

Quantenchemische Untersuchungen binärer und ternärer ferromagnetischer Legierungen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

von

DIPLOM-CHEMIKERIN

YASEMIN ERIKA CHARLOTTE JACOBS (GEB. KURTULUS)

aus Warburg/Westf.

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Richard Dronskowski

Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Ulrich Simon

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 2007

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. „Electronic structure, chemical bonding, and spin polarization in ferromagnetic MnAl“
Y. Kurtulus, R. Dronskowski
Journal of Solid State Chemistry, **2003**, 176, 390-399.
2. „Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full Heusler alloys“
Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. D. Samolyuk, V. P. Antropov
Physical Review B, **2003**, 71, 014425.
3. „Electronic structure, chemical bonding and finite-temperature magnetic properties of full Heusler alloys“
Y. Kurtulus, M. Gilleßen, R. Dronskowski
Journal of Computational Chemistry, **2005**, 27, 90-102.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	14
2	Erscheinungsformen des Magnetismus in Festkörpern	16
2.1	Magnetische Suszeptibilität	16
2.2	Magnetische Ordnungszustände	18
2.2.1	Ferromagnetische Ordnung	19
2.2.2	Antiferromagnetische Ordnung	20
2.2.3	Ferrimagnetische Ordnung	22
2.3	Magnetische Metalle	22
2.3.1	Itineranter Magnetismus	22
2.3.2	Systeme mit lokalisierten Momenten	23
2.4	Vorhersage von itinerantem Magnetismus in Metallen und Metallegierungen	24
2.4.1	Das Stoner-Kriterium	24
2.4.2	Das Kriterium der antibindenden Wechselwirkungen	25
3	Elektronenstruktur von Metallen und Legierungen	28
3.1	Dichtefunktionaltheorie	29
3.1.1	Die Kohn–Sham-Gleichungen	30

3.1.2	Die lokale Dichtenäherung	32
3.2	Methoden zur Lösung der effektiven Einelektronen-Gleichung	32
3.2.1	Die LMTO-ASA-Methode	34
3.2.2	Die FLAPW-Methode	35
4	Binäre Aluminide von Übergangsmetallen	37
4.1	MnAl	37
5	Heusler-Legierungen	51
5.1	Elektronische Struktur und chemische Bindung in Heusler-Legierungen	55
5.1.1	Elektronische Struktur	55
5.1.2	Chemische Bindung	66
5.2	Magnetische Austauschkopplung und Ordnungstemperaturen der Heusler-Legierungen	74
5.2.1	Die Gruppe der Heusler-Legierungen Co_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn)	76
5.2.2	Die Gruppe der Heusler-Legierungen Rh_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb)	89
5.2.3	Heusler-Legierungen der Zusammensetzung X_2MnSn ($X = \text{Ni}, \text{Cu}$ und Pd)	93
6	Zusammenfassung der Ergebnisse	97
A	Abbildungen	105
A.1	Bandstrukturen und Zustandsdichten bei Heusler-Legierungen	105
A.2	COHP-Kurven von Heusler-Legierungen	121
A.2.1	COHP-Kurven in unmagnetischem Zustand (LDA)	121
A.2.2	COHP-Kurven in magnetischem Zustand (LSDA)	137

B Tabellen	153
B.1 Experimentelle Daten	153
B.2 Ergebnisse nicht-spinpolarisierter Rechnungen	154
B.3 Ergebnisse spinpolarisierter Rechnungen	157
B.3.1 Ferromagnetische Ordnung	157
B.3.2 Antiferromagnetische Ordnung	167
B.4 Berechnete Paar-Austauschwechsel- wirkungparameter der Heusler-Legierungen	169
C Input Files LMTO	172
C.1 MnAl	173
C.2 Heusler Legierungen	176

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kubisch-flächenzentrierte Struktur vom AFM1- und AFM2-Typ.	21
2.2	Bandstruktur, Zustandsdichte und COHP-Analyse des unmagnetischen, kubisch-innenzentrierten Eisens.	26
2.3	Bandstruktur, Zustandsdichte und COHP-Analyse des ferromagnetischen, kubisch-innenzentrierten Eisens.	27
4.1	Kristallstruktur des τ -MnAl.	39
4.2	Idealisierte kubisch primitive Kristallstruktur von MnAl	39
4.3	Relative Gesamtenergie des unmagnetischen MnAl als Funktion des Achsenverhältnisses.	40
4.4	Bandstruktur und Zustandsdichte von MnAl in kubischer Struktur. . .	41
4.5	Darstellung der Mn- d -Orbitale des kubischen MnAl am Γ -Punkt.	42
4.6	COHP-Analyse des unmagnetischen MnAl in der kubischen Struktur. .	43
4.7	Chemische Härte des unmagnetischen MnAl als Funktion des Achsenverhältnisses c/a	44
4.8	Bandstruktur und Zustandsdichte des ferromagnetischen MnAl in kubischer Struktur.	45
4.9	COHP-Analyse des ferromagnetischen, kubischen MnAl.	46
4.10	Relative Gesamtenergie des ferromagnetischen MnAl als Funktion des Achsenverhältnisses.	47

4.11	Bandstruktur und Zustandsdichte des ferromagnetischen MnAl in der tetragonalen Struktur.	48
4.12	COHP-Analyse des ferromagnetischen MnAl in der tetragonalen Struktur.	49
5.1	$Fm\bar{3}m$ -Struktur der Heusler-Legierungen X_2YZ	52
5.2	Struktur der Heusler-Legierungen als Überstruktur des CsCl-Typs. . . .	53
5.3	Exp. bestimmte Sättigungsmomente als Funktion der Valenzelektronenkonzentration	56
5.4	Exp. bestimmte Curie-Temperaturen als Funktion der Valenzelektronenkonzentration	57
5.5	Bandstruktur und Zustandsdichten der Heusler-Legierungen am Beispiel der Phasen Co_2MnGa , Rh_2MnGe und Cu_2MnAl	58
5.6	Prozentuale Abweichungen der exp. bestimmten Sättigungsmomente zu den berechneten Werten	64
5.7	Spinaufgelöste Zustandsdichten einiger Co, Ni bzw. Cu enthaltenden Heusler-Legierungen	65
5.8	COHP-Kurven des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnGa . . .	69
5.9	COHP-Kurven des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnGe . . .	70
5.10	COHP-Analyse des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnAl . . .	71
5.11	ICOHPs der ferromagnetischen Heusler-Legierungen als Funktion der Valenzelektronenkonzentration.	72
5.12	COHP-Analyse der Mn-X-Wechselwirkungen in den unmagnetischen Legierungen Co_2MnGa und Ni_2MnGa	73
5.13	Vergleich der Zustandsdichten und $J^0(E)$ für Mn und Co in Co_2MnGa und Co_2MnGe	81
5.14	Zustandsdichten der Legierungen Co_2MnSi , Co_2MnGe und Co_2MnSn . . .	83

5.15	Darstellung der Curie-Temperaturen der Heusler-Legierungen als Funktion des Mangan-Mangan- Abstandes.	84
5.16	Austauschparameter in Abhängigkeit vom Zellvolumen.	86
5.17	Effektive Austauschparameter als Funktion der Bandauffüllung für die Heusler-Legierung Rh_2MnGe	92
5.18	Die effektiven Austauschparameter als Funktion der Bandauffüllung in Co_2MnSn	96
A.1	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnGa	106
A.2	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnSi	107
A.3	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnGe	108
A.4	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnSn	109
A.5	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnGe	110
A.6	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnSn	111
A.7	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnPb	112
A.8	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Ni_2MnGa	113
A.9	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Ni_2MnIn	114
A.10	Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Ni_2MnSn	115

A.11 Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Pd_2MnSn	116
A.12 Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Pd_2MnSb	117
A.13 Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnAl	118
A.14 Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnIn	119
A.15 Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnSn	120
A.16 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnGa	122
A.17 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnSi	123
A.18 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnGe	124
A.19 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnSn	125
A.20 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Rh_2MnGe	126
A.21 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Rh_2MnSn	127
A.22 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Rh_2MnPb	128
A.23 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Ni_2MnGa	129
A.24 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Ni_2MnIn	130

A.25 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Ni ₂ MnSn.	131
A.26 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Pd ₂ MnSn.	132
A.27 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Pd ₂ MnSb.	133
A.28 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Cu ₂ MnAl.	134
A.29 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Cu ₂ MnIn.	135
A.30 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Cu ₂ MnSn.	136
A.31 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Co ₂ MnGa.	138
A.32 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Co ₂ MnSi.	139
A.33 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Co ₂ MnGe.	140
A.34 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Co ₂ MnGa.	141
A.35 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Rh ₂ MnGe.	142
A.36 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Rh ₂ MnSn.	143
A.37 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Rh ₂ MnPb.	144
A.38 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legie- rung Ni ₂ MnGa.	145

A.39 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Ni_2MnIn	146
A.40 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Ni_2MnSn	147
A.41 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Pd_2MnSn	148
A.42 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Pd_2MnSb	149
A.43 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Cu_2MnAl	150
A.44 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Cu_2MnIn	151
A.45 COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Cu_2MnSn	152

Tabellenverzeichnis

4.1	Integrierte COHPs (ICOHPs) pro Bindung der unterschiedlichen Wechselwirkungen in kubischem und tetragonalem MnAl	50
5.1	Besetzung des fcc-Gitters in geordneten Heusler-Legierungen.	52
5.2	Berechnung der Valenzelektronenkonzentration in Heusler-Legierungen.	55
5.3	Berechnete Gesamtmomente und lokale Momente der untersuchten Heusler-Legierungen.	60
5.4	Relative interatomare Abstände in Heusler-Legierungen.	66
5.5	Untergitterbeiträge J_{nm}^0 der effektiven Austauschwechselwirkungsparameter J_n^0 der Heusler-Legierungen X_2MnZ	77
5.6	Experimentelle und berechnete Curie-Temperaturen der Heusler-Legierungen	78
5.7	Paar-Austausch-Wechselwirkungsparameter für Co_2MnZ	87
5.8	Paar-Austausch-Wechselwirkungsparameter für Rh_2MnZ	88
5.9	Paar-Austausch-Wechselwirkungsparameter für X_2MnZ	93
5.10	Anzahl nächster Nachbarn, Abstände vom Zentralatom und Radienvektoren in Heusler-Legierungen	96
B.1	Experimentelle Daten der Heusler-Legierungen	153
B.2	Kinetische Energien der unmagnetischen Heusler-Legierungen	154

B.3	COHP an ϵ_F in unmagnetischen Heusler-Legierungen	155
B.4	ICOHP an ϵ_F der unmagnetischen Heusler-Legierungen	156
B.5	Kinetische Energien der ferromagnetischen Heusler-Legierungen	158
B.6	Fortsetzung der Tabelle B.5	159
B.7	Spinaufspaltungsenergien der s -Bänder	160
B.8	Spinaufspaltungsenergien der p -Bänder	161
B.9	Spinaufspaltungsenergien der d -Bänder	162
B.10	COHP an ϵ_F in ferromagnetischen Heusler-Legierungen	163
B.11	Fortsetzung der Tabelle B.10	164
B.12	ICOHP an ϵ_F in ferromagnetischen Heusler-Legierungen	165
B.13	Fortsetzung der Tabelle B.12	166
B.14	Kinetische Energien der Heusler-Legierungen mit AFM1-Ordnung	167
B.15	Gesamtenergien der Heusler-Legierungen mit AFM1-Ordnung	168
B.16	Paar-Austauschwechselwirkungsparameter der Heusler-Legierungen	170
B.17	Fortsetzung der Tabelle B.16	171

Abkürzungen

Å	=	Ångstrom: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
AFM	=	Antiferromagnetisch
ASA	=	Atomic Sphere Approximation
COHP	=	Crystal Orbital Hamilton Population
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
DOS	=	Density of States (Zustandsdichte)
E_{kin}	=	Kinetische Energie
E_{tot}	=	Gesamtenergie
ϵ_F	=	Fermi-Niveau
eV	=	Elektronenvolt
FLAPW	=	Full Potential Linear Augmented Plane Waves
FM	=	Ferromagnetisch
GGA	=	Generalized Gradient Approximation
LAPW	=	Linear Augmented Plane Waves
LMTO	=	Linear Muffin Tin Orbital
LWA	=	Long Wave Approximation
PDOS	=	Partial DOS (Partielle Zustandsdichte)
TB-LMTO	=	Tight Binding Linear Muffin Tin Orbital
TDOS	=	Total DOS (Gesamtzustandsdichte)
VEK	=	Valenzelektronenkonzentration

Kapitel 1

Einleitung

Das Phänomen des Magnetismus ist schon seit der Antike bekannt [1, 2]. Er begegnet uns in vielen Erscheinungsformen wie dem Erdmagnetfeld und technischen Anwendungen wie Elektromotoren oder den Hochtemperatursupraleitern.

Man unterscheidet beim Magnetismus zwischen den physikalisch sehr verschiedenen Erscheinungsformen Dia-, Para-, Ferro, Antiferro- und Ferrimagnetismus. Die im normalen Sprachgebrauch als „magnetisch“ bezeichneten Eigenschaften sind meist ferromagnetischer Natur.

Magnetische Materialien wie z.B. Chromdioxid oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind in der Datenspeicherung sowie in der Audio- und Videotechnik schon seit Jahrzehnten als Beschichtungen von Ton-, Video- oder Magnetbändern in Gebrauch [3, 4]. Eine neuere Variante ist die magnetooptische Datenaufzeichnung [5]. Dem Ferromagnetismus kommt dabei eine besonders große technische Bedeutung zu. Dies ist ein Grund, weshalb er in den letzten Jahren wieder zu einem äußerst spannenden und aktiven Forschungsgebiet geworden ist: Bei der sog. Spintronik, eine Weiterentwicklung der Magnetoelektronik, soll nicht nur die elektrische Ladung, sondern auch der Spin von Elektronen zur Verarbeitung und Kodierung von Informationen verwendet werden [6]. In ihr finden magnetische und unmagnetische Metalle sowie isolierende oxidische Materialien Anwendung.

Entdeckungen wie der Riesenmagnetowiderstands-Effekt (GMR: giant magnetoresistance effect [7]) und das spinabhängige quantenmechanische Tunneln von Elektronen

(TMR: tunneling magnetoresistance effect) sind aus der Spintronik hervorgegangen [3]. Diese Effekte hängen mit der Tatsache zusammen, daß der in magnetischen Metallen fließende Strom spinpolarisiert ist und der abfallende Widerstand von der magnetischen Ausrichtung der benachbarten Schichten abhängt. Dieser Effekt kann dazu ausgenutzt werden, den Strom-Transport *magnetisch* zu steuern und zu schalten. Die genannten Spin-Effekte werden bereits in einer neuen Generation von Leseköpfen genutzt und werden voraussichtlich noch in diesem Jahr in Form von neuartigen MRAM-Speicherzellen auf den Markt kommen [3].

