

# Effekte von Unordnung in der Heusler-Legierung $\text{Co}_2\text{MnSi}$ und Eigenschaften der $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$ Grenzfläche

vom Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Björn Hülsen

aus Demmin

Referent: Prof. Dr. P. Kratzer  
Koreferent: Prof. Dr. P. Entel  
Tag der Disputation: 13.02.2009



# Kurzfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , ein ferromagnetisches Halbmetall. Der experimentelle Nachweis der theoretisch vorhergesagten Bandlücke im Minoritätsspinkanal steht für dieses Material noch aus. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass strukturelle Unordnung einen kritischen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Halbmetallen hat. Es können defektinduzierte Bänder an der Fermi-Energie auftreten, die die Spinpolarisation reduzieren. Weiterhin können in Heterostrukturen Grenzflächenzustände vorkommen und die Spinpolarisation des Tunnel- oder Injektionsstroms (dramatisch) verringern. Beide Punkte sind Gegenstand dieser Arbeit und werden mit Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie untersucht.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss atomarer Defekte auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Die Untersuchung von Antisites, Antistrukturdefekten und Leerstellen zeigt, dass insbesondere Co Atome auf Mn oder Si Plätzen und Mn Atome auf Co Plätzen zu drastischen Abweichungen von den Eigenschaften der idealen Verbindung führen. Co Defektzustände in der Bandlücke stellen eine ernste Gefahr für die Halbmetallizität dar.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird im zweiten Teil  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  ( $-1 < x < 2$ ) als pseudo-binäre Legierung betrachtet und nur noch die Co-Mn Wechselwirkung berücksichtigt. Es werden zwei verschiedene Cluster-Entwicklungen (eine für die Bildungsenergie ECE und eine für das Gesamtspinmoment MCE), die mit *ab initio* Daten parametrisiert werden, aufgestellt. Mit der ECE werden mehrere neue Grundzustände vorhergesagt, von denen einer ( $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$ ) sogar eine Bandlücke aufweist. Die bekannte Slater-Pauling-Regel für stöchiometrische Heusler-Legierungen kann auf nicht stöchiometrische Mn-reiche Strukturen erweitert werden. Mit dieser neuen Slater-Pauling-Regel und der MCE wird ein großer Bereich potenziell halbmetallischer Mn-reicher Kompositionen identifiziert. Monte-Carlo-Simulationen mit dem ECE Hamiltonian zeigen, dass  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mit idealer oder sehr leicht abweichender ( $\pm 2\%$ ) Stöchiometrie für Temperaturen bis 1000 K nahezu perfekt geordnet ist. Die Mn-reichen Strukturen sind thermisch nicht stabil, sondern zerfallen bei Raumtemperatur in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$ .

Im dritten Teil der Arbeit werden strukturelle, magnetische und elektronische Eigenschaften der  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  Grenzfläche untersucht. Die Stabilität verschiedener Terminierungen (CoCo, MnSi, MnMn und SiSi) auf verschiedenen Positionen zu MgO (O-top, Mg-top, Brücke und Mulde) wird mit der Methode der *ab initio* Thermodynamik abgeschätzt. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die CoCo/O und die MnSi/O Heterostrukturen stabil. Sie zeigen allerdings Grenzflächenzustände an der Fermi-Energie im Spin-down-Kanal und demzufolge eine reduzierte Spinpolarisation. Die metastabile MnMn-terminierte Grenzfläche hat eine Bandlücke.



# Abstract

This work focuses on the Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , a ferromagnetic half-metal. The experimental verification of the theoretically predicted band gap in the minority spin channel is still lacking. Previous studies have shown that structural disorder has a crucial impact on the electronic properties of half-metals. Defect-induced states may appear at the Fermi energy in the spin-down-band and decrease the spin polarization. Furthermore, heterostructures may show interface states reducing (dramatically) the spin polarization of tunneling or injection currents. Both aspects are investigated with calculations in the framework of density functional theory.

The first part of this work addresses the influence of atomic defects on the electronic and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Investigations of antisites, antistructure pairs and vacancies show that especially Co atoms at Mn or Si sites and Mn atoms at Co sites lead to dramatic deviations from the properties of the ideal compound. Co based defect states are a serious threat for the half-metallicity.

Based on these results in the second part  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  ( $-1 < x < 2$ ) is regarded as a pseudo-binary alloy where only the Co–Mn interactions are taken into account. Two separate cluster expansions (one for the formation energy ECE and one for the total spin moment MCE) that are parametrized with *ab initio* data are established. With the ECE several new ground states are predicted, with one of them ( $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$ ) also having a band gap. The well-known Slater-Pauling rule for stoichiometric Heusler alloys can be expanded to non-stoichiometric Mn-rich compositions. With this new Slater-Pauling rule and the MCE a large region of potentially half-metallic Mn-rich compositions is identified. Monte Carlo simulations show that  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  with ideal or slightly deviating ( $\pm 2\%$ ) stoichiometry is nearly perfectly ordered. The Mn-rich structures are not thermally stable but decompose into  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{Mn}_3\text{Si}$  at room temperature.

In the third part of this work structural, magnetic and electronic properties of the  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  interface are investigated. The stability of different terminations (CoCo, MnSi, MnMn and SiSi) at different registries with respect to MgO (O-top, Mg-top, bridge and hollow site) are estimated with the method of *ab initio* thermodynamics. In thermodynamic equilibrium the CoCo/O and the MnSi/O heterojunctions are stable. They show interface states at the Fermi energy in the spin down channel and therefore have reduced spin polarization. The metastable MnMn terminated interface has a band gap.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
1.1	Neue Materialien – Ferromagnetische Halbmetalle . . . . .	9
1.2	Ziel und Aufbau der Arbeit . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Methoden</b>	<b>13</b>
2.1	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	13
2.1.1	Das Vielteilchenproblem . . . . .	13
2.1.2	Die Born-Oppenheimer Näherung . . . . .	14
2.1.3	Das Hohenberg-Kohn-Theorem . . . . .	14
2.1.4	Die Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	16
2.1.5	Näherungen für das Austausch-Korrelations-Potenzial . . . . .	17
2.1.6	Spinpolarisation in DFT . . . . .	17
2.2	Implementierung der DFT in WIEN2k . . . . .	19
2.2.1	LAPW+LO . . . . .	19
2.2.2	APW+lo . . . . .	20
2.2.3	Das Potenzial . . . . .	21
2.3	Cluster-Entwicklung . . . . .	21
2.3.1	Grundlagen der CE . . . . .	22
2.3.2	Der Cross-validation Wert . . . . .	22
2.3.3	Auswahl der Figures . . . . .	23
2.3.4	Auswahl der Strukturen . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Eigenschaften von <math>\text{Co}_2\text{MnSi}</math></b>	<b>25</b>
3.1	Struktur . . . . .	25
3.2	Magnetische Eigenschaften . . . . .	26
3.3	Elektronische Struktur . . . . .	27
3.3.1	Ursprung der Bandlücke . . . . .	27
3.3.2	Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	29
3.4	Experimentelle Befunde . . . . .	31
3.4.1	Magnetische Momente . . . . .	31
3.4.2	Spinpolarisation . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Defekte</b>	<b>35</b>
4.1	Literaturüberblick zu Defekten in Heusler-Legierungen . . . . .	35
4.2	Ergebnisse . . . . .	37
4.2.1	Relaxation der Superzellen . . . . .	37

4.2.2	Bildungsenergien . . . . .	38
4.2.3	Magnetische Eigenschaften . . . . .	40
4.2.4	Einfluss der Defekte auf die elektronische Struktur . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Cluster-Entwicklung für pseudo-binäres <math>\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}</math></b>	<b>47</b>
5.1	Technische Details zur Cluster-Entwicklung . . . . .	47
5.2	Eigenschaften von $\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Mn}_3\text{Si}$ . . . . .	49
5.3	Neue Grundzustände . . . . .	51
5.3.1	Der Co-reiche Grundzustand . . . . .	51
5.3.2	Die Mn-reichen Grundzustände . . . . .	52
5.4	Mn-reiche Strukturen – Slater-Pauling-Verhalten . . . . .	57
5.5	Thermische Stabilität – Monte Carlo Simulationen . . . . .	59
5.5.1	MC für $\text{Co}_2\text{MnSi}$ mit idealer und leicht abweichender Stöchiometrie	60
5.5.2	MC für $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$ . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Die <math>\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}</math> Grenzfläche</b>	<b>65</b>
6.1	Magnetische Tunnelkontakte . . . . .	65
6.2	Experimentelle Ergebnisse für TMR-Elemente mit $\text{Co}_2\text{MnSi}$ Elektroden .	65
6.3	Das Barrierenmaterial . . . . .	67
6.3.1	Eigenschaften von MgO . . . . .	68
6.4	Superzellegeometrie . . . . .	68
6.5	Ergebnisse . . . . .	71
6.5.1	Stabilität und Phasendiagramm . . . . .	71
6.5.2	Struktur der Grenzflächen . . . . .	73
6.5.3	Magnetische Eigenschaften . . . . .	74
6.5.4	Bandkantenausrichtung an der Grenzfläche . . . . .	75
6.5.5	Elektronische Eigenschaften . . . . .	77
6.5.6	Gedanken zum Transport . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Technische Details, Parameter und Konvergenztests</b>	<b>85</b>
A.1	$\text{Co}_2\text{MnSi}$ . . . . .	85
A.1.1	Konvergenztests . . . . .	86
A.2	MgO . . . . .	87
A.2.1	Konvergenztests . . . . .	87
A.3	$\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$ Grenzfläche . . . . .	88
A.3.1	Konvergenztests . . . . .	88
<b>B</b>	<b>Pseudocode für MC Algorithmus</b>	<b>89</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>90</b>

# 1 Einleitung

Die Spintronik erweitert die konventionelle Elektronik, indem zusätzlich zur Ladung des Elektrons auch dessen Spin zur Informationsübertragung genutzt wird [1, 2]. Zwei Meilensteine in der Geschichte der Spintronik waren die Entdeckung des Tunnelmagnetowiderstands (TMR - tunneling magnetoresistance) 1975 [3] und des Riesenmagnetowiderstands (GMR - giant magnetoresistance) 1988 [4, 5]. Für die Entdeckung des GMR-Effekts wurden Peter Grünberg und Albert Fert im Jahr 2007 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt. Beide Phänomene öffneten eine Tür zu neuen wissenschaftlichen und technologischen Möglichkeiten.

Die Speicherdichte von Festplatten konnte mit GMR-basierten Leseköpfen seit 1997 stark erhöht werden [6]. Neue Materialkombinationen für magnetische Tunnelkontakte zeigen sehr hohe Tunnelmagnetowiderstände auch bei Raumtemperatur [7, 8]. Darauf aufbauend lösen seit 2005 TMR-Elemente die GMR-basierten Leseköpfe ab, da sie eine noch höhere Speicherdichte ermöglichen [9]. Sie sind außerdem das Herzstück von MRAM Modulen (magnetic random access memory), die seit Mitte 2006 kommerziell vertrieben werden [10]. MRAM hat bei gleicher Geschwindigkeit wie herkömmlicher SDRAM die Vorteile der Nichtflüchtigkeit der gespeicherten Daten und einen geringeren Verbrauch [11]. Andere Technologien, wie zum Beispiel der Spin-Feldeffekt-Transistor [12] oder der Spin-Filter [13], sind denkbar und das Ziel intensiver Forschung.

Für die Magnetotunnelemente und alle anderen Spintronikanwendungen gilt: Ihre Leistungsfähigkeit und Effizienz hängen sehr stark von der Spinpolarisation der verwendeten Materialien ab.

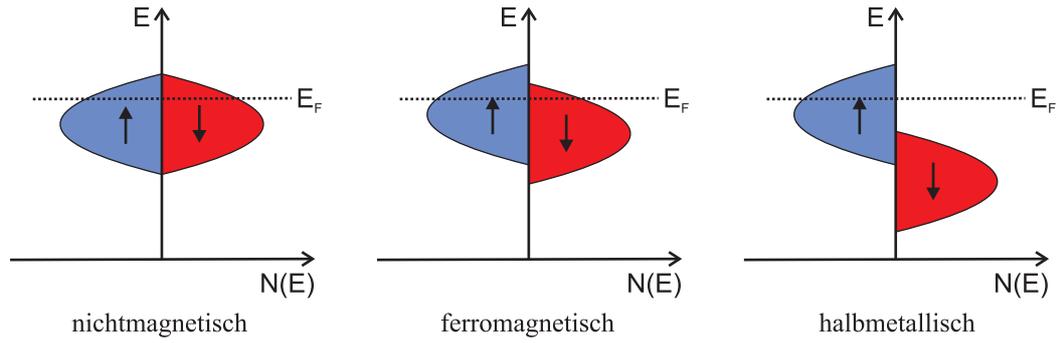
## 1.1 Neue Materialien – Ferromagnetische Halbmetalle

Für die Spintronik bietet die recht junge Materialklasse der ferromagnetischen Halbmetalle einige vielversprechende Verbindungen. Halbmetalle wurden 1983 von de Groot und de Wijs am Beispiel von NiMnSb zum ersten Mal beschrieben [14]. Sie haben die bemerkenswerte Eigenschaft, dass es in einem Spinkanal eine endliche Zustandsdichte an der Fermi-Energie gibt, während im anderen Spinkanal eine Bandlücke vorhanden ist, wie schematisch in Abb. 1.1 dargestellt. Das führt zu intrinsischer hundertprozentiger Spinpolarisation.

Mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurde Halbmetallizität für verschiedene Materialien vorausgesagt, Kandidaten finden sich unter anderem in folgenden Materialklassen:

- Heusler-Legierungen (z.B. NiMnSb [14], Co<sub>2</sub>MnSi [15])

## 1 Einleitung



**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung der spinaufgelösten Zustandsdichte (Majoritätsspin blau, Minoritätsspin rot) von nichtmagnetischen, ferromagnetischen und halbmetallischen Materialien.

- Übergangsmetalloxide (z.B.  $\text{CrO}_2$  [16],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [17])
- Perovskite (z.B.  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [18])
- Manganite (z.B.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1$ ) [19])
- Pnictide mit (metastabiler) Wurtzit-Struktur (z.B.  $\text{CrAs}$  [20])

Der eindeutige Nachweis der Halbmetallizität im Experiment steht für diese Materialien allerdings noch aus; die gemessene Spinpolarisation ist in den meisten Fällen weit vom theoretischen Idealwert entfernt. Die Schwierigkeit des experimentellen Nachweises wird besonders an den Beispielen  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  deutlich. Für diese Fälle gibt es Erfolgsmeldungen über die perfekte Spinpolarisation, die allerdings von anderen Arbeitsgruppen angezweifelt werden. Tabelle 1.1 zeigt eine kleine Übersicht über die verwendeten Methoden und die Ergebnisse. Besonders auffällig ist, dass für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  die Resultate der spinaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (SRPES) sowohl als Argument für als auch gegen die Halbmetallizität des Materials ins Feld geführt werden.

Die möglichen Ursachen für die experimentellen Schwierigkeiten sind vielfältig. Die Struktur der Proben und die Art des Experiments haben wesentlichen Einfluss auf die

Material	pro	contra
$\text{CrO}_2$	PCAR [21, 22]	SRPES [23]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	SRPES [24]	PCAR [21, 25]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	SRPES [26]	SRPES [27]

**Tab. 1.1:** Übersicht über die Erfolgsmeldungen (pro) und den Widerspruch (contra) bzgl. der Halbmetallizität von  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit den Methoden der spinaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (SRPES) und Punkt-Kontakt-Andreev-Reflexion (PCAR).

Messergebnisse. Im Volumenmaterial können atomare Defekte wie Antistrukturdefekte, Antisites oder Leerstellen die Eigenschaften des Materials verändern. Insbesondere im Fall der Heusler-Legierungen können solche Defekte die Bandlücke schließen [28, 29]. Die meisten Experimente erfolgen an Oberflächen (SRPES) oder Grenzflächen (Punkt-Kontakt-Andreev-Reflexion PCAR). Aufgrund der geänderten Symmetrie sind die Materialeigenschaften an Ober- und Grenzflächen sehr verschieden von der Volumenphase und müssen gesondert untersucht werden.

Im Gegensatz zu DFT-Rechnungen werden Experimente bei endlichen Temperaturen durchgeführt. Im Einelektronenbild rotieren die magnetischen Momente bei endlichen Temperaturen um ihre Magnetisierungsrichtung. Das Verhalten bei tiefen Temperaturen wird von Spinwellen mit großer Wellenlänge dominiert, bei denen die benachbarten Spinmomente nahezu parallel bleiben. Die Rotationen führen zu Projektionen auf die Spin-down-Richtung und damit zu einer kleinen, aber endlichen, Zustandsdichte im Minoritätsspin Kanal [30, 31, 32, 33]. Werden Vielteilcheneffekte berücksichtigt (z.B. im Rahmen der LDA+DMFT), so werden Anregungen der Spin-down-Elektronen, die im Einteilchenbild verboten waren, durch eine Überlagerung der Spin-up Anregungen mit virtuellen Magnonen möglich (Spin-Polaron-Effekt) [34, 35, 36]. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips folgt, dass diese Superposition nur oberhalb der Fermi-Energie liegen kann. Diese Zustände führen bei Messungen von Transportgrößen zu reduzierter Spinpolarisation.

## 1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit

Das Material, das im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, ist die halbmimetallische Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Von den ferromagnetischen Halbmetallen ist  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  besonders interessant, da in Experimenten eine hohe Curie-Temperatur von 985 K gemessen wurde [37, 38] und es eine große Kohn-Sham (GGA) Bandlücke von 0.81 eV [39] hat. Weiterhin haben vorhergehende DFT-GGA Rechnungen gezeigt, dass die (nicht stöchiometrische) vollständig Mn-terminierte (001) Oberfläche thermodynamisch stabil ist und die Bandlücke erhält [40].

Mit Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit der GGA für die Austausch-Korrelations-Energie werden die folgenden drei Aspekte näher untersucht:

1. Die experimentell ermittelte Spinpolarisation des Materials liegt bei den meisten Arbeiten bei 55–60% [41, 42, 43, 44, 45], eine Ausnahme ist  $P = 89\%$  [46]. Für die niedrigen Werte wird unter anderem die mit Neutronenbeugung nachgewiesene Unordnung zwischen den Co und Mn Untergittern verantwortlich gemacht [47]. Der Einfluss von verschiedenartigen isolierten Defekten auf die magnetischen Eigenschaften und die elektronische Struktur des Materials wird mit Rechnungen in der Superzellegeometrie untersucht.
2. Die Resultate von Punkt 1 zeigen zusammen mit anderen theoretischen Arbeiten [29, 48] und den experimentellen Ergebnisse aus Ref. [47], dass insbesondere Platzwechsel zwischen den Co und Mn Atomen den stärksten Einfluss auf das Verhalten

## 1 Einleitung

von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  haben. Deshalb werden zwei verschiedene Cluster-Entwicklungen (eine für die Bildungsenergie und eine für das Gesamtspinnmoment) für pseudo-binäres  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  ( $-1 < x < 2$ ) aufgestellt, bei denen nur die Wechselwirkungen zwischen den Co und Mn Atomen berücksichtigt werden. Mit den Cluster-Entwicklungen können die Stabilität vieler verschiedener Strukturen und deren magnetische Eigenschaften in einem großen Konfigurationsraum analysiert werden. Der CE Hamiltonian wird in Monte-Carlo-Simulationen verwendet, um die Konzentration der Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht zu bestimmen. Es wird der Frage nachgegangen, ob Mn-reiche, von der idealen Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  abweichende, Kompositionen die Bandlücke stabilisieren können.

3.  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  wurde bereits erfolgreich als Elektrode in Magnetotunnelkontakte integriert. Der erzielte Tunnelmagnetwiderstand von 159% und die ermittelte Spinpolarisation  $P = 89\%$  (bei  $T = 2$  K) sind sehr hoch [46]. Als Modellsystem für ein Tunnelelement wird die  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  Grenzfläche für verschiedene Terminierungen von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  auf verschiedenen Positionen zu MgO bzgl. der Stabilität und ihrer magnetischen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Es wird geprüft, ob die Mn-terminierte Grenzfläche analog zur freien Oberfläche die Bandlücke erhält.

Diese Arbeit konzentriert sich auf den Einfluss von strukturellen Effekten (Defekte und Grenzfläche) auf die Eigenschaften von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Dafür liefert die DFT eine geeignete Beschreibung, da Bildungsenergien aus Superzellenrechnungen bestimmt werden können und der Charakter und die relativen Positionen der Orbitale korrekt beschrieben werden.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 werden die Grundlagen der verwendeten Methoden vorgestellt. Das sind die Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung der strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften des Materials und die Cluster-Entwicklung, die es erlaubt, die parametrisierten Eigenschaften für große Systeme zu untersuchen. Kapitel 3 gibt eine Einführung zu den Eigenschaften von idealem  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , dazu werden theoretische und experimentelle Ergebnisse vorgestellt und mit eigenen Resultaten verglichen. Die Auswirkungen von atomaren Defekten wird in Kapitel 4 untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird die Methode der Cluster-Entwicklung in Kapitel 5 auf  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  angewendet. Die Grenzfläche  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  ist Gegenstand von Kapitel 6. Die Stabilität, magnetische und elektronische Eigenschaften von verschiedenen terminierten Grenzflächen werden diskutiert. Die Ergebnisse werden abschließend in Kapitel 7 zusammengefasst.

## 2 Methoden

### 2.1 Dichtefunktionaltheorie

#### 2.1.1 Das Vielteilchenproblem

Eine grundlegende Aufgabe der Festkörperphysik ist die Lösung der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

um daraus Aussagen über die Eigenschaften des betrachteten Materials zu gewinnen. Im System befinden sich  $N$  Elektronen mit Elementarladung  $e$ , Masse  $m_e$ , Koordinaten (inklusive Spin)  $\mathbf{r}_k$  und  $M$  Atomrümpfe mit Kernladungszahl  $Z_i$ , Masse  $M_i$  und den Koordinaten  $\mathbf{R}_i$ . Der nichtrelativistische, zeitunabhängige Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^N \nabla_{\mathbf{r}_k}^2}_{T^e} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{k,k' \\ k \neq k'}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}}_{V^{e-e}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_k^N \sum_i^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|}}_{V^{e-ion}} \\
 & - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_i} \sum_i^M \nabla_{\mathbf{R}_i}^2}_{T^{ion}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}}_{V^{ion-ion}}
 \end{aligned} \quad (2.2)$$

umfasst die

- kinetische Energie der Elektronen  $T^e$
- kinetische Energie der Kerne  $T^{ion}$
- Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V^{e-e}$
- Kern-Kern-Wechselwirkung  $V^{ion-ion}$  und
- Elektron-Kern-Wechselwirkung  $V^{e-ion}$

Für ein reales Material wird Gl. (2.1) zu einem gekoppelten Gleichungssystem, für das aufgrund der immensen Anzahl an wechselwirkenden Teilchen ( $10^{23}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ ) eine direkte Lösung nicht möglich ist.

### 2.1.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Eine weit verbreitete Näherung in der Festkörperphysik ist die Born-Oppenheimer oder auch adiabatische Näherung [49]. Sie ermöglicht eine Zerlegung des Hamilton-Operators in einen Anteil für die Elektronen und einen Anteil für die Kerne. Diese Aufteilung ist aufgrund der unterschiedlich großen Massen ( $m_e/M \approx 10^{-3}$ ) möglich. Da die Elektronen wesentlich leichter als die Kerne sind, können sie schneller auf Störungen reagieren (Bewegung auf einer Zeitskala von Femtosekunden) und bewegen sich näherungsweise unabhängig von der Bewegung der Kerne (Zeitskala von Picosekunden). Mit der Annahme  $m_e/M \rightarrow 0$  kann der Hamilton-Operator (2.2) auf den elektronischen Anteil reduziert werden

$$H^e = T^e + V^{e-e} + V^{e-ion}, \quad (2.3)$$

was zu der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$H^e(\{\mathbf{R}_i\})\Phi(\mathbf{r}_k, \{\mathbf{R}_i\}) = E^e\Phi(\mathbf{r}_k, \{\mathbf{R}_i\}) \quad (2.4)$$

führt. Dabei gehen die Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_i$  als Parameter in den Hamilton-Operator  $H^e$  und die Elektronenwellenfunktion  $\Phi$  ein. Es wird also der Grundzustand der Elektronen zu einer bestimmten Kernkonfiguration berechnet.

### 2.1.3 Das Hohenberg-Kohn-Theorem

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist statt der Vielelektronenwellenfunktion  $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  mit ihren  $3N \approx 10^{23}$  Freiheitsgraden die Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \sum_k^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) | \Phi \rangle, \quad (2.5)$$

welche von nur *drei* Koordinaten abhängt, die zentrale Größe. Der elektronische Hamilton-Operator

$$H^e = T^e + V^{e-e} + V^{ext}, \quad (2.6)$$

mit

$$V^{ext} = \int v(\mathbf{r})\Phi^*(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

beschreibt das Verhalten von Elektronen in einem externen Potenzial  $v(\mathbf{r})$  (z.B. die Elektron-Kern-Wechselwirkung). Zur einfacheren Darstellung wird angenommen, dass der Grundzustand von

$$H^e\Phi = E^e\Phi \quad (2.8)$$

nicht entartet ist. Die Erweiterung für entartete Grundzustände ist z.B. in Ref. [50] dargestellt. Ferner betrachten wir erstmal ein nicht magnetisches System, in dem die Elektronendichten für Majoritäts- und Minoritätsspin gleich sind

$$n_{\uparrow}(\mathbf{r}) = n_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Mit  $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$  folgt

$$n_{\uparrow}(\mathbf{r}) = n_{\downarrow}(\mathbf{r}) = \frac{n(\mathbf{r})}{2}. \quad (2.10)$$

Die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie legt das Hohenberg-Kohn-Theorem [51], dessen Aussagen sind [52, 50]:

1. Das externe Potenzial  $v(\mathbf{r})$  ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ .
2. Damit ist der Erwartungswert der Gesamtenergie ein Funktional der Elektronendichte

$$\langle \Phi | H^e | \Phi \rangle = E[n] = \underbrace{T^e[n] + V^{e-e}[n]}_{F[n]} + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.11)$$

3. Unter Beachtung der Teilchenzahlerhaltung

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.12)$$

kann der Grundzustand des Systems mit der Grundzustandsenergie  $E_0$  und der korrekten Dichte  $n_0$  mit dem Variationsprinzip berechnet werden

$$E_0[n_0] = \text{Min}_{n(\mathbf{r})} E[n] \leq E[n]. \quad (2.13)$$

In diesem Zusammenhang wird

$$F[n] = \langle \Phi | T^e + V^{e-e} | \Phi \rangle \quad (2.14)$$

als *universales* Funktional bezeichnet, da seine Form für alle Systeme gleich ist und nicht vom externen Potenzial  $v(\mathbf{r})$  abhängt. Die Bedingung aus Gl. (2.12) wird in der Variation mittels eines Lagrange-Multiplikators berücksichtigt

$$\delta \left( E[n(\mathbf{r})] - \mu \left( \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right) = 0, \quad (2.15)$$

was zur Euler-Lagrange-Gleichung

$$\mu = \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.16)$$

führt. Der Lagrange-Multiplikator  $\mu$  wird als das chemische Potenzial der Elektronen gedeutet. Weitere Bedingungen an die Elektronendichte sind i)  $n(\mathbf{r}) \geq 0$  und ii)  $n(\mathbf{r})$  muss stetig sein.

### 2.1.4 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Der Kohn-Sham-Formalismus [53] erlaubt die praktische Ausführung der Variation durch eine Abbildung des voll wechselwirkenden Systems auf ein Einteilchensystem mit einem effektiven Potenzial. Dazu wird die Energie als

$$E[n] = T^s[n] + E^H[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E^{xc}[n] \quad (2.17)$$

geschrieben. Hierbei ist  $T^s$  die kinetische Energie nicht wechselwirkender Elektronen, deren explizite Form später angegeben wird. Die weiteren Anteile sind die Hartree-Energie

$$E^H[n] = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.18)$$

und die sogenannte Austausch-Korrelations-Energie

$$E^{xc} = F[n] - T^s[n] - E^H[n], \quad (2.19)$$

in der alle Anteile, deren Abhängigkeit von der Dichte  $n(\mathbf{r})$  nicht explizit angegeben werden kann, enthalten sind. Die Variation von Gleichung (2.17) ergibt

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T^s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E^H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E^{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

$$= \frac{\delta T^s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V^{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

$$= \frac{\delta T^s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V^{eff}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Die Umformulierung des Ausdrucks für die Energie führt auf eine Schrödinger-Gleichung, die unabhängige Elektronen in einem effektiven, lokalen Potenzial beschreibt, die sogenannte Kohn-Sham-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Die Einteilchenlösungen dieser Gleichung sind die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale  $\varphi_i$ , aus denen die Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.24)$$

folgt, und die Kohn-Sham-Eigenwerte  $\epsilon_i$ . Die kinetische Energie der nicht wechselwirkenden Elektronen ist

$$T^s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.25)$$

Da das effektive Potenzial in Gl. (2.22) ein Funktional der Elektronendichte ist, muss Gleichung (2.23) unter Berücksichtigung von Gleichung (2.24) selbstkonsistent gelöst werden.

Es gilt zu beachten, dass die Kohn-Sham-Orbitale und Eigenwerte mathematische Hilfsgrößen sind und strenggenommen keine physikalische Bedeutung haben. In der Praxis hat sich allerdings gezeigt, dass Bandstrukturen und Zustandsdichten, die aus den Kohn-Sham-Eigenwerten berechnet werden, in vielen Fällen eine recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen.

Bis zu diesem Punkt ist der Formalismus exakt, für praktische Berechnungen müssen allerdings Näherungen für das unbekannte Austausch-Korrelations-Potenzial eingeführt werden.

### 2.1.5 Näherungen für das Austausch-Korrelations-Potenzial

Die am häufigsten genutzte Näherung für das Austausch-Korrelations-Potenzial ist die Näherung der lokalen Dichte (LDA - local-density approximation) [51]. Im Rahmen der LDA wird die XC-Energie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas  $\epsilon_{\text{homo}}^{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$  mit gleicher Dichte wie das betrachtete System (welches im allgemeinen inhomogen ist) verwendet

$$E_{LDA}^{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{\text{homo}}^{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Die XC-Energie des homogenen Elektronengases wurde für die Grenzfälle geringer [54] und hoher Dichten [55] analytisch und für mittlere Dichten numerisch [56] berechnet. Obwohl in realen Systemen die Dichten nicht homogen sind, funktioniert die LDA für viele Materialien recht gut.

Ein zur LDA alternatives Funktional betrachtet zusätzlich den Gradienten der Dichte (GGA - generalized gradient approximation) [53], was die Flexibilität im Umgang mit Dichtefluktuationen erhöht

$$E_{GGA}^{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (2.27)$$

Für die Abhängigkeit der Funktion  $f$  von der Dichte und dem Gradienten der Dichte wurden verschiedene Parametrisierungen vorgeschlagen, die jeweils ihre Vor- und Nachteile haben. Weit verbreitete GGAs sind z.B. BLYP [57, 58], PW91 [59] oder PBE [60]. In dieser Arbeit wird die GGA mit den Parametern von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [60] durchgängig verwendet. Frühere Arbeiten zeigten, dass für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  diese GGA eine bessere Beschreibung der Gitterkonstanten und Bulk Moduli ermöglicht als die LDA [39, 40].

### 2.1.6 Spinpolarisation in DFT

Im Prinzip ist die Elektronendichte ausreichend, um das System vollständig zu beschreiben. Da die Form und Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Dichte im Allgemeinen sehr kompliziert und nicht bekannt ist, bietet es sich für magnetische Systeme an, die

## 2 Methoden

Dichten für den Majoritäts- und Minoritätsspin als unabhängige Variablen zu betrachten. Der Startpunkt der Spindichtefunktionaltheorie ist die Dichtematrix

$$n_{s,s'}(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \Psi_s^+(\mathbf{r}) \Psi_{s'}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle, \quad (2.28)$$

wobei  $s$  und  $s'$  die unterschiedlichen Spinorientierungen ( $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ) repräsentieren. Die Feldoperatoren  $\Psi_s^+(\mathbf{r})$  und  $\Psi_{s'}(\mathbf{r})$  erzeugen bzw. vernichten Elektronen mit Spin  $s^{(\prime)}$  am Ort  $\mathbf{r}$ . Neben der Elektronendichte

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

wird die Magnetisierungsdichte

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

mit dem Bohrmagneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad (2.31)$$

eingeführt. In der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{s_i}^{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_{o_i s_i} = \epsilon_{o_i s_i} \varphi_{o_i s_i} \quad (2.32)$$

hängt das XC Potenzial somit explizit von der Spinorientierung ab

$$V_{s_i}^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta n_{s_i}(\mathbf{r})}. \quad (2.33)$$

In der Gesamtenergie ist demzufolge  $E^{xc}$  ein Funktional der beiden Spindichten.  $E^{xc}$  favorisiert spinpolarisierte Lösungen; wogegen die kinetische Energie  $T^s$  nicht spinpolarisierte Lösungen begünstigt. Die Balance dieser beiden Terme bestimmt, ob ein Material magnetisch ist oder nicht.

Für praktische Berechnungen wird z.B. die lokale Spindichte Näherung (LSDA)

$$E^{xc}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{homo}^{xc}(n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (2.34)$$

oder eine spinpolarisierte Version der GGA

$$E_{GGA}^{xc}[n(\mathbf{r})] = \int f(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}), \nabla n_\uparrow(\mathbf{r}), \nabla n_\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

verwendet.

