# Magnetoelektrischer Effekt in metallischen Nanostrukturen

## Ab-initio Elektronentheorie und atomistische Modellierung

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Sergej Subkow

geboren in Tokmak, Kirgisistan

Hauptberichter: Mitberichter: Prof. Dr. Manfred Fähnle Prof. Dr. Günter Wunner

Tag der Mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2011

Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme (ehemals Max-Planck-Institut für Metallforschung) STUTTGART 2011

Für Alissa und Maximilian

# Inhaltsverzeichnis

1.	1. Einleitung 2. Modellierung eines Spinsystems				
2.					
	2.1.	Das M	lodell	14	
	2.2.	Model	lwechselwirkungen	15	
		2.2.1.	Dipol-Dipol-Term	16	
		2.2.2.	Externes Feld	16	
		2.2.3.	Austauschterm	16	
		2.2.4.	Volumenanisotropie	17	
		2.2.5.	Oberflächenanisotropie	19	
3.	Elektronentheorie				
3.1. Spindichtefunktionaltheorie			chtefunktionaltheorie	21	
		3.1.1.	Äußere Felder	22	
		3.1.2.	Interne Wechselwirkungen und kinetische Energie	25	
		3.1.3.	Kinetische Energie	25	
		3.1.4.	Die totale Energie	27	
		3.1.5.	Kernpositionen	27	
		3.1.6.	Relativistische Effekte	28	
		3.1.7.	Skalarrelativistische Näherung	30	
		3.1.8.	Spin-Bahn-Kopplung	30	
	3.2.	FLAP	W	32	
		3.2.1.	Einteilchenzustände	32	
		3.2.2.	LAPW-Basis	34	
		3.2.3.	MT-Valenzdichte	37	
		3.2.4.	Elektrisches Feld	38	
		3.2.5.	Implementierung von SBK	39	

4.	Magnetokristalline Anisotropieenergie	41	
	4.1. MKAE in dünnen Filmen	41	
	4.2. Magnetisches Force-Theorem	42	
	4.3. Lokale Anisotropie	44	
5.	Numerische Ergebnisse: Dünne Filme	51	
	5.1. Relaxation der Atompositionen	52	
	5.1.1. Oberflächeninduzierte Kontraktion	52	
	5.1.2. Ladungsbedingte Relaxation	54	
	5.2. Oberflächenanisotropien	56	
	5.3. Der Ursprung der Anisotropieenergie	61	
	5.4. Die Ladungsabhängigkeit von MKAE	65	
	5.5. Die Gesamtanisotropie	72	
	5.6. Der Ursprung der Ladungsabhängigkeit	74	
6.	Numerische Ergebnisse: Nanopartikel	79	
	6.1. Die Nichtkollinearitäten	79	
	6.2. Einfluss der Oberflächenladung auf Nichtkollinearität	82	
	6.3. Energielandschaften mit Makrospinmodell	86	
7.	Zusammenfassung	93	
	7.1. Deutsche Zusammenfassung	93	
	7.2. English Summary	95	
Α.	Experimentelle Erkenntisse aus der Literatur	99	
	A.1. Dünne Fe-Filme	99	
	A.2. Nanopartikel	101	
В.	Implementierung des atomistischen Modells	103	
с.	Elastizitätstheorie eines isotropen Films unter homogener Ob	er-	
	flächenkraftdichte	109	
D. Konvergenztests und gewählte Parameter			

\_\_\_\_

## Danksagung

121

# 1. Einleitung

Unter dem magnetoelektrischen Effekt versteht man die Kopplung zwischen den magnetischen und den elektrischen Freiheitsgraden eines Systems. Man unterscheidet zwischen dem intrinsischen und dem strukturellen magnetoelektrischen Effekt. Der intrinsische magnetoelektrische Effekt ist eine Eigenschaft einphasiger Systeme, während der strukturelle magnetoelektrische Effekt auf das Zusammenspiel mehrerer verschiedener Phasen zurückzuführen ist, die einen Verbundstoff aufbauen. Dieser Unterteilung liegen verschiedene Mechanismen der Entstehung des magnetoelektrischen Effekts (MEE) zugrunde. Beim intrinsischen MEE handelt es sich um eine direkte lokale Kopplung zwischen den magnetischen und elektrischen Ordnungsparametern. So baut sich beispielsweise durch das Anlegen elektrischer Felder eine Magnetisierung im  $Cr_2O_3$  auf, in dem die  $Cr^{3+}$ -Ionen ein sonst antiferromagnetisches Gitter bilden. Der Grund dafür sind die feldinduzierten Verschiebungen der Cr<sup>3+</sup>-Ionen, die zu einer Symmetriebrechung innerhalb eines ferromagnetischen Cr<sup>3+</sup>-Untergitters führen [1]. Der strukturelle MEE kommt durch eine indirekte Grenzflächenkopplung zustande, die durch einen weiteren Freiheitsgrad vermittelt wird. Ein einfaches Beispiel dafür sind Heterostrukturen, in denen ein ferromagnetisches und ein piezoelektrisches Material in Kontakt (z.B. durch das epitaktische Wachsen) gebracht sind. Mit dem äußeren elektrischen Feld verformt sich das Piezoelektrikum. Dies induziert elastische Spannungen in der ferromagnetischen Phase, wobei sich die Magnetisierung durch die magnetostriktive Wechselwirkung verändert [2].

Die aktuellen Experimente an dünnen Metallfilmen [3, 4, 5, 6] und metallischen Nanopartikeln [7, 8] deuten auf die Existenz eines intrinsischen metallischen MEE hin. Aufgrund der in Metallen vorhandenen frei beweglichen Ladungsträger reduzieren sich alle direkten Einflüsse äußerer elektrischer Felder auf eine einige wenige Atome dicke Oberflächenschicht. Deswegen ist ein nennenswerter MEE nur in solchen metallischen Systemen denkbar, die ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen haben - kleine Partikel oder dünne Schichten.

Die äußeren elektrischen Felder können experimentell unterschiedlich realisiert werden. Die erste Möglichkeit besteht darin, die zu untersuchende metallische Probe (Film) auf eine Platte eines elektrischen Kondensators aufzubringen und an den Kondensator anschließend eine elektrische Spannung anzulegen [4, 5, 6]. Bei der zweiten Möglichkeit definiert die Probe eine der beiden Elektroden, die sich in einem Elektrolyt auf unterschiedlichen elektrischen Potentialen befinden [3, 7, 8]. In beiden Fällen hat das elektrische Feld eine Überschussladung auf der Oberfläche der Probe zur Konsequenz. Auf dem elektronischen Niveau bedeutet es, dass sich die Elektronendichte der metallischen Probe verändert, indem das Elektronensystem einen neuen, durch die Überschussladung definierten energetischen Grundzustand einnimmt.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die durch eine Überschussladung veränderte Elektronendichte in den magnetischen Grundzustandseigenschaften metallischer Systeme niederschlägt. Als Modellmaterial wird Fe verwendet. Der Einfluss der Elektronenbeladung auf die oberflächenspezifische Größen wird im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie für dünne Filme ab initio behandelt. Die auf diesem Weg gewonnenen Daten werden anschließend für die Modellierung der magnetischen Eigenschaften von Systemen verwendet, deren Größe einen direkten ab initio Zugang ausschließt.

Im Kapitel 2 wird erklärt, wie man den Einfluss der elektronischen Beladung eines Nanopartikels im Rahmen eines erweiterten Heisenbergmodells berücksichtigen kann. Hierfür wird der Begriff der lokalen ladungsabhängigen magnetokristallinen Anisotropieenergie eingeführt. Diese Größe ist der zentrale Punkt der gesamten Arbeit. Im Kapitel 3 ist eine kurze Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Auszüge aus der Spindichtefunktionaltheorie gegeben und ihre Implementierung im Rahmen der FLAPW-Methode (engl.: *full potential linear augmented plane wave*) beschrieben. Dabei wird insbesondere auf die Modellierung elektrischer Felder und Spin-Bahn-Kopplungseffekte eingegangen. Die Berechnungsvorschrift für die magnetokristalline Anisotropieenergie im Rahmen des magnetischen Force-Theorems ist im Kapitel 4 gegeben. Dort findet man auch die Beschreibung möglicher Vorgehensweisen, die eine Zerlegung der ab-initio berechneten Anisotropieenergie in atomistische Beiträge erlauben. In den Kapiteln 5 und 6 werden die Ergebnisse numerischer Rechnungen vorgestellt. Hierbei wird stets der Bezug zum Experiment hergestellt, indem die berechneten und die experimentellen Ergebnisse verglichen werden. Einige zusammenfassende Gedanken schließen die Arbeit ab.

# 2. Modellierung eines Spinsystems

Die Dichtefunktionaltheorie ist in den letzten Dekaden zu einem mächtigen Werkzeug geworden, wenn es darum geht, die mikroskopischen Eigenschaften der Materie zu studieren. Jedoch ist es immer noch nur bedingt möglich, dieses Werkzeug für grosse Systeme einzusetzen. Der Grund dafür ist der enorm steigende maschinelle Zeitaufwand mit der Erhöhung der Anzahl der Freiheitsgrade im System. So ist beispielsweise die Rechenzeit proportional zur dritten Potenz der Anzahl der Atome, die das betrachtete System aufbauen. Aus diesem Grund ist man auf phänomenologische Modelle angewiesen.

Spricht man von einer Modellierung, so meint man meistens die Reduktion eines komplizierten physikalischen Zusammenhanges auf einige wenige wesentliche Merkmale. Meistens werden dabei die vielen Freiheitsgrade des zu modellierenden Systems durch einen kompakten und einfach zu interpretierenden Variablensatz ersetzt. Zur Beschreibung der Modellwechselwirkungen dieser Variablen untereinander, sowie der mit äußeren Modellfeldern wird eine auf physikalischen Prinzipien basierend definierte Funktion (Modellhamiltonian) herangezogen. In statischen Problemen kann man bestimmte Werte der Modellvariablen durch das Auffinden der Extrema des Modellhamiltonians bestimmen. Bei dynamischen Fragestellungen ist noch eine zusätzliche Gleichung gegeben, die die Dynamik der Modellfreiheitsgrade regelt. Die Modellwechselwirkungen gehen dabei als die die Dynamik definierenden Felder in diese Gleichung ein.

Ein inzwischen etabliertes Modell für die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der Materie ist das Heisenbergmodell. In diesem Modell beschreibt der Hamiltonian die Austauschkopplung benachbarter magnetischer Momente (Spins) konstanter Länge, die in der klassischen Version als dreidimensionale Vektoren dargestellt werden, als das Skalarprodunkt zwischen diesen. Jedem Vektorpaar ist dabei eine Kopplungskonstante (Austauschintegral) zugeordnet, und die Energie eines solchen Systems hängt nur von den Zwischenwinkeln der austauschgekoppelten Spins ab und verändert sich nicht bei einer globalen Drehung aller Spins. Dieses einfache Modell wird oft um weitere Energiebeiträge erweitert, um verschiedenen physikalischen Umständen gerecht zu werden. Ist man beispielsweise an den Effekten interessiert, die durch Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen hervorgerufen werden (Anisotropie), so kann man einen Energiebeitrag definieren, der eine Abhängigkeit der Energie des Systems von den Richtungen der einzelnen Spins gewährleistet. Die gesamte Energie eines solchen Systems hängt nicht nur von den relativen Orientierungen der Spins zu einander, sondern auch von ihren absoluten Richtungen so ab, dass eine globale Drehung aller Spins die Energie des Systems verändern kann. Manchmal ist es sinnvoll, ein äußeres magnetisches Feld in die Modellierung einzuschließen. Dies erfolgt durch Hinzuname der Zeemanenergie für jedes magnetische Moment. Die klassische Dipol-Dipol Wechselwirkungsenergie einer Verteilung von magnetischen Momenten kann ausserdem auch berücksichtigt werden.

## 2.1. Das Modell

Aus den experimentellen Beobachtungen ist es bekannt, dass beim elektrischen Aufladen der Nanopartikel die Projektion ihres gesamten magnetischen Moments auf eine Messrichtung verändert wird. (Die Beschreibung zweier repräsentativen Experimente sind im erläuternden Anhang A zu finden. Dort ist auch eine Abschätzung der elektronischen Beladung pro Oberflächenatom zu finden.) Diese Veränderung kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Die erste Möglichkeit stellt die Veränderung der Beträge der atomaren magnetischen Momente dar. Die zweite Erklärung ist ihre Umorientierung im Raum. In dieser Arbeit wird untersucht, welchen Beitrag zur Veränderung der Projektion der Magnetisierung auf eine ausgewählte Achse (Messrichtung) der zweite Mechanismus liefern kann. Hierzu wird ein erweitertes Heisenbergmodell aufgestellt, das neben dem gewöhnlichen Austauschterm (xc) auch noch die Dipol-Dipol Wechselwirkung (dd), die Wechselwirkung mit einem externen magnetischen Feld (ext) sowie die lokale Bulk- und Oberflächenanisotropie ((ba) und (sa)) enthält. Die Oberflächenanisotropie wird dann als Funktion der elektrischen Zusatzladung (des äußeren elektrischen Felds) an der Oberfläche aufgefasst. Somit wird die Gleichgewichtsmagnetisierung des Systems, die man in dieser Arbeit durch die Forderung des Verschwindens der von dem Modell erzeugten lokalen Drehmomente findet (Anhang B), zu einer ladungsabhängigen Größe. Als mathematische Folmel wird das beschriebene Modell wie folgt aufgeschrieben:

$$H = H_{\rm dd} + H_{\rm ext} + H_{\rm ex} + H_{\rm ba} + H_{\rm sa}.$$
 (2.1)

## 2.2. Modellwechselwirkungen

In den folgenden Unterabschnitten werden alle Energiebeiträge und die darin gegebenfalls enthaltenen Parameter beschrieben. Es gilt stets folgende Notation:  $m_k$  und  $s_k$  stehen für den Betrag und die Richtung des k-ten magnetischen Momentes, während  $\mathbf{r}_k$  seine Position im dreidimensionalen Raum bezeichnet. Die Beträge der magnetischen Momente werden aus den Dichtefunktionalrechnungen ermittelt. Die Positionen  $\{\mathbf{r}_k\}$  sind durch die Kristallstruktur des betrachteten Bulkmaterials festgelegt (bcc für Fe). Ein Nanopartikel ist dabei ein polyederförmiges Stück Material, das durch die Angabe von einigen Kristallebenen und ihren Abständen vom Ursprung (Hessesche Normalform der Ebene) aus dem Bulkmaterial ausgeschnitten wird. (Für ein kubisches Nanopartikel sind es beispielsweise die sechs Kristallebenen < 00 ± 1 >, < 0 ± 10 > und < ±100 >.)

## 2.2.1. H<sub>dd</sub>

Die Dipol-Dipol Wechselwirkungsenergie geht in die Modellierung in ihrer klassischen Form ein:

$$H_{\rm dd} = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{m}_i \mathbf{m}_j}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|^3} \left[ \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j - 3 \frac{[\mathbf{s}_i(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)][\mathbf{s}_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)]}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|^2} \right].$$
(2.2)

 $\alpha$  ist die Feinstrukturkonstante ( $\alpha \approx 137.036^{-1}$ ). Gibt man die Beträge der magnetischen Momente und die Längen in atomistischen Einheiten an (Bohrsches Magneton  $\mu_B$ , Bohrradius  $a_B$ ), so erhält man mit der Formel 2.2 die Dipol-Dipol Energie in Hartree-Einheiten. In einer dünnen ferromagnetischen Schicht ist die Dipol-Dipol Energie am kleinsten, wenn die magnetischen Momente in der Schichtebene liegen, die somit energetisch bevorzugt ist (Formanisotropie).

## **2.2.2.** *H*<sub>ext</sub>

Die Einwirkung eines externen magnetischen Felds beschreibt man mit einem lokalen Zeemanterm:

$$H_{\text{ext}} = -\sum_{i} m_i \left[ \mathbf{Hs}_i \right].$$
(2.3)

Dabei bzeichnet **H** das externe Magnetfeld, das über die ganzen Probe konstant ist. Die Energie im äußeren Magnetfeld ist minimal, wenn alle Spins  $\{\mathbf{s}_k\}$  parallel zu diesem stehen. Es werden Feldstärken aus den Experimenten verwendet.

## **2.2.3.** *H*<sub>ex</sub>

Für den rein quantenmechanischen Term, die Austauschenergie, wird die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn nN(k) eines ausgewählten Spins k genommen:

$$H_{\rm ex} = \sum_{i} \sum_{j=nN(i)} \frac{1}{2} J_{ij} \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j.$$
(2.4)

Die positiven Austauschintegrale  $J_{ij}$  führen zu einer antiferromagnetischen Kopplung, während mit den negativen Kopplungen sich die ferromagnetische Ordnung einstellt. Die Austauschkonstanten  $J_{ii}$  können beispielsweise aus den Spinwellenspektren abgeleitet werden (experimentell oder durch elektronentheoretische Rechnungen [9, 10]). Weil es aber nicht der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, werden hier die Literaturwerte aus [10] verwendet. Dort ist die Austauschkonstanten für Eisen explizit angegeben und beträgt  $J_{ii} = J_{nN} = 24$  meV. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass die Modellierung der Austauschenergie auch in einem vollständigeren Ansatz, der Spinclusterentwicklung, möglich ist [11]. Die magnetische Energie wird als eine allgemeine Funktion der Richtungen der magnetischen Momente geschrieben und in einem vollständigen Basissatz entwickelt. Dabei beschreiben die einzelnen Basisfunktionen nicht nur Paare von Spins (wie in Heisenbergmodellen), sondern ganze Cluster. Die Entwicklungskoeffizienten der magnetischen Energie in dieser Basis sind Äquivalenzen zu den Austauschintegralen  $J_{ij}$  der Heisenbergmodelle, nur dass diese über die Paarwechselwirkungen hinaus gehen und somit ein physikalisch vollständigeres Bild von Spinwechselwirkungen bieten.

## **2.2.4.** *H*<sub>ba</sub>

Neben der Formanisotropie, die durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung gegeben ist, ist es vor allem die magnetokristalline Anisotropieenergie (MKAE), die für die stabile Ausrichtung der Magnetisierung verantwortlich ist. MKAE stellt den Unterschied der Energien des Systems zwischen einer leichten und einer schweren Magnetisierungsrichtung dar (engl. *easy/hard axis*). MKAE ist das Resultat der Spin-Bahn Kopplung (SBK) der Elektronen und ist somit ein relativistischer Effekt. Dabei wird das magnetische Spinmoment an das Bahnmoment des Elektrons gekoppelt, das seinerseits durch den räumlichen Verlauf der Wellenfunktion des Elektrons bestimmt wird. In einem Kristall ist dieser Verlauf nicht isotrop (anisotrop). Dies hat zu Folge, dass die Veränderungen der Richtungen der Spinmomente diese Ladungsanisotropie in der Veränderung der Energie des Systems widerspiegeln. Dabei ist die Energie des Systems für bestimmte Richtungen der Magnetisierung maximal (schwere Richtungen) oder minimal (leichte Richtungen). Somit wird auch klar, dass verschiedene Kristalltypen (bcc, hcp) unterschiedliche Anisotropien aufweisen können.

Aus den Lehrbüchern (z. B. [10]) weiss man, dass die Entwicklung der Energiedichte  $\mathcal{H}_{Magn}$  eines Ferromagneten, der eine kubische Kristallstruktur hat, nach den Richtungen der gesamten Magnetisierung folgende Gestalt hat

$$\mathcal{H}_{\text{Magn}} = K_1 (S_x^2 S_y^2 + S_x^2 S_z^2 + S_y^2 S_z^2) + K_2 (S_x^2 S_y^2 S_z^2) + \dots$$
(2.5)

Dabei ist mit  $S_i$  die *i*-te Komponente der Magnetisierungsrichtung gemeint. Die Entwicklungskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  bezeichnet man als kubische Anisotropiekonstanten. Für Eisen bei tiefen Temperaturen gilt dabei  $|K_1| > |K_2|$ . In atomistischen Modellierungen setzt man die Gültigkeit dieses Ausdrucks auch für sehr kleine Volumina fort und beschreibt die kubische Anisotropieenergie pro Spin (pro Atom) eines aus mehreren Spins bestehenden Systems durch

$$H_{\text{ba}} = \sum_{i} H_{\text{ba},i} , \text{ mit}$$
  
$$H_{\text{ba},i} = K_1 (s_{i,x}^2 s_{i,y}^2 + s_{i,x}^2 s_{i,z}^2 + s_{i,y}^2 s_{i,z}^2).$$
(2.6)

 $s_{k,x}$  in der Formel (2.6) ist die kartesische x-Komponente des k-ten Spins des Systems. (In der vorliegenden Modellierung wird nur der  $K_1$ -Ausdruck der Entwicklung (2.5) berücksichtigt. Dies ist durch das Verhältnis von  $K_1$  zu  $K_2$  legitimiert.) Aus [10] berechnet man aus den experimentellen Daten für das Atom-bezogene  $K_1$  den Wert  $K_1 \approx 4$  $\mu eV/Atom$ , der die kubischen Hauptachsen als die leichten Richtungen auszeichnet.

Wenn das Kristallgitter eines Materials durch eine Einheitszelle beschrieben werden kann, die nur ein Atom enthält, ist die Definition der lokalen Volumenanisotropieenergie  $H_{\text{ba},i}$  trivial. (Hier wird von der Frage nach der Gültigkeit des Ausdruckes (2.5) für kleine Volumina abgesehen.) Man berechnet einfach die Anisotropieenergie pro Atomvolumen. Weist ein Material eine mehratomige Basis auf, so ist die Auflösung der magnetokristallinen Anisotropieenergie in einzelne Atombeiträge sehr schwierig. Nach Kenntnis des Autors existiert hierfür bisher kein eindeutiges Verfahren. Eine Zusammenfassung der aus der Literatur bekannten Aufteilungsvorschläge sowie ein eigener Beitrag einer physikalisch motivierten Auflösung der magnetokristallinen Anisotropieenergie ist in [12] zu finden. Im Kapitel 4 wird diese Problematik im Bezug auf die durchgeführten elektronentheoretischen Untersuchungen erneut aufgegriffen.

## **2.2.5.** *H*<sub>sa</sub>

Mit der Oberflächenanisotropie meint man die Tatsache, dass beim Vorhandensein einer Oberfläche die Symmetrie, die ein System als ein Volumenmaterial hat, gebrochen werden kann. Diese Symmetriebrechung führt zu der Reduktion symmetrieäquivalenter Richtungen im System. Man spricht meistens von der oberflächeninduzierten uniaxialen Anisotropie. D. h., eine Oberfläche zeichnet nur zwei Richtungstypen aus: die zu der Oberfläche orthogonalen (*out-of-plane*) und die der Oberfläche parallelen (*in-plane*) Richtungen. Mikroskopische Gründe für die Entstehung der Oberflächenanisotropie sind die gleichen wie für die Volumenanisotropie - die anisotrope Elektronenverteilung in Verbindung mit SBK. Eine Oberfläche sorgt dabei für die Brechung der Symmetrie der Wellenfunktion der Elektronen in die Richtung der Oberflächennormalen, und SBK ihrerseits macht diese Symmetriebrechung in den magnetischen Freiheitsgraden als eine Anisotropieenergie bemerkbar. (Ein System besitzt eine out-of-plane Anisotorpieenergie, wenn die leichte Richtung mit der Oberflächennormalen übereinstimmt. Bei der in-plane Anisotropieenergie liegt die leichte Richtung in der Oberflächenebene.) In diesem Bild wird auch klar, dass man durch ein Modifizieren der Oberfläche (z. B. beim elektronischen Beladen) und somit der elektronischen Oberflächenzustände einen Einfluss auf die Anisotropieenergie nehmen kann.

In der Literatur verwendet man für die atomistische Modellierung der lokalen uniaxialen Oberflächenanisotropieenergien sehr oft das Néelsche Oberflächenmodell (siehe z. B. [13]). In diesem Modell handelt es sich um den Hamiltonian der Form

$$H_{\rm sa}^{\rm N\acute{e}el} = \sum_{i} \sum_{j=N(i)} L_{ij} [\mathbf{s}_i \hat{\mathbf{r}}_{ij}]^2.$$
(2.7)

Dabei zeigen die Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  vom *i*-ten Spin  $\mathbf{s}_i$  zu seinen *j*-ten Nachbarn N(*i*) und  $L_{ij}$  steht für die Paaranisotropiekopplung. Wegen der Beziehung  $s_{i,x}^2 + s_{i,y}^2 + s_{i,z}^2 = 1$ , und kubische Volumensymmetrie vorausgesetzt, liefert dieses Modell nur an den Orten mit reduzierter Koordinationszahl relevante Energiebeträge. Betrachtet man keine Defekte im Inneren des Systems, so sind es nur die Oberflächen, die in diesem Modell zur Anisotropie beitragen.