Eine Reihe neuer Herstellungs- und Analyse-Verfahren sowie theoretische Modelle, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, eröffnen die Möglichkeit „maßgeschneiderte“ magnetische Materialien zu synthetisieren und im Detail untersuchen zu können. Ein chemisch ausgerichtetes Theoriekonzept, das von G. Landrum und R. Dronskowski entwickelt wurde, hat sich dabei als hilfreich erwiesen, sowohl zur gezielten Synthese als auch zum Verständnis des Ursprungs von Ferro- und Antiferromagnetismus [8]. Sie konnten mit Hilfe der Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP) zeigen, daß in Bandstrukturechnungen ohne Berücksichtigung magnetischer Spin-Kopplung an Ferromagneten, wie beispielsweise dem α -Eisen, am Fermi-Niveau antibindende Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Atomen vorliegen, die auf eine elektronische Instabilität hinweisen.

Die hier vorliegende Arbeit zeigt unter anderem, daß dieses Konzept nicht nur für die magnetischen Elemente und deren Legierungen, sondern darüber hinaus auf binäre und ternäre Legierungen anwendbar ist, die keine magnetischen Metalle enthalten.

Kapitel 2

Erscheinungsformen des Magnetismus in Festkörpern

Die starken Bindungen in Festkörpern ermöglichen Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die zu Effekten führen, die als kooperative Effekte zusammengefaßt werden. Diese Effekte bestimmen die magnetischen und dielektrischen Eigenschaften der Festkörper, wobei im folgenden nur die magnetischen beschrieben werden.

2.1 Magnetische Suszeptibilität

Das magnetische Moment eines Atoms läßt sich auf drei Ursachen zurückführen, welche zu einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil der Magnetisierung $\mathbf{M}$ führen. Der Spin der Elektronen, sowie ihr Bahndrehimpuls bezüglich ihrer Bewegung um den Kern ergeben die paramagnetischen Beiträge der Magnetisierung. Die Änderung des Bahndrehimpulses, induziert durch ein äußeres Magnetfeld $\mathbf{H}$, gibt einen diamagnetischen Anteil der Magnetisierung $\mathbf{M}$. Das Verhältnis zwischen Magnetisierung $\mathbf{M}$ und der Stärke des äußeren Magnetfelds $\mathbf{H}$ ist die magnetische Suszeptibilität. Die Flußdichte $\mathbf{B}$ des Magnetfelds $\mathbf{H}$ ist zu diesem proportional:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \tag{2.1}$$

Die Konstante μ_0 ist die Permeabilität im Vakuum.

Durch Materie erfährt die magnetische Flußdichte $\mathbf{B}_0$ in einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{H}_0$ eine Veränderung gegenüber dem Vakuum, die durch die Magnetisierung $\mathbf{M}$ der Materie hervorgerufen wird. Sie ist definiert als

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H}}{\mu_0}, \quad (2.2)$$

so daß für die Änderung der magnetischen Flußdichte

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.3)$$

gilt. Hierbei ist $\mathbf{H}$ das Magnetfeld im inneren der Materie, das nicht immer näherungsweise durch das äußere Magnetfeld $\mathbf{H}_0$ ersetzt werden darf.

Die Änderung der Flußdichte bzw. die Magnetisierung im äußeren Feld $\mathbf{H}_0$ sind auf die durch sich bewegende Elektronen erzeugte Molekularströme zurückzuführen, die ihrerseits auch Magnetfelder erzeugen. Diese Magnetfelder reagieren im äußeren Feld wie kleine Elementarmagnete, die sich im Feld ausrichten. Die Magnetisierung $\mathbf{M}$ der Materie ist proportional zum Feld $\mathbf{H}$ und kann im Falle isotroper Stoffe durch

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.4)$$

beschrieben werden, wobei χ als dimensionslose Konstante die magnetische Suszeptibilität oder genauer Volumensuszeptibilität (da $\mathbf{M}$ eine volumenabhängige Größe ist) genannt wird. Im Vakuum beträgt sie Null, da ja keine magnetisierte Materie vorhanden ist. Je nach Vorzeichen der Suszeptibilität χ unterscheidet man:

diamagnetische Stoffe $\chi < 0$

paramagnetische Stoffe $\chi > 0$

Substanzen und Elemente mit ausschließlich gepaarten Elektronen oder abgeschlossenen Schalen zeigen diamagnetische Eigenschaften. In Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes $\mathbf{H}$ wird die Bewegung der Elektronen durch die Induktion der zusätzlichen Ströme gestört, wobei die mit diesen Strömen verbundenen Magnetfelder entsprechend

der Lenzschen Regel dem Feld $\mathbf{H}$ entgegengerichtet sind. Das bedeutet, daß $\mathbf{M}$ und $\mathbf{H}$ entgegengesetzt gerichtet sind, das Magnetfeld sozusagen aus der Probe herausgedrückt und damit die Flußdichte kleiner wird. Umgekehrt wird Paramagnetismus durch ungepaarte Elektronen hervorgerufen, welche ein permanentes magnetisches Moment hervorrufen, da ihr Spin unkompensiert vorliegt. Bei Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes $\mathbf{H}$ können sich die magnetischen Momente der ungepaarten Elektronen entlang der Feldrichtung ausrichten, was bedeutet, daß das äußere Magnetfeld verstärkt und das Magnetfeld in den paramagnetischen Stoff hineingezogen wird. Paramagnetische Stoffe weisen daher eine höhere Flußdichte gegenüber dem Vakuum auf, da die Magnetisierung das Magnetfeld in die Probe zieht.

Alle Stoffe haben prinzipiell diamagnetische Eigenschaften. Deren Wirkungen sind jedoch so klein, daß sie meist von anderen Effekten überlagert und somit nicht mehr beobachtet werden [9]. Paramagnetismus wird von ungepaarten Elektronen verursacht. Hier liegen magnetische Zentren vor, deren magnetische Momente sich durch ein äußeres Magnetfeld ausrichten lassen, so daß sie nicht mehr willkürlich in alle möglichen Raumrichtungen weisen. In manchen magnetischen Materialien bewirkt eine Wechselwirkung der Gitteratome untereinander eine solche Ausrichtung der Momente, was zu Ferro-, Antiferro-, oder Ferrimagnetismus führt [9, 10].

2.2 Magnetische Ordnungszustände

Die oben erwähnte Orientierung der Momente wird bedingt durch die Austauschwechselwirkung der Elektronen verschiedener Zentren. Man nennt diese magnetische Wechselwirkung *direkten Austausch*, wenn sie sich als Folge der direkten Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen der magnetischen Atomrümpfe ergibt. Dieser Austausch setzt voraus, daß sich die elektronischen Ladungsverteilungen der magnetischen Atomrümpfe überlappen.

Häufig sind in Festkörpern zwei magnetische Atomrümpfe jedoch durch einen unmagnetischen Atomrumpf voneinander getrennt, so daß der nötige Überlapp nicht vorhanden ist. In Isolatoren betragen die Abstände zwischen den magnetischen Zentren

in der Regel mindestens $4 \text{ \AA}$, so daß der o.g. direkte Austausch, d.h. eine direkte elektrostatische Wechselwirkung, nicht mehr möglich ist. In solchen Fällen besteht die Möglichkeit, daß die Elektronen des gemeinsamen, unmagnetischen Nachbaratoms eine magnetische Wechselwirkung zwischen den beiden magnetischen Atomrümpfen vermitteln können. Diese Art von Austausch wird als *Superaustausch* bezeichnet [10]. Darüber hinaus existiert noch eine weitere Art von indirektem Austausch, der sog. *itinerante Austausch*. Hierbei werden die Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten Momenten in einem Metall oder einer Metallegierung über die Leitungselektronen vermittelt (RKKY-Theorie [11, 12, 13]). Die Kopplung ist darauf zurückzuführen, daß die Leitungselektronen durch die magnetischen Momente polarisiert werden. Diese Polarisierung beeinflußt die benachbarten Momente, woraus eine effektive Kopplung resultiert.

2.2.1 Ferromagnetische Ordnung

Die magnetischen Momente von Ferromagneten sind alle parallel ausgerichtet und haben den gleichen Betrag. Dabei sind alle o.g. Kopplungsmechanismen möglich. Experimentell beobachtet man, daß nur unterhalb der Ordnungstemperatur T_C (Ferromagnetische Curie-Temperatur) diese magnetische Ordnung vorliegt. Oberhalb T_C wird durch die Wärmebewegung die Kopplung zerstört, es liegt dann nur noch Paramagnetismus vor. Bei Temperaturen T , die viel größer als T_C sind, gilt das Curie–Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (2.5)$$

Der als paramagnetische Curie-Temperatur oder Weiss-Konstante bezeichnete Parameter θ ist normalerweise größer als die ferromagnetische Curie-Temperatur T_C und beschreibt z.B. den Suzeptibilitätsverlauf im paramagnetischen Bereich von Stoffen, die bei Abkühlung auf Werte unterhalb der Curie-Temperatur T_C Ferromagnetismus zeigen. θ ist ebenso wie C , der Curie-Konstante, eine stoffspezifische Materialkonstante. Formal entspricht das Curie–Weiss-Gesetz dem einfachen Curie-Gesetz, wobei die Temperatur T durch die Weiss-Konstante θ korrigiert wird.

Die spontane Magnetisierung, d.h. Parallelstellung der Spins, unterhalb der Curie-

Temperatur tritt zunächst domänenweise auf. Innerhalb jeder Domäne, die etwa in der Größenordnung von 10^{-14} m^3 liegen [14], sind die Spins parallel geordnet. Die Ausrichtung der Domänen gegeneinander ist jedoch willkürlich, so daß das resultierende Gesamtmoment gleich Null ist. Die Entstehung solcher Domänen (auch Weiss-Bezirke genannt) wird durch die Wechselwirkung der magnetischen Dipole hervorgerufen: Während die *Austauschwechselwirkung* mit einer kurzen Reichweite eine Parallelstellung der Spins innerhalb der Domäne bewirkt, nimmt mit jedem Atom in einer Domäne die *magnetische Dipolwechselwirkung* zu. Wenn diese größer wird als die Austauschwechselwirkung, richten sich die Spins eines benachbarten Bezirks antiparallel zur ursprünglichen Domäne aus, weil dies energetisch günstiger ist.

Durch ein äußeres Magnetfeld können die Domänen in Richtung des Feldes ausgerichtet werden, so daß ein Gesamtmoment entsteht. Je nach Anzahl von Verunreinigungen oder Defekten im Material ist zunächst das Wachstum der Domänen und beim Abschalten des Magnetfeldes die Herstellung des Ausgangszustands erschwert. Dies führt zu einem resultierenden magnetischen Moment, das als Remanenz bezeichnet wird [14].

2.2.2 Antiferromagnetische Ordnung

Weit häufiger als die ferromagnetische Ordnung ist die antiferromagnetische anzutreffen. Hierbei kooperieren die magnetischen Momente benachbarter Atomrümpfe so, daß sie sich gegenseitig aufheben. Die Temperatur, unterhalb der sich die Spins spontan antiparallel ausrichten, wird Neel-Temperatur T_N genannt. Je nach magnetischer Struktur unterscheidet man verschiedene Typen antiferromagnetischer Ordnung, da mehrere Anordnungen denkbar sind. Für eine kubisch-flächenzentrierte Struktur ergeben sich 3 Typen antiferromagnetischer Ordnung [15], von denen zwei in der Abb.2.1 dargestellt sind. Der AFM1-Typus weist magnetische Momente auf, die parallel zur z -Achse stehen, die Momente des AFM2-Typs stehen senkrecht auf den Ebenen (111).

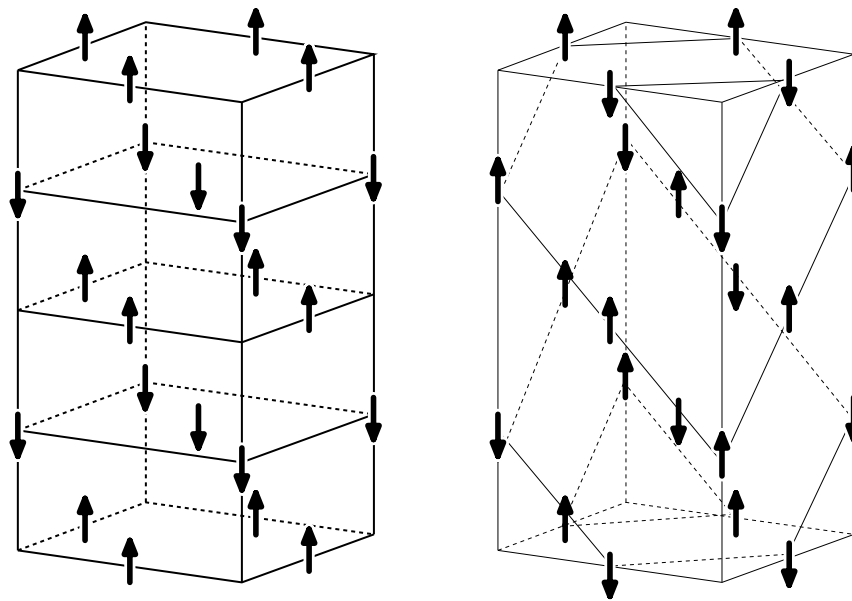


Abbildung 2.1: Antiferromagnetische Anordnung in den kubisch-flächenzentrierten Strukturen vom Typ AFM1 (links) und AFM2 (rechts).

2.2.3 Ferrimagnetische Ordnung

Die ferrimagnetische Ordnung entspricht im Prinzip der antiferromagnetischen, jedoch haben die Teilchen mit entgegengesetzten magnetischen Momenten nicht die gleiche Häufigkeit, oder die magnetischen Momente sind nicht gleich groß. Dadurch kompensieren sich die Momente auch bei tiefen Temperaturen nicht. Es bleibt ein resultierendes Gesamtmoment. Im Magnetfeld zeigt sich ein dem Ferromagnetismus entsprechendes Verhalten. Kompliziertere Ordnungszustände, die ebenfalls zum Ferrimagnetismus gezählt werden, wie gekippte Momente oder Helix-Strukturen [10], sollen hier nicht weiter erläutert werden.

2.3 Magnetische Metalle

Teilt man die verschiedenen magnetischen Materialien nicht nur nach der vorliegenden magnetischen Ordnung ein, sondern auch nach einer weiteren Materialeigenschaft, nämlich, ob es sich um ein Metall oder einen Isolator handelt, so gelangt man im Prinzip zu vier Kategorien: Man unterscheidet sowohl bei Metallen als auch bei Isolatoren Systeme mit lokalisierten von denen mit itineranten Momenten.