## 2.2 Implementierung der DFT in WIEN2k

Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung (2.23) werden die Wellenfunktionen in Basisfunktionen entwickelt

$$\varphi_i = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^i \chi_{\mathbf{K}}^i, \quad \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (2.36)$$

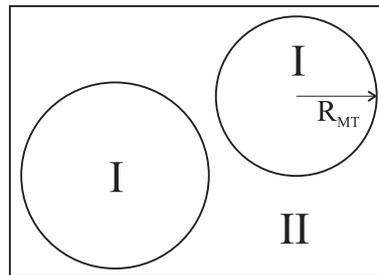
Dabei ist  $\mathbf{k}$  ein Wellenvektor in der irreduzierbaren Brillouin-Zone,  $\mathbf{G}$  ist ein reziproker Gittervektor und  $c_{\mathbf{K}}^i$  sind die Koeffizienten der Entwicklung. Die obige Entwicklung ist im Prinzip eine unendliche Reihe, sie muss aber für praktische Rechnungen an geeigneter Stelle abgebrochen werden. Der Punkt, an dem die Basis abgeschnitten wird, muss durch Konvergenztests ermittelt werden, so dass sicher gestellt ist, dass der endliche Basissatz das Problem ausreichend genau beschreibt.

Im WIEN2k Code [61, 62] können zwei verschiedene Basissätze, LAPW+LO und APW+lo (beides Weiterentwicklungen der APW Methode von Slater), verwendet werden. Die Methoden basieren auf der Motivation, dass das Potenzial und die Wellenfunktion nahe am Atomkern ähnlich wie im freien Atom sind – sie variieren sehr stark, aber sind nahezu kugelförmig; im Raum zwischen den Atomen sind beide dagegen wesentlich glatter. Demzufolge wird die Einheitszelle in zwei Bereiche aufgeteilt (siehe Abb. 2.1), in denen verschiedene Basisfunktionen verwendet werden: i) radiale Lösungen der Schrödinger-Gleichung werden in nicht überlappenden atomzentrierten Kugeln (“Muffin-Tin-Kugeln”) verwendet und ii) ebene Wellen bilden die Basis im Zwischenbereich.

### 2.2.1 LAPW+LO

In der LAPW+LO Methode werden die Wellenfunktionen in folgender Basis entwickelt:

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm,\mathbf{k}} u_l(r, E_l) + B_{lm,\mathbf{k}} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in \text{I} \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{II}. \end{cases} \quad (2.37)$$



**Abb. 2.1:** Aufteilung der Einheitszelle in (nicht überlappende) atomzentrierte Kugeln mit Muffin-Tin-Radius  $R_{MT}$  (I) und den Zwischenbereich (II).

## 2 Methoden

Hier ist  $\Omega$  das Volumen der Einheitszelle,  $u_l$  ist die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.38)$$

und  $\dot{u}_l$  (Ableitung nach der Energie) erfüllt

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r). \quad (2.39)$$

Die Koeffizienten  $A_{lm}$  und  $B_{lm}$  hängen von den Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mathbf{G}}$  der ebenen Wellen ab. Die Werte von  $A_{lm}$  und  $B_{lm}$  werden so bestimmt, dass sowohl der Betrag als auch der Anstieg der ebenen Welle an der Grenze der Muffin-Tin-Kugel mit der Lösung innerhalb der Kugel übereinstimmt. Die Linearisierungsenergie  $E_l$  ist ein Parameter und sollte so gewählt werden, dass der Wert etwa in der Mitte des Energiebandes mit dem entsprechenden  $l$ -Charakter liegt.

Die Funktionen  $u_l Y_{lm}$  und  $\dot{u}_l Y_{lm}$  sind orthogonal zu jedem Kernzustand, der vollständig in der Muffin-Tin-Kugel liegt [63]. Diese Bedingung ist (in der Regel) nur in dem trivialen Fall erfüllt, wenn es keine Kernzustände mit dem passenden  $l$ -Wert gibt. Daraus folgt, dass Valenzwellenfunktionen einen gewissen Anteil von den hoch liegenden Kernzuständen ("Semi-core"-Zustände) enthalten. Dieser störende Anteil kann zu unphysikalischen "Geisterbändern" führen [63]. Die Form von  $u_l$  und  $\dot{u}_l$  und damit die Nichtorthogonalität hängt stark von der Linearisierungsenergie  $E_l$  ab. Um die Linearisierung durch größere Flexibilität der Basis zu verbessern und die Orthogonalität der Zustände sicherzustellen, werden zusätzliche lokale Orbitale (LO) innerhalb der Muffin-Tin-Kugel eingeführt

$$\Phi_{lm}^{LO} = [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} u_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.40)$$

Die Koeffizienten  $A_{lm}$ ,  $B_{lm}$  und  $C_{lm}$  werden durch die Bedingungen bestimmt, dass  $\Phi^{LO}$  normalisiert ist und am Muffin-Tin-Kugelrand den Wert und Anstieg Null hat.

### 2.2.2 APW+lo

Bei der APW+lo Methode wird die Wellenfunktion in der Basis

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm,\mathbf{k}} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in \text{I} \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{II} \end{cases} \quad (2.41)$$

entwickelt. Diese Methode braucht weniger Basisfunktionen als LAPW+LO, da es nur einen Koeffizienten  $A_{lm}$  gibt und demzufolge nur die eine Bedingung, dass der Wert der ebenen Welle am Rand der MT-Kugel mit der Lösung im Inneren übereinstimmt. Die Basisfunktionen können also "Knicke" an der Oberfläche der MT-Kugel haben. Das

macht es notwendig, diese Oberfläche bei der Berechnung der kinetischen Energie mit zu berücksichtigen. Die Wellenfunktion ist natürlich trotzdem stetig und differenzierbar.

Auch bei dieser Methode besteht die Gefahr der Vermischung von Semi-core- und Valenzzuständen. Um die Linearisierung zu verbessern, wird die Basis (2.41) innerhalb der MT-Kugeln mit lokalen Orbitalen der Form

$$\Phi_{lm}^{lo} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l})]Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.42)$$

erweitert. Die Bedingung für die Koeffizienten sind, dass  $\Phi^{lo}$  normalisiert ist und am Rand der Muffin-Tin-Kugel den Wert Null hat.

### 2.2.3 Das Potenzial

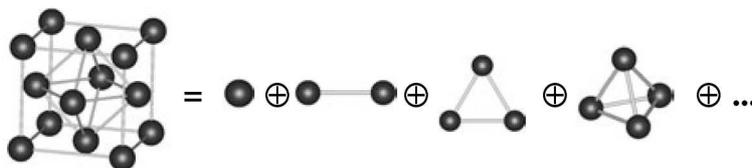
Für das Potenzial wird folgender Ansatz verwendet:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in \text{i} \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{II.} \end{cases} \quad (2.43)$$

Es wird also keine spezielle Form für das Potenzial angenommen und es werden die Effekte *aller* Elektronen im System berücksichtigt, weswegen dieses Verfahren auch "all-electron full-potential" Methode genannt wird.

## 2.3 Cluster-Entwicklung

Die Methode der Cluster-Entwicklung (CE) wird für die Untersuchung von Legierungen verwendet. Sie erlaubt die Parametrisierung jeder physikalischen Eigenschaft eines Mehrkomponentensystems, die eindeutig von der Konfiguration der Atome abhängt [64]. Das Konzept der CE wird in Abb. 2.2 dargestellt. Die reale Legierung wird auf ein Gitter abgebildet. Dieses Gitter wird in charakteristische Figuren aufgeteilt und die Eigenschaft des Materials durch die Wechselwirkung dieser Figuren bestimmt.



**Abb. 2.2:** Das Konzept der Cluster-Entwicklung am Beispiel des fcc Gitters. Das Gitter wird in charakteristische Figuren aufgeteilt, deren Linearkombination die gesuchte Eigenschaft (z.B. Bildungsenergie) beschreibt. Die Abbildung wurde aus Ref. [65] entnommen.

## 2 Methoden

Die Anwendungen der CE Methode sind vielseitig. Am häufigsten wird sie zur Berechnung von Bildungsenergien von Legierungen und der CE Hamilton-Operator anschließend zur Energieberechnung in Monte-Carlo-Simulationen für thermodynamische Größen und Phasendiagramme verwendet [66, 67, 68]. In anderen Arbeiten wurde die Methode zur Berechnung von magnetischen Eigenschaften von Fe-Co Legierungen [69] und zur Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom Mn-Gehalt in Mn-dotiertem GaAs [70] eingesetzt.

### 2.3.1 Grundlagen der CE

Für eine binäre Legierung  $A_{1-x}B_x$  mit  $N$  Gitterpunkten gibt es  $2^N$  Möglichkeiten, die zwei Atome auf dem Gitter zu verteilen. Im Rahmen der CE wird jeder Gitterplatz durch eine Besetzungsvariable  $\sigma$  beschrieben, die  $+1(-1)$  ist, wenn der Platz von Atom A (B) belegt ist. Eine Konfiguration des gesamten Kristalls wird durch den Besetzungsvektor  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$  charakterisiert. Die Eigenschaft  $F$  kann in einer Reihe entwickelt werden, die eine ähnliche Struktur wie der Hamilton-Operator des Ising-Modells hat [71]

$$F(\boldsymbol{\sigma}) = J_0 + \sum_i J_i \sigma_i + \sum_{i < j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_{i < j < k} J_{ijk} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + \dots \quad (2.44)$$

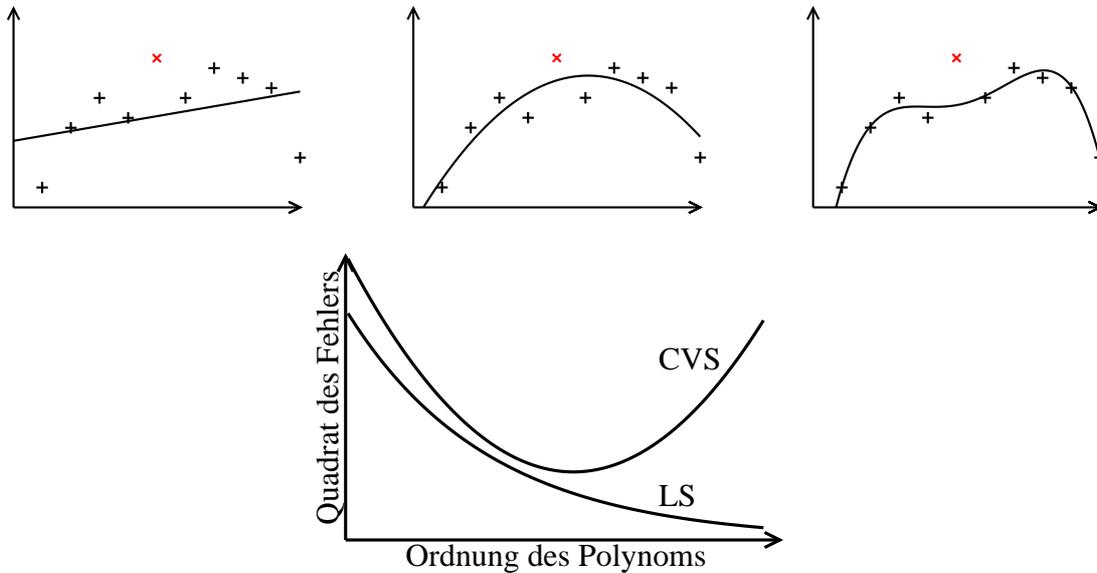
Dabei sind die Paare, Triplets und Terme höherer Ordnung die sogenannten Figuren der CE und die  $J_i$  sind die Koeffizienten der Cluster-Wechselwirkungen. Wenn alle Terme berücksichtigt werden, ist Gl. (2.44) im Prinzip exakt [64]. Strenggenommen benötigt man für die Bestimmung der unendlich vielen Entwicklungskoeffizienten eine Datenbank mit einer unendlich großen Anzahl von Eingabestrukturen. Die Stärke von Gl. (2.44) stammt aus der Auffassung, dass die strukturellen Freiheitsgrade und die Kristallstruktur in Legierungen stark korreliert sind und mit einer kleinen Anzahl von Parametern beschrieben werden können [72]. Demnach kann die Entwicklung (2.44) durch die Auswahl relativ weniger relevanter Terme sehr gut dargestellt werden [73]. Die unbekanntenen Koeffizienten  $J_i$  werden durch Fitten an Resultate von *ab initio* Rechnungen für  $n$  periodische Strukturen gewonnen. Dieser Ansatz ist auch als Strukturinversionsmethode oder Conolly-Williams-Methode [74] bekannt. Da in der Regel mehr *ab initio* Eingabedaten zu Verfügung stehen, als Koeffizienten  $J_i$  bestimmt werden, ist das Gleichungssystem überbestimmt. Das führt zu einem Optimierungsproblem für die zwei entscheidenden Fragen bei der Entwicklung einer CE:

1. die Identifikation der physikalisch relevanten Wechselwirkungen (Figuren)
2. die benötigte Anzahl von Strukturen als Eingabedaten.

### 2.3.2 Der Cross-validation Wert

Als Kriterium zur Auswahl der Figuren wird der Cross-validation Wert (CVS)

$$C_{CVS}^2 = \frac{1}{n} \sum_i^n (F_i^{ab} - F_{(i)}^{CE})^2 \quad (2.45)$$



**Abb. 2.3:** Die Idee des Cross-validation Werts. Die schwarzen Kreuze sind der Datensatz, der mit Polynomen steigender Ordnung gefittet wird (obere Reihe von links nach rechts: Fit mit Polynom 1. Ordnung, 2. Ordnung und 4. Ordnung). Das rote Kreuz ist nicht im Datensatz enthalten, sein Wert soll von dem Fit vorhergesagt werden. Im unteren Teil ist das Quadrat des Fitfehlers über der Ordnung der Polynome dargestellt. Für einen Fit mit der Methode der kleinsten Quadrate (LS) kann der Fehler beliebig klein werden. Die Voraussage wird allerdings mit steigender Polynomordnung wieder schlechter (oben rechts). Der Cross-validation Wert (CVS) dagegen hat ein Minimum bei einer bestimmten Anzahl an Fitparametern (hier Ordnung des Polynoms), die das Optimum zwischen Fitfehler und Voraussagekraft bestimmt.

verwendet. Für den CVS werden die  $F_{(i)}^{CE}$  durch einen Fit mit der Methode der kleinsten Quadrate an  $n - 1$  *ab initio* Werte bestimmt. In diesem Fit ist der *ab initio* Wert  $F_i^{ab}$  nicht enthalten, es wird also nicht nur der Fehler des Fits, sondern insbesondere die Güte der Prognose für unbekannte Konfigurationen abgeschätzt. Der Satz von Figuren, der den Cross-validation Wert minimiert, wird optimale Cluster-Entwicklung genannt.

Die Abb. 2.3 verdeutlicht an einem einfachen Beispiel (Datenpunkte werden mit Polynomen gefittet) die Idee des CVS. Der Fehler für die im Fit erfassten Punkte kann mit wachsender Ordnung der verwendeten Polynome beliebig klein werden, aber der Fehler für die Voraussage des Wertes des unbekanntes Punkts hat ein Minimum bei einer bestimmten Anzahl von Fitparametern.

### 2.3.3 Auswahl der Figuren

In der Literatur gibt es zwei verschiedene Ansätze zur Auswahl der physikalisch relevanten Figuren:

## 2 Methoden

1. Die Figuren der CE bilden eine lokal kompakte Basis, in der es keine ‐Löcher‐ geben darf [75, 76]. Zur Konstruktion des Figuresatzes werden folgende Regeln angewendet:
  - a) Wenn eine  $m$ -Punkt Figur im Figuresatz ist, müssen auch alle  $m$ -Punkt Figuren mit kleinerer räumlicher Ausdehnung enthalten sein.
  - b) Wenn eine Figur in den Satz aufgenommen wird, werden auch alle Unterfiguren mitaufgenommen.
  - c) Unter Berücksichtigung der Punkte a) und b) wird der Figuresatz ausgewählt, der den Cross-validation Wert minimiert.

Werden die Punkte a) und b) willkürlich verletzt, können zwar eventuell kleinere Cross-validation Werte erzielt werden, aber die thermodynamische Beschreibung des Systems wird dadurch ungenauer [76].

2. Die Figuren der CE werden mit einem genetischen Algorithmus bestimmt [77, 78]. Es wird ein großer Pool mit *allen* möglichen  $m$ -Punkt Figuren bis zu einer bestimmten Größe gebildet. Eine CE wird durch ein ‐Gen‐ definiert, eine Abfolge von Nullen und Einsen, die aussagt, welche Figuren aus dem Pool in der CE enthalten sind. Während des iterativen Algorithmus’ werden neue Kind-CEs durch Paarung von zwei Eltern-CEs erzeugt. Dazu werden einige Figuren von den Eltern-CEs übernommen und zufällige Mutationen unter der Nebenbedingung eingeführt, dass eine maximale Anzahl an Figuren in der CE nicht überschritten wird. Die neue Kind-CE wird akzeptiert und für die weitere Paarung verwendet, wenn sie den CVS verringert (Kriterium der Tauglichkeit). Nach ca. 100 bis 150 Generationen wird so die optimale CE gefunden [77].

### 2.3.4 Auswahl der Strukturen

Die Auswahl der benötigten Eingabestrukturen erfolgt über eine Grundzustandssuche. Dafür werden alle nicht symmetrieäquivalenten Strukturen bis zu einer festgelegten Größe (z.B. 16 Atome pro Zelle) bestimmt [79]. Mit einem Startsatz von wenigen Strukturen wird eine erste CE aufgestellt. Diese CE wird benutzt, um die Bildungsenergien aller Strukturen zu berechnen. Werden dabei neue Grundzustände vorhergesagt, so werden die Energien dieser Strukturen berechnet und der Satz an Eingabestrukturen wird damit vergrößert. Aus dem neuen Satz von Strukturen erhält man eine neue CE, mit der wiederum die Grundzustandssuche ausgeführt wird. Dieser Prozess wird iteriert, bis die Grundzustandslinie stabil ist, das heißt keine neuen Grundzustände mehr vorhergesagt werden.

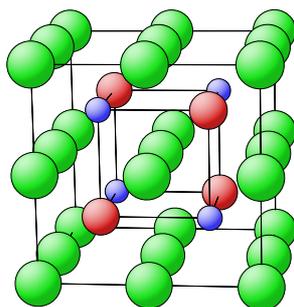
Es ist umstritten, ob Strukturen, die energetisch weit von der Grundzustandslinie entfernt liegen, während dieses Prozesses aus der CE herausgenommen werden sollten [65]. Andererseits sind diese Strukturen auch zulässige Eingabedaten. Speziell wenn die CE anschließend für Monte-Carlo-Simulationen bei hohen Temperaturen verwendet wird, ist es für die richtige Beschreibung des Systems wichtig, dass auch die Wechselwirkungen in den energetisch höher liegenden Strukturen in der CE enthalten sind [80].

## 3 Eigenschaften von $\text{Co}_2\text{MnSi}$

Die Heusler-Legierungen wurden nach ihrem Entdecker Friedrich Heusler benannt, der 1903 die erste Verbindung dieser Art,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , synthetisierte und untersuchte [81]. Die Legierungen werden in Halb-Heusler-Legierungen mit der Kristallstruktur  $\text{C1}_b$  (Formel XYZ) und Voll-Heusler-Legierungen mit der  $\text{L2}_1$  Struktur (Formel  $\text{X}_2\text{YZ}$ ) unterschieden. Dabei sind X und Y Übergangsmetalle und Z ist ein Element aus Gruppe III, IV oder V.

### 3.1 Struktur

Die Voll-Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  kristallisiert in der  $\text{L2}_1$  Struktur, welche aus einem fcc Gitter mit 4-atomiger Basis gebildet wird. In der Einheitszelle sind die beiden Co Untergitter an den Positionen  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  positioniert. Das Mn Untergitter liegt bei  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  und das Si Untergitter befindet sich an Position  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ . Somit ist jedes Mn und jedes Si Atom von acht Co Atomen umgeben, die an oktaedrischen Symmetriepositionen sitzen. Dagegen hat jedes Co Atom vier Mn und vier Si Atome als nächste Nachbarn, so dass die Symmetrie auf die Tetraedrische reduziert wird. Abbildung 3.1 zeigt die  $\text{L2}_1$  Struktur in einer einfach-kubischen Darstellung, die dem vierfachen Volumen der fcc Einheitszelle entspricht. Die hier berechnete Gitterkonstante  $a = 5.629 \text{ \AA}$  stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert  $a_{exp} = 5.654 \text{ \AA}$  [37, 38, 82] überein.



**Abb. 3.1:** Die  $\text{L2}_1$  Struktur von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Die 4-atomige Basis wird von Co (grün) auf den Positionen  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , Mn (rot) auf Position  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  und Si (blau) auf Position  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  gebildet.

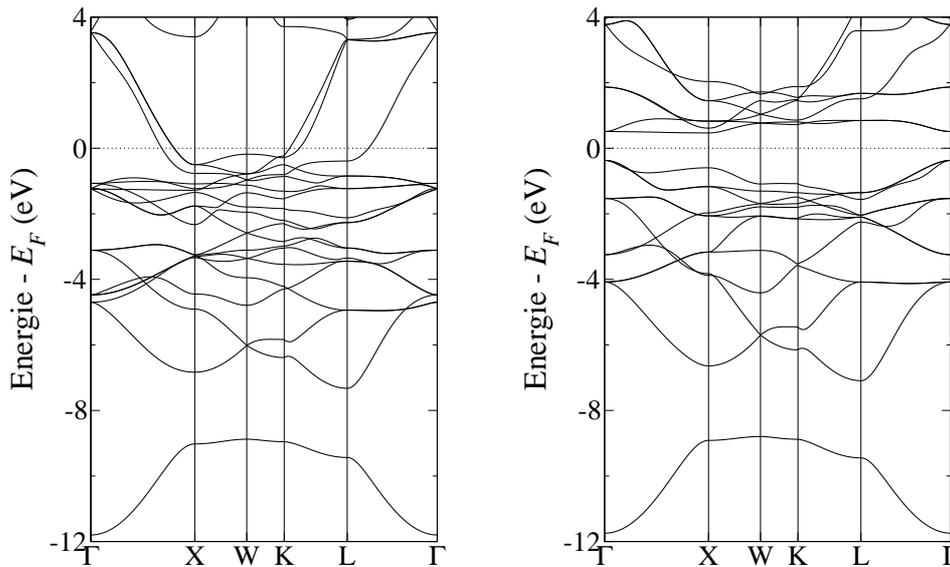
	diese Arbeit	Ref. [39]	Ref. [86]	Ref. [15]
Methode	FP-LAPW	FLAPW	FSKKR	LMTO-ASA
XC-Funktional	GGA	GGA	LDA	LDA
$a$ (Å)	5.629	5.634	exp.	5.607
$E_S$ (eV)	0.35	0.33	k.A.	0.36
$E_G$ (eV)	0.84	0.81	k.A.	0.42
$m_{\text{Co}}$ ( $\mu_B$ )	1.07	1.06	1.02	k.A.
$m_{\text{Mn}}$ ( $\mu_B$ )	2.91	2.92	2.97	k.A.
$m_{\text{Si}}$ ( $\mu_B$ )	-0.04	-0.04	-0.07	k.A.
$M_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ )	5.00	5.00	5.00	k.A.

**Tab. 3.1:** Vergleich der Gitterkonstanten  $a$  ( $a_{\text{exp}} = 5.654$  Å), der Spinlücke  $E_S$ , der Bandlücke  $E_G$ , der atomaren Spinmomente in den Muffin-Tin-Kugeln  $m_i$  ( $i = \text{Co}, \text{Mn}$  und  $\text{Si}$ ) und des Gesamtspinmoments der Einheitszelle  $M_{\text{tot}}$  von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mit anderen DFT-Rechnungen (k.A. - keine Angabe in der Referenz).

## 3.2 Magnetische Eigenschaften

Aufgrund der komplexen Einheitszelle gibt es komplizierte Beiträge zur Austauschwechselwirkung und das magnetische Verhalten der Heusler-Legierungen ist nicht einfach zu beschreiben. Heusler-Legierungen der Art  $\text{X}_2\text{MnY}$  tragen ein Spinmoment von ca.  $3 \mu_B$  am Mn Atom [37, 83]. Dieses große Mn Moment wird als "lokalisiertes magnetisches Moment gebildet von frei beweglichen Elektronen" bezeichnet [83]. Der Grund dafür ist die Zustandsdichte der Mn  $d$ -Orbitale (Abb. 3.3). Die Majoritätszustände sind nahezu vollständig gefüllt und bilden mit den  $d$ -Zuständen des X Atoms gemeinsame Bänder mit delokalisierten Elektronen. Die Minoritätszustände sind dagegen nahezu leer und die spin-down Elektronen sind von den Mn Plätzen ausgeschlossen. Dabei gibt es keine direkte Austauschwechselwirkung zwischen den Mn Atomen, sondern einen indirekten Austausch über die  $p$ -Orbitale des Y Atoms [83]. In Legierungen mit  $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$  oder  $\text{Ni}$  trägt auch dieses Atom ein erhebliches Moment [84, 37, 85], das aus den gemeinsamen  $d$ -Bändern mit dem Mn Atom resultiert [39].

In Tabelle 3.1 werden die atomaren Spinmomente mit den Ergebnissen anderer Rechnungen verglichen, die Übereinstimmung ist sehr gut. Wie erwartet, tragen sowohl das Co Atom ( $m_{\text{Co}} \approx 1 \mu_B$ ) als auch das Mn Atom ( $m_{\text{Mn}} \approx 3 \mu_B$ ) erhebliche Momente, im Si Atom ( $m_{\text{Si}} \approx -0.04 \mu_B$ ) wird ein sehr kleines antiparalleles Moment induziert. Das Gesamtspinmoment der Einheitszelle  $M_{\text{tot}} = 5 \mu_B$  ist ganzzahlig und erfüllt damit eine notwendige (aber nicht hinreichende) Voraussetzung für die Halbmetallizität. Ein Vergleich der verschiedenen magnetischen Konfigurationen nichtmagnetisch (NM), ferromagnetisch (FM) und antiferromagnetisch (AFM) zeigt einen stabilen ferromagnetischen Grundzustand für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Die Energieunterschiede zwischen den Konfigurationen sind  $E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}} = 0.48$  eV und  $E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}} = 1.53$  eV (jeweils pro Einheitszelle).



**Abb. 3.2:** Die Bandstruktur von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  für den Majoritätsspin (links) und den Minoritätsspin (rechts). Zwischen dem  $\Gamma$ - und dem X-Punkt befindet sich die indirekte Bandlücke.

### 3.3 Elektronische Struktur

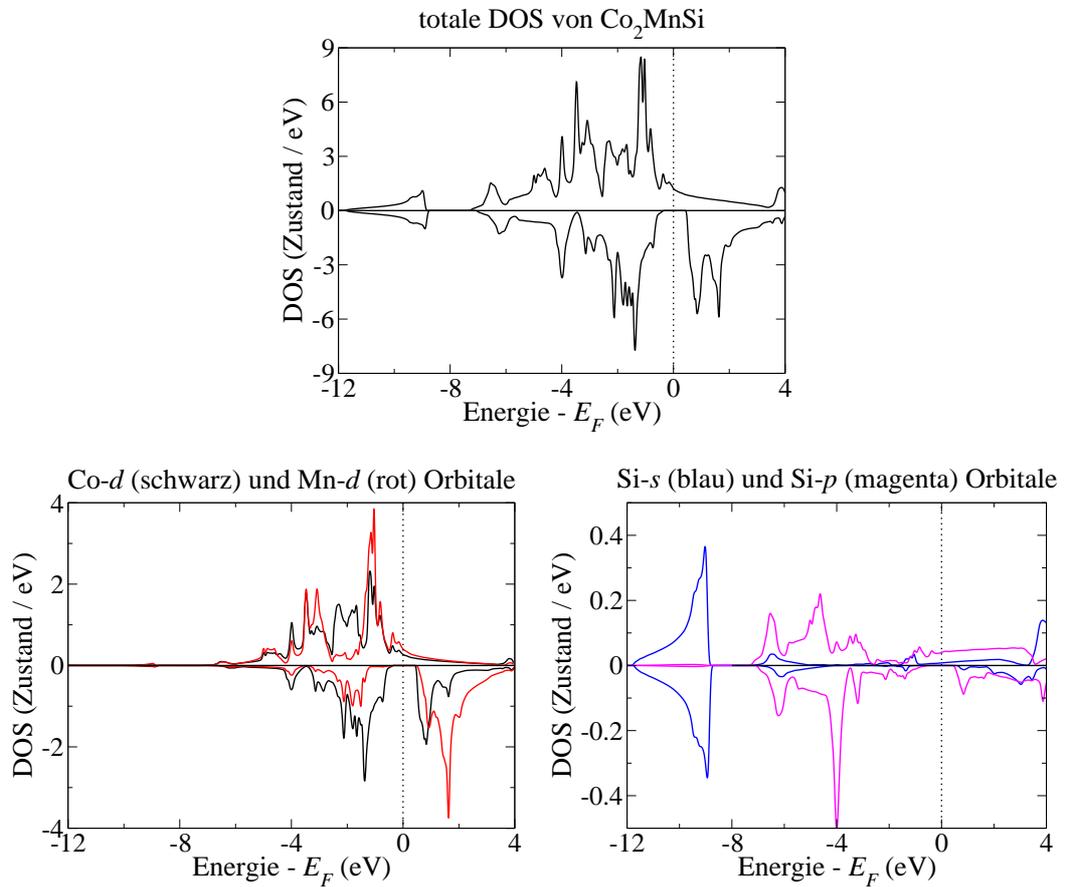
Die Halbmetallizität von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  wurde zum ersten Mal 1995 mittels DFT-Rechnungen vorhergesagt [15] und ist seitdem durch weitere DFT-Rechnungen bestätigt worden [39, 86]. Die Bandstruktur in Abb. 3.2 zeigt, dass es sich um eine indirekte Bandlücke zwischen dem  $\Gamma$ - und dem X-Punkt handelt. Für den Minoritätskanal werden in dieser Arbeit die Spinlücke  $E_S = 0.35$  eV als Abstand vom höchsten besetzten Zustand zur Fermi-Energie und die Bandlücke  $E_G = 0.84$  eV als Abstand vom höchsten besetzten zum niedrigsten unbesetzten Zustand definiert.

In Abbildung 3.3 werden die totale und atomprojizierte Zustandsdichten gezeigt. Die Zustandsdichte kann in der Nähe der Fermi-Energie in zwei charakteristische Bereiche unterteilt werden, die durch eine Lücke (für beide Spinrichtungen) getrennt sind. Im Bereich von  $-12$  bis  $-9$  eV befindet sich ein Band, das vorwiegend Si-*s*-Charakter hat. Um die Fermi-Energie herum (von  $-6$  bis  $+3$  eV) tragen die Zustände den *d*-Charakter der Co und Mn Atome mit einer sehr geringen Hybridisierung mit dem Si-*p*-Orbital.

#### 3.3.1 Ursprung der Bandlücke

Der Ursprung der Bandlücke liegt in der komplexen Hybridisierung der 15 *spin down* *d*-Orbitale der Co und Mn Atome. Galanakis *et al.* stellten als erste das in Abb. 3.4 gezeigte Hybridisierungsschema für die Voll-Heusler-Legierungen vor [86, 87]. In dem

### 3 Eigenschaften von $\text{Co}_2\text{MnSi}$



**Abb. 3.3:** Oben: Die totale Zustandsdichte (DOS) von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Der Majoritätskanal (positive Werte) zeigt ein metallisches Verhalten mit Zuständen an der Fermi-Energie  $E_F$ , während der Minoritätskanal (negative Werte) eine Lücke im Bereich um  $E_F$  hat. Unten links: Die auf die  $d$ -Orbitale der Co (schwarz) und Mn (rot) Atome projizierte DOS. Sie dominieren den Bereich um die Fermi-Energie. Unten rechts: Die DOS der Si- $s$  (blau) und Si- $p$  (magenta) Orbitale. Das Si- $s$  Band liegt zwischen  $-12$  und  $-9$  eV, die  $p$  Orbitale hybridisieren leicht mit den  $d$ -Orbitalen in der Nähe der Fermi-Energie.

Schema entsprechen  $d_1, \dots, d_5$  den Orbitalen  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ . Zunächst wird die Hybridisierung zwischen zwei benachbarten Co Atomen betrachtet. Diese formt aus den  $d_4$  und  $d_5$  Orbitalen bindende  $2 \times e_g$  und nicht bindende  $2 \times e_u$  Zustände (die Koeffizienten geben die Entartung der Zustände an). Aus den  $d_1$ ,  $d_2$  und  $d_3$  Orbitalen werden ein dreifach entartetes, bindendes  $3 \times t_{2g}$  Orbital und ein dreifach entartetes, nicht bindendes  $3 \times t_{1u}$  Orbital gebildet. Nun wird die Hybridisierung mit den  $d$ -Orbitalen des Mn Atoms berücksichtigt. Das  $e_g$  Orbital hybridisiert mit den  $d_4$  und  $d_5$  Orbitalen des Mn Atoms. Es entsteht ein zweifach entarteter, bindender  $2 \times e_g$  Zustand, der energetisch sehr tief liegt, und ein nicht bindender, unbesetzter  $2 \times e_g$  Zustand. Die  $3 \times t_{2g}$  Orbitale koppeln mit den  $d_1$ ,  $d_2$  und  $d_3$  Orbitalen des Mn und erzeugen sechs Orbitale, von denen drei besetzt und drei unbesetzt sind. Die  $2 \times e_u$  und  $3 \times t_{1u}$  Orbitale können nicht mit Mn  $d$ -Orbitalen hybridisieren, da keines davon mit der  $u$ -Darstellung transformiert. Die  $3 \times t_{1u}$  Orbitale liegen knapp unterhalb der Fermi-Energie und die  $2 \times e_u$  Orbitale liegen etwas darüber. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im Minoritätskanal acht  $d$ -Orbitale besetzt und sieben unbesetzt sind und die Größe der Bandlücke im Wesentlichen von der Aufspaltung der Co- $d$  Orbitale bestimmt wird.

