sin \theta_n \sin \phi_n \\ \cos \theta_n \end{pmatrix}. \quad (2.120)$$

So kann der magnetische Anteil im Hamiltonian des Einzelstreuers geschrieben werden als

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{r})\underline{\sigma} = B_n(\mathbf{r})\mathbf{e}_n\underline{\sigma} \quad (2.121)$$

$$= B_n(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta_n & e^{-i\phi_n} \sin \theta_n \\ e^{i\phi_n} \sin \theta_n & -\cos \theta_n \end{pmatrix} \quad (2.122)$$

$$= B_n(\mathbf{r})\tilde{\sigma}_{z,n}. \quad (2.123)$$

Die Transformationsmatrizen können ebenfalls einheitlich pro Zelle definiert werden

$$\underline{U}_n = \underline{U}(\theta_n, \phi_n) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_n}{2} e^{-i\frac{\phi_n}{2}} & -\sin \frac{\theta_n}{2} e^{-i\frac{\phi_n}{2}} \\ \sin \frac{\theta_n}{2} e^{i\frac{\phi_n}{2}} & \cos \frac{\theta_n}{2} e^{i\frac{\phi_n}{2}} \end{pmatrix} \quad (2.124)$$

und beschreiben gerade die Rotation der Quantisierungsachse

$$\tilde{\sigma}_{z,n} = \underline{U}_n \underline{\sigma}_z \underline{U}_n^\dagger \quad (2.125)$$

und damit auch des magnetischen Anteils im Hamiltonian des Einzelstreuers

$$H_n = [(-\nabla^2 + V_n(\mathbf{r})) \underline{I}_2 + \tilde{\sigma}_{z,n} B_n^{eff}(\mathbf{r})] \quad (2.126)$$

$$= [(-\nabla^2 + V_n(\mathbf{r})) \underline{I}_2 + \underline{U}_n \underline{\sigma}_z \underline{U}_n^\dagger B_n^{eff}(\mathbf{r})] \quad (2.127)$$

$$= \underline{U}_n [(-\nabla^2 + V_n(\mathbf{r})) \underline{I}_2 + \underline{\sigma}_z B_n^{eff}(\mathbf{r})] \underline{U}_n^\dagger \quad (2.128)$$

$$= \underline{U}_n \begin{pmatrix} H_{\uparrow,n} & 0 \\ 0 & H_{\downarrow,n} \end{pmatrix} \underline{U}_n^\dagger, \quad (2.129)$$

wobei die im letzten Schritt verwendeten skalaren Einzelstreuerhamiltonians $H_{\uparrow,n}$ und $H_{\downarrow,n}$ denen im kollinearen Fall entsprechen. Damit ist leicht ersichtlich, dass die Einzelstreulösungen im nichtkollinearen Fall (Spinoren) durch Rotation im Spinraum aus den kollinearen Einzelstreulösungen (Skalare) gebildet werden können. Zu einer festen Energie gibt es zwei unabhängige Einzelstreulösungen (Spinoren) zum Hamiltonian H_n

$$(H_n - z \underline{I}_2) \psi_{n,1} = (H_n - z \underline{I}_2) \begin{pmatrix} \psi_{n,11} \\ \psi_{n,12} \end{pmatrix} = 0 \quad (2.130)$$

$$(H_n - z \underline{I}_2) \psi_{n,2} = (H_n - z \underline{I}_2) \begin{pmatrix} \psi_{n,21} \\ \psi_{n,22} \end{pmatrix} = 0. \quad (2.131)$$

Schreibt man diese beiden Spinoren als 2×2 Matrix

$$\underline{R}^n = \begin{pmatrix} \psi_{n,11} & \psi_{n,21} \\ \psi_{n,12} & \psi_{n,22} \end{pmatrix}, \quad (2.132)$$

so kann die Rotation als Matrixprodukt geschrieben werden

$$\underline{R}^n = \underline{U}_n \begin{pmatrix} R_{\uparrow}^n & 0 \\ 0 & R_{\downarrow}^n \end{pmatrix}, \quad (2.133)$$

wobei R_{\uparrow}^n und R_{\downarrow}^n die skalaren Einzelstreulösungen im kollinearen Fall sind.

Für die t-Matrizen der Einzelstreuer folgt mit den Spinor-Einzelstreulösungen eine Transformation analog zum Hamiltonian

$$\underline{t}^n = \underline{U}_n \begin{pmatrix} t_{\uparrow}^n & 0 \\ 0 & t_{\downarrow}^n \end{pmatrix} \underline{U}_n^\dagger. \quad (2.134)$$

Die Greensche Funktion ist damit gegeben durch

$$\begin{aligned} \underline{G}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_m; z) &= \delta_{nm} \underline{R}_L^n(\mathbf{r}_{n,<}; z) \underline{H}_L^n(\mathbf{r}_{n,>}; z) \\ &+ \sum_{L,L'} \underline{R}_L^n(\mathbf{r}_n; z) \underline{G}_{LL'}^{mm}(z) \underline{R}_{L'}^m(\mathbf{r}'_m; z)^\times, \end{aligned} \quad (2.135)$$

wobei der Operator \times in Analogie zu (2.95) nur auf den nichtradiellen Anteil wirkt, also die komplexe Konjugation und Transponierung des sphärischen Anteils und des Spinanteils ist. Die algebraische Dyson-Gleichung für die Strukturkonstanten kann analog zu (2.102) definiert werden, wenn man in der Matrixnotation zusätzlich den Spin berücksichtigt.

Die Dichte und die Magnetisierungsdichte können aus der Greenschen Funktion über

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{E_B}^{E_F} dE \operatorname{Tr}[\underline{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \underline{I}_2], \quad (2.136)$$

$$m_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{E_B}^{E_F} dE \operatorname{Tr}[\underline{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \underline{\sigma}_i] \quad (2.137)$$

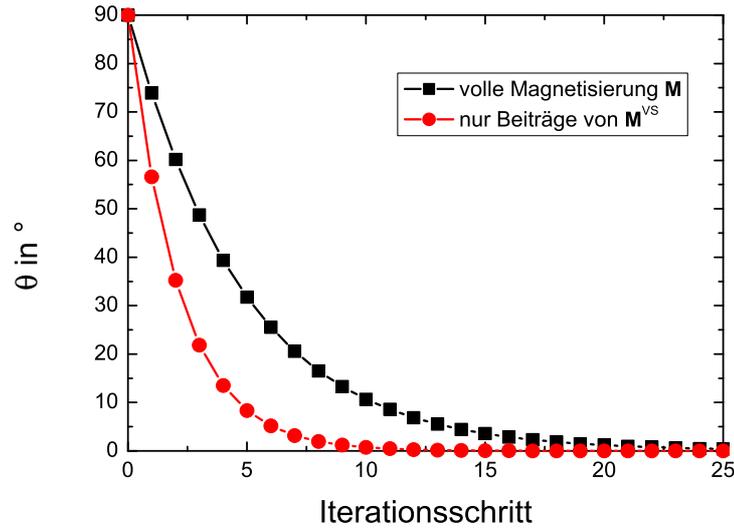


Abbildung 2.3: Variation der Orientierung des magnetischen Moments eines Co-Atoms im ferromagnetischen Idealkristall, welches um 90° aus der Magnetisierungsrichtung des ferromagnetischen Systems ausgelenkt wurde, als Funktion der Iterationsschritte.

bestimmt werden, wobei die Spur im Spinraum auszuführen ist.

Das magnetische Moment einer Zelle kann durch Integration über das Zellvolumen bestimmt werden

$$M_i = \int d\mathbf{r} \ m_i(\mathbf{r}). \quad (2.138)$$

Die Richtung der Quantisierungsachse und damit die sphärischen Winkel θ_n und ϕ_n sind über

$$\theta_n = \arctan \frac{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}}{M_z}, \quad (2.139)$$

$$\phi_n = \arctan \frac{M_y}{M_x} \quad (2.140)$$

gegeben. Diese neuen Winkel werden nun zusätzlich zu der Dichte und der Magnetisierungsdichte im selbstkonsistenten Zyklus gelöst. Um die Implementierung zu überprüfen, wurde folgender einfacher Test durchgeführt. Zunächst wurde der ferromagnetische Co Idealkristall als Wirtskristall (host) gelöst. In diesem wurde mithilfe der embedded-Cluster-Methode in einem Cluster von 55 Atomen ein einzelnes atomares magnetisches Moment aus der Magnetisierungsrichtung des ferromagnetischen Systems um $\theta = 90^\circ$ ausgelenkt und anschließend relaxiert. Dabei relaxierte das atomare magnetische Moment zurück in die erwartete ferromagnetische Ausgangsrichtung. Abbildung 2.3 zeigt dabei die Variation der Richtung des magnetischen Moments während der selbstkonsistenten Rechnung.

Setzt man die Greensche Funktion (2.135) in die Bestimmungsgleichung der Magnetisierungsdichte (2.137) ein, so kann die Magnetisierungsdichte und somit auch das magnetische Moment der Zelle in zwei Anteile aufgespalten werden

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^{ES} + \mathbf{M}^{VS}, \quad (2.141)$$

welche von der Greenschen Funktion des Einzelstreuers (ES) und den Vielfachstreubeiträgen (VS) stammen. Da die rotierten Einzelstreuungen aber die Ausgangsrichtung als Quantisierungsachse haben, liefert nur der Beitrag aus der Vielfachstreuung eine Änderung der Quantisierungsachse im Verlauf der Relaxation. Folglich wurde für die Bestimmung der neuen Richtung nach (2.139) nur der Anteil \mathbf{M}^{VS} verwendet, um die Konvergenz zu beschleunigen. Dies ist möglich, weil am Ende der Relaxation beide Komponenten entlang der Gleichgewichtsquantisierungsachse orientiert sein müssen. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

Erweiterung der KKR-Methode auf die vollrelativistische Beschreibung

Anstelle des (nichtrelativistischen) Kohn-Sham-Hamiltonians wird der Kohn-Sham-Dirac-Hamiltonian [17]

$$H = c\underline{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \underline{\beta}mc^2 + V^{eff}(r) + \underline{\beta}\underline{\Sigma} \cdot \mathbf{B}^{eff}(r) \quad (2.142)$$

verwendet, dessen Eigenfunktionen

$$H\psi(\mathbf{r}, \varepsilon) = W\psi(\mathbf{r}, \varepsilon) \quad (2.143)$$

$$W^2 = c^2p^2 + m^2c^4, \varepsilon = W - mc^2 \quad (2.144)$$

als Kombination von bi-Spinoren geschrieben werden können

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_Q \begin{pmatrix} g_Q(r)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) \\ if_Q(r)\chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}. \quad (2.145)$$

Die Indizes $Q = (\kappa\mu)$ und $\bar{Q} = (-\kappa\mu)$ stehen für die relativistische Drehimpulsquantenzahl κ und deren Projektion μ , welche die Quantenzahlen der Spin-Kugelflächenfunktion $\chi_Q(\hat{\mathbf{r}})$ sind. Diese ist über die Kugelflächenfunktion $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ und die Spinor-Basisfunktion Φ_s definiert [41]

$$\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_s C(l, \kappa, \frac{1}{2}|\mu - s), s) Y_{l, \mu - s}(\hat{\mathbf{r}}) \Phi_s, \quad (2.146)$$

wobei $C(l, \kappa, \frac{1}{2}|\mu - s), s)$ die Clebsh-Gordan-Koeffizienten sind. Die Spin-Kugelflächenfunktionen sind die Eigenfunktionen zu \mathbf{J}^2 , J_z und $K = \sigma \cdot L + I$

$$\mathbf{J}^2\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) = j(j+1)\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.147)$$

$$J_z\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) = \mu\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.148)$$

$$K\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) = \kappa\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.149)$$

Es soll nun, analog zu den Herleitungen der KKR-Gleichungen im nichtrelativistischen Fall (2.77), das Potential in die einzelnen Zellen zerlegt und als kugelsymmetrisch angenommen werden. Das magnetische Feld sei dabei vorerst entlang der z-Richtung orientiert. Setzt man dann (2.145) in (2.142) ein und integriert den sphärischen Anteil, so erhält man ein System von gekoppelten Differentialgleichungen

$$\begin{bmatrix} W - mc^2 - V(r) & -i\hbar c \left[\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} - \frac{\kappa}{r} \right] \\ -i\hbar c \left[\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} + \frac{\kappa}{r} \right] & W + mc^2 - V(r) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_Q(r) \\ if_Q(r) \end{bmatrix} = \sum_{Q'} \begin{bmatrix} \langle \chi_Q | \underline{\sigma}_z B_z(r) | \chi_{Q'} \rangle g_{Q'}(r) \\ -i \langle \chi_{\bar{Q}} | \underline{\sigma}_z B_z(r) | \chi_{\bar{Q}'} \rangle f_{Q'}(r) \end{bmatrix}. \quad (2.150)$$

Diese radialen, gekoppelten Differentialgleichungen werden innerhalb der Zelle numerisch auf einem Stützstellennetz gelöst [17]. Man erhält wie im nichtrelativistischen Fall eine reguläre und eine irreguläre Lösung

$$R_Q(\mathbf{r}) = \sum_{Q'} \begin{pmatrix} g_{Q'Q}^R(r) \chi_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{Q'Q}^R(r) \chi_{\bar{Q}'}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \quad (2.151)$$

$$H_Q(\mathbf{r}) = \sum_{Q'} \begin{pmatrix} g_{Q'Q}^H(r) \chi_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{Q'Q}^H(r) \chi_{\bar{Q}'}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}. \quad (2.152)$$

Für Punkte außerhalb der Zelle kann mit Hilfe der Lippman-Schwinger-Gleichungen (2.72) eine ähnliche Gleichung wie im nichtrelativistischen Fall aufgestellt werden

$$R_Q(\mathbf{r}) = j_Q(\mathbf{r}) - i k h_{Q'}(\mathbf{r}) t_{Q'Q}, \quad (2.153)$$

$$H_Q(\mathbf{r}) = -i k h_Q(\mathbf{r}) \quad (2.154)$$

mit

$$j_Q(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} j_l(kr) \chi_Q(\hat{\mathbf{r}}) \\ \frac{i S_\kappa k c}{W + m c^2} j_l(kr) \chi_{\bar{Q}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \quad (2.155)$$

wobei $S_\kappa = \text{sign}(\kappa)$ ist.

Die Greensche Funktion kann dann in ähnlicher Form wie im nichtrelativistischen Fall mit den Einzelstrelösungen dargestellt werden

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_m; z) &= \delta_{nm} R_Q^n(\mathbf{r}_{n<}; z) H_Q^n(\mathbf{r}_{n>}; z)^\times \\ &+ \sum_{Q, Q'} R_Q^n(\mathbf{r}_n; z) G_{QQ'}^{mm}(z) R_{Q'}^m(\mathbf{r}'_m; z)^\times, \end{aligned} \quad (2.156)$$

wobei der Operator \times erneut nur auf den nichtradialen Anteil wirkt

$$R_Q(\mathbf{r})^\times = \sum_{Q'} (g_{Q'Q}^R(r) \chi_{Q'}(\hat{\mathbf{r}})^\dagger, -i f_{Q'Q}^R(r) \chi_{\bar{Q}'}(\hat{\mathbf{r}})^\dagger). \quad (2.157)$$

Die algebraische Dyson-Gleichung (2.102) ist nun über Q statt L auszuführen.

Im Falle des nichtkollinearen Magnetismus kann analog zum nichtrelativistischen Fall für jede Zelle eine Magnetisierungsrichtung definiert werden (2.120). Dies führt in der gleichen Weise zur Ersetzung von σ mit $\tilde{\sigma}_{z,n}$ in der radialen Gleichung. Damit sind die Matrixelemente auf der rechten Seite der radialen Dirac-Gleichung (2.123) im rotierten System auszuführen. Jedoch ist in der Dirac-Gleichung der Spinraum nicht mehr getrennt vom Ortsraum, sondern über den Spin-Bahn-Term gekoppelt. Dies ist auch an der Definition der radialen Eigenfunktionen $\chi_Q(\hat{\mathbf{r}})$ (2.146) zu erkennen. Damit muss die Rotation im Orts- und Spinraum gleichermaßen erfolgen. Eine Drehung der Spin-Kugelflächenfunktion ist definiert als [41]

$$\chi_Q(\hat{\mathbf{r}}') = \sum_{Q'} D_{QQ'}(\theta_n, \phi_n) \chi_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.158)$$

$$= \sum_{Q'} \delta_{jj'} U_{\mu\mu'}^j(\theta_n, \phi_n) \chi_{Q'}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.159)$$

wobei $D_{QQ'}$ bzw. $U_{\mu\mu'}^j$ die Wigner-Matrizen sind. Die Einzelstreu-t-Matrizen des rotierten Systems ergeben sich dann durch Transformation aus den Einzelstreu-t-Matrizen eines ungedrehten Systems mit der z-Achse als Quantisierungsachse

$$\underline{t}^n(\mathbf{e}_n) = \underline{D}_n \underline{t}^n(\hat{\mathbf{z}}) \underline{U}_n^\dagger, \quad (2.160)$$

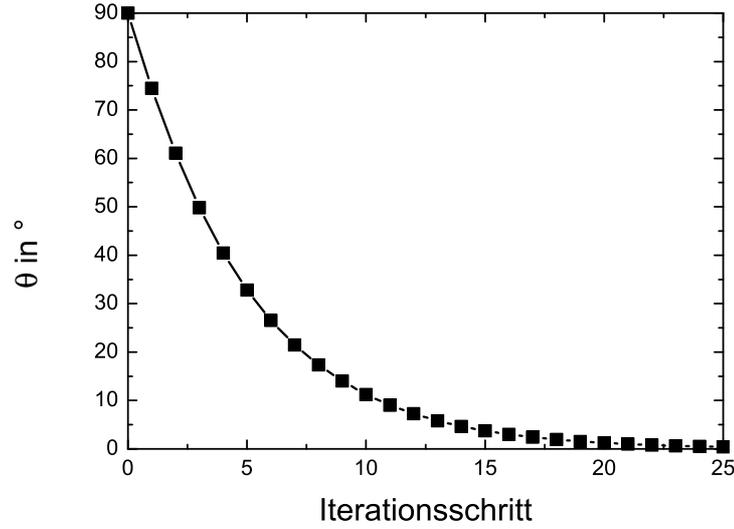


Abbildung 2.4: Variation der Orientierung des magnetischen Moments eines Co-Atoms im ferromagnetischen Idealkristall, welches um 90° aus der Magnetisierungsrichtung des ferromagnetischen Systems ausgelenkt wurde, als Funktion der Iterationsschritte.

dabei wurde abkürzend eine Matrixnotation verwendet in der alle Größen Tensoren der Form QQ' sind. Da die Dimension der Strukturkonstanten, Einzelstreu-t-Matrizen und Streulösungen im relativistischen nichtkollinearen Fall sich nicht von dem relativistischen kollinearen Fall unterscheidet, ändert sich die Struktur der Greenschen Funktion (2.156) und der algebraischen Dyson-Gleichung nicht. Es sind lediglich die gedrehten Größen einzusetzen.

Die Dichte und die Spin-Magnetisierungsdichte können dann aus der Greenschen Funktion über

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{E_B}^{E_F} dE \operatorname{Tr}[\underline{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \underline{I}_4] \quad (2.161)$$

$$m_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \Im \int_{E_B}^{E_F} dE \operatorname{Tr}[\underline{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \beta \underline{\Sigma}_i] \quad (2.162)$$

bestimmt werden, wobei die Spur über die 4×4 Matrix auszuführen ist.

Das magnetische Spinnmoment einer Zelle kann durch Integration über das Zellvolumen bestimmt werden

$$M_i = \int d\mathbf{r} m_i(\mathbf{r}). \quad (2.163)$$

Die Richtung der Quantisierungsachse und damit die sphärischen Winkel θ_n und ϕ_n sind über

$$\theta_n = \arctan \frac{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}}{M_z} \quad (2.164)$$

$$\phi_n = \arctan \frac{M_y}{M_x} \quad (2.165)$$

gegeben. Diese neuen Winkel werden nun zusätzlich zu der Dichte und der Magnetisierungsdichte im selbstkonsistenten Zyklus gelöst.

Um die Implementierung zu überprüfen, wurde derselbe Test wie im nichtrelativistischen Fall durchgeführt. Zunächst wurde der ferromagnetische Co Idealkristall als Wirtskristall (host) gelöst. In diesem wurde mit Hilfe der embedded-Cluster-Methode in einem Cluster von 55 Atomen ein einzelnes atomares magnetisches Moment aus der Magnetisierungsrichtung des ferromagnetischen Systems um $\theta = 90^\circ$ ausgelenkt und anschließend relaxiert. Dabei relaxierte das atomare magnetische Moment zurück in die erwartete ferromagnetische Ausgangsrichtung. Abbildung 2.4 zeigt dabei die Variation der Richtung des magnetischen Moments während der selbstkonsistenten Rechnung.