2.3.1 Itineranter Magnetismus

Werden die elektrische Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften eines Metalls durch die gleichen Elektronen hervorgerufen, so spricht man von *itinerantem Magnetismus* oder *Bandmagnetismus*. Die magnetischen Momente sind hier zwangsläufig itinerant. Zu dieser Art von Magneten gehören auch die Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel mit ferromagnetischem Grundzustand, Chrom und Mangan mit antiferromagnetischem Grundzustand und auch die allermeisten magnetischen Legierungen der Übergangsmetalle.

Der Magnetismus in diesen Systemen wird von den delokalisierten (itineranten) *d*-Elektronen getragen, welche an der Fermi-Fläche partizipieren [16]. Itineranter Magnetismus ist auch heute noch nicht gänzlich verstanden. Kleine Einblicke in den Ursprung

des itineranten Magnetismus geben die lokale Spindichtennäherung (siehe folgende Kapitel), lokale Bandtheorien [17, 18, 19, 20, 21] und das Multiband-Hubbard-Modell [22]. Neben den bekanntesten Vertretern dieser Kategorie wie Eisen, Cobalt oder Nickel sind auch Legierungen bekannt, die lokale Momente aufweisen, die jedoch durch die itineranten Elektronen selbst hervorgerufen werden. Hierzu zählen die ferromagnetischen Heusler-Legierungen vom Typ X_2MnZ (X ist dabei ein weiteres Übergangsmetall, Z ist ein Hauptgruppenelement der III.-V. Gruppe), die häufig ein auf dem Mangan lokalisiertes Moment aufweisen. Bisher konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, welcher Art von Magnetismus diese Legierungen zuzurechnen sind (Näheres im Kapitel über Heusler-Legierungen).

2.3.2 Systeme mit lokalisierten Momenten

Magnetische Metalle, bei denen die elektrische Leitfähigkeit von anderen Elektronen hervorgerufen wird als von denen mit magnetischen Momenten, bezeichnet man als Magnete mit lokalen Momenten. Die lokalen Momente des Gadoliniums beispielsweise werden durch die halb aufgefüllte $4f$ -Schale hervorgerufen, während durch delokalisierte (itinerante) Elektronen der breiten $6s$ - und $5d$ -Bänder die elektrischen Eigenschaften bestimmt werden.

2.4 Vorhersage von itinerantem Magnetismus in Metallen und Metallegierungen

2.4.1 Das Stoner-Kriterium

Die Stabilität oder Instabilität eines *ferromagnetischen* Zustandes in einem System itineranter Elektronen, sei es Metall oder Metallegierung, kann einfach anhand eines Kriteriums abgeschätzt werden, das erstmals von E. C. Stoner im Jahre 1936 herangezogen wurde und das im folgenden kurz beschrieben werden soll [23, 24].

Betrachtet man zunächst ein nichtmagnetisches System itineranter Elektronen, so führt eine infinitesimale Energieaufspaltung ($\Delta\epsilon$) des α - und β -Spinuntergitters zu einer minimalen Umschichtung der Elektronen, $\Delta\epsilon N(\epsilon_F)$, aus dem einen Spinuntergitter in das andere, d.h. zu einer unterschiedlichen Besetzung. Dabei sei $N(\epsilon_F)$ die Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Die Energie des Systems erniedrigt sich, da aufgrund der Austauschenergie die Coulomb-Wechselwirkungsenergie reduziert wird, wenn ein Teil der Quantenzustände von nur einem Elektron besetzt wird, und nicht paarweise unter Spinabsättigung. Bekanntlich haben Elektronen mit parallelem Spin im Mittel einen größeren Abstand als Elektronen mit antiparallelem Spin, wodurch die Reduktion der Coulomb-Wechselwirkung verständlich wird.

Wenn die Absenkung der Coulomb-Energie allerdings allein maßgebend wäre, so würden sämtliche Metalle Ferromagnetismus zeigen. Dies ist nicht der Fall, da es einen weiteren Effekt gibt, welcher der Erniedrigung der Energie des Systems um das Produkt aus Austauschintegral I und dem Quadrat der Anzahl der umgeschichteten Elektronen, $I[\Delta\epsilon N(\epsilon_F)]^2$ entgegenwirkt. Die Energie des Systems wird nämlich gleichzeitig durch einen Term, der zum Produkt aus Aufspaltungsenergie und der Anzahl der umgeschichteten Elektronen proportional ist, $\Delta\epsilon[\Delta\epsilon N(\epsilon_F)]$ erhöht. Ist die Energieerniedrigung größer als die Erhöhung, so ist das System instabil gegenüber der Bildung einer magnetischen Phase. Dies ist der Fall, wenn das Verhältnis der antagonistischen Terme größer 1 ist:

$$\frac{I[\Delta\epsilon N(\epsilon_F)]^2}{\Delta\epsilon[\Delta\epsilon N(\epsilon_F)]} > 1 \quad (2.6)$$

Durch Kürzen der entsprechenden Terme ergibt sich daraus die Bedingung $IN(\epsilon_F) > 1$. Damit sich bei einem Material eine ferromagnetische Spinordnung einstellen kann, muß einerseits das Austauschintegral I positiv und möglichst groß sein sowie andererseits eine große Zustandsdichte am Fermi-Niveau dafür sorgen, daß der Aufwand an kinetischer Energie möglichst gering ist. Das Stoner-Kriterium wird von den Übergangsmetallen Eisen und Nickel und den meisten ferromagnetischen Metallegierungen, deren Magnetismus auf den Bandmagnetismus zurückzuführen ist, erfüllt.

2.4.2 Das Kriterium der antibindenden Wechselwirkungen

Das oben beschriebene Stoner-Kriterium ist ein in der Festkörperphysik anerkanntes Kriterium, das zur Vorhersage von Magnetismus in Metallen und Metallegierungen herangezogen wird. Es liefert neben der aussagekräftigen Vorhersage von Ferromagnetismus aber keine Informationen darüber, weshalb dieser magnetische Zustand in manchen Metallen und Metallegierungen bevorzugt wird und ist somit auch nicht für die gezielte Suche nach ferromagnetischen Materialien hilfreich. Ein Kriterium, welches unter dem Gesichtspunkt der gezielten Synthese möglicherweise vielversprechender ist, ist das Kriterium der antibindenden Wechselwirkung am Fermi-Niveau, das im folgenden näher erläutert werden soll.

Dronskowski und Landrum konnten zeigen, daß sowohl in ferromagnetischen Metallen als auch in binären ferromagnetischen Legierungen in der hypothetischen unmagnetischen Phase der Ferromagnete antibindende Zustände am Fermi-Niveau besetzt sind [8, 25]. Dies ist in Abbildung 2.2 am Beispiel des ferromagnetischen α -Eisens dargestellt.

Diese antibindenden Wechselwirkungen, die sich in der COHP-Analyse (Kristall-Orbital-Hamilton-Populationsanalyse [26]) zeigen, deuten auf eine Instabilität hin, die das Metall im magnetischen Zustand durch eine Verzerrung umgeht. Dabei handelt es sich aber nicht um eine strukturelle Verzerrung, wie die Jahn-Teller-Verzerrung,

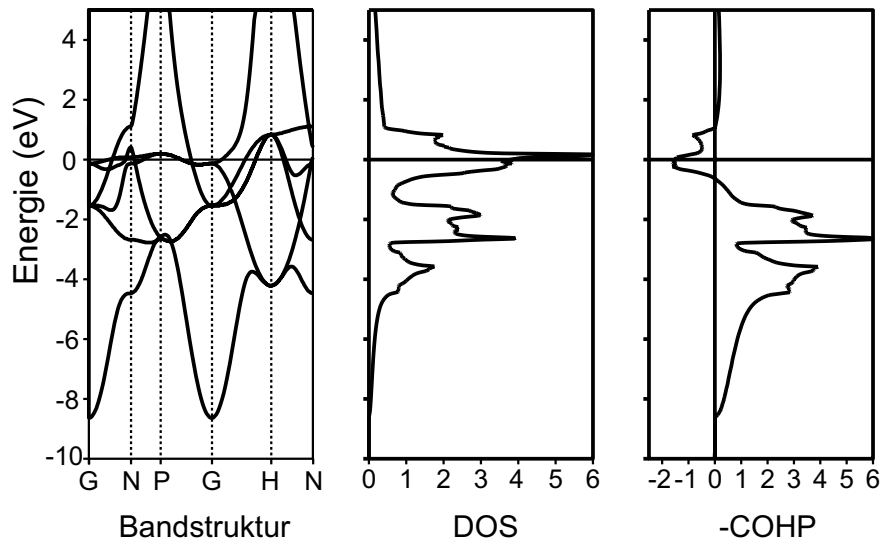


Abbildung 2.2: Bandstruktur, Zustandsdichte und Kristall-Orbital-Hamilton-Populationsanalyse des *unmagnetischen* kubisch innenzentrierten Eisens. Am Fermi-Niveau sind antibindende Zustände besetzt. Die Kurven sind energetisch so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt.

sondern um eine *elektronische Verzerrung* derart, daß die beiden Spinuntergitter nicht mehr äquivalent sind: Sie verschieben sich energetisch gegeneinander, was einer Symmetrierniedrigung gleichkommt und mit einer Erniedrigung der Gesamtenergie einhergeht. Gleichzeitig sind die Spinuntergitter nicht mehr gleichstark besetzt, es resultiert Magnetismus. Den Effekt dieser spontanen Magnetisierung auf die chemische Bindung zeigt Abb.2.3. Die antibindenden Zustände wurden durch die Magnetisierung aufgehoben.

In Bezug auf eine gezielte Synthese eines Ferromagneten bedeutet dies, daß man durch Dotieren eines Wirtsgitters das Fermi-Niveau so verschieben muß, daß es in der unmagnetischen Phase in einen Bereich antibindender Wechselwirkung fällt, um so eine spontane Magnetisierung zu erzwingen.

Auch der Antiferromagnetismus läßt sich auf eine elektronische Verzerrung zurückführen und kann ebenfalls durch eine COHP-Analyse vorhergesagt werden. Hier liegt bei der entsprechenden nichtmagnetischen Bandstrukturechnung die Fermi-Energie

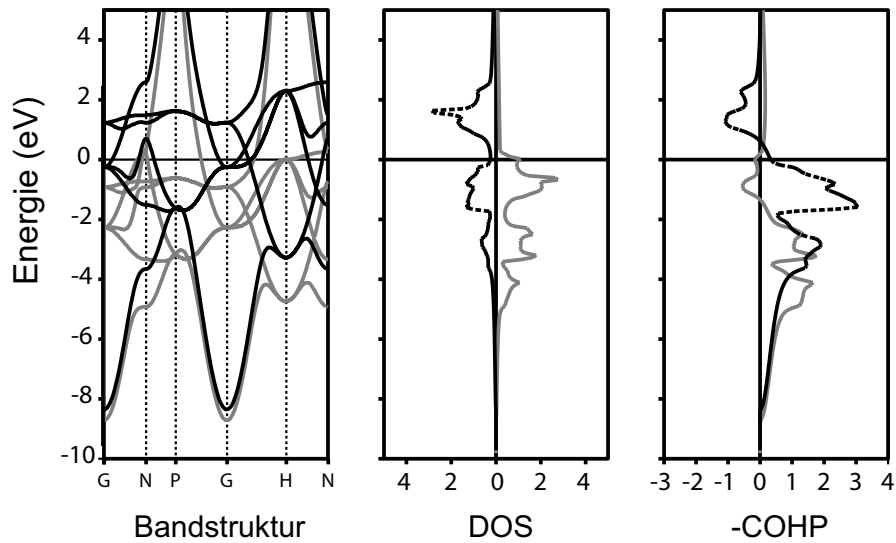


Abbildung 2.3: Bandstruktur, Zustandsdichte und Kristall-Orbital-Hamilton-Populationsanalyse des *ferromagnetischen* kubisch innenzentrierten Eisens. Antibindende Zustände am Fermi-Niveau sind durch die Magnetisierung aufgehoben. Die Kurven sind energetisch so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt.

in der nichtbindenden Region, also exakt zwischen den bindenden und antibindenden Zuständen [27]. Die Zustände verbleiben im Unterschied zum Ferromagnetismus auch in der spinpolarisierten Bandstrukturechnung nichtbindend. Die Steigung der COHP-Kurve in der Nähe der Fermi-Energie verändert sich jedoch geringfügig.

Dieses Prinzip konnte bereits erfolgreich bei der Synthese ferromagnetischer und antiferromagnetischer Metallboride angewendet werden [28].

Kapitel 3

Elektronenstruktur von Metallen und Legierungen

Ein Festkörper, sei es Molekül-, Ionen- oder Metallkristall, stellt immer ein wechselwirkendes Vielteilchensystem dar. Im Rahmen des Elektronengasmodells, welches zur Beschreibung von Festkörpereigenschaften, die auf der Bewegung der Elektronen beruhen, dient, geht man von einem periodischen Potentialmodell aus. Dieses liefert ein Energieschema der Festkörperelektronen, das als *Bändermodell* bezeichnet wird.

Die Kerne, in deren Ladungsfeld sich die Elektronen bewegen, sind jedoch um drei Größenordnungen schwerer als die Elektronen. Daher sind die Bewegungen der Elektronen und Kerne an zwei verschiedene Zeitskalen gekoppelt, und man kann in guter Näherung die Atomkerne als starr annehmen (Born–Oppenheimer-Näherung). Trotz dieser Vereinfachung — der Entkopplung beider Bewegungen — bleibt die quantenmechanische Beschreibung solch eines Vielteilchensystems komplex, denn die Bestimmung der Vielelektronenwellenfunktion führt zu einem System von $3N$ gekoppelten Differentialgleichungen. Selbst bei kleinen Systemen führt dies sehr schnell zu einem so aufwendigen numerischen Problem, daß eine exakte Lösung unmöglich ist. Daher ist es nötig, weitere Vereinfachungen vorzunehmen, um so viele unnötige Freiheitsgrade wie möglich aus dem Problem zu entfernen. Eine der erfolgreichsten und effizientesten Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern beruht auf der Abbildung und Zurückführung aller elektronischer Eigenschaften auf die Elektro-

nendichte. Der erste Ansatz in dieser Richtung war der Vorschlag eines Formalismus durch Thomas und Fermi, der allein auf der Elektronendichteverteilung basiert. Fast 40 Jahre waren nötig, um den heute mit DFT (Dichtefunktionaltheorie) bezeichneten Formalismus zu begründen, der es ermöglicht, eine *ab-initio*-Untersuchung aller Eigenschaften von Materie vorzunehmen, welche sich aus der Bindungsenergie der Atome im Festkörper ableiten lassen.