Das Hybridisierungsschema gilt für die meisten Voll-Heusler-Legierungen. Aus den Ergebnissen für verschiedene Legierungen konnten Galanakis *et al.* einen Zusammenhang zwischen dem Gesamtspinmoment  $M_{tot}$  und der Anzahl der Valenzelektronen in der Legierung  $N_V$  herleiten, der eine Formulierung der bekannten Slater-Pauling-Regel [88] für diese Materialklasse ist:

$$M_{tot} = N_V - 24. \quad (3.1)$$

Die Gleichung (3.1) wird von vielen Heusler-Legierungen erfüllt, wie in Abb. 3.5 veranschaulicht wird. Eine Folgerung aus dieser Slater-Pauling-Regel ist, dass im Minoritätskanal immer 12 ( $8d$  und  $4sp$ ) Elektronen vorhanden sind. Die Variation der Anzahl der Valenzelektronen durch die unterschiedlichen Konstituenten in den Legierungen wird ausschließlich im Majoritätskanal ausgeglichen.

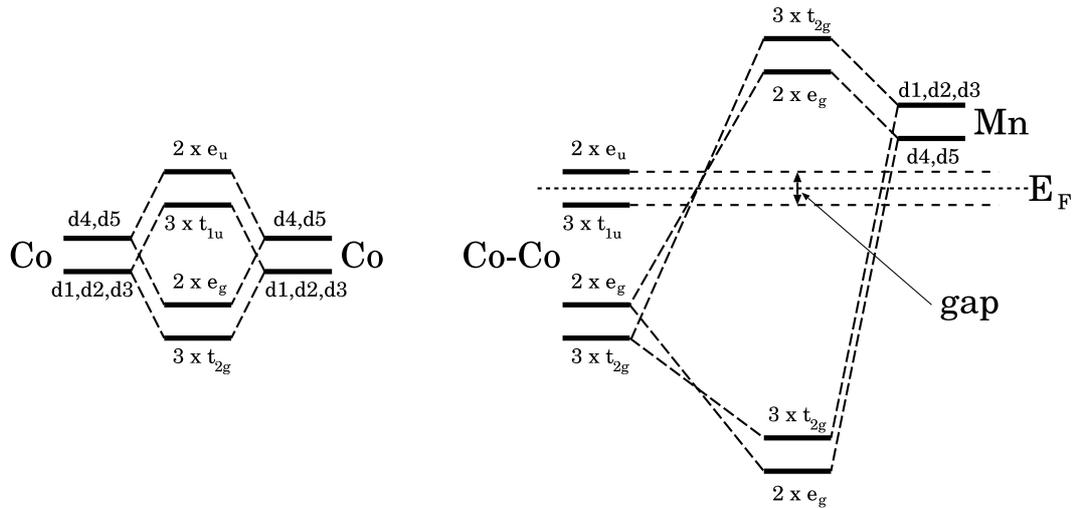
#### 3.3.2 Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Spinpolarisation eines Ferromagneten  $P$  zu definieren (die für Halbmetalle selbstverständlich alle den Wert  $P = 100\%$  ergeben) [89]. Die einfachste und in dieser Arbeit verwendete Variante ist über die Zustandsdichte an der Fermi-Energie im Majoritäts- ( $N_\uparrow$ ) und Minoritätskanal ( $N_\downarrow$ ) definiert

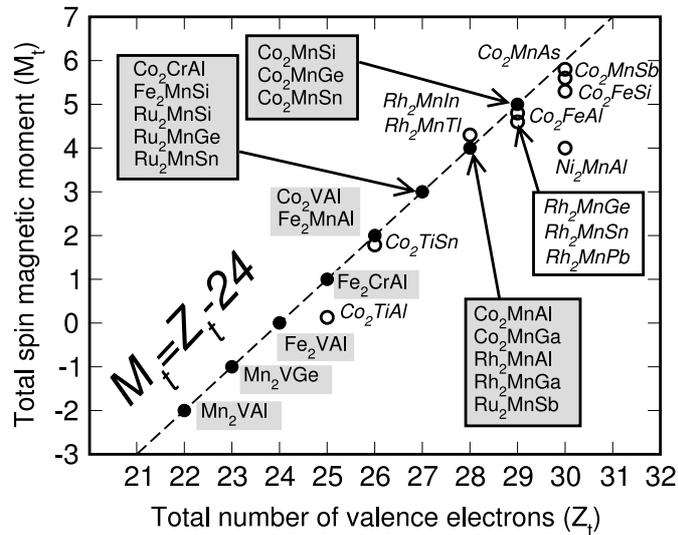
$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow}. \quad (3.2)$$

Die Spin-Bahn-Kopplung vermischt allerdings beide Spinorientierungen und ist ein Effekt, der die Halbmetallizität prinzipiell (unabhängig von unordnungsbedingten Defektzuständen oder temperaturabhängigen Anregungen) beeinträchtigt. Für Legierungen, die aus leichten Elementen bestehen (z.B. NiMnSb oder FeMnSb), ist der quantitative Einfluss auf die Spinpolarisation aber sehr gering, es bleibt bei  $P > 99\%$  [90]. Im Ge-

### 3 Eigenschaften von $\text{Co}_2\text{MnSi}$



**Abb. 3.4:** Das Hybridisierungsschema für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  nach Galanakis *et al.* [87]. Die Orbitale  $d_1, \dots, d_5$  entsprechen den Orbitalen  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ . Es wird zuerst die Hybridisierung zwischen benachbarten Co Atomen betrachtet (links). Diese Zustände hybridisieren anschließend mit den Orbitalen des Mn Atoms (rechts). Die Größe der Bandlücke wird im Wesentlichen durch den Abstand der Co- $t_{1u}$  zu den Co- $e_u$  Orbitalen bestimmt.



**Abb. 3.5:** Der Zusammenhang zwischen dem Gesamtspinmoment und der Anzahl der Valenzelektronen. Viele Heusler-Legierungen folgen der Slater-Pauling Regel Gl. (3.1) (die Darstellung ist Ref. [87] entnommen)

gensatz dazu wird die Spinpolarisation von Kompositionen aus schweren Konstituenten stark reduziert (z.B. MnBi  $P = 77\%$ ) [91].

Im Fall von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Minoritätszustandsdichte in der Größenordnung  $10^{-3}$  an der Fermi-Energie, was die Spinpolarisation nur sehr geringfügig auf  $P = 99.6\%$  verringert. Da der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Spinpolarisation von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  so gering ist und definitiv nicht für die niedrigen experimentellen Werte von  $P$  (siehe nächster Abschnitt) verantwortlich sein kann, wird sie im weiteren Verlauf dieser Arbeit vernachlässigt. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass die Bezeichnung "Halbmetall" eine gewisse Idealisierung beinhaltet.

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erlaubt die Berechnung der orbitalen Momente. Diese sind in Volumensystemen im Allgemeinen stark gedämpft, was sich auch für dieses Material bestätigt. Die Werte  $m_{\text{Co}}^l = 0.025 \mu_B$  und  $m_{\text{Mn}}^l = 0.01 \mu_B$  stimmen gut mit den Ergebnissen anderer Arbeiten ( $m_{\text{Co}}^l = 0.02 \mu_B$ ,  $m_{\text{Mn}}^l = 0.008 \mu_B$  [39] und  $m_{\text{Co}}^l = 0.029 \mu_B$ ,  $m_{\text{Mn}}^l = 0.017 \mu_B$  [92]) überein.

## 3.4 Experimentelle Befunde

Aus der umfangreichen Literatur mit experimentellen Daten zu  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  werden hier einige Werte zu den magnetischen Momenten und natürlich der Spinpolarisation vorgestellt.

### 3.4.1 Magnetische Momente

Die Messung der atomaren magnetischen Momente mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XMCD) ist für das Mn Atom schwierig, da die verwendeten Summenregeln aufgrund der kleinen Spin-Bahn-Kopplung in Mn zusammenbrechen [93]. Somit ergeben sich recht unterschiedliche Resultate, die in Tabelle 3.2 aufgelistet sind. Für das Co Spinmoment werden Werte zwischen  $1.1$  und  $1.3 \mu_B$  [38, 93, 94, 95] ermittelt, hier fällt nur der Wert von Webster mit  $0.75 \mu_B$  [37] aus dem Rahmen. Es zeigt sich, dass das Co Moment in Filmsystemen recht unabhängig von der Schichtdicke ist. Für das Mn Moment sind die Differenzen wesentlich größer. Die beiden Messungen mit Neutronenbeugung ergeben einen Wert um  $3.5 \mu_B$  [37, 38]. Die XMCD Werte schwanken zwischen  $1.7$  und  $3.3 \mu_B$  [93, 94, 95], wobei hier auch beachtet werden muss, dass es sich um unterschiedlich dicke Filme und verschiedene Grenzflächen handelt. Ein Trend für die Abhängigkeit des Mn Moments von der Schichtdicke ist nicht erkennbar.

In der Arbeit von Brown *et al.* [38] werden die Spinmomente  $m^s$  und Orbitalmomente  $m^l$  mittels polarisierter Neutronenbeugung bestimmt. Die Ergebnisse sind für Co  $m_{\text{Co}}^s = 1.29 \mu_B$  und  $m_{\text{Co}}^l = -0.09 \mu_B$ , für Mn  $m_{\text{Mn}}^s = 3.52 \mu_B$  und  $m_{\text{Mn}}^l = -0.17 \mu_B$  und für Si  $m_{\text{Si}}^s = 0.17 \mu_B$ , was in der Summe ein Gesamtspinmoment der Einheitszelle von  $5.92 \mu_B$  ergibt. Die ebenfalls von Brown gemessene Sättigungsmagnetisierung ist dagegen mit  $4.96 \mu_B$  wesentlich kleiner und sehr nah am theoretischen DFT-GGA Wert von  $5 \mu_B$ . Offensichtlich müssen auch die Ergebnisse der Neutronenbeugung zu den atomaren Momenten mit einer gewissen Skepsis betrachtet werden. Der Vergleich mit den

Ref.	Methode	Material	$m_{\text{Co}}^s (\mu_B)$	$m_{\text{Mn}}^s (\mu_B)$
[37]	ND	$\text{Co}_2\text{MnSi}$ Volumen	$0.75 \pm 0.08$	$3.57 \pm 0.16$
[38]	ND	$\text{Co}_2\text{MnSi}$ Volumen	1.29	3.52
[93]	XMCD	830 nm $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}(001)$	$1.2 \pm 0.05$	$\approx 2.6$
[94]	XMCD	100 nm $\text{Co}_2\text{MnSi}(110)/\text{AlO}_x$	1.1	1.7
[95]	XMCD	50 nm $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$	$1.16 \pm 0.1$	$2.95 \pm 0.1$
[95]	XMCD	1.1 nm $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$	$1.25 \pm 0.1$	$3.35 \pm 0.1$

**Tab. 3.2:** Experimentelle Ergebnisse für die atomaren Spinmomente von Co und Mn, bei den Filmen ist die Dicke der  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Schicht angegeben. Die verwendeten Methoden sind Neutronenbeugung (ND) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung (XMCD).

theoretischen Werten  $m_{\text{Co}}^s \approx 1 \mu_B$  und  $m_{\text{Mn}}^s \approx 3 \mu_B$  zeigt demzufolge nur eine qualitative Übereinstimmung in der Hinsicht, dass beide Atome recht große magnetische Momente haben.

### 3.4.2 Spinpolarisation

Für die Verifizierung der Halbmetallizität sind die Sättigungsmagnetisierung (ganzzahliges Moment als notwendige Bedingung) und die Spinpolarisation die wesentlichen Größen, welche in Tabelle 3.3 zusammengetragen sind. Die Daten zeigen, dass die Sättigungsmagnetisierung in Volumenproben im Bereich der erwarteten  $5 \mu_B$  liegen [37, 38, 82, 96, 41]. Bei den Filmen ist das Bild geteilt, neben guter Übereinstimmung [82, 96, 42, 93] gibt es auch sehr geringe Werte von  $M_{\text{tot}} = 3.3 - 3.5 \mu_B$  [97, 98, 99].

In Experimenten bei denen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  als Elektrode eines Magnetotunnelkontaktes eingesetzt wird, wird die Spinpolarisation indirekt aus dem Tunnelmagnetowiderstand (TMR - tunneling magnetoresistance) bestimmt. Der TMR-Effekt kann im Rahmen eines einfachen Modells für diffusen Transport mit der Spinpolarisation  $P_i$  ( $i = 1, 2$ ) des Elektrodenmaterials in Verbindung gebracht werden [3]

$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}. \quad (3.3)$$

Die Spinpolarisation der CoFe Elektrode wird zuvor mit einem Referenzsystem ermittelt und beträgt 50% [46].

Die gemessene Spinpolarisation ist in allen Proben (weit) von den erwarteten 100% entfernt. Mögliche Ursachen dafür sind

- atomare Unordnung in den Proben [82, 96, 97, 98, 41, 93],
- die Bildung nichtmagnetischer Oberflächen [105, 93],
- Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Heusler-Legierung und Barrierenmaterial, z.B. die Bildung von  $\text{MnO}$  und  $\text{SiO}$  [106, 101, 45, 94].

Ref.	Materialsystem	$M_{tot}$ ( $\mu_B$ )	$P$ (%) @ $T$ (K)	Methode
[37]	Co <sub>2</sub> MnSi Volumen	$5.07 \pm 0.05$	k.A.	
[38]	Co <sub>2</sub> MnSi Volumen	4.96	k.A.	
[96]	Co <sub>2</sub> MnSi Volumen	$5.10 \pm 0.04$	k.A.	
[96]	Co <sub>2</sub> MnSi/Glas	$4.9 \pm 0.25$	k.A.	
[96]	Co <sub>2</sub> MnSi Volumen	$5.01 \pm 0.06$	k.A.	
[98]	Co <sub>2</sub> MnSi(110)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.49	k.A.	
[100]	Co <sub>2</sub> MnSi/Si(111)	$4.12 \pm 0.4$	k.A.	
[99]	Co <sub>2</sub> MnSi/Si	3.3	k.A.	
[94]	Co <sub>2</sub> MnSi(110)/AlO <sub>x</sub>	4.5	k.A.	
[41]	Co <sub>2</sub> MnSi Volumen	4.78	55	4.2 PCAR
[42]	Co <sub>2</sub> MnSi(110)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$4.95 \pm 0.25$	$54 \pm 3$	4.2 PCAR
[43]	Co <sub>2</sub> MnSi(001)/GaAs(001)	$3.82 - 4.56$	$55 \pm 5$	4.2 PCAR
[93]	Co <sub>2</sub> MnSi/GaAs(001)	5.1	$\approx 10$	300 SRPES
[44]	Co <sub>2</sub> MnSi(110)/AlO <sub>x</sub> /CoFe	4.0 - 4.7	61	10 TMR
[101]	Co <sub>2</sub> MnSi(110)/AlO <sub>x</sub> /CoFe	4.3 - 4.4	61	10 TMR
[45]	Co <sub>2</sub> MnSi(110)/AlO <sub>x</sub> /CoFe	k.A.	66	20 TMR
[102]	Co <sub>2</sub> MnSi(110)/AlO <sub>x</sub> /CoFe	k.A.	70	20 TMR
[46]	Co <sub>2</sub> MnSi(100)/AlO <sub>x</sub> /CoFe	k.A.	89	2 TMR
[103]	Co <sub>2</sub> MnSi(100)/AlO <sub>x</sub> /Co <sub>2</sub> MnSi	k.A.	83	2 TMR
[104]	Co <sub>2</sub> MnSi(100)/MgO/CoFe	k.A.	75	4.2 TMR

**Tab. 3.3:** Experimentelle Ergebnisse für die Sättigungsmagnetisierung  $M_{tot}$  und die Spinpolarisation  $P$  von Co<sub>2</sub>MnSi in verschiedenen Materialsystemen. Die Methoden zur Bestimmung der Spinpolarisation sind: PCAR - Punktkontakt-Andreev-Reflexion, SRPES - spinaufgelöste Photoemissionsspektroskopie und TMR - Bestimmung von  $P$  aus dem Tunnelmagnetowiderstand mittels Jullieres Formel Gl. (3.3).

### *3 Eigenschaften von $\text{Co}_2\text{MnSi}$*

Eine Spinpolarisation von über 80% in den Tunnelementen von Refs. [46, 107] deutet auf eine hohe Ordnung in den Proben und eine “gute” Grenzfläche hin.

## 4 Defekte

Zu Beginn des Kapitels soll kurz die verwendete Nomenklatur, die zur Beschreibung der betrachteten Defekttypen verwendet wird, erläutert werden. Beim X–Y Austausch (oder X–Y Antistrukturdefekt) tauschen benachbarte Atome X und Y ihre Plätze. Die defekte Struktur hat also ein X Atom auf einem Y Platz und ein Y Atom auf einem X Platz, die Stöchiometrie bleibt dabei erhalten. Bei einem  $X_Y$  Antisite nimmt ein X Atom anstelle eines Y Atoms dessen Platz ein. Eine  $V_X$  Vakanz (oder  $V_X$  Leerstelle) entsteht durch das Entfernen eines X Atoms von dessen Platz. Bei den beiden letztgenannten Fällen wird also die Stöchiometrie verändert.

### 4.1 Literaturüberblick zu Defekten in Heusler-Legierungen

In der Arbeit von Orgassa *et al.* wurde am Beispiel von NiMnSb zum ersten Mal der Einfluss atomarer Unordnung auf die elektronischen Eigenschaften des Materials untersucht [28]. Dazu wurden Rechnungen mit der Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) Methode und der Näherung des kohärenten Potentials (CPA - coherent potential approximation) für drei verschiedene, die Stöchiometrie der Legierung erhaltende, Defekte durchgeführt. Die Art der untersuchten Defekte und ihre Auswirkungen auf die Spinpolarisation sind in Tabelle 4.1 angegeben. Alle betrachteten Defekttypen führen zu defektinduzierten Bändern in der Bandlücke des Minoritätsspinkanals. Die Breite dieser Bänder nimmt mit steigender Defektkonzentration zu. Bei einer Defektkonzentration von 1% wird die Bandlücke zwar reduziert, die Halbmetallizität bleibt aber noch erhalten. Doch bei Defektkonzentrationen von 5% wird für alle drei Fälle die Bandlücke geschlossen, so dass die Halbmetallizität verloren geht. Insbesondere die Mn–Sb basierten Störstellen reduzieren die Spinpolarisation drastisch.

Unordnungseffekte in der Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  wurden von Miura *et al.* mit der KKR und CPA Methode untersucht [108]. Dieses Material ist zwar kein perfektes Halbmetall, hat aber mit  $P = 97\%$  eine sehr hohe Spinpolarisation in der geordneten  $L2_1$  Struktur. Der Cr–Al Austausch hat nur sehr geringen Einfluss auf die Spinpolarisation, selbst bei einer Austauschkonzentration von 50% bleibt eine Spinpolarisation von 93% erhalten. Dagegen führt der Austausch von Co mit Cr Atomen zu Defektzuständen, die von den Co Atomen an Cr Plätzen ausgehen. Diese Zustände sind an der Fermi-Energie lokalisiert und führen zu einer starken Reduktion der Spinpolarisation. Schon für eine Co–Cr Austauschkonzentration von 10% sinkt die Spinpolarisation auf ca. 70% ab. Dabei koppelt das magnetische Moment des Cr Atoms auf einem Co Platz antiparallel zu den Momenten der Atome auf regulären Positionen und verringert dadurch das Gesamtspinmoment der Einheitszelle.

Besetzung der Plätze					Typ	$x$ (%)	$P$ (%)
Typ	Platz $A$	Platz $B$	Platz $C$	Platz $D$			
1	$\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$	$\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}$		Sb	1	5	52
2	$\text{Ni}_{1-x}$	$\text{Mn}_{1-x}$	$\text{Ni}_x\text{Mn}_x$	Sb	2	5	67
3	Ni	$\text{Mn}_{1-x}$	$\text{Mn}_x\text{Sb}_x$	$\text{Sb}_{1-x}$	3	5	24
						10	10

**Tab. 4.1:** Links: Die drei Typen der untersuchten Defekte in NiMnSb. In der Einheitszelle von NiMnSb sitzen das Ni Atom an Platz  $A = (0, 0, 0)$ , das Mn Atom an Platz  $B = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  und das Sb Atom an Platz  $D = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ . Der Platz  $C = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  bleibt (im Gegensatz zu  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ) leer. Rechts: Die Auswirkungen der Defekte mit Unordnungsniveau  $x$  auf die Spinpolarisation  $P$  (Daten aus Ref. [28]).

Defekt	$E_f$ (eV)	$M_{tot}$ ( $\mu_B$ )
$\text{Co}_{\text{Mn}}$ Antisite	0.80	38.01
$\text{Mn}_{\text{Co}}$ Antisite	0.33	38.00
Co–Mn Austausch	1.13	36.00
Mn–Si Austausch	1.38	40.00

**Tab. 4.2:** Die Bildungsenergie  $E_f$  und das Gesamtspinmoment der Superzelle  $M_{tot}$  einiger Defekte in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  nach Ref. [29]. Die Bildungsenergie des Co–Mn Austauschs ist gleich der Summe der Bildungsenergien des  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisites und des  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  Antisites. Das deutet daraufhin, dass es keine Wechselwirkung zwischen diesen Punktdefekten gibt. Das nichtganzzahlige  $M_{tot}$  des  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisites weist auf den Verlust der Bandlücke hin.

Der Einfluss von Defekten auf die Eigenschaften von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  wurden von Picozzi *et al.* mit der FLAPW Methode in Superzellen untersucht [29]. Dabei wurde gefunden, dass Unordnung zwischen den Mn und Si Untergittern, sowie der  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  Antisite, die Bandlücke erhalten. Co Atome auf Mn Plätzen führen dagegen zu stark lokalisierten Defektzuständen, die sehr nahe an der Fermi-Energie liegen (Co–Mn Austausch) oder diese sogar berühren ( $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisite), so dass die Halbmetallizität zerstört wird. Ein Überblick über die berechneten Bildungsenergien und Gesamtspinmomente wird in Tabelle 4.2 gegeben.

In der Arbeit von Galanakis *et al.* wurde mittels der FPLO Methode [109] im Rahmen der CPA bestätigt, dass Mn–Si Antistrukturdefekte in  $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_{1+x}$  mit Defektkonzentrationen  $x = \pm 0.05, 0.1, 0.2$  die Halbmetallizität erhalten [48].

Von experimenteller Seite gibt es Untersuchungen zur Ordnung in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mittels EXAFS und Neutronenbeugung mit widersprüchlichen Ergebnissen. Webster findet  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  in vollständig geordneter  $L2_1$  Struktur [37]. Dagegen zeigen neuere Arbeiten, dass es sowohl im Volumenmaterial als auch in dünnen Filmen erhebliche Unordnung zwischen den Co und Mn Plätzen gibt. In den Proben sind 5-7% [96] bzw. 7% [47] der Co

Defekt	$\Delta V/V_0$ (%)
Co <sub>Mn</sub> Antisite	-0.5
Co <sub>Si</sub> Antisite	0.2
Mn <sub>Co</sub> Antisite	0.0
Mn <sub>Si</sub> Antisite	0.6
Si <sub>Co</sub> Antisite	1.3
Si <sub>Mn</sub> Antisite	-0.3
Co-Mn Austausch	-0.4
Co-Si Austausch	1.3
Mn-Si Austausch	0.4
V <sub>Co</sub> Vakanz	-1.0
V <sub>Mn</sub> Vakanz	-2.2
V <sub>Si</sub> Vakanz	-1.8

**Tab. 4.3:** Relaxation der Superzellen. Die Änderung des Volumens der Superzellen mit Defekt,  $V_D$ , verglichen mit dem Volumen der equivalenten Superzelle von Co<sub>2</sub>MnSi,  $V_0$  ( $\Delta V = V_D - V_0$ ).

Plätze mit Mn Atomen belegt und entsprechend 10-14% der Mn Plätze mit Co Atomen besetzt. Das Si Untergitter ist dabei vollständig mit Si Atomen gefüllt und zeigt keine Unordnung [96, 47].

## 4.2 Ergebnisse

In dieser Arbeit werden die Untersuchungen zum Einfluss von Defekten auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Co<sub>2</sub>MnSi von den bereits bekannten vier [29, 48] auf zwölf Fälle erweitert. Mittels DFT-GGA Rechnungen in  $2 \times 2 \times 2$  fcc Superzellen mit 32 Atomen werden sechs Antisites (Co<sub>Mn</sub>, Co<sub>Si</sub>, Mn<sub>Co</sub>, Mn<sub>Si</sub>, Si<sub>Co</sub> und Si<sub>Mn</sub>), drei Antistrukturdefekte (Co-Mn, Co-Si und Mn-Si) und drei Leerstellen (V<sub>Co</sub>, V<sub>Mn</sub> und V<sub>Si</sub>) untersucht.

### 4.2.1 Relaxation der Superzellen

Die Relaxation der Atome in der Umgebung der Defekte führt zu veränderten Volumen der Superzellen mit Defekt,  $V_D$ , verglichen mit dem Volumen der equivalenten Superzelle von Co<sub>2</sub>MnSi,  $V_0$ . Die Änderung  $\frac{V_D - V_0}{V_0}$  ist in Tabelle 4.3 dargestellt. Für die Antistrukturdefekte und die Antisites liegen die Volumenänderungen in der Größenordnung  $\pm 1\%$ . Bei den drei Leerstellen sind die Superzellen 1% bis 2% kleiner als das ideale Co<sub>2</sub>MnSi.

### 4.2.2 Bildungsenergien

Die Bildungsenergie eines Defektes  $X$  berechnet sich (bei Druck  $p = 0$  Pa und Temperatur  $T = 0$  K) als [110]

$$E_f(X) = E_{tot}(X) - E_{tot}(\text{Co}_2\text{MnSi}) - \sum_i n_i \mu_i. \quad (4.1)$$

In dieser Gleichung ist  $E_{tot}(X)$  die DFT-Gesamtenergie der Superzelle mit dem Defekt  $X$  und  $E_{tot}(\text{Co}_2\text{MnSi})$  ist die DFT-Gesamtenergie von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mit idealer  $L2_1$  Struktur in einer äquivalenten Superzelle. Bei der Bildung eines Defektes werden  $n_i$  Atome ( $i = \text{Co}, \text{Mn}$  oder  $\text{Si}$ ) mit einem Reservoir ausgetauscht. Dabei ist  $n_i > 0$  für zusätzliche Atome der Sorte  $i$  in der Superzelle und  $n_i < 0$  bei fehlenden Atomen (verglichen mit der idealen Stöchiometrie). Das Reservoir hat ein chemisches Potenzial  $\mu_i$ , welches hier als Gesamtenergie der Einheitszelle der jeweiligen Struktur berechnet wird.

Die Bildungsenergien der Defekte werden mit Bezug zu zwei verschiedenen Reservoiren berechnet. Reservoir A ist die "konventionelle" Wahl, wo die drei Elemente in ihren jeweiligen stabilen Grundzuständen benutzt werden. Als Grundzustände werden ferromagnetisches hcp Co,  $\alpha$ -Mn und Diamant-Si gewählt. Für den komplizierten magnetischen Grundzustand von Mn wurde eine Korrektur von 0.06 eV/Atom aus Ref. [111] zu der hier berechneten antiferromagnetischen  $\gamma$ -Phase addiert, um die Energie des  $\alpha$ -Mn zu erhalten. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird deutlich, dass insbesondere die Wechselwirkungen zwischen den Co und Mn Atomen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Heusler-Legierung haben. Deshalb wird hier ein Co- und Mn-reiches Reservoir B, bestehend aus hcp Co,  $\alpha$ -Mn,  $\text{Co}_3\text{Si}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$ , eingeführt. Die berechneten Bildungsenergien der Defekte für beide Fälle sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

Falls es zur Bildung von Antisites kommt, haben die drei Elemente jeweils zwei verschiedene fremde Plätze, die sie belegen können. Diese zwei Plätze haben jeweils sehr unterschiedliche Bildungsenergien, so dass einer von ihnen deutlich bevorzugt wird. Mit Bezug auf Reservoir A haben der  $\text{Si}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  und  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisite die geringsten Bildungsenergien. Mit Bezug auf Reservoir B sind es der  $\text{Mn}_{\text{Si}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  und  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisite. Da sowohl Co Antisites als auch Si Antisites die Mn Plätze klar bevorzugen, ist die Bildung von Triple-Defekten wie  $\text{Co}_{\text{Mn}}\text{-Mn}_{\text{Si}}\text{-Si}_{\text{Co}}$  oder  $\text{Co}_{\text{Si}}\text{-Mn}_{\text{Co}}\text{-Si}_{\text{Mn}}$  sehr unwahrscheinlich.

Die Leerstellen haben, verglichen mit den "günstigen" Antisites, alle drei recht hohe Bildungsenergien.

Die Bildungsenergien der Antistrukturdefekte sind unabhängig vom Reservoir, da die Stöchiometrie der Proben erhalten bleibt. Die Bildungsenergien des Co-Mn Austausches und des Mn-Si Austausches sind fast identisch, diese Defekte sollten also mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Das steht im Widerspruch zu den Experimenten, in denen nur Defekte innerhalb der Co und Mn Untergitter und ein perfektes Si Untergitter gefunden wurden [96, 47]. Der Austausch von Co mit Si hat die höchste Bildungsenergie aller Defekte, sein Vorkommen ist demzufolge sehr unwahrscheinlich.

Defekt	$E_f^A$ (eV)	$E_f^B$ (eV)
Co <sub>Mn</sub> Antisite	0.751	0.653
Co <sub>Si</sub> Antisite	2.247	1.257
Mn <sub>Co</sub> Antisite	0.356	0.454
Mn <sub>Si</sub> Antisite	1.688	0.403
Si <sub>Co</sub> Antisite	1.774	2.765
Si <sub>Mn</sub> Antisite	-0.209	1.078
Co–Mn Austausch	1.204	1.204
Co–Si Austausch	3.843	3.843
Mn–Si Austausch	1.170	1.170
V <sub>Co</sub> Vakanz	1.035	1.035
V <sub>Mn</sub> Vakanz	1.429	1.429
V <sub>Si</sub> Vakanz	3.741	2.723

**Tab. 4.4:** Bildungsenergie  $E_f$  nach Gleichung (4.1) mit Bezug auf die beiden Reservoire A (Co, Mn und Si) und B (Co, Mn, Co<sub>3</sub>Si und Mn<sub>3</sub>Si) für verschiedene Defekte in Co<sub>2</sub>MnSi.

Die Differenzen zwischen der Bildungsenergie eines Austausches und der Summe der entsprechenden Antisites sind für beide Reservoire gleich groß. Durch Vergleich der Bildungsenergien der Antistrukturdefekte und der Antisites lassen sich Erkenntnisse über die Wechselwirkung der Defektatome gewinnen. Die Bildungsenergie des Co–Mn Austausches ist ca. 0.1 eV größer als die Summe der Bildungsenergien des Co<sub>Mn</sub> Antisites und des Mn<sub>Co</sub> Antisites. Das deutet daraufhin, dass es eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Co und Mn Defektatomen gibt. Diese Defektatome trennen sich nach Bildung eines Austausches, um isolierte Punktdefekte zu formen. Die Bildungsenergien der beiden anderen Antistrukturdefekte sind kleiner als die Summen der entsprechenden Antisites. Wenn es zu Paardeckten mit Co Atomen auf Si Plätzen und Si Atomen auf Co Plätzen kommt, tendieren diese mit einer Energie von 0.18 eV dazu, benachbarte Paare (Co–Si Antistrukturdefekte) zu bilden. Bei den Defekten, die Mn und Si Atome involvieren, beträgt die Energiegewinn eines benachbarten Mn–Si Austausches 0.3 eV gegenüber den isolierten Mn<sub>Si</sub> und Si<sub>Mn</sub> Antisites.

Die Bildungsenergien mit Bezug auf Reservoir A stimmen für den Co<sub>Mn</sub> Antisite, Mn<sub>Co</sub> Antisite und den Co–Mn Austausch sehr gut mit den Werten in Tabelle 4.2 aus Ref. [29] überein. Allerdings gibt es bei den Bildungsenergien aus Ref. [29] keinen Hinweis auf eine Interaktion der Co und Mn Defekte. Die Summe der Bildungsenergie des Co<sub>Mn</sub> Antisites und des Mn<sub>Co</sub> Antisites ist gleich der Bildungsenergie des Co–Mn Austausches. Damit ist es gleich wahrscheinlich, ob die Defekte sich zu Clustern zusammenfinden oder isoliert bleiben. Die Bildungsenergie des Mn–Si Austausches wird von Picozzi *et al.* etwa 20% größer angegeben, was mit den oben erwähnten Experimenten [96, 47] etwas besser im Einklang steht.