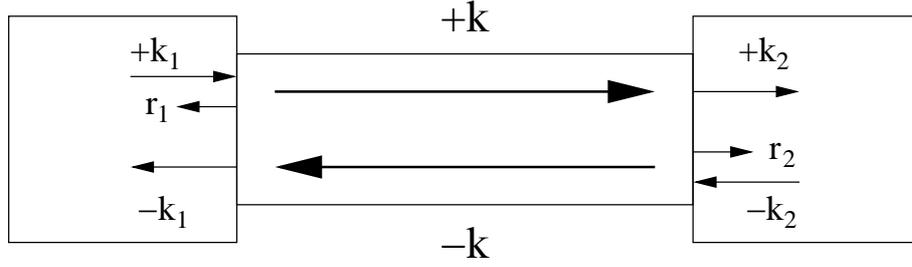


Abbildung 2.5: Ausbreitungsrichtung der $+k$ und der $-k$ -Zustände im ballistischen Leiter bei reflexionfreien Kontakten

2.2 Elektronischer Transport

2.2.1 Landauer-Formel

Zunächst soll der Leitwert eines ballistischen Leiters (ballistischer Transport heißt Transmissionswahrscheinlichkeit $T = 1$ ohne Reflexionen $R = 0$) zwischen zwei Reservoiren betrachtet werden [42]. Zur Vereinfachung der Diskussion sollen die Kontakte zwischen dem Leiter und den Reservoiren als reflexionsfrei angenommen werden. Dies bedeutet, dass alle Elektronen aus dem Leiter in das Reservoir fließen, mit einer verschwindenden Reflexionswahrscheinlichkeit ($R = 0$, $T = 1$). Ein Elektron in dem Reservoir kann beim Übergang zum Leiter jedoch eine von Eins verschiedene Transmissionswahrscheinlichkeit aufweisen und in das Reservoir zurück gestreut werden (siehe Abbildung 2.5). Damit sind alle $+k$ -Zustände im Leiter, deren Ausbreitungsrichtung die positive z -Richtung ist, von Elektronen aus dem linken Reservoir besetzt, während die Elektronen aller $-k$ -Zustände aus dem rechten Reservoir stammen. Jeder Kanal der zum Transport beiträgt, hat seine eigene Dispersionsrelation $\varepsilon(N, \mathbf{k})$. Für eine feste Energie E tragen nur diejenigen Kanäle zum Transport bei, deren Band durch E verläuft. Der Strom eines einzelnen Zustands bzw. Kanals kann über

$$I = n \cdot e \cdot v \quad (2.166)$$

berechnet werden. Betrachtet man einen einzelnen transversalen Kanal in einem ballistischen Leiter, dessen $+k$ -Zustände mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $f^+(E)$ besetzt sind, so ergibt sich für den Strom in positiver z -Richtung nach der Summation über alle besetzten $+k$ -Zustände:

$$I^+ = \frac{e}{L} \sum_k v_z(E) f^+(E(k)) = \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_z} f^+(E). \quad (2.167)$$

Die Elektronendichte pro Kanal und pro Querschnittsfläche A ist dabei $n = 1/L$ ($L \dots$ Länge des Leiters). Die Summe über k kann bei kontinuierlichem k in ein Integral überführt werden

$$\sum_k \rightarrow \underbrace{2}_{Spin} \cdot \frac{L}{2\pi} \int dk, \quad (2.168)$$

wodurch

$$I^+ = \frac{e L}{L \pi} \int \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E) dk \quad (2.169)$$

wird. Die Integration läuft dabei nur über den Energiebereich des betreffenden Bandes. Sei $M(E)$ die Anzahl der Kanäle, bei einer bestimmten Energie E , so kann der Ausdruck für den Strom auf mehrere Kanäle erweitert werden

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} f^+(E) M(E) dE. \quad (2.170)$$

Eine analoge Betrachtung für den Strom I^- in negativer z -Richtung liefert denselben Ausdruck mit $f^-(E)$ unter dem Integral. Bei einer Temperatur von $0K$ können die Fermifunktionen der $+k$ -Zustände (bzw. $-k$ -Zustände) wie folgt geschrieben werden :

$$f^+(E) = \theta(\mu_L - E), \quad (2.171)$$

$$f^-(E) = \theta(\mu_R - E). \quad (2.172)$$

Nimmt man weiterhin an, dass die Anzahl der Kanäle M konstant über dem Energiebereich $\mu_R < E < \mu_L$ ist, so folgt für den Gesamtstrom im Leiter

$$I = I^+ - I^- = \frac{2e}{h} M (\mu_L - \mu_R). \quad (2.173)$$

Der Leitwert bzw. der Widerstand sind somit gegeben durch:

$$\begin{aligned} g_K &= \frac{I}{V} = \frac{I}{(\mu_L - \mu_R)/e} \\ &= \frac{2e^2}{h} M \end{aligned} \quad (2.174)$$

und

$$R_K = g_K^{-1} = \frac{h}{2e^2 M} \approx \frac{12.9 \text{ k}\Omega}{M} \quad (2.175)$$

Da der ballistische Leiter selbst keine Streuung verursacht, muss der Widerstand einen anderen Ursprung haben. In den Reservoirs ist ein dichtes Kontinuum an Zuständen im k -Raum. In dem Leiter jedoch sind nur wenige Zustände erlaubt. Diese Einschränkung der Zustände führt zu einem Kontaktwiderstand R_K (2.175) an der Grenzfläche zwischen Reservoirs und Leiter. Der Widerstand ist in Leitern mit wenigen Kanälen groß und somit nicht vernachlässigbar. Da der Kontaktwiderstand aber mit steigender Anzahl der Kanäle sinkt, ist er in makroskopischen Proben mit vielen Kanälen vernachlässigbar klein. Es ist zu bemerken, dass der Kontaktleitwert unabhängig von der Länge der Probe, aber proportional zur Anzahl der transversalen Kanäle ist, welche in Verbindung zum Querschnitt des Leiters stehen. Weiterhin ist der Leitwert in Bezug auf die ganzzahlige Kanalanzahl quantisiert in Schritten von $\frac{2e^2}{h}$.

Die Anzahl der Kanäle bei einer Energie E ist gegeben durch die Zahl der besetzten Bänder bei E . Für freie Elektronen sind dies diejenigen Bänder, deren Bandboden unter der Energie E liegt. Bei periodischen Randbedingungen in der transversalen Richtung sind die k -Werte quantisiert mit $2\pi/W$, wobei W die Breite des Leiters ist. Damit kann ein Kanal bei $E_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$ nur dann zum Transport beitragen, wenn $|\mathbf{k}_{\parallel}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \leq k_F$ gilt. Im zweidimensionalen Fall mit nur einer transversalen Dimension ist somit die Anzahl der Kanäle bei E_F

$$M = \text{Int} \left[\frac{k_F W}{\pi} \right] = \text{Int} \left[\frac{W}{\lambda_F / 2} \right], \quad (2.176)$$

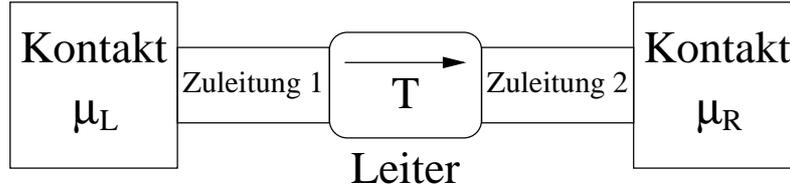


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Leiters als Streuer

wobei Int für den ganzzahligen Anteil und λ_F für die Fermi-Wellenlänge steht. Für einen Halbleiter mit einer Fermi-Wellenlänge von $30nm$ und einer Breite von $15\mu m$ propagieren somit rund 1000 Kanäle und es ergibt sich ein Kontaktwiderstand von 12.9Ω .

Im Folgenden soll der Leitwert eines diffusen Leiters ($T < 1$) betrachtet werden (siehe Abbildung 2.6). Die Kontakte zwischen den Zuleitungen und den Reservoirs seien abermals reflexionsfrei, wobei die Zuleitungen ballistische Leiter mit M Kanälen sind. Der Leiter mit $T < 1$ hat ebenfalls M Kanäle. Der Stromfluss liegt im Energiebereich μ_R bis μ_L , weil die Zuleitungen mit dem jeweiligen Reservoir im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Der zufließende Strom von der linken Zuleitung in den Leiter ist gegeben durch

$$I_L^+ = \frac{2e}{h} M (\mu_L - \mu_R). \quad (2.177)$$

Da die Elektronen den Leiter mit der Wahrscheinlichkeit T durchlaufen, ergibt sich für den abfließenden Strom vom Leiter in die rechte Zuleitung

$$I_R^+ = \frac{2e}{h} MT (\mu_L - \mu_R). \quad (2.178)$$

Der zurückgestreute Anteil fließt zum linken Reservoir und entleert sich, aufgrund der reflexionsfreien Kontakte, komplett

$$I_L^- = \frac{2e}{h} M (1 - T) (\mu_L - \mu_R). \quad (2.179)$$

Der Gesamtstrom an jedem Querschnitt A des Leiters ist der transmittierte Stromanteil

$$\begin{aligned} I &= I_L^+ - I_L^- = I_R^+ \\ &= \frac{2e}{h} MT (\mu_L - \mu_R). \end{aligned} \quad (2.180)$$

Für den Leitwert folgt somit

$$g = \frac{2e^2}{h} MT. \quad (2.181)$$

Verschiedene Kanäle können unterschiedliche Transmissionskoeffizienten besitzen, wodurch eine Verallgemeinerung zweckmäßig ist. Die Transmission des Kanals n sei T_n . Damit ist der Leitwert gegeben durch die Summe über die Transmissionskoeffizienten aller beim Transport beteiligten Kanäle n

$$g = g_0 \sum_n T_n, \quad (2.182)$$

wobei $g_0 = \frac{2e^2}{h}$ das sogenannte Leitwertquantum ist. Dies ist die Formel, die Rolf Landauer [43, 44] erstmals veröffentlichte und damit eine Verbindung zwischen dem Leitwert und der Transmission herstellte.

Die Landauer-Formel in der Form von Gleichung (2.181) ähnelt der Diffusionsgleichung bzw. Einsteingleichung, welche die Leitfähigkeit σ mit der Zustandsdichte N_S und der Diffusionskonstante D verbindet

$$\sigma = e^2 N_S D. \quad (2.183)$$

Im Vergleich erkennt man, dass auch die Landauer-Formel eine Transportgleichung ist, wobei die Transmission T die Rolle der Diffusionskonstante D übernimmt und die Anzahl der Kanäle M für die Zustandsdichte N_S steht.

Für einen ballistischen Leiter ($T = 1$) ergibt sich das bekannte Ergebnis wie unter (2.174)). Der diffuse Leiter ($T < 1$) muss aber denselben Kontaktwiderstand ebenfalls enthalten, weil auch dieser den k -Raum in gleichem Maße einschränkt. Unter der Annahme, dass der Kontaktwiderstand und der Widerstand verursacht durch den Streuer sich wie zwei in Reihe geschaltete Widerstände verhalten, gilt

$$\begin{aligned} g^{-1} &= g_K^{-1} + g_S^{-1} \\ &= \frac{h}{2e^2} \frac{1}{MT} \\ &= \frac{h}{2e^2 M} + \frac{h}{2e^2 M} \frac{1-T}{T}. \end{aligned} \quad (2.184)$$

Damit folgt für den Leitwert des Streuers in der verallgemeinerten Form

$$g_S = \frac{2e^2}{h} \sum_n \frac{T_n}{1-T_n} = \frac{2e^2}{h} \sum_n \frac{|t_n|^2}{|r_n|^2}. \quad (2.185)$$

2.2.2 Leitwertberechnung mittels Greenscher Funktion

Die Arbeit von Baranger und Stone [45] nutzt eine Herleitung mit den exakten Eigenzuständen des Systems und berücksichtigt für die Herleitung sowohl mehrere Zuleitungen, als auch ein äußeres Magnetfeld. In dieser Arbeit soll vereinfacht nur ein System mit zwei Zuleitungen ohne äußeres Magnetfeld betrachtet werden.

Nur in der endlichen Störregion des Leiters wirke ein elektrisches Feld. Der Hamiltonoperator für die Störregion lautet somit

$$H = H_0 + H_1(t) = H_0 + e \cdot V(\mathbf{r}, t). \quad (2.186)$$

Die angelegte Spannung V soll sich nur sehr langsam mit der Zeit ändern (kleine Frequenzen), damit das induzierte Magnetfeld im Leiter vernachlässigbar bleibt. Die angelegte Spannung soll die folgende zeitabhängige Form haben

$$V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}) \cdot \cos(\Omega t) e^{\delta|t|}. \quad (2.187)$$

Die Frequenz der Wechselspannung ist Ω und δ repräsentiert dessen Einschalttrate. Das durch die Spannung verursachte elektrische Feld im Leiter ist somit gegeben durch

$$E(\mathbf{r}, t) = E(\mathbf{r}) \cos(\Omega t) e^{\delta|t|} \quad (2.188)$$

mit $E(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r})$. Da das elektrostatische Potential $V(\mathbf{r})$ nur in der Störregion abfällt, ist das elektrische Feld auch nur in der Störregion von Null verschieden. Das

heißt, weit in den Zuleitungen ist $E = 0$ und es bildet sich ein festes chemisches Potential μ_L bzw. μ_R .

Die zugehörigen Eigenzustände zu H_0 seien

$$H_0\Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha\Psi_\alpha(\mathbf{r}). \quad (2.189)$$

Die Dichtematrix wird analog zum Hamiltonoperator in zwei Anteile zerlegt, in einen zeitunabhängigen Anteil, welcher der Dichtematrix ρ_0 im Gleichgewicht entspricht und einen Anteil $\rho_1(t)$. Die Dichtematrix im Gleichgewicht ist gegeben durch

$$\rho_0 = \int d\alpha f(\varepsilon_\alpha) |\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|. \quad (2.190)$$

Die Zeitentwicklung der Gesamtdichtematrix $\rho = \rho_0 + \rho_1$ folgt aus der Liouville-Gleichung, $i\hbar\frac{d\rho}{dt} = [H, \rho]$. Damit folgt für die Zeitentwicklung von $\rho_1 = \rho - \rho_0$

$$i\hbar\frac{d\rho_1}{dt} = [H_0, \rho_1(t)] + [H_1(t), \rho_0] + [H_1(t), \rho_1(t)], \quad (2.191)$$

wobei der letzte Term im Nachfolgenden vernachlässigt werden soll, weil dieser quadratisch in der Zeit ist und somit nicht zur linearen Antwort des Systems gehört. Als Randbedingung folgt aus der Form der Störung $V(\mathbf{r}, t)$, dass $\rho_1 \rightarrow 0$ für $t \rightarrow -\infty$.

Um den von der angelegten Spannung verursachten Strom zu berechnen, soll der Erwartungswert des Stromdichteoperators betrachtet werden. Der Stromdichteoperator lautet ohne Magnetfeld

$$\mathbf{j}_{op}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2m} [n(\mathbf{r}) \mathbf{p} + \mathbf{p} n(\mathbf{r})]. \quad (2.192)$$

bzw.

$$\mathbf{j}_{op}(\mathbf{r}) = \frac{e\hbar}{2mi} [n(\mathbf{r}) \nabla + \nabla n(\mathbf{r})]. \quad (2.193)$$

Die Matrixelemente der Stromdichte zu den Eigenfunktionen von H_0 können geschrieben werden als

$$\begin{aligned} [\mathbf{j}_{op}(\mathbf{r})]_{\beta\alpha} &= \frac{e\hbar}{2mi} [\Psi_\beta^*(\mathbf{r})\nabla\Psi_\alpha(\mathbf{r}) - \Psi_\alpha(\mathbf{r})\nabla\Psi_\beta^*(\mathbf{r})] \\ &= \frac{e\hbar}{2mi} [\Psi_\beta^*(\mathbf{r}) \overleftrightarrow{\nabla} \Psi_\alpha(\mathbf{r})] \\ &\equiv -\frac{ie\hbar}{2m} \mathbf{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.194)$$

wobei das Symbol $\overleftrightarrow{\nabla}$ definiert ist als $f \overleftrightarrow{\nabla} g = f(\nabla g) - g(\nabla f)$ und zur Vereinfachung der späteren Rechnung der reduzierte Stromdichteoperator \mathbf{W} eingeführt wurde.

Es kann gezeigt werden [45], dass die Gleichgewichtsstromdichte die Stromerhaltung erfüllt

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_0 = 0 \quad (2.195)$$

und keine Beiträge zum Gesamtstrom im Leiter liefert. Die Antwort der Stromdichte in 1.Ordnung ist gegeben durch

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{r}) = \frac{e^2\hbar^3\pi}{4M^2} \int d\alpha \int d\beta f'(\varepsilon_\alpha) \delta(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha) \mathbf{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \mathbf{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (2.196)$$

Die nichtlokale Antwortfunktion $\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ verbindet das elektrische Feld (Störung) mit der Stromdichte (Antwort des Systems auf die Störung) und ist definiert über

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (2.197)$$

Aus dem Vergleich der beiden Gleichungen für $\mathbf{j}_1(\mathbf{r})$ erhält man für die nichtlokale Antwortfunktion

$$\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2 \hbar^3 \pi}{4M^2} \int d\alpha \int d\beta f'(\varepsilon_\alpha) \delta(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha) \mathbf{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \mathbf{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'), \quad (2.198)$$

welche nur von Zuständen nahe der Fermifläche abhängt. Der totale Strom, der im Leiter fließt, berechnet sich aus dem Integral der Stromdichte \mathbf{j}_1 über die Querschnittsfläche einer Zuleitung, z.B. A_R

$$I = \int_{A_R} ds \mathbf{j}_1(\mathbf{r}_m) \cdot \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.199)$$

Dabei soll $\hat{\mathbf{z}}$ den Einheitsvektor in z -Richtung angeben. Verwendet man die Definition der nichtlokalen Antwortfunktion $\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r}' \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \underbrace{\mathbf{E}(\mathbf{r}')}_{=-\nabla'V(\mathbf{r}')}, \quad (2.200)$$

wobei nur über das Volumen V der Störregion bzw. des Leiters integriert wird, weil $E = 0$ in den Zuleitungen gilt, erhält man für den Strom

$$\begin{aligned} I &= - \int_{A_R} ds \left[\int_V d\mathbf{r}' \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot (\nabla'V(\mathbf{r}')) \right] \cdot \hat{\mathbf{z}} \\ &= - \int_{A_R} ds \int_V d\mathbf{r}' \hat{\mathbf{z}} \cdot \left[\nabla'(\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')V(\mathbf{r}')) - \underbrace{(\nabla' \cdot \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'))}_{=0} V(\mathbf{r}') \right] \\ &= - \int_{A_R} ds \int_{S(V)} ds \hat{\mathbf{z}} \cdot \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \cdot \hat{\mathbf{n}}. \end{aligned} \quad (2.201)$$

Hier ist $\hat{\mathbf{n}}$ der Normalenvektor der begrenzenden Flächen. Die Integration über die begrenzenden Flächen $S(V)$ kann auch weit außerhalb der Störregion in den Zuleitungen berechnet werden, wo ein festes Potential V_L bzw. V_R anliegt. Da die Potentiale weiterhin beliebig eichbar sind, kann das rechte Potential Null gesetzt werden $V_R = 0$. Die externe Spannung ist somit $V_{ext} = V_L - V_R = V_L$. Der Normalenvektor des linken Randes ist $\hat{\mathbf{n}} = -\hat{\mathbf{z}}$, weil dieser definitionsgemäß immer so gerichtet ist, dass dieser aus dem Volumen herauszeigt. Somit verbleibt für den Strom

$$I = V_{ext} \int_{A_R} ds \int_{A_L} ds' \hat{\mathbf{z}} \cdot \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \hat{\mathbf{z}}'. \quad (2.202)$$

Damit ergibt sich das intuitive Ergebnis

$$g = \int_{A_R} ds \int_{A_L} ds' \hat{\mathbf{z}} \cdot \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \hat{\mathbf{z}}'. \quad (2.203)$$

Das bedeutet, dass der Leitwert zwischen den beiden Zuleitungen durch den Fluss des Leitfähigkeitstensors in die Zuleitungen gegeben ist. Unter Verwendung von (2.198) ergibt sich weiterhin

$$g = \frac{e^2 \hbar^3 \pi}{4M^2} \int d\alpha \int d\beta f'(\varepsilon_\alpha) \delta(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha) \int_{A_R} ds \hat{\mathbf{z}} \cdot \mathbf{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \int_{A_L} ds' \mathbf{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') \cdot \hat{\mathbf{z}}'. \quad (2.204)$$

Die Differenz der retardierten und der avancierten Greenschen Funktion ist nach (2.60) gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta G_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv G_\varepsilon^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G_\varepsilon^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= -2\pi i \int d\alpha \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha). \end{aligned} \quad (2.205)$$

Das Produkt zweier \mathbf{W} , welches in dem Ausdruck der nichtlokalen Antwortfunktion steht, kann nach Definition geschrieben werden als

$$\mathbf{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \mathbf{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') = -\Psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla} \overleftrightarrow{\nabla}' \Psi_\beta(\mathbf{r}) \Psi_\beta^*(\mathbf{r}'). \quad (2.206)$$

Führt man in (2.198) eine zusätzliche Variable ε ein, über die wieder integriert wird, kann das Produkt der \mathbf{W} sofort durch die Differenz der Greenschen Funktionen ersetzt werden

$$\begin{aligned} \underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{e^2 \hbar^3 \pi}{4M^2} \int d\alpha \int d\beta f'(\varepsilon_\alpha) \delta(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha) \mathbf{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \mathbf{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') \\ &= \frac{e^2 \hbar^3 \pi}{4M^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'(\varepsilon) \int d\alpha \int d\beta \delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha) \delta(\varepsilon - \varepsilon_\beta) \mathbf{W}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \mathbf{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') \\ &= -\frac{e^2 \hbar^3}{16\pi M^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [-f'(\varepsilon)] \Delta G_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla} \overleftrightarrow{\nabla}' \Delta G_\varepsilon(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.207)$$

Wird diese Gleichung unter der Annahme eines homogenen Feldes in der Probe über den Raum gemittelt, so erhält man die bekannte Kubo-Formel [46, 47] für die longitudinale Leitfähigkeit.

Setzt man (2.207) in den Ausdruck (2.203) für den Leitwert g ein, so erhält man

$$g = -\frac{e^2 \hbar^3}{16\pi M^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [-f'(\varepsilon)] \int_{A_R} ds \int_{A_L} ds' \Delta G_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla}_z \overleftrightarrow{\nabla}'_{z'} \Delta G_\varepsilon(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (2.208)$$

Diese Gleichung vereinfacht sich, weil die Integration über die Terme mit $G^+ \overleftrightarrow{\nabla}_z \overleftrightarrow{\nabla}'_{z'} G^+$ und $G^- \overleftrightarrow{\nabla}_z \overleftrightarrow{\nabla}'_{z'} G^-$ Null liefert. Dies wurde in [45] für ebene Wellen und in [48] für Bloch-Wellen gezeigt. Damit verbleibt von (2.208) der Ausdruck

$$g = \frac{e^2 \hbar^3}{8\pi M^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [-f'(\varepsilon)] \int_{A_R} ds \int_{A_L} ds' G_\varepsilon^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \overleftrightarrow{\nabla}_z \overleftrightarrow{\nabla}'_{z'} G_\varepsilon^-(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (2.209)$$

Bei einer Temperatur von $0K$ ist die Fermifunktion durch $f(\varepsilon) = \theta(E_F - \varepsilon)$ gegeben, deren Ableitung $[-f'(\varepsilon)] = \delta(\varepsilon - E_F)$ ist. Somit ist die Integration über ε sofort ausführbar und man erhält

$$g = \frac{e^2 \hbar^3}{8\pi M^2} \int_{A_R} ds \int_{A_L} ds' G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_F) \overleftrightarrow{\nabla}_z \overleftrightarrow{\nabla}'_{z'} G^-(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E_F). \quad (2.210)$$

2.2.3 Leitwertberechnung in der KKR-Methode

Da die Greensche Funktion im KKR-Formalismus in zellzentrierten Koordinaten verwendet wird, müssen die Integrale im Leitwertausdruck (2.210) in die Anteile der einzelnen Zellen zerlegt werden

$$\int_{A_L} ds \int_{A_R} ds = \sum_{n n'} \int_{A_n} ds_n \int_{A_{n'}} ds'_{n'}, \quad (2.211)$$

wobei n über alle Atome in der linken Begrenzungsfläche A_L und n' über alle Atome in der rechten Begrenzungsfläche A_R läuft. A_n ist die Fläche des n -ten Atoms in der Schnittebene. Jedoch ist die Integration bei sphärische Zellen in der ASA-Näherung nicht trivial und numerisch ungenau. Eine einfache Integration über die Schnittebene der ASA-Kugeln liefert eine falsche Oberfläche. Zur Lösung des Problems wird über eine gesamte Schicht von Kugeln (Layer) integriert und anschließend der Mittelwert über die Dicke der Schicht gebildet. Eine umfassende Diskussion zu diesem Problem befindet sich in [48].