3.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf zwei fundamentalen Theoremen von Hohenberg und Kohn [29]

1. Theorem: Der Grundzustand des quantenmechanischen Systems ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(r)$. D.h., daß jede Observable eines stationären quantenmechanischen Systems im Prinzip exakt aus der Grundzustandsdichte $\rho(r)$ allein berechnet werden kann. Für die Grundzustandsenergie, die ein Funktional der Teilchendichte ist, gilt

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (3.1)$$

Dabei ist $T_e(\rho)$ das Funktional der kinetischen Energie, $V_{\text{ext}}[\rho]$ ist das Funktional des externen Potentials und $U_{ee}[\rho]$ ist das Funktional der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

2. Theorem: Die Grundzustandsdichte kann ebenfalls im Prinzip exakt mit Variationsmethoden berechnet werden, welche nur die Teilchendichte benutzen. Sei $\tilde{\rho}(r)$ irgendeine physikalisch mögliche Teilchendichte (Versuchsdichte) mit $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ und $\int \rho(r)dr = N$, dann gilt

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (3.2)$$

Demnach gelangt man zum exakten Grundzustand, indem man das Minimum von $E[\tilde{\rho}]$ sucht.

Das Problem besteht darin, daß solch eine Vorschrift unbrauchbar ist, solange man nicht die explizite Form des Dichtefunktional kennt. Kohn und Sham [30] haben dazu vorgeschlagen, die Gleichung umzuschreiben:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + U_{\text{Cou}}(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (3.3)$$

Hier ist $T_0[\rho]$ das Funktional der kinetischen Energie wechselwirkungsfreier Elektronen (ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung) im Feld der Kerne, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ das externe Potential und $U_{\text{Cou}}(\mathbf{r})$ die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Der letztgenannte Term enthält die (nicht erlaubte) Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selber. Das Funktional $E_{\text{xc}}[\rho]$ ist das sogenannte *Austausch-Korrelations-Funktional*. Es umfaßt alles, was in den anderen Termen noch nicht berücksichtigt wurde, wie

- die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen,
- die dynamische Elektron-Elektron-Korrelation (da nicht wechselwirkende Elektronen nur aufgrund des Pauli-Prinzips korreliert sind),
- den Teil der kinetischen Energie, der aus dem Funktional $T_0[\rho]$ das exakte Funktional $T_e[\rho]$ macht
- und die Korrektur der (nicht erlaubten) Selbstwechselwirkung der Elektronen in $U_{\text{Cou}}(\mathbf{r})$.

3.1.1 Die Kohn–Sham-Gleichungen

Das chemische Potential μ ist der Lagrange-Parameter bei der Variation von $E[\rho(\mathbf{r})]$ bei konstanter Teilchenzahl N . μ ist durch die funktionale Ableitung des Energie-Funktional $E[\rho(\mathbf{r})]$ nach der Teilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ gegeben:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.4)$$

Für den Grundzustand muß aufgrund des 2. Theorems von Hohenberg und Kohn folgende Variation gelten:

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] = 0 \quad (3.5)$$

Daraus ergibt sich Gleichung 3.4. Führt man die Variation (Gl. 3.5) für das Energie-Funktional $E[\rho]$ (Gl.3.1) durch, so erhält man

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{\text{Cou}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.6)$$

Definiert man nun für das effektive Potential

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + U_{\text{Cou}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

und für das Austausch-Korrelations-Potential

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.8)$$

so kann man Gl.3.6 schreiben als

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

Diese Gleichung hat die Form einer Ein-Teilchen Schrödinger-Gleichung und kann daher mit

$$\left[\nabla^2 \frac{\hbar^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})^{KS} \quad (3.10)$$

gleichgesetzt werden, wobei $\phi_i(\mathbf{r})^{KS}$ die sog. **Kohn-Sham-Orbitale** sind. Diese **Kohn-Sham-Gleichungen** sind selbstkonsistent zu lösen. Aus den Kohn-Sham-Orbitalen $\phi_i(\mathbf{r})^{KS}$ erhält man die Teilchendichte über

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.11)$$

die kinetische Energie $T_0[\rho]$ über

$$T_0[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (3.12)$$

und das effektive Potential $V_{\text{eff}}[\rho]$ über

$$V_{\text{eff}}[\rho] = \int \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.13)$$

3.1.2 Die lokale Dichtenäherung

Bisher wurde das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$ als bekannt angenommen, jedoch muß auch dafür eine Näherung gemacht werden. Hierfür stehen Methoden wie die lokale Dichtenäherung (LDA) bzw. lokale Spindichtenäherung (LSDA) zur Verfügung. Die LDA beruht auf der Annahme, daß die Elektronendichte, lokal betrachtet, homogen ist, d.h. die Elektronendichte des Systems als eine sich langsam verändernde Funktion des Ortes angesehen werden kann. Es gilt

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

wobei $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho)$ die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen in dem homogenen Elektronengas der Dichte ρ ist. Diese Näherung ist allerdings nur für einen nicht-magnetischen (also nicht-spinpolarisierten) Grundzustand gültig. Lokale Dichtefunktionale werden für die Berechnung von Bandstrukturen und elektronischen Strukturen von Festkörpern eingesetzt. Zahlreiche Systeme (Ionenkristalle, Metalle und Metalllegierungen) können mit ihr bereits zufriedenstellend beschrieben werden, solange das System als quasi-freies Elektronengas aufgefaßt werden kann. LDA versagt aber bei einer Reihe von Übergangsmetalloxiden (z.B. NiO), in denen teilweise gefüllte *d*-Bänder vorliegen. Hier würde LDA metallisches Verhalten vorhergesagen, obwohl es sich um einen Isolator handelt. Für solche Fälle ist die Anwendung der LDA+*U* Methode ratsam [31, 32, 33, 34].

3.2 Methoden zur Lösung der effektiven Einelektronen-Gleichung

Wie zuvor beschrieben, stellt die Dichtefunktionaltheorie eine Möglichkeit dar, aus einem Vielteilchenproblem zu effektiven Einteilchen-Gleichungen zu gelangen, die nun mit Hilfe verschiedener Methoden gelöst werden können. Das Prinzip dabei ist, die Kohn-Sham-Gleichung (Gl.3.10) der Form

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

für ein Elektron im Potential $V(\mathbf{r})$ zu lösen. Die Ladungsdichte kann entsprechend der Teilchendichte (Gl. 3.11) wie folgt angesetzt werden

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1} |\phi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (3.16)$$

und wird dazu benutzt, das Potential $V(\mathbf{r})$ für den nächsten Iterationsschritt bis zur Selbstkonsistenz zu bestimmen.

Dabei kann man die Methoden danach einteilen, ob sie die Wellenfunktion nach festen Basisfunktionen entwickelt, wie z.B. Atomorbitalen, ebenen Wellen, Gauß-Funktionen etc. oder ob sie die Wellenfunktion in einem Satz von energie- und potential-abhängigen Partialwellen entwickeln. Letzteres ist der Fall in der *Wigner-Seitz-Zellen-Methode* [10], der *Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)*- [35, 36] oder der *Augmented-Plane-Wave-Methode*. Die zur Zeit auf Festkörperprobleme am häufigsten angewendeten Methoden sind LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals) [37] und LAPW (Linear Augmented Plane Wave) [38, 39], die sich in der Art der verwendeten Basisfunktionen unterscheiden. Beide stellen eine linearisierte Methode dar; das bedeutet, daß energieunabhängige Basisfunktionen angewendet werden, welche von Partialwellen abgeleitet sind. Auf diese Weise kombinieren sie die gewünschten Eigenschaften der klassischen Methoden mit festen Basisfunktionen mit den Vorteilen der Partialwellen-Methoden. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Methoden besteht in der Näherung des Kristallpotentials. In der *Atomic Sphere Approximation (ASA)* wird das Kristallpotential durch das Volumen überlappender Atomkugeln, welche auf den jeweiligen Atompositionen zentriert sind, angenähert [40]. Dabei werden die Radien dieser Atomkugeln so gewählt, daß die Summe aller Kugelvolumina gleich dem Elementarzellenvolumen ist. Innerhalb dieser Kugeln wird das Potential als kugelsymmetrisch angenommen, außerhalb auf Null gesetzt. Bei sogenannten *Full-Potential-Methoden* hingegen wird das Kristallvolumen in nicht überlappende Muffin-Tin-Kugeln und einen zwischenatoma-

ren (interstitiellen) Raum aufgeteilt und die reale Kristallsymmetrie für das Potential in den Muffin-Tin-Kugeln verwendet.

3.2.1 Die LMTO-ASA-Methode

Diese Methode zur Berechnung von elektronischen Bändern und Zustandsdichten basiert auf der Wahl besonderer Basisfunktionen, den sog. *Muffin-Tin-Orbitalen* (MTO) und der oben erwähnten *Atomic Sphere Approximation* (ASA). Sie eignet sich für alle Elemente gleich gut und liefert trotz einer kleinen Basis relativ zuverlässige Ergebnisse.

Muffin-Tin-Orbitale

Innerhalb der Atome hat das Potential hauptsächlich sphärische Symmetrie; eine Eigenschaft, die das Einteilchenproblem (Gl. 3.15) vereinfacht. Deshalb betrachtet man in der Muffin-Tin-Approximation (MTA) kugelsymmetrische Potentiale, die außerhalb der Kugel K_R mit dem Radius R einen konstanten Wert V_{MTZ} (*MTZ*= Muffin Tin Zero) annehmen [10]. Dies sind die sogenannten Muffin-Tin-Potentiale:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R \\ V_{\text{MTZ}} & r \geq R \end{cases} \quad (3.17)$$

Muffin-Tin-Orbitale wurden von Andersen [41] eingeführt um Basisfunktionen zu erhalten, die nahezu energieunabhängig sowie ausreichend lokalisiert sind, und die für alle Werte $\kappa^2 \equiv E - V_{\text{MTZ}}$ der kinetischen Energie normalisierbar sind. Diese Basisfunktionen sind

$$\chi_{lm}(E, \kappa, \mathbf{r}) = i^l Y_l^m(\mathbf{r}) \begin{cases} \psi_l(E, r) + \kappa \cot(\eta_l) j_l(\kappa r) & r \leq R \\ \kappa n_l(\kappa r) & r \geq R \end{cases} \quad (3.18)$$

wobei $\psi_l(E, r)$ eine Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung innerhalb der gewählten Kugel mit dem Radius R ist, j_l und n_l sind Bessel- bzw. Neumann-Funktionen, die gewährleisten, daß die Basisfunktionen im Ursprung und im Unendlichen stetig sind.

Die Atomic Sphere Approximation (ASA)

Ist der Raum zwischen den Kugeln relativ klein, so kann eine weitere Vereinfachung getroffen werden: die Beziehung $E = V_{\text{MTZ}} + \kappa^2$ wird ignoriert und stattdessen für die Ausläufer der Muffin-Tin-Orbitale mit einem festen κ_0 gearbeitet. Durch diese Näherung und durch Verwendung modifizierter Bessel- und Neumannfunktionen J_1 bzw. N_1 erhält man energieunabhängige erweiterte (*augmentierte*) Muffin-Tin-Orbitale:

$$\hat{\chi}_{lm}(\kappa_0, \mathbf{r}) = i^l Y_l^m(\mathbf{r}) \begin{cases} \psi_l(E_0, r) + \kappa_0 \cot(\eta_l) J_l(\kappa_0 r) & r \leq R \\ \kappa_0 N_l(\kappa_0 r) & r \geq R \end{cases} \quad (3.19)$$

Diese sind stetig, differenzierbar, orthogonal zu den Rump fzuständen und stellen daher geeignete Basiszustände dar. Als Basis werden für jeden $\vec{k}$ -Vektor Blochsummen aus solchen energieunabhängigen MTO verwendet, so daß sich das Variationsproblem auf die Diagonalisierung der LMTO-Säkularmatrix reduziert. Dabei gehen die Anschlußbedingungen zwischen den Kugeln in Form der Potentialparameter und Strukturkonstanten in die Rechnung ein.

Das Volumen des zwischenatomaren Raums und das Volumen von Kugelüberlappungen gehen quadratisch in den Fehler der ASA ein. Daher werden in die Zelle atomare Kugeln derart eingeschrieben, daß die Summe der Kugelvolumina genau dem Zellvolumen entspricht (*Wigner-Seitz-Kugeln*). Gegebenenfalls werden auch Leerkugeln, sogenannte *empty spheres*, in die Lücken zwischen den Atomen eingefügt. Der verbleibende Fehler wird durch die *combined correction* teilweise korrigiert [37].

3.2.2 Die FLAPW-Methode

FLAPW steht für *Full Potential Linerarized Augmented Plane Wave* [42]. Wie bereits oben angedeutet, wird bei den sogenannten Full Potential-Methoden zur Konstruktion des Basissatzes und zur Lösung der Kohn-Sham Gleichungen die Elementarzelle in zwei Regionen zerlegt, in denen verschiedene Basissätze verwendet werden. Die erste Region (I) entsteht, indem man um die Gitteratome mit dem Radius R wieder Kugeln mit dem

Muffin-Tin-Radius legt. Die zweite Region (II) ergibt sich dann aus dem Komplement der Region I zur Gesamtelementarzelle. In den beiden Regionen werden — wie auch schon bei der LMTO-ASA Methode — unterschiedliche Sätze von Basisfunktionen benutzt. Während in der Region (II) die Wellenfunktionen nach ebenen Wellen (Plane Waves) entwickelt werden, entwickelt man die Wellenfunktionen innerhalb der Kugeln nach atomaren Basisfunktionen, die eine Linearkombination aus Radialfunktionen u_l mit ihren sphärischen Harmonischen Y_{lm} sowie deren Ableitungen nach der Energie $\dot{u}_l Y_{lm}$ darstellen. Dabei gehören die Rumpfelektronen, die auf Grund ihrer niedrigen Energie normalerweise keinen Einfluß auf die chemische Bindung ausüben, zur Region (I). Die Valenzelektronen hingegen gehören zur Region (II).

Kapitel 4

Binäre Aluminide von Übergangsmetallen

Die intermetallischen Verbindungen FeAl, CoAl und NiAl haben auf Grund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften beträchtliche Beachtung gefunden. So machen ihre hohen Schmelztemperaturen sie zu vielversprechenden High-Tech-Materialien für Luft- und Raumfahrt. Sie weisen eine kubische Struktur vom CsCl-Typ auf. Trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeit haben diese Legierungen unterschiedliche mechanische und magnetische Eigenschaften. Bei niedrigen Temperaturen (unter 10 K) zeigt die nahezu äquia-tomare Verbindung $\text{Co}_{0.506}\text{Al}_{0.494}$ eine Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens, die weder mit dem Curie- noch mit dem Curie-Weiss-Gesetz übereinstimmt. Die perfekt geordnete Legierung CoAl hingegen weist keinen Magnetismus auf, ebenso wie die geordnete Legierung FeAl. NiAl trägt in keinem stöchiometrischen Verhältnis ein magnetisches Moment. Neben diesen 3*d*-Metallen bildet Scandium ebenfalls eine Phase mit CsCl-Struktur. Binäre Aluminide der übrigen 3*d*-Metalle sind nicht bekannt.