	Defektatome			$M_{tot}$
	Co	Mn	Si	
Co <sub>Mn</sub> Antisite	1.16			38.00
Co <sub>Si</sub> Antisite	1.62			41.00
Mn <sub>Co</sub> Antisite		-0.94		38.00
Mn <sub>Si</sub> Antisite		3.02		43.00
Si <sub>Co</sub> Antisite			-0.01	41.00
Si <sub>Mn</sub> Antisite			-0.05	37.00
Co-Mn Austausch	1.00	-0.96		36.00
Co-Si Austausch	1.69		-0.02	42.00
Mn-Si Austausch		3.01	-0.05	40.00
V <sub>Co</sub> Vakanz				37.00
V <sub>Mn</sub> Vakanz				33.00
V <sub>Si</sub> Vakanz				36.00

**Tab. 4.5:** Die magnetischen Momente der Defektatome (innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln) und das Gesamtspinmoment der Superzelle (in  $\mu_B$ ). Stöchiometrisches Co<sub>2</sub>MnSi in L2<sub>1</sub> Struktur hat in einer Superzelle mit 32 Atomen ein Gesamtspinmoment von 40  $\mu_B$ .

### 4.2.3 Magnetische Eigenschaften

Die Auswirkungen der verschiedenen Defekte auf die magnetischen Momente der Atome sind vielfältig. Einige Fälle zeigen nur Änderungen der Momente der Defektatome, bei anderen Fällen sind auch die regulären Atome betroffen. Die Spinmomente der Defektatome sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Die Momente von Co Atomen auf Mn Plätzen werden kaum verändert, beim Co<sub>Mn</sub> Antisite wird das Co Moment leicht erhöht und beim Co-Mn Austausch wird es minimal verringert. Dagegen zeigen Co Atome auf Si Plätzen (als Teil eines Austausches oder Antisites) ein um 50% erhöhtes Moment. Die Momente der Mn Atome auf Si Plätzen werden beim Austausch und Antisite nur sehr geringfügig erhöht. Mn Atome auf Co Plätzen zeigen dagegen ein ganz anderes Verhalten, sie koppeln antiparallel an die Spinmomente der regulären Atome. Sowohl für den Mn<sub>Co</sub> Antisite als auch den Co-Mn Austausch haben die Mn Atome auf Co Plätzen ein Spinmoment von etwa  $-1 \mu_B$ . Aufgrund dieser antiparallelen Kopplung wird das gesamte magnetische Moment in diesen Zellen reduziert. Si Atome auf Co oder Mn Plätzen zeigen keine großen Änderungen. Sie haben kleine induzierte magnetische Momente, die antiparallel zu den Co und Mn Momenten ausgerichtet sind. Interessanterweise führen Si Atome auf Co Plätzen zu einer Erhöhung der Momente der *regulären* Co Atome auf ca.  $1.2 \mu_B$  (die Mn Momente bleiben unverändert). So hat der Si<sub>Co</sub> Antisite ein Gesamtspinmoment von 41  $\mu_B$  statt der erwarteten 39  $\mu_B$ .

Die Leerstellen zeigen alle drei wesentlich geringere Gesamtmomente, als man durch die Herausnahme des jeweiligen einzelnen Atoms erwarten würde. Die Momente der

	frei			FSM			$\Delta E$ (eV)
	$m_{\text{Co}}$	$m_{\text{Mn}}$	$M_{\text{tot}}$	$m_{\text{Co}}$	$m_{\text{Mn}}$	$M_{\text{tot}}$	
Co–Mn Austausch	1.00	–0.96	36	1.90	1.61	40	0.49
Mn <sub>Co</sub> Antisite		–0.94	38		2.26	42	1.13

**Tab. 4.6:** Die magnetischen Momente der Defektatome für den Co–Mn Austausch und den Mn<sub>Co</sub> Antisite (in  $\mu_B$ ) von der freien Rechnung und der Rechnung mit fixiertem Gesamtspinmoment (FSM) und der Energieunterschied  $\Delta E$  der beiden Konfigurationen.

verbleibenden Atome werden allesamt verringert. So haben die Co Atome Momente von ca.  $0.8 - 0.9 \mu_B$  und die Mn Atome haben Momente von ca.  $2.7 - 2.8 \mu_B$ .

### Mn Atome auf Co Plätzen

Um die Stärke der antiparallelen Kopplung der Mn Spinmomente auf Co Plätzen abzuschätzen, wurden für den Co–Mn Austausch und den Mn<sub>Co</sub> Antisite Rechnungen mit fixierten Gesamtspinmomenten (FSM) der Superzellen durchgeführt. Für den Co–Mn Austausch wurde das Gesamtspinmoment auf  $40 \mu_B$ , entsprechend der Superzelle des idealen Co<sub>2</sub>MnSi, festgelegt. Für den Mn<sub>Co</sub> Antisite wurde eine FSM-Rechnung mit einem Gesamtspinmoment von  $42 \mu_B$  durchgeführt, das entspricht einem Ersatz des Co Moments  $m_{\text{Co}} \approx 1 \mu_B$  mit einem regulären Mn Moment  $m_{\text{Mn}} \approx 3 \mu_B$ . Die Ergebnisse der FSM-Rechnungen werden in Tabelle 4.6 mit den Ergebnissen der freien Rechnungen verglichen. Die erzwungene Erhöhung des Gesamtspinmoments wird weitgehend von den Defektatomen getragen. Beim Co–Mn Austausch ändern sich die Momente der beiden Defektatome um  $3.5 \mu_B$ , das Mn<sub>Co</sub> Antisiteatom erhöht sein Spinmoment um  $3.3 \mu_B$ . In beiden FSM-Rechnungen erhöhen sich außerdem die Momente der regulären Co Atome um ca.  $0.1 \mu_B$ . Beim Vergleich der Energien der magnetischen Konfigurationen wird deutlich, dass insbesondere im Fall des Mn<sub>Co</sub> Antisites ( $\Delta E \approx 1.1$  eV) die antiparallele Kopplung des Mn Momentes auf dem Co Platz sehr stark ist.

### 4.2.4 Einfluss der Defekte auf die elektronische Struktur

Der wichtigste Punkt ist der Einfluss der Defekte auf die elektronische Struktur von Co<sub>2</sub>MnSi. Die verbleibenden Spin- und Bandlücken in den defekten Superzellen sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Dabei können wir feststellen, dass die meisten Defekte die Halbmetallizität erhalten. Die elektronische Struktur des Materials wird von Co Atomen auf Mn oder Si Plätzen am stärksten beeinflusst. In Abb. 4.1 wird die totale und auf die  $d$ -Orbitale projizierte Zustandsdichte des Co–Mn Antistrukturdefekts gezeigt. Der wesentliche Unterschied zur Zustandsdichte des idealen Co<sub>2</sub>MnSi ist ein neuer Zustand im Minoritätskanal nahe der Fermi-Energie. Dieser Zustand stammt vom Co Atom auf dem Mn Platz, welches keine Möglichkeit zur Hybridisierung mit regulären Co oder Mn Zuständen im Rahmen des Modells aus Abschnitt 3.3.1 hat. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen aus Ref. [29] überein. Eine Rechnung für einen Co–Mn Austausch

Defekt	$E_S$ (eV)	$E_G$ (eV)
Co <sub>Mn</sub> Antisite	0.05	0.54
Co <sub>Si</sub> Antisite	0.00	0.30*
Mn <sub>Co</sub> Antisite	0.39	0.79
Mn <sub>Si</sub> Antisite	0.42	0.81
Si <sub>Co</sub> Antisite	0.59	0.85
Si <sub>Mn</sub> Antisite	0.33	0.73
Co–Mn Austausch	0.20	0.56
Co–Si Austausch	0.12	0.27
Mn–Si Austausch	0.43	0.81
V <sub>Co</sub> Vakanz	0.26	0.77
V <sub>Mn</sub> Vakanz	0.15	0.70
V <sub>Si</sub> Vakanz	0.14	0.73

**Tab. 4.7:** Die Spinlücken  $E_S$  und Bandlücken  $E_G$  der Defekte in Co<sub>2</sub>MnSi. Die Werte für ideales Co<sub>2</sub>MnSi sind  $E_S = 0.35$  eV und  $E_G = 0.82$  eV. \*Die Bandlücke liegt vollständig oberhalb der Fermi-Energie.

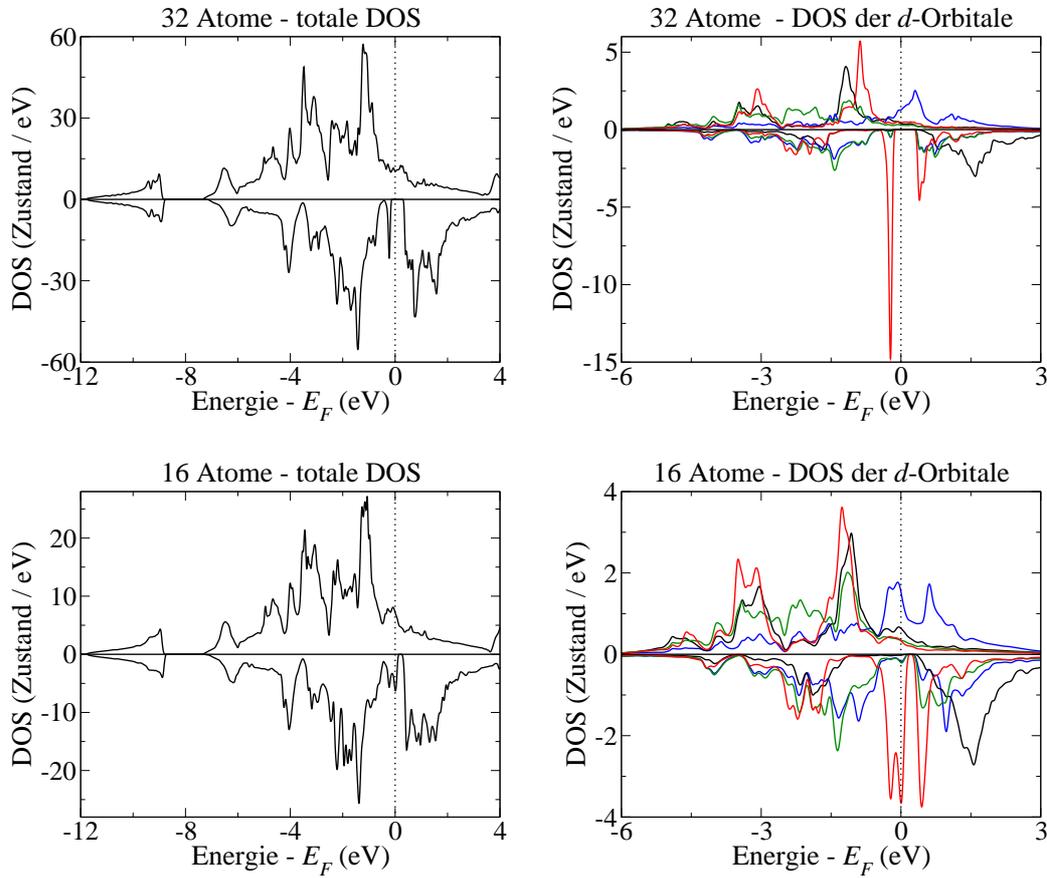
in einer kleinen einfach-kubischen Einheitszelle mit 16 Atomen zeigt im unteren Teil von Abb. 4.1, dass der Defektzustand bei steigender Defektkonzentration breiter wird und die Fermi-Energie berührt. Im Fall des Co<sub>Mn</sub> Antisites sieht die Zustandsdichte ähnlich aus, allerdings liegt der Defektzustand noch etwas näher an der Fermi-Energie.

Ein ähnliches Verhalten zeigen Co Atome auf Si Plätzen, wie in Abb. 4.2 am Beispiel des Co<sub>Si</sub> Antisites dargestellt ist. In diesem Fall kommt es zur Bildung von zwei Defektzuständen, von denen einer besetzt ist und die Fermi-Energie berührt, so dass die Halbmetallizität verloren geht. Der andere Zustand liegt als unbesetzter Zustand etwas oberhalb der Fermi-Energie. Diese beiden Zustände stammen allein vom Co Defektatom ab, das auch hier keine Möglichkeit zur Hybridisierung mit den regulären Atomen hat. Der Co–Si Austausch zeigt einen ähnlichen doppelten Defektzustand. Das besetzte Orbital liegt in diesem Fall aber noch knapp unterhalb der Fermi-Energie und lässt eine kleine Spinlücke bestehen.

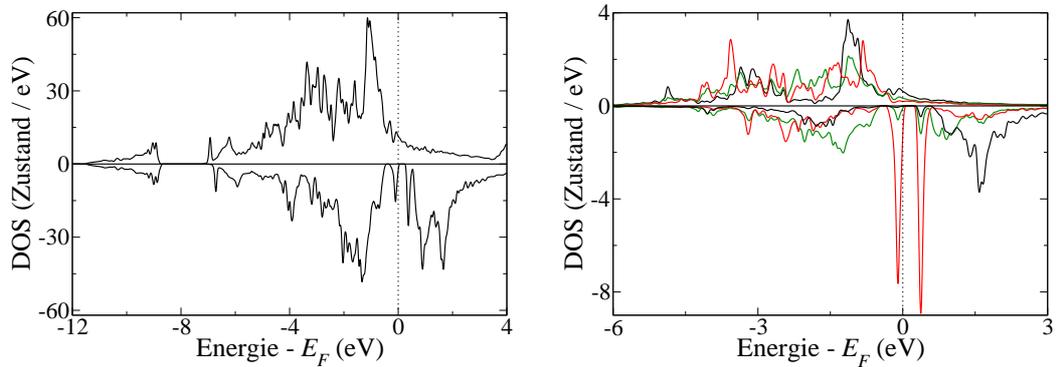
Co Atome auf fremden Plätzen bedrohen also die Halbmetallizität der Probe und die tatsächliche Spinpolarisation hängt sehr stark von der Konzentration dieser Defekte und der genauen Lage der Fermi-Energie ab.

Die Mn und Si basierten Antisites und Antistrukturdefekte ändern die elektronische Struktur und insbesondere die Bandlücke nur in geringem Maße. Als Beispiele sind die Zustandsdichten des Mn–Si Austausches und des Si<sub>Co</sub> Antisites in Abb. 4.3 gezeigt. Es treten keine Defektzustände auf und Spin- und Bandlücke bleiben ungestört erhalten.

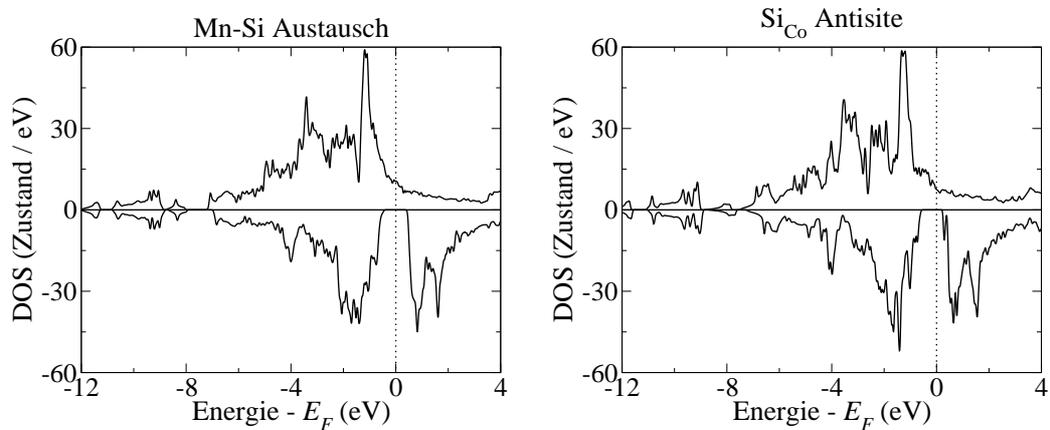
Die Leerstellen zeigen in Tabelle 4.7 recht kleine Spinlücken. Dies liegt allerdings nicht an Defektzuständen (wie bei den Co Atomen), sondern daran, dass die Fermi-Energie in diesen Fällen näher an der Oberkante des Valenzbandes liegt. Der Effekt des Verschie-



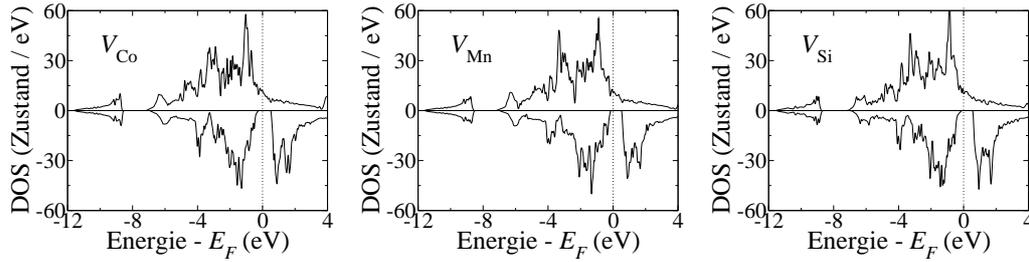
**Abb. 4.1:** Zustandsdichten (links: totale DOS, rechts: DOS der  $d$ -Orbitale) des Co–Mn Austausches in Superzellen mit 32 Atomen (oben) und 16 Atomen (unten). Die orbitalaufgelösten DOS zeigen die  $d$ -Orbitale des regulären Co Atoms (grün), des regulären Mn Atoms (schwarz), des Co Atoms auf Mn Platz (rot) und des Mn Atoms auf Co Platz (blau). Der Zustand in der Bandlücke stammt ausschließlich vom Co Defektatom, er wird mit steigender Defektkonzentration deutlich breiter. Die Spin-down-DOS des Mn Atoms auf dem Co Platz ist mit der Spin-down-DOS des regulären Co Atoms nahezu identisch.



**Abb. 4.2:** Totale DOS (links) und auf die  $d$ -Orbitale projizierte DOS (rechts) des  $\text{Co}_{\text{Si}}$  Antisites. Die orbitalaufgelöste DOS zeigt die  $d$ -Orbitale des regulären Co Atoms (grün), des regulären Mn Atoms (schwarz) und des Co Atoms auf Si Platz (rot). Es gibt zwei Defektzustände des Co Atoms in der Bandlücke (wie auch beim Co–Si Austausch), von denen einer überhalb und einer unterhalb der Fermi-Energie liegt.



**Abb. 4.3:** Totale Zustandsdichte des Mn-Si Antistrukturdefekts (links) und des  $\text{Si}_{\text{Co}}$  Antisites (rechts). Im Bereich von -9 bis -12 eV gibt es neue Zustände, die von den Si Atomen auf fremden Plätzen stammen. In der Region um die Fermi-Energie herum gibt es keine Unterschiede zur DOS von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , insbesondere die Bandlücke ist ungestört.



**Abb. 4.4:** Die totalen Zustandsdichten der  $V_{\text{Co}}$  (links),  $V_{\text{Mn}}$  (Mitte) und  $V_{\text{Si}}$  (rechts) Leerstellen. Der Verlauf der DOS ist sehr ähnlich mit der DOS von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Bei den Leerstellen liegt die Fermi-Energie etwas tiefer in der Bandlücke, was zu verringerten Spinlücken führt (siehe Tab. 4.7).

bens der Fermi-Energie in Richtung des Valenzbandes sollte von der Konzentration der Leerstellen abhängen. Für die hier betrachteten Leerstellen betragen die Konzentrationen für die  $V_{\text{Co}}$  Vakanz 6.25% und für die  $V_{\text{Mn}}$  bzw.  $V_{\text{Si}}$  Vakanzen 12.5%. In diesen Fällen bleibt die Spinlücke erhalten, sie ist aber bei den  $V_{\text{Mn}}$  und  $V_{\text{Si}}$  Vakanzen kleiner als bei der  $V_{\text{Co}}$  Vakanz. Die entsprechenden Zustandsdichten sind in Abb. 4.4 zu sehen.

Ein interessantes Verhalten zeigen Mn Atome, die auf Co Plätzen sitzen (als  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  Antisite oder Teil eines Co-Mn Austausches). Deren atomprojizierte Zustandsdichte ist im Minoritätsspinkanal praktisch mit der Zustandsdichte der Co Atome auf regulären Plätzen identisch (siehe Abb. 4.1). Die Integration über die besetzten Zustände bestätigt dieses Bild. Auf diesen Punkt wird im nächsten Kapitel noch ausführlicher eingegangen.



# 5 Cluster-Entwicklung für pseudo-binäres $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$

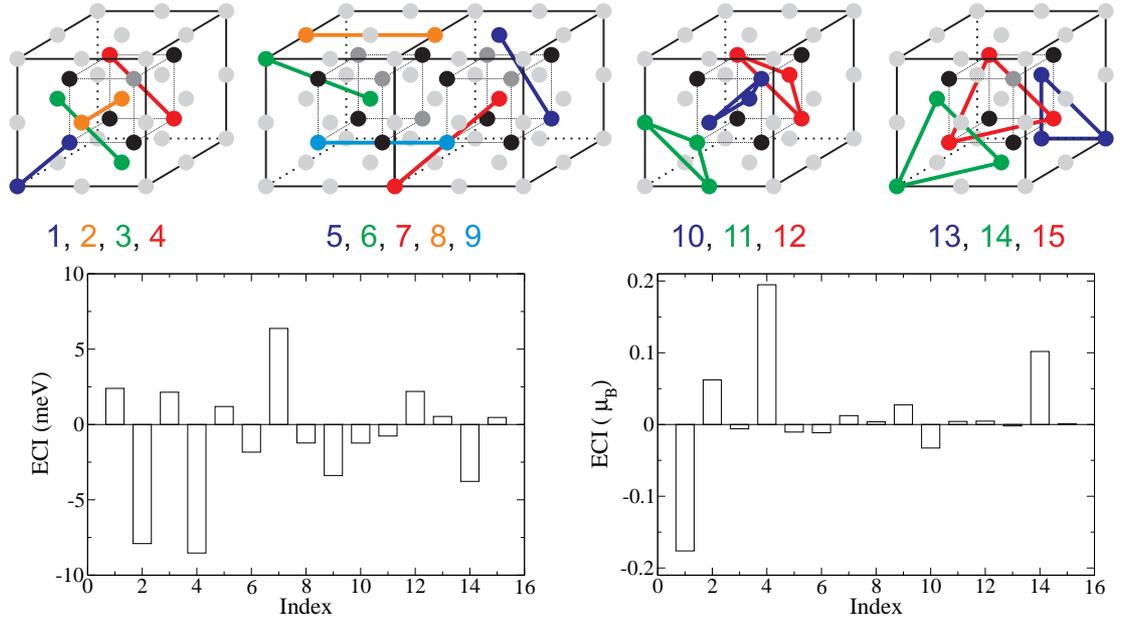
Aus dem vorangegangenen Kapitel über atomare Defekte in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ist nun bekannt, dass die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Heusler-Legierung besonders stark von Defekten, die Co oder Mn Atome betreffen, beeinflusst werden. Co Atome an Mn oder Si Plätzen führen zu Defektzuständen in der Bandlücke, die die Halbmetallizität bedrohen. Die magnetischen Momente von Mn Atomen an Co Plätzen koppeln antiparallel zu den Momenten der regulären Atome und reduzieren damit das Spinmoment der Einheitszelle. Andere Defekte, wie z.B. Leerstellen oder  $\text{Si}_{\text{Co,Mn}}$  Antisites, haben nur geringen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials und werden im Folgenden vernachlässigt. Da die Bildungsenergien von Co–Si Antistrukturdefekten und  $\text{Co}_{\text{Si}}$  Antisites für beide Reservoirs wesentlich höher sind als die Bildungsenergien vom Co–Mn Austausch und  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisite, werden diese Defekte nicht weiter berücksichtigt.  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  wird in diesem Kapitel als pseudo-binäre Legierung  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  ( $-1 \leq x \leq 2$ ) betrachtet.

## 5.1 Technische Details zur Cluster-Entwicklung

Für die Cluster-Entwicklungen (CE) werden nur die Wechselwirkungen zwischen Co und Mn Atomen berücksichtigt, die Si Atome bleiben auf ihrem Untergitter fixiert. Es werden zwei verschiedene Cluster-Entwicklungen aufgestellt, eine für die Bildungsenergie von Defekten (ECE genannt) und eine für das Gesamtspinmoment der Einheitszelle (MCE). Dazu wird die frei verfügbare Software ATAT (Alloy Theoretic Automated Toolkit) [80, 75, 112] verwendet, die bereits für die Untersuchung verschiedener Legierungen, wie z.B. Cu-Li [113], Ti-Al [114] und anderen Systemen [115] erfolgreich eingesetzt wurde.

Als Eingangswerte für die CEs wurden die Gesamtenergie und das Gesamtspinmoment von 66 verschiedenen Strukturen mit Einheitszellen, die zwischen 4 und 32 Atome enthielten, mit DFT berechnet. Sechs Strukturen verließen das kubische Grundgitter und gingen in ein tetragonal verzerrtes Gitter über. Diese sechs Strukturen wurden aus dem Eingabesatz herausgenommen, da eine CE an ihr Grundgitter gebunden ist und solche Übergänge nicht beschrieben werden können. Die Koeffizienten der Co–Mn Wechselwirkungen wurden demnach an die DFT-Werte von 60 geordneten Strukturen gefittet. Der optimale Satz an CE-Figuren für beide CEs besteht aus 9 Paaren und 6 Tripeln, deren Form und Ausdehnung in Abb. 5.1 gezeigt werden. Die Cross-validation Werte sind  $C_{CVS}^{ECE} = 5.8 \text{ meV/Atom}$  und  $C_{CVS}^{MCE} = 0.05 \mu_B/\text{Atom}$ .

Es gilt zu beachten, dass für die ECE nicht das ideale  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  die Referenz ist,



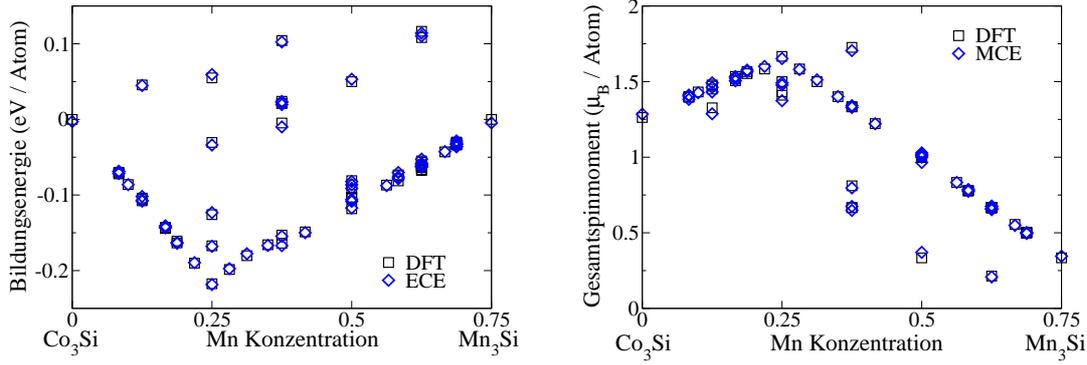
**Abb. 5.1:** Oben: Die relevanten Figuren für die optimale Cluster-Entwicklung. Unten: Die Koeffizienten zu den Figuren (links ECE, rechts MCE). Der Index entspricht der Numerierung im obigen Teil der Abbildung.

sondern die beiden “reinen” Strukturen  $\text{Co}_3\text{Si}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$ . Außerdem enthält aufgrund des fixierten Si Untergitters jede Struktur 25% Si. Die allgemeine Formel Gl. (4.1) wird für diesen speziellen Fall modifiziert und die Bildungsenergie pro Atom für die ECE ist definiert als

$$E_f^{ECE}(\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{Si}_{(a+b)/3}) = \frac{1}{a+b} \left[ E(a,b) - \frac{a}{3}E(\text{Co}_3\text{Si}) - \frac{b}{3}E(\text{Mn}_3\text{Si}) \right]. \quad (5.1)$$

Dabei sind  $E(a,b)$ ,  $E(\text{Co}_3\text{Si})$  und  $E(\text{Mn}_3\text{Si})$  die DFT-Gesamtenergien der Struktur  $\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{Si}_{(a+b)/3}$  und von  $\text{Co}_3\text{Si}$  bzw.  $\text{Mn}_3\text{Si}$ . Die Werte aus den beiden Cluster-Entwicklungen werden mit den entsprechenden DFT-Werten in Abb. 5.2 verglichen, die Übereinstimmung ist größtenteils exzellent.

Beim Vergleich der MCE mit den DFT-Werten (rechter Teil von Abb. 5.2) gibt es ein Spinmoment bei einer Mn Konzentration von 37.5%, das weit über die Einhüllende hinausragt. Dieser Wert gehört zu einer Struktur mit der Formel  $\text{Co}_3\text{Mn}_3\text{Si}_2$ . In dieser Struktur ist das Mn Untergitter vollständig mit Co Atomen besetzt, die Mn Atome besetzen dagegen das Co Untergitter. Bemerkenswert ist, dass die magnetischen Momente *aller* Atome (auch der Mn Atome auf Co Plätzen) parallel ausgerichtet sind. Das führt für die achtatomige Zelle zu einem Gesamtspinmoment von  $10.36 \mu_B$  oder  $1.73 \mu_B/\text{Atom}$  (zum Vergleich:  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  hat  $1.67 \mu_B/\text{Atom}$  und in einer solchen Zellengröße  $M_{tot} = 10 \mu_B$ ). Das nicht ganzzahlige Gesamtspinmoment zeigt, dass diese Struktur definitiv kein Halbmetall ist. Die Bildungsenergie dieser Struktur ist allerdings



**Abb. 5.2:** Vergleich der Resultate aus den DFT Rechnungen mit den Werten der Cluster-Entwicklungen, links für die Bildungsenergie (ECE) und rechts für das Gesamtspinmoment (MCE). Die Übereinstimmung ist für beide CEs exzellent.

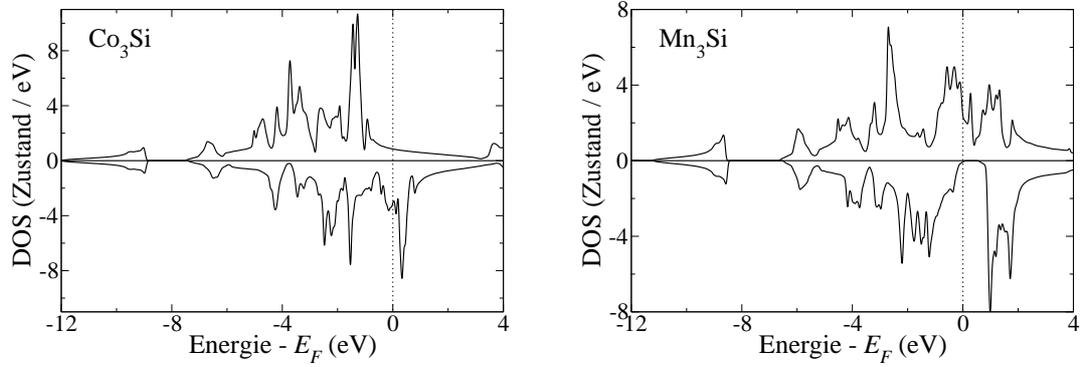
0.1 eV/Atom und liegt damit ca. 0.25 eV/Atom über der Grundzustandslinie.

## 5.2 Eigenschaften von $\text{Co}_3\text{Si}$ und $\text{Mn}_3\text{Si}$

Die beiden Referenzstrukturen  $\text{Co}_3\text{Si}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  können jeweils als extrem gestörtes  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  aufgefasst werden. In dem Fall hat  $\text{Co}_3\text{Si}$  ein  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisite auf jedem Mn Platz und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  hat  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  Antisites auf jedem Co Platz. Mit steigender Mn Konzentration wird die Gitterkonstante in der Folge  $\text{Co}_3\text{Si}$  ( $a = 5.581 \text{ \AA}$ ),  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ( $a = 5.629 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  ( $a = 5.639 \text{ \AA}$ ) größer.

Die Abb. 5.3 zeigt die Zustandsdichten der Materialien. Im Fall von  $\text{Co}_3\text{Si}$  gibt es einen sehr breiten Zustand an der Fermi-Energie im Minoritätskanal, der als “Co Defektzustand” interpretiert werden kann. In diesem Fall ist dieser Zustand allerdings derart ausgeprägt, dass man  $\text{Co}_3\text{Si}$  nicht mit Halbmetallizität in Verbindung bringen würde. Die Spinpolarisation  $P = -56\%$  ist gemäß der Definition nach Gl. (3.2) negativ.  $\text{Mn}_3\text{Si}$  zeigt dagegen eine Bandlücke im Minoritätskanal. Allerdings liegt die Fermi-Energie in diesem Material unterhalb dieser Lücke, so dass es kein Halbmetall ist. Dennoch weist  $\text{Mn}_3\text{Si}$  eine sehr hohe Spinpolarisation von 93% auf.

Die magnetischen Momente sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Hier kann von dem bekannten Verhalten der Defekte extrapoliert werden. Das Moment des  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Atoms in  $\text{Co}_3\text{Si}$  ist etwas erhöht im Vergleich zum Spinmoment des regulären Co Atoms. Das Moment des  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  Atoms ist antiparallel zum  $\text{Mn}_{\text{Mn}}$  Atom ausgerichtet. Die Beträge der Spinmomente sind in  $\text{Mn}_3\text{Si}$  etwas geringer als bei  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Die Gesamtspinmomente sind für beide Referenzstrukturen nicht ganzzahlig.



**Abb. 5.3:** Die totalen Zustandsdichten von  $\text{Co}_3\text{Si}$  (links) und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  (rechts). Die Ähnlichkeiten zu  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  sind unverkennbar. Allerdings ist die Bandlücke in  $\text{Co}_3\text{Si}$  vollständig vom “Defektzustand” geschlossen.  $\text{Mn}_3\text{Si}$  zeigt eine Bandlücke, diese liegt aber oberhalb der Fermi-Energie.