Nun kann die Entwicklung der Greenschen Funktion nach (2.135) in die Gleichung (2.210) für den Leitwert eingesetzt werden. Da die Integrationsflächen A_L und A_R getrennt sind, entfällt der Einzelstreubeitrag in der Greenschen Funktion und es verbleibt nur der Vielfachstreubeitrag. Für die avancierte Greensche Funktion im nichtrelativistischen, nichtspinpolarisierten Fall gilt mit (2.54) und (2.92) für $n \neq m$

$$G(\mathbf{r}'_{n'}, \mathbf{r}_n; z^*) = G(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_{n'}; z)^{\dagger} \quad (2.212)$$

$$\sum_{L, L'} R_L^{n'}(\mathbf{r}'_{n'}; z^*) G_{LL'}^{n'n}(z^*) R_{L'}^n(\mathbf{r}_n; z^*)^{\times} = \sum_{L, L'} \left(R_L^{n'}(\mathbf{r}'_{n'}; z)^{\times} \right)^{\dagger} G_{L'L}^{nn'}(z)^* R_{L'}^n(\mathbf{r}_n; z)^{\dagger}. \quad (2.213)$$

Damit folgt durch Vergleich der einzelnen Terme die Beziehung für die Strukturkonstanten

$$G_{LL'}^{n'n}(z^*) = \left(G_{L'L}^{nn'}(z) \right)^* \quad (2.214)$$

und für die Streuwellen

$$R_L^{n'}(\mathbf{r}'_{n'}; z^*) = \left(R_L^{n'}(\mathbf{r}'_{n'}; z)^{\times} \right)^{\dagger} \quad (2.215)$$

$$R_L^{n'}(r'_{n'}; z^*) Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_{n'}) = R_L^{n'}(r'_{n'}; z)^* Y_L(\hat{\mathbf{r}}'_{n'}) = R_L^{n'}(\mathbf{r}'_{n'}; z)^{\oplus} \quad (2.216)$$

mit konjugiert komplexer Energie. Dabei wurde im letzten Schritt der Operator \oplus definiert, welcher nur auf den radialen Anteil wirkt, so dass $A(\vec{r})^{\dagger} = (A(\vec{r})^{\oplus})^{\times}$ gilt. Analog kann im nichtkollinearen und vollrelativistischen Fall vorgegangen werden.

Nach der Landauer-Formel kann der Leitwert über die Transmissionskoeffizienten ausgedrückt werden

$$g = \frac{\hbar}{2\pi} T(E_F), \quad (2.217)$$

wobei die Transmissionskoeffizienten durch Verwendung einer Matrixschreibweise gegeben sind [48, 49]

$$T(\varepsilon) = \sum_{n n'} Tr \left[\underline{J}^n(\varepsilon_-, \varepsilon_+) \underline{G}^{nn'}(\varepsilon_+) \underline{J}^{n'}(\varepsilon_+, \varepsilon_-) \underline{G}^{m'n}(\varepsilon_-) \right]. \quad (2.218)$$

Die Matrizen und die Spur laufen dabei über die Quantenzahlen L und s . Die Energie ε_{\pm} stellt den Grenzwert in der oberen bzw. unteren Halbebene dar. Die eingeführten Strommatrixelemente J^n sind über

$$J_{Ls,L's'}^n(z_1, z_2) = \frac{e\hbar}{2mi} \int_{V_n} d^3r R_{Ls}^n(\mathbf{r}; z_1) \times \overleftarrow{\nabla}_z R_{L's'}^n(\mathbf{r}; z_2) \quad (2.219)$$

definiert, deren Berechnung im Anhang 5.1 erklärt wird.

Im relativistischen Fall ist der nichtrelativistische Stromoperator (2.193) durch den relativistischen Stromoperator zu ersetzen

$$\mathbf{j}_{op}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{e\hbar}{2mi} \Psi^+(\mathbf{r}) (\overrightarrow{\nabla} - \overleftarrow{\nabla}) \Psi(\mathbf{r}) & \text{im nichtrelativistisch Fall} \\ ec \Psi^+(\mathbf{r}) \overrightarrow{\alpha} \Psi(\mathbf{r}) & \text{im relativistisch Fall} \end{cases}. \quad (2.220)$$

Das führt zu den relativistischen Strommatrizen

$$J_{QQ'}^n(z_1, z_2) = ec \int_{V_n} d^3r R_Q(\mathbf{r}; z_1) \times \alpha_z R_{Q'}(\mathbf{r}; z_2), \quad (2.221)$$

deren Berechnung in Anhang 5.1 diskutiert wird. Der Leitwert ist nach (2.218) gegeben, wobei die Matrizen und die Spur über die Quantenzahl Q laufen.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit werden zwei Schwerpunkte behandelt. Der Erste betrachtet die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von magnetischen Nanodrähten bestehend aus Kobalt (Co), Nickel (Ni) und Eisen (Fe). Diese bilden die Kontaktstelle zwischen zwei makroskopischen Elektroden desselben Materials. Sind die beiden Elektroden nicht in der gleichen Richtung magnetisiert, bildet sich in der Kontaktregion eine Domänenwand (DW) aus. In Abschnitt 3.1 soll zunächst ein kurzer Überblick über den Stand der Forschung auf diesem Gebiet gegeben werden. Die innerhalb dieser Arbeit untersuchte magnetische Struktur der Domänenwand und deren Auswirkungen auf den elektronischen Transport wird in Abschnitt 3.1.1 und Abschnitt 3.1.2 dargelegt. Anschließend wird die Rolle der magnetischen Anisotropie, infolge der Spin-Bahn-Kopplung, in diesen Systemen im Abschnitt 3.1.3 diskutiert.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der theoretischen Untersuchung der Transporteigenschaften in einem spinpolarisierten Rastertunnelmikroskop (STM). Bezugnehmend auf die experimentelle Untersuchung von Co-Inseln auf einer Cu(111)-Oberfläche mittels spinpolarisierten STM [50], wurde dieses Experiment theoretisch modelliert. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.2 dargelegt. Einleitend werden zunächst die experimentellen Beobachtungen diskutiert. Die Rolle der im Experiment verwendeten Wolfram-Spitze, welche mit Chrom überzogenen wurde, und deren Einfluss auf den Tunnelstrom wird in Abschnitt 3.2.1 theoretisch untersucht. Anschließend wird der Oberflächenzustand von Kobalt auf der Kupfer(111)-Oberfläche im Abschnitt 3.2.2 analysiert.

3.1 Magnetische Nanodrähte

Die experimentell gemessenen Werte des Magnetowiderstandes (MR) in magnetischen Nanodrähten bzw. -kontakten variieren über einen großen Bereich. Als signifikante Größe wird das Verhältnis des Leitwertes g beziehungsweise des Widerstandes R von paralleler (P) und antiparalleler (AP) Magnetisierung der Zuleitungen

$$MR = \frac{g_P - g_{AP}}{g_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (3.1)$$

in Prozent angegeben. Erste Messungen an Ni erreichten sehr hohe Werte bis zu 300% [51, 52], spätere sogar noch höhere Werte bis zu 700% [53]. Messungen an Co zeigten ähnlich hohe Werte [54]. Messungen von Viret *et al.* [55] erzielten bei Ni hingegen nur

moderate Werte bis zu 40%. Auch Messungen an Fe konnten nur wesentlich kleinere Werte des MR-Effektes erzielen [56]. Jedoch zeigten die Arbeiten von Egelhoff *et al.* [57] und Mallett *et al.* [58], dass die sehr hohen gemessenen Werte auf andere Ursachen, wie Magnetostriktion, zurückzuführen sind. Dabei sind nicht die elektronischen Eigenschaften für den Transport bestimmend, wie beim MR-Effekt angenommen, sondern das System verändert seine Struktur während der Messung, was zu einer Öffnung des Kontaktbereiches und der Zerstörung des Nanodrahtes führt. Die sehr hohen gemessenen Werte sind damit eine Folge des sehr kleinen Tunnelstroms im zerstörten Kontakt.

Theoretische Arbeiten von Tataru *et al.* [59] und Bruno [60] zeigten, dass sich bei antiparalleler Elektrodenmagnetisierung eine Domänenwand in der Kontaktregion ausbildet. Es wurde weiterhin gezeigt, dass die Domänenwand im Nanokontakt fixiert ist und somit geometrisch auf die Kontaktregion reduziert wird. Diese DW ist die Ursache des MR-Effektes in Nanokontakten. Für eine adäquate theoretische Beschreibung des DW-Widerstandes in diesen Systemen ist die genaue Kenntnis der atomaren und magnetischen Strukturen in den Nanokontakten notwendig. Während für Domänenwände und die durch diese verursachten Widerstände in bulk Systemen viele Arbeiten existieren [61, 62, 63] und diese gut verstanden sind, existieren für die geometrisch beschränkten DW in Nanokontakten nur einige theoretische Arbeiten und sind somit Thema aktueller Forschung.

Bestehende theoretische Arbeiten zum elektronischen Transport in ferromagnetischen Nanokontakten benutzen vordefinierte, vereinfachte Strukturen zur Beschreibung der DW [59, 64]. Bagrets *et al.* [65] und Sekiguchi *et al.* [66] berechneten den MR von Nanokontakten von ersten Prinzipien (*first-principles*). Zwar basierten diese Untersuchungen auf einer selbstkonsistenten Berechnung der Elektronenstruktur, jedoch beschränkt auf die Beschreibung von kollinearem Magnetismus. Velev und Butler [67] und Burton *et al.* [68] benutzten vordefinierte DW-Profile für die Berechnung der elektronischen Struktur und Transporteigenschaften.

Anliegen dieser Arbeit ist es über diese einfachen Annahmen hinauszugehen und die magnetische Struktur der DW in Ni, Co und Fe Nanokontakten mittels *ab initio* Berechnungen mit magnetischer Relaxation (Größe und Richtung der lokalen Momente) zu bestimmen. Es wird gezeigt, dass das relaxierte DW-Profil spezielle Merkmale aufweist. Diese unterscheiden sich deutlich von einer kontinuierlichen Rotation der magnetischen Momente entlang der DW. Der Einfluss der relaxierten magnetischen Struktur auf den elektronischen Transport wird im Anschluss daran diskutiert.

3.1.1 Magnetische Struktur der Domänenwand

Im Folgenden wird die in Abschnitt 2.1.6 vorgestellte Methode zur Relaxation der magnetischen Momente auf die Berechnung der Domänenwand in einem monoatomaren Nanodraht angewendet. Dabei wird die Elektronenstruktur, das heißt die Ladung, die Größe des magnetischen Moments und die Richtung des magnetischen Moments, selbstkonsistent bestimmt. Die untersuchten Strukturen sind in Abbildung (3.1) schematisch dargestellt. Ein monoatomarer Draht verbindet dabei zwei halbunendliche Elektroden. Draht und Elektroden sind aus demselben Material, das heißt aus den Übergangsmetallen Kobalt, Eisen oder Nickel. Die Elektroden haben dabei das Gitter des bulk Materials mit der bulk Gitterkonstanten: $a = 3.52\text{Å}$ für fcc Ni, $a = 3.55\text{Å}$ für fcc Co und $a = 2.87\text{Å}$ für bcc Fe. Für die zwischenatomaren Abstände im Nanodraht werden

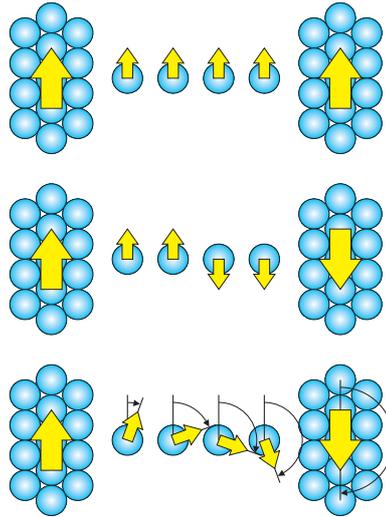


Abbildung 3.1: Betrachtete Struktur eines Nanodrahtes zwischen zwei halbunendlichen Zuleitungen in verschiedenen möglichen Magnetisierungsausrichtungen. Von oben nach unten: Ferromagnetische Ausrichtung der Elektroden, Antiferromagnetische Ausrichtung der Elektroden in kollinearer Beschreibung des Magnetismus und Antiferromagnetische Ausrichtung der Elektroden in nichtkollinearer Beschreibung des Magnetismus.

die Abstände nächster Nachbarn des korrespondierenden bulk Gitters verwendet. Im Detail: $a_{wire}^{fcc} = a_{bulk}/\sqrt{2}$ und $a_{wire}^{bcc} = a_{bulk}\sqrt{3}/2$. Die Endatome des Drahtes werden dabei auf den nächsten Gitterplatz auf der Oberfläche plaziert.

Um die relaxierte magnetische Struktur der Nanodrähte für die parallele und die antiparallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung zu berechnen, wird die Richtung der Magnetisierungsachse in den Zuleitungen als Randbedingung festgesetzt. Die Potentiale sind jedoch nicht fixiert, um die Ladungsrelaxation in die Zuleitungen korrekt zu berücksichtigen. Für die parallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierungen ergibt sich eine kollineare magnetische Struktur des Systems als energetisch bevorzugte Lösung. Dies liegt an der ferromagnetischen Kopplung der magnetischen Momente aller Atome, welche sich daraufhin parallel zueinander ausrichten. Die Situation ändert sich, wenn die Elektroden antiparallel zueinander magnetisiert sind. In diesem Fall können nicht alle magnetischen Momente die gleiche Magnetisierungsrichtung haben. Als Folge bildet sich eine Domänenwand zwischen den beiden Elektroden im Nanodraht aus. Da die Atome in den Zuleitungen, infolge der dichten Nachbarschaft, eine starke ferromagnetische Kopplung haben, wird die Domänenwand in den Nanodraht gezwängt. Die selbstkonsistent berechnete magnetische Struktur der Domänenwand innerhalb des Nanodrahtes ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Länge des Nanodrahtes wurde dabei von 3 bis 5 Atome variiert. Da die Spin-Bahn-Kopplung in diesen Rechnungen nicht berücksichtigt ist, sind nur die relativen Winkel zwischen den lokalen Magnetisierungsachsen von Bedeutung.

Wie man in der Abbildung 3.2 erkennen kann, sind weder die Winkel noch die Größe der magnetischen Momente entlang des Drahtes einheitlich verteilt. Die magnetischen Momente der Randatome des Drahtes nahe der Elektrodenoberfläche sind nahe der Elektrodenmagnetisierungsrichtung orientiert. Die restlichen Atome des Drahtes, mit Ausnahme der äußersten beiden, orientieren sich zueinander gebündelt um die Winkelhalbierende der Elektrodenmagnetisierungen. Weiterhin erkennt man, dass die Größe

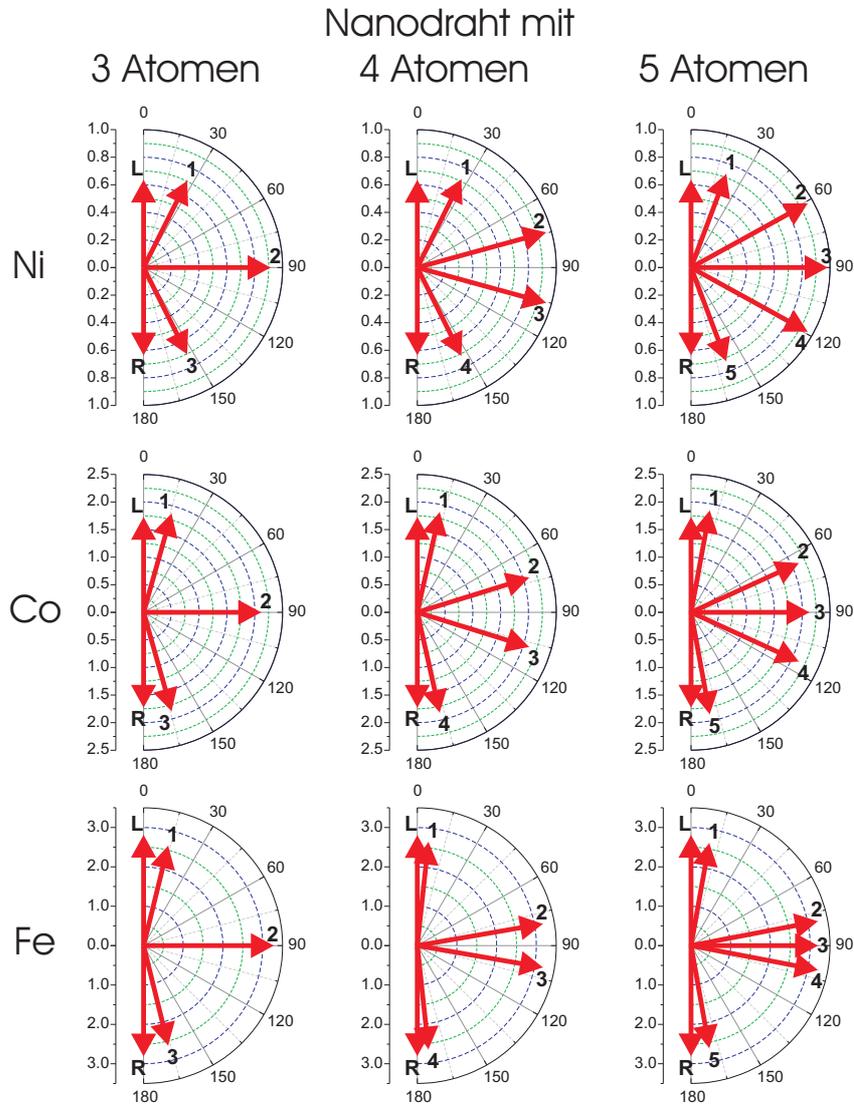


Abbildung 3.2: Richtung und Größe der magnetischen Momente entlang des Nanodrahtes für eine antiparallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung. Die Länge des Nanodrahtes ändert sich von 3 auf 5 Atome (von links nach rechts). Nanodraht und Elektroden sind aus demselben Material, welches von oben nach unten von Nickel über Kobalt zu Eisen variiert. Die Beschriftung L(R) steht für das magnetische Moment der Oberflächenatome der linken (rechten) Elektrode, während die Zahlen an den einzelnen magnetischen Momenten für deren Atomposition im Nanodraht stehen (von links gezählt) [E2].

des magnetischen Moments für die inneren Atome erhöht ist. Der Grund dafür ist die verringerte Koordinationszahl der inneren Atome im Nanodraht im Vergleich zu den äußeren. Die äußeren Atome haben vier nächste Nachbarn in der Oberfläche der Elektroden. Dies führt zu einer stärkeren Kopplung zu den Elektroden als zu den Atomen im Nanodraht. Andererseits sorgt die reduzierte Koordinationszahl zu einer Erhöhung des magnetischen Moments für die inneren Atome. Dadurch haben diese eine stärkere Kopplung untereinander als zu den äußeren Atomen. Dies führt zu der gebündelten Orientierung der magnetischen Momente der inneren Atome um die Winkelhalbierende der Elektrodenmagnetisierungen. Die Ausrichtung der magnetischen Momente der äußersten Atome, in Kombination mit der Bündelung der magnetischen Momente der inneren Atome, führt zu einem "Separationswinkel" zwischen der lokalen Magnetisierung des ersten Atoms und seinem Nachbaratom im Draht.

Die magnetische Struktur der Domänenwand im Nanodraht ist damit nicht kontinuierlich, wie man es von bulk Domänenwänden des Bloch- oder Néel-Typs her kennt. Dies ist im Einklang zu der Arbeit von Bruno [60]. In dieser wurde mittels eines Kontinuumsmodell gezeigt, dass sich in einer Einschnürung zwischen zwei größeren Regionen ein neuer Typ von Domänenwänden bildet. Weiterhin kann man in Abbildung 3.2 erkennen, dass die speziellen Eigenschaften der Domänenwand, wie der "Separationswinkel" und die gebündelte Formierung, umso ausgeprägter sind, wenn das magnetische Moment von Nickel über Kobalt zu Eisen erhöht wird.

Die Größe der magnetischen Momente im Nanodraht und in der Oberflächenregion der Elektroden, für parallele und antiparallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung, ist in Abbildung 3.3 für den Nickel Nanodraht dargestellt. Es ist die bereits erwähnte Erhöhung des magnetischen Moments innerhalb des Nanodrahtes noch deutlicher zu erkennen. Diese Erhöhung ist für die parallele sowie die antiparallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung vorhanden. In der parallelen Konfiguration ist der Effekt jedoch noch stärker als im antiparallelen Fall. Dieser Effekt ist eine Folge des Vorhandenseins von bulk (3D) Verhalten weit in den Zuleitungen und reduzierter Dimensionalität zwischen den Zuleitungen, an den Oberflächen der Elektroden (2D) und im Nanodraht (1D). Durch die sich ändernde Dimensionalität entlang des Systems und der daraus resultierenden Variation der Koordination ändert sich die Größe des magnetischen Moments lokal über das System. Aus diesem Grund wurde dieser Effekt von Burton *et al.* [68] nicht beobachtet, die eine Domänenwand in einem unendlichen Nanodraht untersuchten. Die Reduktion der magnetischen Momente innerhalb des Drahtes im antiparallelen Fall ist eine Folge der veränderten Kopplungen der Drahtatome zu den Nachbarn, welche nun nicht mehr parallel ausgerichtet sind. Diese Reduktion wurde in [68] als "magnetic moment softening" bezeichnet.

In Abbildung 3.4 ist die magnetische Struktur der Domänenwand in einem Nanodraht aus Eisen nochmals dargestellt. Jedoch wird diesmal die Länge von 3 bis 8 Atome variiert. Die speziellen Eigenschaften der Domänenwand, wie der "Separationswinkel" und die gebündelte Formierung, sind für längere Drähte noch deutlicher zu erkennen. Weiterhin ist zusätzlich ein even-odd-Effekt ersichtlich. Die gebündelte Formierung der Momente ist für einen Draht mit ungerader Atomanzahl stärker als für eine gerade Atomanzahl. Als Folge dessen ist der "Separationswinkel" für die Drähte mit ungerader Atomanzahl ausgeprägter.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass keine strukturelle Relaxation in den Rechnungen enthalten ist. Jedoch wurde an anderer Stelle [69],[E1] für Kupfer Nanodrähte gezeigt, dass die geometrische Relaxation hauptsächlich zu einer Vergrößerung

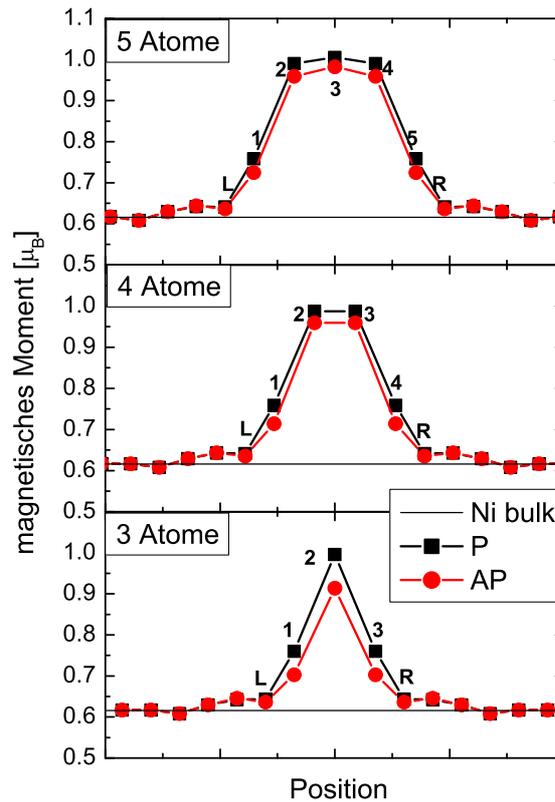


Abbildung 3.3: Größe der magnetischen Momente entlang eines Nanodrahtes aus Nickel in der parallelen (P) und antiparallelen (AP) Konfiguration für verschiedene Längen des Nanodrahtes. Die Beschriftung L(R) steht für das magnetische Moment der Oberflächenatome der linken(rechten) Elektrode, während die Zahlen an den einzelnen magnetischen Momenten für deren Atomposition im Nanodraht stehen (von links gezählt). Zum Vergleich ist das magnetische Moment des bulk Kristalls als durchgehende Linie gegeben [E2].

des Bindungsabstandes zwischen dem ersten Drahtatom und seinem Nachbarn führt. Ähnliche Ergebnisse sind auch für Nanodrähte aus Ni, Co und Fe zu erwarten. Dies würde jedoch noch zu einer Verstärkung des diskutierten “Separationswinkels” führen, weil der vergrößerte Bindungsabstand die magnetische Kopplung noch verkleinern würde.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das Magnetisierungsprofil der DW in einem monoatomaren Nanodraht sich signifikant von einer Bloch oder Néel Wand von bulk Systemen unterscheidet. Als besondere Merkmale zeigen sich ein Separationswinkel der magnetischen Momente zwischen den äußersten Atomen des Drahtes und eine Bündelung der magnetischen Orientierungen der inneren Drahtatome um die Winkelhalbierende der Magnetisierungsrichtungen der Elektroden.