In der Arbeit hier wird versucht, die lokalen, oberflächenspezifischen Anisotropiestärken durch elektronentheoretische Untersuchungen der dünnen Metallfilme zu ermitteln und diese für eine atomistische Modellierung zu verwenden. Insbesondere ist der oberflächenspezifische Verlauf der lokalen Anisotropien als Funktion des Abstandes von der Oberfläche interessant. Für diesen Zweck stellt sich das folgende Modell als geeignet dar:

$$H_{\rm sa} = \sum_{i} \sum_{o} H_{{\rm sa},io} , \text{ mit}$$
$$H_{{\rm sa},io} = -L_{io} [\mathbf{s}_i \mathbf{n}_o]^2.$$
(2.8)

Der Index o läuft über alle Oberflächen des facettierten Nanopartikels, die durch den Normalenvektor  $\mathbf{n}_o$  charakterisiert werden. Die Anisotropiekopplungen  $L_{io}$  sind oberflächenspezifisch (Index o) und sind eine Funktion des Ortes, an dem sich der Spin  $\mathbf{s}_i$  befindet (Index i). Somit bietet dieses Modell die Möglichkeit, eine lokale uniaxiale (in-plane oder out-of-plane) Anisotropie einzuführen, der man ein bestimmtes Verhalten als Funktion des Abstandes von der Oberfläche aufbringen kann. (Die obige Definition setzt positive Werte von  $L_{io}$  für eine lokale out-of-plane Anisotropie.) Wie die einzelnen Kopplungen  $L_{io}$  aus den ab-initio Rechnungen bestimmt werden, wird im Kapitel 4 dargelegt. Die praktische Implementierung des Modells (2.1) ist im Anhang B im Detail beschrieben.

## 3. Elektronentheorie

Die elektronentheoretischen Untersuchungen werden in der vorliegenden Arbeit im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie durchgeführt. Dieses Kapitel wird nur in dem für das Verständnis der erzielten Ergebnisse notwendigen Ausmaß in diese Theorie einführen. Für einen tieferen Einblick in die Dichtefunktionaltheorie sei auf [14, 15] verwiesen.

## 3.1. Spindichtefunktionaltheorie

Die heutige Dichtefunktionaltheorie entwickelte sich aus den Theoremen von Hohenberg und Kohn [16]. Diese besagen, dass die quantenmechanische Observable "Energie eines wechselwirkenden Vielteilchensystems unter dem Einfluss äußerer Felder" ein Funktional der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  dieses Systems ist. Die Kenntnis der gegenüber der Teilchendichte viel komplexeren Vielteilchenwellenfunktion ist dabei nicht notwendig. In der Spindichtefunktionaltheorie tritt die hermitesche Spindichtematrix  $\underline{\rho}(\mathbf{r})$  an die Stelle der Teilchendichte. Die Spindichtematrix ist eindeutig durch zwei physikalisch anschaulichere Größen beschreibbar - die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  und die Spindichte  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ :

$$\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left( n(\mathbf{r}) \cdot \underline{\mathbf{1}} + \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \right).$$
(3.1)

<u>1</u> ist dabei die  $2 \times 2$  Einheitsmatrix und  $\sigma$  der Vektor der Paulimatrizen. (Die Teilchendichte setzt sich aus der spin-up und der spin-down Dichte zusammen.) Die Spindichtematrix des wechselwirkenden Vielteilchensystems im Grudzustand minimiert das Energiefunktional und wird durch das Selbstkonsistenzverfahren von Kohn und Sham [17] iterativ bestimmt. Für die weitere Arbeit ist es von Bedeutung, wie sich die Teilchen- und Spindichten mikroskopisch zusammensetzen. Deswegen wird die obige abstrakte Beschreibung der Spindichtefunktionaltheorie (SDFT) im Folgenden etwas konkreter aufgefasst.

## 3.1.1. Äußere Felder

Alle äußeren Felder, in denen sich die Teilchen (Elektronen) des Systems bewegen, kann man in einen skalaren  $V(\mathbf{r})$  (z. B. das elektrostatische Potenzial der Atomkerne für die Elektronen eines Festkörpers) und einen vektoriellen  $\mu_B \mathbf{B}(\mathbf{r})$  Anteil zerlegen. Diese Zerlegung führt zu der s. g. Potentialmatrix  $\underline{W}(\mathbf{r})$ , die in Analogie zur Spindichtematrix geschrieben wird als

$$\underline{W}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \cdot \underline{1} + \mu_B \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}.$$
(3.2)

Damit kann man die potenzielle Energie $E_{\rm pot}$  des Systems durch die Spurbildung berechnen:

$$E_{\text{pot}}[\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})] = \int \text{Tr}\left(\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})\underline{\underline{W}}(\mathbf{r})\right) d^3r = \int (n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + \mu_B \mathbf{m}(\mathbf{r})\mathbf{B}(\mathbf{r})) d^3r.$$
(3.3)

Man sieht, dass die Gleichung (3.3) ein Funktional der Spindichte ist.

#### Einschub: Modellierung externer elektrischer Felder

Aufgrund der linearen Poisson-Gleichung

$$\Delta V_{\mathbf{E}_{\text{ext}}}(\mathbf{r}) = -4\pi \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \tag{3.4}$$

mit dem elektrischen Potenzial  $V_{\mathbf{E}_{ext}}(\mathbf{r})$  und der Zusatzladungsdichte  $\rho_{ext}(\mathbf{r})$ , existieren zwei Möglichkeiten, ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}_{ext}$ im Rahmen des Dichtefunktionalformalismus zu beschreiben [18]. Um dies zu erläutern, wird der einfache Fall eines elektrischen Feldes in z-Richtung diskutiert. Die Gleichung (3.4) schreibt sich dann

$$\partial_z^2 V_{\mathbf{E}_{\text{ext}}}(z) = -4\pi \rho_{\text{ext}}(z). \tag{3.5}$$

Die Lösungen für  $z > z_0$  sind

$$V_{\mathbf{E}_{ext}}(z) = \mathbf{V} - (z - z_0)\mathbf{E} +4\pi \int_{z_0}^{z} \mathrm{d}z'(z' - z)\rho_{ext}(z')$$
(3.6)

mit den Konstanten V und E. Man kann also ein homogenes elektrisches Feld vom Betrag  $E_{\text{ext}}$  beschreiben, ohne jegliche Zusatzladungen einzuführen ( $\rho_{\text{ext}} = 0$ ): Man setzt einfach  $\mathbf{E} = E_{\text{ext}}$  und addiert das somit erhaltene Potential zum skalaren Teil der o. g. Potentialmatrix  $\underline{W}(\mathbf{r})$ . Andererseits kann man die physikalischen Randbedingungen

$$V_{\mathbf{E}_{\text{ext}}}(\infty) = 0 \text{ und } \partial_z V_{\mathbf{E}_{\text{ext}}}(z)|_{\infty} = 0$$
 (3.7)

fordern. In diesem Fall kann ein elektrisches Feld durch die Einführung von Zusatzladungen  $\rho_{\text{ext}}^-$  erzeugt werden. Wenn man dann wegen der weitreichenden Coulombwechselwirkung und aus praktischen Gründen ein insgesamt neutrales System fordert, müssen die Kompensationsladungen  $\rho_{\text{ext}}^+$  gewährleistet werden. Das Potential (bis auf eine Konstante) und das Feld in z-Richtung sind dann gegeben durch:

$$V_{\mathbf{E}_{\text{ext}}}(z) = 4\pi \int_{z_0}^{z} \mathrm{d}z'(z'-z)\rho_{\text{ext}}(z').$$
(3.8)

$$\mathbf{E}_{\text{ext}}(z) = 4\pi \int_{z_0} \mathrm{d}z' \rho_{\text{ext}}(z') = 4\pi \int_{z_0}^{z} \mathrm{d}z' \left( \rho_{\text{ext}}^+(z') + \rho_{\text{ext}}^-(z') \right).$$
(3.9)

Wenn man beispielsweise  $\rho_{\text{ext}}^{-}(z) = \delta(z-z_{-})E_{\text{ext}}/4\pi \text{ und } \rho_{\text{ext}}^{+} = \rho_{\text{ext}}^{+}(z)$ wählt und voraussetzt, dass es einen Abschitt auf der z-Achse gibt, auf dem die beiden Zusatzladungsdichten  $\rho_{\text{ext}}^{+}$  und  $\rho_{\text{ext}}^{-}$  nicht überlappen, erhält man dort ein homogenes externes elektrisches Feld der Stärke  $E_{\rm ext}$  und somit das lineare Potential  $V_{\mathbf{E}_{\rm ext}}(z) = -E_{\rm ext}z$ . Die externe Ladungsdichte  $\rho_{\rm ext}^-(z)$  ist in diesem Fall eine Flächenladungsdichte  $Q_A$  (Ladung pro Flächeneinheit) mit der gültigen Beziehung  $Q_A = E_{\rm ext}/4\pi$  so, dass man anstatt des Feldes alles als Funktion der Zusatzladung betrachten kann. Der umgekehrte Weg ist auch möglich: bei der Einführung eines linearen Potentials  $V_{\mathbf{E}_{\rm ext}}(z) = -E_{\rm ext}z$  mit  $(z_+ < z < z_-)$  unter Forderung der Randbedingungen (3.7) muss man konsistenter Weise auch die Zusatzladungen  $\rho_{\rm ext}^+$  und  $\rho_{\rm ext}^-$  einführen.

Später in dieser Arbeit werden dünne Metallfilme behandelt, die äußeren elektrischen Feldern ausgesetzt werden. Die elektrischen Felder werden aufgebaut, indem man dem Metallfilm eine bestimmte Ladungsmenge entzieht. Diesselbe Ladungsmenge bildet dann eine neutralisierende deltaförmige Ladungschicht (analog zu obigem  $\rho_{ext}(z)$ ), die sich genügend weit von dem Metallfilm entfernt befindet, damit es zu keinem Überlapp der Ladungsdichten kommt. Der Vorteil einer solchen Implementierung ist zum Einen der Bezug zu den Experimenten, in denen metallische Systeme wirklich geladen sind, d. h. eine externe Ladung tragen, und zum Anderen die viel einfachere und anschaulichere Möglichkeit, asymmetrische oder gar inhomogene äußere elektrische Felder durch die Vorgabe der Ladungsverteilung in der neutralisierenden Schicht zu erzeugen. Zu bemerken ist noch, dass die Veränderungen in der Dichte des Metallfilms, die durch ein homogenes äußeres elektrisches Feld hervorgerufen werden, keinesfals homogen sind. Der Grund dafür ist das Superpositionsprinzip und die Wechselwirkungsgesetze (z. B.  $1/|\mathbf{r}|$ ). Die homogenen äußeren elektrischen Felder werden zu den anderen inhomogenen elektrischen Feldern des Systems addiert (z. B. Kernpotentiale). Das resultierende Bild ist wieder inhomogen. Somit können externe elektrische Felder, die nur eine z-Komponente haben, die Elektronendichte des Metallfilms auch lateral auf atomarer Skale verändern.

## 3.1.2. Interne Wechselwirkungen und kinetische Energie

Die Wechselwirkungsenergie der Teichen untereinander und die kinetische Energie werden in dem Funktional  $E_{int}$  wie folgt aufgefasst

$$E_{\text{int}}[\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})] = E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + T[\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})].$$
(3.10)

Dabei ist die Hartree-Energie  $E_{\rm H}$  ein Funktional der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  und nicht der Spindichte  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  und ist gegeben durch

$$E_{\rm H}[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r'.$$
(3.11)

In der obigen Gleichung steht e für die Elementarladung. Das Funktional der kinetischen Energie  $T[\underline{\rho}(\mathbf{r})]$  sowie das Austauschkorrelationsfunktional  $E_{\rm xc}[\underline{\rho}(\mathbf{r})]$  sind im Allgemeinen unbekannt. Für  $E_{\rm xc}[\underline{\rho}(\mathbf{r})]$  hat man die Möglichkeit, Näherungen einzusetzen. Die lokale Spindichtenäherung (engl. LSDA für *local spin density approximation*) und darüber hinaus die GGA-Näherung (engl. generalized gradient approximation) sind die in der Litartur üblichen Approximationen. In LSDA wird das Funktional der Austauschkorrelationsenergie pro Elektron des homogenen freien Elektronengases verwendet. Dieses wird an jedem Ort  $\mathbf{r}$ (lokal) durch das Einsetzen der Spindichtematrix des zu untersuchenden Systems ausgewertet. In GGA berücksichtigt man ausserdem noch den Gradienten der Spindichtematrix an dem betrachteten Ort  $\mathbf{r}$ . Somit bleibt GGA auch lokal, doch wird die Umgebung von  $\mathbf{r}$  durch den Gradienten implizit berücksichtigt.

## 3.1.3. Kinetische Energie eines wechselwirkungsfreien Hilfssytems

Die Theoreme von Hohenberg und Kohn sind systemunabhängig. Insbesondere gelten diese auch für wechselwirkungsfreie fermionische Teilchen. Im Energiefunktional der internen Wechelswirkungen eines solchen wechselwirkungsfreien Systems ist nur das Funktional der kinetischen Energie  $T^{(s)}$  vorhanden. Um diese kinetische Energie für das reale System einsetzen zu können, konstruiert man so eine effektive Potentialmatrix  $\underline{W}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , der das fiktive nicht wechselwirkende Hilfssystem ausgesetzt wird, dass seine Spindichtematrix der des realen Systems im Grundzustand gleich ist:

$$\underline{W}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \underline{W}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\underline{1} + \underline{W}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit}$$
(3.12)

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta \underline{\rho}(\mathbf{r})} = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathrm{d}^3 r' \quad \text{und}$$
(3.13)

$$\underline{\underline{W}}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})}.$$
(3.14)

Die Form der effektiven Potentialmatrix wird bei die Forderung der Gleichheit der Spindichtematrizen im Grundzustand durch den Vergleich der beiden Systeme ermittelt.

Die Spindichtematrix des wechselwirkungsfreien Systems (und im Grundzustand die des realen Systems) sowie seine kinetische Energie können sehr einfach durch die Berechnung der Einteilchenwellenfunktionen  $\Psi_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ , die der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + \underline{\underline{W}}_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r})$$
(3.15)

genügen, bestimmt werden:

$$\underline{\underline{\rho}}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{\text{occ.}} \psi_{i\alpha}^*(\mathbf{r})\psi_{i\beta}(\mathbf{r}), \qquad (3.16)$$

$$T^{(s)}[\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})] = \sum_{i}^{\text{occ.}} \langle \Psi_i | - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta | \Psi_i \rangle.$$
 (3.17)

Die Gleichungen (3.12), (3.15) und (3.16) bilden das System der selbstkonsistent zu lösenden Kohn-Sham-Gleichungen. Das Funktional der kinetischen Energie ist insofern ein Funktional der Spindichtematrix, als dass die Wellenfunktionen implizit, durch die effektive Potentialmatrix, von dieser abhängen. Die Teilchendichte und die Spindichte aus (3.1) ergeben sich in dem Einteilchenbild zu

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{\text{occ.}} \Psi_{i}^{*}(\mathbf{r})\Psi_{i}(\mathbf{r}).$$
(3.18)

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{\text{occ.}} \Psi_{i}^{*}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \Psi_{i}(\mathbf{r}).$$
(3.19)

## 3.1.4. Die totale Energie

Die einfache Berechnung der kinetischen Energie des fiktiven Hilfssystems nach (3.17) erlaubt es, die Gesamtenergie  $E_{tot}^{\mathbf{S}}$  des realen Vielteilchensystems mit den gemachten Annahmen und Approximationen, wie z. B. LSDA, und der globalen Magnetisierungsrichtung  $\mathbf{S}$  wie folgt aufzuschreiben:

$$E_{\text{tot}}^{\mathbf{S}} = \sum_{i}^{\text{occ.}} \varepsilon_{i}^{\mathbf{S}} - E_{\text{H}}[n^{\mathbf{S}}(\mathbf{r})] - \int \text{Tr}\left(\underline{W}_{\text{xc}}^{\mathbf{S}}(\mathbf{r})\underline{\underline{\rho}}^{\mathbf{S}}(\mathbf{r})\right) \mathrm{d}^{3}r + E_{\text{xc}}[\underline{\underline{\rho}}^{\mathbf{S}}(\mathbf{r})].$$
(3.20)

Die Summe in der obigen Gleichung läuft über alle besetzten Einteilchenzustände. In der vorliegenden Arbeit werden nur kollineare Konfigurationen der magnetischen Momente betrachtet. Die Tatsache, dass die Energie eines solchen Systems trotzdem von der Richtung der Magnetisierung abhängt (Superskript **S**), verdankt man der Spin-Bahn Wechselwirkung (Unterabschnitt 3.1.8).

## 3.1.5. Kernpositionen

Die Positionen der Atomkerne gehen als feste Parameter in die selbstkonsistente Bestimmung des elektronischen Grundzustands ein. Somit ist es klar, dass die Kerne in einem solchen Grundzustand im Allgemeinen nicht kräftefrei sind. Diese elektrostatischen Kräfte nennt man in der Dichtefunktionaltheorie Pulay-Kräfte. Sie setzen sich aus der Kraft, die nach dem Hellmann-Feynman-Theorem berechnet wird, einer Korrekturkraft, die durch den Umweg über das effektiv nichtwechselwirkende Elektronensystem entsteht und einer weiteren Korrektur, die die numerische Nichtvollständigkeit der benutzten Kohn-Sham-Basis berücksichtigt zusammen. Die genaue Beschreibung der Pulav-Kräfte findet man beispielsweise in [19]. Die Orignalarbeit von P. Pulav ist [20]. Die Optimierung des Grundzustandes im Bezug auf die Kernpositionen, d.h. das Auffinden des Minimus der selbstkonsistent bestimmten totalen Energien (3.20) als Funktion der Atompositionen, wird allgemein als Relaxation bezeichnet. Die Relaxation läuft wie folgt ab: man berechne selbstkonsistent den elektronischen Grundzustand, berechne dann die Pulay-Kräfte und mache damit einen Vorschlag für neue Kernpositionen. Danach wird eine neue selbstkonsistente Grundzustandssuche durchgeführt. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die Pulay-Kräfte in ihrem Betrag eine festgelegte Grenze unterschritten haben und vernachlässigt werden können.

## 3.1.6. Relativistische Effekte

Um relativistische Effekte untersuchen zu können, muss man in den Kohn-Sham-Gleichungen statt der Schrödingergleichung (3.15) die Dirac-Gleichung schreiben [21]. Dabei gehen die zweikomponentigen Eigenfunktionen  $\Psi_i(\mathbf{r})$  in die vierkomponentige Größen  $\underline{\Psi}_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_i^{\mathrm{gr}}(\mathbf{r}) \\ \Psi_i^{\mathrm{kl}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$  über. Die Spinoren  $\Psi_i^{\mathrm{gr}}(\mathbf{r})$  und  $\Psi_i^{\mathrm{kl}}(\mathbf{r})$  heißen die große und kleine Komponente der relativistischen Einteilchenwellenfunktion. Die relativistischen Einteilchenenergien sind dann wie folgt zu bestimmen  $(\hbar = 1)$ :

$$\frac{c}{i}[\underline{\underline{\sigma}}\nabla] + (\underline{\underline{\beta}} - \underline{\underline{1}}_{4})mc^{2} - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\underline{\underline{1}}_{4} + \mu_{B}\underline{\underline{1}}_{4}[(\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mathbf{B}_{\text{xc}}(\mathbf{r}))\hat{\mathbf{L}}] \\
+ \mu_{B}[\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}] \otimes \underline{\underline{1}}\}\underline{\Psi}_{i}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i}\underline{\Psi}_{i}(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

Dabei bezeichnet  $\underline{1}_4$  die 4×4 Einheitsmatrix, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $\hat{\mathbf{L}}$  den Drehimpulsoperator. Die Matrizen  $\underline{\alpha}$  und  $\underline{\beta}$  sind

gegeben durch

$$\underline{\underline{\alpha}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{0}} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \underline{\underline{0}} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \underline{\underline{\beta}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{1}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & -\underline{\underline{1}} \end{pmatrix}. \tag{3.22}$$

Die Potenzialmatrix des effektiven Potenzials  $\underline{W}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  wurde dabei in den skalaren ( $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ) und den vektoriellen ( $\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ) Teil zerlegt. Das effektive Potenzial  $V_{\text{eff}}$  besteht, anlog zum skalaren Teil des effektiven Potenzials des nichtrelativistischen Falls (3.12), aus dem externen Potenzial, dem Austauschkorrelationspotenzial und dem Hartree-Potenzial. Das effektive Magnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  beinhaltet neben den möglichen äußeren Feldern das Austauschkorrelationsfeld ( $\mathbf{B}_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \mathbf{m}(\mathbf{r})}$ ) und das durch die Teilchenstromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  erzeugte Magnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{Strom}}$ , mit

$$\mathbf{B}_{\text{Strom}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int d^3 r' \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}.$$
 (3.23)

Unter Vernachlässigung der Kopplung des Drehimpulses an das externe Magnetfeld sowie aller Stromdichte-bezogener Effekte und mit der Einführung der Bezeichunng  $\underline{f}_i(\mathbf{r}) = 2mc^2(2mc^2 + \varepsilon_i - \underline{W}_{\text{eff}}(\mathbf{r}))^{-1}$  kann man die Gleichung (3.21) zu

$$\begin{pmatrix} \underbrace{-\frac{1}{2m} \nabla \underline{f}_{i}(\mathbf{r}) \nabla + \frac{i}{2m} \sigma[(\nabla \underline{f}_{\underline{f}_{i}}(\mathbf{r})) \times \nabla]}_{\hat{T}_{rel}} + \underline{\underline{W}}_{eff}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \Psi_{i}^{gr}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i} \Psi_{i}^{gr}(\mathbf{r}) \\ \begin{pmatrix} -\frac{i}{2mc} \sigma \nabla \end{pmatrix} \Psi_{i}^{gr}(\mathbf{r}) = \Psi_{i}^{kl}(\mathbf{r}) \end{cases}$$

$$(3.24)$$

umformen. (Die niederenergetischen Näherung ( $\underline{\underline{f}}_{\underline{i}}(\mathbf{r}) \approx \underline{1}$ ) wurde eingesetzt.) Dabei wird mit  $\hat{T}_{rel}$  der relativistische Operator der kinetischen Energie bezeichnet. Man konnte zeigen [22], dass mit den oben gemachten Näherungen und Vernachlässigungen ein relativistisches Teilchensystem wieder durch die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  und die Spindichte  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  in Analogie zu einem spinbehafteten nichtrelativistischen System vollständig charakterisiert werden kann.

## 3.1.7. Skalarrelativistische Näherung

In der skalarrelativistischen Näherung (SRN) vernachlässigt man den zweiten Summand des Operators  $\hat{T}_{rel}$  in (3.24), der mit dem SBK-Operator assoziiert wird, und setzt statt der Potenzialmatrix  $\underline{W}_{eff}(\mathbf{r})$ nur den skalaren Anteil  $V_{eff}(\mathbf{r})\underline{1}$  in  $\underline{f}(\mathbf{r})$  ein (Index *i* wird weggelassen). Somit wird der erste Summand von  $\hat{T}_{rel}$  in (3.24) in der niederenergetischen Näherung zu

$$\hat{T}_{\rm SRN} = -\frac{\underline{\underline{1}}}{2m} \left( \Delta - \frac{1}{2mc^2} [(\boldsymbol{\nabla} V_{\rm eff}(\mathbf{r})) \boldsymbol{\nabla}] \right).$$
(3.25)

Man meint mit SRN manchmal auch noch die wegen des kleinen Vorfaktors berechtigte Vernachlässigung des zweiten Summanden [23] der obigen Gleichung. In der vorliegenden Arbeit werden allerdings beide Terme der rechten Seite der Gleichung (3.25) in SRN berücksichtigt.