$\text{Co}_3\text{Si}$		$\text{Mn}_3\text{Si}$	
$\text{Co}_{\text{Co}}$	1.23	$\text{Mn}_{\text{Co}}$	-0.77
$\text{Co}_{\text{Mn}}$	1.49	$\text{Mn}_{\text{Mn}}$	2.47
Si	-0.03	Si	0.03
$M_{\text{tot}}$	3.79	$M_{\text{tot}}$	1.01

**Tab. 5.1:** Die Spinnmomente der Atome und das Gesamtspinnmoment  $M_{\text{tot}}$  von  $\text{Co}_3\text{Si}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  (in Einheiten von  $\mu_B$ ).

## 5.3 Neue Grundzustände

Mit dem ECE-Hamiltonian können die Bildungsenergien nach Gl. (5.1) von sehr vielen geordneten Strukturen berechnet und deren Stabilität verglichen werden. In dieser Arbeit wurden drei Methoden zur Auswahl der Strukturen verwendet:

1. Es wurden alle nicht symmetrieäquivalenten Einheitszellen bis zu einer Größe von 20 Atomen (also 15 Co/Mn Plätze) bestimmt und die entsprechenden Energien berechnet (ca. 14000 verschiedene Strukturen).
2. In einer einfach tetragonalen Zelle mit 32 Atomen (24 Co/Mn Plätze) wurden *alle* kombinatorisch möglichen Konfigurationen belegt und berechnet ( $2^{24} \approx 16.7$  Millionen Strukturen).
3. In einer kubischen Zelle mit 128 Atomen (96 Co/Mn Plätze) wurden 20 Millionen Konfigurationen zufällig bestimmt und berechnet. (Alle  $2^{96} \approx 8 \cdot 10^{28}$  Möglichkeiten können trotz des einfachen ECE-Hamiltonians nicht berechnet werden.) Dieser Punkt erlaubt natürlich keine systematische Untersuchung, da aber alle so berechneten Energien innerhalb der Grundzustandslinie von den Punkten 1 und 2 liegen, gibt er zusätzliches Vertrauen in die ECE.

Durch Vergleich der Bildungsenergien kann die Grundzustandslinie der Legierung bestimmt werden. Allgemein gesagt: Eine Struktur  $\sigma$  trägt zur Grundzustandslinie bei, wenn die lineare Interpolation der Energien der stabilen Strukturen mit der nächst größten und der nächst kleinsten Konzentration energetisch ungünstiger ist als die Bildungsenergie von  $\sigma$ . Dieser Sachverhalt lässt sich in eine mathematische Bedingung fassen. Für drei Strukturen  $\alpha$ ,  $\sigma$  und  $\beta$  mit Konzentrationen  $x(\alpha) < x(\sigma) < x(\beta)$ , die für ihre jeweilige Konzentration die kleinste Bildungsenergie haben, muss die Struktur  $\sigma$  die Bedingung

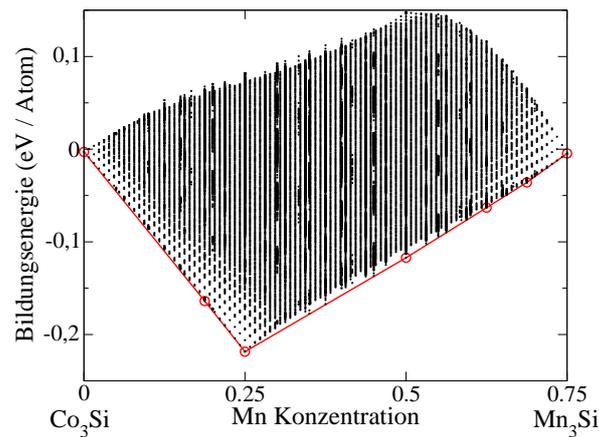
$$E_f^{ECE}(\sigma) < \frac{x(\sigma) - x(\beta)}{x(\alpha) - x(\beta)} E_f^{ECE}(\alpha) + \frac{x(\sigma) - x(\alpha)}{x(\beta) - x(\alpha)} E_f^{ECE}(\beta) \quad (5.2)$$

erfüllen [65], um Teil der Grundzustandslinie bei  $x(\sigma)$  zu sein. Wenn Gleichung (5.2) erfüllt ist, hat eine Mischung aus den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  eine höhere Energie als die Struktur  $\sigma$ .

Das Ergebnis dieser “direkten Abzählung” ist in Abb. 5.4 zu sehen. Die ideale L2<sub>1</sub> Struktur von Co<sub>2</sub>MnSi ist der globale Grundzustand. Bei anderen Mn Konzentrationen gibt es noch weitere, bisher unbekannte Grundzustände, deren Eigenschaften im Folgenden diskutiert werden.

### 5.3.1 Der Co-reiche Grundzustand

Der Grundzustand auf der Co-reichen Seite hat die Formel Co<sub>9</sub>Mn<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> und entspricht damit einem Co<sub>Mn</sub> Antisite in einer 16-atomigen Einheitszelle. Seine Struktur und Zustandsdichte sind in Abb. 5.5 gezeigt. Diese Verbindung ist im Prinzip von den Untersuchungen zu den Defekten (Kap. 4) bekannt. Sie zeigt einen sehr breiten Defektzustand



**Abb. 5.4:** Die Bildungsenergien nach Gl. (5.1) von geordneten Strukturen des pseudo-binären  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  in Einheitszellen mit bis zu 128 Atomen aus direkter Abzählung. Die rote Linie verbindet die Grundzustände. Für  $T = 0$  K werden neben den zwei trivialen Strukturen ( $\text{Co}_3\text{Si}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$ ) und der bekannten  $L_{21}$  Struktur von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  vier neue Grundzustände vorhergesagt.

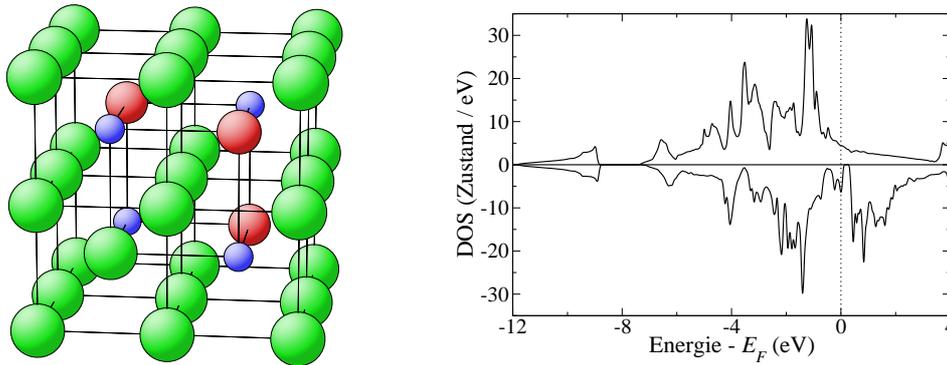
an der Fermi-Energie, der die Halbmetallizität komplett vernichtet. Die verbleibende Spinpolarisation beträgt nur  $P = -19\%$ . Demzufolge ist diese Struktur (wie erwartet) für eventuelle Spintronikanwendungen ungeeignet.

### Co-reiche Strukturen – der Defektzustand

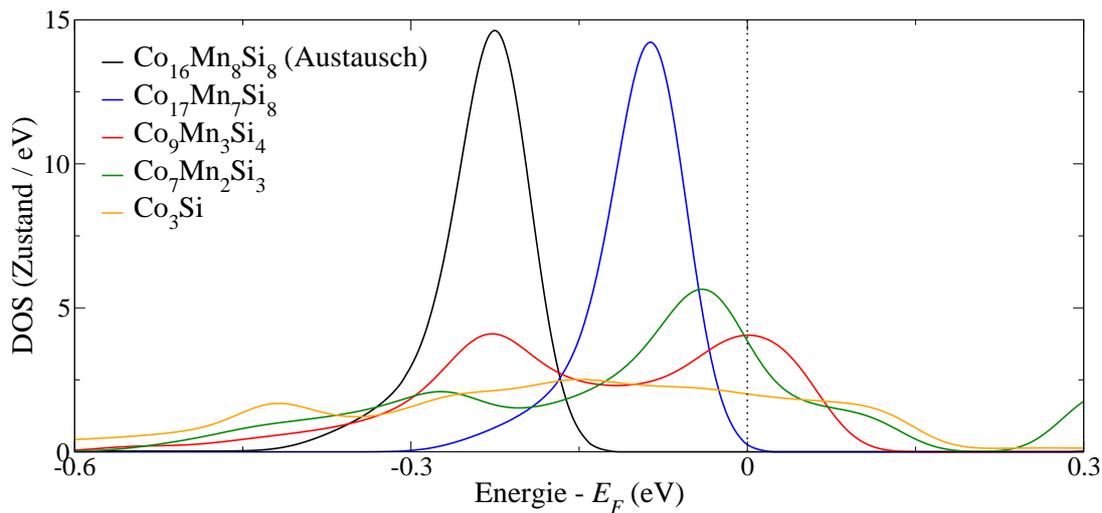
Co Atome auf Mn Plätzen führen zu Defektzuständen, die die Halbmetallizität bedrohen. Aus den elektronischen Eigenschaften mehrerer Co-reicher Strukturen, die in der Nähe der Grundzustandslinie (Abb. 5.4) liegen, sollen die Eigenschaften des Defektzustandes abgeleitet werden. Der Defektzustand hat  $3d-e_g$ -Charakter und zeigt keine Hybridisierung mit den Bändern der regulären Atome. In Abbildung 5.6 wird die Spin-down-Zustandsdichte des Defektzustands in der Nähe der Fermi-Energie für einige Strukturen gezeigt. Eine Integration der Zustandsdichte von  $-\infty$  bis  $E_F$  ergibt für alle Strukturen eine gleich große Fläche, die ca. 1.4 Elektronen entspricht. Die Form des Defektzustands ändert sich allerdings sehr stark. Mit steigender Anzahl von Co Atomen auf Mn Plätzen wird die Bandbreite sehr schnell größer, so dass die Fermi-Energie berührt und die Spinlücke geschlossen wird.

### 5.3.2 Die Mn-reichen Grundzustände

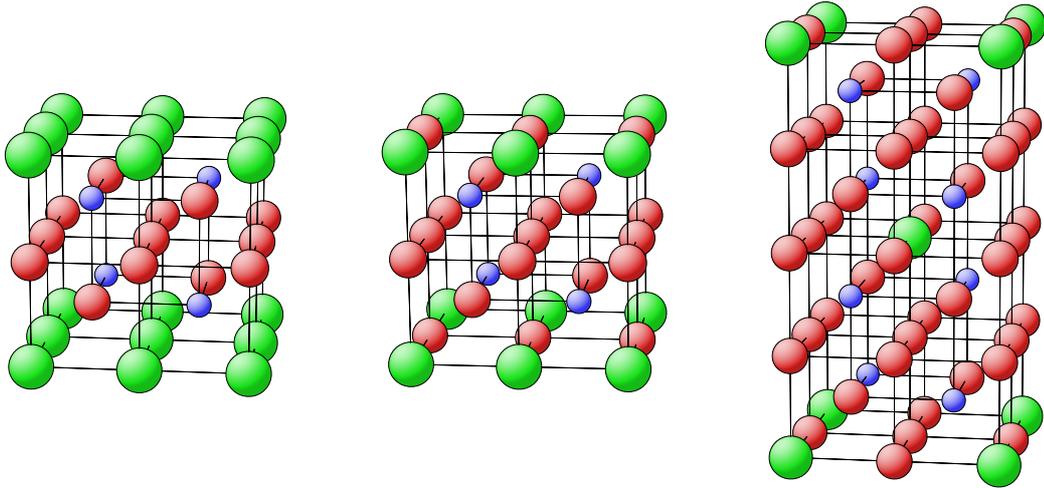
Die Mn-reichen Grundzustände haben die Zusammensetzungen  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$  und  $\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$ , ihre Strukturen sind in Abb. 5.7 dargestellt. Bei  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  wird eine Ebene von Co Atomen vollständig durch Mn Atome ersetzt, so dass sich Co und Mn Ebenen abwechseln. In dieser Form haben die verbleibenden Co Atome immer noch die-



**Abb. 5.5:** Links: Die Struktur des Co-reichen Grundzustands  $\text{Co}_9\text{Mn}_3\text{Si}_4$  (Co – grün, Mn – rot und Si – blau). Rechts: Totale Zustandsdichte von  $\text{Co}_9\text{Mn}_3\text{Si}_4$ , die Bandlücke ist nahezu vollständig durch den Co Defektzustand geschlossen.



**Abb. 5.6:** Die auf die  $d$ -Orbitale projizierte Minoritätszustandsdichte des Co Defektzustands einiger Co-reicher Strukturen in der Nähe der Fermi-Energie. Der Defektzustand ist bei den beiden 32-atomigen Zellen  $\text{Co}_{16}\text{Mn}_8\text{Si}_8$  (Co–Mn Austausch) und  $\text{Co}_{17}\text{Mn}_7\text{Si}_8$  ( $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Antisite) noch recht schmal. Er wird mit steigender Anzahl von Co Atomen auf Mn Plätzen sehr schnell breiter, so dass er die Fermi-Energie berührt und die Halbmetallizität vernichtet. Die Kurven wurden zur besseren Darstellung mit einer Gauss-Funktion mit einer FWHM (full width at half maximum) von 25 meV verbreitert.



**Abb. 5.7:** Die Strukturen der neuen Mn-reichen Grundzustände  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  (links),  $\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$  (Mitte) und  $\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$  (rechts). (Co – grün, Mn – rot und Si – blau)

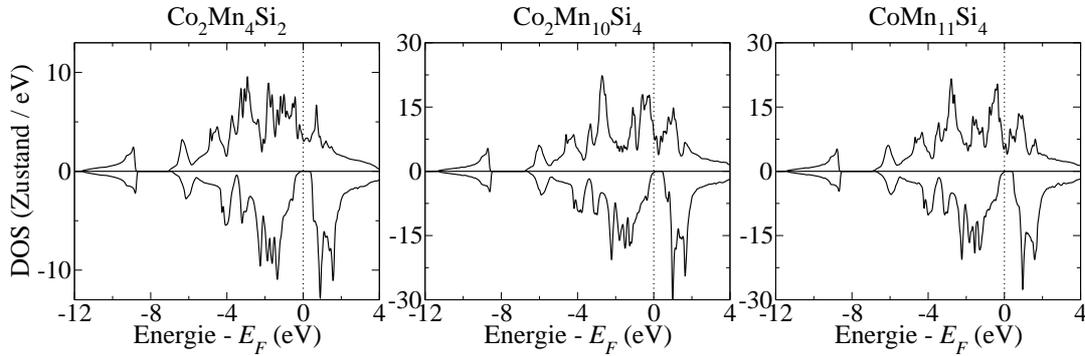
selben nächsten Nachbarn wie in idealem  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Für Heusler-Legierungen  $M_2\text{MnSi}$  (mit  $M = \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$ ) wurde gefunden, dass die  $M$ -Si Bindungen wesentlich stärker als die Mn-Si Bindungen sind [116]. Dieses Verhalten finden wir hier auch in den Mn-reichen Grundzuständen. In idealem  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  sind die Abstände der nächsten Nachbarn  $d_{\text{Co-Si}} = d_{\text{Co-Mn}} = 2.438 \text{ \AA}$ . In  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  betragen die Abstände  $d_{\text{Co-Si}} = 2.420 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{Co-Mn}} = 2.451 \text{ \AA}$ . Die Mn-Si Ebenen zeigen eine leichte Relaxation der Atome, die zu verkürzten Co-Si Abständen führt. In den anderen Strukturen  $\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$  und  $\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$ , bei denen weitere Mn Atome in die verbliebenen Co Ebenen integriert werden, sieht es ähnlich aus. Die drei Strukturen folgen dem allgemeinen Trend, dass Grundzustände sehr symmetrische Strukturen in relativ kleinen Einheitszellen haben.

Die Spinnomente sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Es gibt klare Trends für die Spinnomente in Abhängigkeit von der Mn Konzentration. Mit steigender Mn Konzentration verringern sich sowohl die Co als auch die  $\text{Mn}_{\text{Mn}}$  Momente. Das induzierte Spinnmoment des Si Atoms dreht seine Orientierung und liegt schließlich parallel zu den anderen Momenten, bleibt vom Betrag aber weiterhin sehr klein. Die  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  Momente koppeln auch hier antiparallel zu den anderen Atomen mit nahezu konstantem Spinnmoment von etwa  $-0.6 \mu_B$ . Die beiden Kompositionen  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  und  $\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$  haben ein ganzzahliges Gesamtspinnmoment.

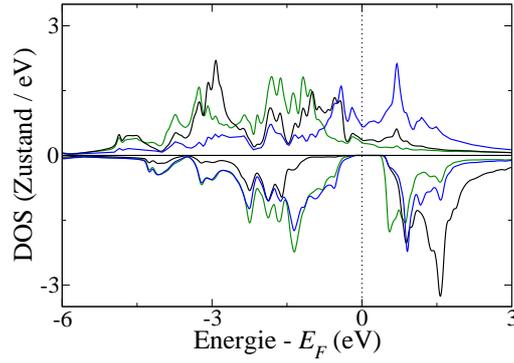
Die Zustandsdichten der drei Grundzustände sind in Abb. 5.8 dargestellt. Sie zeigen große Ähnlichkeit mit der Zustandsdichte von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Im Minoritätskanal haben alle drei Strukturen eine Lücke. Allerdings liegt nur in  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  die Fermi-Energie tief genug, so dass es auch eine Spinlücke von  $0.13 \text{ eV}$  gibt. Diese bisher unbekannt Verbindung ist also ein Halbmetall. Die anderen beiden Strukturen haben dagegen jeweils kleine Zustandsdichten an der Fermi-Energie, die zu (immer noch sehr hohen) Spinpolarisationen von 94% bzw. 93% führen.

Struktur	Co	Mn <sub>Mn</sub>	Mn <sub>Co</sub>	Si	$M_{tot}$
Co <sub>2</sub> MnSi	1.07	2.91		-0.04	5.00
Co <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	0.99	2.61	-0.62	0.00	6.00
Co <sub>2</sub> Mn <sub>10</sub> Si <sub>4</sub>	0.83	2.42	-0.58	0.02	8.00
CoMn <sub>11</sub> Si <sub>4</sub>	0.68	2.40	-0.65	0.03	6.02
Mn <sub>3</sub> Si		2.47	-0.77	0.03	1.01

**Tab. 5.2:** Die Spinmomente der Atome und das Gesamtspinmoment (in  $\mu_B$ ) der Mn-reichen Grundzustände. Zum Vergleich werden auch Co<sub>2</sub>MnSi und Mn<sub>3</sub>Si mit aufgeführt.



**Abb. 5.8:** Die totalen Zustandsdichten der Mn-reichen Grundzustände Co<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (links), Co<sub>2</sub>Mn<sub>10</sub>Si<sub>4</sub> (Mitte) und CoMn<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> (rechts). Eine Lücke zeigen alle drei, allerdings liegt nur bei Co<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> die Fermi-Energie tief genug, so dass es auch eine echte Bandlücke und damit Halbmetallizität gibt.



**Abb. 5.9:** Die Zustandsdichte der  $d$ -Orbitale des neuen Grundzustands  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  (Co – grün, reguläres Mn – schwarz, Mn Atom auf Co Platz – blau). Im Minoritätskanal ist die DOS des Mn Atoms auf dem Co Platz praktisch identisch mit der DOS des Co Atoms.

Atom, Spin	$\text{Co}_2\text{MnSi}$	$\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$
Co $\uparrow$	4.04	4.00
Co $\downarrow$	2.97	3.01
Mn <sub>Mn</sub> $\uparrow$	3.84	3.68
Mn <sub>Mn</sub> $\downarrow$	0.96	1.11
Mn <sub>Co</sub> $\uparrow$	—	2.14
Mn <sub>Co</sub> $\downarrow$	—	2.75

**Tab. 5.3:** Ergebnis der Integration der Zustandsdichte der  $d$ -Orbitale über die besetzten Zustände (von  $-\infty$  bis  $E_F$ ) für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und den neuen Grundzustand  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$ . Die zwei Elektronen, die durch die Ersetzung von Co ( $7d$ ) mit Mn ( $5d$ ) fehlen, werden ausschließlich aus dem Majoritätskanal genommen.

Interessant ist das Verhalten der Mn Atome auf Co Plätzen in  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$ . In Abbildung 5.9 wird deutlich, dass die Minoritätszustandsdichten der  $d$ -Elektronen vom regulären Co Atom und dem Mn<sub>Co</sub> Atom nahezu identisch sind. Die Integration der Zustandsdichte über die besetzten Orbitale (Tab. 5.3) bestätigt dieses Bild. Das Mn<sub>Co</sub> Atom hat, ebenso wie das reguläre Co Atom, drei  $d$ -Elektronen im Minoritätskanal. Der Unterschied in der Anzahl der Valenzelektronen (Co  $7d$ , Mn  $5d$ ) wird also ausschließlich im Majoritätskanal ausgeglichen. Das führt zu einer Beziehung zwischen dem Gesamtspinmoment  $M_{tot} = 6 \mu_B$  und der Anzahl der Valenzelektronen  $N_V = 54$ , die  $M_{tot} = N_V - 48$  lautet. In Anbetracht der Tatsache, dass die Einheitszelle von  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  doppelt so viele Atome hat wie  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , erhalten wir also eine modifizierte Slater-Pauling-Regel für diese Struktur.

## 5.4 Mn-reiche Strukturen – Slater-Pauling-Verhalten

Die Halbmetallizität und das modifizierte Slater-Pauling-Verhalten des Grundzustandes  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  legen es nahe, einen Blick auf die Eigenschaften anderer Mn-reicher Strukturen zu werfen. Die Daten aus DFT-Rechnungen sind in Tabelle 5.4 gesammelt. Für Mn Konzentrationen zwischen 25% und 60% zeigen viele dieser Strukturen eine Spinlücke, die mit steigender Mn Konzentration kleiner wird und für Mn Konzentrationen über 60% verschwindet. Das dazugehörige ganzzahlige Gesamtspinmoment  $M_{tot}$  lässt sich mit der Anzahl der Valenzelektronen  $N_V$  in folgende Beziehung setzen:

$$M_{tot} = N_V - 24n_{\text{Si}}. \quad (5.3)$$

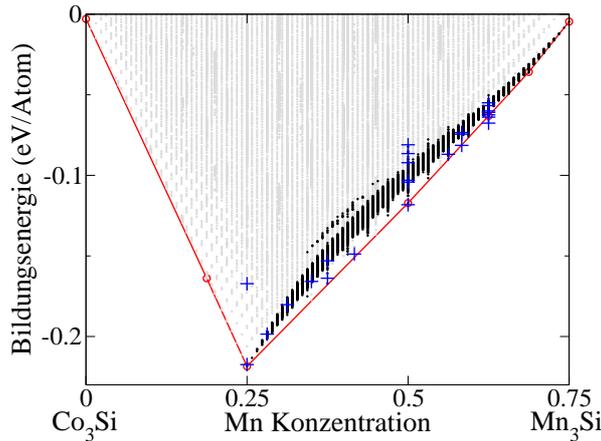
Damit wird die originale Slater-Pauling-Regel aus Ref. [86], die das Verhalten von verschiedenen Heusler-Legierungen in stöchiometrisch besetzter  $\text{L}_{21}$  Struktur beschreibt, auf nicht stöchiometrische Mn-reiche Kompositionen von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  erweitert. Die Größe der Einheitszelle wird dabei durch die Anzahl der Si Atome,  $n_{\text{Si}}$ , berücksichtigt. Die Mn Atome auf Co Plätzen verhalten sich im Minoritätskanal wie die Co Atome, die sie ersetzen und zeigen ähnliche Zustandsdichten wie in Abb. 5.9. Das Hybridisierungsschema aus Abschnitt 3.3.1 ist demzufolge auch für eine große Anzahl Mn-reicher Strukturen erfüllt und damit die Halbmetallizität möglich.

Mit der Cluster-Entwicklung für das Gesamtspinmoment wird für alle Strukturen, deren Bildungsenergie bereits berechnet wurde, das Spinmoment berechnet und überprüft, ob sie die erweiterte SP-Regel Gl. (5.3) im Rahmen der Toleranz, die durch den Cross-validation Wert ( $C_{CVS}^{MCE} = 0.05 \mu_B/\text{Atom}$ ) gegeben ist, erfüllen. Abbildung 5.10 zeigt, dass das für viele Strukturen in der Nähe der Grundzustandslinie der Fall ist. In diesem Bereich liegen auch die Punkte der Strukturen, deren Halbmetallizität mittels DFT-Rechnungen explizit nachgewiesen wurde. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass viele dieser Strukturen eine Bandlücke haben, sehr hoch und ein großer Bereich potenziell halbmetallischer Strukturen kann identifiziert werden.

5 Cluster-Entwicklung für pseudo-binäres  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$

Struktur	$N_V$	$M_{tot}$ ( $\mu_B$ )	$N_V - M_{tot}$	$E_S$ (eV)
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	29	5.00	24	0.35
$\text{Co}_{15}\text{Mn}_9\text{Si}_8$	230	38.00	192	0.38
$\text{Co}_7\text{Mn}_5\text{Si}_4$	114	18.00	96	0.35
$\text{Co}_8\text{Mn}_7\text{Si}_5$	141	21.00	120	0.34
$\text{Co}_6\text{Mn}_6\text{Si}_4$	112	16.00	96	0.20
$\text{Co}_6\text{Mn}_6\text{Si}_4$	112	16.00	96	0.32
$\text{Co}_4\text{Mn}_5\text{Si}_3$	83	11.00	72	0.19
$\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$	54	6.00	48	0.13
$\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$	54	6.00	48	0.14
$\text{Co}_4\text{Mn}_8\text{Si}_4$	108	12.00	96	0.11
$\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$	54	6.00	48	0.35
$\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$	54	6.00	48	0.17
$\text{CoMn}_2\text{Si}$	27	3.00	24	0.29
$\text{Co}_3\text{Mn}_9\text{Si}_4$	106	10.00	96	0.08
$\text{Co}_2\text{Mn}_7\text{Si}_3$	79	7.00	72	0.09
$\text{Co}_2\text{Mn}_7\text{Si}_3$	79	7.00	72	0.07
$\text{Co}_2\text{Mn}_7\text{Si}_3$	79	7.00	72	0.09
$\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$	104	8.00	96	—
$\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$	104	8.00	96	—
$\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$	104	8.00	96	0.04
$\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$	104	8.00	96	0.10
$\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$	104	8.00	96	0.02
$\text{CoMn}_5\text{Si}_2$	52	4.00	48	0.03
$\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Si}_4$	104	8.00	96	0.12
$\text{CoMn}_5\text{Si}_2$	52	4.00	48	0.04
$\text{CoMn}_8\text{Si}_3$	77	5.00	72	—
$\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$	102	6.02	95.98	—
$\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$	102	6.01	95.99	—
$\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$	102	6.02	95.98	—
$\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$	102	6.01	95.99	—
$\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$	102	6.01	95.99	—
$\text{CoMn}_{11}\text{Si}_4$	102	6.00	96	—

**Tab. 5.4:** Ergebnisse der DFT-Rechnungen für verschiedene Mn-reiche Kompositionen von  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  (Anzahl der Valenzelektronen  $N_V$ , Gesamtspinmoment  $M_{tot}$  und Spinlücke  $E_S$ ). Für eine Komposition sind die Strukturen absteigend nach ihrer Bildungsenergie Gl. (5.1) sortiert.



**Abb. 5.10:** Direkte Numerierung und Test der erweiterten Slater-Pauling-Regel. Die grauen Punkte sind die berechneten Bildungsenergien aller betrachteter Strukturen, die schwarzen Punkte markieren Strukturen, welche die erweiterte SP-Regel Gl. (5.3) erfüllen und damit potenzielle Halbmetalle sind. Die blauen Kreuze zeigen Strukturen, deren Halbmetallizität mittels DFT-Rechnungen nachgewiesen wurde.

## 5.5 Thermische Stabilität – Monte Carlo Simulationen

Die DFT-Rechnungen zu den Defekten haben gezeigt, dass selbst stöchiometrisches  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  eine hohe Ordnung haben muss, um die Bandlücke zu erhalten. Das führt zu der Frage, inwieweit thermische Unordnung die Eigenschaften des Materials beeinflusst. Mit Monte-Carlo-Simulationen wird die Abhängigkeit der Defektkonzentration von der Temperatur untersucht. Dabei wird die Cluster-Entwicklung für die Bildungsenergie verwendet, um die Energie der verschiedenen Konfigurationen zu berechnen (es werden also weiterhin nur Wechselwirkungen zwischen den Co und Mn Atomen berücksichtigt). Die thermodynamische Größe, die das Verhalten des Materials bei endlichen Temperaturen bestimmt, ist die freie Energie,  $F = E - TS$ . Für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  sollten im Prinzip die Beiträge vom strukturellen Anteil, den magnetischen Anregungen und die freie Energie der Gitterschwingungen berücksichtigt werden. Die letztere Größe kann berechnet werden, wenn das Phononspektrum bekannt ist [117].

Da sowohl die Masse als auch die Bindungsstärke der Co und Mn Atome sehr ähnlich sind, erwarten wir im Phononenspektrum von idealen und nichtidealen Proben nur sehr geringe Unterschiede. Damit wird sich der Beitrag zur freien Energie in beiden Fällen auch nur wenig unterscheiden und kann vernachlässigt werden.

Im Zusammenhang mit magnetischen Anregungen bleibt festzuhalten, dass die meisten Defekte parallel an die regulären Atome koppeln. Unterhalb der (gemessenen) Curie-Temperatur von  $T_C = 985$  K bestehen die magnetischen Anregungen für ideale und nichtideale Proben aus kleinen Schwingungen um die durchschnittliche Magnetisierung. Wegen dieser Ähnlichkeit der Anregungen heben sich die magnetischen Beiträge zur

freien Energie auf. Der einzige Defekt, der antiparallel an die regulären Spinmomente koppelt, ist das Mn Atom auf dem Co Platz. Die Energie, um die magnetische Orientierung des Mn Atoms in die parallele Richtung zu drehen, beträgt  $E_{mag} = 1.1$  eV (zusätzlich zur Defektbildungsenergie). Solche Spinanregungen sind bei den hier relevanten Temperaturen sehr unwahrscheinlich. Demzufolge wird auch der magnetische Beitrag zu den Unterschieden der freien Energie vernachlässigt.

Die MC-Simulationen proben den Konfigurationsraum eines kanonischen Ensembles im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Ergebnisse, die im Folgenden präsentiert werden, wurden in Simulationszellen mit 6144 Atomen erzielt. Tests mit größeren Zellen mit 12000 Atomen ergaben dieselben Resultate. Ein MC-Lauf beginnt mit einer zufälligen Besetzung des Gitters. Die Mn Atome vertauschen ihre Plätze mit zufällig ausgewählten nächsten oder übernächsten Co Nachbarn. Die Energie der verschiedenen Konfigurationen wird mit dem ECE Hamiltonian berechnet und der Austausch mit dem Metropolis-Kriterium [118] akzeptiert. Um den Ordnungsgrad der Probe zu bestimmen, wird das Verhältnis von Co Atomen auf Mn Plätzen,  $n_{\text{Co}}$ , zu der Anzahl der Mn Plätze,  $N_{\text{Mn}}$ ,

$$c_{\text{Co}} = \frac{n_{\text{Co}}}{N_{\text{Mn}}} \quad (5.4)$$

ausgewertet.

### 5.5.1 MC für $\text{Co}_2\text{MnSi}$ mit idealer und leicht abweichender Stöchiometrie

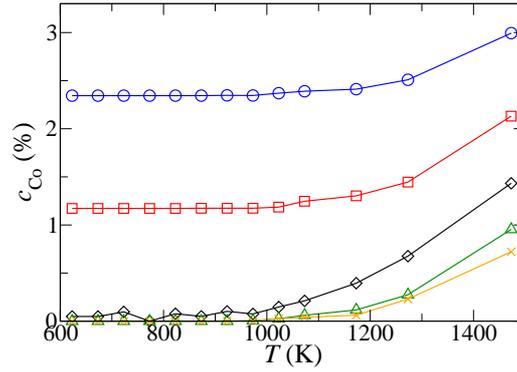
Die Ergebnisse der MC-Simulationen für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mit idealer und leicht abweichender Stöchiometrie ( $\pm 1, \pm 2\%$ ) sind in Abb. 5.11 dargestellt. Sie zeigen, dass die Probe mit idealer Stöchiometrie für Temperaturen  $T < 1000$  K nahezu perfekt geordnet ist und die Defektkonzentration bei etwa 1‰ liegt. Erst bei höheren Temperaturen führt die thermische Unordnung zur Bildung eines größeren Anteils von Defekten. Die Mn-armen Proben haben durch die zusätzlichen Co Atome schon ein Grundniveau an Defekten. Auch hier werden weitere Defekte erst ab ca. 1000 K thermisch angeregt. Bei den Mn-reichen Proben sind die Defektkonzentrationen für  $T < 1000$  K noch etwas geringer als in der stöchiometrischen Probe. Mit leichtem Mn Überschuss kann also die Bildung von  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  Defekten unterdrückt werden. Es sollte also durch die richtige Wahl der Annealing-Bedingungen möglich sein, Proben mit einem sehr hohen Ordnungsgrad herzustellen.