4.1 MnAl

Das System Mn/Al ist außerordentlich reich an Phasen, von denen mindestens 17 von verschiedenen Autoren beschrieben wurden. Im Bereich von 50–60 Atomprozent Man-

gan findet man die ferromagnetische τ -Phase, welche erstmalig von Kono [43] und Koch [44] beschrieben wurde. Dabei handelt es sich um eine geordnete Legierung mit starken ferromagnetischen Eigenschaften, welche auch als Material für Permanentmagneten Einsatz findet. Sie weist eine Curie-Temperatur von 653 K [43], ein magnetisches Moment auf dem Manganatom von $1.94 \mu_B$ [45] und eine große magnetische Anisotropie auf [44].

Abbildung 4.1 zeigt die Kristallstruktur des τ -MnAl, das im AuCu-Strukturtyp kristallisiert. Es weist damit eine von der B2-Struktur der andern Übergangsmetallaluminide abweichende Struktur auf, die alle kubisch primitiv sind. Die flächenzentrierte Zelle des τ -MnAl kann jedoch ebenfalls durch eine primitive Zelle — allerdings eine tetragonale — beschrieben werden, die in der Abbildung durch die gestrichelten Linien angedeutet ist. Diese primitive tetragonale Zelle mit den Gitterkonstanten $\bar{a} = 2.77 \text{ \AA}$ und $c = 3.54 \text{ \AA}$ kann ihrerseits als eine verzerrte kubisch primitive Zelle (siehe Abb. 4.2) gesehen werden. Im folgenden sollen nur noch diese primitiven Zellen betrachtet werden, so daß es praktikabler ist, $\bar{a}$ als a zu bezeichnen.

τ -MnAl kann ausgehend von der Hochtemperaturphase, dem hexagonal dichtest gepacktem ε -MnAl, synthetisiert werden. Die Synthese beginnt mit dem Aufschmelzen, dem Mahlen oder Verreiben [46] der adäquaten Mengen Metallpulver. Es folgt das Tempern bei 850 °C und höher. Die sich dabei zunächst bildende ϵ -Phase wird anschließend abgeschreckt und dann isotherm bei Temperaturen von 400–700 °C getempert. Dabei wandelt sich die ϵ -Phase in die orthorhombische ϵ' -Phase und über eine martensitische Umwandlung weiter zu ferromagnetischem, metastabilem τ -MnAl um [47, 48].

1994 zeigte Sakuma [49] durch Berechnungen der elektronischen Struktur, daß die magnetische Anisotropieenergie¹ des τ -MnAl im wesentlichen von dem Achsenverhältnis c/a abhängt und daß eine tetragonale Verzerrung der kubischen Struktur das System im Sinne eines Jahn-Teller Effektes stabilisiert.

Die im folgenden aufgeführten Rechnungen und Ergebnisse zu MnAl sollen dazu beitragen, diese Jahn-Teller-Verzerrung unter Einbezug der Spin-Freiheitsgrade weiter

¹Die Anisotropieenergie ist die Ursache des Auftretens von Vorzugsrichtungen leichter Magnetisierung

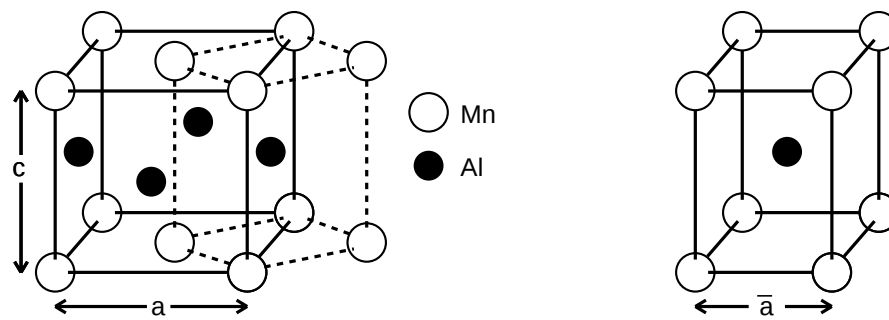


Abbildung 4.1: Kristallstruktur des τ -MnAl. Die gestrichelte Linie deutet die reduzierte, primitive Zelle mit der tetragonalen Gitterkonstante $\bar{a} = \frac{1}{2}\sqrt{2}a$ an.

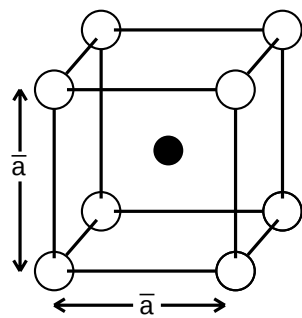


Abbildung 4.2: Idealisierte Kristallstruktur der kubischen *unverzerrten* primitiven Struktur von MnAl.

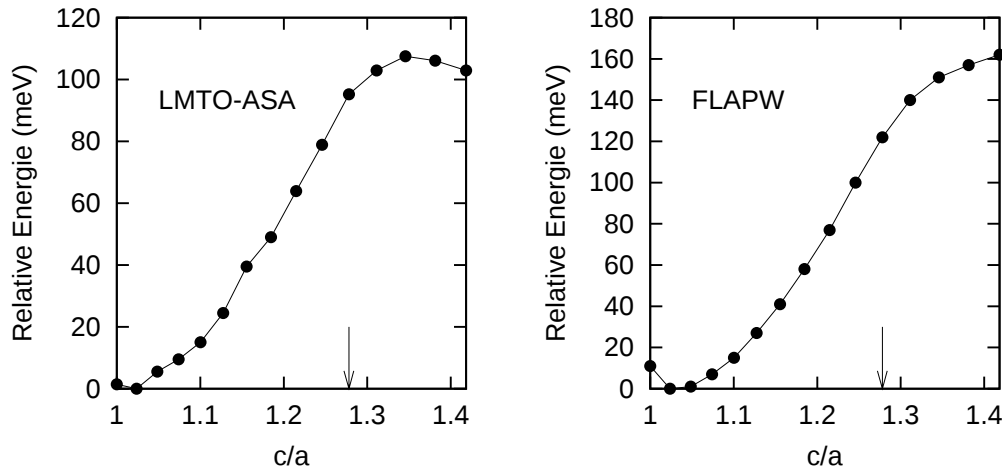


Abbildung 4.3: Relative Gesamtenergie des unmagnetischen MnAl als Funktion des Achsenverhältnisses c/a . Der Pfeil gibt jeweils das c/a Verhältnis der experimentell bestätigten Struktur an. LMTO-ASA und FLAPW liefern qualitativ das gleiche Ergebnis.

zu erforschen. Die erste Frage, die sich daher stellt, ist, warum τ -MnAl eine tetragonale Struktur und nicht wie die anderen Übergangsmetallaluminide eine kubische aufweist. Dazu wurde zunächst nach der TB-LMTO-ASA- und der FLAPW-Methode eine Reihe von unmagnetischen (Lokale Dichtenäherung, LDA) Gesamtenergierechnungen durchgeführt, indem bei konstantem Zellvolumen das c/a -Verhältnis variiert wurde. Beide Rechenmethoden liefern ein qualitativ ähnliches, verblüffendes Ergebnis, bei welchen nur die Zahlenwerte etwas differieren (siehe Abb. 4.3): Die Minimumsenergie liegt bei nahezu $c/a = 1$, also bei der kubischen Struktur; man könnte also erwarten, daß unmagnetisches MnAl in der kubischen Struktur kristallisiert. Es scheint, als gäbe es für MnAl keinen Grund für eine tetragonale Verzerrung. Trotzdem kristallisiert MnAl tetragonal.

Um diesen Befund zu deuten, muß man die elektronische Struktur und die verschiedenen Wechselwirkungen betrachten. Die LMTO-Bandstruktur und Zustandsdichte (DOS) sind in Abb. 4.4 dargestellt. Zu sehen ist ein energetisch tief gelegenes breites s -Band (etwa -10 bis -3 eV) und fünf d -Bänder, welche um das Fermi-Niveau liegen

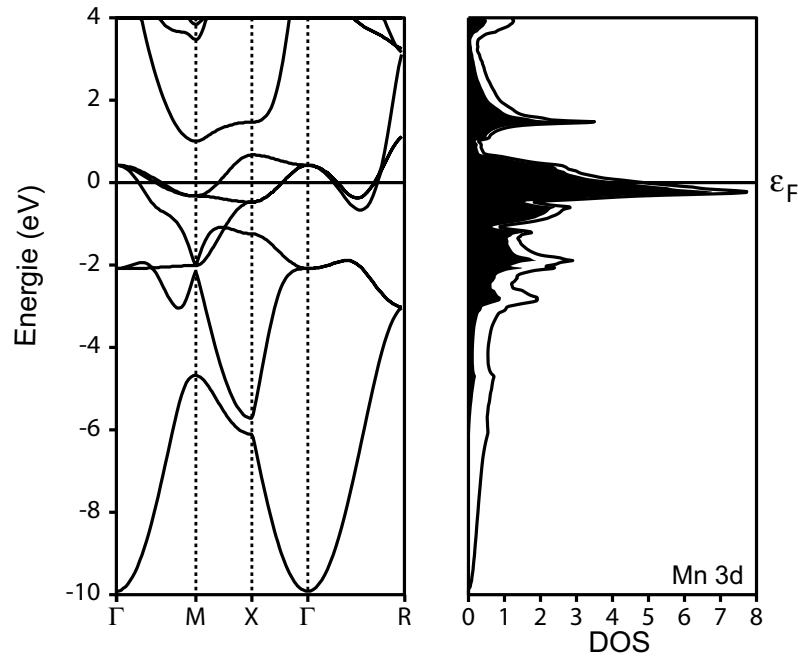


Abbildung 4.4: TB-LMTO-ASA-Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) von MnAl in der kubischen Struktur. Die ausgefüllte Fläche in der Zustandsdichte entspricht der projizierten DOS der Mn-3d-Orbitale. Alle Kurven sind so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt.

(−6 bis 1 eV). Die d -Bänder weisen eine drei-über-zwei Aufspaltung auf, welche von der t_{2g} (dreifach entartet) und e_g -Symmetrieaufspaltung herrühren, die schematisch in Abb. 4.5 dargestellt sind.

Die d -Bänder weisen eine unterschiedliche Bandbreite (Dispersion) auf, die ebenfalls mit Hilfe der Abbildung 4.5 verstanden werden kann: Der e_g -Satz der Orbitale ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) weist in Richtung der nächsten Mn-Nachbarn, so daß es zu σ -Wechselwirkungen kommt. Dies führt zu einer größeren Dispersion der entsprechenden Bänder. Der t_{2g} -Satz (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) hingegen, welcher nur eine schwächere π -artige Wechselwirkung aufweist, zeigt eine kleinere Dispersion, wobei die Dispersion direkt mit der Stärke der Wechselwirkung korreliert. In Abb. 4.4 sieht man, daß genau in diesem Bereich die DOS nahezu komplett von den Mn- d -Orbitalen dominiert wird; das bedeutet, daß diese Orbitale weder mit den Al- s,p - noch mit den Mn- s,p -Orbitalen hybridisieren.

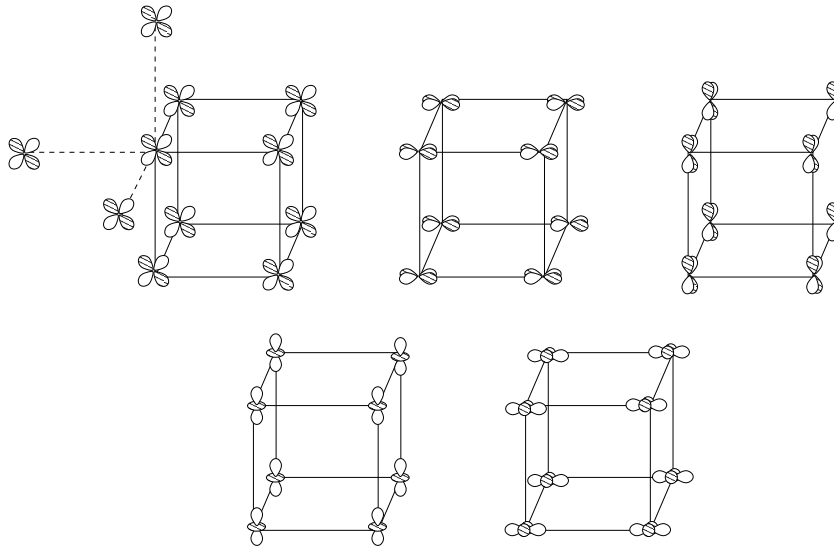


Abbildung 4.5: Darstellung der Mn-*d*-Orbitale des kubischen MnAl am Symmetriepunkt Γ . Die gestrichelten Linien im oberen linken Teil deuten die Wechselwirkungen zu den nächsten Nachbarn jedes Manganatoms an.

In Abb. 4.6 sind die COHP-Kurven der unterschiedlichen Wechselwirkungen für MnAl wiedergegeben. Die COHP-Kurven zeigen, daß die besetzten Zustände (alle Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus) zum Großteil die Mn–Al-Bindungen sind und das Fermi-Niveau fast perfekt diesen bindenden Block abschließt (mittlere Abbildung). Es ist eine Erfahrungsregel, daß die Natur das Fermi-Niveau so anpaßt (stöchiometrisch, strukturell), daß antibindende Zustände vermieden werden und so in Bezug auf die stärksten und wichtigsten Wechselwirkungen der energetisch günstigste Zustand erreicht wird.