## 3.1.8. Spin-Bahn-Kopplung

Der zweite Summand des Operators  $\hat{T}_{\rm rel}$  war

$$\hat{H}_{\rm SBK}^{\rm tot} = \frac{i}{2m} \boldsymbol{\sigma}[(\boldsymbol{\nabla}\underline{f}(\mathbf{r})) \times \boldsymbol{\nabla}].$$
(3.26)

Der Drehimpulsoperator ist definiert als  $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ . Dabei ist mit  $\hat{\mathbf{r}}$  der Orts- und mit  $\hat{\mathbf{p}}$  der Impulsoperator bezeichnet. In sphärischen Koordinaten aufgeschrieben, kommt man für den Drehimpulsoperator

$$\frac{i}{r}\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_r \nabla_r + \hat{\mathbf{e}}_\theta \nabla_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\phi \nabla_\phi) 
= \hat{\mathbf{e}}_r \times (\hat{\mathbf{e}}_\theta \nabla_\theta + \hat{\mathbf{e}}_\phi \nabla_\phi) 
= -\hat{\mathbf{e}}_\theta \nabla_\phi + \hat{\mathbf{e}}_\phi \nabla_\theta 
= -\hat{\mathbf{e}}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \hat{\mathbf{e}}_\phi \frac{\partial}{\partial\theta}.$$
(3.27)

Wenn man auch noch die Gleichung (3.26) in sphärische Koordinaten transformiert, bekommt man als Ergebnis

$$\hat{H}_{\rm SBK}^{\rm tot} = \frac{i}{2m} \boldsymbol{\sigma}[(\nabla_r \underline{\underline{f}}(\mathbf{r})) \frac{i}{r} \hat{\mathbf{L}} - (\frac{i}{r} \hat{\mathbf{L}} \underline{\underline{f}}(\mathbf{r})) \nabla_r \\ + \mathbf{e}_r((\nabla_\theta \underline{\underline{f}}(\mathbf{r})) \nabla_\phi - (\nabla_\phi \underline{\underline{f}}(\mathbf{r})) \nabla_\theta)].$$
(3.28)

Der erste Term der obigen Gleichung ist

$$\hat{H}_{\rm SBK} = \frac{i}{2m} \frac{i}{r} \boldsymbol{\sigma} (\nabla_r \underline{f}(\mathbf{r})) \hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{4m^2 c^2 r} \boldsymbol{\sigma} (\nabla_r \underline{W}_{\rm eff}(\mathbf{r})) \hat{\mathbf{L}}.$$
 (3.29)

Bei den ab-initio Untersuchungen der anisotropen relativistischen Effekte wird normalerweise nur der Operator  $\hat{H}_{\rm SBK}$  implementiert (Esstellt sich heraus [21], dass alle anderen Terme in  $\hat{H}_{\rm SBK}^{\rm tot}$  einen vernachlässigbaren Beitrag von nur etwa 2% leisten). Dabei wird in die r-Ableitung wieder nur der skalare Anteil  $V_{\rm eff}(r)$  der Potenzialmatrix  $\underline{W}_{\rm eff}(\mathbf{r})$  eingesetzt. Weil in diesem Fall die Potenzialableitung mit den Paulimatrizen vertauscht, hat der SBK-Operator die typische, aus den Lehrbüchern bekannte Form  $\xi(\frac{\partial V}{\partial r})\sigma\hat{\mathbf{L}}$  mit dem SBK-Kopplungsparameter  $\xi$ , der von der radialen Ableitung eines Potenzials V abhängt (hier  $V = V_{\rm eff}$ ).

auf

## **3.2. FLAPW**

In der vorliegenden Arbeit wird die FLAPW-Methode (engl. *full potential linear augmented plane waves*) verwendet, die ursprünglich speziell für zweidimensionale Systeme entwickelt wurde. Der Name der Methode deutet darauf hin, welche Basisfunktionen konstruiert werden, in der die Einteilchenschrödingergleichgung (3.15) oder die Dirac-Gleichung (3.24) in SRN gelöst wird, und, welche Form die Potentiale haben. Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die FLAPW-Methode gegeben, wie diese im Jülicher Computercode FLEUR implementiert ist [24]. Die Beschränkung auf den nicht-relativistischen Fall mit kollinearen Magnetisierung dient der Übersicht.

## 3.2.1. Einteilchenzustände

Der Ortsraum, in dem die LAPW-Basisfunktionen definiert werden, ist in drei Gebiete aufgeteilt - das Interstitium, die Muffin-Tin-Kugeln (MT-Kugeln) und das Vakuum, wobei man in den Muffin-Tin-Kugeln zwischen den Valenz- und Kernzuständen unterscheidet (Zur Veranschaulichung dieser Aufteilung diene die Abbildung 3.1, wobei die Kernpositionen in den Zentren der MT-Kugeln zu denken sind). In jedem dieser Bereiche werden angepasste Basisfunktionen definiert und an den Grenzen stetig differenzierbar aneinander angeschlossen. Die Basisfunktionen, die weiter unten genauer beschrieben werden, haben demnach die folgende Form:

$$\Phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \phi_{\mathbf{K}}^{\text{Int}}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \text{ im Interstitium} \\ \phi_{\mathbf{K}}^{\text{MT}}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \text{ in den MT-Kugeln} \\ \phi_{\mathbf{K}}^{\text{Vak}}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \text{ im Vakuum} \end{cases}$$
(3.30)

**K** ist ein dreidimensionaler Vektor  $\mathbf{K} = (\mathbf{K}_{\parallel}, \mathbf{K}_{\perp})$ . Dabei schreibt sich der zweidimensionale Vektor  $\mathbf{K}_{\parallel}$  als Summe eines Vektors  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , der in der ersten zweidimensionalen Brillouin-Zone liegt, und eines reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}_{\parallel}$ :  $\mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}$ .  $\mathbf{K}_{\perp}$  setzt man als  $\mathbf{K}_{\perp} = 2\pi n/\tilde{D}$  an, wobei  $\tilde{D}$  den Abstand zwischen den beiden Vakuumsgrenzen markiert und n eine natürliche Zahl mit  $|n| < N_{\max}(\tilde{D})$  ist (siehe Abbildung

3.1). In dieser zusammengesetzten Basis werden dann die zu findenden Eigenzustände der Valenzelektronen  $\Psi_{j\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r})$  entwickelt:

$$\Psi_{j\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{j\mathbf{k}_{\parallel}\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{j\mathbf{k}_{\parallel}\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \sum_{\mathbf{K}-\mathbf{k}_{\parallel}}^{\mathbf{G}_{\parallel\max}} \begin{pmatrix} c_{j\mathbf{K}\uparrow}\Phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \\ c_{j\mathbf{K}\downarrow}\Phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}.$$
(3.31)

Die Summe läuft dabei über alle  $K_{\perp}$ und alle  $|\mathbf{G}_{\parallel}| < G_{\parallel max}$  bei einem festgehaltenen  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Der Parameter  $G_{\parallel max}$  soll so gewählt werden, dass die Basis flexibel genug ist, um das System adäquat zu beschreiben, und andererseits so klein wie möglich ist. Das Eigenwertproblem (3.15) hat in dieser Basis die Form

$$\sum_{\mathbf{K}-\mathbf{k}_{\parallel}} \left[ \begin{pmatrix} H_{\mathbf{K}^{\prime}\uparrow\mathbf{K}\uparrow} & H_{\mathbf{K}^{\prime}\uparrow\mathbf{K}\downarrow} \\ H_{\mathbf{K}^{\prime}\downarrow\mathbf{K}\uparrow} & H_{\mathbf{K}^{\prime}\downarrow\mathbf{K}\downarrow} \end{pmatrix} - \varepsilon_{j\mathbf{k}_{\parallel}} \begin{pmatrix} O_{\mathbf{K}^{\prime}\mathbf{K}} & 0 \\ 0 & O_{\mathbf{K}^{\prime}\mathbf{K}} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} c_{j\mathbf{K}\uparrow} \\ c_{j\mathbf{K}\downarrow} \end{pmatrix}.$$
(3.32)

Dabei ist  $H_{\mathbf{K}'\uparrow\mathbf{K}\downarrow} = \langle \uparrow |\langle \Phi_{\mathbf{K}'}(\mathbf{r})|\hat{H}|\Phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})\rangle| \downarrow \rangle$  mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  des Systems.  $O_{\mathbf{K}'\mathbf{K}} = \langle \Phi_{\mathbf{K}'}(\mathbf{r})|\Phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})\rangle$  ist der Basisüberlapp. Die Dimension der zu diagonalisierenden Hamiltonmatrix ist in jedem Punkt der Brillouin-Zone bilinear in  $G_{\parallel \max}$  und  $N_{\max}(\tilde{D})$ .

Im relativistischen Fall wird der Eigenzustand durch die vierkomponentige Größe  $\underline{\Psi}_{j\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r})$  dargestellt. Dabei definiert man die großen  $\Phi_{\mathbf{K}}^{\mathrm{gr}}(\mathbf{r})$  und die kleinen  $\Phi_{\mathbf{K}}^{\mathrm{kl}}(\mathbf{r})$  Basisfunktionen. In diesem Fall und auch wenn man Nichtkollinearitäten in der Spindichte betrachtet, sind die Basisfunktionen  $\Phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$  von Beginn an als zwei komponentige Spinoren, d. h.  $\Phi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{K}\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \phi_{\mathbf{K}\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$  zu definieren. Die Überlappmatrix muss dann nicht mehr spindiagonal sein.

Ähnlich wie im Fall der Einteilchenwellenfunktion wird auch mit dem Potential vorgegangen. Beispielsweise entwickelt man das Potenzial in den MT-Kugeln nach Kugelflächenfunktionen und im Interstitium und im Vakuum nach ebenen Wellen. Man beschreibt das Potential in jedem der o. g. Bereiche in der der Symmetrie des Bereichs angepassten Basis und macht somit im Prinzip keine Formapproximation (*full potential*). Ein weiterer Vorteil hier ist es auch, dass bei der Berechnung der integrablen energetischen Beiträge, z. B. der potentiellen Energie nach



Abbildung 3.1.: Schematisch: die Unterteilung des Raumes in Vakuum, Interstitium und MT-Kugeln.

Gleichung (3.3), im Integrand verschiedene Funktionen (ebene Wellen, Kugeflächenfunkitonen) eines und desselben Basisatzes stehen, und man kann sehr bequem die Orthogonalitätsrelationen zwischen diesen ausnutzen.

## 3.2.2. LAPW-Basis

Im Folgenden werden die für diese Arbeit notwendigen Erläuterungen der LAPW-Basis in Anlehnung an die Dokumentation unter [24] gegeben.

#### Interstitium

Das Interstitium ist der Bereich im Inneren der Materialschicht zwischen den Muffin-Tin-Kugeln, die die Atomkerne umhüllen. Die im Interstitium zur Bildung der Basis eingesetzten Funktionen sind die ebenen Wellen. Diese werden durh den Wellenvektor  $\mathbf{K}$  charakterisiert. Somit haben die Funktionen, die zur Basisbildung im Interstitium benutzt werden, die Form

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathrm{Int}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{K}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel})}e^{i\mathbf{K}_{\perp}z}.$$
(3.33)

(Es wird vereinbart, dass die z-Richtung und die Normalenrichtung des Films gleich sind.) Da die Basisfunktionen in anderen Bereichen an die des Interstitiums stetig differenzierbar angeschlossen werden, werden sie auch das Label  $\mathbf{K}$  tragen (Im nicht-kollinearen Fall sind die Basisfunktionen im Interstitium zwei komponentige Spinoren).

#### Muffin-Tin

Die Kernzustände, d. h. die um Atomkerne sehr stark lokalisierten, energetisch sehr tief liegenden Elektronenzustände, werden durch die Wellenfunktionen beschrieben, die mit der Forderung ihres Verschwindens an den Rändern der jeweiligen MT-Kugeln durch das Lösen der Schrödingergleichung bestimmt werden. Diese Zustände sind immer vollständig besetzt. Bei der Bildung der Basisfunktionen der Valenzelektronen werden die Linearkombinationen aus den Lösungen  $u_l(r)$ und  $\dot{u}_l(r)$  einer radialen Schrödingergleichung und einer radialen Gleichung für die Energieableitungen, multipliziert mit den Kugelflächenfunktionen, eingesetzt:

$$0 = \left(H_{\rm sph}^{\rm MT} - E_l\right) u_l(r), \text{ sowie}$$
(3.34)

$$u_l(r) = \left(H_{\rm sph}^{\rm MT} - E_l\right) \dot{u}_l(r) \quad \text{mit} \tag{3.35}$$

$$H_{\rm sph}^{\rm MT} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V_{\rm sph}^{\rm MT}(r).$$
(3.36)

In die radialen Gleichungen geht nur der sphärische Teil (Index sph) des skalaren effektiven Potentials  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  ein, und MT deutet auf die betrachtete Muffin-Tin-Kugel hin. Die Energieparameter  $E_l$  werden als Bandschwerpunkte der durch die Quantenzahl l bezeichneten Bänder berechnet. Somit sehen die Basisfunktionen im MT-Bereich wie folgt aus

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathrm{MT}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm}^{l_{\mathrm{max}}} \left[ A_{\mathbf{K}}^{lm} u_l(r) + B_{\mathbf{K}}^{lm} \dot{u}_l(r) \right] i^l Y_{lm}(\mathbf{r}/r).$$
(3.37)

Die Koeffizienten  $A_{\mathbf{K}}^{lm}$  und  $B_{\mathbf{K}}^{lm}$  sind durch die Anschlussbedingungen an die Interstitiumwelle (3.33) am Rand der MT-Kugel gegeben. Das Entwicklungsmaximum  $l_{\max}$  ist neben  $G_{\parallel\max}$  ein weiterer Parameter der Implementierung (Im relativistischen Fall ersetzt man die Schrödingergleichung durch die entsprechenenden radialen Gleichungen für die große und kleine Basisfunktion  $u_l^{\mathrm{gr}}(r)$  und  $u_l^{\mathrm{kl}}(r)$ . Es sind dann außerdem noch die grosse und kleine energetische Ableitung zu bestimmen. Im nichtkollinearen Fall sind die Basisfunktionen (und die energeti-

schen Ableitungen) zweikomponentige Größen  $u_l(r) = \begin{pmatrix} u_{l\uparrow}(r) \\ u_{l\downarrow}(r) \end{pmatrix}$ ).

Würde man nur die Funktionen  $u_l(r)$  zur Konstruktion der Basis einsetzen (ohne die Energieableitungen), würde diese Basis nicht genug Variationsfreiheit bieten. Um in diesem Fall auch eine genaue Beschreibung zu gewährleisten, müsste man die Energieparameter den Bandenergien  $\varepsilon_{j\mathbf{k}}$  gleich setzen. Weil dann die Funktionen  $u_l(r)$  auch noch von den Eigenenergien abhängig wären, hätte man es mit einer nichtlinearen Säkulargleichung für die Bänder zu tun, die nicht durch einfache Diagonalisierung gelöst werden könnte.  $u_l(r)$  und  $\dot{u}_l(r)$  sind eine Art Linearisierung der Säkulargleichung, deswegen *linear augmented plane waves*.

#### Vacuum

Die Basisfunktionen in der Vakuumregion werden ähnlich wie die in den MT-Kugeln konstruiert. Anstatt der radialen Gleichungen werden
z-abhängige Gleichungen

$$0 = \left(H_z^{\text{Vak}} - E_{\text{Vak}}\right) u_{\mathbf{K}_{\parallel}}(z), \text{ sowie}$$
(3.38)

$$u_{\mathbf{K}_{\parallel}}(r) = \left(H_{z}^{\mathrm{Vak}} - E_{\mathrm{Vak}}\right) \dot{u}_{\mathbf{K}_{\parallel}}(z) \quad \mathrm{mit}$$
(3.39)

$$H_z^{\text{Vak}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \left| \mathbf{K}_{\parallel} \right|^2 + V^{\text{Vak}}(z).$$

für die Bestimmung von u und  $\dot{u}$  aufgestellt. Dabei ist  $V^{\text{Vak}}(z)$  das in der Filmebene gemittelte effektive Potential im Vakuumbereich. Symmetrieangepasst werden die Funktionen u und  $\dot{u}$  nicht mit Kugelflächenfunktionen, sondern mit lateralen ebenen Wellen multipliziert:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\text{Vak}}(\mathbf{r}) = \left[ a_{\mathbf{K}} u_{\mathbf{K}_{\parallel}}(z) + b_{\mathbf{K}} \dot{u}_{\mathbf{K}_{\parallel}}(z) \right] e^{i\mathbf{K}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}}.$$
 (3.40)

Die Koeffizienten  $a_{\mathbf{K}}$  und  $b_{\mathbf{K}}$  sind wieder durch die Anschlussbedingungen an das Interstitium gegeben (Die nicht-kollineare Situtation ist völlig analog zu der Beschreibung der MT-Basis).

### 3.2.3. MT-Valenzdichte

Wie man dem vorigen Unterabschnitt entnehmen kann, gehen die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  in die Beschreibung der Eigenzustände und somit auch in die Beschreibung der Elektronendichte ein. Somit kann man durch die Besetzungen der einzelnen Zustände die Symmetrieeigenschaften der Dichte analysieren. Beispielsweise kann man für die 3d-Orbitale die zwei  $e_g$ -Zustände  $d_{3z^2-r^2} \propto Y_{2,0}$  und  $d_{x^2-y^2} \propto (Y_{2,-2} + Y_{2,+2})$  sowie die drei  $t_{2g}$ -Zustände  $d_{xy} \propto (Y_{2,-2} - Y_{2,+2})$ ,  $d_{xz} \propto (Y_{2,-1} - Y_{2,+1})$  und  $d_{yz} \propto (Y_{2,-1} + Y_{2,+1})$  einführen. Die Zustände innerhalb jeder der beiden Untergruppen  $e_g$  und  $t_{2g}$  sind unter kubischer Symmetrie entartet, d. h. gleich besetzt. Deshalb werden die Projektionen der Elektronendichte an z. B. die drei  $t_{2g}$ -Zustände gleich ausfallen. Wenn das betrachtete System Abweichungen von der kubischen Symmetrie vorweisen würde, sähe man dies an den veränderten Relationen der einzelnen Besetzungen zu einander. An dieser Stelle werden die für die folgende Darlegung der Arbeit benötigten Abwei-

chungen von den Besetzungen im kubischen Fall definiert.

$$\Delta^{t_{2g}} = |N_{el}(d_{xy}) - N_{el}(d_{xz})| \tag{3.41}$$

$$\Delta^{e_g} = |N_{el}(d_{x^2 - y^2}) - N_{el}(d_{3z^2 - r^2})| \tag{3.42}$$

$$\Delta^p = |N_{el}(p_x) - N_{el}(p_z)| \tag{3.43}$$

Diese Gleichungen beschreiben die Differenzen  $\Delta^i$  der Elektronenzahlen  $N_{el}$  zwischen den Zuständen, die unter kubischer Symmetrie entartet wären und somit einer Äquivalenzklasse *i* angehören würden  $(i = t_{2g}, e_g, p).$ 

### 3.2.4. Elektrisches Feld

In dem Einschub auf der Seite 22 wurden die Möglichkeiten präsentiert, elektrische Felder im Rahmen der SDFT zu beschreiben. Im FLEUR-Code ist dies für ein homogenes äußeres elektrisches Feld in z-Richtung in einem der beiden Vakuumregionen wie folgt praktisch umgesetzt: In einem bestimmen Bereich des Vakuums  $(D/2 < z < z_{-})$  wird zu dem Vakuumpotenzial das lineare Potential  $V_{\mathbf{E}_{ext}} = -E_{ext}z$  addiert. Die Stärke des Feldes  $E_{\text{ext}}$  wird dadurch bestimmt, dass man die physikalische Randbedingung (3.7), die im feldfreien Fall bereits eingesetzt wurde, aufrecht erhält. Dafür führt man bei  $z = z_{-}$  die homogene Flächenladungsdichte  $Q_A$  (und setzt  $E_{\text{ext}} = 4\pi \cdot Q_A$ ) sowie die Ausgleichsladungsdichte  $-Q_A$  auf dem zu untersuchenden Metallfilm ein. Im Laufe der iterativen Lösungssuche nach der elektronischen Grundzustandsdichte stellt sich die Verteilung der Zusatzladung auf dem Metallfilm selbstkonsistent ein. Man variiert also die Menge der Ladung  $Q_A$  und registriert, wie sich dabei die Grundzustandseigenschaften, z. B die Größen (3.41)-(3.43), verändern. Um diese Veränderungen zu veranschaulichen, werden Ladungsableitungen definiert. Die Ableitung der magnetokristallinen Anisotropieenergie nach der Zusatzladung pro Oberflächenatom q ( $q = Q_A \cdot A$ , wobei A für die Fläche der Filmeinheitszelle steht und somit im Fall von bcc-Fe die Fläche pro Atom repräsentiert), ausgewertet am neutralen Zustand, wird als Anisotropiespannung  $U_{\rm MKA}$  mit

$$U_{\rm MKA} = \left. \frac{\partial E_{\rm MKA}}{\partial q} \right|_{q=0} \tag{3.44}$$

bezeichnet. Analog dazu werden die Ladungsableitungen der in (3.41)-(3.43) definierten Größen als

$$C^{i} = \left. \frac{\partial \Delta^{i}}{\partial q} \right|_{q=0} \tag{3.45}$$

mit  $i = t_{2g}$ ,  $e_g$  und p eingeführt.

### 3.2.5. SBK

Wenn keine SBK-Effekte berücksichtigt werden, werden die Rechnungen in der SRN durchgeführt (siehe Unterabschnitt 3.1.7). Dabei sind die relativistischen Korrekturen, die in den Unterabschnitten 3.1.6 und 3.1.7 beschrieben wurden, nur in den MT-Kugeln implementiert. SBK kann dann lokal in einzelnen MT-Kugeln 'hinzugeschaltet' werden, indem man zum skalarrelativistischen Einteilchenoperator der kinetischen Energie  $\hat{T}_{\rm SRN}$  den einer MT-Kugel, die den Kern am Ort **R** umhüllt, zugeordneten SBK-Operator  $H_{\rm SBK}^{\rm R}$  addiert.

# 4. MKAE

Zur Berechnung von MKAE und ihrer Abhängigkeit von der Zusatzladung wird in dieser Arbeit das magnetische Force-Theorem angewendet. Dies ist ein nicht selbstkonsistentes Verfahren, das aber in der Literatur sehr oft eingesetzt wird, weil es sich zumindest für die einfachen ferromagnetischen 3*d*-Metalle, in denen die SBK einen kleinen Effekt darstellt, als eine sehr gute Näherung erweist. In folgenden Abschnitten wird einmal mehr auf die Besonderheiten der MKAE in dünnen Filmen verwiesen und das Force-Theorem im für das weitere Lesen der Arbeit benötigten Umfang erläutert. Die ausführlicheren Darstellungen der Grundlagen des Force-Theorems findet man in den Arbeiten [25, 26, 27, 28]. Weiter unten werden mögliche Zerlegungsvorschriften der MKAE in atomare Beiträge diskutiert, deren Kenntnis für die atomistische Modellierung von Bedeutung ist.

# 4.1. MKAE in dünnen Filmen

Geometriebedingt hat die MKAE in dünnen Filmen in erster Näherung den uniaxialen Charakter. D. h., dass energetisch zwei Richtungen der Magnetisierung ausgezeichnet sind - die leichte und die schwere Richtung. Die Energie des magnetischen Systems als Funktion der Magnetisierungsrichtung ist am kleinsten, wenn die Magnetisierung in die leichte Richtung zeigt, und am größten für die schwere Richtung. Bei der Frage nach den Ursachen der MKAE kommt es sehr stark darauf an, welche Oberflächen der betrachtete Film besitzt und ob die Positionen der Atome relaxiert wurden oder nicht. Hat man es mit einem (001)-Film zu tun, dessen Atompositionen nicht relaxiert wurden, so ist der Energieunterschied zwischen [001]- und [100]-Richtung der Magnetisierung, also die MKAE, allein auf die Existenz der Oberfläche zurückzuführen. Wurden die Atome hingegen relaxiert, kommt zur MKAE, die von der Oberfäche herrührt, eine zusätzliche MKAE, die mit den tetragonalen Verzerrungen im Inneren des Metallfilms zu tun hat. Bei einem (111)-Film ist diese Unterscheidung von Beginn an nicht möglich, weil die beiden ausgezeichneten Richtungen ([111] und z.B.  $[10\overline{1}]$ ) bereits im kubischen Volumenmaterial energetisch nicht äquivalent sind.