Die freie Energie kann durch thermodynamische Integration der spezifischen Wärme entlang eines thermodynamisch reversiblen Pfades berechnet werden [119]

$$F = E - TS = E - T \left( S_0 + \int_{T_0}^T dT' \frac{C_V(T')}{T'} \right). \quad (5.5)$$

Die spezifische Wärme wird bei MC-Simulationen eines kanonischen Ensembles aus den Fluktuationen der inneren Energie bestimmt

$$C_V(T) = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (5.6)$$



**Abb. 5.11:** Die Temperaturabhängigkeit des Anteils der Co Atome auf Mn Plätzen für verschiedene Kompositionen (blaue Kreise: 4144 Co und 2000 Mn Atome, rote Quadrate: 4120 Co und 2024 Mn Atome, schwarze Diamanten: 4096 Co und 2048 Mn Atome (stöchiometrische Komposition), grüne Dreiecke: 4072 Co und 2072 Mn Atome, orange-farbene Kreuze: 4048 Co und 2096 Mn Atome). Für Temperaturen unter 1000 K zeigt die stöchiometrische Probe nur 1‰ Co Defekte und ist nahezu perfekt geordnet.

Dabei wird hier, wie oben bereits erwähnt, nur der Beitrag der Konfiguration berücksichtigt. Für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mit stöchiometrischer Komposition ist der Referenzpunkt der Entropie  $S_0(T_0 = 0 \text{ K}) = 0 \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ . Für Temperaturen  $T < 350 \text{ K}$  sind die Fluktuationen der inneren Energie so gering, dass die Entropie praktisch  $0 \frac{\text{eV}}{\text{K Atom}}$  ist. Selbst bei  $T = 800 \text{ K}$  ist der Anteil  $TS = 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$  an der freien Energie  $F \approx -0.218 \text{ eV/Atom}$  noch sehr gering.

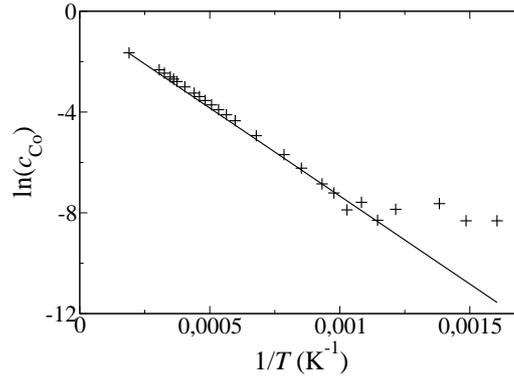
Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Temperatur wurde mit Monte-Carlo-Simulationen und einem erweiterten Heisenberg-Modell, dessen Parameter an *ab initio* Daten gefittet wurden, in Ref. [120] für stöchiometrisches  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  in perfekter  $L2_1$  Struktur untersucht. Die Spinpolarisation ist für  $T < 0.27 T_C$  ( $\approx 266 \text{ K}$ ) nahezu 100% und fällt für höhere Temperaturen schnell ab. Die Proben mit einem hohen Ordnungsgrad sollten also bei tiefen Temperaturen eine sehr hohe Spinpolarisation zeigen.

### Analytische Thermodynamik

Da die Defektkonzentrationen so gering sind, können die Defekte näherungsweise als unabhängig voneinander betrachtet und die freie Energie  $F = E - TS$  auch analytisch bestimmt werden. Für die Entropie  $S = k_B \ln(\Omega)$  kann die Anzahl der Mikrozustände

$$\Omega_n = \binom{N_{\text{Mn}}}{n} \binom{N_{\text{Co}}}{n} \quad (5.7)$$

mit  $N_{\text{Co}}$  als Anzahl der Co Plätze und  $N_{\text{Mn}}$  als Anzahl der Mn Plätze berechnet werden. Für  $n$  unabhängige Co–Mn Antistrukturdefekte mit der Bildungsenergie  $E_f = 1.2 \text{ eV}$



**Abb. 5.12:** Arrhenius-Darstellung der Konzentration von Co Atomen auf Mn Plätzen für die stöchiometrische Komposition. Die Kreuze zeigen die MC-Resultate und die durchgezogene Linie zeigt die analytische Lösung Gl. (5.10).

erhält man

$$F_n = E_0 + nE_f - k_B T \ln(\Omega_n). \quad (5.8)$$

Dabei ist  $E_0$  die Konfigurationsenergie von idealem  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Die Berechnung der Fakultäten erfolgt näherungsweise mit der Stirling-Formel

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x. \quad (5.9)$$

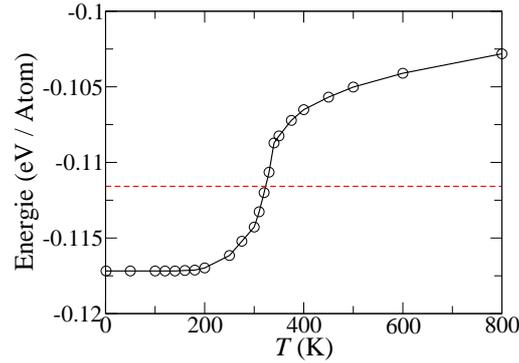
Die Bestimmung des Minimums der freien Energie  $\frac{d}{dn}F_n = 0$  führt auf den Ausdruck für die Konzentration der Co-Mn Antistrukturdefekte

$$c_{\text{Co-Mn}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{E_f}{2k_B T}\right). \quad (5.10)$$

Da jeder Co-Mn Austausch zu einem Co Atom auf einem Mn Platz führt, können die Ergebnisse aus Gl. (5.10) mit den MC-Resultaten der Defektkonzentration nach Gl. (5.4) verglichen werden. Die Arrhenius-Darstellung in Abb. 5.12 zeigt die exzellente Übereinstimmung zwischen den MC-Resultaten und der analytischen Lösung für die stöchiometrische Probe. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen sind ein numerisches Artefakt. Gleichung (5.10) erlaubt für tiefe Temperaturen beliebig kleine Zahlenwerte für die Defektkonzentration. Dagegen wird die Defektkonzentration der MC-Simulation aus einer diskreten Anzahl von Atomen berechnet. Die kleinstmögliche (nichttriviale  $c = 0$ ) Defektkonzentration der MC-Simulation ( $\ln \frac{1}{4096} \approx -8.3$ ) führt daher bei sehr tiefen Temperaturen zu Abweichungen vom analytischen Resultat. Den Abstand zwischen der analytischen Lösung und den MC-Ergebnissen könnte man mit größeren Zellen, die feinere Konzentrationsänderungen erlauben, verringern.

### 5.5.2 MC für $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$

Beim Grundzustand  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  hat der Co-Mn Austausch eine Bildungsenergie von 1.15 eV. Es kann ein weiterer Defekt auftreten, bei dem ein Co Atom mit einem übernäch-



**Abb. 5.13:** Energie pro Atom über der Temperatur aus MC-Simulationen mit 4000 Co und 8000 Mn Atomen (entspricht Grundzustand  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  bei  $T = 0$  K). Die rote gestrichelte Linie zeigt den Unterschied der Bildungsenergie (pro Atom) zwischen Grundzustand  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  und einer linearen Interpolation zwischen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$ . Der Schnittpunkt der beiden Kurven stimmt mit dem maximalen Anstieg von  $C_V = \partial E / \partial T|_V$ , welches die latente Wärme des Phasenübergangs von der geordneten zur ungeordneten Phase bei  $T \approx 320$  K angibt, überein.

ten Mn Nachbarn die Plätze wechselt. Ein solcher Austausch führt zu zwei gestörten Ebenen, eine Mn Ebene mit einem Co Atom und eine Co Ebene mit einem Mn Atom und hat eine geringe Bildungsenergie von 0.25 eV. Das führt schon bei niedrigen Temperaturen von 200 K zu einer signifikanten Vermischung von Co und Mn Atomen in diesen Ebenen. Zieht man ferner in Betracht, dass die Bildungsenergie von  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  nur 5.6 meV/Atom kleiner ist, als eine lineare Interpolation der Bildungsenergien von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$ , stellt sich die Frage nach der thermischen Stabilität dieser Struktur. MC-Simulationen mit einer Komposition von Co und Mn Atomen, die bei  $T = 0$  K dem Grundzustand  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  entspricht, zeigen, dass es für Temperaturen  $T > 320$  K zu einer Phasenseparation von  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  kommt. In Abbildung 5.13 ist zu sehen, dass der maximale Anstieg  $C_V = \partial E / \partial T|_V$ , der die latente Wärme des Phasenübergangs anzeigt, mit der Energiedifferenz von 5.6 meV zusammenfällt. Die Struktur kann demnach als Ausfällung von  $\text{Mn}_3\text{Si}$  in einer Matrix von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  beschrieben werden. Da  $\text{Mn}_3\text{Si}$  kein Halbmetall ist, hängen die Transporteigenschaften von der Größe, Konzentration und der Perkolationslänge der Präzipitate ab. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass die geordneten Strukturen, die für einen großen Konzentrationsbereich vorhergesagt werden, wohl ohne praktische Relevanz sein werden. Nach dem erweiterten Slater-Pauling-Kriterium erstreckt sich der potenziell halbmetallische Bereich auch etwas nach oben über die Grundzustandslinie und sogar über die Verbindungsgerade  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ – $\text{Mn}_3\text{Si}$ . Auch wenn dort keine perfekt geordneten Strukturen vorliegen werden, könnten diese doch potenziell halbmetallisch sein.

5 Cluster-Entwicklung für pseudo-binäres  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$

# 6 Die $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$ Grenzfläche

## 6.1 Magnetische Tunnelkontakte

Ein Kontakt, der aus zwei ferromagnetischen Schichten, die durch eine sehr dünne (1-2 nm) Schicht aus einem isolierenden Material getrennt werden, besteht, wird magnetischer Tunnelkontakt (MTJ - magnetic tunnel junction) genannt. Der schematische Aufbau eines MTJ ist in Abb. 6.1 veranschaulicht. Bei angelegter Spannung können die Elektronen durch die Isolatorschicht von einer Elektrode in die andere tunneln. Der Spin bleibt beim Tunnelprozess erhalten [121], was dazu führt, dass der Tunnelmagnetowiderstand (TMR - tunnel magnetoresistance) von der relativen Orientierung der Magnetisierung der beiden Elektroden abhängt. Das TMR-Verhältnis ist typischerweise definiert als [7, 8]

$$\text{TMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}, \quad (6.1)$$

wobei  $R_P$  ( $R_{AP}$ ) der Widerstand bei paralleler (antiparalleler) Ausrichtung der Magnetisierung ist.

Der erste experimentelle Nachweis eines TMR-Effekts von 14% bei 4.2 K gelang Juliere im Jahr 1975 für einen Fe-Ge-Co Kontakt [3]. Erst 20 Jahre später wurden signifikante Widerstandsunterschiede in Kontakten aus  $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  ( $\text{TMR} \approx 25\%$ ) [122] und  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  ( $\text{TMR} \approx 15\%$ ) [123] auch bei Raumtemperatur realisiert, was das Interesse an TMR-Elementen erneut stimulierte und die Tür zu verschiedenen neuen Anwendungen (z.B. Festplattenleseköpfe, MRAM) öffnete.

Im Rahmen eines einfachen Modells für diffusen Transport kann der TMR-Effekt direkt mit der Spinpolarisation an der Fermi-Energie  $P_i$  ( $i = 1, 2$ ) des ferromagnetischen Elektrodenmaterials in Verbindung gebracht werden [3]

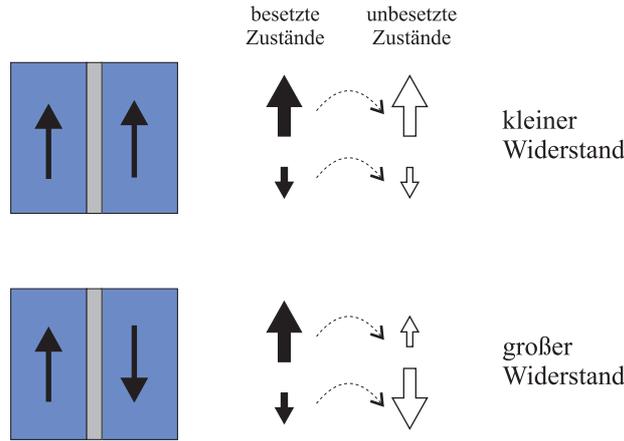
$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}. \quad (6.2)$$

Anhand dieser Abhängigkeit des TMR-Effekts von der Spinpolarisation wird deutlich, dass ferromagnetische Halbmetalle sehr vielversprechende Kandidaten als Elektrodenmaterial sind, um die Widerstandsdifferenz zu maximieren.

## 6.2 Experimentelle Ergebnisse für TMR-Elemente mit $\text{Co}_2\text{MnSi}$ Elektroden

Die Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  wurde bereits erfolgreich von mehreren experimentellen Arbeitsgruppen als Elektrode in TMR-Elemente integriert. Die dabei gemessenen

## 6 Die $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$ Grenzfläche



**Abb. 6.1:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines TMR-Elements. Die ferromagnetischen Elektroden (blau) sind durch eine isolierende Schicht (grau) mit einer Dicke von 1-2 nm getrennt. Beim Tunneln der Elektronen bleibt der Spin erhalten. Der Tunnelwiderstand ist demzufolge von der relativen Orientierung der Magnetisierung abhängig.

TMR-Werte sind in Tab. 6.1 aufgeführt. Aus diesen Daten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die (100)-orientierte Oberfläche der Heusler-Legierung erbringt höhere TMR-Werte als die (110)-Orientierung.
2. Die MgO Barriere führt zu höheren TMR-Werten als die Barriere aus  $\text{AlO}_x$ .
3. Die Temperaturabhängigkeit der TMR-Werte ist sehr stark und führt zu recht geringen Ergebnissen bei Raumtemperatur.

Für die drei Tunnelelemente  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{AlO}_x/\text{CoFe}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{AlO}_x/\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}/\text{CoFe}$  wurden anhand der Abhängigkeit der differentiellen Leit-

Ref.	Materialsystem	max. TMR	TMR @ 300 K
[44, 101]	$\text{Co}_2\text{MnSi}(110)/\text{AlO}_x/\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$	86 @ 10 K	33
[106, 124]	$\text{Co}_2\text{MnSi}(110)/\text{AlO}_x/\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$	95 @ 20 K	33
[102]	$\text{Co}_2\text{MnSi}(110)/\text{AlO}_x/\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$	108 @ 20 K	42
[46, 107]	$\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{AlO}_x/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$	159 @ 2 K	70
[103, 125]	$\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{AlO}_x/\text{Co}_2\text{MnSi}$	570 @ 2 K	67
[104]	$\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$	192 @ 4.2 K	90

**Tab. 6.1:** Experimentelle Ergebnisse für den TMR-Effekt (in %) von magnetischen Tunnelelementen mit  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  als Elektrode.

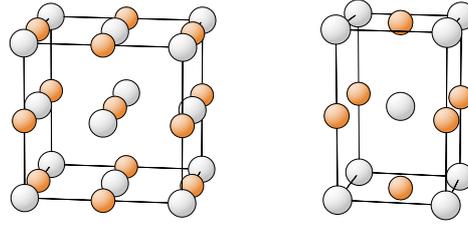
fähigkeit von der angelegten Spannung Hinweise auf die Minoritätsbandlücke der Heusler-Legierung gefunden. Die beiden MTJs mit der  $\text{AlO}_x$  Barriere zeigen eine Bandlücke mit 350 – 400 meV Abstand vom Valenzbandmaximum zur Fermi-Energie und ca. 10 meV Abstand von der Fermi-Energie zum Leitungsbandminimum [103, 126, 125]. Beim  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}/\text{CoFe}$  Kontakt ist der Abstand vom Valenzbandmaximum zur Fermi-Energie verschwindend klein und der Abstand von der Fermi-Energie zum Leitungsbandminimum beträgt ca. 400 meV [104]. Die unterschiedliche Lage der Fermi-Energie in der Bandlücke kann durch die verschiedenen Isolatorschichten (also unterschiedliche Grenzflächen) begründet sein.

### 6.3 Das Barrierenmaterial

Die Größe des TMR-Effekts wird nicht nur von den ferromagnetischen Elektroden sondern auch durch das verwendete Barrierenmaterial wesentlich bestimmt, da die Isolatorschicht den Tunnelprozess und damit die effektive Spinpolarisation beeinflusst [127]. Aufgrund seiner recht einfachen Verarbeitungsmöglichkeit war amorphes Aluminiumoxid lange Zeit das als Isolatorschicht am häufigsten verwendete Material. Im Jahr 2001 wurden Transportrechnungen für einen  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  Kontakt durchgeführt [128]. Dazu wurden die Bandstrukturen der Elektroden mit Tight-Binding-Bändern, welche an *ab initio* Daten von bcc Fe und MgO gefittet waren, beschrieben. Die Auswertung der Kubo-Formel für den Tunnelkontakt führte auf einen TMR-Wert von über 1000%. Begründet wurde dieser extrem große Wert mit dem Einfluss der Bandstruktur der kristallinen MgO Barriere auf den Tunnelstrom. Die Eiselektroden haben Bänder mit  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  und  $\Delta_5$  Symmetrie im Majoritätskanal und  $\Delta_2$ ,  $\Delta_2'$  und  $\Delta_5$  Symmetrie im Minoritätskanal in der Nähe der Fermi-Energie. Aus der komplexen Bandstruktur des MgO folgt eine nur sehr geringe Dämpfung des  $\Delta_1$  Bandes (geringer Abfall der Wellenfunktionen beim Eindringen in die Barriere), während die anderen Bänder wesentlich stärker gedämpft werden [129]. Da das  $\Delta_1$  Band nur Majoritätsspinelektronen trägt, führt das zu einer stark erhöhten effektiven Spinpolarisation des Tunnelstroms und damit zu dem riesigen TMR-Wert.

Der experimentelle Nachweis der Überlegenheit von MgO gegenüber  $\text{AlO}_x$  gelang im Jahr 2004. Bis dato war der TMR-Rekordwert bei Raumtemperatur für ein Tunnelement mit Aluminiumoxidbarriere 70.4% ( $\text{CoFeB}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFeB}$ ) [130]. Für  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  Kontakte wurden in diesem Jahr von zwei unabhängigen Arbeitsgruppen deutlich größere TMR-Werte von 220% [8] bzw. 180% [7] (ebenfalls bei Raumtemperatur) gemessen.

Die Resultate für MTJs mit  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Elektroden (Tab. 6.1) zeigen ebenfalls einen (leichten) Vorsprung des MgOs gegenüber der  $\text{AlO}_x$  Barriere, sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur. Deshalb wird in dieser Arbeit das Tunnelement mit einer MgO Barriere als Isolatorschicht simuliert.



**Abb. 6.2:** Links: Die NaCl-Struktur des MgO (Mg – grau, O – orange). Rechts: Die tetragonal verzerrte Struktur des MgO mit lateraler Gitterkonstante von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .

### 6.3.1 Eigenschaften von MgO

MgO kristallisiert in der NaCl-Struktur, die in Abb. 6.2 dargestellt ist. Es wird also von einem fcc Gitter mit einer zweiatomigen Basis gebildet. Die experimentellen Werte für die Gitterkonstante und die Bandlücke sind  $a^{exp} = 4.213 \text{ \AA}$  [131] und  $E_G^{exp} \approx 7.8 \text{ eV}$  [132, 133]. Die Ergebnisse aus DFT-GGA Rechnungen sind  $a = 4.258 \text{ \AA}$  und  $E_G = 4.43 \text{ eV}$ . Die Gitterkonstante stimmt recht gut überein, aber die Bandlücke ist (wie erwartet) wesentlich kleiner als der experimentelle Wert.

Wie im folgenden Abschnitt noch genauer erläutert wird, muss die laterale Gitterkonstante von MgO etwas gestaucht werden, um das epitaktische Wachstum der Heterostruktur  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$  zu simulieren. Als Ausgleich für diese Stauchung kommt es zu einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle (Abb. 6.2) mit den neuen Gitterkonstanten  $a = b = 2.814 \text{ \AA}$  (von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  vorgegeben) und  $c = 4.549 \text{ \AA}$  (optimiert). Als Folge dieser Verzerrung wird die DFT-GGA Bandlücke  $E_G^{tet} = 4.97 \text{ eV}$  etwas größer als in der NaCl-Struktur.

Experimente zu MgO Filmen auf einem  $\text{Ag}(001)$  Substrat zeigen, dass ab einer Schichtdicke von 3 Lagen MgO eine Bandlücke von ca. 6 eV zu erkennen ist [134]. Die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit zu freien  $\text{MgO}(001)$  Filmen mit der gestauchten lateralen Gitterkonstante zeigen schon eine Bandlücke bei einer Dicke von nur einer Lage. Mit der Anzahl der Lagen wird die Bandlücke größer (siehe Tabelle 6.2), die Änderungen sind ab der dritten Lage allerdings nur noch gering. Aus diesen Daten kann gefolgert werden, dass eine MgO Schicht mit drei Lagen Dicke für die Simulation der Struktur des Tunnelelementes ausreicht. Die freien MgO Filme relaxieren entlang der  $z$ -Richtung und haben zwischen den Lagen Abstände von ca.  $2.25 \text{ \AA}$  in Übereinstimmung mit der Verzerrung der Volumenstruktur. Ebenso wie in anderen Rechnungen zu freien MgO Filmen mit der optimalen Gitterkonstante [135] sind die Ebenen der Filme dabei nur sehr leicht gekrümmt.

## 6.4 Superzellegeometrie

In dieser Arbeit wird die epitaktisch gewachsene Grenzfläche  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  als Modellsystem für ein TMR-Element simuliert. Um die Gitterverspannung an der Grenzfläche möglichst gering zu halten, wird die Heusler-Legierung um  $45^\circ$  relativ zum MgO

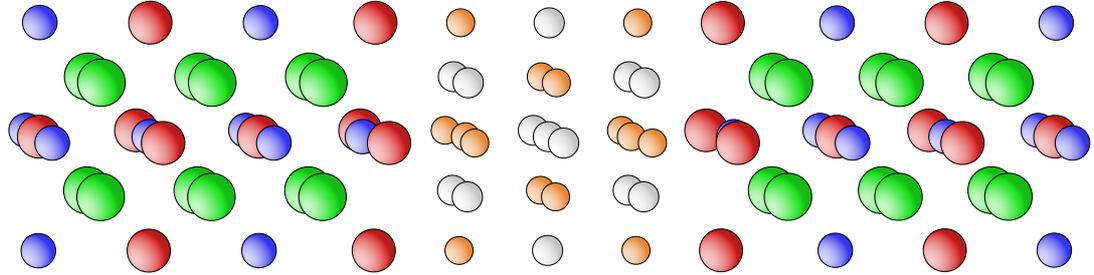
Lagen	$E_G$ (eV)
1	2.97
2	3.63
3	3.78
4	3.83
5	3.92
7	3.90
9	3.92
13	4.03

**Tab. 6.2:** Die DFT-GGA Bandlücke  $E_G$  von freien (auf die laterale Gitterkonstante von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  gestaucht)  $\text{MgO}(001)$  Filmen verschiedener Dicke. Die Bandlücke nimmt mit wachsender Anzahl der Lagen zu, allerdings sind die Änderungen ab der dritten Lage nur noch gering.

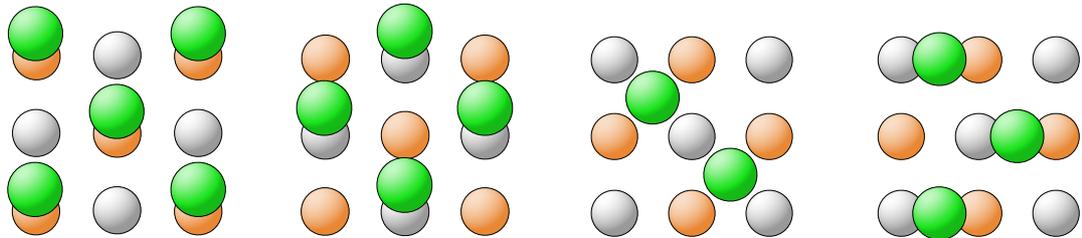
gedreht. Bei dieser Orientierung der beiden Materialien beträgt die Gitterfehlanspassung nach den experimentellen Werten 5% [37, 131] und nach den theoretischen Werten aus den DFT-Rechnungen 7%. Die  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Gitterkonstante wird als Referenz entlang der Grenzfläche genommen, da die Heusler-Schicht wesentlich dicker als die  $\text{MgO}$  Schicht ist. Demzufolge werden die  $\text{MgO}$  Lagen lateral etwas gestaucht, was zu einer tetragonalen Verzerrung der  $\text{MgO}$ -Schicht entlang der  $c$ -Achse führt.

Die Grenzfläche wird mit Hilfe von Superzellen simuliert, ein Beispiel wird in Abb. 6.3 gezeigt. Die lateralen Gitterkonstanten ( $a, b$ ) werden auf den Wert von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  fixiert, die vertikale  $c$ -Achse wird optimiert und alle Atompositionen werden gemäß der wirkenden Kräfte relaxiert. Es werden vier verschiedene Terminierungen von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  –  $\text{CoCo}$ ,  $\text{MnSi}$ ,  $\text{MnMn}$  und  $\text{SiSi}$  – auf vier verschiedenen Positionen zu  $\text{MgO}$  (veranschaulicht in Abb. 6.4) –  $\text{O-top}$ ,  $\text{Mg-top}$ ,  $\text{Brücke}$  und  $\text{Mulde}$  – untersucht. Die Terminierungen von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mit  $\text{CoCo}$  und  $\text{MnSi}$  sind die zwei natürlichen Oberflächen beim Schnitt entlang der  $(100)$  Richtung. Die beiden anderen Terminierungen,  $\text{MnMn}$  und  $\text{SiSi}$ , wurden aufgrund der Ergebnisse von Untersuchungen zu freien  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Filmen gewählt. Die  $\text{MnMn}$ -terminierte Oberfläche ist in einem kleinen Teil des Phasendiagramms stabil und erhält die Bandlücke [40]. Die  $\text{SiSi}$ -terminierte Oberfläche liegt sehr dicht am experimentell zugänglichen Bereich des Phasendiagramms [40], sie ist als Grenzfläche zu  $\text{MgO}$  möglicherweise stabil.

Die Superzellen zur Simulation der TMR-Elemente enthalten 3 Lagen  $\text{MgO}$  und 11 ( $\text{CoCo}$ -Terminierung) bzw. 13 ( $\text{MnSi}$ -,  $\text{MnMn}$ - und  $\text{SiSi}$ -Terminierung) Lagen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Bei dieser Schichtdicke zeigen die zentralen 3 Lagen des  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  die Eigenschaften der Volumenphase. Tests mit 5 Lagen  $\text{MgO}$  und 15 Lagen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ( $\text{CoCo}$ -Terminierung) haben dieselben Resultate erbracht.



**Abb. 6.3:** Ein Beispiel für eine Superzelle zur Simulation der TMR-Elemente. Hier ist ein Tunnелеlement mit 3 Lagen MgO, 13 Lagen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und einer MnSi/O Grenzfläche dargestellt (Co – grün, Mn – rot, Si – blau, Mg – grau und O – orange).



**Abb. 6.4:** Die vier betrachteten Positionen (von links nach rechts: O-top, Mg-top, Mulde und Brücke) von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  (Co – grün) zu MgO (Mg – grau, O – orange) an der  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  Grenzfläche.

	O-top	Mg-top	Mulde	Brücke
CoCo	0.00	2.41	2.12	—*
MnSi	0.00	0.86	0.82	—*
MnMn	0.00	0.79	0.81	—*
SiSi	0.51	0.00	0.14	0.04

**Tab. 6.3:** Die Unterschiede der DFT-Gesamtenergien der Superzellen (in eV) für die vier Terminierungen von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  auf den vier verschiedenen Positionen zu MgO. Für jede Terminierung wurde jeweils die stabile Position als Energienullpunkt gewählt. \*Die Brücken-Position ist instabil, die Atome bewegen sich stattdessen zur O-top-Position.

## 6.5 Ergebnisse

### 6.5.1 Stabilität und Phasendiagramm

Der direkte Vergleich der DFT-Gesamtenergien der Superzellen in Tab. 6.3 zeigt, dass für die CoCo-, MnSi- und MnMn-terminierten Grenzflächen die O-top-Position die stabile Lage ist. Für diese drei Terminierungen ist die Brücken-Position nicht stabil, die Atome bewegen sich stattdessen zur O-top-Position hinüber. Die SiSi-terminierte Grenzfläche hat an der Mg-top-Position ihre stabile Konfiguration.

Die Energieunterschiede der unterschiedlichen Positionen zu MgO sind für die vier Terminierungen sehr verschieden. Der Unterschied der metastabilen Mg-top- und Mulden-Positionen zur stabilen O-top-Position beträgt für die CoCo-terminierte Grenzfläche mehr als 2 eV. Für die MnSi- und MnMn-terminierten Grenzflächen ist diese Differenz immer noch recht ausgeprägt, mit ca. 0.8 eV aber schon deutlich kleiner. Bei der SiSi-terminierten Grenzfläche sind die Unterschiede zwischen der stabilen Mg-top- und der Brücken-Position (0.04 eV) bzw. der Mulden-Position (0.14 eV) extrem klein.

Bei allen Grenzflächen wurden die Spinmomente der Atome parallel zueinander ausgerichtet und die DFT-Rechnungen mit dieser Startkonfiguration durchgeführt. Für die MnMn/O Grenzfläche (MnMn-terminiertes  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  auf O-top-Position) wurde zusätzlich getestet, ob eine antiparallele Ausrichtung des Spinmoments des Mn Atoms auf dem Si Platz an der Grenzfläche zu einer (meta-) stabilen Lösung führen kann. Tatsächlich konvergiert eine solche Konfiguration. Sie führt zu einem leicht verringerten Abstand zwischen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und den MgO Lagen, hat aber eine um 12 meV höhere Gesamtenergie der Superzelle als die parallele Ausrichtung der Mn Momente. Im weiteren Verlauf wird nur noch die parallele Konfiguration der Mn Spinmomente an der MnMn/O Grenzfläche betrachtet.

Die Stabilität der verschiedenen Terminierungen lassen sich miteinander mit der Methode der *ab initio* Thermodynamik [136] vergleichen. Die auf die Fläche  $A$  normalisierte Grenzflächenenergie ist definiert als

$$\gamma(T, p) = \frac{1}{A} \left[ G(N_i, T, p) - \sum_i N_i \mu_i \right]. \quad (6.3)$$

## 6 Die $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$ Grenzfläche

In dieser Gleichung zählt  $N_i$  ( $i = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Si}, \text{Mg}$  und  $\text{O}$ ) die Anzahl der Atome in der Superzelle mit dem dazugehörigen chemischen Potenzial  $\mu_i$ . Die Gibbs freie Energie

$$G = E_{tot} + F_{vib} + pV \quad (6.4)$$

enthält die DFT-Gesamtenergie der Superzelle  $E_{tot}$ , den Beitrag der Phononen  $F_{vib}$  und die Arbeit aus Änderung des Drucks  $p$  oder des Volumens  $V$ . Aus einer Analyse der Dimensionen folgt, dass der  $pV$  Term von der Größenordnung  $[pV] = \text{atm} \text{Å}^2 \approx 10^{-3} \text{meV}$  ist und vernachlässigt werden kann. Der Beitrag der Phononen wird im Rahmen des Debye-Modells [137] abgeschätzt.  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  in Volumenphase hat eine Debye-Temperatur  $\Theta_D = 456 \text{ K}$  [40] und damit ist  $F_{vib} \approx 44 \text{ meV}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Die Debye-Temperatur der verschiedenen Grenzflächen ist unbekannt. Für die freien Oberflächen wurde abgeschätzt, dass die Debye-Temperatur Werte im Bereich von 50-70% des Volumenwert hat und sich für verschiedene Terminierungen nicht wesentlich ändert [40]. Wird diese Annahme auf die Grenzflächen übertragen, so finden wir, dass die freie Energie der Phononen für  $T < 300 \text{ K}$  kleiner als  $20 \text{ meV/Å}^2$  ist. Im Vergleich mit Grenzflächenenergien von ca.  $200 \text{ meV/Å}^2$  kann dieser Beitrag vernachlässigt werden, ohne die wesentlichen Merkmale des Phasendiagramms für  $T < 300 \text{ K}$  zu verändern. Die Gibbs freie Energie kann also näherungsweise auf die DFT-Gesamtenergie der Superzelle reduziert werden.

In allen Superzellen ist die Anzahl an Mg und O Atomen gleich, also ist  $N_{\text{Mg}}\mu_{\text{Mg}} + N_{\text{O}}\mu_{\text{O}}$  eine Konstante, die bei den Differenzen der Grenzflächenenergien herausfällt. Des weiteren wird ein Gleichgewicht von Co, Mn und Si mit  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  in der Volumenphase (mit DFT-Gesamtenergie  $g_{\text{Co}_2\text{MnSi}}$ ) angenommen

$$g_{\text{Co}_2\text{MnSi}} = 2\mu_{\text{Co}} + \mu_{\text{Mn}} + \mu_{\text{Si}}. \quad (6.5)$$

Mit dieser Bedingung kann ein chemisches Potenzial eliminiert werden. Hier werden die chemischen Potentiale von Co und Mn als unabhängige Variablen gewählt. Die Grenzflächenenergie

$$\gamma = \frac{1}{2A} [E_{tot}^{\text{MTJ}}(N_i) + (2N_{\text{Si}} - N_{\text{Co}})\mu_{\text{Co}} + (N_{\text{Si}} - N_{\text{Mn}})\mu_{\text{Mn}} - N_{\text{Si}}g_{\text{Co}_2\text{MnSi}}] \quad (6.6)$$

ist also eine Funktion von zwei unabhängigen chemischen Potenzialen und enthält nur noch DFT-Gesamtenergien, die leicht berechnet werden können. Jede Superzelle enthält zwei Grenzflächen, deren Beitrag durch die 2 im Nenner von Gl. ( 6.6) kompensiert wird. Die Grenzflächenenergie kann somit für jedes Paar  $(\mu_{\text{Mn}}, \mu_{\text{Co}})$  ausgewertet und die jeweils minimale Energie gesucht werden.