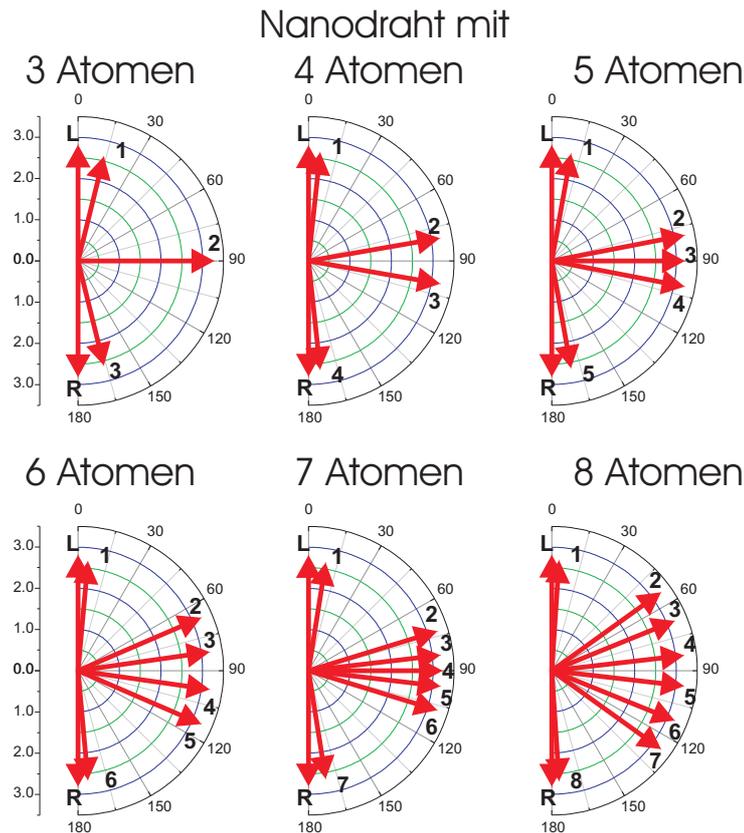


Abbildung 3.4: Richtung und Größe der magnetischen Momente entlang eines Eisen Nanodrahtes für eine antiparallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung. Die Länge des Nanodrahtes wurde zwischen 3 und 8 Atomen variiert. Die Beschriftung L(R) steht für das magnetische Moment der Oberflächenatome der linken (rechten) Elektrode, während die Zahlen an den einzelnen magnetischen Momenten für deren Atomposition im Nanodraht stehen (von links gezählt) [E3].

3.1.2 Einfluss der magnetischen Relaxation auf den Magnetowiderstand

Im letzten Abschnitt wurde die Struktur der Domänenwand im antiparallelen Fall diskutiert. Abbildung 3.5 zeigt die berechneten Leitwerte für den Nanodraht aus Kobalt in Abhängigkeit des Winkels α zwischen den Elektrodenmagnetisierungen. Dabei sind die Systeme für jeden Winkel α selbstkonsistent, mit der bereits diskutierten magnetischen Relaxation, berechnet. Für alle Drahtlängen ist der Leitwert eine monoton abfallende Funktion von α . Das bedeutet das System wirkt als Spinventil (spin valve). Um die Bedeutung der magnetischen Relaxation für den elektronischen Transport hervorzuheben, wird der Leitwert für zwei zusätzliche magnetische Strukturen mit festgelegter Magnetisierungsrichtung der Atome berechnet. Das erste System ist eine kollineare Beschreibung des Magnetismus, welche zu einer abrupten Änderung der Magnetisierung entlang des Drahtes führt. Als zweites System wird ein spiralförmiges Magnetisierungsprofil entlang des Drahtes gewählt. Dabei rotiert die Magnetisierungsrichtung in konstanten Schritten von $180^\circ/(N + 1)$, wobei N die Anzahl der Atome im Draht ist. Damit ändert sich die Magnetisierung kontinuierlich, in Anlehnung an Bloch und Néel Wände in bulk Systemen.

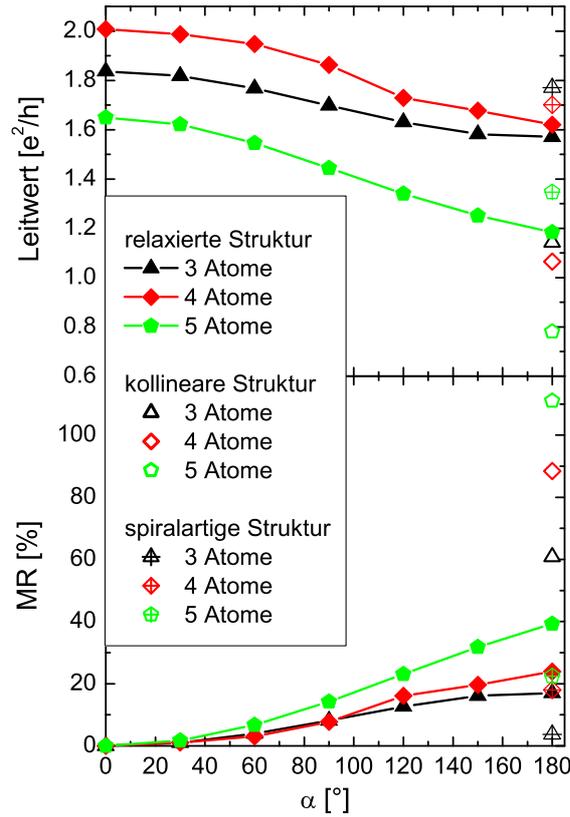


Abbildung 3.5: Berechnete Leitwerte und MR-Verhältnisse für einen Nanodraht aus Kobalt für verschiedene Längen. Die verwendeten magnetischen Konfigurationen sind: magnetisch relaxierte Lösung (volle Symbole), spiralförmige Struktur mit gleichverteilten Winkeln (offene Symbole mit Kreuz) und kollineare Lösung (offene Symbole) [E2].

Für alle Längen des Drahtes liefert die magnetisch relaxierte Struktur rund 1.5 mal größere Leitwerte als die kollineare Beschreibung und rund 10% kleinere Leitwerte als die Domänenwand mit spiralförmigem Magnetisierungsprofil. Die Verkleinerung der Leitwerte, von spiralförmiger über die magnetisch relaxierte zur abrupten Domänenwand, ist offensichtlich eine Folge der magnetischen Ordnung im System. Die abrupte Domänenwand verursacht eine stärkere Spinstreuung als die beiden nichtkollinearen Strukturen und hat folglich den kleinsten Leitwert. Der “Separationswinkel” in der relaxierten magnetischen Struktur verursacht zusätzliche Spinstreuung im Vergleich zur spiralförmigen Domänenwand und reduziert damit den Elektronentransport im Draht.

In Abbildung 3.5 sind ebenfalls die MR-Verhältnisse, die sich aus den berechneten Leitwerten für den Kobalt-Nanokontakt ergeben, als Funktion des Winkels α dargestellt. Dabei wurde folgende Definition für das MR-Verhältnis verwendet

$$MR = \frac{g_P - g_{DW}}{g_{DW}}, \quad (3.2)$$

wobei $g_P = g(0)$ für den Leitwert in der parallelen Konfiguration steht. $g_{DW} = g(\alpha)$ ist der Leitwert des Systems, bei dem die Magnetisierungsrichtungen der beiden Elektroden den relativen Winkel α einschließen. Zum Vergleich sind die MR-Verhältnisse der abrupten und der spiralförmigen DW für $\alpha = 180^\circ$ ebenfalls aufgeführt. Die MR-Verhält-

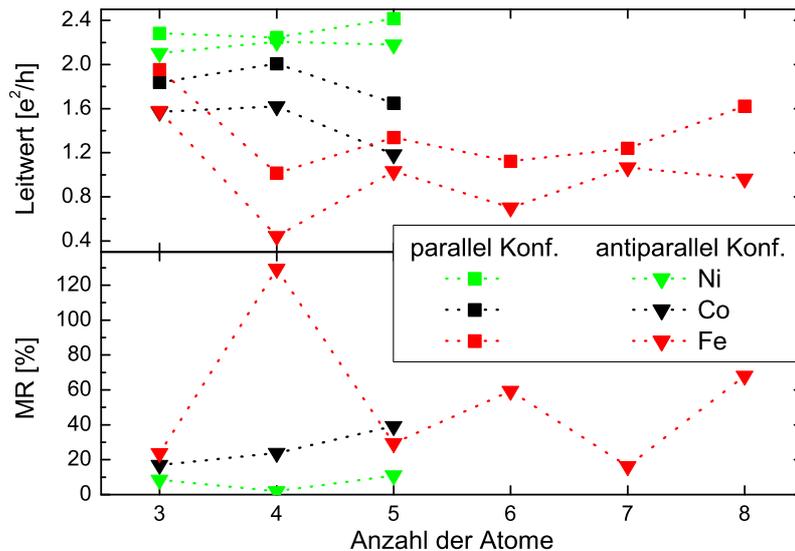


Abbildung 3.6: Berechnete Leitwerte (oben) und MR-Verhältnisse (unten) für Ni, Co und Fe Nanodrähte mit verschiedenen Längen [E3].

nisse des antiparallelen Falls betragen in der relaxierten magnetischen Konfiguration um 20% für die Nanodrähte mit einer Länge von 3 und 4 Atomen und um 40% für die Länge von 5 Atomen. Die abrupte DW zeigt im Gegensatz dazu ein starkes Ansteigen des MR-Verhältnisses von 60% für $N=3$ und bis zu 110% für $N=5$. Die spiralartige DW ergibt nur sehr kleine MR-Verhältnisse, insbesondere für den 3-atomigen Nanodraht mit $MR = 3.7\%$. Diese großen Unterschiede in den MR-Verhältnissen sind eine Folge der stark unterschiedlichen Leitwerte in den verschiedenen magnetischen Beschreibungen, welche bereits diskutiert wurden.

In Abbildung 3.6 sind die Leitwerte und MR-Verhältnisse als Funktion der Länge des Nanodrahtes für alle 3 Materialien (Ni, Co und Fe) dargestellt. Man kann erkennen, dass Nickel sehr ähnliche Ergebnisse wie Kobalt zeigt, während Eisen ein starkes even-odd Verhalten aufweist. Dies liegt in der Struktur der DW begründet. Nickel hat ein sehr ähnliches Magnetisierungsprofil wie Kobalt. Lediglich die Größe der magnetischen Momente sind beim Nickel kleiner, jedoch sind die Bündelung der inneren Momente und der Separationswinkel sehr ähnlich (vergleiche Abbildung 3.2). Eisen hingegen zeigt ein even-odd Verhalten bei der Struktur der DW (siehe Abbildung 3.4), welches sich nun in den Transportgrößen niederschlägt. Die berechneten MR-Verhältnisse von Co und Ni sind kleiner als 40 % und zeigen nur eine schwache Abhängigkeit von der Länge des Nanodrahtes. Für Fe sind durch das starke even-odd Verhalten starke Schwankungen zwischen 20 % und 130 % zu beobachten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die magnetische Relaxation wichtig für die Berechnung der Transportgrößen ist. Die Beschreibung der magnetischen Struktur der DW mittels kollinearem Magnetismus liefert eine falsche Beschreibung des Magnetisierungsprofils. Dies liegt am abrupten Wechsel der Magnetisierungsrichtung. Infolge dessen ergeben sich kleinere Leitwerte und damit höhere MR-Verhältnisse. Das gleichverteilte Magnetisierungsprofil einer spiralartigen DW liefert im Gegensatz dazu zu hohe Leitwerte. Dies liegt an der Vernachlässigung des Separationswinkels,

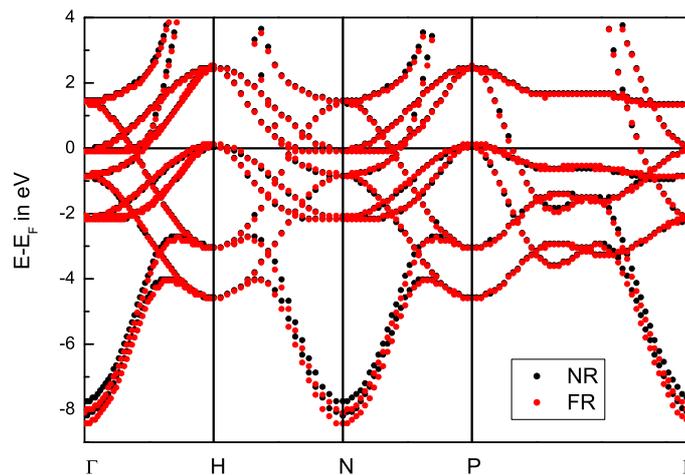


Abbildung 3.7: Bandstruktur von Fe bulk in nichtrelativistischer (NR) und vollrelativistischer (FR) Beschreibung.

welcher sich in der relaxierten Struktur einstellt. Damit sind die MR-Verhältnisse der spiralartigen DW-Beschreibung kleiner.

3.1.3 Magnetische Anisotropie

In den vorherigen Abschnitten wurde die Elektronenstruktur mittels einer nichtrelativistischen Beschreibung ermittelt. Das bedeutet, dass die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt wurde. In diesem Abschnitt wird in den Rechnungen diese zusätzliche Wechselwirkung, unter Benutzung der Dirac-Gleichung, berücksichtigt. Damit ist der Spinraum nicht mehr getrennt vom Ortsraum, sondern über den Spin-Bahn-Term gekoppelt. Dies hat zur Folge, dass das lokale magnetische Feld, hervorgerufen durch die Elektronenspins, in bestimmten Gitterrichtungen energetisch bevorzugt ist. Um die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf die verschiedenen Bereiche in dem System aus Nanodraht und Zuleitung besser zu verstehen, sollen diese hier zunächst getrennt voneinander betrachtet werden.

In Abbildung 3.7 ist die Bandstruktur von Fe bulk in nichtrelativistischer und vollrelativistischer Beschreibung zu sehen. Die Bandstruktur zeigt nur sehr kleine Änderungen im Vergleich zwischen den beiden Beschreibungen. Die Unterschiede sind vorrangig auf den Massenterm zurückzuführen. Die Größe der Spin-Bahn-Kopplung ist in Fe bulk sehr klein, weil Fe ein relativ leichtes Element ist. Dies zeigt sich auch in den sehr kleinen magnetischen Anisotropiewerten [70] im Mikro-Elektronenvoltbereich. Die Abweichungen zwischen nichtrelativistischer und vollrelativistischer Beschreibung betreffen im Wesentlichen die Zustände bei niedrigen Energien, während nahe der Fermienergie die Zustände im bulk nahezu unverändert sind (siehe Abbildung 3.8). Diese Aussagen lassen sich ebenso für Co und Ni bulk treffen. Damit ist der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die, beim Transport beteiligten, bulk Zustände vernachlässigbar.

In den Abbildungen 3.9, 3.10 und 3.11 sind die Bandstrukturen für einen unendlichen Nanodraht in nichtrelativistischer und vollrelativistischer Beschreibung im Vergleich dargestellt. Im nichtrelativistischen Fall ohne Spin-Bahn-Kopplung ist kei-

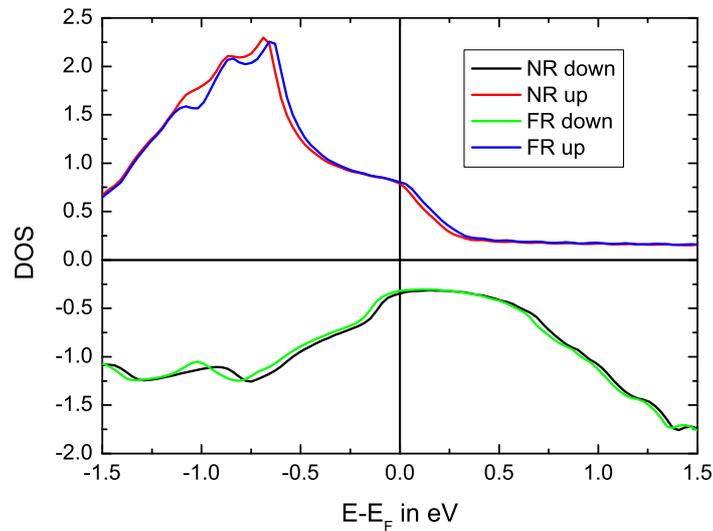


Abbildung 3.8: Zustanddichte von Fe bulk nahe der Fermienergie in nichtrelativistischer (NR) und vollrelativistischer (FR) Beschreibung. Durch Verwendung der Transformation zwischen $\kappa\mu$ -Darstellung und lms -Darstellung, kann auch in der vollrelativistischen Beschreibung die Zustanddichte für spin up und spin down erhalten werden. Es ist zu beachten, dass der Spin aber keine gute Quantenzahl mehr ist, weil die Dichtematrix nicht diagonal im Spinraum ist.

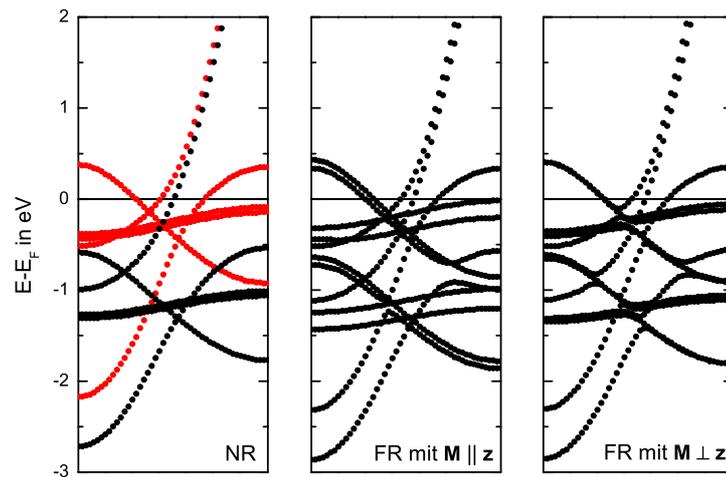


Abbildung 3.9: Bandstruktur eines unendlichen Ni Nanodrahtes in nichtrelativistischer (NR) und vollrelativistischer (FR) Beschreibung mit lokalem magnetischen Moment in oder senkrecht zur Drahtrichtung. Die roten und schwarzen Bänder kennzeichnen Minoritäts- und Majoritäts-Spin.

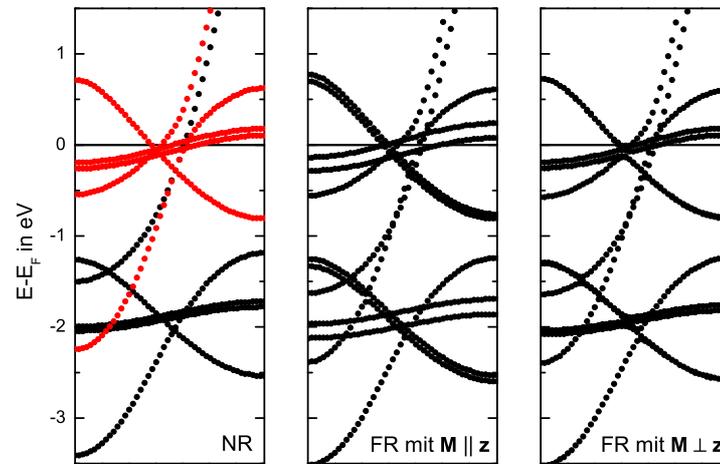


Abbildung 3.10: Bandstruktur eines unendlichen Co Nanodrahtes in nichtrelativistischer (NR) und vollrelativistischer (FR) Beschreibung mit lokalem magnetischen Moment in oder senkrecht zur Drahrichtung. Die roten und schwarzen Bänder kennzeichnen Minoritäts- und Majoritäts-Spin.

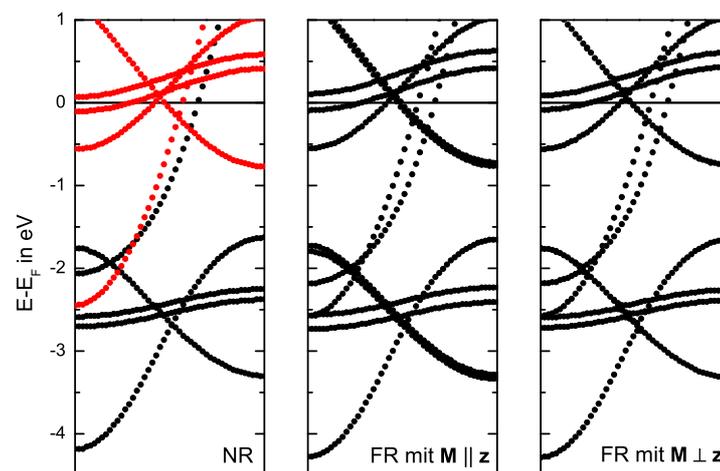


Abbildung 3.11: Bandstruktur eines unendlichen Fe Nanodrahtes in nichtrelativistischer (NR) und vollrelativistischer (FR) Beschreibung mit lokalem magnetischen Moment in oder senkrecht zur Drahrichtung. Die roten und schwarzen Bänder kennzeichnen Minoritäts- und Majoritäts-Spin.