# 4.2. Magnetisches Force-Theorem

Der Startpunkt des magnetischen Force-Theorems ist eine geratene Spindichtematrix  $\underline{\rho}_{in}(\mathbf{r})$ , die der Grundzustandsspindichtematrix  $\underline{\rho}_{gr}(\mathbf{r})$ des betrachteten Systems möglichst nahe kommen soll. Wenn sich die beiden Dichten um ein kleines  $\delta \underline{\rho}_{gr}(\mathbf{r})$  unterscheiden, kann man eine Entwicklung für das energetische Funktional  $E[\underline{\rho}_{in}(\mathbf{r})]$  hinschreiben

$$E[\underline{\underline{\rho}}_{in}(\mathbf{r})] = E[\underline{\underline{\rho}}_{gr}(\mathbf{r}) + \delta \underline{\underline{\rho}}_{gr}(\mathbf{r})]$$

$$= E[\underline{\underline{\rho}}_{gr}(\mathbf{r})] + \delta \underline{\underline{\rho}}_{gr}(\mathbf{r}) \underbrace{\frac{\delta E[\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})]}{\delta \underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})}}_{=0} |_{\underline{\underline{\rho}}_{gr}(\mathbf{r})}$$

$$+ \frac{1}{2} \left( \delta \underline{\underline{\rho}}_{gr}(\mathbf{r}) \right)^{2} \frac{\delta^{2} E[\underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})]}{\delta \underline{\underline{\rho}}(\mathbf{r})^{2}} |_{\underline{\underline{\rho}}_{gr}(\mathbf{r})} + \dots$$

$$(4.1)$$

Das Verschwinden der ersten Entwicklungsordnung in obiger Gleichung gibt die Stationarität des Grundzustandes bezüglich der Dichtevariationen wieder. Wenn der Grundzustand eines Systems mit **S** parametrisiert ist, hängt sowohl das Energiefunktional als auch die selbstkonsistent bestimmte Dichtematrix im Grundzustand von diesem Parameter ab. D. h. die Grundzustandsenergie ist gegeben durch  $E^{\mathbf{S}}[\underline{\rho}^{\mathbf{S}}_{gr}(\mathbf{r})]$ . Die Entwicklung (4.1) zeigt, dass der Energieunterschied der durch zwei verschiedene Parameter  $\mathbf{S}_1$  und  $\mathbf{S}_2$  gekennzeichneten Grundzustände in erster Ordnung der Dichtematrixabweichungen näherungsweise durch den Unterschied der an den geratenen 'Inputdichten'  $\underline{\underline{\rho}}_{in}^{\mathbf{S}_1}(\mathbf{r})$  und  $\underline{\underline{\rho}}_{in}^{\mathbf{S}_2}(\mathbf{r})$ ausgewerteten Funktionale  $E^{\mathbf{S}_1}$  und  $E^{\mathbf{S}_2}$  gegeben ist:

$$E^{\mathbf{S}_{2}}[\underline{\underline{\rho}}_{gr}^{\mathbf{S}_{2}}(\mathbf{r})] - E^{\mathbf{S}_{1}}[\underline{\underline{\rho}}_{gr}^{\mathbf{S}_{1}}(\mathbf{r})] = E^{d_{2}}[\underline{\underline{\rho}}_{in}^{\mathbf{S}_{2}}(\mathbf{r})] - E^{d_{1}}[\underline{\underline{\rho}}_{in}^{\mathbf{S}_{1}}(\mathbf{r})] + \mathcal{O}^{2}(\delta \underline{\underline{\rho}}_{gr}^{\mathbf{S}_{1}}(\mathbf{r}), \delta \underline{\underline{\rho}}_{gr}^{\mathbf{S}_{2}}(\mathbf{r})) + \dots$$

$$(4.2)$$

Wenn die Abweichungen  $\delta \underline{\rho}_{gr}^{\mathbf{S}_1}(\mathbf{r})$  und  $\delta \underline{\rho}_{gr}^{\mathbf{S}_2}(\mathbf{r})$  klein sind, d. h., der Parameter **S** übt nur einen geringen Einfluss auf die Grundzustandsdichte aus und die Inputdichtematrizen  $\underline{\rho}_{in}(\mathbf{r})$  wurden gut gewählt, ist die Näherung (4.2) gut. Der Vorteil der Berechnungsvorschrift (4.2) liegt darin, dass man mit der geratenen Dichte das Energiefunktional nur einmal auswerten muss, während die wahre Grundzustandsdichte in einem zeitintensiven Iterationsverfahren zu bestimmen ist.

Bei der selbstkonsistenten Berechnung vom MKAE benötigt man die totalen Energien für zwei verschiedene Richtungen der kollinearen Magnetisierung. Die beiden Rechnungen haben mit der SBK zu erfolgen. In diesem Fall sind die verschiedenen Spin-Kanäle gekoppelt und dürfen nicht getrennt behandelt werden (Dies wäre in SRN anders. Dort ist der SRN-Hamiltonian  $\hat{H}_{SRN}$  diagonal in den Eigenvektoren zu  $\sigma \mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$ ). Weil die Dimension der zu diagonalisierenden Hamiltonmatrix verglichen mit der Hamiltonmatrix in SRN doppelt so groß ist, dauern die SBK-Rechnungen etwa acht mal so lange wie die SRN-Rechnungen (Die Rechenzeit ist üblicherweise proportional zur dritten Potenz der Dimension der zu diagonalisierenden Matrix). Weil SBK einen kleinen Effekt darstellt, sollte die selbstkonsistent bestimmte und in die gewünschten Richtungen  $S_1$  und  $S_2$  gedrehte SRN-Spindichtematrix eine sehr gute Näherung für die Inputspindichte des Force-Theorems repräsentieren. Wenn man das Funktional der totalen Energie (3.20) an den in  $\mathbf{S}_1$  und  $\mathbf{S}_2$  gerichteten Spindichtematrizen einmalig auswertet, ändert sich nur die Summe der Einteilchenenergien, denn nur diese werden vom SBK-Hamiltonian beeinflußt. Die anderen Terme von (3.20) sind für beide Richtungen gleich. Insbesondere verändert sich der Teil der Austauschkorrelationsenergie nicht, der mit dem Austauschkorrelationsfeld  $\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$  verbunden ist und in die Energiebilanz als die integrierte skalare Energiedichte  $[\mu_B \mathbf{m}(\mathbf{r}) \mathbf{B}_{\mathbf{xc}}(\mathbf{r})]$  eingeht. Somit ist die

Anisotropieenergie im Rahmen des magnetischen Force-Theorems gegeben durch die Differenz der Einteilchenenergien

$$E^{\mathbf{S}_{2}}[\underline{\underline{\rho}}_{\mathrm{gr}}^{\mathbf{S}_{2}}(\mathbf{r})] - E^{\mathbf{S}_{1}}[\underline{\underline{\rho}}_{\mathrm{gr}}^{\mathbf{S}_{1}}(\mathbf{r})] \approx E^{\mathbf{S}_{2}}[\underline{\underline{\rho}}_{\mathrm{in}}^{\mathbf{S}_{2}}(\mathbf{r})] - E^{\mathbf{S}_{1}}[\underline{\underline{\rho}}_{\mathrm{in}}^{\mathbf{S}_{1}}(\mathbf{r})]$$
$$= \sum_{i}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}^{\mathbf{S}_{2}}} \varepsilon_{i}^{\mathbf{S}_{2}} - \sum_{i}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}^{\mathbf{S}_{1}}} \varepsilon_{i}^{\mathbf{S}_{1}}.$$

$$(4.3)$$

Summiert wird dabei über alle Einteilchenenergien, die kleiner sind als die richtungsabhängigen Fermi-Energien  $\varepsilon_{\rm F}^{\rm S}$ . Als Inputdichtematrix wählt man demnach die in SRN selbstkonsistent bestimmte und anschließend gedrehte Spindichtematrix  $\rho_{\rm in}(\mathbf{r})$ , mit

$$\underline{\underline{\rho}}_{\mathrm{in}}^{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left( n_{\mathrm{SRN}}(\mathbf{r}) \underline{\underline{1}} + \left( \mathcal{R}^{\mathbf{S}} \circ \mathbf{m}_{\mathrm{SRN}}(\mathbf{r}) \right) \boldsymbol{\sigma} \right).$$
(4.4)

Dabei wird die SRN-Spindichte, die per Default in z-Richtung zeigt, mit der Drehmatrix  $\mathcal{R}^{\mathbf{S}}$  global, d. h. an allen **r**, in die Richtung **S** gedreht (Die Teilchendichte bleibt unter dieser Drehung invariant).

# 4.3. Lokale MKAE

Wegen der Definition von MKAE als eine globale Systemgröße ist es sehr schwierig (oder gar unmöglich), ein Partitionierungsschema für sie anzugeben. Wofür man sich interessiert ist, ob es eine Vorschrift gibt, die es einem erlaubt, die Anisotropieenergie in Beiträge einzelner symmetrieinäquivalenter Atome zu zerlegen. Es ist ersichtlich, dass aufgrund des Überlapps der elektronischen Wellenfunktionen verschiedener Atome eines Festkörpers die Definitionen solcher Atom-bezogenen Modellgrößen nicht trivial und immer von der konkreten Zerlegungsart abhängig ist. Eine objektive, immer gültige Zerlegung existiert zum Wissen des Autors dieser Arbeit bis heute nicht.

In der Literatur gab es mehrere Versuche, eine lokale Anisotropie aus den ab-initio Rechnungen zu extrahieren. In [29, 30] haben die Autoren, ausgehend vom magnetischen Force-Theorem, die lokal-aufgelösten Zustandsdichten benutzt, um Atombeiträge zur Anisotropieenergie zu definieren. Das Problem dabei ist [12], dass es zu einem SBK-induzierten Elektronentransport zwischen einzelnen Atom-zugeordneten Volumina beim Verdrehen der Magnetisierung kommt. Wegen dieses Elektronenaustausches hängen die einzelnen Atombeiträge von der Wahl des Energienullpunkts ab. Deswegen kann diese Zerlegungsvorschrift nicht wirklich als objektiv angesehen und bei verschiedenen Implementierungen der SDFT eingesetzt werden. Eine weitere theoretische Möglichkeit der Definition der lokalen Anisotropien ist das durch die Kittelsche Vorstellung [10] vermittelte Bild der anisotropen Bindungen [12]. Man zerlegt die totale Elektronenenergie des Kristalls in verschiedene Bindungsbeiträge. Ein Beitrag dabei ist die kovalente Bindungsenergie, die für ein Atom im Kristall als Summe der Bindungsenergien zu seinen Nachbaratomen definiert wird. Nach Kittel hängt diese Bindungsenergie mit dem Überlapp der Wellenfunktionen, die an einzelnen Atomen lokalisiert sind, zusammen. Durch SBK-induzierte Verkippung dieser Atomorbitale beim Wechsel der Magnetisierungsrichtung kann der Überlapp und somit auch die kovalente Bindungsenergie verändert werden. Die lokale Anisotropieenergie kann dann als die Atom-zugeordnete Differenz der kovalenten Bindungsstärken zweier Magnetisierungsrichtungen definiert werden. Diese Methode ist zwar nicht mit solchen unphysikalischen Eigenschaften versehen, wie die Abhängigkeit vom Energienullpunkt, ist allerdings nicht einfach zu implementieren. Der Grund dafür sind die Funktionenbasen in den numerischen Implementierungen der SDFT. Diese sind nie vollständig und stellen normalerweise problemangepasste Basissätze dar, die sich je nach Potenzial, d. h., je nach Magnetisierungsrichtung verändern und somit eine saubere Bindungsanalyse verhindern. Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode der örtlichen Auflösung der MKAE durch die lokale Natur des SBK-Operators hat zum Nachteil, dass diese nicht physikalisch motiviert, sondern eine künstliche ist. Man kann ihren Inhalt nur im Rahmen einer Art Störungstheorie verstehen. Alle hier erwähnten Methoden liefern keine additiven Beiträge zur MKAE. Am Ende dieses Abschnitts wird explizit gezeigt, dass die Additivität der lagenaufgelösten Anisotropieenergien noch in der ersten Ordnung der SBK-induzierten Effekte erhalten bleibt.

### Muffin-Tin-bezogene SBK

In der Gleichung (3.29) des vorigen Kapitels wurde der SBK-Operator definiert. Dieser Operator wird zum skalar-relativistischen Operator der kinetischen Energie in den MT-Kugeln addiert. Man hat nachgewiesen, dass ab einem bestimmten Radius der MT-Kugeln sich die mit SBK verbundenen Größen nicht mehr verändern. Dies hat mit dem SBK-Parameter  $\xi = \frac{1}{4m^2c^2r}\frac{\partial V_{\rm eff}}{\partial r}$ zu tun, der nur in der Nähe des Atomkerns gross ist (Genau diese Tatsache ist auch die Begründung für die Vernachlässigung der SBK-Effekte im Interstitium). Somit lässt sich der SBK-Operator  $H_{\rm SBK}$  als Summe der MT-Kugel-bezogener Operatoren schreiben:

$$H_{\rm SBK} = \sum_{\mathbf{R}} H_{\rm SBK}^{\mathbf{R}}, \text{ mit}$$
$$H_{\rm SBK}^{\mathbf{R}} = \lambda^{\mathbf{R}} \xi^{\mathbf{R}} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{L}}^{\mathbf{R}}.$$
(4.5)

Der Ortsvektor **R** zeigt auf die Position des Atomkerns, den die betrachtete MT-Kugel umhüllt. Der Parameter  $\lambda^{\mathbf{R}}$  kann die Werte 1 oder 0 annehmen, je nachdem ob man die SBK in der MT-Kugel am Ort  ${f R}$  'einschalten' will oder nicht. Wenn im weiteren Verlauf dieser Arbeit von dem Beitrag des Atoms am Ort R zur gesamten Anisotropieenergie die Rede ist, ist stets Folgendes gemeint: Man berechne die SRN-Grundzustandsspindichtematrix selbstkonsistent. Man definiere die leichte und die schwere Richtung der Magnetisierung. Durch das Drehen der Spindichte parallel zu diesen Richtungen erhält man zwei Inputspindichtematrizen für das Force-Theorem. Man wende das Force-Theorem mit  $\lambda^{\mathbf{R}} = 1$  und  $\lambda^{\mathbf{R}'} = 0$  für  $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$  an und berechne somit nach (4.3) die durch das Einschalten von SBK in der MT-Kugel am **R** induzierte Energiedifferenz zwischen den beiden vordefinierten Richtungen. Wenn man diese Prozedur für verschiedene Ladungsmengen im System durchführt, findet man die Ladungsabhängigkeit der einzelnen Atomanisotropien heraus. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Anisotropien und ihre Ladungsabhängigkeiten der einzelnen Atomlagen eines Metallfilms bestimmt. Dabei werden die Lagen nicht durch

einen Ortsvektor **R** indiziert, sondern mit der Lagennummer  $\nu$  versehen. Die einzelnen Atomlagen verlaufen parallel zu den Filmoberflächen und werden in den Rechnungen wegen der Translationssymmetrie nur durch ein Atom in der Zelle repräsentiert. Bei der Berechnung der Lagenanisotropie einer bestimmten Atomschicht wird SBK in der diese Atomlage repräsentierenden Atomkugel eingeschaltet  $\lambda^{\nu} = 1$ .

Legitimation einer solchen Definition der atomaufgelösten (oder lagenaufgelösten) Anisotropieenergien liegt darin, dass SBK ein kleiner, lokaler Effekt ist. Lokal bedeutet dabei, dass der Drehimpuls und die Spindichte nur an einem Ort  $\mathbf{r}$ , lokal aneinander koppeln:

$$\langle \hat{H}_{\rm SBK} \rangle = \langle \left( \xi(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{L}} \right) \boldsymbol{\sigma} \rangle = \langle \left( \xi(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{L}} \right) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) \rangle.$$
 (4.6)

Weil der Effekt klein ist, kann man ihn als eine kleine Störung auffassen, die man lokal ein- oder ausschalten kann. Es ist klar, dass das Force-Theorem keine Störungstheorie in ihrer klassischen Form darstellt. Aber die Idee, die ungestörten Zustände zu benutzen, um in erster Ordnung die Energieverschiebungen auszurechnen, ist sowohl in der Störungstheorie als auch bei dem magnetischen Force-Theorem, wie es in dieser Arbeit eingesetzt wird, ähnlich.

### Zur Nichtadditivität der lagenaufgelösten Anisotropieenergien

Wie bereits erwähnt, liefert die in dieser Arbeit eingesetzte Methode zur lagenaufgelösten Berechnung der MKAE die Beiträge, die beim Addieren nicht die totale MKAE wiedergeben, sondern eine Näherung dieser Größe darstellen. Näherungsweise gilt also die Gleichung

$$E_{\rm MKA} \approx \sum_{\nu} E^{\nu}_{\rm MKA},$$
 (4.7)

in der  $E_{\rm MKA}$  die totale MKAE und  $E_{\rm MKA}^{\nu}$  die lagenaufgelöst berechnete MKAE darstellen. Um dies im Rahmen des eingesetzten magnetischen Force-Theorems zu verifizieren, werden die Veränderungen  $\Delta \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu}$  und  $\Delta \varepsilon_{j\mathbf{k}}$  der skalarrelativistischen Einteilchenenergien  $\varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\rm SRN}$  sowie die der skalarrelativistischen Besetzungszahlen  $\omega_{j\mathbf{k}}^{\rm SRN}$ ,  $\Delta \omega_{j\mathbf{k}}^{\nu}$  und  $\Delta \omega_{j\mathbf{k}}$  definiert (Die Bandquantenzahl ist mit j und der betrachtete Punkt in der Brillouin-Zone mit  $\mathbf{k}$  bezeichnet). Diese Veränderungen entstehen, wenn man zum skalarrelativistischen Hamiltonian  $H_{\text{SRN}}$  entweder den Operator der Spin-Bahn-Kopplung  $H_{\text{SBK}}^{\nu}$  in einer einzelnen Atomlage  $\nu$  oder den gesamten Operator der Spin-Bahn-Kopplung  $H_{\text{SBK}} = \sum_{\nu} H_{\text{SBK}}^{\nu}$  addiert und die eine Force-Theorem-Diagonalisierung durchführt. Es gilt also

$$\varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu} = \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\text{SRN}} + \Delta \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu} \text{ und } \omega_{j\mathbf{k}}^{\nu} = \omega_{j\mathbf{k}}^{\text{SRN}} + \Delta \omega_{j\mathbf{k}}^{\nu} \text{ sowie}$$
(4.8)

$$\varepsilon_{j\mathbf{k}} = \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\text{SRN}} + \Delta \varepsilon_{j\mathbf{k}} \text{ und } \omega_{j\mathbf{k}} = \omega_{j\mathbf{k}}^{\text{SRN}} + \Delta \omega_{j\mathbf{k}}.$$
(4.9)

Dabei gehorchen die einzelnen Einteilchenenergien den folgenden Gleichungen

$$H_{\rm SRN}\underline{\Psi}_{j\mathbf{k}}^{\rm SRN} = \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\rm SRN}\underline{\Psi}_{j\mathbf{k}}^{\rm SRN}, \qquad (4.10)$$

$$(H_{\rm SRN} + H_{\rm SBK}^{\nu})\underline{\Psi}_{j\mathbf{k}}^{\nu} = \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu}\underline{\Psi}_{j\mathbf{k}}^{\nu}, \qquad (4.11)$$

$$(H_{\rm SRN} + \sum_{\nu} H^{\nu}_{\rm SBK}) \underline{\Psi}_{j\mathbf{k}} = \varepsilon_{j\mathbf{k}} \underline{\Psi}_{j\mathbf{k}}.$$
(4.12)

Es ist offensichtlich, dass weder die Bandenergieveränderungen  $\Delta \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu}$  noch die Veränderungen der Besetzungszahlen  $\Delta \omega_{j\mathbf{k}}^{\nu}$  die Additivitätsgleichungen

$$\Delta \varepsilon_{j\mathbf{k}} = \sum_{\nu} \Delta \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu} \text{ und}$$
(4.13)

$$\Delta\omega_{j\mathbf{k}} = \sum_{\nu} \Delta\omega_{j\mathbf{k}}^{\nu} \tag{4.14}$$

erfüllen, weil die Veränderung der Wellenfunktion an einem Atom den Verlauf der Wellenfunktion an anderen Atomen beeinflussen kann. Mit der Gleichung (4.3) und den hier gemachten Definitionen schreibt sich die MKAE wie folgt:

$$E_{\rm MKA} = \sum_{j\mathbf{k}} \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\mathbf{S}_2} \omega_{j\mathbf{k}}^{\mathbf{S}_2} - \sum_{j\mathbf{k}} \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\mathbf{S}_1} \omega_{j\mathbf{k}}^{\mathbf{S}_1}.$$
 (4.15)

In der ersten Ordnung der SBK-induzierten Veränderungen, d. h. unter Vernachlässigung der quadratischen Störungsterme der Form $\Delta\varepsilon^{\nu}_{j{\bf k}}\Delta\omega^{\nu}_{j{\bf k}}$ findet man

$$E_{\text{MKA}} = \sum_{\nu} \left( \sum_{j\mathbf{k}} \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu,\mathbf{S}_2} \omega_{j\mathbf{k}}^{\nu,\mathbf{S}_2} - \sum_{j\mathbf{k}} \varepsilon_{j\mathbf{k}}^{\nu,\mathbf{S}_1} \omega_{j\mathbf{k}}^{\nu,\mathbf{S}_1} \right)$$
(4.16)

$$=\sum_{\nu} E^{\nu}_{\rm MKA}.$$
(4.17)

Somit bleibt die Additivität der lagenaufgelöst berechneten Anisotropieenergien noch in der ersten Ordnung der kleinen Einflüsse von SBK erhalten.

# 5. Numerische Ergebnisse: Dünne Filme

Das Ziel der Arbeit ist, die Oberflächenanisotropien zu definieren und den Einfluss der Oberflächenladung auf diese zu studieren, um damit die Nanoobjekte, deren Größe einen direkten ab-initio Zugang nicht erlaubt, im Rahmen einer phänomenologischen Modellierung zu beschreiben. In diesem Kapitel wird die magnetokristalline Anisotropie behandelt. Es wird versucht, eine atomare Zerlegung dieser Größe vorzunehmen, damit die Oberflächeneffekte aufgelöst werden können. Die im Folgenden vorgestellten Resultate wurden durch Konvergenztests auf ihre numerische Stabilität geprüft. Dabei wurden die benötigten **k**-Punktdichten und Abschneidewellenvektoren für die LAPW-Basis ermittelt. Weitere Parameter der FLAPW-Methode sowie die Wahl des Dichtefunktionals wurden den wissenschaftlichen Publikationen entnommen, die diesselben Materialien behandeln. Die Ergebnisse der Konvergenztests sowie die gewählten Parameter sind im Anhang D zu finden.

Wenn von Fe-Filmen die Rede ist, werden stets die (001)-Filme gemeint sein. Andere Kristallrichtungen werden explizit indiziert. Alle Energien werden in meV und die Zusatzladungen q pro Oberflächenatom der behandelten Einheitszelle in Einheiten der Elementarladung  $|\mathbf{e}|$ angegeben. Die relaxationsbedingten Verschiebungen der Atome sind in Pikometern.

Fe-Filme auf Substraten werden modelliert, indem man auf die beiden Oberflächen einer sieben Atomlagen dicken Substratschicht Eisenlagen aufbringt.

# 5.1. Relaxation der Atompositionen

Das Kräftegleichgewicht, in dem sich die Atome in einem perfekten Kristall befinden, wird durch eine Oberfläche gestört. Energetisch bedeutet das, dass die totale Energie eines solchen oberflächenbehafteten Systems reduziert werden kann, indem die Atome andere Positionen einnehmen. Mit diesem Relaxationsprozess sind auch Veränderungen magnetischer Eigenschaften verbunden. In diesem Abschnit werden die berechneten Relaxationen der z-Koordinate der Atome in (001)-Eisenfilmen und ihr Einfluss auf MKAE gezeigt. Ferner wird die Frage behandelt, wie die Relaxationen beim Vorliegen äußerer elektrischer Felder zu interpretieren sind und ihr Einfluss auf MKAE zu berücksichtigen ist.