Die chemischen Potentiale  $\mu_{\text{Co}}$  und  $\mu_{\text{Mn}}$  können allerdings nicht beliebig groß werden, sondern unterliegen Einschränkungen durch die mögliche Bildung anderer Verbindungen [138]. Für die kommende Diskussion werden die reduzierten chemischen Potentiale

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i - g_i, \quad (6.7)$$

mit  $g_i$  ( $i = \text{Co}, \text{Mn}$  und  $\text{Si}$ ) als Gesamtenergie der Einheitszelle der stabilen Volumenphase des jeweiligen Elementes (hcp Co,  $\alpha$ -Mn und Diamant Si), eingeführt.

Die Maximalwerte von  $\tilde{\mu}_{\text{Mn}}$  und  $\tilde{\mu}_{\text{Co}}$  werden durch die Bildung von Mn ( $\mu_{\text{Mn}}^{\text{max}} = g_{\text{Mn}}$ ) bzw. Co ( $\mu_{\text{Co}}^{\text{max}} = g_{\text{Co}}$ ) Abscheidungen bestimmt. Also sind die oberen Grenzen

$$\tilde{\mu}_{\text{Mn}}^{\text{max}} = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{\mu}_{\text{Co}}^{\text{max}} = 0. \quad (6.8)$$

Die unteren Grenzen von  $\mu_{\text{Mn}}$  werden durch die Dekomposition in Mn und CoSi ( $\mu_{\text{Co}} + \mu_{\text{Si}} = g_{\text{CoSi}}$ ) oder in Mn und  $\text{Co}_3\text{Si}$  ( $3\mu_{\text{Co}} + \mu_{\text{Si}} = g_{\text{Co}_3\text{Si}}$ ) bestimmt. Mit der Bedingung Gl. (6.5) folgt:

$$\tilde{\mu}_{\text{Co}} = -\tilde{\mu}_{\text{Mn}} - 0.92 \text{ eV} \quad \text{und} \quad (6.9)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Co}} = \tilde{\mu}_{\text{Mn}} + 0.75 \text{ eV}. \quad (6.10)$$

Analog wird das Minimum von  $\mu_{\text{Co}}$  durch die Entmischung in Co und MnSi ( $\mu_{\text{Mn}} + \mu_{\text{Si}} = g_{\text{MnSi}}$ ) oder in Co und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  ( $3\mu_{\text{Mn}} + \mu_{\text{Si}} = g_{\text{Mn}_3\text{Si}}$ ) gegeben. Daraus folgen die Grenzen

$$\tilde{\mu}_{\text{Co}}^{\text{min}} = -0.4 \text{ eV} \quad \text{und} \quad (6.11)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Co}} = \tilde{\mu}_{\text{Mn}} - 0.23 \text{ eV}. \quad (6.12)$$

Der maximale Wert von  $\mu_{\text{Si}}$  folgt aus dem Einsetzen von  $g_{\text{Si}}$  in Gleichung (6.5),

$$\tilde{\mu}_{\text{Co}} = -0.5\tilde{\mu}_{\text{Mn}} - 0.87 \text{ eV}, \quad (6.13)$$

liegt aber außerhalb des Bereichs, der durch die obigen Bedingungen bereits begrenzt wird.

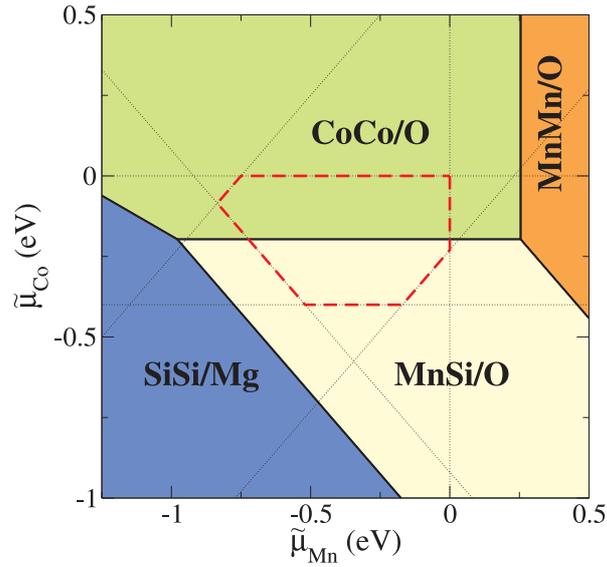
Das Phasendiagramm der Grenzflächen ist in Abb. 6.5 dargestellt. Es zeigt die im thermodynamischen Gleichgewicht stabilen Phasen zu jedem Paar  $(\mu_{\text{Mn}}, \mu_{\text{Co}})$  und den experimentell zugänglichen Bereich der chemischen Potentiale.

Der im thermodynamischen Gleichgewicht stabile Bereich des Phasendiagramms wird von den beiden (natürlichen) Grenzflächen CoCo/O im Co-reichen Bereich und MnSi/O im Co-armen Bereich eingenommen. Sowohl die SiSi/Mg Grenzfläche als auch die bzgl. der elektronischen Eigenschaften vielversprechende MnMn/O Grenzfläche sind (nur) metastabil.

### 6.5.2 Struktur der Grenzflächen

Bei allen Grenzflächen ist die Struktur der drei MgO Lagen der Struktur eines freien dreilagigen MgO Filmes mit  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Gitterkonstante sehr ähnlich. Die Stauchung der beiden Achsen in der Ebene wird durch eine Ausdehnung entlang der  $c$ -Achse ausgeglichen. Die Abstände zwischen den MgO Lagen in der Heterostruktur und im freien Film sind nahezu identisch. Auch in der Heterostruktur kommt es zu einer sehr leichten Krümmung der äußeren MgO Lagen.

Die Heusler-Legierung zeigt ein differenzierteres Bild. Die Abstände der Atome an den Grenzflächen sind in Tab. 6.4 zusammengefasst. Die CoCo/O Grenzfläche ist perfekt plan und die MnMn/O und SiSi/Mg Grenzflächen sind nur sehr leicht gekrümmt. Eine Ausnahme bildet die MnSi/O Grenzfläche mit einer starken Krümmung von fast 1 Å



**Abb. 6.5:** Das Phasendiagramm der verschiedenen Grenzflächen der Tunnelelemente. Die rote, schraffierte Linie markiert den im thermodynamischen Gleichgewicht zugänglichen Bereich der chemischen Potentiale.

Grenzfläche	Abstand $\text{Co}_2\text{MnSi-MgO}$ (Å)
CoCo/O	$d_{\text{O-Co}} = 2.093$
MnSi/O	$d_{\text{O-Mn}} = 2.270, d_{\text{O-Si}} = 3.111$
MnMn/O	$d_{\text{O-Mn}} = 2.412, d_{\text{O-Mn}} = 2.380$
SiSi/Mg	$d_{\text{Mg-Si}} = 3.349, d_{\text{Mg-Si}} = 3.353$

**Tab. 6.4:** Die Abstände der Atome an den Grenzflächen.

in der äußeren MnSi Lage. Diese Krümmung wird in den inneren Lagen der Heusler-Legierung allerdings schnell ausgeglichen. Bei allen vier Fällen sind im Zentrum der  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Schicht die Abstände der MnSi und CoCo Ebenen nahezu dieselben wie in der Volumenphase.

### 6.5.3 Magnetische Eigenschaften

An Ober- und Grenzflächen sind die magnetischen Momente aufgrund der gebrochenen Symmetrie im Allgemeinen größer als in der Volumenphase. Andererseits kann die veränderte Austauschwechselwirkung (aufgrund fehlender bzw. anderer Atome) die Momente sowohl erhöhen als auch verringern. Dieses Wechselspiel findet sich in den atomaren Spinmomenten der vier Grenzflächen wieder. In Tabelle 6.5 sind die Spinmomente der Co und Mn Atome an der Grenzfläche und in der ersten Lage der Heusler-Legierung sowie das Gesamtspinmoment der Superzelle aufgezeigt.

Dabei gilt für alle vier Tunnelelemente, dass in der MgO Schicht winzige Momente in der Größenordnung von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2} \mu_B$  induziert werden und in den tieferen Lagen (ab 4. Lage) der  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Elektrode die bekannten Momente der Volumenphase wieder hergestellt sind.

Bei der  $\text{CoCo}/\text{O}$  Grenzfläche führt die geringere Austauschwechselwirkung durch die zwei “fehlenden” Mn Nachbarn des Co zu einer starken Reduzierung des Co Moments auf etwa die Hälfte des Volumenwertes. Dieses kleine Co Moment hat wiederum Auswirkungen auf die darunter liegenden Mn Atome und führt auch dort zu kleineren Momenten.

Das Mn Atom der  $\text{MnSi}/\text{O}$  Grenzfläche hat ein stark erhöhtes Mn Moment und ein leicht erhöhtes (aber immer noch antiparalleles) Si Moment. Das darunter liegende Co Atom wird davon nicht beeinflusst und hat ein Spinmoment wie in der Volumenphase.

Die größten Momente sind bei der  $\text{MnMn}/\text{O}$  Grenzfläche zu sehen. Die Mn Momente an der Grenzfläche sind stark erhöht und die größere Anzahl von Mn Atomen (im Gegensatz zur  $\text{MnSi}/\text{O}$  Grenzfläche) führt zu einem stärkeren Austausch mit dem darunter liegenden Co Atom und demzufolge auch zu einem erhöhten Moment bei diesem. Für die  $\text{MnMn}/\text{O}$  Grenzfläche wurde auch DFT-Rechnungen durchgeführt, bei der die Momente der Mn Atome an der Grenzfläche bei der Initialisierung der Rechnung antiparallel ausgerichtet waren. Das führt an der Grenzfläche zu Mn Momenten von  $3.24 \mu_B$  bzw.  $-3.62 \mu_B$ . Das darunter liegende Co Atom hat in diesem Fall ein kleines Spinmoment von  $0.65 \mu_B$ .

Bei der  $\text{SiSi}/\text{Mg}$  Grenzfläche sind die induzierten Momente der Si Atome positiv (im Gegensatz zum Volumen) und das Co Moment in der ersten Lage ist leicht reduziert, was wiederum am kleineren Austausch aufgrund fehlender Mn Atome liegt.

Die Spinmomente der  $\text{MnSi}/\text{O}$ ,  $\text{MnMn}/\text{O}$  und  $\text{SiSi}/\text{Mg}$  Grenzflächen stimmen sehr gut mit den Werten der entsprechenden freien Oberflächen von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  überein [40] (für die  $\text{CoCo}/\text{O}$  Grenzfläche gibt es keine Vergleichsmöglichkeit). Für die  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$  Grenzfläche gibt es Angaben zu Spinmomenten aus XMCD Messungen, die für einen 50 nm dicken  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Film  $m_{\text{Co}} = 1.16 \pm 0.1 \mu_B$  und  $m_{\text{Mn}} = 2.95 \pm 0.1 \mu_B$  und für einen 1.1 nm dicken  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Film  $m_{\text{Co}} = 1.25 \pm 0.1 \mu_B$  und  $m_{\text{Mn}} = 3.35 \pm 0.1 \mu_B$  ergeben [95]. Die Werte des dünnen Films passen recht gut zu der  $\text{MnMn}/\text{O}$  Grenzfläche, die bei der Magnetron-Bedampfung als meta-stabile Grenzfläche entstanden sein könnte. Allerdings wird die Komposition der Filme als  $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.91}\text{Si}_{0.93}$  angegeben, was eher für eine Co-reiche Grenzfläche spricht.

Die drei Grenzflächen  $\text{CoCo}/\text{O}$ ,  $\text{MnSi}/\text{O}$  und  $\text{SiSi}/\text{Mg}$  haben keine ganzzahligen Gesamtspinmomente, die Halbmetallizität ist bei diesen Grenzflächen offensichtlich verloren gegangen. Einzig die  $\text{MnMn}/\text{O}$  Grenzfläche zeigt (wie erhofft) ein ganzzahliges Gesamtspinmoment.

#### 6.5.4 Bandkantenausrichtung an der Grenzfläche

Bevor die Details der elektronischen Struktur im nächsten Abschnitt diskutiert werden, wird hier die Ausrichtung der Bandkanten an der Grenzfläche untersucht. Die Kenntnis über die Lage der Bandkanten ist in Heterostrukturen von essentieller Bedeutung, um

## 6 Die $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$ Grenzfläche

Terminierung XY(Z)	CoCo(Mn)/O	MnSi(Co)/O	MnMn(Co)/O	SiSi(Co)/Mg
$m_X (\mu_B)$	0.59	3.57	3.52	0.01
$m_Y (\mu_B)$	0.59	-0.07	3.56	0.02
$m_Z (\mu_B)$	2.54	1.03	1.30	0.93
$M_{tot} (\mu_B)$	23.58	34.36	43.00	26.98

**Tab. 6.5:** Die atomaren Spinmomente an der Grenzfläche sowie das Gesamtspinmoment der Superzelle für die vier Tunnelelemente. Die Terminierung XY(Z) gibt die beiden Atome X und Y an der Grenzfläche und das Atom Z in der ersten Lage der Heusler-Legierung an.

Aussagen über die mögliche Injektion oder das Tunneln von Elektronen von einem Material ins andere treffen zu können [139]. Für den speziellen Fall der  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  Grenzfläche ist die Lage der Fermi-Energie und der Minoritätsspinlücke (soweit vorhanden) zur Bandlücke des MgO und die daraus resultierende Tunnelbarriere interessant.

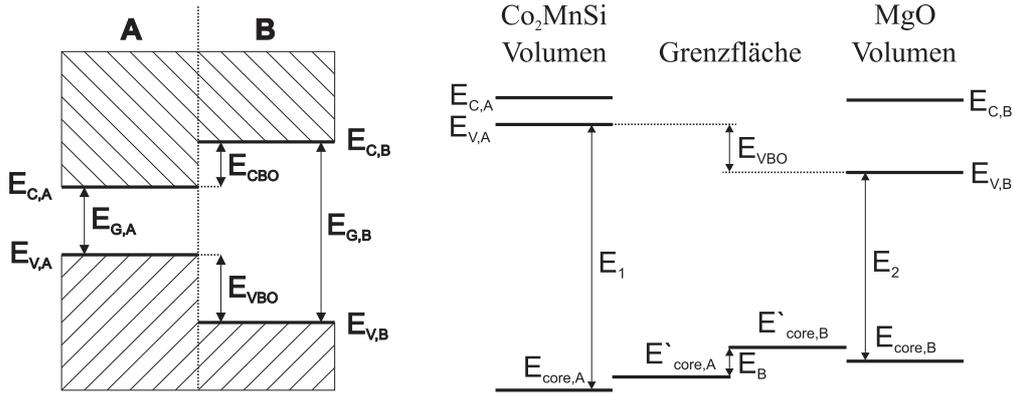
Hier wird der Darstellung aus Ref. [140] gefolgt, in der beschrieben wird, wie diese Information aus DFT-Rechnungen gewonnen werden kann. Dazu wird die Lage der Valenzbandkanten relativ zu kernnahen Zuständen in den jeweiligen Volumenphasen der Materialien mit der Veränderung dieser Lage in der Heterostruktur verglichen. Die Abbildung 6.6 zeigt eine schematische Darstellung des Problems und erläutert die Notation. In dieser Arbeit werden das Mn-1s Orbital ( $E_{\text{core,A}}$ ) und das O-1s Orbital ( $E_{\text{core,B}}$ ) als Referenzpunkte verwendet. Die Valenzbandverschiebung berechnet sich als

$$E_{\text{VBO}} = E_1 - E_2 - E_B. \quad (6.14)$$

Dabei sind  $E_1$  und  $E_2$  die Abstände der jeweiligen Valenzbandmaxima zu den kernnahen Zuständen in den Volumenphasen,  $E_B$  gibt die Verschiebung der kernnahen Zustände an der Grenzfläche an (siehe Abb. 6.6). Die Referenzbandlücken der Volumenmaterialien sind  $E_G^{\text{MgO}} = 4.97$  eV für das tetragonal verzerrte MgO und  $E_G^{\text{Co}_2\text{MnSi}} = 0.84$  eV für die Minoritätsbandlücke in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Daraus berechnet sich die Tunnelbarriere als

$$E_{\text{CBO}} = E_G^{\text{MgO}} - E_G^{\text{Co}_2\text{MnSi}} - E_{\text{VBO}}. \quad (6.15)$$

Die Ergebnisse für die vier Grenzflächen sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt. Alle Terminierungen zeigen eine ausgeprägte Tunnelbarriere. Während CoCo/O, MnSi/O und MnMn/O sehr ähnliche Werte haben ( $E_{\text{CBO}} = 1.4 - 1.9$  eV), liegen die Valenzbandkanten von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und MgO im Fall der SiSi/Mg Grenzfläche fast auf gleicher Höhe, was zu einer großen Tunnelbarriere von über 4 eV führt. Da der DFT-GGA Wert für die Bandlücke des MgO kleiner als der experimentelle Wert ist, kann vermutet werden, dass die Tunnelbarrieren in realen Tunnelelementen noch (deutlich) größer sind.



**Abb. 6.6:** Das Schema (links) und die verwendete Notation (rechts) für die Ausrichtung der Bandkanten in Heterostrukturen.

	$E_{VBO}$ (eV)	$E_{CBO}$ (eV)
CoCo/O	2.24	1.89
MnSi/O	2.45	1.68
MnMn/O	2.69	1.44
SiSi/Mg	0.03	4.10

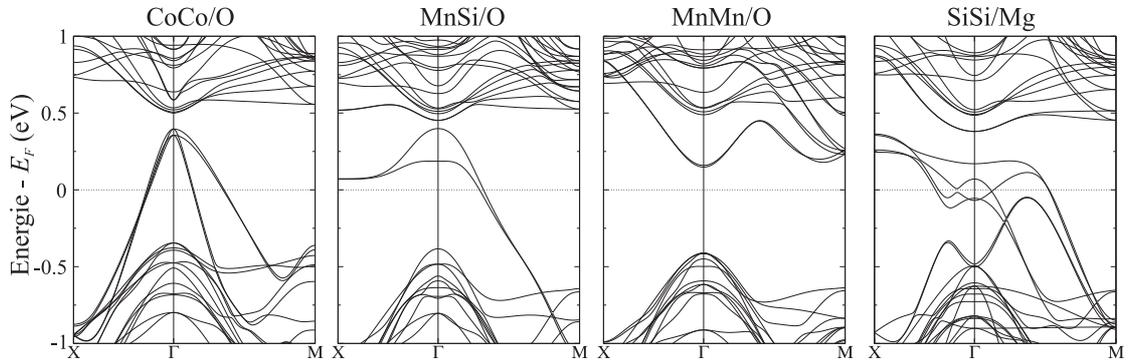
**Tab. 6.6:** Valenzbandverschiebung  $E_{VBO}$  und Tunnelbarriere  $E_{CBO}$  der Grenzflächen.

### 6.5.5 Elektronische Eigenschaften

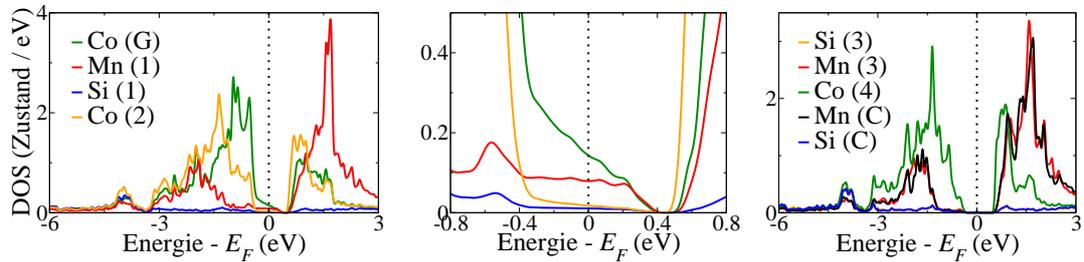
Die Minoritätsbandstrukturen der vier Grenzflächen sind in Abb. 6.7 dargestellt. Wie bereits durch die nichtganzzahligen Gesamtspinnmomente angekündigt, haben die drei Grenzflächen CoCo/O, MnSi/O und SiSi/Mg im Minoritätsspinkanal Bänder an der Fermi-Energie und verlieren dadurch die Halbmetallizität. Im Gegensatz dazu bleibt die Bandlücke für die MnMn/O Grenzfläche erhalten.

Die Ursache für die "störenden" Bänder wird am Beispiel der atom-projizierten Zustandsdichten der CoCo/O Grenzfläche in Abb. 6.8 gezeigt. Die Zustände an der Fermi-Energie stammen weitgehend von den Co Atomen an der Grenzfläche und den Mn Atomen in der ersten Lage der Heusler-Legierung. Die Mg und O Atome (nicht dargestellt) sowie die Si Atome haben praktisch keinen Anteil an den Zuständen. Die tieferen Lagen der Heusler-Legierung zeigen wieder die von der Volumenphase bekannte Zustandsdichte und damit auch die Bandlücke. Ähnliches Verhalten liegt bei den MnSi/O und der SiSi/Mg Grenzflächen vor. Auch dort wird die Bandlücke von Zuständen der Atome an der Grenzfläche und der ersten Lage geschlossen, in den zentralen Lagen findet sich die Bandlücke wieder.

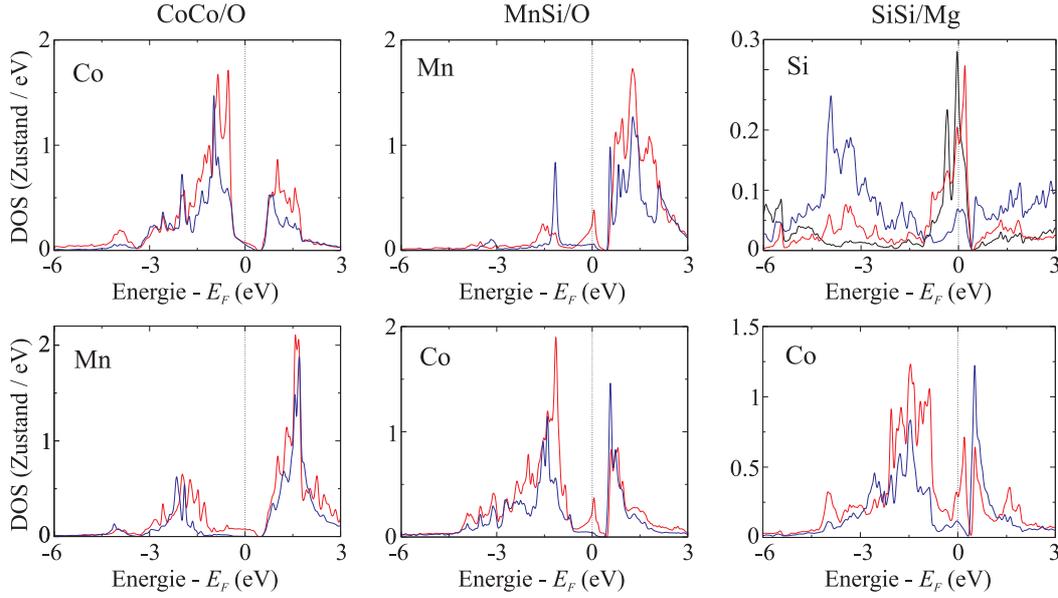
Die orbitalaufgelösten Zustandsdichten der ersten beiden Lagen der Heusler-Legierung werden in Abb. 6.9 zur genaueren Analyse gezeigt. Dazu sind die Orbitale in zwei Gruppen, aus der Grenzflächenebene hinausragend ( $d_{3z^2-r^2} + d_{xz} + d_{yz}$  von Co und Mn und



**Abb. 6.7:** Die Bandstrukturen des Minoritätsspinkanals der Tunnелеlemente. Die Halbmetallizität bleibt einzig an der MnMn/O Grenzfläche erhalten. In den anderen drei Fällen treten Grenzflächenzustände an der Fermi-Energie auf.



**Abb. 6.8:** Die atom aufgelösten Zustandsdichten der CoCo/O Grenzfläche. Links: Die DOS der Atome an der Grenzfläche (G) und in den ersten beiden Lagen (1, 2) der Heusler-Legierung. Mitte: Zoom des linken Bildes in der Nähe der Fermi-Energie. Es wird deutlich, dass nur das Co (G) und Mn (1) Atom wesentliche Beiträge zu der DOS an der Fermi-Energie liefern. Rechts: Die DOS der Atome in den tieferen Lagen (3, 4 und Zentrum C) der Heusler-Legierung, die Bandlücke ist (wie im Volumen) wieder hergestellt.



**Abb. 6.9:** Die orbitalaufgelösten Zustandsdichten der Atome an der Grenzfläche (obere Zeile) und in der ersten Schicht der Heusler-Legierung (untere Zeile) für die drei nicht halbmetallischen Grenzflächen CoCo/O, MnSi/O und SiSi/Mg. Die roten Linien sind die Orbitale, die aus der Grenzfläche hinausragen ( $d_{3z^2-r^2} + d_{xz} + d_{yz}$  von Co und Mn und  $p_z$  von Si), die blauen Linien sind die Orbitale, die in der Grenzfläche liegen ( $d_{x^2-y^2} + d_{xy}$  und  $p_x + p_y$ ) und die schwarze Linie ist das  $s$ -Orbital des Si.

$p_z$  von Si) und in der Grenzflächenebene liegend ( $d_{x^2-y^2} + d_{xy}$  und  $p_x + p_y$ ), eingeteilt. Bei der CoCo/O Grenzfläche zeigen die Grenzflächenzustände der Co Atome gleich große Anteile von beiden Gruppen (in-plane und out-of-plane), das darunter liegende Mn steuert nur die  $z$ -Komponente seiner  $d$ -Orbitale bei. Die MnSi/O und SiSi/Mg Grenzflächen zeigen deutlich, dass die aus der Grenzfläche hinausragenden Orbitale die Ursache für die Bänder an der Fermi-Energie sind.

Die verbleibende Spinpolarisation für die Grenzflächen ist in Tab. 6.7 angegeben. Die Spinpolarisation  $P_{tot}$ , bei der die Gesamtzustandsdichte in Gleichung (3.2) eingeht, hat dabei nur eine beschränkte Aussagekraft. Sie könnte durch Hinzufügen weiterer Lagen von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  für alle Terminierungen in die Nähe von 100% gebracht werden. In die Definition von  $P_{int}$  gehen dagegen nur die Zustandsdichten der Atome an der Grenzfläche und in der ersten Lage der Heusler-Legierung ein. Sie kann als realistischeres Maß für die Spinpolarisation des Tunnelstroms angesehen werden. Bei der Betrachtung von  $P_{int}$  fällt auf, dass die Spinpolarisation der MnSi/O ( $P_{int} = -1\%$ ) und SiSi/Mg ( $P_{int} = -25\%$ ) Grenzflächen negativ und vom Betrag her sehr klein ist. Die CoCo/O Grenzfläche dagegen hat trotz der Grenzflächenzustände noch eine recht hohe Spinpolarisation von 67%.

Grenzfläche	$P_{tot}$ (%)	$P_{int}$ (%)
CoCo/O	80	67
MnSi/O	51	-1
MnMn/O	100	100
SiSi/Mg	21	-25

**Tab. 6.7:** Die Spinpolarisation der Grenzflächen aus der gesamten Zustandsdichte ( $P_{tot}$ ) und aus der Zustandsdichte der Atome an der Grenzfläche und in der ersten Lage der Heusler-Legierung ( $P_{int}$ ).

### 6.5.6 Gedanken zum Transport

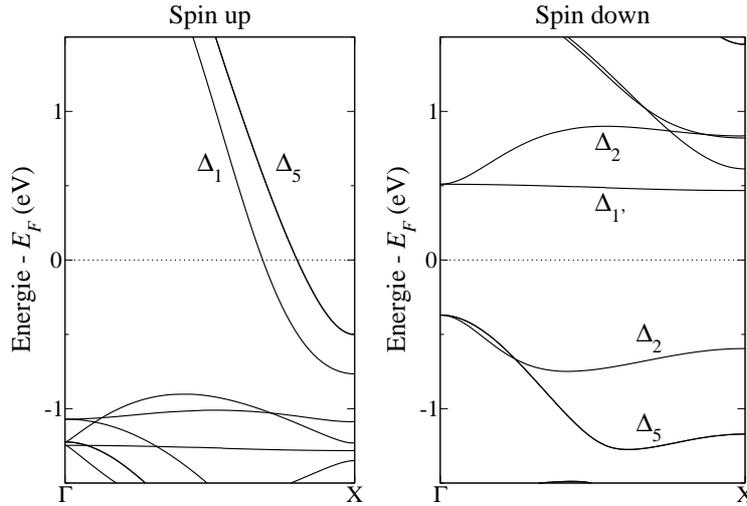
Die beiden thermodynamisch stabilen Grenzflächen CoCo/O und MnSi/O zeigen Grenzflächenzustände im Spin-down-Kanal. Die Größe des TMR-Effekts hängt von der effektiven Spinpolarisation des Tunnelstroms ab. Da eine vollständige *ab initio* Transportrechnung außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt, bleibt hier nur Raum für einige Gedanken und Spekulationen zu dem Thema.

#### Symmetrie

Ob die Symmetrie des kristallinen MgO die effektive Spinpolarisation des Tunnelstroms erhöht ist fraglich. Die Bandstruktur von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Bulk entlang des Tunnelpfades  $\Gamma$ -X ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Sie zeigt zwei Bänder mit  $\Delta_1$  und  $\Delta_5$  Symmetrie im Majoritätskanal, welche die Fermi-Energie kreuzen. Die Bänder im Minoritätskanal, die in der Nähe der Fermi-Energie liegen, haben  $\Delta'_1$ ,  $\Delta_2$  und  $\Delta_5$  Symmetrie. Da das  $\Delta_1$  Band beim Tunneln durch das MgO sehr viel schwächer als die anderen Bänder gedämpft wird [129], würde das für einen stark spinpolarisierten Tunnelstrom sprechen.

Es gilt aber, zwei Dinge zu beachten:

1. Die MgO Barriere im hier betrachteten Modellsystem ist tetragonal verzerrt. Dadurch werden die Symmetrien der MgO Bänder von  $\Delta$  Symmetrie auf  $\Sigma$  Symmetrien reduziert. Inwieweit diese Änderung die Dämpfung beeinflusst ist unklar.
2. Die Grenzflächen zeigen in beiden Spinkanälen Bänder mit denselben Symmetrien. Die CoCo/O Grenzfläche hat im Majoritätskanal Bänder mit  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_3$  und  $\Sigma_4$  Symmetrie an der Fermi-Energie. Im Minoritätskanal gibt es Bänder mit  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$ ,  $\Sigma_3$  und  $\Sigma_4$  Symmetrie. Falls eine symmetriebedingte Erhöhung des TMR-Verhältnisses gibt, so müsste diese Erhöhung durch das  $\Sigma_2$ -Band im Spin-down-Kanal verursacht sein. Es gäbe also im Inneren der Heusler-Schicht einen vollständig spinpolarisierten Strom von Majoritätselektronen (da dort die Bandlücke erhalten ist), während an der Grenzfläche Minoritätselektronen (vielleicht) verstärkt tunneln könnten.



**Abb. 6.10:** Die Bandstruktur von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Bulk entlang des Tunnelpfades  $\Gamma$ -X (im Bulk äquivalent zu  $\Gamma$ -Z) mit den Symmetrien der Bänder.

### Barriertdicke

Als Einführung in das Tunnelproblem wird in der Literatur gerne das elastische Tunneln durch eine eindimensionale, rechteckförmige Barriere mit der Breite  $d$  betrachtet [141]. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung zeigt, dass die Wellenfunktion in der Tunnelbarriere exponentiell mit der Abklinglänge  $\kappa$  abfällt. Ein solches Verhalten ist auch für das (realistische) System eines  $\text{CoCo}/\text{O}$  Tunnелеlementes mit 5 Lagen  $\text{MgO}$  Barriere und 15 Lagen Heusler-Legierung am Beispiel der Einhüllenden des Realteils der Wellenfunktion in Abbildung 6.11 zu sehen.

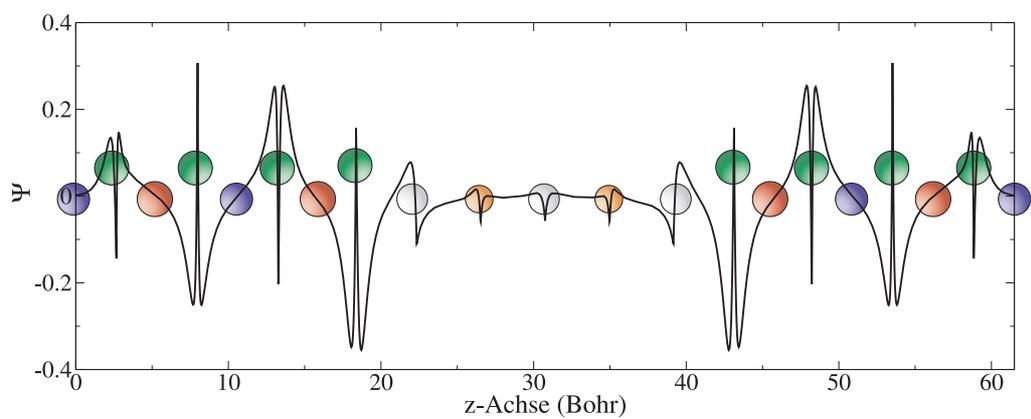
Mit der Näherung  $d \gg \kappa^{-1}$  folgt für den Transmissionskoeffizienten im einfachen Modell

$$T = \left( \frac{4k\kappa}{k^2\kappa^2} \right)^2 e^{-2\kappa d}. \quad (6.16)$$

Der Transmissionskoeffizient und damit der Tunnelstrom nimmt exponentiell mit zunehmender Dicke der Potentialbarriere ab [141].