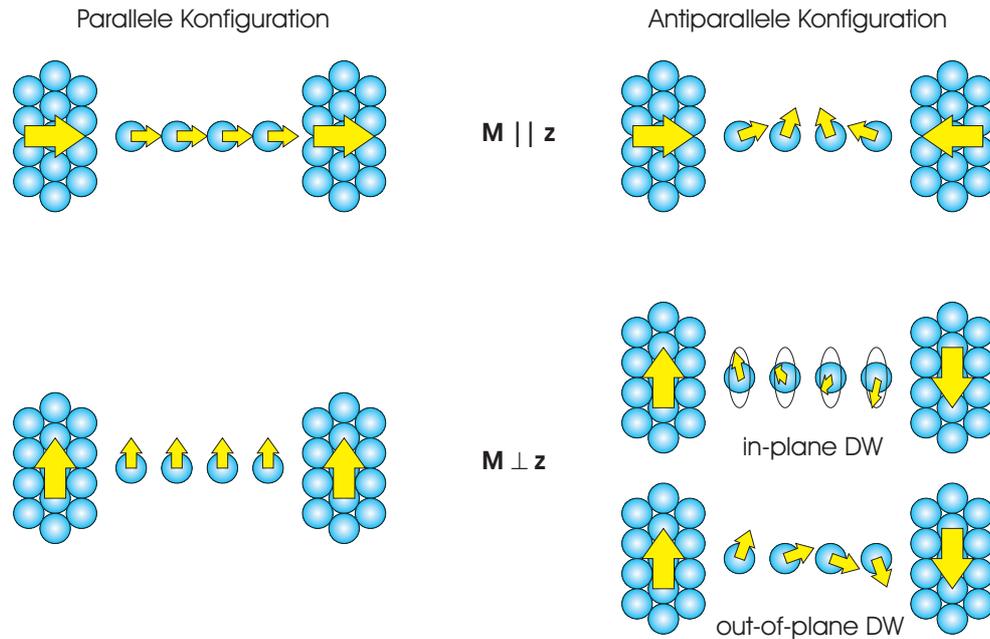


Abbildung 3.12: Betrachtete magnetische Strukturen des Nanodrahtes in der vollrelativistischen Beschreibung. Links: Parallele Ausrichtung der Magnetisierungsrichtungen der Zuleitungen parallel oder senkrecht zur Drahtrichtung. Rechts: Antiparallele Ausrichtung der Magnetisierungsrichtungen der Zuleitungen parallel oder senkrecht zur Drahtrichtung. Im antiparallelen Fall mit senkrechter Ausrichtung der Magnetisierung der Zuleitung kann die Domänenwand sich “in plane” oder “out of plane” zur Oberfläche der Zuleitungen ausbilden.

ne Magnetisierungsachse ausgezeichnet und die Bänder können nach Majoritäts- und Minoritäts-Spin klassifiziert werden (rote und schwarze Datenpunkte). Im vollrelativistischen Fall ist, infolge der Spin-Bahn-Kopplung, die Aufspaltung und Verschiebung der Bänder unterschiedlich in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} relativ zur Richtung des Drahtes \mathbf{z} . Der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung geht deutlich aus den Abbildungen 3.9, 3.10 und 3.11 hervor, wenn die Magnetisierungsrichtung in Drahtrichtung liegt ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{z}$). Eine drastische Änderung tritt auf, wenn die Magnetisierungsrichtung senkrecht zum Draht steht ($\mathbf{M} \perp \mathbf{z}$). In diesem Fall ist der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung deutlich schwächer. Die Bandstruktur zeigt damit ein sehr ähnliches Bild, wie in der nichtrelativistischen Rechnung ohne Spin-Bahn-Kopplung. Nur in der Nähe von Kreuzungspunkten von Bändern zeigt sich der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung. Da die Aufspaltung, infolge der Spin-Bahn-Kopplung, auch Zustände an der Fermienergie betrifft, ist ein Einfluss auf den elektronischen Transport zu erwarten. Im übernächsten Abschnitt soll darauf näher eingegangen werden.

Magnetische Relaxation mit Spin-Bahn-Kopplung

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Richtung der Magnetisierung relativ zur Drahtachse für die Elektronenstruktur entscheidend ist. Aus diesem Grund sind mehrere Konfigurationen mit paralleler und antiparalleler Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung möglich. In Abbildung 3.12 sind die betrachteten magnetischen Konfigurationen schematisch dargestellt. Für die parallele Ausrichtung der Magnetisierungen der

beiden Zuleitungen können diese entweder parallel oder senkrecht zu der Drahtachse orientiert sein. Diese sollen im Folgenden mit $P(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z})$ und $P(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$ bezeichnet werden. Im Falle der antiparallelen Ausrichtung der beiden Elektrodenmagnetisierungen können diese ebenfalls parallel oder senkrecht zur Drahtachse orientiert sein, welche analog im Nachfolgenden mit $AP(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z})$ und $AP(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$ bezeichnet werden. Dabei ergeben sich für den antiparallelen Fall mit senkrechter Ausrichtung der Magnetisierung der Zuleitung zwei mögliche Szenarien. Die magnetischen Momente der Drahtatome stehen immer senkrecht zur Drahtachse und rotieren innerhalb einer Ebene, die parallel zur Elektrodenoberfläche verläuft oder sie rotieren außerhalb dieser Ebene. Diese beiden möglichen Domänenwandprofile werden im Nachfolgenden mit ip (in plane) und op (out of plane) bezeichnet.

Die im letzten Abschnitt für den nichtrelativistischen Fall diskutierten Systeme, bestehend aus Nanodraht zwischen zwei halbunendlichen Zuleitungen, wurden nochmals mittels der vollrelativistischen Beschreibung gerechnet. Dabei wurde erneut die Elektronenstruktur selbstkonsistent, unter Einbeziehung der magnetischen Orientierungen, gelöst. Wie schon im nichtrelativistischen Fall, ergibt sich für die parallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierungen die ferromagnetische Lösung als energetisch bevorzugt. Die Spin-Bahn-Kopplung ist dabei im Vergleich zur ferromagnetischen Kopplung zu schwach, um die magnetischen Orientierungen gegeneinander auszulenken. Sind die Elektroden antiparallel zueinander magnetisiert, bildet sich erneut eine Domänenwand aus.

In Abbildung 3.13 sind die magnetisch relaxierten Domänenwände für die verschiedenen antiparallelen Konfigurationen für den Kobalt-Nanodraht gezeigt. Es konnten für alle Strukturen die in Abbildung 3.12 möglichen antiparallelen Konfigurationen als stabile Lösung erhalten werden, wenn die Randbedingungen für die Elektroden entsprechend gewählt wurden. Da sich für diese möglichen Lösungen die lokalen magnetischen Momente innerhalb einer Ebene zwischen den beiden Elektrodenmagnetisierungen bewegen, sind nur die relativen Winkel innerhalb dieser Ebene dargestellt. Zum Vergleich ist nochmals die nichtrelativistische Lösung ohne Spin-Bahn-Kopplung aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sich im vollrelativistischen Fall sehr ähnliche Domänenwandprofile einstellen. Jedoch ist zu beachten, dass sich diese dennoch in ihrer Art der Spinrotation relativ zum Gitter unterscheiden (siehe Abbildung 3.12). Die sehr ähnliche Struktur in relativen Winkeln zeigt, dass die ferromagnetische Kopplung dominierend für das magnetische Profil der Domänenwand ist. Die Spin-Bahn-Kopplung hat nur einen geringen Einfluss auf die relativen Orientierungen der magnetischen Momente. Somit zeigen sich dieselben Merkmale, wie der "Separationswinkel" und die gebündelte Formierung, für die magnetische Struktur der Domänenwand, die umso ausgeprägter sind, je größer das magnetische Moment des Systems ist.

Die Größe der Spin- und Orbitalmomente im Nanodraht und in der Oberflächenregion der Elektroden für parallele und antiparallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung ist in Abbildung 3.14 für den Nickel Nanodraht dargestellt. Die Verteilung der Spinmomente entlang des Drahtes ist dem bereits diskutierten nichtrelativistischen Fall (siehe Abbildung 3.3) sehr ähnlich. Es ist dieselbe Erhöhung der lokalen Spinmomente innerhalb des Drahtes, verursacht durch die verringerte Koordination, zu erkennen. Die Reduktion der Spinmomente innerhalb des Drahtes in der antiparallelen Konfiguration im Vergleich zur parallelen, infolge der veränderten Kopplungen, ist ebenfalls identisch zum nichtrelativistischen Fall. Weiterhin zeigt sich, dass die verschiedenen parallelen Konfigurationen (schwarze Datenpunkte in Abbildung 3.14) sich nicht merklich un-

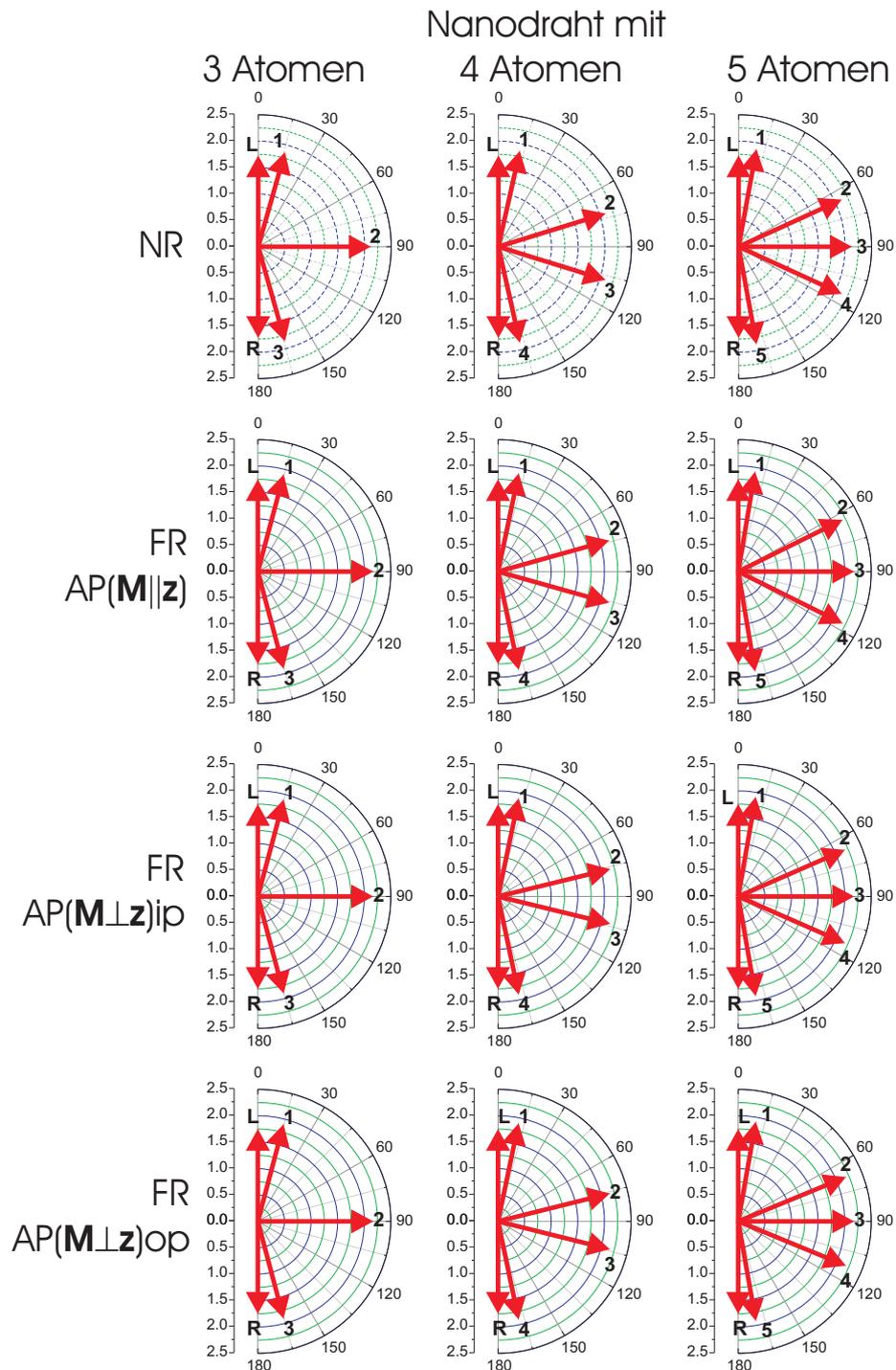


Abbildung 3.13: Richtung und Größe der magnetischen Momente entlang des Nanodrahtes für eine antiparallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung. Die Länge des Nanodrahtes ändert sich von 3 auf 5 Atome (von links nach rechts). Nanodraht und Elektroden sind aus Kobalt. Die Beschriftung L(R) steht für das magnetische Moment der Oberflächenatome der linken (rechten) Elektrode, während die Zahlen an den einzelnen magnetischen Momenten für deren Atomposition im Nanodraht stehen (von links gezählt). Die verschiedenen Domänenwandstrukturen sind wie in Abbildung 3.12 erklärt.

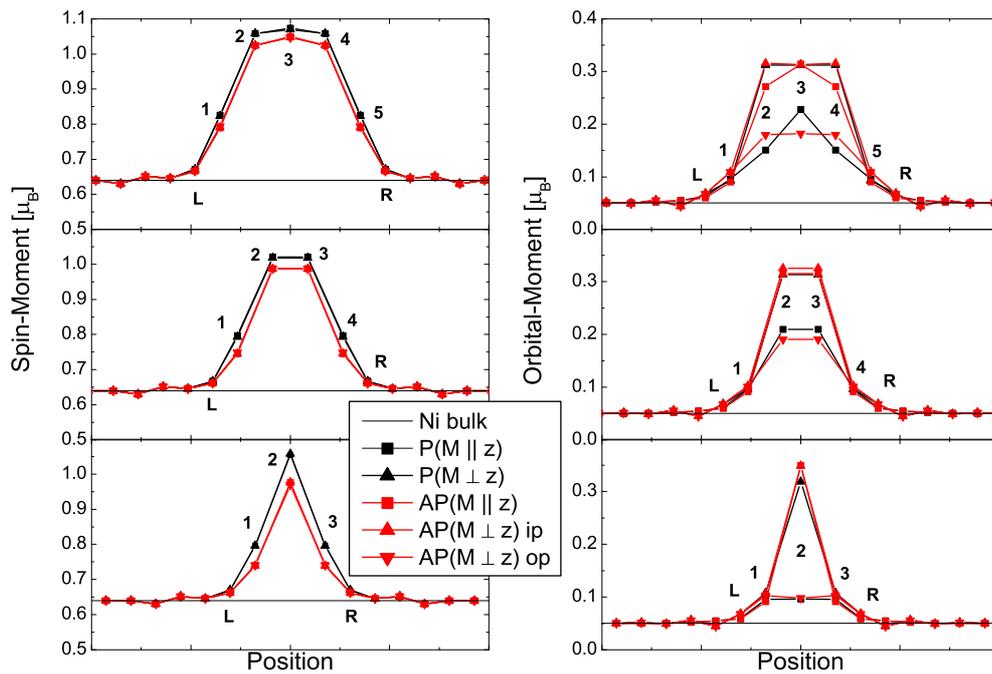


Abbildung 3.14: Größe der Spin- und Orbitalmomente (Komponente entlang der lokalen Magnetisierungsrichtung) entlang eines Nanodrahtes aus Nickel in der parallelen (P) und antiparallelen (AP) Konfiguration, für verschiedene Längen des Nanodrahtes. Die Beschriftung L(R) steht für das Moment der Oberflächenatome der linken(rechten) Elektrode, während die Zahlen an den einzelnen Momenten für deren Atomposition im Nanodraht stehen (von links gezählt). Zum Vergleich sind die Momente des bulk Kristalls als durchgehende Linie gegeben.

terscheiden. Selbiges gilt für die antiparallelen Konfigurationen (rote Datenpunkte in Abbildung 3.14). Dies gilt jedoch nicht für die Orbitalmomente entlang der Magnetisierungsrichtung. Diese zeigen, dass die Konfigurationen $P(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$, $AP(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z})$ und $AP(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$ ip höhere Orbitalmomente innerhalb des Drahtes im Vergleich zu den Konfigurationen $P(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z})$ und $AP(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$ op besitzen. Die Konfigurationen mit den erhöhten Orbitalmomenten sind gerade diejenigen, welche eine (nahezu) senkrechte Orientierung der lokalen magnetischen Momente innerhalb des Drahtes in Bezug auf die Drahtachse haben (siehe Abbildung 3.12). Die kleineren Orbitalmomente in den Konfigurationen $P(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z})$ und $AP(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$ op sind hingegen (nahezu) parallel zum Draht orientiert. Die Unterschiede in den Orbitalmomenten sind ein Indiz für einen Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung innerhalb des Nanodrahtes. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem letzten Abschnitt. Dort wurde für die unendlichen Drähte gezeigt, dass sich die Zustände in Abhängigkeit der Orientierung der Magnetisierung relativ zur Drahtachse verschieben. Derselbe Effekt ist nun hier auch für die Nanodrähte zwischen den Zuleitungen erkennbar. Durch die veränderten Zustände ist ein Effekt auf den elektronischen Transport zu erwarten, der im nächsten Abschnitt untersucht werden soll.

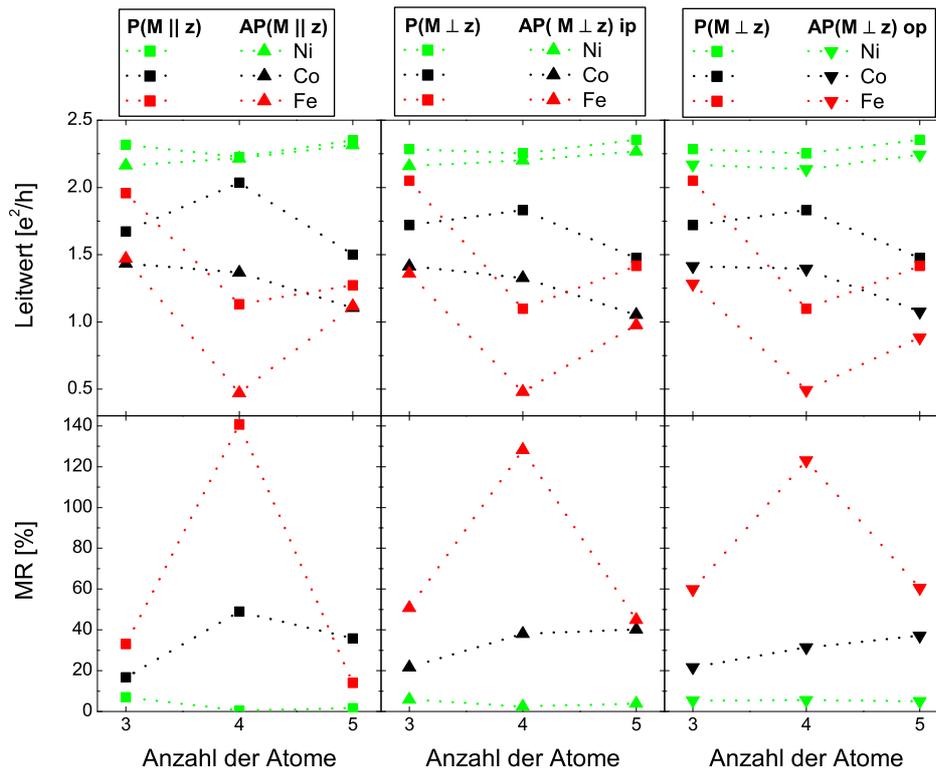


Abbildung 3.15: Berechnete Leitwerte (oben) und MR-Verhältnisse (unten) für Ni, Co und Fe Nanodrähte mit verschiedenen Längen. Die verschiedenen magnetischen Konfigurationen entsprechen denen in Abbildung 3.12.

Einfluss der magnetischen Anisotropie auf den elektronischen Transport

Die Abbildung 3.15 zeigt die berechneten Leitwerte für die verschiedenen magnetischen Konfigurationen aus Abbildung 3.12 für die Ni, Co und Fe Nanodrähte. Im Vergleich zu den Rechnungen ohne Spin-Bahn-Kopplung (siehe Abbildung 3.6) sind nur geringe Unterschiede festzustellen. Dies liegt an dem geringen Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf das magnetischen Profil der DW, was im letzten Abschnitt diskutiert wurde. Die Unterschiede in den Leitwerten der verschiedenen parallelen Konfigurationen ist kleiner als $0.2e^2/h$. Für die antiparallelen Konfigurationen sind die Unterschiede in einem vergleichbaren Bereich. Damit ist der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung auf die Transportgrößen eine Größenordnung kleiner als der MR-Effekt, der von der DW hervorgerufen wird. Demzufolge sind die berechneten MR-Verhältnisse von rund 10% für Nickel, bis zu 40% für Kobalt und bis zu 130% für Eisen im selben Rahmen wie die zuvor ohne Spin-Bahn-Kopplung berechneten Größen. Nichtsdestotrotz bleibt die magnetische Relaxation wichtig für die korrekte Beschreibung der DW und des daraus resultierenden MR-Verhältnisses.

Um die Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf den elektronischen Transport separat vom MR-Effekt der DW zu untersuchen, wird der anisotrope MR-Effekt (AMR) betrachtet. Der zuvor diskutierte MR-Effekt ist auf die Reorientierung der magnetischen Momente infolge der Rotation der Elektrodenmagnetisierung gegeneinander

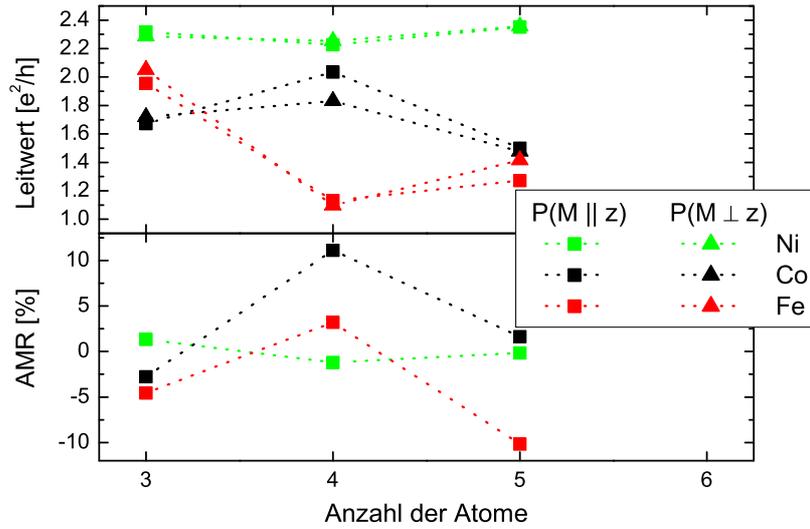


Abbildung 3.16: Berechnete Leitwerte (oben) und AMR-Verhältnisse (unten) für Ni, Co und Fe Nanodrähte mit verschiedenen Längen für die parallele Ausrichtung der Elektrodenmagnetisierung parallel $P(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z})$ und senkrecht $P(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$ zur Drahtachse (siehe Abbildung 3.12).

zurückzuführen. Der AMR-Effekt ist dagegen eine Folge der einheitlichen Rotation aller, parallel zueinander ausgerichteten, magnetischen Momente relativ zur Achse des Nanodrahtes. Diese sind in ihrer Elektronenstruktur und damit in den Transportgrößen nicht mehr äquivalent wie im Falle der nichtrelativistischen Beschreibung. Um diese Unterschiede zu verdeutlichen, sind in Abbildung 3.16 die Leitwerte und das resultierende AMR-Verhältnis für die beiden parallelen Ausrichtungen der Elektrodenmagnetisierung dargestellt. Als Definition des AMR-Verhältnisses wurde folgende Definition verwendet

$$AMR = \frac{g(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z}) - g(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})}{g(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})}, \quad (3.3)$$

wobei $g(\mathbf{M} \parallel \mathbf{z})$ und $g(\mathbf{M} \perp \mathbf{z})$ die Leitwerte für parallele bzw. antiparallele Orientierung der magnetischen Momente relativ zur Drahtachse sind. Damit ist die Stromrichtung, welche in Richtung der Drahtachse liegt, ebenfalls parallel oder antiparallel zur Magnetisierungsachse. Die resultierenden AMR-Verhältnisse zeigen positive wie negative Werte in Abhängigkeit der Drahtlänge. Die Werte für das AMR-Verhältnis sind kleiner als 2% für Nickel und bis zu 10% für Kobalt und Eisen.