### 5.1.1. Oberflächeninduzierte Kontraktion

Um die Relaxation der Atome in z-Richtung quantitativ zu beschreiben, wird die Verschiebung  $u_{\nu}^{q}$  als  $u_{\nu}^{q} = z_{\nu}^{q} - z_{\nu}^{b}$  definiert. Mit  $\nu$  werden die einzelnen Atome in der Superzelle (d. h. einzelne Atomlagen des Films) indiziert, wobei  $\nu = 1$  dem Oberflächenatom entspricht. Bei einer ungeraden Anzahl der Atome  $N_{\rm L}$  in der (001)-Filmzelle von bcc-Fe entspricht  $\nu = \frac{N_{\rm L}+1}{2} \equiv \tilde{\nu}$  der Position des zentralen Atoms. Dementsprechend steht  $\tilde{\nu} - 1$  für das eine der beiden dazu nächst benachbarten Atome. Der hochgestellte Index q gibt die Ladung pro Oberflächenatom  $(q = Q_A \cdot A, \text{ wobei } A \text{ die Fläche der zweidimensionalen primitiven})$ Einheitzelle des Films ist) an. Somit steht  $u^0_{\nu}$  für die oberflächeninduzierte Relaxation.  $z_{\nu}^{\rm b}$  steht für die z-Koordinaten vor der Relaxation. Auserdem sei noch die Verzerrung in z-Richtung an zentralen Atomen numerisch als der Quotient  $\epsilon = (u_{\tilde{\nu}}^q - u_{\tilde{\nu}-1}^q)/(z_{\tilde{\nu}}^q - z_{\tilde{\nu}-1}^q)$  definiert. Die Abbildung 5.1 zeigt die Verschiebungen für Fe-Filme verschiedener Dicken im ungeladenen Zustand in Pikometern. Aufgrund der Symmetrie bezüglich der Ebene z = 0 verschieben sich die zentralen Atome nicht, d. h., es gilt stets  $u_{\tilde{\nu}}^0 = 0$ . Man sieht ausserdem, dass die Relaxation der Fe-Atome nicht gleichmäßig abläuft. Während die (001)-Oberfläche eine Verkürzung der Abstände zwischen den tiefer im Inneren liegenden Atomen induziert, vergrößert sich stets der Abstand zwischen den Atomen bei  $\nu = 2$  und  $\nu = 3$ . Die klassische Elastizitätstheorie isotroper



Abbildung 5.1.: Relaxationen in Pikomentern in ungeladenen (001)-Fe-Filmen verschiedener Dicken  $N_{\rm L}$ .  $N_{\rm L} = 3 +$ ,  $N_{\rm L} = 5 \times$ ,  $N_{\rm L} = 7 *$ ,  $N_{\rm L} = 9 \Box$ ,  $N_{\rm L} = 11 \blacksquare$ ,  $N_{\rm L} = 13 \circ$ ,  $N_{\rm L} = 15 \bullet$ . Es sind nur symmetrieinäquivalente Atome gezeigt.

$N_{\rm L}$	3	5	7	9	11	13	15
$\epsilon$	0.052	-0.006	0.025	0.027	0.029	0.029	0.029

Tabelle 5.1.: Die Verzerrung  $\epsilon$  in z-Richtung an zentralen Atomen einer  $N_{\rm L}$  Atomlagen dicken (001)-Fe-Schicht (siehe die Beschreibung im Text).

Medien liefert (siehe Anhang C) für einen Film mit einer konstanten Oberflächenkraftdichte in z-Richtung vom Betrag  $f_0$  eine von z unabhängige Verzerrung  $\epsilon = \frac{1+\mu}{E} \frac{1-2\mu}{1-\mu} f_0$ , wobei  $\mu$  die Poissonzahl und Eder Elastizitätsmodul sind. In der Abbildung 5.1 und explizit in der Tabelle 5.1 sieht man, dass im Inneren dickerer Schichten eine konstante Verzerrung vorliegt, die nicht von der Dicke des Films selbst abhängt, genau so wie es die klassische Theorie vorhersagt. Sieht man von den Unregelmäßigkeiten an äußeren Atomen ab, so kann man mit den Konstanten  $\mu = 0.29$  und E = 2.08 MBar aus [31] die Oberflächenkraftdichte zu  $f_0 = 80$  kBar abschätzen.

### 5.1.2. Ladungsbedingte Relaxation

Wird die Oberfläche des Metallfilmes elektronisch geladen, verändert sich die elektronische Dichte, und somit ändern sich auch die Pulay-Kräfte. Dies führt dazu, dass sich die Grundzustandspositionen der Atome bei einer Beladung verändern können. Es sei mit diesem Prozess der Begriff Beladungsrelaxation verbunden. Davon zu unterscheiden ist die künstliche elektroelastische Zusatzrelaxation der Atome, die aufgrund der numerischen Implementierung der Methode der elektronischen Beladung zustande kommt. Es handelt sich dabei um die Anziehung der Ladung auf den Metallfilmoberflächen durch die Gegenladung der neutralisierenden Ladungsschichten (siehe Unterabschnitt 3.2.4), die sich in einem festen Abstand von den Oberflächenatomen befinden und somit durch die elektroelastische Kopplung eine Kraft auf die Atome ausüben. Diese Zusatzrelaxation ist ein numerisches Artefakt und sollte in der Behandlung der Physik nach Möglichkeit nicht auftauchen. Im Folgenden wird untersucht, wie groß Effekte der Beladungsund Zusatzrelaxationen im Bezug auf die Anisotropieenergie sind.

Es sei  $u^q$  dargestellt als  $u^q = u^0 + u^q_B + u^q_{e-e}$ . Dabei ist  $u^q_B$  die Beladungsrelaxation und  $u^q_{e-e}$  die künstliche elektroelastische Zusatzrelaxation, die es zu eliminieren gilt. In der Arbeit [32] wird der lineare Anteil der Relaxationsänderung  $u^q - u^0$  als Funktion von z mit dem elektroelastischen Beitrag  $u^q_{e-e}$  identifiziert. Um eine Vorstellung der jeweiligen Größen in  $u^q$  zu vermitteln diene die Tabelle 5.2. Dort sieht man zwei Dinge deutlich: Vergleich mit der Abbildung 5.1 zeigt, dass der

Atomindex $\nu$	1	2	3	4	5
$u^q - u^0$	0.880	0.501	0.351	0.166	0
$u_B^q$	0.216	0.004	0.018	0.000	0

Tabelle 5.2.: Die Abhängigkeit der Relaxation der Atome von der Oberflächenladung (hier q=0.03 |e|/Oberflächenatom) und die Extraktion der physikalischen Beladungsrelaxation  $u_B^q$  am Beispiel eines neun Atomlagen dicken Fe-Films (alles in Pikomentern).

Verschiebung	0	$u^0$	$u^{0} + u^{q}_{B}$	$u^q$
$E_{\rm MKA}$	0.498	0.595	0.595	0.672

Tabelle 5.3.: MKAE für verschiedene Relaxationsmodelle für einen neun Atome dicken Fe-Film berechnet bei einer Beladung mit q=0.03 |e|/Oberflächenatom.

Einfluss der Oberflächenladung insgesamt  $(u^q - u^0)$  viel kleiner als die oberflächenbedingte Relaxation  $u^0$  ist. Außerdem sieht man, dass sich der nach der Vorschrift in [32] berechnete direkte Einfluss der Ladung auf die Atompositionen  $(u_B^q)$  an der Oberfläche (kleine  $\nu$ ) lokalisiert und zwei Größenordnungen kleiner als der oberflächeninduzierte Effekt  $(u^0)$  ist (vgl. Abb. 5.1). Nun wird analysiert, wie die verschiedenen Relaxationsscenarien die uns interessierenden Anisotropien verändern. Die Tabelle 5.3 zeigt die Anisotropieenergien für einen aufgeladenen Metallfilm für unterschiedlich angenommene Relaxationsmodelle. Mit 0 sind die Atompositionen ohne Relaxation gemeint (In diesem Fall ist das betrachtete System ein aus dem kubischen Bulkmaterial ausgeschnittener Metallfilm). Man sieht, dass die Relaxation  $u^0$  eine spürbare Veränderung der Anisotropieenergie hervorruft (16%). Dieser Feststellung gegenüber fällt einem sofort auf, dass die in [32] als physikalisch identifizierte Relaxation  $u_B^q$  praktisch keine Auswirkung auf die Größe der Anisotropieenergie hat. Die Erklärung dafür ist bereits gegeben -  $u_B^q$  spielt eine untergeordnete Rolle verglichen mit  $u^0$ . Andererseits

verändert die in das Volumenmaterial eindringende Relaxation  $u^q - u^0$  die Anisotropie<br/>energie wesentlich (13%). Aufgrund dieser Erkenntnis wurde beschlossen, alle in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen mit Atom<br/>relaxationen mit der Relaxation  $u^0$  durchzuführen und die ladungsbedingten Relaxationen  $u^q_B$  und  $u^q_{e-e}$  zu vernachlässigen.

# 5.2. Oberflächenanisotropien

Wie schon mehrmals in dieser Arbeit erwähnt, wird hier nach einer adäquaten Definition einer Oberflächenanisotropie gesucht. Eine Möglichkeit dabei ist die physikalisch motivierte Annahme, dass eine Oberfläche die Systemeigenschaften nur an Orten verändert, die in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche selbst sind, und dass an Orten, die von der Oberfläche weiter entfernt sind. Volumeneigenschaften vorzufinden sind. In diesem Fall sollte die Anisotropieenergie in nicht relaxierten Systemen mit wachsender Filmdicke gegen einen Oberflächenwert konvergieren. In Filmen, deren Atome einem Relaxationsprozess unterworfen wurden, sollte die Anisotropie einen streng linearen Charakter als Funktion der Anzahl der Atomlagen vorweisen. In der Abbildung 5.2 sieht man, dass die obige Annahme für die der numerischen Behandlung zumutbaren Filmdicken nicht zum Auffinden der Oberflächenanisotropie verwendet werden kann. Weder ist eine Konvergenz im nicht relaxierten noch ein streng linearer Anstieg der Anisotropiekurve im relaxierten Fall fest auszumachen. Diese Erkenntniss lässt zwei Schlussfolgerungen zu:

- (a) Die oberflächeninduzierten Veränderungen der Anisotropie sind nicht in einer oberflächennahen Umgebung lokalisierbar.
- (b) Die Oberflächeneffekte sind lokal, aber in dünnen Schichten sind sie dickenabhängig.

Um die beiden Aussagen testen zu können, benötigen wir eine Vorschrift zur ortsaufgelösten Berechnung von MKAE. Wie im Kapitel 4 dargelegt, gibt es bis heute keine eindeutige Auflösungsvorschrift für MKAE. Die in dieser Arbeit gewählte Vorgehensweise des Ein- und



Abbildung 5.2.: Magnetokristalline Anisotropie<br/>energie in meV/Oberflächenatom als Funktion der Filmdick<br/>e $N_{\rm L}$ in nicht relaxierten + und relaxierten × Fe<br/>-Filmen.



Abbildung 5.3.: Lagenaufgelöste magnetokristalline Anisotropie<br/>energie in meV für verschiedene Filmdicken  $N_{\rm L}$ .  $N_{\rm L} = 17 +$ ,<br/> $N_{\rm L} = 15 \times$ ,  $N_{\rm L} = 13 *$ ,  $N_{\rm L} = 11 \Box$ .

Ausschaltens der Spin-Bahn-Kopplung an verschiedenen Atomen wurde ebenso im Kapitel 4 beschrieben. An dieser Stelle werden die Resultate dieser Art Auflösung für oberfächeninduzierte Anisotropien, also in nicht relaxierten Filmen, vorgestellt. Die Abbildung 5.3 zeigt die schichtaufgelösten Anisotropieenergien  $E_{\rm MKA}^{\nu}$ . Es fällt einem sofort auf, dass die Oberflächenschicht den größten Beitrag liefert, und dass dieser von der Anzahl der Atomlagen  $N_{\rm L}$  kaum beeinflusst wird. Es ist eine interessante Feststellung, dass die zweite Atomlage einen negativen Beitrag macht, sodass hier die leichte und die schwere Richtung der Magnetisierung vertauscht sind. Dieser negative Beitrag ist für alle  $N_{\rm L}$  fast gleich. Die Beiträge der tieferliegenden Atomlagen sind stärker  $N_{\rm L}$ -abhängig. Diese Abhängigkeit kann die Ursache für die in der Abbildung 5.2 gezeigten MKAE-Oszillationen als Funktion von  $N_{\rm L}$  sein.

$N_{\rm L}$	11	13	15	17
$\delta E_{\rm MKA}(N_{\rm L})$	6%	23%	21%	25%

Tabelle 5.4.: Die Abweichungen der Summen der Schichtanisotropien von den Gesamtanisotropien der Fe-Filme für verschiedene Filmdicken

An dieser Stelle werden noch die Ungenauigkeiten der hier durchgeführten lokalen Auflösung von MKAE angesprochen. Wie im Abschnitt 4.3 erläutert, ist die Aufteilung in Schichtbeiträge nicht additiv. D. h. die Summe der Schichtanisotropien ist nicht gleich MKAE, die man erhält, wenn SBK an allen Atomen aktiv ist:  $\sum_{\nu} E_{\text{MKA}}^{\nu} \neq E_{\text{MKA}}$ . Wenn SBK ein kleiner Effekt ist, sollte diese Art der Anisotropieaufteilung als eine Art Störungstheorie betrachtet werden und kann immer noch ein physikalisch sinnvolles Bild liefern. Es sei die Größe

$$\delta E_{\rm MKA}(N_{\rm L}) = \frac{\sum_{\nu} E_{\rm MKA}^{\nu}(N_{\rm L}) - E_{\rm MKA}(N_{\rm L})}{E_{\rm MKA}(N_{\rm L})}$$
(5.1)

definiert, die den Auflösungsfehler angibt. In der Tabelle 5.4 kann man die berechneten Abweichungen (angegeben in %) sehen. Eine Aussage darüber, wie sich die berechneten Abweichungen über einzelne Atomlagen verteilen, kann man nicht treffen, aber man kann folgende Überlegung anstellen: Betrachtet man die Anisotropien der äußersten Atomlagen ( $\nu = 1, 2$ ), so sieht man, dass diese sehr schwach von der Anzahl der Lagen im Film abhängen. Es liegt die Vermutung nahe, dass die elektronischen Vakuumzustände, an die die Zustände des Inneren des Metallfilms angeschlossen werden, im Laufe der iterativen Grundzustandssuche ähnliche Form für verschiedene  $N_{\rm L}$  annehmen. Somit "zwingt" das Vakuum die elektronische Wellenfunktion des Inneren des Films in der Nähe der Vakuum-Interstitium Grenzfläche zu einer bestimmten Form. Weiter weg von dieser Grenzfläche hat die Wellenfunktion die Freiheit, von der aufgezwungenen Form abzuweichen, was zu einer größeren Streuung der Anisotropiewerte mit  $N_{\rm L}$  führt. Betrachtet man die Abbildung 5.4, die die im Unterabschnitt 3.2.3 eingeführten Elektro-



Abbildung 5.4.: Die Elektron<br/>enzahlendifferenzen $\Delta_{\nu}^{t_{2g}}$ . Die elektronischen <br/> $t_{2g}$ -Zustände in zwei Fe-Filmen unterschiedlicher Dicke weichen umso<br/> stärker von einander ab, je weiter die zu betrachtende MT-Kugel von der Oberfläche entfernt ist.<br/> $N_{\rm L}=15$ +,  $N_{\rm L}=9$ ×.

nenzahlendifferenzen  $\Delta_{\nu}^{t_{2g}}$  für zwei Fe-Filme verschiedener Dicke zeigt (hier für verschiedene Atome dargestellt und deswegen mit dem Index  $\nu$  verschiedene Atome dargestellt und deswegen mit dem Index  $\nu$  verschiedene Atome dargestellt und deswegen mit dem Index  $\nu$  verschiedene Atome dargestellt und deswegen mit dem Index  $\nu$  verschiedene Oberflächenwerte  $\Delta_1^{t_{2g}}$  sind in beiden Systemen fast identisch. Die Werte im Inneren fallen ab, tun dies aber filmdickenabhängig. Eine weitere Feststellung ist die Tatsache, dass die größte Aufhebung der Besetzungsentartung an den Oberflächenatomen stattfindet. Dies ist mit dem größten Anisotropiebeitrag  $E_{\rm MKA}^1$  konsistent (siehe Abb. 5.3). Diese Aussagen lassen sich nicht für sehr dünne Filme  $(N_{\rm L} \leq 7)$  bestätigen. Dort ist die Wechselwirkung der Zustände, die zu verschiedenen Oberflächen gehören, wesentlich und führt zu einer  $N_{\rm L}$ -Abhängigkeit auch bei  $\nu = 1$ . Die Frage danach, warum hier nur die  $t_{2g}$ -Zustände betrachtet werden, wird im folgenden Abschnitt zur physikalischen Erklärung der oberflächeninduzierten Anisotropie klar.

# 5.3. Der Ursprung der Anisotropieenergie

In dem Abschnitt über die möglichen Definitionen der lokalen Anisotropiebeiträge wurde das Kittelsche Bild zur Hilfe herangezogen (siehe Abschnitt 4.3 und [10]). Danach überlappen die einzelnen elektronischen Atomwellenfunktionen aufgrund von SBK je nach Magnetisierungsrichtung unterschiedlich, was zu einer Abhängigkeit der Energie des Systems von dieser führt. Ganz offensichtlich würde die Energie des Systems nicht mit der Richtung der Magnetisierung variieren, wenn man nur den Überlapp sphärisch symmetrischer Zustände betrachten würde. In diesem Fall würde der Überlapp für alle Magnetisierungsrichtungen gleich bleiben, auch wenn SBK sehr (unendlich) groß wäre. Die notwendige Bedingung für die Entstehung der Anisotropieenergie ist also eine räumlich anisotrope Verteilung der Elektronen (Mit der Anderung der Magnetisierungsrichtung kann das Gleichgewicht bezüglich der Atompositionen gestört werden. Somit kann in der Realität eine SBK-induzierte Relaxation eintreten. In diesem Fall würde sich auch ein möglicher Überlapp sphärischer Zustände verändern und sie würden auch zur Anisotropieenergie beitragen. Dies ist aber ein Effekt höherer Ordnung und ist als sehr klein anzunehmen).

Bei kubischer Symmetrie verschwindet der Energieunterschied zwi-

schen den Magnetisierungen in x- und z-Richtung, weil diese Symmetrieäquivalent sind. In obiger Sprache bedeutet das, dass der Überlapp der Atomwellenfunktionen stets gleich bleibt, wenn magnetische Momente in diese Richtungen zeigen. Lokal gesehen bedeutet dies auch, dass eine Entartung der elektronischen Zustände, die durch die kubischen Symmetrieoperationen verbunden werden können, vorliegt. Wird die kubische Symmetrie gestört, beispielsweise durch eine Oberfläche, wird der obige Energieunterschied endlich - MKAE entsteht. Im Folgenden wird die notwendige Bedingung für die Entstehung der Anisotropieenergie am Beispiel eines Fe-Films mit  $N_{\rm L} = 15$  analysiert. Hierzu werden die im Abschnitt 4.3 eingeführten Elektronenzahlendifferenzen eingesetzt, weil diese genau die räumliche Anisotropie der elektronischen Besetzungen in den bei kubischer Symmetrie entarteten Zuständen beschreiben. Schaut man die Abbildung 5.5 an, so stellt man fest, dass die Anisotropie der Besetzungen der  $t_{2a}$ -Zustände am größten ist, und dass es die  $t_{2q}$ -Zustände sind, die von der Oberfläche am stärksten im Sinne von der Tiefe des Einflusses betroffen werden. Die Anisotropie der  $e_q$ -Zustände ist klein und ab  $\nu = 4$  kaum vorhanden. Eine spürbare Anisotropie der *p*-Zustände ist nur am Oberflächenatom festzustellen. Bei der Frage danach, welche Zustände bei der Entstehung der Anisotropie beteiligt sind, reicht das bisher vermittelte Bild nicht aus. Bei der Analyse physikalischer *Prozesse* ist es immer wichtig zu wissen, welche Zustände an der Fermienergie vorhanden sind. Die Abbildung 5.6 zeigt die Zustandsdichten der beiden Orbitalklassen  $t_{2q}$  und  $e_q$  in einer spinaufgelösten Weise am Beispiel des Oberflächenatoms, wobei die Rechnungen in SRN durchgeführt wurden. Man sieht sofort, dass die Anzahl der  $t_{2q}$ -Zustände um die Fermienergie  $\varepsilon_F$  größer als die entsprechende Anzahl der  $e_q$ -Zustände ist. Man kann also erwarten, dass der Beitrag der  $t_{2q}$ -Zustände zur Änderung physikalischer Eigenschaften (z. B. durch das Einschalten von SBK) größer ausfällt als der der  $e_a$  Zustände. Damit ist das Bild von Kittel komplett: Die Abbildung 5.5 zeigt die  $t_{2g}$ -Dominanz, d.h. diese Zustande sind am stärksten anisotrop. Andererseits sieht man am Bild 5.6, welche Zustände um die Fermienergie bei den Umbesetzungen durch SBK am stärksten betroffen werden - wieder  $t_{2q}$ . Somit kann man eine Aussage über den Ursprung der Anisotropieenergie treffen: die oberflächeninduzierte MKAE der (001)-Fe-Filme entsteht im wesentlichen durch die Entar-



Abbildung 5.5.: Die Elektronenzahlendifferenzen  $i = t_{2g} +, i = e_g \times$ und i = p \*. (Gezeigt ist ein 15 Atomlagen dicker und mit q=0.03 |e|/Oberflächenatom beladener Eisenfilm)



Abbildung 5.6.: Die spin- und orbitalaufgelösten elektronischen Zustandsdichten aus den skalarrelativistischen Rechnungen. Gezeigt sind die Zustandsdichten für das Oberflächenatom ( $\nu = 1$ ) einer 15 Atomlagen dicken Fe-Schicht. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der Summe der Zustandsdichten für die drei  $t_{2g}$ -Orbitale, dividiert durch 3, während die punktierten Kurven die Summe zweier  $e_g$ -Zustandsdichten, dividiert durch 2, zeigen. Die positiven Werte (*spin up*) sind die Majoritätsdichten. Negativ sind die Minoritätsdichten (*spin down*) aufgetragen.

tungsaufhebung der  $t_{2g}$ -Zustände, die an der Fermienergie dominierende Dichten aufweisen, zu einer stark anisotropen Ladungsverteilung führen und deswegen mit Einschalten von SBK den größten Beitrag zur Änderung der Energie mit der Änderung der Magnetisierungsrichtung leisten können.

An der Abbildung 5.6 lassen sich weitere Konsequenzen für MKAE ablesen. In der Physik sind es die Elektronen um die Fermienergie, die für Änderungen physikalischer Systemgrößen durch äußere Einflüsse verantwortlich sind. Deswegen sollten die  $t_{2g}$ -Zustände nicht nur für die Entstehung der Anisotropieenergie selbst maßgebend sein, sondern auch bei ihrer Änderung als Funktion eines äußeren Parameters, wie z. B. der Oberflächenladung, entscheidend beteiligt sein. Außerdem sieht man, dass das Verhältnis der spin up und der spin down Zustände in der Nähe der Fermienergie deutlich ungleich 1 ist, und somit kann man bei der Veränderung der Oberflächenladung auch spincharakterabhängige Phänomene erwarten, z. B. Änderung der magnetischen Momente durch eine zunächst nicht spinpolarisierte Zusatzladung. All diese Fragen sind der Gegenstand der nächsten Abschnitte.

# 5.4. Die Ladungsabhängigkeit von MKAE

Dieser Abschnitt widmet sich der Frage nach der Abhängigkeit der oberflächeninduzierten magnetokristallinen Anisotropieenergie von der Oberflächenladung. In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die berechneten MKAEs für verschiedene Filmdicken als Funktionen der Zusatzladung auf den nicht relaxierten und relaxierten Fe-Filmen dargestellt (Zur Erinnerung: q ist die Ladung in Einheiten des Betrages der Elementarladung |e| pro Oberflächenatom. Somit entspricht eine positive Zusatzladung q = 0.01 einem Entzug von 0.01 Elektronen aus dem Metallfilm). Wie bereits im Abschnitt 5.2 beschrieben, wird die naive Erwartung einer raschen Konvergenz der MKAE zu einem Oberflächenwert als Funktion der Filmdicke durch die durchgeführten Rechnungen nicht bestätigt. Man stellt fest, dass die Oszillationen der MKAE mit  $N_{\rm L}$  in nichtrelaxierten Filmen größer als die in relaxierten Filme ausfallen. Eine Erklärung hierfür könnten die s. g. Friedelschen Oszillationen der Elektronendichte [33] sein, die eine Folge der Entstehung



Abbildung 5.7.: Magnetokristalline Anisotropie<br/>energie in meV/Oberflächenatom in nichtrelaxierten Fe-Filmen als Funktion der Zusatzladung <br/>q für verschiedene Filmdicken  $N_{\rm L}$ .  $N_{\rm L}$  = 3 +<br/>,  $N_{\rm L}$  = 5 ×<br/>,  $N_{\rm L}$  = 7 \*,  $N_{\rm L}$  = 9 □,  $N_{\rm L}$  = 11 ■,  $N_{\rm L}$  = 13 <br/>  $\circ$ ,  $N_{\rm L}$  = 15 •.