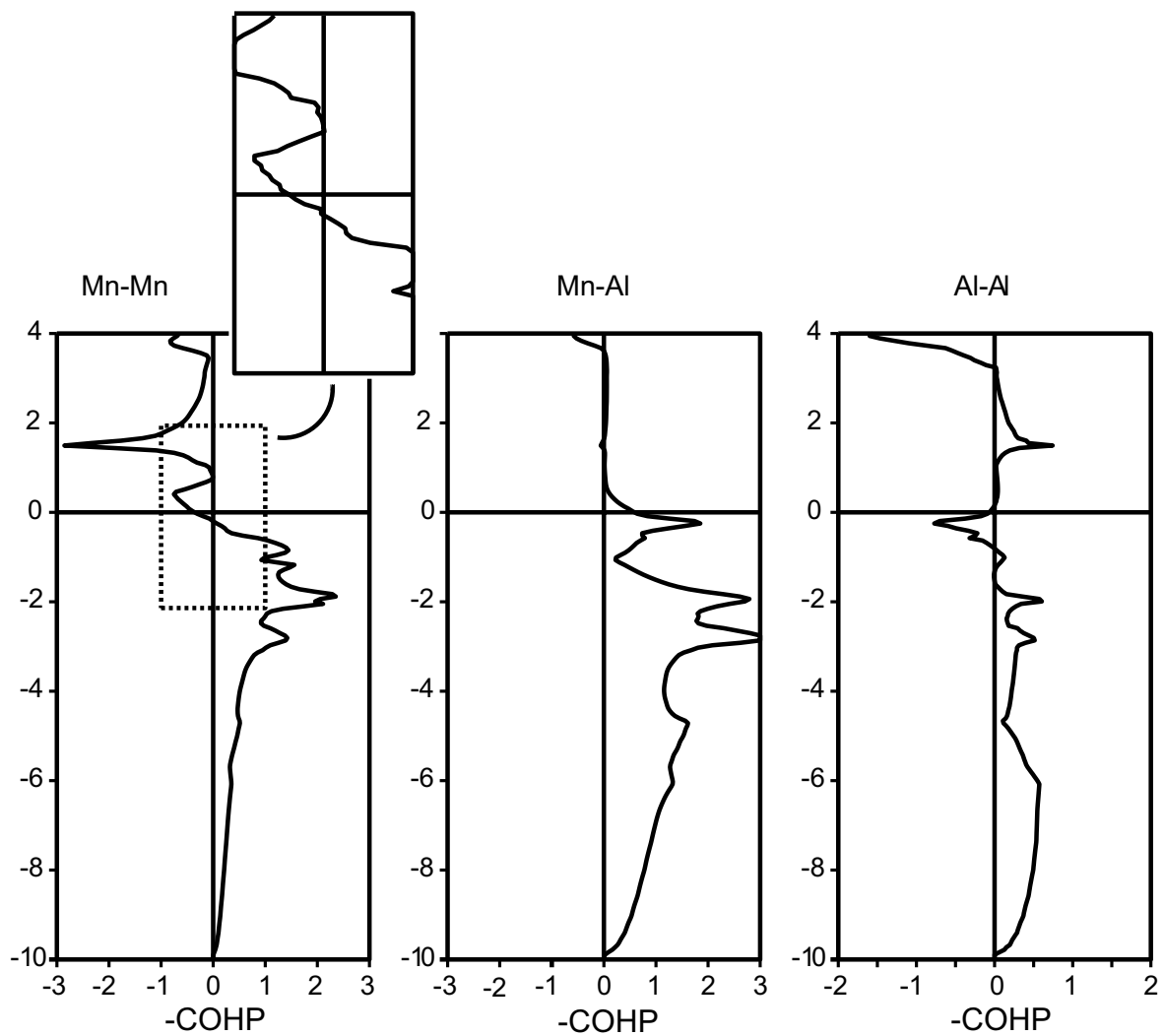


Abbildung 4.6: COHP-Kurven des unmagnetischen, kubischen MnAl: Die linke Abbildung zeigt die Mn–Mn-Wechselwirkung der sechs nächsten Nachbarn (oktaedrische Koordination), die mittlere und rechte Abbildung die Mn–Al- (kubische Koordination) und die Al–Al-Wechselwirkung (oktaedrische Koordination).

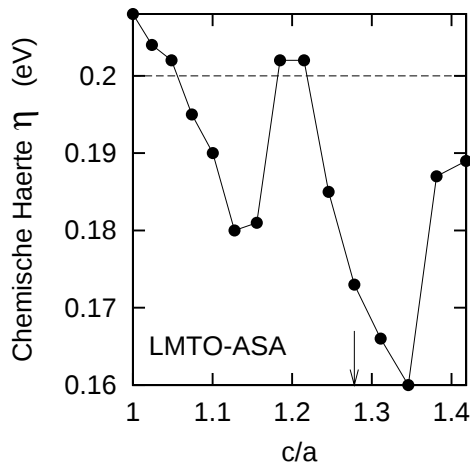


Abbildung 4.7: Chemische Härte des unmagnetischen MnAl als Funktion des Achsenverhältnisses c/a . Der Pfeil zeigt das Verhältnis der realen Struktur an.

Dies bedeutet, daß eine geringfügige elektronische Anreicherung die Mn–Al-Wechselwirkung noch etwas stabilisieren könnte. Die Al–Al-Wechselwirkungen (rechte Seite der Abbildung) sind erwartungsgemäß deutlich schwächer. Es gibt sogar besetzte antibindende Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus. Interessanterweise findet man bei der Mn–Mn-Wechselwirkung neben besetzten bindenden Zuständen auch antibindende Zustände und zwar genau am Fermi-Niveau ε_F (siehe Abb. 4.6). Diese destabilisierenden, äußerst ungünstigen Zustände deuten darauf hin, daß eine elektronische Instabilität vorliegt. Wie bereits erläutert, kann eine spontane Spinpolarisierung in Übergangsmetallen oder ihren Legierungen das Ergebnis solcher antibindender Metall–Metall-Zustände an ε_F sein, die sich in den unmagnetischen Bandstrukturechnungen zeigen. Durch eine Spinpolarisierung, d.h. durch das Zustandekommen magnetischer Momente, können diese antibindenden Zustände aufgehoben werden. Für den hier vorliegenden Fall MnAl bedeutet das, daß eine spontane Spinpolarisierung des kubischen MnAl höchstwahrscheinlich ist. Einen ähnlichen Hinweis erhält man aus dem Verlauf der chemischen Härte ν als Funktion des Achsenverhältnisses c/a (Abb. 4.7), welche ebenfalls aus den TB-LMTO-ASA-Berechnungen nach dem beschriebenen Verfahren ermittelt wurden: Alle Werte liegen um den Grenzwert 0.2 eV oder darunter. Die deutlich niedrigeren Werte, die in der Nähe der tetragonalen Struktur liegen ($c/a \approx 1.3$), fordern zusätzlich eine strukturelle Verzerrung.

Die Gesamtenergien der magnetischen kubischen Phase des MnAl liegen signifi-

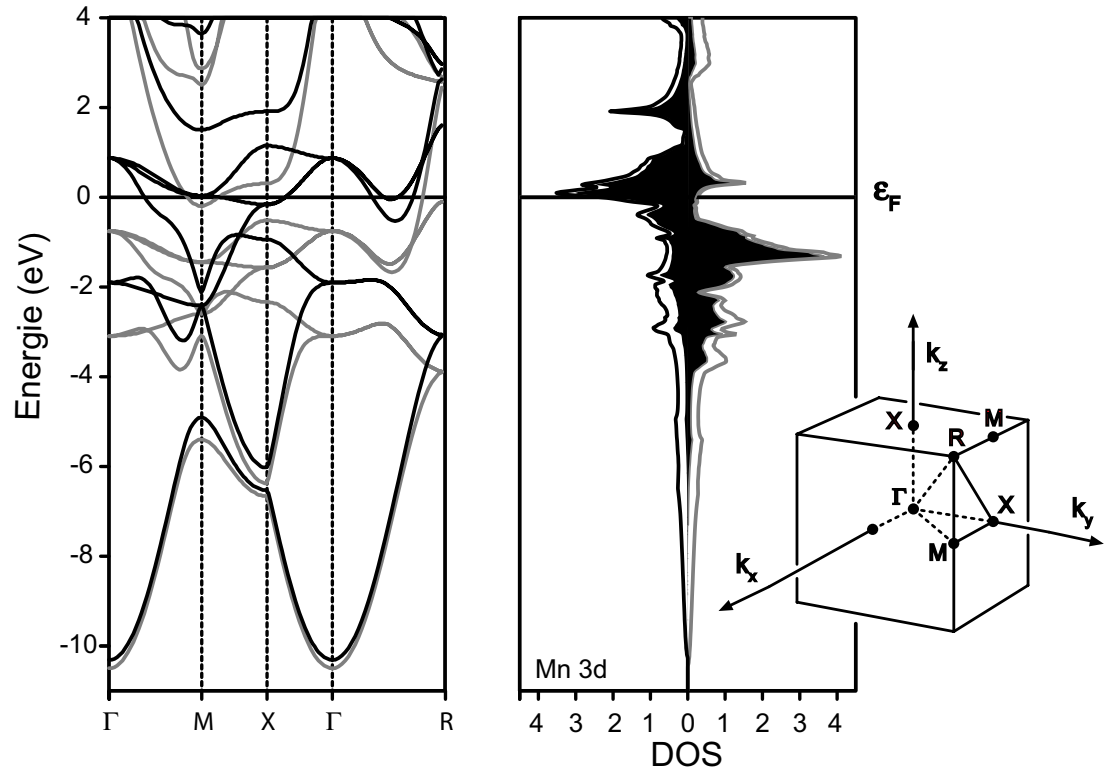


Abbildung 4.8: TB-LMTO-ASA-Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) des ferromagnetischen MnAl in der kubischen Struktur. In beiden Darstellungen entspricht die graue/schwarze Kurve den α/β -Spins. Alle Kurven sind auf der Energieachse so verschoben, daß ε_F bei 0.0 eV zu liegen kommt.

kant tiefer als im unmagnetischen Zustand: Die Stabilisierung, die das System dadurch erfährt, liegt bei 0.243 eV (TB-LMTO-ASA) bzw. 0.393 eV (FLAPW), was darauf zurückzuführen ist, daß nun die zwei Spinuntergitter (α und β) unterschiedlich stark besetzt sind. Das magnetische Moment, das daraus resultiert, liegt bei $1.94 \mu_B$ (TB-LMTO-ASA) bzw. $1.85 \mu_B$ (FLAPW). Die aus den LMTO-Rechnungen erhaltene Bandstruktur und Zustandsdichte der spinpolarisierten, kubischen Phase ist in Abb. 4.8 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Austauschspaltung zwischen den Majoritäts- α (grau) und den Minoritätszuständen β (schwarz) der $4s$ -Funktionen sehr klein ist. Viel größer ist allerdings die Aufspaltung der $3d$ -Bänder (1-2 eV), und zwar so groß, daß die t_{2g} -Bänder des β -Spinuntergitters nun größtenteils über dem Fermi-Niveau liegen, d.h. sie sind nicht mehr besetzt. Diese Verschiebung der d -Zustände zueinander sieht man in der DOS noch deutlicher.

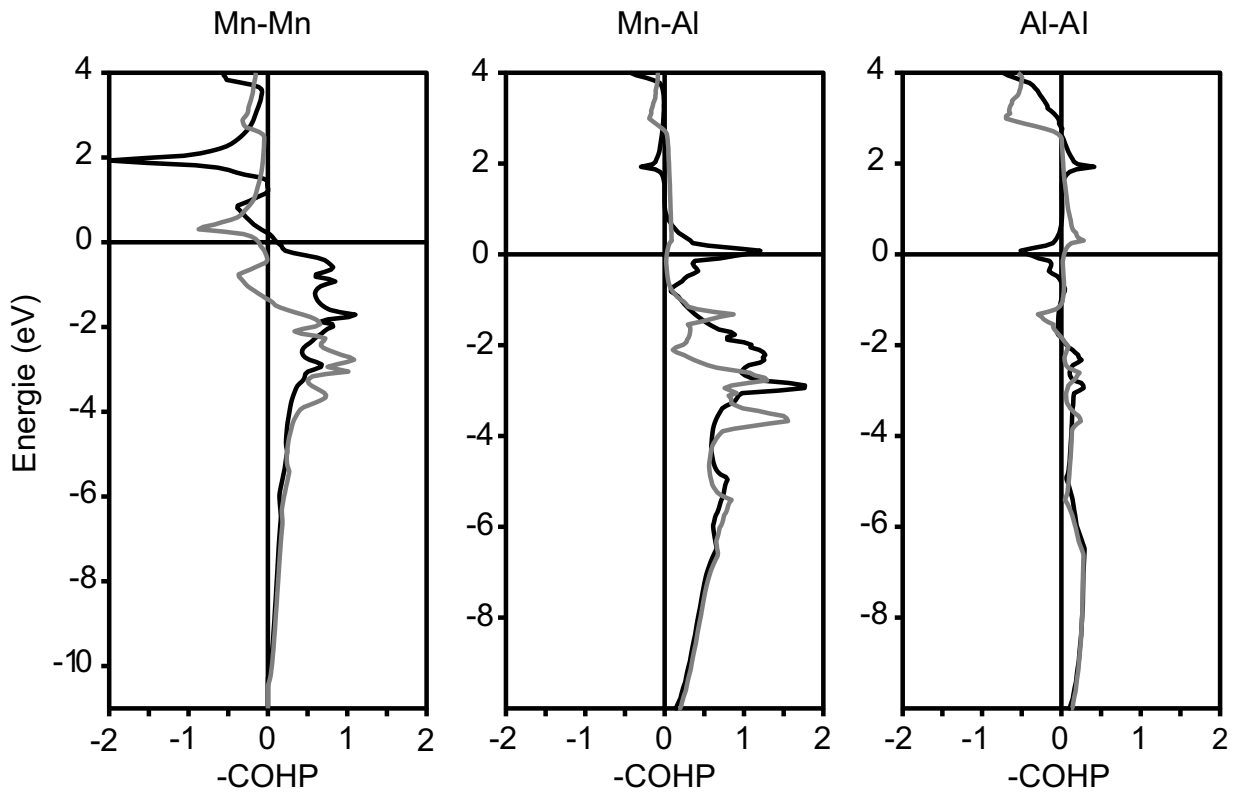


Abbildung 4.9: COHP-Kurven für ferromagnetisches, kubisches MnAl: Die linke Abbildung zeigt die Mn–Mn Wechselwirkung der sechs nächsten Nachbarn (oktaedrische Koordination), die mittlere und rechte Abbildung die Mn–Al- (kubische Koordination) und die Al–Al-Wechselwirkung (oktaedrische Koordination). In beiden Darstellungen entspricht die graue/schwarze Kurve den α/β -Spins. Alle Kurven sind auf der Energieachse so verschoben, daß ε_F bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Die COHP-Analyse (Abb. 4.9) der interatomaren Bindungen in dieser magnetischen, kubischen Phase erfüllt nun tatsächlich die Erwartungen: Der wesentliche Gewinn durch die Spinpolarisierung ist in der Mn–Mn-Bindung zu sehen. Die vorher vorhandenen antibindenden Zustände am Fermi-Niveau wurden durch die Umbesetzung der Spinuntergitter aufgehoben. Die Al–Al-Bindung hingegen hat sich kaum, die Mn–Al-Kurve nur im Rahmen der modifizierten elektronischen Struktur des Manganatoms etwas verändert. Tabelle 4.1 zeigt, daß dabei lediglich die Al–Al-Bindung etwas verstärkt wurde. Die Bindungsstärken der Mn–Mn- und der Mn–Al-Bindungen sind beide etwas schwächer geworden. Dieser Befund, zusammen mit den noch immer

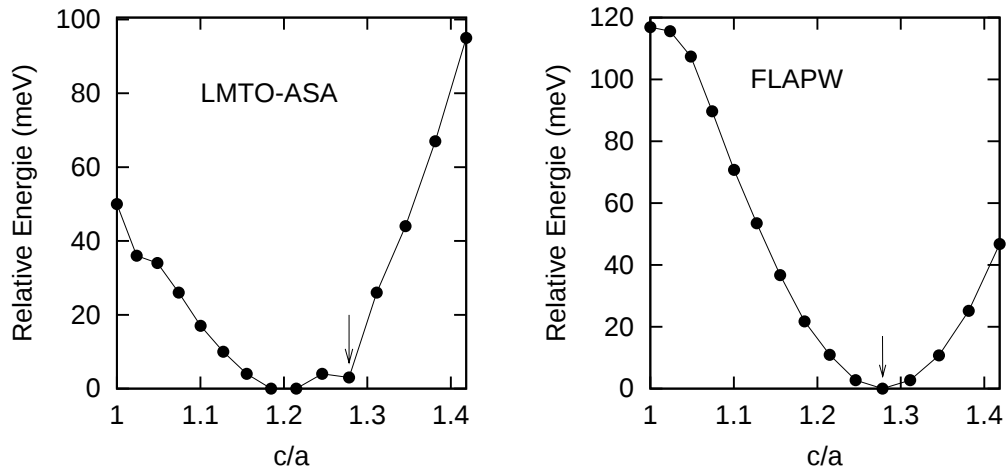


Abbildung 4.10: Relative Gesamtenergie des spinpolarisierten (ferromagnetischen) MnAl als Funktion des Achsenverhältnisses c/a . Der Pfeil gibt das c/a Verhältnis der experimentell bestätigten Struktur an. Die LMTO-ASA-Rechnungen liefern ein qualitativ ähnliches Ergebnis wie die FLAPW-Berechnungen.

vorhandenen antibindenden Al–Al-Zuständen an ε_F , deutet darauf hin, daß die elektronische Struktur des magnetischen, kubischen MnAl noch immer optimiert werden kann. Eine noch stärkere elektronische Verzerrung (ein größeres magnetisches Moment) scheint allerdings aufgrund des unzureichenden intraatomaren Austausches des Aluminiumatoms nicht möglich zu sein.