Beim  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  Kontakt wird der spinpolarisierte Tunnelstrom aufgrund der Symmetrie der  $\text{MgO}$  Bänder in den beiden Spinkanälen unterschiedlich stark gedämpft. Das führt zu einem unterschiedlich starken exponentiellen Abfall des Tunnelstroms mit der Barriertdicke für die beiden Spinorientierungen. Daraus folgt, dass das TMR-Effekt mit steigender Anzahl von  $\text{MgO}$  Lagen größer wird. Die optimale Breite für die Barriere eines  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  Kontakts ist etwa zehn Lagen, um große TMR-Werte zu erzielen [128].

Für den  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  Kontakt bleibt der Einfluss der Symmetrie auf den Tunnelprozess zu prüfen, um dann die optimale Dicke der  $\text{MgO}$  Barriere bestimmen zu können.



**Abb. 6.11:** Der Realteil der Wellenfunktion an der Fermi-Energie eines CoCo/O TMR-Elements mit 5 Lagen MgO und 15 Lagen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  (der Imaginärteil ist nahezu Null). Die Einhüllende der Wellenfunktion fällt in der Isolatorschicht (Barriere) exponentiell ab.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der Arbeit wurde der Einfluss von struktureller Unordnung in den Untergittern (Antistrukturdefekte, Antisites und Leerstellen) auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  mit umfangreichen DFT-Rechnungen in Superzellegeometrie untersucht. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass Co Atome auf Mn oder Si Plätzen zu Defektzuständen im Minoritätsspinkanal führen. Diese Defektzustände liegen sehr nahe an der Fermi-Energie oder berühren diese sogar ( $\text{Co}_{\text{Si}}$  Antisite). Bei höheren Konzentrationen bilden sich bandartige Defektzustände aus, deren Breite stark von der Konzentration der Defekte abhängt. Die in manchen Experimenten beobachtete Konzentration von Co und Mn Defekten (5–7% der Co Plätze mit Mn Atomen belegt und entsprechend 10–14% der Mn Plätze mit Co Atomen besetzt) führt sehr wahrscheinlich zum Verlust der Halbmetallizität in diesen Proben. Mn Atome auf Co Plätzen fügen sich im Minoritätskanal in das Hybridisierungsschema für die Heusler-Legierungen ein. Der Unterschied in der Anzahl der Valenzelektronen (Mn  $5d$ , Co  $7d$ ) wird im Majoritätskanal ausgeglichen. Dadurch koppelt das magnetische Moment des  $\text{Mn}_{\text{Co}}$  Atoms antiparallel zu den Momenten der regulären Atome und reduziert das Gesamtspinmoment in diesen Superzellen. Die weiteren betrachteten Defekte, wie Si Atome auf Fremdplätzen oder Leerstellen, haben dagegen nur sehr geringe Änderungen der Eigenschaften im Vergleich zum idealen  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  bewirkt und insbesondere die Halbmetallizität erhalten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  ( $-1 \leq x \leq 2$ ) als pseudo-binäre Legierung betrachtet und die Co–Mn Wechselwirkung, mit Blick auf die Fragestellung, ob mit Mn-reichen Proben der Co Defektzustand unterdrückt werden kann, genauer untersucht. Dazu wurden Cluster-Entwicklungen (eine für die Bildungsenergie von Defekten und eine für das Gesamtspinmoment der Einheitszelle), welche mit *ab initio* Daten parametrisiert wurden, aufgestellt. Mit der CE für die Bildungsenergie wurden mehrere neue Grundzustände vorhergesagt. Der Co-reiche Grundzustand zeigt einen breiten Zustand, der die Fermi-Energie berührt und ist dadurch (wie erwartet) für Spintronikanwendungen ungeeignet. Dagegen zeigt einer der neuen Mn-reichen Grundzustände,  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$ , eine Bandlücke im Spin-down-Kanal. Die anderen Mn-reichen Grundzustände sind zwar keine Halbmetalle, haben aber immer noch eine sehr hohe Spinpolarisation von über 90%. Untersuchungen der Eigenschaften von Mn-reichen Strukturen haben gezeigt, dass die bekannte Slater-Pauling-Regel für stöchiometrische Heusler-Legierungen auf die nicht stöchiometrischen, Mn-reichen Kompositionen von  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$  erweitert werden kann. Mit dieser neuen SP-Regel und der CE für das Gesamtspinmoment kann ein großer Bereich von Kompositionen mit einer Mn Konzentration von 25% - 60% identifiziert werden, der potenziell halbmetallische Strukturen

umfasst. Es wurden Monte-Carlo-Simulationen mit dem CE Hamiltonian zur Energieberechnung für verschiedene Mn Konzentrationen durchgeführt.  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ist bei idealer und leicht abweichender ( $\pm 1, \pm 2\%$ ) Stöchiometrie für Temperaturen  $T < 1000 \text{ K}$  im thermodynamischen Gleichgewicht nahezu perfekt geordnet. Simulationszellen mit leichtem Mn Überschuss zeigten dabei noch geringere Konzentrationen von Co Defekten als die stöchiometrische Probe. Es sollte also unter geeigneten Annealing-Bedingungen möglich sein, Proben mit sehr hohem Ordnungsgrad zu präparieren. Die Mn-reichen Strukturen sind thermisch nicht stabil. MC-Simulationen für  $\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{Si}_2$  zeigen, dass diese Struktur bei Raumtemperatur einen Phasenübergang hat und in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Mn}_3\text{Si}$  zerfällt. Die Mn-reichen Kompositionen haben somit wahrscheinlich keine praktische Relevanz.

Die Struktur der  $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)/\text{MgO}$  Grenzfläche und ihre magnetischen und elektronischen Eigenschaften wurden im dritten Teil der Arbeit mit DFT-Rechnungen untersucht. Die Stabilität unterschiedlicher Terminierungen (CoCo, MnSi, MnMn und SiSi) auf verschiedenen Positionen zu MgO (O-top, Mg-top, Brücke und Mulde) wurde mit der Methode der *ab initio* Thermodynamik abgeschätzt. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind nur die CoCo/O und die MnSi/O Grenzflächen stabil. Diese beiden Grenzflächen zeigen allerdings ebenso wie die SiSi/Mg Heterostruktur Grenzflächenzustände an der Fermi-Energie im Spin-down-Kanal und demzufolge eine reduzierte Spinpolarisation. Die MnMn-terminierte Grenzfläche ist metastabil, erhält aber die Bandlücke. Alle vier TMR-Elemente haben große ( $> 1.5 \text{ eV}$ ) Tunnelbarrieren. Die magnetischen Momente an der Grenzfläche zeigen ein Wechselspiel zwischen Erhöhung durch die gebrochene Symmetrie und Verringerung aufgrund veränderter Austauschwechselwirkung. Insbesondere die Momente der Mn Atome an den MnSi/O und MnMn/O Grenzflächen werden dadurch stark erhöht.

Mit Blick auf die potenzielle Anwendung als TMR-Element ist es sicher interessant, die  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$  Grenzfläche weiter zu untersuchen. Da sowohl Mn als auch Si eine hohe Sauerstoffaffinität haben, sollte die Bildung von Oxiden berücksichtigt werden. Die starken elektronischen Korrelationen in Übergangsmetalloxiden müssten dann mit Methoden über die einfache Dichtefunktionaltheorie hinaus (z.B. LDA+*U*) behandelt werden. Transportrechnungen für die  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$  Grenzfläche könnten die Spinpolarisation des Tunnelstroms bestimmen. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Spinpolarisation sollte in diesem Zusammenhang Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

# A Technische Details, Parameter und Konvergenztests

Alle DFT Rechnungen für diese Arbeit wurden mit der Software WIEN2k [62] durchgeführt. Dabei wurde für das Austausch-Korrelationspotenzial die GGA mit der Parametrisierung von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE96) [60] verwendet. Im Folgenden werden die Parameter und einige Konvergenztests für die betrachteten Systeme angegeben.

## A.1 Co<sub>2</sub>MnSi

Für die Rechnungen zu Co<sub>2</sub>MnSi in Volumenphase wurden die folgenden Parameter verwendet:

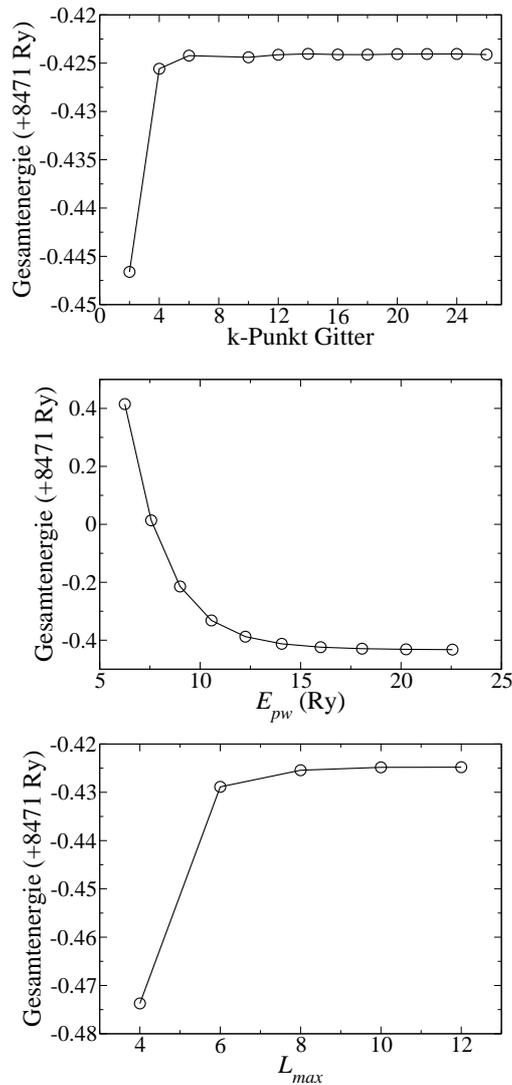
- Separation zwischen Kern- und Valenzzuständen  $E_{sep} = -8.0$  Ry
- Muffin-Tin-Radien der Atome:  $R_{MT}(\text{Co}) = 2.1$  bohr,  $R_{MT}(\text{Mn}) = 2.1$  bohr und  $R_{MT}(\text{Si}) = 2.0$  bohr
- maximaler Drehimpuls der Basis innerhalb der MT-Radien:  $L_{max} = 10$
- maximaler Drehimpuls im Potenzial:  $G_{max} = 14$
- Cutoff der Basis der ebenen Wellen:  $E_{pw} = 15.5$  Ry
- Dichte des k-Punkt Gitters:  $12 \times 12 \times 12 \Rightarrow 72$  k-Punkte in der irreduziblen Brillouin-Zone (IBZ)

Die Wahl der Muffin-Tin-Radien ist immer etwas willkürlich, sie beeinflusst die Auswertung der Spinmomente der Atome und den Verlauf der atom-aufgelösten Zustandsdichte. Um "sinnvolle" Werte zu erhalten, müssen die MT-Radien möglichst groß sein und sich nahezu berühren (ohne sich zu überlappen). Für die Rechnungen der Superzellen, in denen Kräfte auf die Atome wirken, behindern zu große MT-Radien allerdings die Relaxation. Die obigen Werte sind ein Kompromiss zwischen nötiger Größe zur Beschreibung der atomaren Eigenschaften und Platz für die Relaxation der Atome. Die maximal mögliche Größe der Muffin-Tin-Radien ist  $R_{MT}(\text{Co,Mn,Si}) = 2.3$  bohr. Die magnetischen Momente der Atome ändern sich im Vergleich zu den obigen Werten um weniger als 3% und die atom-aufgelösten Zustandsdichten zeigen keine Unterschiede.

Für die  $2 \times 2 \times 2$  fcc Superzellen mit den Defekten wurden die obigen Parameter und ein  $6 \times 6 \times 6$  k-Punkt Gitter mit 16 k-Punkten in der IBZ verwendet. In den Superzellen wurden die Atome relaxiert bis die Kräfte kleiner als 2 mRy / bohr waren.

### A.1.1 Konvergenztests

Die Konvergenztests für das k-Punkt Gitter,  $E_{pw}$  und  $L_{max}$  werden am Beispiel der Gesamtenergie in Abb. A.1 gezeigt. Zusätzlich wurde die Konvergenz der Hyperfeinfelder und der Spinnmomente der drei Atome getestet. Diese Tests bestätigen, dass die gewählten Werte eine zuverlässige numerische Beschreibung des Materials ermöglichen.



**Abb. A.1:** Konvergenztests für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  am Beispiel der Gesamtenergie für das k-Punkt Gitter (oben), den Cutoff der ebenen Wellen (Mitte) und den maximalen Drehimpuls der Basis innerhalb der MT-Radien (unten).

## A.2 MgO

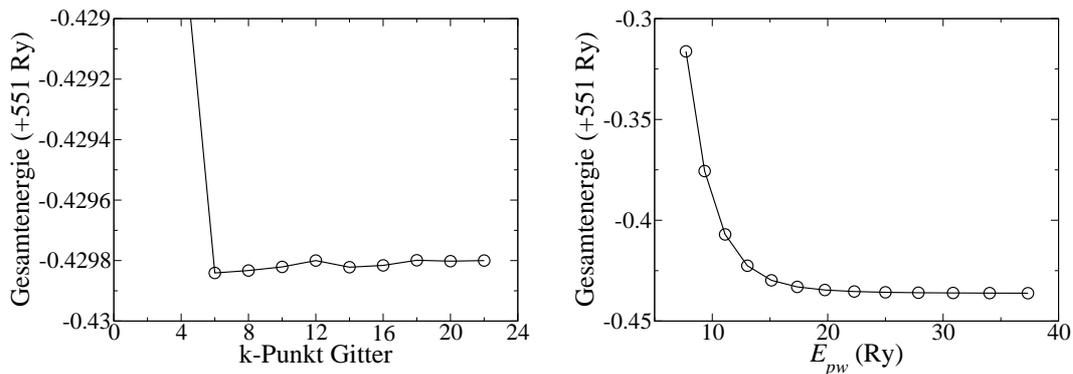
Für die Rechnungen zum MgO wurden die folgenden Parameter verwendet:

- Separation zwischen Kern- und Valenzzuständen  $E_{sep} = -7.0$  Ry
- Muffin-Tin-Radien der Atome:  $R_{MT}(\text{Mg}) = 1.8$  bohr,  $R_{MT}(\text{O}) = 1.8$  bohr
- maximaler Drehimpuls der Basis innerhalb der MT-Radien:  $L_{max} = 10$
- maximaler Drehimpuls im Potenzial:  $G_{max} = 14$
- Cutoff der Basis der ebenen Wellen:  $E_{pw} = 19.5$  Ry
- Dichte des k-Punkt Gitters für MgO in NaCl Struktur:  $12 \times 12 \times 12 \Rightarrow 72$  k-Punkte in der IBZ
- Dichte des k-Punkt Gitters für MgO in tetragonal verzerrter Struktur:  $18 \times 18 \times 18 \Rightarrow 475$  k-Punkte in der IBZ
- Dichte des k-Punkt Gitters für MgO Filme:  $22 \times 22 \times 1 \Rightarrow 66$  k-Punkte in der IBZ

Die MgO Filme wurden in Superzellen mit einer Vakuumdicke von  $15 \text{ \AA}$  berechnet. Die Atome wurden relaxiert bis die Kräfte kleiner als  $2 \text{ mRy / bohr}$  waren.

### A.2.1 Konvergenztests

Die Konvergenztests für das k-Punkt Gitter und  $E_{pw}$  werden am Beispiel der Gesamtenergie in Abb. A.2 gezeigt.



**Abb. A.2:** Konvergenztests für MgO am Beispiel der Gesamtenergie für das k-Punkt Gitter (links) und den Cutoff der ebenen Wellen (rechts).

### A.3 Co<sub>2</sub>MnSi(100)/MgO Grenzfläche

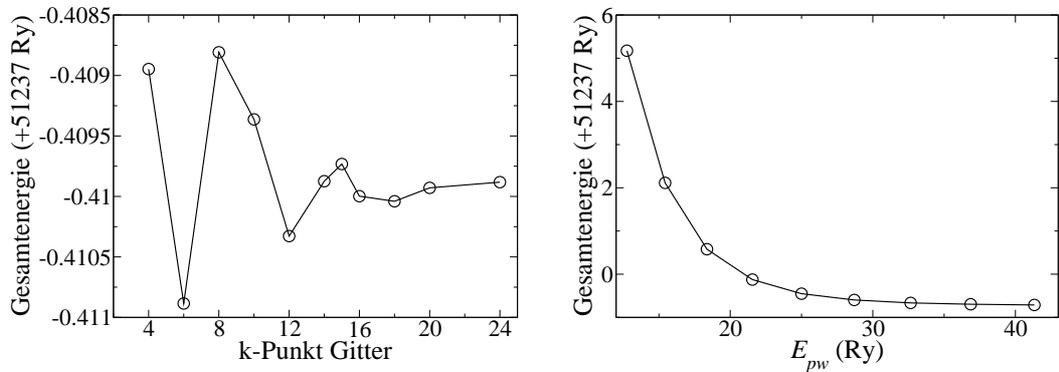
Für die Rechnungen zur Co<sub>2</sub>MnSi(100)/MgO Grenzfläche wurden die folgenden Parameter verwendet:

- Separation zwischen Kern- und Valenzzuständen  $E_{sep} = -8.0$  Ry
- Muffin-Tin-Radien der Atome:  $R_{MT}(\text{Co}) = 2.0$  bohr,  $R_{MT}(\text{Mn}) = 2.1$  bohr,  $R_{MT}(\text{Si}) = 2.0$  bohr,  $R_{MT}(\text{Mg}) = 1.8$  bohr und  $R_{MT}(\text{O}) = 1.8$  bohr
- maximaler Drehimpuls der Basis innerhalb der MT-Radien:  $L_{max} = 10$
- maximaler Drehimpuls im Potenzial:  $G_{max} = 14$
- Dichte des k-Punkt Gitters:  $16 \times 16 \times 2 \Rightarrow 36$  k-Punkte in der IBZ
- Cutoff der Basis der ebenen Wellen:  $E_{pw} = 21.1$  Ry

Die Atome wurden relaxiert bis die Kräfte kleiner als 2 mRy / bohr waren.

#### A.3.1 Konvergenztests

Die Konvergenztests für das k-Punkt Gitter und  $E_{pw}$  werden am Beispiel der Gesamtenergie in Abb. A.3 gezeigt. Zusätzlich wurden die Konvergenz der Hyperfeinfelder, der Spinnomente und der elektrischen Feldgradienten der drei Atome getestet. Diese Tests bestätigen, dass die gewählten Werte eine zuverlässige numerische Beschreibung des Materials ermöglichen.



**Abb. A.3:** Konvergenztests für die Co<sub>2</sub>MnSi(100)/MgO Grenzfläche am Beispiel der Gesamtenergie für das k-Punkt Gitter (links) und den Cutoff der ebenen Wellen (rechts).

## B Pseudocode für MC Algorithmus

1. Wahl der Größe der Simulationszelle, der Temperatur und der Anzahl der Mn und Co Atome
2. Initialisierung der Startstruktur mit zufällig verteilten Atomen
3. Berechnung der Energie  $E_{old}$  und des Ordnungsparameters  $S$
4. Erstellen der Liste mit den Positionen der Mn Atome
5.  $n = 1$
6. Wähle Mn Atom  $A$  mit Index  $n$  aus der Liste
7. Durchsuche die Nachbarn nach Co Atomen  $B$  und wähle eines davon zufällig aus (wenn vorhanden)  
  
**if**  $A = B$  (kein Co Nachbar)  
     $n = n + 1$  und gehe zu 6.  
**else**  
    berechne die Energie  $E_{new}$  der neuen Konfiguration  
    generiere Zufallszahl  $x \in [0, 1]$ .  
    **if**  $x < \exp\left[-\frac{E_{new}-E_{old}}{k_B T}\right]$   
        akzeptiere den Austausch  
         $E_{old} = E_{new}$   
        aktualisiere die Liste mit Mn Positionen  
        berechne neuen Ordnungsparameter  
         $n = n + 1$  und gehe zu 6.  
    **else**  
        mache Austausch rückgängig  
         $n = n + 1$  und gehe zu 6.
8. Wiederhole die Schritte 6. und 7. bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht und die anschließende Mittelung abgeschlossen sind

*B Pseudocode für MC Algorithmus*

# Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1661 (1998).
- [2] I. Zutíć, J. Fabian, and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [3] M. Julliere, *Physics Letters* **54A**, 225 (1975).
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [5] M. N. Baibich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [6] <http://www.research.ibm.com/research/gmr.html>.
- [7] S. Yuasa *et al.*, *Nature Mat.* **3**, 868 (2004).
- [8] S. S. P. Parkin *et al.*, *Nature Mat.* **3**, 862 (2004).
- [9] [http://www.fujitsu.com/downloads/COMP/fcpa/hdd/ccp-based-storage\\_wp.pdf](http://www.fujitsu.com/downloads/COMP/fcpa/hdd/ccp-based-storage_wp.pdf).
- [10] <http://www.freescale.com/webapp/sps/site/overview.jsp?nodeId=0ST287482180C6B6253>.
- [11] J. Åkerman, *Science* **308**, 508 (2005).
- [12] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
- [13] S. A. Wolf *et al.*, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [14] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [15] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2152 (1995).
- [16] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16**, L211 (1986).
- [17] Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
- [18] K.-I. Kobayashi *et al.*, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [19] W. E. Pickett and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996).
- [20] W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. B* **68**, 134407 (2003).
- [21] R. J. Soulen, Jr. *et al.*, *Science* **282**, 85 (1998).

- [22] Y. Ji *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5585 (2001).
- [23] K. P. Kämper *et al.*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2788 (1987).
- [24] J.-H. Park *et al.*, Nature **392**, 794 (1998).
- [25] B. Nadgorny, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 315209 (2007).
- [26] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002).
- [27] J. G. Tobin *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 315218 (2007).
- [28] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, Phys. Rev. B **60**, 13237 (1999).
- [29] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **69**, 094423 (2004).
- [30] R. Skomski and P. A. Dowben, Europhys. Lett. **58**, 544 (2002).
- [31] P. A. Dowben and R. Skomski, J. Appl. Phys. **93**, 7948 (2003).
- [32] P. A. Dowben and R. Skomski, J. Appl. Phys. **95**, 7453 (2004).
- [33] R. Skomski, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 315202 (2007).
- [34] L. Chioncel, M. I. Katsnelson, R. A. deGroot, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **68**, 144425 (2003).
- [35] L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. Lett. **96**, 137203 (2006).
- [36] V. Y. Irkhin, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 315201 (2007).
- [37] P. J. Webster, J. Phys. Chem. Solids **32**, 1221 (1971).
- [38] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1827 (2000).
- [39] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **66**, 094421 (2002).
- [40] S. J. Hashemifar, P. Kratzer, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **94**, 096402 (2005).
- [41] L. Ritchie *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 104430 (2003).
- [42] L. J. Singh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2367 (2004).
- [43] L. J. Singh *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 013904 (2006).
- [44] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, Appl. Phys. Lett. **85**, 79 (2004).

- [45] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, G. Reiss, and A. Hütten, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 052501 (2005).
- [46] Y. Sakuraba *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**, 1100 (2005).
- [47] B. Ravel, M. P. Raphael, V. G. Harris, and Q. Huang, *Phys. Rev. B* **65**, 184431 (2002).
- [48] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktas, and E. Şaşıoğlu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042502 (2006).
- [49] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **84**, 457 (1927).
- [50] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density functional theory: an approach to the many-body problem* (Springer, Berlin, 1990).
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [52] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [53] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [54] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [55] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
- [56] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [57] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [58] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [59] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [61] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties* (Technical University Vienna, Vienna, 2001).
- [62] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sc.* **28**, 259 (2003).
- [63] D. J. Singh and L. Nordström, *Planeswaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method Second Edition* (Springer, New York, 2006).
- [64] J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).
- [65] S. Müller, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1429 (2003).
- [66] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **41**, 8240 (1990).
- [67] V. Ozoliņš, C. Wolverton, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 6427 (1998).

- [68] A. van der Ven and G. Ceder, Phys. Rev. B **71**, 054102 (2005).
- [69] A. Díaz-Ortiz *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 224208 (2006).
- [70] A. Franceschetti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 0472022 (2006).
- [71] V. Blum and A. Zunger, Phys. Rev. B **70**, 155108 (2004).
- [72] S. Curtarolo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 135503 (2003).
- [73] A. Díaz-Ortiz, H. Dosch, and R. Drautz, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 406206 (2007).
- [74] J. W. D. Connolly and A. R. Williams, Phys. Rev. B **27**, 5169 (1983).
- [75] A. van de Walle and M. Asta, Model. Simul. Mater. Sc. **10**, 521 (2002).
- [76] N. A. Zarkevich and D. D. Johnson, Phys. Rev. Lett. **92**, 255702 (2004).
- [77] G. L. W. Hart, V. Blum, M. J. Walorski, and A. Zunger, Nat. Mater. **4**, 391 (2005).
- [78] V. Blum, G. L. W. Hart, M. J. Walorski, and A. Zunger, Phys. Rev. B **72**, 165113 (2005).
- [79] L. G. Ferreira, S.-H. Wei, and A. Zunger, Int. J. Supercomput. Appl. **5**, 34 (1991).
- [80] A. van de Walle and G. Ceder, J. Phase Equilib. Diff. **23**, 348 (2002).
- [81] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **5**, 219 (1903).
- [82] M. P. Raphael *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4396 (2001).
- [83] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, Phys. Rev. B **28**, 1745 (1983).
- [84] L. Hongzhi *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys **40**, 7121 (2007).
- [85] C. Hordequin, D. Ristoiu, L. Rannoa, and J. Pierre, Eur. Phys. J. B **16**, 287 (2000).
- [86] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002).
- [87] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 765 (2006).
- [88] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Van Nostrand, Toronto, 1953).
- [89] I. I. Mazin, Phys. Rev. Lett. **83**, 1427 (1999).
- [90] P. Mavropoulos, I. Galanakis, V. Popescu, and P. H. Dederichs, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 5759 (2004).

- [91] P. Mavropoulos *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 054424 (2004).
- [92] I. Galanakis, Phys. Rev. B **71**, 012413 (2005).
- [93] W. H. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 144416 (2005).
- [94] J. Schmalhorst *et al.*, J. Appl. Phys. **100**, 113903 (2006).
- [95] T. Saito *et al.*, J. Appl. Phys. **103**, 07D712 (2008).
- [96] M. P. Raphael *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 104429 (2002).
- [97] U. Geiersbach, A. Bergmann, and K. Westerholt, J. Magn. Magn. Mater. **240**, 546 (2002).
- [98] U. Geiersbach, A. Bergmann, and K. Westerholt, Thin Solid Films **425**, 225 (2003).
- [99] S. J. Kim, D. H. Lim, C. S. Yoon, and C. K. Kim, Sol. Stat. Comm. **132**, 361 (2004).
- [100] S. Kämmerer *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 7945 (2003).
- [101] J. Schmalhorst *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 024426 (2004).
- [102] A. Hütten *et al.*, J. All. Comp. **423**, 148 (2006).
- [103] Y. Sakuraba *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 192508 (2006).
- [104] T. Ishikawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 192505 (2006).
- [105] W. H. Wang *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **286**, 336 (2005).
- [106] A. Hütten *et al.*, phys. stat. sol. (a) **201**, 3271 (2004).
- [107] M. Oogane *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 834 (2006).
- [108] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, Phys. Rev. B **69**, 144413 (2004).
- [109] K. Koepf and H. Eschrig, Phys. Rev. B **59**, 1743 (1999).
- [110] C. G. van de Walle and J. Neugebauer, J. Appl. Phys. **95**, 3851 (2004).
- [111] D. Hobbs and J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 681 (2001).
- [112] A. van de Walle, M. Asta, and G. Ceder, CALPHAD J. **26**, 539 (2002).
- [113] A. van de Walle, Z. Moser, and W. Gasior, Archives of Metallurgy and Materials **49**, 535 (2004).
- [114] R. Benedek *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 024204 (2006).

- [115] D. Shin, R. Arroyave, Z.-K. Liu, and A. van de Walle, Phys. Rev. B **71**, 094201 (2005).
- [116] H. Wu, P. Kratzer, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **72**, 144425 (2005).
- [117] A. T. Zayak *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 054113 (2005).
- [118] N. Metropolis *et al.*, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [119] M. Ferrario, G. Ciccotti, and K. Binder, *Computer Simulations in Condensed Matter: From Materials to Chemical Biology - Vol. 1* (Springer, Berlin Heidelberg, 2006).
- [120] M. Ležaić *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 026404 (2006).
- [121] J. S. Moodera, J. Nassar, and G. Mathon, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 381 (1999).
- [122] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Mersewey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- [123] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mat. **139**, L231 (1995).
- [124] J. Schmalhorst *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 014403 (2007).
- [125] Y. Sakuraba *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 1221 (2007).
- [126] Y. Sakuraba *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 052508 (2006).
- [127] J. M. de Teresa *et al.*, Science **286**, 507 (1999).
- [128] J. Mathon and A. Umerski, Phys. Rev. B **63**, 220403 (2001).
- [129] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).
- [130] D. Wang *et al.*, IEEE Trans. Mag. **40**, 2269 (2004).
- [131] M. M. Beg, Acta Cryst. **A32**, 154 (1976).
- [132] R. C. Whited and W. C. Walker, Phys. Rev. Lett. **22**, 1428 (1969).
- [133] R. C. Whited, C. J. Flaten, and W. C. Walker, Solid State Comm. **13**, 1903 (1973).
- [134] S. Schintke *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 276801 (2001).
- [135] L. N. Kantorovich, J. M. Holender, and M. J. Gillan, Surf. Sci. **343**, 221 (1995).
- [136] K. Reuter, C. Stampfl, and M. Scheffler, in *Handbook of Materials Modeling*, edited by S. Yip (Springer, Berlin, 2005), Chap. *Ab initio* thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions, p. 149.

- [137] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik Band V Statistische Physik* (Akademie Verlag, Berlin, 1969).
- [138] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
- [139] M. Peressi, N. Binggeli, and A. Baldereschi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1273 (1998).
- [140] S. Massidda, B. I. Min, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **35**, 9871 (1987).
- [141] E. L. Wolf, *Principles of electron tunneling spectroscopy* (Oxford Univ. Press, New York, 1985).

*Literaturverzeichnis*

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In erster Linie möchte ich mich für die Betreuung von Peter Kratzer und Matthias Scheffler bedanken. Sie haben meine Fragen stets hilfreich beantwortet und die Ergebnisse kritisch diskutiert.

Mahbube Hortamani danke ich für die einleitende Hilfestellung bei der Bedienung von Wien2k und dem Linux-Cluster.

An Alexander Kleinsorge geht mein Dank für hilfreiche Diskussionen zur Programmierung und vergnügliche Diskussionen zu Themen aus aller Welt.

Volker Blum bin ich für die Erläuterungen zur Cluster-Entwicklung dankbar. Sie haben den Einstieg in das Thema sehr vereinfacht.

Das Gespräch mit Ralf Drautz brachte einige neue Aspekte der Cluster-Entwicklung für mich zu Tage, dafür danke ich ihm.

Javad Hashemifar danke ich für aufschlussreiche Diskussionen zu den Eigenschaften von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und anderen Halbmetallen.

Für die weitgehend reibungslose Funktion der Computer, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, danke ich allen verantwortlichen Personen, insbesondere Christian Bensch und Wolfram Zieger.

Besonderer Dank geht an Franz Bronold. Von seiner Art und Weise, Probleme anzugehen und in übersichtliche Teile zu zerlegen, habe ich viel gelernt. Diese Methodik hat viel zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Meinen Eltern danke ich für die stetige Unterstützung während der gesamten Zeit.

Dank, dessen Ausmaß sich eigentlich nicht in Worte fassen lässt, gebührt Jana für ihre ständige Motivation und Unterstützung auch über die Arbeit hinaus.

*Literaturverzeichnis*

# Erklärung

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

Berlin, den 29. September 2008

Björn Hülsen

*Literaturverzeichnis*

# Veröffentlichungen

Die Veröffentlichung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit befindet sich noch in der Vorbereitung. Es sind zwei Arbeiten geplant:

Björn Hülsen, Peter Kratzer und Matthias Scheffler

*Thermodynamics of the Heusler alloy  $Co_{2-x}Mn_{1+x}Si$ : a combined density functional theory and cluster expansion study*

Björn Hülsen, Peter Kratzer und Matthias Scheffler

*The  $Co_2MnSi(100)/MgO$  interface - Looking for half-metallicity*

Veröffentlichungen von Ergebnissen aus anderen Projekten:

B. Hülsen, F. X. Bronold, H. Fehske und K. Yonemitsu, *Physica B* **378-380**, 267 (2006)

*Phase diagram of the excitonic insulator*

J. H. Dil, T. U. Kampen, B. Hülsen, T. Seyller und K. Horn, *Phys. Rev. B* **75**, 161401 (2007)

*Quantum size effects in quasi-free-standing Pb layers*