Abbildung 5.8.: Magnetokristalline Anisotropie<br/>energie als Funktion der Zusatzladungladung q für verschiedene Film<br/>dicken  $N_{\rm L}$  in relaxierten Systemen.<br/> $N_{\rm L}=3$ +,  $N_{\rm L}=5$ ×,  $N_{\rm L}=7$ \*,<br/> $N_{\rm L}=9$ □,  $N_{\rm L}=11$ ■,  $N_{\rm L}=13$ °,  $N_{\rm L}=15$ •.



Abbildung 5.9.: Die Anisotropiespannungen in mV für verschiedene Filmdicken. Nichtrelaxierte Schichten +, relaxierte Schichten  $\times.$ 

der Quantentopfzustände (engl.: quantum-well states) durch die Reflexion der elektronischen Wellenfunktionen an den beiden Filmoberflächen sind. Dadurch, dass in relaxierten Systemen die Abstände zwischen den den Filmoberflächen parallelen Gitterebenen nicht uniform sind, wird die Ausprägung der Quantentopfzustände reduziert. Somit werden auch die Friedelschen Oszillationen der Elektronendichte als Funktion von  $N_{\rm L}$  kleiner. Das Verhalten von MKAE als Funktion der Zusatzladung q kann, zumindest für kleine q, linear angenähert werden. Dies trifft insbesondere in nicht relaxierten Strukturen zu. Die relaxierten Schichten weisen eine kleine Krümmung der Anisotropiekurven als Funktionen der Zusatzladung auf. Auf der Seite 39 in der Gleichung (3.44) wurden Anisotropiespannungen definiert, die in der Abbildung 5.9 zu sehen sind. Die Kurven zeigen ein nicht monotones Verhalten sowohl im relaxierten als auch im nichtrelaxierten Fall. Man kann eine durch alle Schichtdicken gemittelte Anisotropiespannung von 2.42 mV für nichtrelaxierte und von 2.23 mV für relaxierte Schichten ableiten. In Experimenten an dünnen Fe-Filmen in [4] stellte man eine Veränderung der Anisotropieenergie um 4  $\mu$ eV bei einer Änderung der Elektronenzahl um 0.002 |e|/Oberflächenatom. Nimmt man die hier berechnete mittlere Anisotropiespannung von 2.23 mV, so ergibt sich eine Änderung der Anisotropieenergie von 4.46  $\mu$ eV, was in einer sehr guten Übereinstimmung mit dem erwähnten Experiment ist.

Ein sehr interessanter Punkt für eine atomistische Modellierung ist es zu erfahren, wie lokal der Effekt der Beladung wirklich ist. Man hat es hier mit Metallen zu tun und erwartet daher, wegen einer guten Coulombabschirmung, eine starke Lokalisierung der ladungsinduzierten Effekte. Um dies zu untersuchen, wird genau so vorgegangen wie im Fall der lagenaufgelösten Anisotropieenergien. Die Abbildung 5.10 zeigt die Anisotropiespannung, aufgelöst nach Lagen  $\nu$ . Man stellt fest, dass der gesamte Ladungseinfluss sich in der Oberflächenschicht konzentriert. Somit ist die Grundlage für eine atomistische Modellierung der magnetoelektrischen Effekte, die durch die Änderung der Oberflächenanisotropie mit der Beladung realisiert werden, in Nanopartikeln gelegt. Man muss die Anisotropieantwort auf die Zusatzladung von etwa  $U_{MKA} = 2$  mV nur an äußersten Atomen der (001)-Oberflächen berücksichtigen.

Wie schon mehrmals zuvor angesprochen, ist die hier verwendete Art der lokalen Auflösung nicht additiv. In den hier durchgeführten Rechnungen ist eine Abweichung der Summen der lagenaufgelösten Anisotorpiespannungen von 22, 20 und 23 % von den Gesamtanisotropiespannungen für  $N_{\rm L}=9$ , 11 und 13 festzustellen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird noch die MKAE und ihre Antwort auf die Zusatzladung in (111)-Fe-Filmen und in Fe-Filmen auf zwei unterschiedlichen Substraten, Au und W, präsentiert. Die Abbildung 5.11 zeigt die Ladungabhängigkeit von MKAE für zwei (111)-Filme verschiedener Dicken im Vergleich mit der des (001)-Films mit  $N_{\rm L} = 7$ . Es fällt sofort auf, dass die Anisotropiespannung in (111)-Filmen negativ und dass ihr Betrag klein ist. Man berechnet  $U_{\rm MKA} = -0.034$  mV für die Schicht mit  $N_{\rm L} = 10$  und  $U_{\rm MKA} = -0.618$  mV für die Schicht mit  $N_{\rm L} = 18$ . (Als Vergleich diene  $U_{\rm MKA} = 2.217$  mV der 7 Atome dicken



Abbildung 5.10.: Lagenaufgelöste magnetokristalline Anisotropiespannung in mV für verschiedene Filmdicken  $N_{\rm L}$ .  $N_{\rm L} = 13 +$ ,  $N_{\rm L} = 11 \times$ ,  $N_{\rm L} = 9 *$ .



Abbildung 5.11.: Zum Vergleich der Fe-Oberflächen (111) und (001). Gezeigt sind MKAEs für die (111)-Fe-Filme der Dicke  $N_{\rm L} = 10$  + und  $N_{\rm L} = 18$  ×. Als Vergleich dazu ist die Ladungsabhängigkeit von MKAE der 7 Atome dicken (001)-Eisenschicht \* gezeigt. Alles in meV/Oberflächenatom.

Fe-Anzahl/Substrat	2Fe/Au	3Fe/Au	$2 \mathrm{Fe}/\mathrm{W}$
$E_{\rm MKA}$	1.593	0.073	0.452
$U_{ m MKA}$	3.914	0.407	1.334

Tabelle 5.5.: MKAE und Anisotropiespannungen für Fe-Filme auf Substraten.

(001)-Eisenschicht.)

Der Tabelle 5.5 kann man entnehmen, wie  $E_{\rm MKA}$  und  $U_{\rm MKA}$  aussehen, wenn man Fe auf Substraten betrachtet. Die Susbtrate werden durch eine 7 Atome dicke Gold-(001)- oder Wolfram-(110)-Schicht modelliert und an beiden Oberflächen mit Fe bedeckt. Die Fe-Atome werden anschließend relaxiert, während die Substratatome nichtrelaxiert verbleiben. Auffallend ist der große Sprung von MKAE beim Übergang von 2 Fe-Lagen zu 3 Fe-Lagen auf Gold. Dieser Sprung wird für den nächsten Abschnitt von großer Bedeutung sein.

# 5.5. Die Gesamtanisotropie

Die gesamte Anisotropieenergie,  $E_{\rm g}$ , die für die Richtung der Magnetisierung verantwortlich ist, setzt sich aus MKAE und der Formanisotropie ( $E_{\rm F}$ ) zusammen. Die letztere kommt wegen der Dipol-Dipol Wechselwirkung zustande und berücksichtigt die makroskopische geometrische Form des betrachteten Systems. Die Formanisotropie kann mit Hilfe der für die zweidimensionale Translationsinvarianz der hier behandelten Filme zu modifizierenden [25] Gleichung (2.2) pro Oberflächenatom leicht berechnet werden. Es ist interessant zu wissen, ob man die Magnetisierungrichtung dünner Filme durch das Anlegen äußerer elektrischer Felder, d. h. durch die Zusatzladung auf der Oberfläche, beeinflussen kann. Für frei stehende Fe-Filme ist dies für keine Filmdicke möglich, wie man es leicht in der Abbildung 5.12 nachvollziehen kann. Dort ist die gesamte Anisotropieenergie für zugängliche Zusatzladungen stets negativ (Die in Experimenten mit elektrolytischen Ladungsdoppelschichten erreichbaren Zusatzladungen sind von der Größenord-


Abbildung 5.12.: Einzelne Anisotropie<br/>energietypen, ihre Summen und Änderungen durch die Zusatzladung. (Betrachtet werden relaxierte Fe-(001)-Filme.)<br/> $E_{\rm MKA}(q=0)$ +,  $E_{\rm MKA}(q=0.053)$ ×,  $E_{\rm F}(q=0)$ \*,<br/> $E_{\rm F}(q=0.053)$ □,  $E_{\rm g}(q=0)$ ■,  $E_{\rm g}(q=0.053)$ ○. Alles in meV/Oberflächen<br/>atom.

Fe-Anzahl/Substrat	2Fe/Au	3Fe/Au
$E_{\rm g} = E_{\rm MKA} + E_{\rm F}$	1.264	-0.429

Tabelle 5.6.: Die gesamte Anisotropieenergie in meV/Oberflächenatom für zwei unterschiedlich dicke Fe-Filme auf Gold als Substrat.

nung  $10^{-2}$  |e| pro Oberflächenatom [32]). Aus diesem Grund liegt die Magnetisierung energetisch bevorzugt stets in der Filmebene. Anders sieht es bei Fe-Filmen auf Substraten aus. Der große MKAE-Sprung, den man in der Tabelle 5.5 gesehen hat, kombiniert mit der Formanisotropie, führt zu einem Vorzeichenwechsel der gesamten Anisotropieenergie, der in der Tabelle 5.6 zu sehen ist. Im Experiment kann dies dazu führen, dass es eine "kritische" Filmdicke gibt, bei der die Magnetisierung von out-of-plane zur in-plane-Richtung wechselt. Wenn man sich in der Nähe dieser kritischen Dicke befindet, ist die Gesamtanisotropie klein, und man kann ihr Vorzeichen umdrehen, indem man die MKAE mit der elektronischen Beladung der Filmoberfläche variiert. Dieser Prozess würde einer Schaltung der Magnetisierungsrichtung allein durch Anlegen elektrischer Spannungen entsprechen und wäre ein magnetisches Analogon zum Feldeffekttransistor, in dem der elektrische Widerstand des Inversionskanals durch die Gatespannung von einem sehr großen ( $\infty$ , logischer Zustand 0) zu einen endlichen Wert (logischer Zustand 1) umgeschaltet werden kann.

#### 5.6. Der Ursprung der Ladungsabhängigkeit

Bei der Frage nach dem physikalischen Ursprung der Ladungabhängigkeit von MKAE wenden wir uns wieder dem Kittelschen Bild zu und analysieren die Veränderungen der anisotropen Besetzungszahlen für verschiedene Orbitalklassen. Auf der Seite 39 wurden neben den Anisotropiespannungen (Gl. (3.44)) auch die Größen  $C^i$  mit  $i = t_{2g}$ ,  $e_g$ und p in der Gleichung (3.45) eingeführt. Diese Größen beschreiben, wie sich die Anisotropie der Besetzungen ändert, wenn man Zusatzladung



Abbildung 5.13.: Die Änderung der Elektronenzahlendifferenzen mit der elektronischen Beladung der Oberfäche.  $i = t_{2g} +, i = e_g \times \text{und } i = p *.$  (Gezeigt ist ein 15 Atomlagen dicker Eisenfilm)

ins System bringt. Die Abbildung 5.13 zeigt diese Größen in lagenaufgelöster Weise in Einheiten  $1/|\mathbf{e}|$ . Es fällt sofort auf, dass fast der Gesamteffekt allein durch die  $t_{2g}$ -Zustände getragen wird. Dies bestätigt die im Abschnitt 5.3 geäußerte Vorhersage, dass die  $t_{2g}$ -Zustände bei der Frage nach mikroskopischer Ursache der Änderung von MKAE durch Zusatzladung eine entscheidende Rolle spielen sollten.

Mit der Abbildung 5.14 wird die mikroskopische Analyse der ladungsinduzierten Änderungen der Fe-Filmeigenschaften abgeschlossen. Man sieht dort die Veränderungen der magnetischen Momente  $\mathbf{M}_{\nu}$  einzelner Muffin-Tin-Sphären ( $\nu$ ) durch die Zusatzladung q in Einheiten  $\mu_B/|\mathbf{e}|$  (Die Definition ist dabei völlig analog zu der von  $U_{\text{MKA}}$ ). Diese magnetischen Momente sind definiert als die in den jeweiligen MT- Sphären integrierten Spindichten, also  $\mathbf{M}_{\nu} = \int_{\nu} \mathbf{m}(\mathbf{r}) d^3 r$  (siehe Gl. 3.1), und sie können sich ändern, wenn sich die Zusatzladung nicht gleichmäßig auf die beiden Spinfreiheitsgrade up und down verteilt. In der Arbeit [34] wird der Begriff "spinabhängige Abschirmung" (engl.: *spin dependent screening*) geprägt und als Erklärung für die Veränderung der magnetischen Momente als Funktion des elektrischen Felds herangezogen. Die Metallfilme in dieser Arbeit tragen keine Nettoladung (siehe die Beschreibung auf der Seite 23), und der magnetoelektrische Effekt entsteht wirklich nur durch die Verschiebung der vorhandenen Ladungsdichte eines insgesamt neutralen Systems. In der vorliegenden Arbeit ist dieser Begriff "spinabhängige Abschirmung" ungenau. Wir bringen reale Ladungen ins System genau so, wie dies in einem Experiment geschieht. Diese Tatsache könnte mit dem Begriff "spinabhängige Ladungsabsorption" genauer beschrieben sein.



Abbildung 5.14.: Die Änderung der magnetischen Momente in Einheiten  $\mu_B/|\mathbf{e}|$  der verschiedenen MT-Kugeln ( $\nu$ ) mit der Zusatzladung q.  $N_{\rm L} = 17 +$ ,  $N_{\rm L} = 15 \times$  und  $N_{\rm L} = 13 *$ .

# 6. Numerische Ergebnisse: Nanopartikel

In vorangegangenen Kapiteln wurden Oberflächenanisotropieenergien definiert und ab-initio berechnet. In diesem Kapitel werden diese Anisotropieenergien für die atomistische Modellierung von Nanopartikeln eingesetzt. Dabei steht die Frage im Mittelpunkt, wie sich die Gesamtmagnetisierung von Nanopartikeln verändert, wenn man auf diese Zusatzladung bringt. Der Effekt der Zusatzladung geht in die Veränderung der Oberflächenanisotropieenergien ein und stellt an sich eine kleine Änderung dar (z. B. verglichen mit der Austauschwechselwirkung). Die Frage ist also, ob dieser kleine Effekt die Magnetisierung eines Nanopartikels sichtbar beeinflussen kann.

Für die kubischen Flächen wird die Oberflächenanisotropieenergie durch den Oberflächenwert von 0.4 meV und den Suboberflächenwert von -0.075 meV (siehe Abb. 5.3) beschrieben. Die Antwort auf die elektronische Beladung der Oberfläche wird mit der Anisotropiespannung von 1.8 mV (siehe Abb. 5.10) realisiert, die nur an den Oberflächenatomen wirksam ist. Die Größe der magnetischen Momente verteilt sich wie folgt: 3.0  $\mu_B$ , 2.4  $\mu_B$  und 2.5  $\mu_B$  für die Oberflächen-, die Suboberflächen- und die Subsuboberflächenatome. Alle anderen magnetischen Momente haben den Bulkwert von 2.2  $\mu_B$ . Dieser Verlauf spiegelt die Erkenntnisse aus den ab-initio Rechnungen wider.

#### 6.1. Die Nichtkollinearitäten

Das durch die Gleichung (2.1) definierte Modell lässt nichtkollineare Spinkonfigurationen als Grundzustand zu. Diese entstehen, wenn es Wechselwirkungen der magnetischen Momente gibt, für die unterschiedliche Richtungen der Momente als stationäre Punkte in Frage kommen. Als einfaches Beispiel lässt sich die in dem Modell enthaltene senkrechte Oberflächenanisotropie  $H_{\rm sa}$  nennen. Diese versucht, die Oberflächenspins orthogonal zur Oberfläche auszurichten. Zeigt die Magnetisierung im Inneren des Nanopartikels nicht in diese Richtung, kommt es zu einem Wettbewerb zwischen der Oberflächenanisotropie und dem Austauschterm  $H_{ex}$ , der alle Spins parallel zu einander und somit die Oberflächenspins parallel zu denen im Inneren auszurichten versucht. An diesem Beispiel sieht man auch bereits einen möglichen Mechanismus zur Veränderung der Gesamtmagnetisierung der Nanopartikel: Durch die Änderung der Oberflächenanisotropie ändert sich die Stärke der Nichtkollinearitäten und führt dazu, dass sich die Summe aller magnetischen Momente, also das gesamte Moment  $\mathbf{M}_{g}$ , verändert. Um die Nichtkollinearitäten zu veranschaulichen, wird folgende Notation vereinbart: Man zerlege den Spin am Ort des *i*-ten Atoms in zwei Komponeneten  $\mathbf{s}_i = \mathbf{s}_{i\parallel} + \mathbf{s}_{i\perp}$ . Dabei fällt die Richtung der Komponente  $\mathbf{s}_{i\parallel}$  mit der Richtung des gesamten magnetischen Moments  $\mathbf{S}_{g} = \frac{\mathbf{M}_{g}}{|\mathbf{M}_{g}|}$  des Nanopartikels zusammen ( $\mathbf{M}_{g} = \sum_{i} \mathbf{m}_{i}, \ \mathbf{m}_{i} = \mathbf{m}_{i} \mathbf{s}_{i}$ ).  $\mathbf{s}_{i\perp}$  ist die verbliebene, zu  $\mathbf{S}_{g}$  orthogonale Komponente. Alle Vektoren  $\mathbf{s}_{i\perp}$  liegen in einer Ebene und können durch zwei Parameter beschrieben werden - durch den Winkel  $\phi_i$ , den der Vektor  $\mathbf{s}_{i\perp}$  mit der x-Achse einschließt, und den Betrag  $s_{i\perp}$ . In den folgenden Beispielen mit kubischen Nanopartikeln sind die drei kubischen Kanten als die x, y und z-Achsen gewählt, wenn  $\mathbf{M}_{g}$  parallel zu einer der Kanten ist (dies ist die leichte Richtung für Eisen bei tiefen Temperaturen), die dann die z-Richtung definiert. Für eine allgemeine Magnetisierungsrichtung kann die x-Achse, die bei der Berechnung der Winkel  $\phi_i$  eingesetzt wird, als die Richtung eines der Vektoren  $\mathbf{s}_{i\perp}$  festgelegt werden (Diese Richtung wird in einem bestimmten Ladungszustand (z. B. q = 0) definiert und muss dann bei der Analyse der Influenz der Zusatzladung auf  $M_g$  für alle Oberflächenladungen beibehalten werden).

Durch die Abbildungen 6.1-6.6 werden die Nichtkollinearitäteten veranschaulicht. Dabei wird als Beispiel ein kubisches Nanopartikel, dessen Magnetisierung entlang einer der Kanten (z-Richtung) zeigt, und, das aus 3059 magnetischen Momente besteht (Aufgebaut ist das Partikel auf der bcc-Basisstruktur, d. h. die Spins können die Koordinaten

 $\{(n,k,l)a_0\}$  (Eckspins) und  $\{(n\pm 1/2,k\pm 1/2,l\pm 1/2)a_0\}$  (Volumenspins) haben  $(a_0 \text{ ist dabei die kubische Gitterkonstante})$ . In einer Dimension besteht das betrachtete Nanopartikel aus elf Eckspins und zwölf Volumenspins (n,k,l=-5...5), was einer Kantenlänge von  $\approx 3.5$  nm entspricht). Die Abbildungen 6.1-6.3 zeigen die Spinketten, die zwischen zwei Oberflächen durch das Innere des Nanopartikels durchgehen (in x, y und z-Richtungen). An den Beträgen  $s_{i\perp}$  sicht man den Wettbewerb der Oberflächenanisotropie und des Austauschs sehr gut: Nah an der Oberfläche ist eine deutliche Abweichung von dem ferromagnetischen Zustand zu sehen  $(s_{i+}$  ist groß). Weiter im Inneren wird diese Abweichung kleiner, d. h. dass die Spins sich mehr und mehr in Richtung von  $M_g$  ausrichten. Festzustellen ist außerdem noch, dass die Nichtkollinearitäten an sich sehr klein sind (siehe linke Ordinate). Die  $\phi_i$ -Ortsabhängigkeit lässt auf eine Art Spinwelligkeit oder Domänenbildung schließen. Dabei darf man nicht vergessen, dass die Nichkollinearitäten eine in dem 1‰-Bereich liegende Modulation der ferromagnetischen Spinausrichtung darstellen.

Einen etwas anderen Verlauf der Abweichungen vom ferromagnetischen Zustand kann man an den Kantenatomen finden (Abbildungen 6.4-6.6). Dort ist die Wirkung des Austauschterms  $H_{\rm ex}$  durch die fehlenden Nachbarn abgeschwächt. Die Eckatome (±5.5, ±5.5, ±5.5) verspüren aufgrund der Form des Terms  $H_{\rm sa}$  keine Oberflächenanisotropiewirkung, was zu einer Unregelmäßigkeit in dem Betrag  $s_{i\perp}$  führt. Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen Spinketten in y- und x-Richtungen entsprechend. Dabei zeigen die größten Nichtkollinearitäten (abgesehen von den Eckatomen) im ersten Fall in x-( $\phi = 0$ )- und im zweiten Fall in y-( $\phi = \pi/2$ )-Richtungen. Dies ist durch das vorliegende Modell wie folgt erklärbar: Man betrachte den Spin k mit den Koordinaten (0.5,5.5,5.5), also den Spin mit i = 0 der Abbildung 6.6. Dafür ist die Oberflächenanisotropieenergie laut Definition (2.8) gegeben durch

$$H_{\mathrm{sa},k} = \sum_{o} -L_{ko} [\mathbf{s}_k \mathbf{n}_o]^2$$
  
=  $-L_{k,001} (s_{ky}^2 + s_{kz}^2) = L_{k,001} s_{kx}^2 - L_{k,001}.$  (6.1)

Dabei sind die Anisotropiekopplungen der beiden in diesem Fall rele-

vanten Oberflächen o = (001) und o = (010) am Ort k = (0.5, 5.5, 5.5)aus Symmetriegründen gleich gesetzt  $(L_{k,001})$ , und es wurde die Normierung der Spinlängen  $(s_{kx}^2 + s_{ky}^2 + s_{kx}^2 = 1)$  ausgenutzt. Man sieht sofort, dass mit der rechten Seite von (6.1) eine uniaxiale Anisotropie mit der leichten Richtung, die orthogonal auf die x-Achse steht, beschrieben wird, was im Einklang mit der Abbildung 6.6 ist  $(\phi = \pi/2)$ .

Wie man sieht, sind die während der Grundzustandsuche entstandenen Nichtkollinearitäten mit den Modellinhalten kompatibel. Bei dem vorliegenden Aufbau der kubischen Nanopartikel ist der größtmögliche Wert von  $|\mathbf{M}_{\rm g}|$  (normiert auf den Wert des magnetischen Bulkmoments von 2.2  $\mu_B$ )  $|\mathbf{M}_{\rm g}|^{\rm max} = 3445$ . Bezogen darauf ist  $\mathbf{M}_{\rm g}$  beim Vorliegen der Nichtkollinearitäten in seinem Betrag um 0.8% reduziert, was näherungsweise das Verhältnis der Oberflächenanisotropie- und der Austauschenergie, das in der vorliegenden Arbeit auf 2% gesetzt wurde, widerspiegelt.

## 6.2. Einfluss der Oberflächenladung auf Nichtkollinearität

Um den Einfluss der Ladung auf die Nichtkollinearitäten zu veranschaulichen, wird die bereits eingeführte Notation verwendet. Die Beträge der Abweichugen vom ferromagnetischen Zustand und die dazugehörigen Winkel werden ladungsabhängig, d. h.  $s_{i\perp}(q)$  und  $\phi_i(q)$ . Es werden folgende Differenzen gebildet:  $\Delta s_{i\perp} = s_{i\perp}(0.053) - s_{i\perp}(0)$ und  $\Delta \phi_i = \phi_i(0.053) - \phi_i(0)$ . Die Abbildung 6.7 zeigt einen typischen Verlauf dieser Größen. Man stellt fest, dass die Veränderung der Nichtkollinearitäten mit der elektronischen Beladung der Oberfläche sehr klein ausfällt ( $\approx 10^{-5}$ , linke Ordinate). Man berechnet die relative Änderung der Gesamtmoments  $\Delta M_g^{\text{rel}} = \frac{|\mathbf{M}_g(0.053)| - |\mathbf{M}_g(0)|}{|\mathbf{M}_g(0)|}$  des betrachteten kubischen Nanopartikels zu  $\Delta M_g^{\text{rel}} \approx 10^{-8}$ . Somit lässt sich die experimentell beobachtete relative Änderung von  $\approx 1\%$ [7] nicht mit der Vorstellung der Ladungabhängigkeit der Nichtkollinearitäten des hier behandelten Modells in Verbindung bringen. Im nächsten Abschnitt wird ein zweiter Mechanismus gezeigt, der die experimentell beobach-



Abbildung 6.1.: Die Beträge  $s_{i\perp}$  (+) und die Winkel  $\phi_i$  (×) für Spins mit Koordinaten { $(0.5, 0.5, i + 0.5)a_0$ }.