Zusammenfassend ist der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf das relaxierte Magnetisierungsprofil der DW relativ gering. Dies liegt daran, dass die Wechselwirkung zwischen den zueinander verdrehten magnetischen Momenten größer ist, als die Spin-Bahn-Kopplung. Daraus resultiert auch ein geringer Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf den Leitwert und die MR-Verhältnisse einer DW. Die Wirkung ist jedoch deutlicher am AMR-Effekt erkennbar. Dieser ist eine Größenordnung kleiner als der MR-Effekt, der durch die DW hervorgerufen wird.

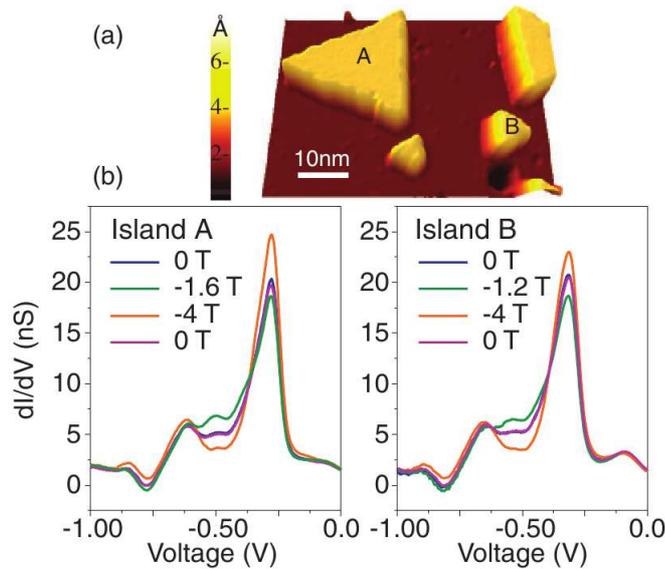


Abbildung 3.17: Oben: Topographische 3-dimensionale Ansicht von Co-Inseln auf der Cu(111)-Oberfläche. Unten: differentieller Leitwert dI/dV als Funktion der angelegten Spannung für unterschiedliche angelegte magnetische Felder für zwei verschiedene Inselgrößen [75].

3.2 Spinaufgelöste Rastertunnelmikroskopie von Co auf Cu(111)

Die Spinaufgelöste Rastertunnelmikroskopie (Spin-resolved scanning tunneling microscopy ... spin-STM) ist ein leistungsfähiges Werkzeug, um magnetische Eigenschaften auf atomarer Ebene zu untersuchen [6]. Die relative Spinorientierung der magnetischen Momente von Probe und STM-Spitze resultieren in einem Spinkontrast des Tunnelstromes. Jedoch liefert die Messung des Kontrastes keine Aussage über die individuelle Änderung der Spinorientierung der Probe oder der STM-Spitze infolge eines externen magnetischen Feldes. Dies liegt daran, dass der Spinkontrast nur von der relativen Spinorientierung von Probe und STM-Spitze zueinander abhängt. Somit kann die Spinstruktur der beiden Elektroden des Systems (STM-Spitze und Probe) nicht direkt aus der Messung gewonnen werden, ohne Modellannahmen zu treffen. In diesem Zusammenhang ist die Rolle von theoretischen Berechnungen von großer Bedeutung, um die magnetische Struktur zu bestimmen. In früheren Veröffentlichungen wurde die Rolle einer Elektrode unter der Annahme vernachlässigt, dass die STM-Spitze [71, 72] oder die Probe [73, 74] eine feste Magnetisierung selbst unter dem Anlegen eines externen magnetischen Feldes hat.

In diesem Abschnitt soll das System aus Co auf der Cu(111)-Oberfläche untersucht werden. In Abbildung 3.17(a) ist die experimentell gemessene topographische Ansicht der auf der Cu(111)-Oberfläche gewachsenen Co-Inseln zu sehen. Diese wurden mittels einer mit Chrom überzogenen Wolfram-Spitze untersucht. Der differentielle Leitwert dI/dV als Funktion der Spannung für verschiedene magnetische Feldstärken ist in Abbildung 3.17(b) für zwei verschieden große Inseln dargestellt. Dabei ist deutlich ein Maximum bei $-0.3V$ erkennbar. Weiterhin wurden für verschiedene Stärken des magnetischen Feldes unterschiedliche Spektren gemessen, was auf eine Änderung

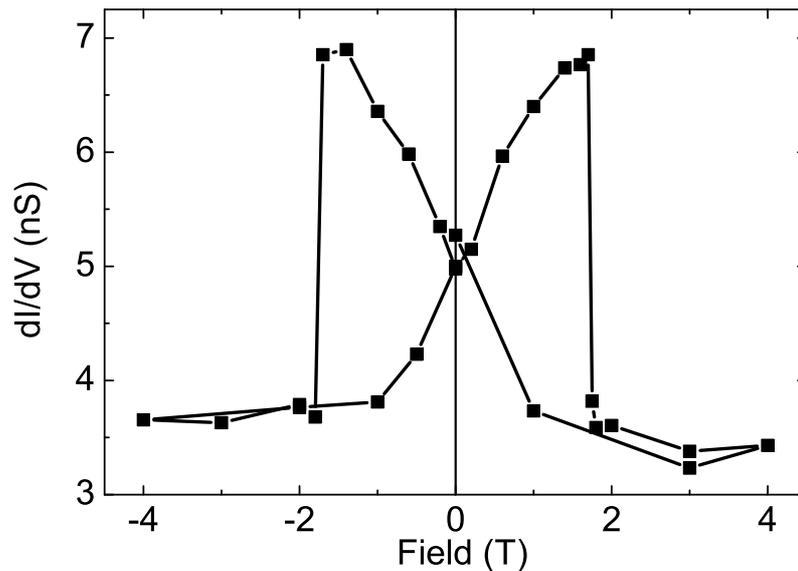


Abbildung 3.18: Hysteresekurve des differentiellen Leitwertes als Funktion des magnetischen Feldes für eine Co-Insel [E5].

der magnetischen Struktur des Systems schließen lässt. In Abbildung 3.18 ist der differentielle Leitwert dI/dV als Funktion des äußeren magnetischen Feldes für dieses System gezeigt. Die beobachtete Hysteresekurve während eines kompletten Durchlaufes des angelegten magnetischen Feldes gleicht einer sogenannten “butterfly”-Kurve, welche aus Tunnelmagnetwiderstandsmessungen [76] bekannt ist. Diese Ergebnisse legen nahe, dass nicht nur die Co-Inseln sondern auch die verwendete Chrom-Spitze ihre magnetische Ordnung als Antwort auf das angelegte äußere magnetische Feld ändern. Diese Beobachtung ist im Widerspruch zu vorhergehenden Publikationen, in denen von einer festen Spin-Orientierung der Chrom-Spitze ausgegangen wurde.

Um diese experimentell gewonnenen Daten theoretisch zu untermauern, soll im Abschnitt 3.2.1 die magnetische Struktur der experimentellen Geometrie genauer untersucht werden. Das Ziel ist dabei, die experimentellen Hysteresekurven aus Abbildung 3.18 zu erklären. Anschließend wird im Abschnitt 3.2.2 auf den Oberflächenzustand von Co auf der Cu(111)-Oberfläche eingegangen, um die Ursache für das Maximum in den dI/dV -Spektren aus Abbildung 3.17(b) zu erläutern.

3.2.1 Leitwert als Funktion der Spin-Orientierung

Die experimentell gemessene Hysterese des differentiellen Leitwertes als Funktion des externen magnetischen Feldes (siehe Abbildung 3.18) zeigen einen sinusförmigen Verlauf mit steigendem Feld bis zu einem kritischen Wert von $\pm 1.75T$. Bei diesem ändert sich der Leitwert abrupt. Die Messung an Inseln verschiedener Größe mit derselben STM-Spitze zeigten verschiedene kritische Feldwerte [75]. Somit kann dieser Unterschied den Eigenschaften der Inseln (beispielsweise Größe, Form, Stapelfolge) zugeschrieben werden. Jedoch verbleibt der sinusförmige Verlauf dabei unverändert. Dies lässt vermuten, dass nicht nur die Co-Inseln sondern auch die Chrom-Spitze ihre

	FM	AFM1	AFM2	AFM3
Atom 1	4.63	4.43	4.49	4.56
Atom 2	4.21	-4.15	3.97	4.07
Atom 3	4.21	-4.15	-4.01	4.07
Atom 4	4.21	-4.15	-4.01	-3.91
M_{Total}	17.26	-8.02	0.45	8.80
$E - E_{FM}$ in mRy	0.00	-48.10	-76.08	-60.24

Tabelle 3.1: Lokale magnetische Momente in μ_B der simulierten Chrom-Spitze in der Tetraederform. M_{Total} ist das magnetische Gesamtmoment der Spitze und $E - E_{FM}$ der Unterschied in der Gesamtenergie relativ zur ferromagnetischen Lösung [E5].

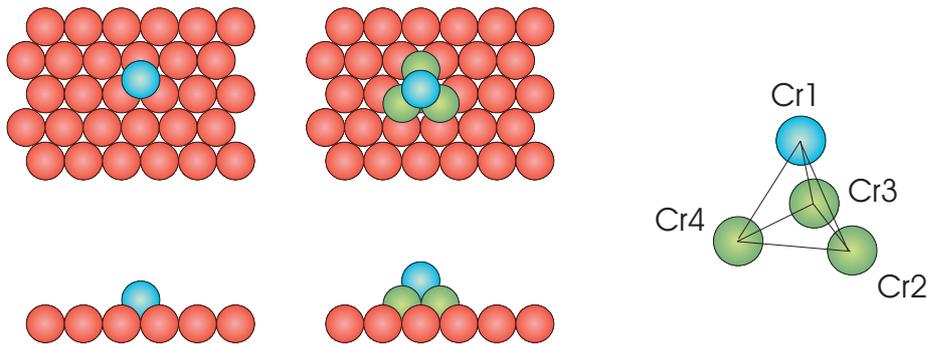


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der in den Rechnungen verwendeten Spitzen, mit einem einzelnen Chrom-Atom (links) und einem Tetraeder aus Chrom-Atomen (rechts).

Spin-Orientierung infolge des angelegten magnetischen Feldes ändert. Damit ist das sinusförmige Verhalten eine kontinuierliche Umorientierung der magnetischen Momente der Chrom-Spitze, während die abrupte Änderung der plötzlichen Ummagnetisierung der Co-Inseln zuzuschreiben ist.

Um diese Aussage zu untermauern, wird die experimentelle Tunnelgeometrie theoretisch simuliert. Dabei werden zwei halbunendliche Cu(111)-Elektroden, eine mit 2 Monolagen Co bedeckt und eine mit einem Cluster von Chrom-Atomen, die eine Spitze bilden, verwendet. Die beiden Elektroden sind dabei durch eine Vakuumbarriere von 3 äquivalenten Cu Monolagen getrennt. Als Spitze werden ein einzelnes Chrom-Atom und ein Tetraeder bestehend aus vier Chrom-Atomen verwendet (siehe Abbildung 3.19). Für die Tetraeder-Spitze wurden alle mögliche kollinearen Spinkonfigurationen der atomaren magnetischen Momente berechnet. In Tabelle 3.1 sind die einzelnen magnetischen Momente für die verschiedenen magnetischen Lösungen aufgeführt. Dabei ist Atom 1 die Spitze des Tetraeders in Richtung der Vakuumbarriere und die Atome 2 bis 4 die auf der Oberfläche aufliegende Basis des Tetraeders. Weil das Atom 1 eine niedrigere Koordinationszahl als die anderen Atome hat, ist dessen magnetisches Moment höher als das der anderen. Als Folge ist die Gesamtmagnetisierung M_{Total} der Spitze für alle magnetischen Konfigurationen von Null verschieden. Damit hat die Chrom-Spitze eine verbleibende Magnetisierung, die mit dem äußeren magnetischen Feld wechselwirkt. Die berechneten Gesamtenergien zeigen, dass die energetisch bevorzugte Konfiguration die AFM2-Konfiguration ist. Bei dieser haben 2 Atome ein lokales Moment in der einen Richtung, während die lokalen Momente der anderen beiden Atome in die ent-

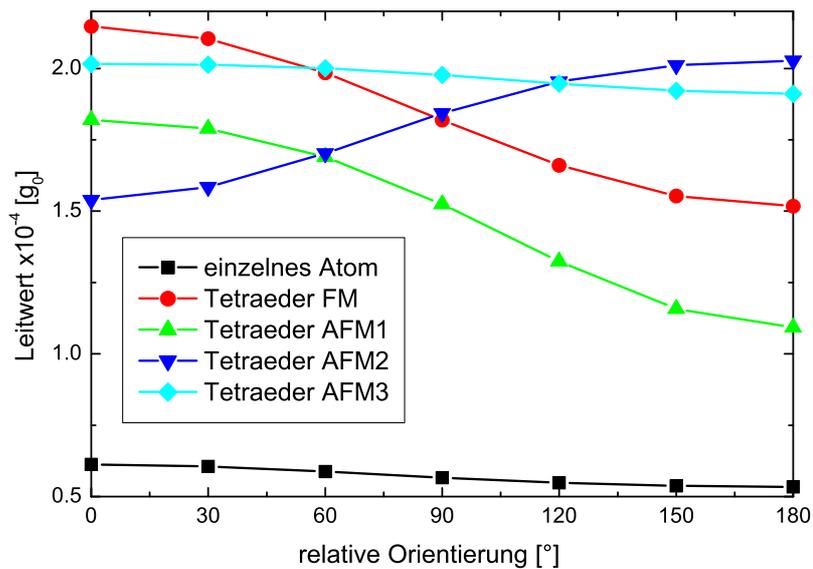


Abbildung 3.20: Leitwert als Funktion des relativen Winkels zwischen den Magnetisierungen der Co-Lagen und der Chrom-Spitze. Die verschiedenen Kurven wurden mit einem einzelnen Chrom-Atom und einer Tetraederspitze berechnet [E5].

gegengesetzte Richtung weisen. Im Falle des einzelnen Chrom-Atoms als Spitze ist das magnetische Moment des Atoms $4.31\mu_B$. Diese Simulation der Spitze durch einzelne Atome ist fern von den experimentellen Gegebenheiten, in der mindestens 40 Monolagen Chrom aufgetragen werden. Eine andere mögliche Annahme [77] ist, dass die Spitze einen Antiferromagnet mit verschwindender Gesamtmagnetisierung analog zum Chrom-Idealkristall darstellt. Jedoch selbst im Fall von mehreren Monolagen Chrom sorgt die scharfe Spitze, welche im STM-Aufbau verwendet wird, dafür, dass die Spitze nicht das Verhalten vom Chrom-Idealkristall hat. Die veränderte Koordinationszahl an den letzten Atomen der Spitze hat auch dann ein erhöhtes lokales magnetisches Moment zur Folge. Dieser Unterschied in den lokalen Momenten führt zu unkompenzierten magnetischen Momenten, welche eine von Null verschiedene Magnetisierung der Spitze zur Folge haben. In diesem Sinne sollen die verwendeten simulierten Spitzen, bestehend aus nur wenigen Atomen, nur idealisiert dem experimentellen Aufbau entsprechen, indem sie eine Restmagnetisierung und die scharfe Spitze aufweisen.

Um den Einfluss der verschiedenen Spinkonfigurationen der Chrom-Spitze auf den Tunnelstrom zu untersuchen, wird der Leitwert in Abhängigkeit von der relativen Orientierung der Magnetisierungen von der Co-Lage und der Spitze betrachtet (siehe Abbildung 3.20). Unabhängig von der genauen geometrischen und magnetischen Konfiguration der Chrom-Spitze ist ein sinusförmiger Verlauf zu sehen. Die unterschiedlichen Geometrien und Spinkonfigurationen ändern nur den quantitativen nicht aber den charakteristischen Verlauf. Damit ist auch für eine realistische Spitze ein qualitativ gleiches Bild zu erwarten wie für die verwendeten idealisierten Spitzen. Weiterhin unterstützen die Rechnungen die experimentellen Beobachtungen und zeigen, dass der Leitwert des Tunnelstroms sich kontinuierlich mit der relativen Orientierung der Magnetisierungen ändert. Vergleicht man die berechneten Leitwertkurven (Abbildung 3.20) mit den gemessenen dI/dV -Kurven (Abbildung 3.18), so ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die

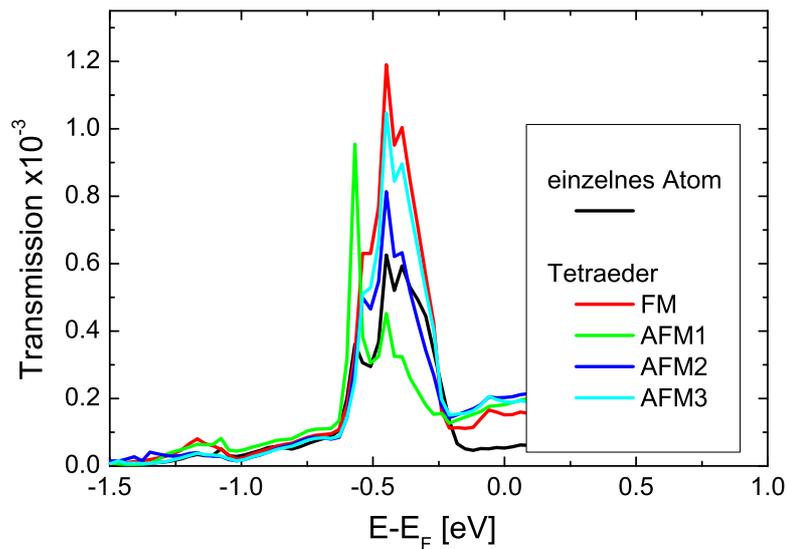


Abbildung 3.21: Transmission als Funktion der Energie für das Tunnelsystem, bestehend aus 2 Monolagen Co auf Cu(111) und verschiedenen idealisierten Chrom-Spitzen auf Cu(111).

Chrom-Spitze ihre Magnetisierung unter Einwirkung eines externen magnetischen Feldes ändert. Dies steht im Widerspruch zu den Annahmen in anderen Veröffentlichungen [77], in denen von einer verschwindenden Gesamtmagnetisierung der Chrom-Spitze ausgegangen wird. Diese Annahme beruht auf dem antiferromagnetischen Verhalten vom Chrom-Idealkristall.

3.2.2 Oberflächenzustand von Co auf Cu(111)

In diesem Abschnitt soll das experimentell bestimmte dI/dV -Spektrum aus Abbildung 3.17(b) theoretisch untersucht werden. Dazu werden dieselben idealisierten Chrom-Spitzen aus dem letzten Abschnitt verwendet und die Transmission als Funktion der Energie berechnet, welche in Abbildung 3.21 zu sehen sind. Da der differentielle Leitwert proportional zur Transmission ist, können diese Kurven direkt mit den gemessenen dI/dV -Spektren verglichen werden. Es ist auffällig, dass das Maximum in den Transmissionskurven bei zirka -0.5 eV liegt, was nicht zu dem experimentellen Wert von -0.3 V passt. Um diese Abweichung zu verstehen, muss der Ursprung für das Maximum verstanden werden. Da im Experiment eine negative Spannung für einen Stromfluss von der Probe zur Spitze steht, sind die Zustände in der Probe für den Tunnelstrom relevant. In Abbildung 3.22 ist dazu die lokale Zustandsdichte für die oberste Co-Monolage im direkten Vergleich zu einer der Transmissionskurven aus Abbildung 3.21 dargestellt. Das Maximum der Transmission korrespondiert mit dem Maximum der Minoritätszustandsdichte des d_{z^2} -Zustandes in der obersten Co-Monolage. Da dieser Zustand, im Gegensatz zu den anderen d-artigen Orbitalen, in Transportrichtung orientiert ist, klingt dieser schwächer ins Vakuum hin ab. Dies ist anhand der lokalen Zustandsdichte in der angrenzenden Vakuumlage erkennbar, welche ein signifikantes Maximum bei dieser Energie aufweist. Da die d-artigen Bänder von Cu aber bei viel

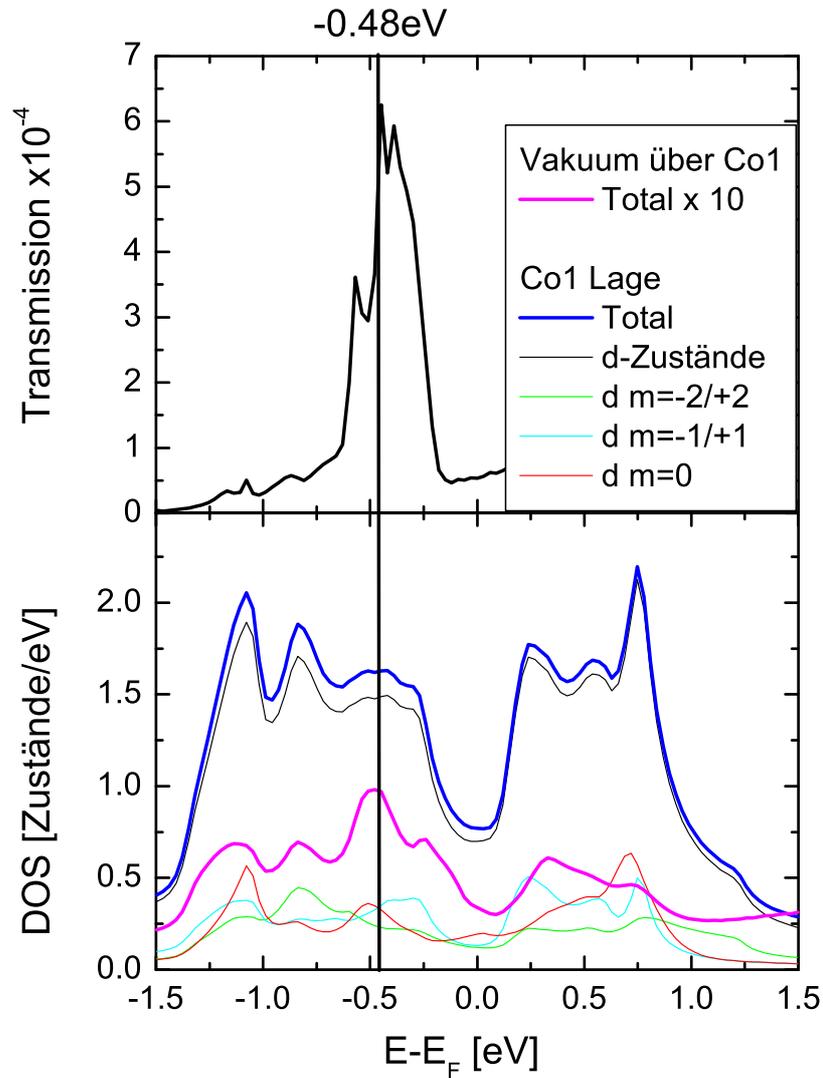


Abbildung 3.22: Oben: Transmission als Funktion der Energie für die Spitze mit einem einzelnen Chrom-Atom. Unten: Lokale Zustandsdichte der Minoritätszustände in der obersten Co-Monolage aufgelöst nach Symmetrien und lokale Zustandsdichte der direkt angrenzenden Vakuumlage.

niedrigeren Energien ($< -1.5eV$) liegen, klingen diese Zustände der Co Monolagen auch in Richtung des Cu-Substrates ab. Allerdings zeigt die Majoritätszustandsdichte der Co-Lagen keine charakteristischen Maxima in diesem Energiebereich. Somit handelt es sich um einen spinpolarisierten Oberflächenzustand von Co auf Cu(111).