Eine erneute Berechnung der Gesamtenergie als Funktion des Achsenverhältnisses c/a im magnetischen Zustand zeigt nun erstaunlicherweise auch ein von Abb. 4.3 abweichendes Ergebnis. Wieder wurden für verschiedene Achsenverhältnisse unter Beibehaltung des Volumens sowohl TB-LMTO-ASA als auch FLAPW Rechnungen durchgeführt. Wieder erhält man ein qualitativ ähnliches Ergebnis (siehe Abb. 4.10): Obwohl wieder numerische Unterschiede zwischen beiden Ansätzen vorhanden sind, zeigen beide Kurven doch deutlich, daß im magnetischen MnAl die tetragonale Struktur mit $c/a \approx 1.2$ (TB-LMTO-ASA) bzw. $c/a \approx 1.3$ (FLAPW) energetisch günstiger ist als die kubische.

Der energetische Gewinn, der aus der tetragonalen Verzerrung ($c/a = 1.28$) erwächst, beträgt weitere 0.047 eV (TB-LMTO-ASA) bzw. 0.117 eV (FLAPW), was eine starke magnetoelastische Kopplung vermuten läßt. Das magnetische Moment nimmt dabei

Werte von $2.32 \mu_B$ (TB-LMTO-ASA) bzw. $2.23 \mu_B$ (FLAPW) an. Die zu dieser Phase zugehörige DOS und Bandstruktur der LMTO-Rechnung ist in Abb. 4.11 zu sehen. In der DOS wird deutlich, daß durch die strukturelle Verzerrung die Niveaus der π -ähnlichen Bindungen des t_{2g} -Satzes für die β -Spins energetisch weit über das Fermi-Niveau angehoben wurden. Diese Zustände, die in der kubischen Phase noch um $+0.3$ eV zentriert waren, liegen nun bei $+0.8$ eV (siehe Abb. 4.8).

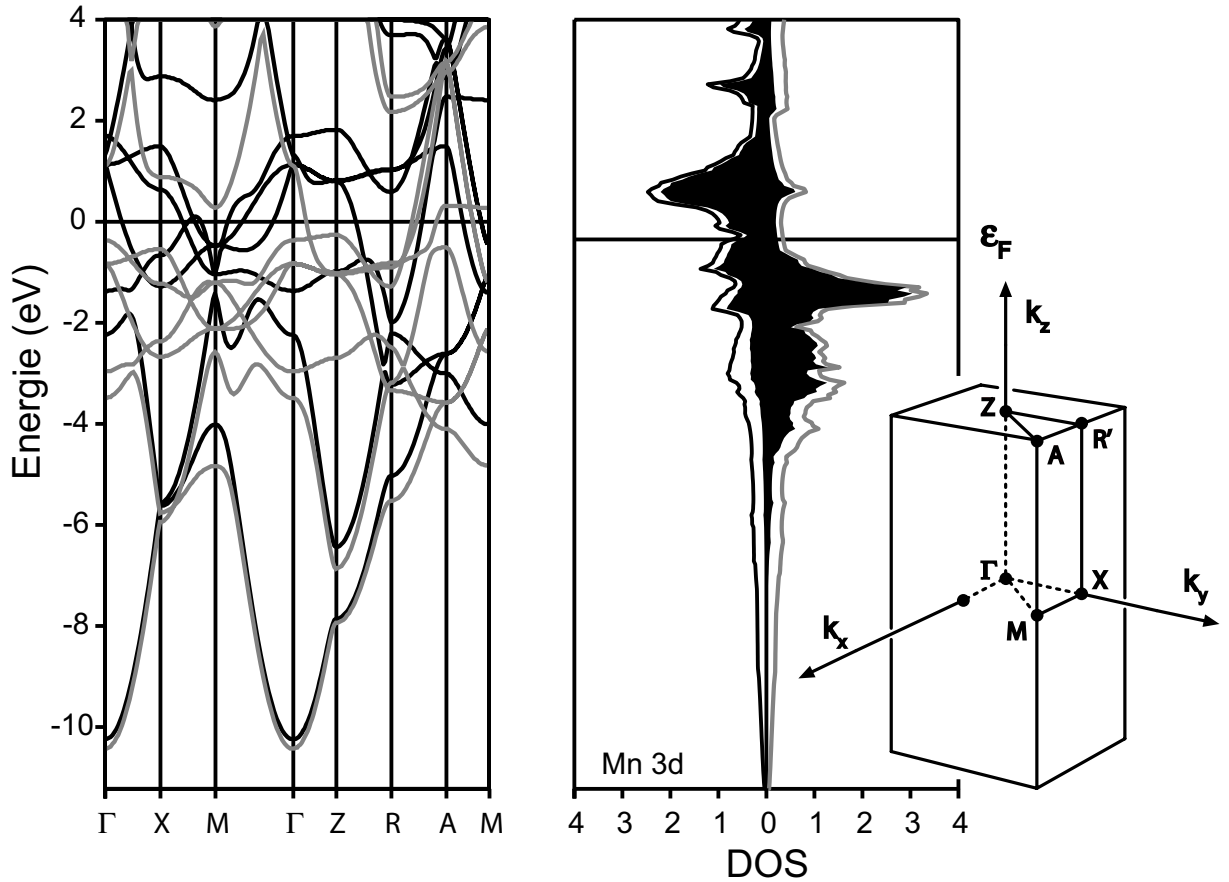


Abbildung 4.11: TB-LMTO-ASA-Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) des ferromagnetischen MnAl in der tetragonalen Struktur. In beiden Darstellungen entsprechen die grauen/schwarzen Linien den α/β -Spins. Alle Kurven sind auf der Energieachse so verschoben, daß ε_F bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den COHP-Kurven der tetragonalen Struktur wider (Abb. 4.12), die mit den Kurven der kubischen Phase verglichen werden sollen.

Durch die tetragonale Verzerrung entstehen kürzere und längere Bindungen für Mn–

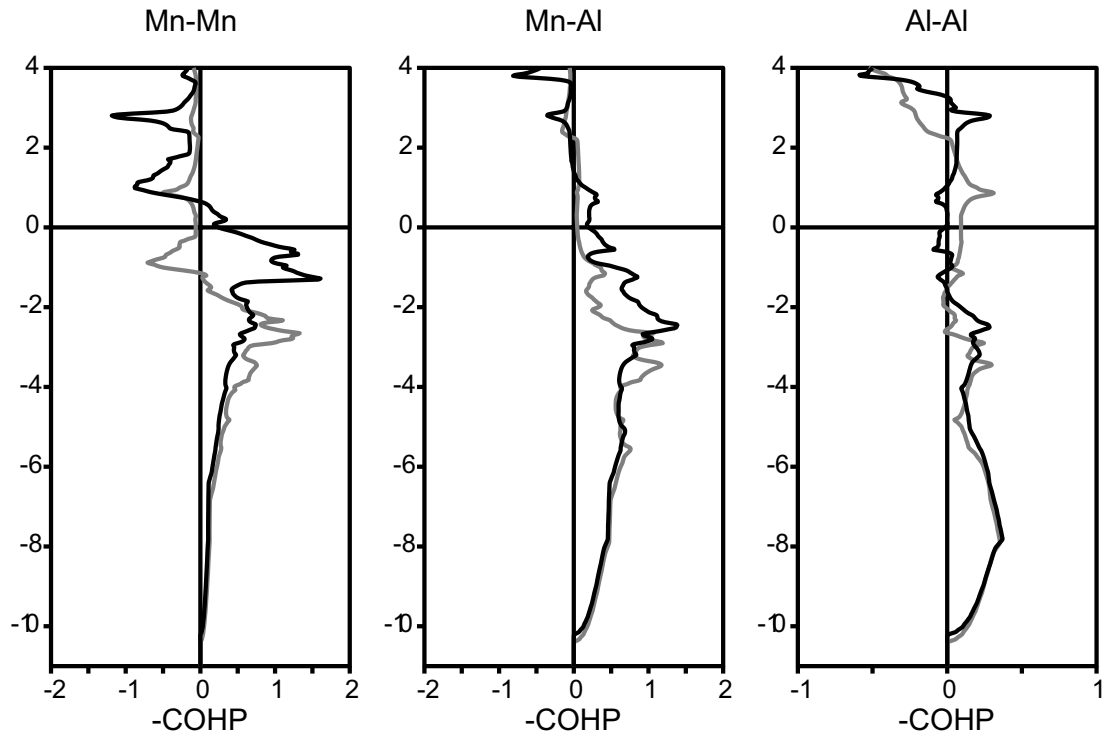


Abbildung 4.12: COHP-Kurven für ferromagnetisches, tetragonales MnAl: Die linke Abbildung zeigt die Mn–Mn-Wechselwirkung der sechs nächsten Nachbarn (vier nächste und zwei übernächste), die mittlere die Mn–Al- (kubische Koordination) und die rechte die Al–Al-Wechselwirkung (ebenfalls vier nächste und zwei übernächste Nachbarn). In beiden Darstellungen entspricht die gestrichelte/durchgezogene Kurve den α/β -Spins. Alle Kurven sind auf der Energieachse so verschoben, daß ε_F bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Mn und Al–Al. Die COHP-Analyse der Wechselwirkungen der vier nächsten Nachbarn und die zwei der übernächsten Nachbarn wurden aus Gründen der Vereinfachung für Mn–Mn und Al–Al in einer Kurve zusammengefaßt. In Kombination mit den numerischen Werten aus Tabelle 4.1 ist offensichtlich, daß beide Bindungen (Mn–Mn und Al–Al) bedeutend stärker geworden sind: Die Bindungsstärke der Mn–Mn-Bindungen um 6.5% und die der Al–Al sogar um 30.3% verglichen mit den Werten des unmagnetischen kubischen MnAl. Die ehemals antibindenden Al–Al-Zustände am Fermi-Niveau (siehe Abb. 4.9) wurden durch die Symmetrierniedrigung vollständig aufgehoben. Der kovalente Anteil der Mn–Al-Bindungen wurde jedoch in dem Prozeß der Verzerrung geschwächt und zwar um 6.3% verglichen mit der magnetischen kubischen Phase und um 6.9% verglichen mit der unmagnetischen kubischen Phase.

Tabelle 4.1: Integrierte COHPs (ICOHPs) pro Bindung der unterschiedlichen Wechselwirkungen in kubischem und tetragonalem MnAl

	Mn–Mn 6 Bindungen	Mn–Al 8 Bindungen	Al–Al 6 Bindungen	E_{tot}
kubisch, unmagnetisch (LDA)	–5.71 eV	–11.38 eV	–2.71 eV	0.0 eV
kubisch, magnetisch (LSDA)	–5.58 eV (α : –3.14 eV β : –2.44 eV)	–11.30 eV (α : –5.94 eV β : –5.36 eV)	–2.80 eV (α : –1.43 eV β : –1.37 eV)	–0.243 eV (relativ zu kubisch LDA)
tetragonal, magnetisch (LSDA)	–6.08 eV (α : –3.57 eV β : –2.51 eV)	–10.59 eV (α : –5.62 eV β : –4.97 eV)	–3.53 eV (α : –1.83 eV β : –1.70 eV)	–0.280 eV (relativ zu kubisch LDA)

Die Stärkung der homoatomaren Bindungen (Mn–Mn und Al–Al) und die Schwächung der heteroatomaren Bindung (Mn–Al) könnte als ein Vorbote einer bevorstehenden Phasentrennung in elementares Mn und Al gedeutet werden. Und in der Tat wird die Phase τ -MnAl in der Literatur als metastabile Phase bezüglich eines Zerfalls in benachbarte Phasen beschrieben.

Kapitel 5

Heusler-Legierungen

Die Entdeckung der ferromagnetischen intermetallischen Phasen, die heutzutage als Heusler-Legierungen bezeichnet werden, gehen zurück auf die grundlegenden Forschungen von Fritz Heusler. Er entdeckte im Jahre 1903, daß es möglich ist eine ferromagnetische Legierung aus gänzlich unmagnetischen Metallen, wie Kupfer, Mangan und Aluminium, zu synthetisieren citeh58.

Derzeit werden ternäre intermetallische Phasen der Zusammensetzung X_2YZ als Heusler-Legierungen¹ bezeichnet, wenn sie die in Abb. 5.1 dargestellte $Fm\bar{3}m$ -Struktur einnehmen, die auch als $L2_1$ -Struktur bezeichnet wird [50]. Da alle Heusler-Legierungen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, Mangan als Y-Atom enthalten, wird im folgenden die allgemeine Formel X_2MnZ verwendet.