Abbildung 6.2.: Die Beträge  $s_{i\perp}$  (+) und die Winkel  $\phi_i$  (×) für Spins mit Koordinaten { $(0.5, i + 0.5, 0.5)a_0$ }.



Abbildung 6.3.: Die Beträge  $s_{i\perp}$  (+) und die Winkel  $\phi_i$  (×) für Spins mit Koordinaten { $(i + 0.5, 0.5, 0.5)a_0$ }.



Abbildung 6.4.: Die Beträge  $s_{i\perp}$  (+) und die Winkel  $\phi_i$  (×) für Spins mit Koordinaten {(5.5, 5.5,  $i + 0.5)a_0$ }.



Abbildung 6.5.: Die Beträge  $s_{i\perp}$  (+) und die Winkel  $\phi_i$  (×) für Spins mit Koordinaten {(5.5,  $i + 0.5, 5.5)a_0$ }.



Abbildung 6.6.: Die Beträge  $s_{i\perp}$  (+) und die Winkel  $\phi_i$  (×) für Spins mit Koordinaten { $(i + 0.5, 5.5, 5.5)a_0$ }.



Abbildung 6.7.: Die Betrags- und Winkeländerungen  $\Delta s_{i\perp}$  (+) und  $\Delta \phi_i$  (×) für Spins mit Koordinaten {(0.5,  $i + 5.5, 5.5)a_0$ }.

tete Magnetisierungsänderung erklären könnte.

## 6.3. Energielandschaften mit Makrospinmodell

Der vorangegangene Abschnitt brachte die Erkenntnis, dass die magnetische Konfiguration eines Nanopartikels nahezu ferromagnetisch ist und nur sehr kleine Nichtkollinearitäten aufweist. Diese verändern sich kaum, wenn man die Oberflächen elektrisch belädt. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass man das Nanopartikel durch nur einen Vektor,  $\mathbf{M}_{g}$ , der manchmal auch als Makrospin bezeichnet wird, beschreiben kann. Beim Vorliegen äußerer magnetischer Felder kann die Richtung  $\mathbf{S}_{g}$  von  $\mathbf{M}_{g}$ , bestimmt werden, indem man das Minimum der magnetischen Energie des Partikels als Funktion von  $\mathbf{S}_{g}$  findet. Im

Anhang B ist die Implementierung des in dieser Arbeit behandelten Modells beschrieben. Dort ist auch erläutert, wie man die Richtung  $S_g$  der Magnetisierung bei der Minimumssuche mit Hilfe eines Lagrangemultiplikators festlegt.

#### **Die Vorstellung**

Die Projektion des Makrospins  $\mathbf{M}_{\rm g}$  eines Nanopartikels auf die Messrichtung kann sich beim elektronischen Beladen seiner Oberflächen im Rahmen des hier vorgestellten Modells auf zwei verschiedenen Wegen verändern. Die erste Möglichkeit ist die Veränderung der Länge  $M_{\rm g}$ . Dieser Beitrag wurde im Abschnitt 6.2 untersucht und stellte sich als sehr klein heraus. Die zweite Möglichkeit ist die Änderung der Richtung  $\mathbf{S}_{\rm g}$ . Dies kann durch die Veränderung der magnetischen Energielandschaft eines Nanopartikels im Raum aller möglichen Richtungen  $\mathbf{S}_{\rm g}$  des Makrospins erzielt werden. Somit ist das Ziel dieses Abschnitts, die Möglichkeit zu untersuchen, die Grundzustandsrichtung von  $\mathbf{M}_{\rm g}$ , die dem Minimum der magnetischen Energie entspricht, durch die zusätzliche Oberflächenladung am Nanopartikel zu verschieben.

#### Energielandschaften

Um mit dieser Analyse beginnen zu können, werden einige geometrische Definitionen gemacht, die in der Abbildung 6.8 dargestellt sind. Der Richtung A (B, C) von  $\mathbf{M}_{g}$  entspricht der Vektor  $\mathbf{S}_{g} = (0, 0, 1)$  $(=\frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, 1), =\frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1))$ . In den folgenden Darstellungen wird die Richtung  $\mathbf{S}_{g}$  von A nach B entlang des Abschnitts AB, von B nach C entlang des Abschnitts AC und von C nach A entlang des Abschnitts CA variiert. Anders ausgedrückt kann der Vektor  $\mathbf{S}_{g}$  stets als Richtungsvektor der Geraden aufgefasst werden, die durch O gehen und einen Schnittpunkt mit den Abschnitten AB, BC oder CA haben.

Die Abbildung 6.9 zeigt den Verlauf der magnetischen Energie als Funktion der Richtung  $\mathbf{S}_{g}$  für verschiedene äußere magnetische Felder in [111]-Richtung. Dabei wurde der Nullpunkt als die Energie eines vollständig ferromagnetischen Partikels mit  $\mathbf{S}_{g} = (0, 0, 1)$  gewählt.



Abbildung 6.8.: Zur Veranschaulichung der ausgewählten Richtungen von  $\mathbf{S}_{g}$ .

Man kann sehen, dass die leichten Nichtkollinearitäten die Energie des Teilchens absenken (negetiver Energiewert im Punkt A). Die Grundzustandsrichtung ist abhängig vom äußeren Feld. Bei einer Feldstärke von 1000 Gauß ist die Anisotropieenergie des Makrospins bereits überwunden und er zeigt in die Feldrichtung. Bei einer isotropen Aufladung aller Oberflächen des Nanopartikels sind die Veränderungen der Energielandschaft sehr klein, so dass die Verschiebung einer Grundzustandsrichtung zwar theoretisch möglich ist, doch die dieser Verschiebung entsprechenden Parameter (Feld, Feldrichtung) aufwändig gesucht werden müssen. In realen Systemen hat man es sehr selten mit isotropen Situationen zu tun. Die Anisotropiequellen können dabei sowohl die Formabweichungen von regulären Polyederformen als auch die nicht isotrope Aufladung der Partikel sein. Das Letztere kann beispielsweise dadurch entstehen, dass das betrachtete Partikel sich auf einer Unterlage befindet oder andere Partikel metallisch kontaktiert. Die so entstandenen Grenzflächen werden von der zusätzlichen Flächenladung frei bleiben (Die nanoporösen Proben, die zur Untersuchung der magnetoelektrischen Effekte in aktuellen Experimenten



Abbildung 6.9.: Der Energieverlauf in meV als Funktion der Richtung  $\mathbf{S}_{g}$  in einem kubischen Nanopartikel im äußeren magnetischen Feld  $\mathbf{H} = H \cdot (1, 1, 1)$  mit H = 0G +,  $H = 100G \times$ , H = 500G \*,  $H = 1000G \square$ 

verwendet werden, stellen vielfach verzweigte, sich berührende Ketten von Nanopartikeln dar, die durch metallische Korngrenzen miteinander verbunden sind [7, 8]).

Das Beispiel der Abbildungen 6.10-6.13 verdeutlicht die Möglichkeit einer Verschiebung der Minima im Energieverlauf eines kubischen Nanopartikels. Jedes dieser Schaubilder vergleicht den Energieverlauf eines kubischen Nanopartikel im ungeladenen und im anisotrop geladenen Zustand bei einem gegebenen äußeren magnetischen Feld  $\mathbf{H} = H \cdot (1, 1, 1)$ . Die anisotrope elektronische Beladung wird realisiert, indem die  $(0 \pm 10)$ -Flächen der Wirkung der Zusatzladung entzogen werden. Ab der Feldstärke von H = 500G, Abb. 6.12, sieht man bereits den Effekt deutlich: Beim anisotropen Beladen des Nanopartikels bleibt



Abbildung 6.10.: H = 0. Ungeladenes + und anisotrop geladenes × kubisches Nanopartikel. (Siehe Beschreibung im Text.)



Abbildung 6.11.: H = 100G. Ungeladenes + und anisotrop geladenes × kubisches Nanopartikel. (Siehe Beschreibung im Text.)



Abbildung 6.12.: H = 500G. Ungeladenes + und anisotrop geladenes × kubisches Nanopartikel. (Siehe Beschreibung im Text.)



Abbildung 6.13.: H = 1000G. Ungeladenes + und anisotrop geladenes × kubisches Nanopartikel. (Siehe Beschreibung im Text.)

das Minimum der Energie zwar auf dem Abschnitt CA, verschiebt sich aber etwas in Richtung A. Eine andere und größere Verschiebung ist bei einer Feldstärke von 1000*G* festzustellen (Abb. 6.13). Dort bewegt sich das Minimum beim elektronischen Beladen des Teilchens weg von der Richtung des äußeren magnetischen Felds, und man stellt eine Änderung der Makrospinprojektion auf die Feldrichtung (1,1,1) in Höhe von 8% fest.

Einleuchtend ist, dass man in sehr starken äußeren Magnetfeldern diesen Effekt nicht mehr beobachten wird, was mit den experimentellen Erkenntnissen übereinstimmt [7], die belegen, dass der magnetoelektrische Effekt in Nanopartikeln bei kleineren Feldstärken größer ist als bei starken Feldern. Andererseits sind die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse nicht eins zu eins auf die experimentelle Situation mit den zu einer Probe zusammengepressten Nanopartikeln [7] abzubilden. Dort hat man es mit einer variablen Größe der Partikeln zu tun, die selbst in ihrer Form und räumlichen Orientierung verschieden sind und untereinander wechselwirken können. Die Herangehensweise an solche Systeme sind die so genannten RA-Makrospinmodelle (engl.: random anisotropy). Diese zusätzliche Behandlung kann im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden und wird als nächster logischer Schritt einer möglichen Fortsetzung der Untersuchung des magnetoelektrischen Effekts in Nanopartikeln angesehen. Das hier vorgestellte Modell ist dann aussagekräftig, wenn die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nanoteilchen venachlässigbar sind und diese eine geringe Form- und Größenstreuung vorweisen. Neben den oben genannten, stark porösen Nanopartikelkomposite stellen die Nanoteilchen, die bei einer geringen Bedeckung auf Unterlagen epitaktisch wachsen eine weitere mögliche Realisierung dar.

# 7. Zusammenfassung

#### 7.1. Deutsche Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der magnetoelektrische Effekt in Metallen theoretisch behandelt. Es wird die Möglichkeit untersucht, für die im Experiment beobachtete Änderung der Magnetisierung nanostrukturierter Systeme eine durch das Anlegen äußerer elektrischer Felder hervorgerufene Veränderung der magnetokristallinen Oberflächenanisotropieenergie, die eine Folge der relativistischen Spin-Bahn-Wechselwirkung darstellt, verantwortlich zu machen. Die gesamte Arbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen: die elektronentheoretische Behandlung dünner Metallfilme und die darauf basierende phänomenologische Modellierung metallischer Nanopartikel. Im ersten Teil wird die magnetokristalline Oberflächenanisotropieenergie und ihre Ladungabhängigkeit elektronentheoretisch ab initio für dünne Eisenfilme berechnet. Dabei wird analysiert, wie die Atome des Metallfilms aufgrund der fehlenden Bindungen an der Oberfläche relaxieren und welchen Einfluss die Relaxation auf die Anisotropieenergie hat. Außerdem wird der Frage nach der Filmdickenabhängigkeit der Anisotropieenergie und nach den Einflüssen verschiedener Substrate auf diese Art des magnetoelektrischen Effekts nachgegangen. Es wird dabei auf die theoretische Möglichkeit eines elektrisch induzierten Schaltens der Magnetisierung zwischen den Richtungen parallel und orthogonal zu der Filmoberfläche in dünnen Eisenschichten auf Gold als Substrat hingewiesen. Das phänomenologische atomistische Modell, das der zweite Teil der Arbeit behandelt, soll eine lokale Oberflächenanisotropie beinhalten. Es wird deshalb in dem elektronentheoretischen Abschnitt nach einer möglichen Definition und Berechnungsvorschrift für die lokale Oberflächenanisotropieenergie gesucht. Um ein physikalisches Bild der Oberflächenanisotropieenergie und ihrer ladungsinduzierten Veränderung zu vermitteln, werden die atomaren elektronischen Zustände anlysiert, die unter kubischer Symmetrie entartet sind. Beim Vorliegen einer Oberfläche wird die Entartung dieser Zustände aufgehoben, woraus eine Zustandsbesetzung und somit eine Elektronendichte resultiert, die nicht mehr mit den kubischen Symmetrien vereinbar sind. Die größte Entartungsaufhebung ist bei den  $t_{2q}$ -Zuständen festzustellen. Sie sind es auch, deren anisotrope Besetzung sich am stärksten bei einer elektronischen Beladung der Oberflächen verändert. Auf dem elektronischen Niveau sind es also die  $t_{2a}$ -Zustände, die sowohl für die Anisotropie der Ladungsdichte selbst als auch für die anisotrope Antwort auf ein äußeres elektrisches Feld eine entscheidende Rolle spielen. Diese Ladungsdichteanalyse in Verbindung mit einer lokalaufgelösten Berechnung der Anisotropieenergie durch das theoretische Ein- oder Ausschalten der Spin-Bahn-Wechselwirkung an verschiedenen Atomen führt zu den Werten der Oberflächenanisotropieenergien, die in die atomistische Modellierung von Nanopartikeln als Parameter für die schwere und die leichte Richtung eingehen. Das atomistische Modell ist dabei ein um einige Zusatzwechselwirkungen erweitertes Heisenbergmodell. Weitere Wechselwirkungen sind die Dipol-Dipol Wechselwirkung, die kubische Volumenanisotropieenergie und die Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld. Die Oberflächenanisotropieenergie wird in diesem Spinmodell als eine uniaxiale oberflächenspezifische lokale Anisotropieenergie beschrieben, die in Anlehnung an die elektronentheoretischen Untersuchungen nur an den Oberflächen- und Suboberflächenatomen endlich ist. Die Veränderung der Grundzustandsmagnetisierung eines Nanopartikels im Bezug auf die zusätzliche Oberflächenladung kann im Rahmen des vorgestellten Modells auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen kann die Oberflächenladung die Nichtkollinearitäten im Magnetisierungsverlauf und somit den Betrag des Vektors des gesamten magnetischen Moments verändern. Zum anderen kann die Grundzustandsrichtung beeinflusst werden. Praktisch treten beide Möglichkeiten zum Vorschein. Die Veränderung der Nichtkollinearitäten fällt allerdings sehr klein aus, so dass nicht die im Experiment beobachtete relative Änderung des gesamten magnetischen Moments erklärt werden kann. Die Untersuchung des zweiten Weges im Rahmen des hier behandelten Modells liefert eine Möglichkeit, die dem Experiment entsprechenden Veränderungen der Projektion des magnetischen Moments herbeizuführen. Es zeigt sich dabei, dass die experimentell beobachteten Größen der Effekte nur dann auftreten, wenn das Nanopartikel auf verschiedenen Oberflächen verschieden stark beladen wird.

Die vorliegende Arbeit erlaubt es zum einen, die Oberflächenanisotropieenergien oberflächenspezifisch lokal und ortsabhängig parameterfrei in einem atomistischen Modell für magnetische Nanopartikel zu behandeln. Zum anderen liefert sie direkte theoretische Aussagen über die Abhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropieenergie dünner Metallfilme von äußeren elektrischen Feldern. Es wird ein Vorschlag für Größen gemacht, die es erlauben, die Abweichungen der Elektronendichte von der kubischen Symmetrie beim Vorliegen einer Oberfläche und eine mögliche Veränderung dieser Abweichungen beim Anlegen elektrischer Felder in Verbindung mit der oberflächeninduzierten Anisotropieenergie quantitativ zu diskutieren. Die Arbeit bietet nicht nur physikalische Mechanismen an, sondern trägt auch noch quantitativ zum Verständnis des magnetoelektrischen Effekts in nanopartikulären Systemen bei.

## 7.2. English Summary

This work deals with the magnetoelectric effects in metals. There is an experimental evidence for a change of the magnetization of nanostructured metallic systems by application of external electric fields, which induces an excess charge on metallic surfaces. Here, the possibility is investigated to give an explanation of this effect in terms of an electric field dependence of the magnetocrystalline surface anisotropy energy, which is a result of the relativistic spin-orbit interaction. The entire work consists of two parts: the electron theoretical treatment of thin metal films, and, based on it, the phenomenological modelling of metallic nanoparticles. In the first part the magnetocrystalline surface anisotropy and its excess charge dependence are calculated for thin iron films in the framework of ab-initio electron theory. Thereby, the atomic relaxation processes due to the missing bonds at surfaces and their influence on the anisotropy energy are analyzed. Moreover, it goes into the matter of the film thickness dependence of the anisotropy energy as well as of the influence of different substrates on the presented kind of the magnetoelectric effect. There is a suggestion for an electric field induced switching of the magnetization between the in- and out-of-plane directions of thin iron films on gold as substrate. The phenomenological model, which is treated in the second part of the presented work, is purposed to include a surface anisotropy. Therefore, there is a search for a possible definition and calculational recipe for a surface anisotropy energy in the electron theoretical part. In order to mediate a physical view on the surface anisotropy energy the atomic electronic states are analyzed, which are degenerate under cubic symmetry. A surface lifts this degeneracy, and as a consequence, deviations of cubicsymmetric occupations arise. Among these deviations the difference of occupations of the  $t_{2q}$ -states is found to be the biggest one. The same  $t_{2q}$ -difference exhibits the strongest coupling to the excess charge on the film surface. Thus, on the electronic level, the appearing of surfaceinduced anisotropic electron density and its anisotropic answer upon charging are ascribed to the anisotropy of the  $t_{2q}$ -states. This kind of the charge density analysis accompanied by the locally resolved calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy, which is done by either switching off or switching on the spin-orbit-coupling at different atoms, leads to the surface anisotropy energy values which enter the atomistic model as parameters for the strength and define the easy axis of the surface anisotropy. The phenomenological atomistic model itself is the Heisenberg model extended to further interactions like dipoledipole interaction, cubic bulk anisotropy energy and the interaction with an external magnetic field. The surface anisotropy energy of this model is described as a uniaxial, surface-specific and local anisotropy, which is only finite at the surface and subsurface atoms according to the findings in the electron theoretical part. In the model presented here the excess-charge-induced change of the magnetic ground state can occur as follows: On the one hand the absolute value of the total magnetic moment can change due to the changing non-collinearities of the magnetization. On the other hand, its direction can be influenced. In practice, both of the scenarios take place simultaneously, but the contribution of the first one is very small, and it can not be used for the explanation of the experimentally observed size of the effect. The investigation of the second mechanism yields a possibility for the charge-induced variation of the projection of the total magnetic moment on the direction of measurement, which is comparable with the experimental findings. It turns out that this effect is comparable in size to the experimental findings only if the charging is different for different surfaces of the nanoparticle.

This work provides a way for including the surface anisotropy energy in a surface-specific, local, position-dependent and parameter-free manner in an atomistic phenomenological model on the one hand. On the other hand, it describes the behaviour of the magnetocrystalline anisotropy energy of thin metallic films in external electric fields. It allows to study the change of the symmetry properties of the electronic density, which appears when the cubic symmetry is broken by a surface and which varies when an electric field is applied, as it introduces numerical deviations of the cubic-symmetric electronic occupation numbers. This work offers not only possible physical mechanisms for the explanation of the magnetoelectric effect in metallic nanostructures but also contributes to its more quantitative understanding.

# A. Experimentelle Erkenntisse aus der Literatur

In diesem Kapitel werden repräsentativ zwei aktuelle Experimente zum MEE in metallischen Systemen vorgestellt. Beim ersten Experiment handelt es sich um die magnetoelektrischen Untersuchungen dünner Eisenfilme auf einer Goldunterlage. Im zweiten Experiment werden Co-Pd Nanopartikel in einem Elektrolyt elektrisch aufgeladen.

#### A.1. Dünne Fe-Filme

Aufgrund natürlicher Gegebenheiten können Fe-Filme auf der (001)-Goldoberfläche epitaktisch aufwachsen. Das Bild A.1(a) zeigt die Geometrie, die dabei entsteht. Fe stellt eine Fortsetzung der atomaren Goldschichtung (fcc) in die [001]-Richtung mit einem veränderten Lagenabstand aufgrund der Relaxation der Atome in z-Richtung (man wähle die z-Richung als die Filmnormale). Für die bcc-Gitterkonstante von Fe,  $a_{\rm bcc}$ , und die fcc-Gitterkonstante von Au,  $a_{\rm fcc}$ , gilt dabei  $a_{\rm fcc}/a_{\rm bcc} \approx \sqrt{2}$ , so dass die Fe-Filme in der Filmebene kaum verspannt sind. In Experimenten in [4] wachsen zwei bis vier Monolagen Fe auf einem Goldsubstrat epitaktisch auf. Anschließend wird eine dicke MgO-Deckschicht mit einer Gegenelektrode aufgebracht und eine elektrische Spannung angelegt (siehe vereinfachte Darstellung im Bild A.1(b)). Mit der negativen Spannung an der Gegenelektrode, d.h. mit der positiven überschüssigen Grenzflächenladung zwischen Fe und MgO beobachtet man eine Vergrößerung der z-Komponente der Magnetisierung des Fe-Films. Die Autoren dieser Arbeit messen zugleich auch die Anisotropieenergie des Systems und kommen zum Ergebnis, dass diese um 4  $\mu$ eV durch eine Beladung von 0.002 Elektronen pro Oberflächenatom



Abbildung A.1.: Zur Veranschaulichung des Wachsens eines Fe-Films (volle Kugeln) auf der Goldunterlage (leere Kugeln) (a). Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung (b).

verändert wird.

## A.2. Nanopartikel

In den Experimenten in [7] werden Nanopartikel aus Co und Pd in verschiedenen Zusammensetzungen zu einer nanoporösen Elektrode zusammengepresst und in einem Elektrolyt einer elektrischen Spannung ausgesetzt. Die Dichte der so hergestellten porösen Probe beträgt 36% der entsprechenden Bulkdichte. Die einzelnen Nanopartikel weisen einen Durchmesser von  $6 \pm 2$  nm auf. Unter der Annahme freier sphärischer Partikel und mit den experimentell zugänglichen Beladungen von 0.3 C kann man eine Abschätzung für die elektronische Beladung pro Oberflächenatom machen. Wenn man für die Fläche, die ein Oberflächenatom beansprucht,  $6.25 \cdot 10^{-20} m^2$ , einsetzt, kommt man auf 0.06 Elektronen/Oberflächenatom.

Spannungsabhängig beobachtet man zwei Dinge:

- Beim Aufbringen der negativen (positiven) Überschussladung auf die Oberfläche der Nanopartikeln vergrößert (verkleinert) sich die gemessene Komponente der Magnetisierung (Der größte Effekt ist in kleinen äußeren magnetischen Feldern zu beobachten).
- Gleichzeitig mit der Vergrößerung (Verkleinerung) der Magnetisierung findet eine Dilatation (Kontraktion) der Nanopartikeln statt, die nicht durch eine einfache Abstossung der geladenen Nanopartikel erklärt werden kann, weil sie nicht symmetrisch im Ladungsvorzeichen ist.

Als Erklärung der Effekte geben die Autoren an, dass die elektronische Beladung der Oberfläche zu einem Druck im Inneren des Nanopartikels führt. Magnetostriktiv ändern sich dann die Beträge der atomaren magnetischen Momente. Eine theoretische Abschätzung dieser "magnetostriktiven" Erklärung liefert ein Ergebnis, das qualitativ vergleichbar mit dem Experiment ist.

# B. Implementierung des atomistischen Modells

Das Modell (2.1) lautete

$$H = H_{\rm dd} + H_{\rm ext} + H_{\rm ex} + H_{\rm ba} + H_{\rm sa}.$$
 (B.1)

Wenn man an der Grundzustandsverteilung der magnetischen Momente interessiert ist, gilt es, das Minimum der mit dem Hamiltonian (B.1) verbundenen Energie zu finden. Ein sehr elegantes, physikalisch motiviertes Vorgehen wird zu diesem Zweck in [13] und [35] gewählt. Auf die dort gemachten Erkenntnisse stützt sich die vorliegende Implementierung.