In den bisherigen Rechnungen wurden die beiden Co-Monolagen mit dem idealen Lagenabstand von Cu in der (111)-Richtung betrachtet. Die energetische Position des Oberflächenzustandes hängt jedoch stark vom Lagenabstand ab. Um dies zu verdeutlichen, soll der Oberflächenzustand mittels freier Elektronen in zwei Dimensionen beschrieben werden. Dann gilt für die Dispersion des Zustandes

$$E(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar}{2m^*} \mathbf{k}_{\parallel}^2, \quad (3.4)$$

dabei ist E_0 der Bandboden des Oberflächenzustandes, m^* die effektive Elektronenmasse und \mathbf{k}_{\parallel} der Wellenvektor parallel zur Oberfläche. Der Bandboden E_0 ist dabei durch die senkrecht zur Oberfläche gegebene Potentiallandschaft bestimmt. Nimmt man dafür ein einfaches Potentialtopfmodell an, so bestimmt die Breite des Potentialtopfes den Bandboden E_0 . Ein schmalerer Potentialtopf verschiebt die Zustände zu höheren Energien. Anhand dieser einfachen Argumentation wird ersichtlich, dass der Lagenabstand der Co-Monolagen wichtig für die energetische Position des Oberflächenzustandes ist. Aus diesem Grunde wird das System noch geometrisch relaxiert betrachtet. Die mittels des VASP-Programmcodes ermittelten Lagenabstände betragen $0.99 \cdot d_{Cu}$ für den Abstand der unteren Co-Monolage zur nächsten Substratebene und $0.90 \cdot d_{Cu}$ für den Abstand der beiden Co-Lagen zueinander, wobei d_{Cu} für den Lagenabstand von Cu in der (111)-Richtung steht [78]. Die Berechnung der Elektronenstruktur und der Transmissionsfunktion mit den geometrisch relaxierten Ebenenpositionen sind in Abbildung 3.23 zu sehen. Der kleinere Lagenabstand zwischen den Co-Ebenen führt wie erwartet zu einer Verschiebung der d-Zustände zu höheren Energien, was sich wiederum in einer Verschiebung des Transmissionsmaximums niederschlägt. Das Maximum in der Transmissionsfunktion liegt in der relaxierten Geometrie bei $-0.39eV$. Dieser Wert liegt nah am experimentellen Maximum des dI/dV -Spektrums (siehe Abbildung 3.17(b))

In anderen Experimenten wurde dieser Oberflächenzustand von Co auf Cu(111) ebenfalls [79, 80, 81] gefunden, wobei dieser in Ref.[80] mit einer leicht anderen Energie $-0.43eV$ angegeben wurde. Es existieren jedoch auch experimentelle [82] und theoretische [83] Arbeiten, die keinen Oberflächenzustand von Co auf Cu(111) vorhersagen. Die theoretischen Berechnungen der elektronischen Struktur in Ref.[81] sind im Einklang mit den in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten der geometrisch unrelaxierten Oberfläche.

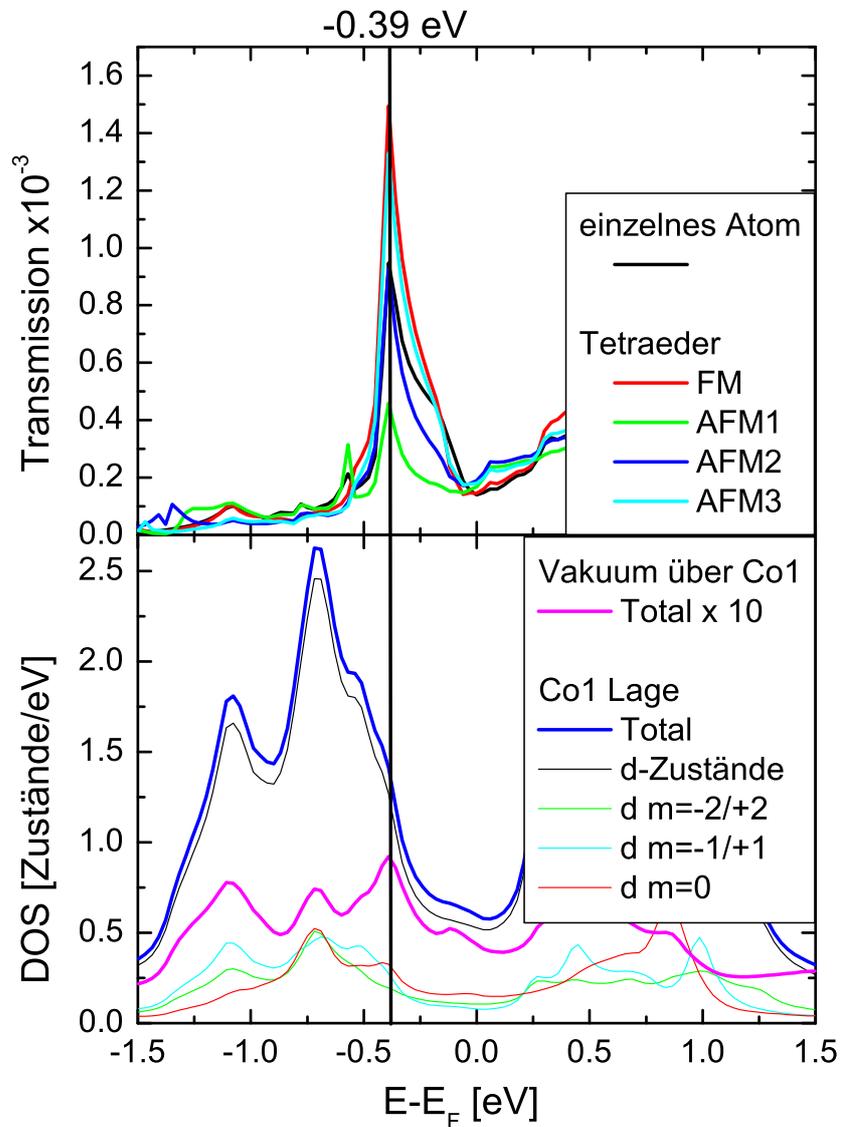


Abbildung 3.23: Oben: Transmission als Funktion der Energie für die Spitze mit einem einzelnen Chrom-Atom. Unten: Lokale Zustandsdichte der Minoritätszustände in der obersten Co-Monolage aufgelöst nach Symmetrien und lokale Zustandsdichte der direkt angrenzenden Vakuumlage. Die Co-Monolagen auf der Cu(111)-Oberfläche wurden geometrisch relaxiert.

Kapitel 4

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Konzept zur Relaxation der magnetischen Struktur in der nichtrelativistischen und der vollrelativistischen Beschreibung vorgestellt. Dieses wurde innerhalb der KKR-Methode implementiert. Mit Hilfe dieser Erweiterung wurden *ab initio* Berechnungen die Eigenschaften einer geometrisch auf einen Nanokontakt beschränkten Domänenwand untersucht. Die Nanokontakte bestanden aus einem monoatomaren ferromagnetischen Nanodraht, welcher sich zwischen zwei halbunendlichen Zuleitungen befindet. Es wurde gezeigt, dass das Magnetisierungsprofil der Domänenwand sich signifikant von Bloch- oder Néel-Wänden in bulk Systemen unterscheidet. Als besonderes Merkmal zeigt sich ein Separationswinkel der magnetischen Momente zwischen den äußersten Atomen des Drahtes und den inneren Drahtatomen. Die magnetischen Orientierungen der inneren Atome bündeln sich dabei um die Winkelhalbierende der Magnetisierungsrichtungen der Elektroden.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die magnetische Relaxation wichtig für die Berechnung der Transportgrößen ist. Die Ergebnisse unterscheiden sich deutlich, wenn die Domänenwand kollinear oder idealisiert beschrieben wird. Dies liegt an der Vernachlässigung des magnetischen Profils der Domänenwand, welches sich in der magnetisch relaxierten Struktur einstellt. Dabei liefert die kollineare Beschreibung zu hohe und die idealisierte Beschreibung zu niedrige MR-Verhältnisse im Vergleich zur magnetisch relaxierten Domänenwand.

Der Einfluss von der Spin-Bahn-Kopplung auf das relaxierte Magnetisierungsprofil der Domänenwand stellte sich als relativ gering heraus. Die Ursache liegt dabei an der starken ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den zueinander verdrehten magnetischen Momenten, welche größer ist als die Spin-Bahn-Kopplung. Daraus resultiert auch ein geringer Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf den Leitwert und die MR-Verhältnisse einer Domänenwand. Der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung ist isoliert vom MR-Effekt der Domänenwand anhand des AMR-Effektes deutlicher zu erkennen. Es wurde gezeigt, dass der AMR-Effekt eine Größenordnung kleiner als der MR der Domänenwand ist.

Weiterhin wurde eine Kombination von experimentellen und theoretischen Untersuchungen zu Co-Inseln auf der Cu(111)-Oberfläche präsentiert. Dabei wurde gezeigt, dass eine Chrom-Spitze im Spin-STM-Experiment unkompenzierte magnetische Momente aufweist. Damit wechselwirken nicht nur die Co-Inseln mit einem externen magnetischen Feld, sondern auch die Chrom-Spitze selbst. Dies steht im Widerspruch zu vorherigen Annahmen einer perfekt antiferromagnetischen Chrom-Spitze ohne resultierende Gesamtmagnetisierung. Es wurde die Elektronenstruktur von Co auf Cu(111)

untersucht und gezeigt, dass die experimentell gefundenen Peaks im dI/dV -Spektrum zu einem Oberflächenzustand mit d-Charakter im Co korrespondieren. Dabei zeigte sich, dass die geometrische Relaxation des Systems entscheidend für eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist.

Kapitel 5

Anhang

5.1 Strommatrixelemente

Eine Herleitung der Strommatrixelemente ist in den Referenzen [48, 49] zu finden. Im Unterschied zu der in diesem Abschnitt gezeigten Herleitung, beschränkt sich Referenz [48] auf die z-Komponente im nichtrelativistischen Fall. Während in Referenz [49] eine andere Darstellung der Greenschen Funktion und eine andere Integration über die Zellen gewählt wurde. Weiterhin wird in diesem Abschnitt auf die nichtkollineare Erweiterung der Strommatrixelemente eingegangen.

5.1.1 Nichtrelativistischer Stromoperator

Gleichung (2.219) lautet im nicht spinpolarisierten Fall

$$J_{L,L'}^{n,\mu}(z_1, z_2) = \frac{e\hbar}{2mi} \int_{V_n} d^3r R_L^n(\mathbf{r}; z_1)^\times \overleftrightarrow{\nabla}_\mu R_{L'}^n(\mathbf{r}; z_2) \quad (5.1)$$

$$= \tilde{J}_{L,L'}^{n,\mu}(z_1, z_2) - \tilde{J}_{L',L}^{n,\mu}(z_1, z_2)^*, \quad (5.2)$$

welche durch die Terme \tilde{J} mit einfach wirkender Ableitung ausgedrückt werden kann

$$\tilde{J}_{L,L'}^{n,\mu}(z_1, z_2) = \frac{e\hbar}{2mi} \int_{V_n} d^3r R_L^n(\mathbf{r}; z_1)^\times \overleftrightarrow{\nabla}_\mu R_{L'}^n(\mathbf{r}; z_2). \quad (5.3)$$

Die Wellenfunktionen in sphärischer Darstellung lauten

$$R_L(\mathbf{r}) = R_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.4)$$

mit den komplexen Kugelflächenfunktionen Y_L , deren Ableitungen über (siehe [41] 5.8.3 (9))

$$\nabla [f(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})] = -\sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} \left(\frac{df}{dr} - \frac{l}{r}f \right) Y_{lm}^{l+1} + \sqrt{\frac{l}{2l+1}} \left(\frac{df}{dr} + \frac{l+1}{r}f \right) Y_{lm}^{l-1} \quad (5.5)$$

gegeben sind. Y_{lm}^{l+1} steht für die Vektor-Kugelflächenfunktion (siehe [41] 7.3.1)

$$\tilde{Y}_{lm}^{l'} = \sum_k C(l, l', 1|m-k, k) Y_{l'(m-k)} \mathbf{e}_k, \quad (5.6)$$

wobei $C(l, l', 1|m-k, k)$ die Clebsh-Gordan Koeffizienten und \mathbf{e}_k die kovarianten sphärischen Basisvektoren sind (siehe [41] 11.3(20))

$$\mathbf{e}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y), \quad (5.7)$$

$$\mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_z, \quad (5.8)$$

$$\mathbf{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y). \quad (5.9)$$

Durch Einsetzen erhält man für die Ableitung

$$\nabla [R_{L'}^n(\mathbf{r}; z_2)] = \nabla [R_{l'}(r)Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}})] \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} &= -\sqrt{\frac{l'+1}{2l'+1}} \left(\frac{dR_{l'}}{dr} - \frac{l'}{r}R_{l'} \right) Y_{l'm'}^{l'+1} \\ &\quad + \sqrt{\frac{l'}{2l'+1}} \left(\frac{dR_{l'}}{dr} + \frac{l'+1}{r}R_{l'} \right) Y_{l'm'}^{l'-1} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} &= -\sqrt{\frac{l'+1}{2l'+1}} \left(\frac{dR_{l'}}{dr} - \frac{l'}{r}R_{l'} \right) \\ &\quad \sum_k C(l', l'+1, 1|m'-k, k) Y_{(l'+1)(m'-k)} \mathbf{e}_k \\ &\quad + \sqrt{\frac{l'}{2l'+1}} \left(\frac{dR_{l'}}{dr} + \frac{l'+1}{r}R_{l'} \right) \\ &\quad \sum_k C(l', l'-1, 1|m'-k, k) Y_{(l'-1)(m'-k)} \mathbf{e}_k. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Damit folgt für die Strommatrixelemente

$$\tilde{J}_{L,L'}^{n,\mu}(z_1, z_2) = \frac{e\hbar}{2mi} \int_{V_n} d^3r R_L^n(\mathbf{r}; z_1) \times \nabla_\mu R_{L'}^n(\mathbf{r}; z_2) \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{e\hbar}{2mi} \\ &\quad \left\{ -\sqrt{\frac{l'+1}{2l'+1}} (I_{l,l'}^1(z_1, z_2) - l' I_{l,l'}^2(z_1, z_2)) \right. \\ &\quad \sum_k C(l', l'+1, 1|m'-k, k) \delta_{l,(l'+1)} \delta_{m,(m'-k)} \{\mathbf{e}_k\}_\mu \\ &\quad + \sqrt{\frac{l'}{2l'+1}} (I_{l,l'}^1(z_1, z_2) + (l'+1) I_{l,l'}^2(z_1, z_2)) \\ &\quad \left. \sum_k C(l', l'-1, 1|m'-k, k) \delta_{l,(l'-1)} \delta_{m,(m'-k)} \{\mathbf{e}_k\}_\mu \right\} \end{aligned} \quad (5.14)$$

mit folgenden abkürzenden Schreibweisen

$$I_{l,l'}^1(z_1, z_2) = \int_0^{R_{ASA}} r^2 dr \frac{1}{r} R_l(r; z_1) R_{l'}(r; z_2), \quad (5.15)$$

$$I_{l,l'}^2(z_1, z_2) = \int_0^{R_{ASA}} r^2 dr R_l(r; z_1) \frac{d}{dr} R_{l'}(r; z_2). \quad (5.16)$$

Damit können die Strommatrixelemente ohne größere Schwierigkeiten aus den bekannten radialen Wellenfunktionen berechnet werden.

Um den spinpolarisierten Fall zu erhalten, können die Strommatrixelemente für beide Spinrichtungen aus den jeweiligen Wellenfunktionen berechnet werden. Für nichtkollearen Magnetismus müssen die Wellenfunktionen mit Hilfe der Spin-1/2-Rotationsmatrizen transformiert werden. Die Strommatrixelemente transformieren sich dann analog zu den t-Matrizen der Einzelstreuer

$$\underline{J}_{global}^n = \underline{U}_n \begin{pmatrix} J_{lokal,\uparrow}^n & 0 \\ 0 & J_{lokal,\downarrow}^n \end{pmatrix} \underline{U}_n^\dagger. \quad (5.17)$$

5.1.2 Semirelativistischer Stromoperator

Verwendet man den nichtrelativistischen Stromoperator in der relativistischen Darstellung der Greenschen Funktion, so lauten die Strommatrixelemente

$$J_{Q,Q'}^{n,\mu}(z_1, z_2) = \frac{e\hbar}{2mi} \int_{V_n} d^3r R_Q^n(\mathbf{r}; z_1)^\times \overleftrightarrow{\nabla}_z R_{Q'}^n(\mathbf{r}; z_2) \quad (5.18)$$

$$= \tilde{J}_{Q,Q'}^{n,\mu}(z_1, z_2) - \tilde{J}_{Q',Q}^{n,\mu}(z_1, z_2)^*, \quad (5.19)$$

welche analog zum nichtrelativistischen Fall durch die einfach wirkenden Ableitungen ausgedrückt werden können

$$\tilde{J}_{Q,Q'}^{n,\mu}(z_1, z_2) = \frac{e\hbar}{2mi} \int_{V_n} d^3r R_Q^n(\mathbf{r}; z_1)^\times \overleftrightarrow{\nabla}_\mu R_{Q'}^n(\mathbf{r}; z_2). \quad (5.20)$$

Durch Einsetzen der Entwicklung nach Spin-Kugelflächenfunktionen (2.151) und (2.146)

$$R_Q(\mathbf{r}; z) = \sum_{Q_1} \begin{bmatrix} g_{Q_1 Q}(r; z) \chi_{Q_1}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{Q_1 Q}(r; z) \chi_{\overline{Q_1}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

erhält man für den Integranden

$$\begin{aligned} R_Q^n(\mathbf{r}; z_1)^\times \overleftrightarrow{\nabla}_\mu R_{Q'}^n(\mathbf{r}; z_2) &= g_{Q_1 Q}(r; z_1) \chi_{Q_1}(\hat{\mathbf{r}})^\dagger \overleftrightarrow{\nabla}_\mu g_{Q_2 Q'}(r; z_2) \chi_{Q_2}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &\quad + f_{Q_1 Q}(r; z_1) \chi_{\overline{Q_1}}(\hat{\mathbf{r}})^\dagger \overleftrightarrow{\nabla}_\mu f_{Q_2 Q'}(r; z_2) \chi_{\overline{Q_2}}(\hat{\mathbf{r}}). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Für die Ableitung von g erhält man unter Verwendung von (5.5)

$$\begin{aligned}
\nabla [g_{Q_2 Q'}(r) \chi_{Q_2}(\hat{\mathbf{r}})] &= \nabla \left[g_{Q_2 Q'}(r) \sum_s C(l_2, \frac{1}{2}, \kappa_2 | (\mu_2 - s), s) Y_{(l_2, \mu_2 - s)}(\hat{\mathbf{r}}) \Phi_s \right] \\
&= \sum_s C(l_2, \frac{1}{2}, \kappa_2 | (\mu_2 - s), s) \Phi_s \nabla [g_{Q_2 Q'}(r) Y_{(l_2, \mu_2 - s)}(\hat{\mathbf{r}})] \\
&= \sum_s C(l_2, \frac{1}{2}, \kappa_2 | (\mu_2 - s), s) \Phi_s \\
&\quad \left[-\sqrt{\frac{l_2 + 1}{2l_2 + 1}} \left(\frac{dg_{Q_2 Q'}(r)}{dr} - \frac{l_2}{r} g_{Q_2 Q'}(r) \right) Y_{l_2(\mu_2 - s)}^{l_2 + 1} \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{l_2}{2l_2 + 1}} \left(\frac{dg_{Q_2 Q'}(r)}{dr} + \frac{l_2 + 1}{r} g_{Q_2 Q'}(r) \right) Y_{l_2(\mu_2 - s)}^{l_2 - 1} \right] \\
&= \sum_s C(l_2, \frac{1}{2}, \kappa_2 | (\mu_2 - s), s) \Phi_s \\
&\quad \left[-\sqrt{\frac{l_2 + 1}{2l_2 + 1}} \left(\frac{dg_{Q_2 Q'}(r)}{dr} - \frac{l_2}{r} g_{Q_2 Q'}(r) \right) \right. \\
&\quad \sum_k C(l_2, l_2 + 1, 1 | \mu_2 - s - k, k) Y_{(l_2 + 1)(\mu_2 - s - k)} \mathbf{e}_k \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{l_2}{2l_2 + 1}} \left(\frac{dg_{Q_2 Q'}(r)}{dr} + \frac{l_2 + 1}{r} g_{Q_2 Q'}(r) \right) \right. \\
&\quad \left. \sum_k C(l_2, l_2 - 1, 1 | \mu_2 - s - k, k) Y_{(l_2 - 1)(\mu_2 - s - k)} \mathbf{e}_k \right].
\end{aligned}$$

Damit folgt für die Strommatrixelemente

$$\begin{aligned}
\tilde{J}_{Q, Q'}^{n, \mu}(z_1, z_2) &= \frac{e\hbar}{2mi} \int_{V_n} d^3r R_Q^n(\mathbf{r}; z_1)^\times \nabla_\mu R_{Q'}^n(\mathbf{r}; z_2) \quad (5.23) \\
&= \frac{e\hbar}{2mi} \sum_s C(l_1, \frac{1}{2}, \kappa_1 | (\mu_1 - s), s) C(l_2, \frac{1}{2}, \kappa_2 | (\mu_2 - s), s) \\
&\quad \left[-\sqrt{\frac{l_2 + 1}{2l_2 + 1}} (I^1(z_1, z_2) - l_2 I^2(z_1, z_2)) \right. \\
&\quad \sum_k C(l_2, l_2 + 1, 1 | \mu_2 - s - k, k) \delta_{l_1, (l_2 + 1)} \delta_{\mu_1, (\mu_2 - k)} \mathbf{e}_k \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{l_2}{2l_2 + 1}} (I^1(z_1, z_2) + (l_2 + 1) I^2(z_1, z_2)) \right. \\
&\quad \left. \sum_k C(l_2, l_2 - 1, 1 | \mu_2 - s - k, k) \delta_{l_1, (l_2 - 1)} \delta_{\mu_1, (\mu_2 - k)} \mathbf{e}_k \right] \\
&\quad + \text{entsprechende Terme für } f \quad (5.24)
\end{aligned}$$

mit folgenden abkürzenden Schreibweisen

$$I^1(z_1, z_2) = \int_0^{R_{ASA}} r^2 dr \frac{1}{r} g_{Q_1 Q}(r; z_1) g_{Q_2 Q'}(r; z_2) \quad (5.25)$$

$$I^2(z_1, z_2) = \int_0^{R_{ASA}} r^2 dr g_{Q_1 Q}(r; z_1) \frac{d}{dr} g_{Q_2 Q'}(r; z_2). \quad (5.26)$$

Damit können die Strommatrixelemente aus den bekannten radialen Wellenfunktionen und deren Ableitung direkt berechnet werden.