Der Gleichgewichtszustand eines Spinsystems entspricht der Langzeitlösung der folgenden Landau-Lifshitz-Gleichung ohne den Präzessionsterm:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{s}_i}{\mathrm{d}t} = -\{\mathbf{s}_i \times \{\mathbf{s}_i \times \mathbf{F}_i\}\}.\tag{B.2}$$

Dabei berechnet man das effektive Feld $\mathbf{F}_i$ als

$$\mathbf{F}_i = -\mathrm{d}H/\mathrm{d}\mathbf{s}_i.\tag{B.3}$$

Da die Spins in der Landau-Lifshitz-Gleichung eine konstante Länge haben, gibt es nur zwei Freiheitsgrade in der Ableitung (B.3), die man als sphärische Koordinaten ( $\theta_i, \phi_i$ ) wählen kann (Weiter unten in diesem Kapitel wird erläutert, wie die Wahl der sphärischen Koordinaten erfolgen kann, damit die Probleme an den Polen vermieden werden). Die explizite Form von (B.3) ist somit

$$\mathbf{F}_{i} = -\left(\mathbf{e}_{\theta_{i}}\frac{\partial H}{\partial \theta_{i}} + \mathbf{e}_{\phi_{i}}\frac{1}{\sin\theta_{i}}\frac{\partial H}{\partial \phi_{i}}\right).$$
 (B.4)

 $\mathbf{e}_{\phi_i}$  und  $\mathbf{e}_{\phi_i}$  sind die Einheitsvektoren des sphärischen Koordinatensystems. Weil der Hamiltonian H als Funktion der kartesischen Komponenten der Spins  $\{\mathbf{s}_i\}$  gegeben ist, ist es naheliegend, bei der Berechnung des effektiven Felds nach (B.4) die Kettenregel für die Ableitungen einzusetzen:

$$\frac{\partial H}{\partial \theta_i} = \sum_{\nu} \frac{\partial H}{\partial s_{i,\nu}} \frac{\partial s_{i,\nu}}{\partial \theta_i} = [(\nabla_{\mathbf{s}_i} H) \mathbf{e}_{\theta_i}],$$
$$\frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial H}{\partial \phi_i} = \frac{1}{\sin \theta_i} \sum_{\nu} \frac{\partial H}{\partial s_{i,\nu}} \frac{\partial s_{i,\nu}}{\partial \phi_i} = [(\nabla_{\mathbf{s}_i} H) \mathbf{e}_{\phi_i}].$$
(B.5)

Der Index  $\nu$  in den obigen Gleichungen läuft über die kartesischen x-, y- und z-Komponenten der Spins. Das Symbol  $\nabla_{\mathbf{s}_i}$  bezeichnet die kartesische Gradientenbildung in den Spinkoordinaten des *i*-ten Spins  $\mathbf{s}_i$ . Im folgenden werden die Gradienten aller Energiebeiträge zu H aufgeschrieben:

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{s}_{k}} H_{\mathrm{dd}} = \frac{\alpha^{2}}{2} \sum_{i \neq k} \frac{\mathrm{m}_{i} \mathrm{m}_{k}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{k}|^{3}} \left( \mathbf{s}_{i} - 3 \frac{(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{k})[\mathbf{s}_{i}(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{k})]}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{k}|^{2}} \right), \quad (\mathrm{B.6})$$

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{s}_k} H_{\text{ext}} = -\mathbf{m}_k \mathbf{H},\tag{B.7}$$

$$\nabla_{\mathbf{s}_k} H_{\mathrm{ex}} = \sum_{i=\mathrm{nN}(k)} J \mathbf{s}_i, \tag{B.8}$$

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{s}_{k}} H_{\mathrm{ba}} = 2K_{1} \begin{pmatrix} (s_{k,y}^{2} + s_{k,z}^{2})s_{k,x}, \\ (s_{k,x}^{2} + s_{k,z}^{2})s_{k,y} \\ (s_{k,x}^{2'} + s_{k,y}^{2})s_{k,z} \end{pmatrix},$$
(B.9)

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{s}_{k}} H_{\mathrm{sa}} = -\sum_{o} 2L_{ko} [\mathbf{s}_{k} \mathbf{n}_{o}] \mathbf{n}_{o}. \tag{B.10}$$

#### Lagrangemultiplikator

Wenn das magnetische System nur kleine Abweichungen vom kollinearen Zustand aufweist, d.h. wenn die Austauschenergie die anisotropen Beiträge überwiegt, kann man für das oben beschriebene Modell eine "Master-Variable", nämlich die Richtung  $\mathbf{S}_{\mathrm{g}}$  des gesamten magnetischen Moments  $\mathbf{M}_{\mathrm{g}}$ 

$$\mathbf{S}_{g} = \frac{\mathbf{M}_{g}}{|\mathbf{M}_{g}|} = \frac{\sum_{i} \mathbf{m}_{i}}{|\sum_{i} \mathbf{m}_{i}|}$$
(B.11)

einführen (Die physikalische Bedeutung dieser Aussage wird am Ende dieser Beschreibung klar). Will man die magnetische Energie des Systems als Funktion von  $\mathbf{S}_g$  berechnen, muss man mit dem Lagrangemultiplikator **f** für die Einhaltung dieser Richtung sorgen. Der modifizierte Hamiltonian  $\tilde{H}$  ist dann

$$\tilde{H} = H - \underbrace{N[\mathbf{f}(\mathbf{S}_{g} - \mathbf{S}_{soll})]}_{H_{Lagr}}.$$
(B.12)

Der Term  $-H_{\text{Lagr}}$  gewährleistet die Übereinstimmung der Richtung  $\mathbf{S}_{\text{g}}$  des gesamten Moments mit der gewünschten Richtung  $\mathbf{S}_{\text{soll}}$ . N ist die Anzahl der Spins des Systems. Der Gleichgewichtszustand wird weiterhin nach Gleichungen (B.2) und (B.3) berechnet, indem man H durch  $\tilde{H}$  ersetzt und eine zusätzliche Gleichung für die Zeitentwicklung des Lagrangefeldes benutzt:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{f}}{\mathrm{d}t} = -N(\mathbf{S}_{\mathrm{g}} - \mathbf{S}_{\mathrm{soll}}).\tag{B.13}$$

Der Vollständigkeit halber sei noch der Spingradient des Lagrangeterms  $H_{\text{Lagr}}$  gegeben, der in die Gleichung (B.5) dann eingeht, wenn man H durch  $\tilde{H}$  ersetzt:

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{s}_{k}} H_{\text{Lagr}} = \frac{N m_{k}}{|\mathbf{M}_{\text{g}}|} \left( \mathbf{f} - [\mathbf{f} \mathbf{S}_{\text{g}}] \mathbf{S}_{\text{g}} \right).$$
(B.14)

Das mit dem Lagrangeterm verbundene Feld  $\nabla_{\mathbf{s}_k} H_{\text{Lagr}}$  übt ein zusätzliches, künstlich erzeugtes Drehmoment auf die Spins aus und verändert dadurch die magnetische Konfiguration. Somit haben die mit dieser Methode berechneten Energien nur dann eine physikalische Bedeutung, wenn das Feld  $\nabla_{\mathbf{s}_k} H_{\text{Lagr}}$  verschwindet. Dies trifft streng genommen nur zu, wenn man für  $\mathbf{S}_{soll}$  die stationären Richtungen des Hamiltonians (B.1) einsetzt. In diesem Fall gilt  $\mathbf{f} \parallel \mathbf{S}_{soll}$  und somit schließlich auch  $\mathbf{f} \parallel \mathbf{S}_{g}$ . Laut Gleichung (B.14) ist in diesem Fall  $\nabla_{\mathbf{s}_{k}} H_{\text{Lagr}} = 0$ . Somit ist die Einführung des Begriffs Makrospin zwar immer möglich, doch wenn die Nichtkollinearitäten groß sind, d. h. wenn die Anisotropieenergie vergleichbar mit der Austauschenergie ist, kann die Wechselwirkung der Spins mit dem unphysikalischen Lagrangefeld einen unphysikalischen magnetischen Zustand erzeugen. Die diesem Zustand entsprechende Energie des Spinsystems ist somit auch unphysikalisch In der Arbeit hier interessiert man sich nur für Energien magnetischer Grundzustände, die, wie oben dargelegt, auch im Rahmen des Lagrangefeldformalismus wohl definierte physikalische Größen darstellen (Es ist anzumerken, dass mit "unphysikalisch" nur "unnatürlich" gemeint ist. Selbstverständlich haben die für die nichtstationären Richtungen  $\mathbf{S}_{\text{soll}}$  berechneten Energien eine Bedeutung im Rahmen der angewendeten Theorie mit Zwangsfeldern, nämlich die von erzwungenen Grundzuständen).

#### Wahl der sphärischen Koordinaten

Die gewöhnlichen sphärischen Koordinaten  $(\theta, \phi)$  haben zum Nachteil, dass sie nicht die gesamte Oberfläche einer Kugel eindeutig beschreiben. Die Probleme tauchen bei den Polen auf  $(\theta = 0, \pi, \phi = \text{beliebig})$ . Um dieses Problem bei praktischen Anwendungen zu umgehen, wird die Kugel in Gebiete zerlegt, auf denen man ein eindeutiges Koordinatensystem definieren kann. Die Abbildung B.1 zeigt die Unterteilung der Kugeloberfläche, die in dieser Arbeit gewählt wurde. Liegt ein Spin **s** in dem grauen Gebiet der Kugeloberfläche, d. h. mathematisch  $|s_y| \leq y_0$ mit einem festen  $y_0 \in (0, 1)$ , werden die sphärischen Koordinaten  $(\theta', \phi')$  benutzt. In allen anderen Oberflächenpunkten werden die gewöhn-



Abbildung B.1.: Zur Veranschaulichung der verschiedenen Definitionen der sphärischen Koordinaten

lichen Koordinaten  $(\theta, \phi)$  eingesetzt. Ein Spinvektor **s** wird dabei als

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi\\ \sin\theta\sin\phi\\ \cos\theta \end{pmatrix} \text{ oder } \mathbf{s} = \begin{pmatrix} \sin\theta'\cos\phi'\\ \cos\theta'\\ \sin\theta'\sin\phi' \end{pmatrix}$$
(B.15)

geschrieben. Die Einheitsvektoren der neuen Koordinaten sind

$$\mathbf{e}_{\theta'} = \begin{pmatrix} \cos\theta'\cos\phi'\\ -\sin\theta'\\ -\cos\theta'\sin\phi' \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_{\phi'} = \begin{pmatrix} -\sin\phi'\\ 0\\ -\cos\phi' \end{pmatrix}. \tag{B.16}$$

Wenn man die Gleichungen (B.4) auswertet, bleibt die Form der Gleichungen (B.5) erhalten, und man hat nur die der jeweiligen Richtung des Spins  $\mathbf{s}_i$  entsprechenden Einheitsvektoren ( $\mathbf{e}_{\theta'_i}$ ,  $\mathbf{e}_{\phi'_i}$ ) oder ( $\mathbf{e}_{\theta_i}$ ,  $\mathbf{e}_{\phi_i}$ ) einzusetzen. Die Gleichungen (B.6)-(B.10) hängen nicht von der Wahl der sphärischen Koordinaten ab und sind somit universell für beide benutzten sphärischen Koordinatensysteme.

#### Wahl der Parameter

Die Austauschkopplung an die nächsten Nachbaratome  $J_{nN}$  und die Größe  $K_1$  der kubischen Bulkanisotropie werden [10] entnommen. Die Stärken der Oberflächenanisotropien  $L_{io}$  und die dazugehörigen Anisotropiespannungen  $U_{io}$  dünner Eisenfilme werden ab initio oberflächen-(Index o) und ortsspezifisch (Index i) berechnet. Die ladungsabhängigen Oberflächenanisotropien ergeben sich zu  $L_{io}^q = L_{io} + qU_{io}$ . Alle erwähnten Parameterwerte sind in der Tabelle B.1 für o = (001) gegeben. (In der Indizierung der Anisotropiestärken bedeutet die Schreib-

$J_{nN}$	$K_1$	$L_{\{i \nu=1\}o}$	$L_{\{i \nu=2\}o}$	$L_{io}, i > 2$	$U_{1o}$	$U_{io}, i > 1$
24	0.004	0.4	-0.075	0	1.8	0

Tabelle B.1.: Modellparameter, die bei der Untersuchung kubischer Nanopartikel eingesetzt werden. Alle Energien sind in meV und die Anisotropiespannungen in mV angegeben.

weise  $\{i|\nu = 1\}o$ , dass es sich um alle Spinorte *i* handelt, die die erste Oberflächenschicht  $\nu = 1$  der Oberfläche *o* bilden.)
## C. Elastizitätstheorie eines isotropen Films unter homogener Oberflächenkraftdichte

Mit der Voigtschen Notation der Indizes kann man das Hookesche Gesetz eines isotropen Mediums wie folgt in vektorieller Form aufschreiben (Einsteinsche Summenkonvention):

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j, \text{ mit } i, j = 1, \dots, 6.$$
(C.1)

Die Matrix der Elastizitätskonstanten ist

$$C = \gamma \begin{pmatrix} \theta & \beta & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \theta & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \beta & \theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$
(C.2)

wobei die Bezeichnungen

$$\gamma = \frac{E}{1+\mu}, \ \theta = \frac{1-\mu}{1+2\mu} \text{ und } \beta = \frac{\mu}{1+2\mu}$$
 (C.3)

mit dem Elastizitätsmodul Eund der Poissonschen Querkontraktionszahl $\mu$ eingeführt wurden. Zu lösen ist die Stationaritätsgleichung

$$\operatorname{div}\sigma = 0 \tag{C.4}$$

mit den folgenden Randbedingungen für eine zweidimensional unendlich ausgedehnte Platte:

• konstante Oberflächenkraftdichte vom Betrag  $b_0$  in z-Richtung (auch die Richtung der Oberflächennormalen  $\mathbf{n}$ )

$$\mathbf{n}\sigma = \begin{pmatrix} 0\\0\\b_0 \end{pmatrix} \tag{C.5}$$

 $\bullet$ aus Symmetriegründen Homogenität in der x-y-Ebene

$$\partial_x \sigma_i = \partial_y \sigma_i = 0. \tag{C.6}$$

Die Hookeschen Gleichungen ausgeschrieben sind

$$\sigma_1 = \gamma \beta \varepsilon_3,$$
  

$$\sigma_2 = \gamma \beta \varepsilon_3,$$
  

$$\sigma_3 = \gamma \theta \varepsilon_3.$$
  
(C.7)

Die Lösung der Stationaritätsgleichung (C.4) mit den obigen Randbedingungen und Symmetrieeinschränkungen liefert für die von Null verschiedenen Spannungen  $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = (\frac{\mu}{1-\mu}b_0, \frac{\mu}{1-\mu}b_0, b_0)$  und somit für die von Null verschiedene Verzerrung  $\varepsilon_3 = \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{E(1-\mu)}b_0$  (Dass  $\varepsilon_1$ und  $\varepsilon_2$  verschwinden, ist physikalisch einleuchtend, doch auch die explizite Invertierung der Matrix  $C_{ij}$  in der Gleichung (C.1) und das Einsetzen der Ergebnisse (C.7) liefern konsistenter Weise  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ ). Wie man sieht, sind sowohl die Spannungen als auch die Verzerrung ortsunabhängig. Die der Verzerrung  $\varepsilon_3$  entsprechende Verschiebung in z-Richtung ist eine lineare Funktion der Koordinate z.

## D. Konvergenztests und gewählte Parameter

Die Zahl der benötigten k-Punkte (der Übersicht wegen wird das tiefgestellte Zeichen  $\parallel$  in  $\mathbf{k}_{\parallel}$  weggelassen) in dem irreduziblen Teil der Brillouin-Zone bei skalar<br/>relativistischen Rechnungen  $N_{\bf k}^{\rm SR}$ , d. h. mit den entkoppelten Spin- und Ortsfreiheitsgraden und deswegen unter Ausnutzung voller quadratischer Symmetrie der Brillouin-Zone der (001)-Filme, wurde zu  $N_{\mathbf{k}}^{SR} = 780$  bestimmt. Die dabei durchgeführten Konvergenztests belegen eine erzielte Genauigkeit von 0.001 meV (vgl. Abbildung D.1). Die numerische Stabilität der Rechnungen verbessert sich nicht nur mit der Erhöhung der Anzahl der k-Punkte sondern auch mit ihrer speziellen Wahl. Diese Tatsache hat mit der Berechnungsweise der Anisotropieenergie zu tun, also mit dem magnetischen Force-Theorem. Dort berechnet man selbstkonsistent die Elektronendichte im skalarrelativistischen Fall, d. h. ohne die Spin-Bahn-Kopplung. Bei der (001)-Oberfläche können dabei alle Symmetrieelemente der dazugehörigen quadratischen Brillouin-Zone zur Reduzierung der Zahl der k-Punkte und somit zur Beschleunigung der Rechenzeit ausgenutzt werden, weil diese Symmetrie wegen der fehlenden Kopplung nicht durch die magnetischen Momente gebrochen wird. Schaltet man dann die Spin-Bahn-Kopplung für die "one-shot" Rechnungen ein, darf man nur die mit den Richtungen der magnetischen Momente verträglichen Symmetrieelemente für diesen Zweck benutzen. Als Folge wird der irreduzible Teil der Brillouin-Zone von der Richtung der magnetischen Momente abhängig und vergrößert sich. Es ist dabei darauf zu achten, dass die vergrößerte irreduzible Brillouin-Zone das  $\mathbf{k}$ -Punktnetz aufweist, das mit dem k-Punktnetz der kleineren skalarrelativistischen irreduziblen Brillouin-Zone kompatibel ist. Dies wird in der Abbildung

D.2 veranschaulicht. Gezeigt sind dabei die **k**-Punktnetze im skalarrelativistischen Fall (Superskript SR), im Fall, wenn die magnetischen Momente in [001]-Richtung, also orthogonal zur Filmoberfläche zeigen (Superskript 001), und die Situation, in der die magnetischen Momente in [100]-Richtung zeigen und somit in der Filmebene liegen (Das letztere Netz deckt die Hälfte der gesamten Brillouin-Zone ab). Bei der korrekten Wahl der **k**-Punktnetze sollten die größeren Netze aus den kleineren durch das Anwenden der entsprechenden Symmetrieelemente auf die einzelnen **k**-Punkte hervorgehen. Deswegen beinhaltet das größte Netz der Abbildung D.2 mit  $N_{\bf k}^{100} = 800$  alle **k**-Punkte der kleineren Netze.

Ein weiterer Parameter der hier eingesetzten FLAPW-Methode ist der Abschneidewellenvektor  $G_{\parallel \max}$ . Dieser definiert die Größe der FLAPW-Funktionenbasis, in der die Schrödingergleichung gelöst wird. Die Abbildung D.3 zeigt, dass mit der Wahl  $G_{\parallel \max} = 3.5 a_B^{-1}$  für die Rechnungen mit dünnen Fe-Filmen die relative Genauigkeit von 1.2% erreicht wird.

Es seien noch die geometrischen Parameter angegeben. Die Kantenlänge *a* der quadratischen Einheitszelle ist als der Bulkwert der Kantenlänge der bcc-Zelle von Eisen mit  $a_0 = 5.4169 \ a_B$  gewählt. Die Muffin-Tin-Radien  $r_{\rm MT}$  sind für alle Fe-Kugeln gleich, und es gilt  $r_{\rm MT} = 2.2 \ a_B$ . Zur winkelabhängigen Beschreibung der Elektronendichte wurden die Basisfunktionen in den Muffin-Tin-Kugeln bis  $l_{\rm max} = 8$  eingesetzt.



Abbildung D.1.: Ein Konvergenztest mit einem drei Atomlagen dicken relaxierten Fe-Film für die Zahl der k-Punkte. Die Anisotropie<br/>energievariation ab $N_k^{\rm SR}$  = 780 ist auf 1  $\mu \rm eV$  beschränkt (0.4%).<br/> $E_{\rm MKA}$  in Einheiten von meV/Oberflächenatom.



Abbildung D.2.: Zur Veranschaulichung der Wahl der k-Punkte für die Berechnung der Anisotropieenergie dünner (001)-Fe-Filme mit dem magnetischen Force-Theorem.  $N_k^{\rm SR} = 210 \ (\circ), \ N_k^{001} = 400 \ (\triangle), \ N_k^{100} = 800 \ (+).$ 



Abbildung D.3.:  $G_{\parallel \max}$ -Konvergenztest mit einem drei Atomlagen dicken relaxierten Fe-Film. ( $G_{\parallel \max}$  in reziproken atomaren Einheiten.) Die Anisotropieenergievariation ab  $G_{\parallel \max} = 3.5$  ist auf 3  $\mu$ eV beschränkt (1.2%).  $E_{\rm MKA}$ in meV/Oberflächenatom.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Hornreich and S. Shtrikman, Phys. Rev. 161, 506 (1967)
- [2] J. van den Boomgard, A. M. J. G. van Run, and J. van Suchtelen, Ferroelectrics 10, 295 (1976)
- [3] M. Weisheit et al., Science **315**, 349 (2007)
- [4] T. Maruyama *et al.*, Nature Nanotech. 4, 158 (2009)
- [5] Y. Shiota *et al.*, Appl. Phys. Express **2**, 063001 (2009)
- [6] T. Nozaki et al., Appl. Phys. Lett. 96, 022506 (2010)
- [7] S. Ghosh, C. Lemier, and J. Weissmüller, IEEE Transaction on Magnetics 42, 3617 (2006)
- [8] C. Lemier *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **876E**, R2.6.1 (2005)
- [9] O. Grotheer, Ab-initio Berechnung der Spinwellenspektren von Eisen, Kobalt und Nickel, Dissertation, Max-Planck-Institut f
  ür Metallforschung, Stuttgart
- [10] C. Kittel, Solid State Physics (John Wiley & Sons, Inc, New York, 2005)
- [11] R. Singer, Modellierung von Spinwechselwirkungen auf atomarer Skala und Energetik konkurrierender Spinkonfigurationen in fcc-Eisen, Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
- [12] S. Subkow and M. Fähnle, Phys. Rev. B 80, 212404 (2009)

- [13] D. A. Garanin and H. Kachkachi, Phys. Rev. Lett. 90, 065504 (2003)
- [14] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many Body Problem (Springer, Berlin, 1990)
- [15] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 1629 (1972)
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [18] M. Weinert *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 084201 (2009)
- [19] R. Yu, D. Singh, and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 6411 (1990)
- [20] P. Pulay, Mol. Phys. **17**, 197 (1969)
- [21] C. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen, and C. L. Fu, Phys. Rev. B 42, 5433 (1990)
- [22] A. H. MacDonald and S. H. Vosko, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 2977 (1979)
- [23] C. Ederer, Theorie der magneto-optischer Effekte im Röntgenbereich und Anwendung auf niederdimensionale magnetische Systeme, Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
- [24] Die FLAPW-Dokumentation sowie der FLEUR-Code ist zu finden unter http://www.flapw.de
- [25] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. B 41, 11919 (1990)
- [26] P. Bruno, Phys. Rev. Lett. **90**, 087205 (2003)
- [27] J. Harris, Phys. Rev. **31**, 1770 (1985)
- [28] W. M. C. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. **39**, 12520 (1989)

- [29] L. Nordström, M. S. S. Brooks, and B. Johansson, J. Phys.: Condens. Matter 4, 3261 (1992)
- [30] T. Burkert et al., Phys. Rev. B 71, 134411 (2005)
- [31] Die Landolt-Börnstein Materialiendatenbank ist unter http://www.springermaterials.com online zugänglich.
- [32] Y. Umeno *et al.*, European Phys. Lett. **84**, 13002 (2008)
- [33] M. Cinal, J. Phys.: Condens. Matter 15, 29 (2003)
- [34] C.-G. Duan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 137201 (2008)
- [35] R. Yanes *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 064416 (2007)

## Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Manfred Fähnle für die vielen interessanten Diskussionen, die zu meinem Glück nicht nur fachlicher Natur sein durften. Ich schätze die dabei entstandene Erweiterung meiner Anschauungen sehr.

Ich danke der Elektronentheoriegruppe für eine angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Ich danke Herrn Dr. Lothar Schimmele einerseits für die zusätzlichen zu meiner Verfügung gestellten Rechenkapazitäten, und andererseits für die fachliche und persönliche Unterstützung, die ich von ihm erhalten habe.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Günter Wunner für die Übernahme des Mitberichts.

Für die großartige persönliche Unterstützung danke ich meiner Frau Svetlana. Durch ihre Art und ihr Handeln trug sie, wenn auch indirekt, sehr viel zu meiner Arbeit bei.