5.1.3 Relativistischer Stromoperator

Die vollrelativistischen Strommatrixelemente sind über

$$J_{Q,Q'}^{n,\mu}(z_1, z_2) = ec \int d^3r R_{Q'}^n(\mathbf{r}; z_1)^\times \underline{\alpha}_\mu R_Q^n(\mathbf{r}; z_2) \quad (5.27)$$

definiert. Unter Verwendung von (2.151) erhält man

$$\begin{aligned} J_{QQ'}^{n,\mu} &= ec \int d^3r \sum_{Q_1 Q_2} (g_{Q_1 Q}(r; z_1) \chi_{Q_1}(\hat{\mathbf{r}})^\dagger, -i f_{Q_1 Q}(r; z_1) \chi_{\bar{Q}_1}(\hat{\mathbf{r}})^\dagger) \\ &\quad \underline{\alpha}_\mu \begin{pmatrix} g_{Q_2 Q'}(r; z_2) \chi_{Q_2}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{Q_2 Q'}(r; z_2) \chi_{\bar{Q}_2}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} &= eci \sum_{Q_1 Q_2} \left[\int r^2 dr g_{Q_1 Q}(r; z_1) f_{Q_2 Q'}(r; z_2) \langle Q_1 | \underline{\sigma}_\mu | \bar{Q}_2 \rangle \right. \\ &\quad \left. - \int r^2 dr f_{Q_1 Q}(r; z_1) g_{Q_2 Q'}(r; z_2) \langle \bar{Q}_1 | \underline{\sigma}_\mu | Q_2 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Die Matrixelemente ergeben sich durch Einsetzen der Definition der Spinkugelflächenfunktion (2.146)

$$\langle Q_1 | \underline{\sigma}_\mu | \bar{Q}_2 \rangle = \int d\hat{\mathbf{r}} \chi_{Q_1}(\hat{\mathbf{r}})^\dagger \underline{\sigma}_\mu \chi_{\bar{Q}_2}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.30)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{ss'} C(l_1, \kappa_1, \frac{1}{2} | \mu_1 - s, s) C(l_2, -\kappa_2, \frac{1}{2} | \mu_2 - s', s') \\ &\quad \int d\hat{\mathbf{r}} Y_{l_1 \mu_1 - s}^* Y_{l_2 \mu_2 - s'} \phi_s^\dagger \underline{\sigma}_\mu \phi_{s'}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Der Spinoranteil ist durch

$$\phi_s^\dagger \underline{\sigma}_\mu \phi_{s'} = \begin{cases} 1 - \delta_{ss'}, \mu = x \\ -i2s(1 - \delta_{ss'}), \mu = y \\ 2s\delta_{ss'}, \mu = z \end{cases} \quad (5.32)$$

gegeben, während der Winkelanteil

$$\int d\hat{\mathbf{r}} Y_{l_1 \mu_1 - s}^* Y_{l_2 \mu_2 - s'} = \delta_{l_1, l_2} \delta_{\mu_1 - s, \mu_2 - s'} \quad (5.33)$$

liefert. Damit folgt für die Matrixelemente

$$\langle Q_1 | \underline{\sigma}_\mu | \bar{Q}_2 \rangle = \sum_s \begin{cases} C(l_1, \kappa_1, \frac{1}{2} | \mu_1 - s, s) C(l_2, -\kappa_2, \frac{1}{2} | \mu_2 + s, -s) \delta_{l_1, l_2} \delta_{\mu_1 - s, \mu_2 + s}, \mu = x \\ -i2s C(l_1, \kappa_1, \frac{1}{2} | \mu_1 - s, s) C(l_2, -\kappa_2, \frac{1}{2} | \mu_2 + s, -s) \delta_{l_1, l_2} \delta_{\mu_1 - s, \mu_2 + s}, \mu = y \\ 2s C(l_1, \kappa_1, \frac{1}{2} | \mu_1 - s, s) C(l_2, -\kappa_2, \frac{1}{2} | \mu_2 - s, s) \delta_{l_1, l_2} \delta_{\mu_1, \mu_2}, \mu = z \end{cases} \quad (5.34)$$

Durch Vergleich erkennt man leicht die Beziehung

$$\langle \bar{Q}_1 | \underline{\sigma}_\mu | Q_2 \rangle = \langle Q_2 | \underline{\sigma}_\mu | \bar{Q}_1 \rangle^* . \quad (5.35)$$

Damit können die Strommatrixelemente ohne größere Schwierigkeiten aus den bekannten radialen Wellenfunktionen berechnet werden. Im Falle des nichtkollinearen Magnetismus müssen die Strommatrixelemente transformiert werden. Da die Rotation im relativistischen Fall im Orts- und Spinraum gleichermaßen erfolgt und die Strommatrixelemente Vektorcharakter haben, muss zusätzlich noch der Vektor im Ortsraum transformiert werden

$$\underline{J}_{global}^{n,\mu} = D_{\mu,\mu'}^{(3)} \underline{D}_n \underline{J}_{lokal}^{n,\mu'} U_n^\dagger, \quad (5.36)$$

wobei $D^{(3)}$ die dreidimensionale Rotationsmatrix ist und die Tensoren der Form QQ' sind.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Agraït, A. L. Yeyati und J. M. van Ruitenbeek, *Quantum properties of atomic-sized conductors*, Physics Reports **377(2-3)**, 81 (2003).
- [2] E. Tosatti, *Nanowire formation at metal-metal contacts*, Solid State Communications **135**, 610 (2005).
- [3] K. Ohnishi, Y. Kondo und K. Takayanagi, *Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms*, Science **395**, 780 (1998).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Freidrich und J. Chazelas, *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61(21)**, 2472 (1988).
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys. Rev. B **39(7)**, 4828 (1989).
- [6] C. L. Gao, U. Schlickum, W. Wulfhekel und J. Kirschner, *Mapping the Surface Spin Structure of Large Unit Cells: Reconstructed Mn Films on Fe(001)*, Phys. Rev. Lett. **98(10)**, 107203 (2007).
- [7] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Moleküle*, Ann. Physik **84(20)**, 457 (1927).
- [8] P. Hohenberg und W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [9] M. Levy, *Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76(12)**, 6062 (1979).
- [10] D. Marx (Eds.) J. Grotendorst, S. Blugel, *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, Band 31 von *NIC Series* (NIC-Directors, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2006).
- [11] W. Kohn und L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140(4A)**, A1133 (1965).
- [12] L. J. Sham und W. Kohn, *One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas*, Phys. Rev. **145(2)**, 561 (1966).
- [13] J. F. Janak, *Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory*, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).

- [14] U. von Barth und L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I*, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1629 (1972).
- [15] P. A. M. Dirac, *The Quantum Theory of the Electron*, Proc. R. Soc. Lond. A **117(778)**, 610 (1928).
- [16] P. A. M. Dirac, *A Theory of Electrons and Protons*, Proc. R. Soc. Lond. A **126(801)**, 360 (1930).
- [17] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh und P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter*, Band 147 von *Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 2005).
- [18] P. A. M. Dirac, *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26(3)**, 376 (1930).
- [19] S. Vosko, L. Wilk und M. Nussair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys **58**, 1200 (1980).
- [20] J. P. Perdew und Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45(23)**, 13244 (1992).
- [21] D. M. Ceperley und B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. **45(7)**, 566 (1980).
- [22] J. Kübler, K-H. Höck, J. Sticht und A. R. Williams, *Density functional theory of non-collinear magnetism*, J. Phys. F: Met. Phys. **18(3)**, 469 (1988).
- [23] J. Sticht, K-H. Höck und J. Kübler, *Non-collinear itinerant magnetism: the case of Mn_3Sn* , J. Phys.: Condens. Matter **1(43)**, 8155 (1989).
- [24] J. P. Perdew und A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23(10)**, 5048 (1981).
- [25] O. Gunnarsson und R. O. Jones, *Self-interaction corrections in the density functional formalism*, Solid State Commun. **37(3)**, 249 (1981).
- [26] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A. I. Liechtenstein, *First - principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method*, J. Phys.: Condens. Matter **9(4)**, 767 (1997).
- [27] A. Messiah, *Quantenmechanik Band 1/2* (de Gruyter, Berlin, New York, 1990).
- [28] J. Korrynga, *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*, Physica **13(6-7)**, 392 (1947).
- [29] W. Kohn und N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium*, Phys. Rev. **94(5)**, 1111 (1954).
- [30] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik* (Vieweg Verlag, Braunschweig, 2000).

- [31] I. Mertig, E. Mrosan und P. Ziesche, *Multiple Scattering Theory of Point Defects in Metals: Electronic Properties* (Teubner-Texte zur Physik. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1987).
- [32] R. Zeller, *Multiple-scattering solution of Schrödinger's equation for potentials of general shape*, J. Phys. C: Solid State Phys. **20(16)**, 2347 (1987).
- [33] B. Drittler, Doktorarbeit, RWTH Aachen (1991).
- [34] F. Garcia-Moliner und V.R. Velasco, *Theory of incomplete crystals, surfaces, defects, interfaces and layered structures*, Prog. Surf. Sci. **21(2)**, 93 (1986).
- [35] L. Szunyogh, B. Ujfalussy, P. Weinberger und J. Kollar, *Self-consistent localized KKR scheme for surfaces and interfaces*, Phys. Rev. B **49(4)**, 2721 (1994).
- [36] J. Binder, *Giant Magnetoresistance-eine ab initio Beschreibung*, Doktorarbeit, TU Dresden (2000).
- [37] P. Zahn, *Screened Kohn-Korringa-Rostoker-Methode für Vielfachschichten*, Doktorarbeit, TU Dresden (1998).
- [38] R. Zeller, P. H. Dederichs, B. Újfalussy, L. Szunyogh und P. Weinberger, *Theory and convergence properties of the screened korringa-kohn-rostoker method*, Phys. Rev. B **52(12)**, 8807 (1995).
- [39] K. Wildberger, P.Lang, R. Zeller und P.H. Dederichs, *Fermi-Dirac distribution in ab initio Green's-function calculations*, Phys. Rev. B **52(15)**, 11502 (1995).
- [40] R. Zeller, J. Deutz und P.H. Dederichs, *Application of complex energy integration to selfconsistent electronic structure calculations*, Solid State Commun. **44(7)**, 993 (1982).
- [41] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev und V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific Publishing Co Pte Ltd., Singapore, New Jersey, Hong Kong, 1988).
- [42] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Band 3 von *Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering* (Cambridge University Press, 1995).
- [43] R. Landauer, *Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction*, IBM J. Res. Dev. **32**, 306 (1988).
- [44] R. Landauer, *Conductance from transmission: common sense points*, Physica Scripta **T42**, 110 (1992).
- [45] H. U. Baranger und A. D. Stone, *Electrical linear-response theory in an arbitrary magnetic field: A new Fermi-surface formation*, Phys. Rev. B **40(12)**, 8169 (1989).
- [46] R. Kubo, Can. J. Phys. **34**, 1274 (1956), Referenz aus [84].
- [47] R. Kubo, *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes*, J. Phys. Soc. Japan **12(6)**, 570 (1957).

- [48] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou und P. H. Dederichs, *Korringa-Kohn-Rostoker Green-function formalism for ballistic transport*, Phys. Rev. B **69(12)**, 125104 (2004).
- [49] J. Banhart, *Transporteigenschaften komplexer metallischer Systeme*, Habilitation, Universität Bremen (1997).
- [50] G. Rodary, S. Wedekind, D. Sander und J. Kirschner, private Mitteilung.
- [51] N. García, M. Muñoz und Y.-W. Zhao, *Magnetoresistance in excess of 200% in Ballistic Ni Nanocontacts at Room Temperature and 100 Oe*, Phys. Rev. Lett. **82(14)**, 2923 (1999).
- [52] M. R. Sullivan, D. A. Boehm, D. A. Ateya, S. Z. Hua und H. D. Chopra, *Ballistic magnetoresistance in nickel single-atom conductors without magnetostriction*, Phys. Rev. B **71(2)**, 024412 (2005).
- [53] N. García, M. Muñoz, G. G. Qian, H. Rohrer, I. G. Saveliev und Y.-W. Zhao, *Ballistic magnetoresistance in a magnetic nanometer sized contact: An effective gate for spintronics*, Appl. Phys. Lett. **79(27)**, 4550 (2001).
- [54] H. D. Chopra, M. R. Sullivan, J. N. Armstrong und S. Z. Hua, *The quantum spin-valve in cobalt atomic point contacts*, Nat. Mater. **4(11)**, 832 (2005).
- [55] M. Viret, S. Berger, M. Gaburaec, F. Ott, D. Ollgis, I. Petej, J. F. Cregg, C. Fermon, G. Francinet und G. Le Goff, *Magnetoresistance through a single nickel atom*, Phys. Rev. B **66(22)**, 220401 (2002).
- [56] N. García, M. Muñoz und Y.-W. Zhao, *Ballistic magnetoresistance in transition-metal nanocontacts: The case of iron*, Appl. Phys. Lett. **76(18)**, 2586 (2000).
- [57] W. F. Egelhoff, L. Gan, H. Ettetdgui, Y. Kadmon, C. J. Powell, P. J. Chen, A. J. Shapiro, R. D. McMichael, J. J. Mallett, T. P. Moffat, M. D. Stiles und E. B. Svedberg, *Artifacts in ballistic magnetoresistance measurements (invited)*, J. Appl. Phys. **95(11)**, 7554 (2004).
- [58] J. J. Mallett, E. B. Svedberg, H. Ettetdgui, T. P. Moffat und W. F. Egelhoff, *Absence of ballistic magnetoresistance in Ni contacts controlled by an electrochemical feedback system*, Phys. Rev. B **70(17)**, 172406 (2004).
- [59] G. Tataru, Y.-W. Zhao, M. Muñoz und N. García, *Domain Wall Scattering Explains 300% Ballistic Magnetoconductance of Nanocontacts*, Phys. Rev. Lett. **83(10)**, 2030 (1999).
- [60] P. Bruno, *Geometrically Constrained Magnetic Wall*, Phys. Rev. Lett. **83(12)**, 2425 (1999).
- [61] J. B. A. N. van Hoof, K. M. Schep, A. Brataas, G. E. W. Bauer und P. J. Kelly, *Ballistic electron transport through magnetic domain walls*, Phys. Rev. B **59(1)**, 138 (1999).
- [62] J. Kudrnovský, V. Drchal, I. Turek, P. Středa und P. Bruno, *Magnetoresistance in domain walls: Effect of randomness*, Surf. Sci. **482-485(2)**, 1107 (2001).

- [63] B. Yu. Yavorsky, I. Mertig, A. Ya. Perlov, A. N. Yaresko und V. N. Antonov, *Giant magnetoresistance due to a domain wall in Fe: Ab initio study*, Phys. Rev. B **66(17)**, 174422 (2002).
- [64] L. R. Tagirov, B. P. Vodopyanov und K. B. Efetov, *Multivalued dependence of the magnetoresistance on the quantized conductance in nanosize magnetic contacts*, Phys. Rev. B **65(21)**, 214419 (2002).
- [65] A. Bagrets, N. Papanikolaou und I. Mertig, *Magnetoresistance of atomic-sized contacts: An ab initio study*, Phys. Rev. B **70(6)**, 064410 (2004).
- [66] K. Sekiguchi, A. Yamaguchi, H. Miyajima, A. Hirohata und S. Usui, *Observation of a bias-dependent constrained magnetic wall in a Ni point contact*, Phys. Rev. B **78(22)**, 224418 (2008).
- [67] J. Velez und W. H. Butler, *Domain-wall resistance in metal nanocontacts*, Phys. Rev. B **69(9)**, 094425 (2004).
- [68] J. D. Burton, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymbal und O. N. Mryasov, *Magnetic Moment Softening and Domain Wall Resistance in Ni Nanowires*, Phys. Rev. Lett. **97(7)**, 077204 (2006).
- [69] V. S. Stepanyuk, P. Bruno, A. L. Klavsyuk, A. N. Baranov, W. Hergert, A. M. Saletsky und I. Mertig, *Structure and quantum effects in atomic-sized contacts*, Phys. Rev. B **69(3)**, 033302 (2004).
- [70] M. D. Stiles, S. V. Halilov, R. A. Hyman und A. Zangwill, *Spin-orbit interaction and magnetocrystalline anisotropy*, Phys. Rev. B **64(10)**, 104430 (2001).
- [71] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode und R. Wiesendanger, *Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **92(5)**, 057202 (2004).
- [72] R. Wiesendanger, M. Bode und M. Getzlaff, *Vacuum-tunneling magnetoresistance: The role of spin-polarized surface states*, Appl. Phys. Lett. **75(1)**, 124 (1999).
- [73] K. von Bergmann, S. Heinze, M. Bode, E. Y. Vedmedenko, G. Bihlmayer, S. Blügel und R. Wiesendanger, *Observation of a Complex Nanoscale Magnetic Structure in a Hexagonal Fe Monolayer*, Phys. Rev. Lett. **96(16)**, 167203 (2006).
- [74] M. Bode, M. Heide, K. von Bergmann, P. Ferriani, S. Heinze, G. Bihlmayer, A. Kubetzka, O. Pietzsch, S. Blügel und R. Wiesendanger, *Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry*, Nature **447(7141)**, 190 (2007).
- [75] G. Rodary, S. Wedekind, D. Sander und J. Kirschner, *Magnetic Hysteresis Loop of Single Co Nano-islands*, Jpn. J. Appl. Phys. **47(12)**, 9013 (2008).
- [76] E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov und P. R. LeClair, *Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions*, J. Phys.: Condens. Matter **15(4)**, R109 (2003).
- [77] M. Bode, *Spin-polarized scanning tunnelling microscopy*, Rep. Prog. Phys. **66(4)**, 523 (2003).

- [78] S. Ostanin, private Mitteilung.
- [79] F. J. Himpsel und D. E. Eastman, *Intrinsic Λ_1 -symmetry surface state on Co(0001)*, Phys. Rev. B **20(8)**, 3217 (1979).
- [80] S. N. Okuno, T. Kishi und K. Tanaka, *Spin-Polarized Tunneling Spectroscopy of Co(0001) Surface States*, Phys. Rev. Lett. **88(6)**, 066803 (2002).
- [81] L. Diekhoner, M. A. Schneider, A. N. Baranov, V. S. Stepanyuk, P. Bruno und K. Kern, *Surface States of Cobalt Nanoislands on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **90(23)**, 236801 (2003).
- [82] A. L. Vázquez de Parga, F. J. García-Vidal und R. Miranda, *Detecting Electronic States at Stacking Faults in Magnetic Thin Films by Tunneling Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **85(20)**, 4365 (2000).
- [83] J. Braun und M. Donath, *Contest between surface resonances and surface states at 3d ferromagnets*, Europhys. Lett. **59(4)**, 592 (2002).
- [84] D. S. Fisher und P. A. Lee, *Relation between conductivity and transmission matrix*, Phys. Rev. B **23(12)**, 6851 (1981).

Eigene Veröffentlichungen

- [E1] M. Czerner, A. Bagrets, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk und I. Mertig, *Parity oscillation and relaxation in monatomic copper wires*, Phys. Rev. B **74**, 115108 (2006).
- [E2] M. Czerner, B. Yu. Yavorsky und I. Mertig, *Fully relaxed magnetic structure of transition metal nanowires: First-principles calculation*, Phys. Rev. B **77**, 104411 (2008).
- [E3] M. Czerner, B. Yu. Yavorsky und I. Mertig, *Magnetic order in geometrically constrained domain walls*, J. Appl. Phys. **103**, 07F304 (2008).
- [E4] C. Heiliger, M. Czerner, B. Yu. Yavorsky, I. Mertig und M. D. Stiles, *Implementation of a non-equilibrium Green function method to calculate spin transfer torque*, J. Appl. Phys. **103**, 07A709 (2008).
- [E5] M. Czerner, G. Rodary, S. Wedekind, D. V. Fedorov, D. Sander, I. Mertig und J. Kirschner, *Electronic picture of spin-polarized tunneling with a Cr tip*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2008), submitted.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke allen Mitarbeitern der Fachgruppe Theoretische Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für das sehr angenehme und motivierende Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank für die hilfreiche Unterstützung bei der Erstellung meiner Doktorarbeit gilt vor allem Frau Prof. Dr. I. Mertig. Ihre Betreuung, beginnend mit der Diplomarbeit, war stets durch Unterstützung, der Möglichkeit des selbständigen Arbeitens und einer immerwährenden Motivation geprägt und trug maßgeblich zum Gelingen dieser und anderer Arbeiten bei. In den vergangenen Jahren habe ich besonders ihre Diskussionsbereitschaft, fachliche Anregungen und, soweit notwendig, ihre Diplomatie schätzen gelernt. Ihr verdanke ich auch die Möglichkeit der Teilnahme an Konferenzen und Ferienschulen, sowie Auslandsaufenthalten, die meinen Horizont erweitert haben.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. B. Yu. Yavorsky. Die fachlichen Diskussionen zur KKR-Methode und seine Unterstützung bei den Implementierungen waren sehr hilfreich für die Erstellung dieser Arbeit und den Publikationen.

Für die Einführung in die vollrelativistische DFT und der Hilfe bei deren Implementierung in den KKR-Code möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. L. Szunogh, Universität Budapest (Ungarn), bedanken. Neben den fachlichen Diskussionen und Anregungen bin ich auch für die privaten Gespräche und die herzliche Gastfreundschaft während meiner Aufenthalte in Budapest und Wien dankbar.

Herrn Dr. D. Fedorov und Herrn Dr. P. Zahn danke ich für zahlreiche Diskussionen zur KKR-Methode und unzählige Tricks und Skripte, die die Arbeit am Computer und die Auswertung von Ergebnissen erleichterten.

Herrn Dr. D. Sander, Herrn Dr. G. Rodary und Herrn S. Wedekind danke ich für die äußerst produktive Zusammenarbeit und Bereitstellung von experimentellen Daten auf dem Gebiet der Spin-STM.

Weiterhin möchte ich mich für viele ergiebige Diskussionen, Ratschläge und das kritische Korrekturlesen bei Herrn Prof. Dr. C. Heiliger bedanken. Unsere vielen Gespräche, fachlich wie privat, waren immer eine Bereicherung und wurden selbst stundenlang am Telefon niemals lästig.

Meinen Eltern möchte ich für die stetige Unterstützung danken, welche mir ermöglichte, mich auf meine Arbeit zu konzentrieren.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Janet für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während der gesamten Arbeit. Ihre Motivation in den letzten Wochen, als die Verzweiflung nahe war, ermöglichte mir erst das Beenden dieser Arbeit.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §5 Abs. 2b der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich Fakultät II-Chemie und Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 3.2.2004, dass ich die vorliegende Arbeit

Beiträge zur Theorie des Elektronentransports in Systemen mit nichtkollinearer magnetischer Ordnung

selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle, den 9. Dezember 2009

Michael Czerner