Die besondere Struktur der Heusler-Legierungen besteht aus vier sich gegenseitig durchdringenden, kubisch-flächenzentrierten Gittern, wobei in einer geordneten Heusler-Legierung das Z-Atom eine kubisch-flächenzentrierte Struktur einnimmt, deren Tetraederlücken von X, die Oktaederlücken von Mn ausgefüllt werden. Die Struktur dieser geordneten Legierungen kann auch als Überstruktur des CsCl-Typs angesehen werden, in der die X-Atome die Positionen $\frac{1}{4}/\frac{1}{4}/\frac{1}{4}$, die Mn-Atome die Positionen $\frac{1}{2}/\frac{1}{2}/\frac{1}{2}$

¹Die Bezeichnung Voll-Heusler-Legierung ist im deutschen nicht gebräuchlich. Die hier als Heusler-Legierungen bezeichneten Verbindungen werden im englischen als 'full Heusler alloys' bezeichnet, um sie von den Halb-Heusler-Legierungen (half Heusler alloys) mit der allgemeinen Zusammensetzung XYZ zu unterscheiden

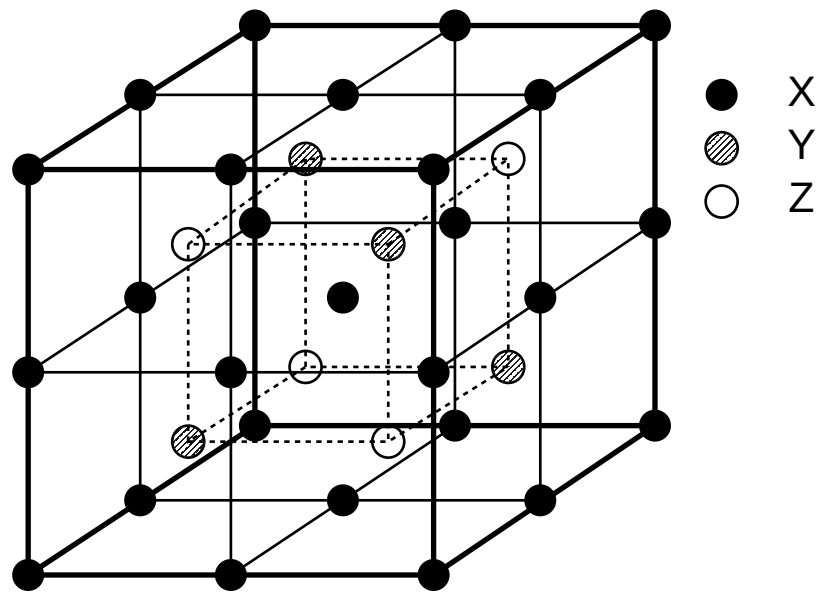


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Struktur der Heusler-Legierungen X_2YZ im $L2_1$ -Typ. Das Gitter besteht aus vier sich durchdringenden fcc Untergittern, die alle besetzt sind. X ist ein Übergangsmetall, Y ist Mangan und Z ist ein Metall oder Halbmetall aus der 3., 4., oder 5. Hauptgruppe.

und die Z-Atome die Position $0/0/0$ (Tab. 5.1 und Abb. 5.2) entlang der Diagonalen der kubischen Zelle eines einzelnen fcc-Gitters besetzen.

Tabelle 5.1: Besetzung des fcc-Gitters in einer geordneten Heusler-Legierung

Atom	Lage im fcc Gitter
X	0 0 0
X	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Y	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
Z	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$

Die Herstellung der Heusler-Legierungen erfolgt in den meisten Fällen durch Vermahlen der Metallpulver und deren Aufschmelzen im Lichtbogenofen. Anschließendes Homogenisieren im Ofen und Quenchen wirkt sich auf die magnetischen Eigenschaften der Legierungen aus, da es entscheidenden Einfluß auf den Grad der Ordnung der Ato-

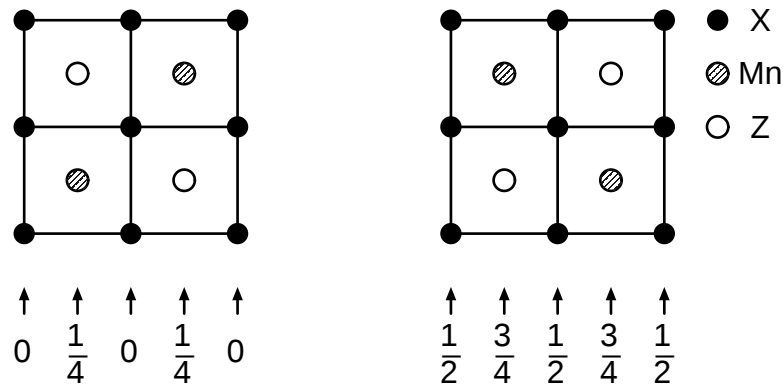


Abbildung 5.2: $L2_1$ Struktur als Überstruktur des CsCl-Typs mit verachtelter Elementarzelle. Links ist die untere Hälfte, rechts die obere Hälfte der Zelle als Projektion auf die Papierebene dargestellt.

me in der Struktur hat. Verschiedene Heusler-Legierungen können auch epitaktisch als dünne Filme abgeschieden werden [51].

Frühe magnetische Untersuchungen des Archetyps Cu_2MnAl zeigten, daß die Magnetisierung der Substanz auf lokalisierte magnetische Momente der Manganatome zurückzuführen ist, auf denen die magnetischen Momente lokalisiert sind. Webster und Ziebeck [52] sowie Suits [53] haben in den 70er Jahren jedoch neuartige Heusler-Legierungen synthetisiert, die Cobalt, Rhodium oder Nickel als X-Atome in der Zusammensetzung X_2MnZ enthielten. Es stellte sich heraus, daß die Magnetisierung dieser ferromagnetischen Heusler-Legierungen nicht — wie es bei Cu_2MnAl der Fall ist [54] — auf das Manganatom beschränkt ist: Diese Verbindungen weisen zum Teil signifikante magnetische Momente auf den X-Atomen auf. Besonders stark zeigt sich dieser Effekt in den Phasen, die Cobalt enthalten. Die Kopplungen der magnetischen Momente in den Heusler-Legierungen entsprechen meistens einer ferromagnetischen Kopplung, die auf einen indirekten Austausch zurückgeführt wird [15]. Im X_2MnZ -System existieren auch antiferromagnetische Phasen, welche jedoch eine Ausnahme bilden.

In den letzten Jahrzehnten wurden die Strukturen sowie die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Heusler-Legierungen in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben. Dabei wurde die Legierung Ni_2MnGa besonders intensiv erforscht, da sie möglicherweise als ein magnetisch zu betreibender Schalter eingesetzt werden kann [55]. Hierzu ist es unbedingt erforderlich, ferromagnetische Materialien wie Ni_2MnGa korrekt zu identifizieren und sowohl deren Umwandlungsmechanismen, die Kopplungen struktureller und magnetischer Freiheitsgrade als auch die Temperaturabhängigkeit dieser Phänomene zu verstehen.

Eine kürzlich erschienene ausführliche theoretische Studie einer Reihe von Heusler-Legierungen [56] bewies das Slater–Pauling-Verhalten dieser intermetallischen Phasen. Es stellte sich heraus, daß das Gesamtmoment M pro Einheitszelle mit der Anzahl der Valenzelektronen N in der Form $M = N - 24$ korreliert. Basierend auf einer gruppentheoretischen Schlußfolgerung wurde dieses Verhalten darauf zurückgeführt, daß das Majoritätsspinband exakt 12 Elektronen enthält. Darüber hinaus wurde in dieser Studie für verschiedene Phasen, die zur Klasse Co_2MnZ gehören, herausgefunden, daß Ishidas Vorhersage [57] einer vollständigen Spinpolarisierung am Fermi-Niveau in diesen Legierungen übertrieben sein könnte. Eine ausführliche Bandstrukturanalyse zeigt, daß am Fermi-Niveau eine winzige Zustandsdichte im Majoritätsspinuntergitter verbleibt.

In den eigenen theoretischen Studien an einer Vielzahl von Heusler-Legierungen sollte das Wesen der Austausch-Wechselwirkungen in diesen Materialien ergründet werden. Im Vergleich zu früheren Berichten [15] führten die vorliegenden Untersuchungen zu abweichenden Befunden. Diese Untersuchungen basieren auf der Linear-Response-Technik zur Berechnung der Austausch-Kopplungen. Diese wurden adiabatisch exakt bzw. mit Hilfe der *Long-Wave-Näherung* berechnet. Neben der Identifizierung verschiedener Austausch-Mechanismen konnte gezeigt werden, daß die X–Mn Wechselwirkungen (wie z.B. Co–Mn) den Hauptanteil der effektiven Kopplung ausmachen.

5.1 Elektronische Struktur und chemische Bindung in Heusler-Legierungen

5.1.1 Elektronische Struktur

In der vorliegenden Arbeit wurden 15 Heusler-Legierungen mit der allgemeinen Zusammensetzung X_2MnZ , welche alle die $Fm\bar{3}m$ -Struktur einnehmen, untersucht. Ihre strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften sind in Tabelle B.1 aufgeführt. Aus der Übersicht geht hervor, daß die meisten dieser Phasen ein experimentell bestimmtes Sättigungsmoment μ_{exp} von etwa $4 \mu_B$ aufweisen. Eine Ausnahme bildet die Reihe Co_2MnZ ($Z = Si, Ge, Sn$), die ein größeres Moment von etwa $5 \mu_B$ haben. Daß es absolut keine Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Sättigungsmomenten und der Valenzelektronenzahl² dieser Phasen gibt, offenbart sich in Abbildung 5.3, in welcher die Sättigungsmomente als Funktion der Valenzelektronenkonzentration dargestellt sind: Außer daß die meisten Werte um $4 \mu_B$ liegen (mit Ausnahme der drei Cobalt enthaltenden Phasen sowie Rh_2MnSn) lassen sich keine weiteren Schlüsse ziehen. Auch die Curie-Temperaturen korrelieren nicht mit der VEK, wie aus Abbildung 5.4 deutlich wird.

Tabelle 5.2: Berechnung der Valenzelektronenkonzentration in Heusler-Legierungen

Zusammensetzung	Berechnung	VEK
Co_2MnGa	$\frac{2 \cdot 9 + 7 + 3}{4}$	7.00
Ni_2MnSn	$\frac{2 \cdot 10 + 7 + 4}{4}$	7.75
Cu_2MnAl	$\frac{2 \cdot 11 + 7 + 3}{4}$	8.00

Wenn man allerdings Paare von Legierungen betrachtet, die sich nur durch das Hauptgruppenelement Z unterscheiden, kann ein Trend erkannt werden, der sich auf die VEK zurückführen läßt. Zum Beispiel die Paare Co_2MnGa/Co_2MnGe , Ni_2MnIn/Ni_2MnSn und Pd_2MnSn/Pd_2MnSb ; für diese Paare gilt, daß die elektronenreicheren Phasen stets

²Die Valenzelektronenkonzentration (VEK) ist gleich der Anzahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit dividiert durch die Anzahl der Atome (Beispiele sind in Tabelle 5.2 berechnet).

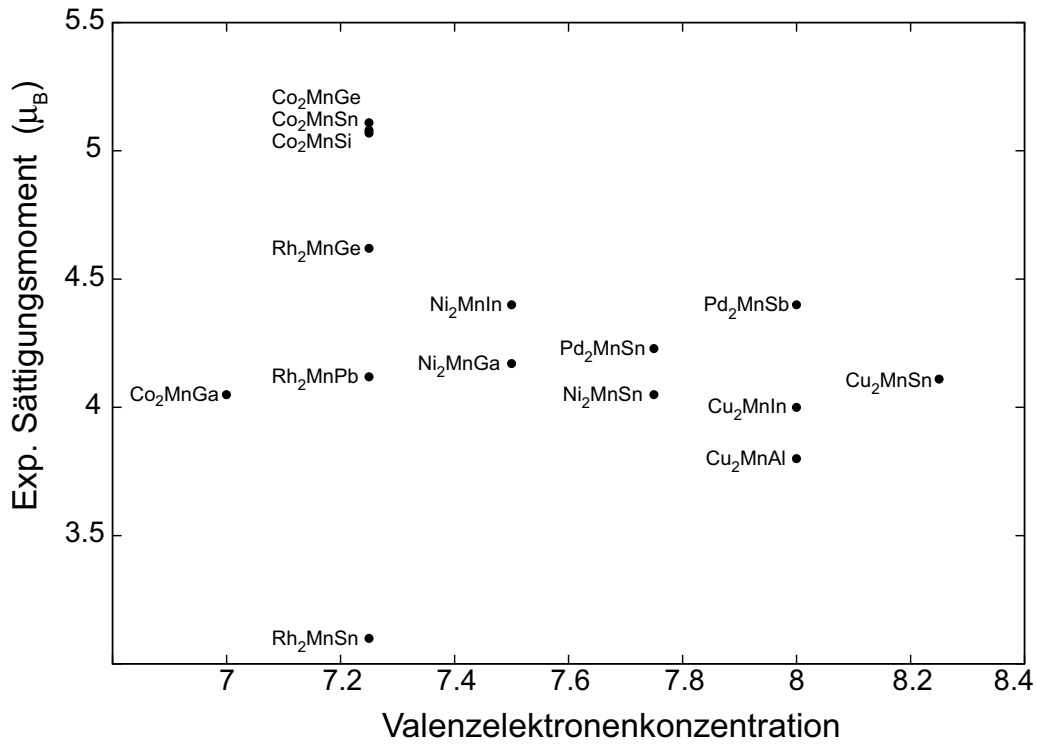


Abbildung 5.3: Experimentell bestimmte magnetische Momente der untersuchten Heusler-Legierungen als Funktion der Valenzelektronenkonzentration (Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit geteilt durch die Anzahl der Atome pro Formeleinheit).

höhere Curie-Temperaturen T_C aufweisen. Ein weiterer Trend, der sich ableiten läßt, bezieht sich ebenfalls auf den Austausch des Hauptgruppenelements Z: Ersetzt man dieses durch ein höheres Homolog der Gruppe, so steigt die Curie-Temperatur mit zunehmender Ordnungszahl des Elements Z, wie z.B. :

$$T_C(\text{Co}_2\text{MnSi}) > T_C(\text{Co}_2\text{MnGe}) > T_C(\text{Co}_2\text{MnSn}).$$

Bei der Analyse der Bandstrukturen und der Zustandsdichten der 15 Heusler-Legierungen, hat sich gezeigt, daß die Legierungen sich in drei Gruppen einteilen lassen, so daß es im folgenden ausreicht, je einen Vertreter jeder Gruppe exemplarisch vorzustellen und zu diskutieren. Dazu wurden die drei Legierungen Co₂MnGa, Rh₂MnGe und Cu₂MnAl ausgewählt, die stellvertretend für die folgenden Gruppen stehen:

- Legierungen mit zwei 3d-Metallen,

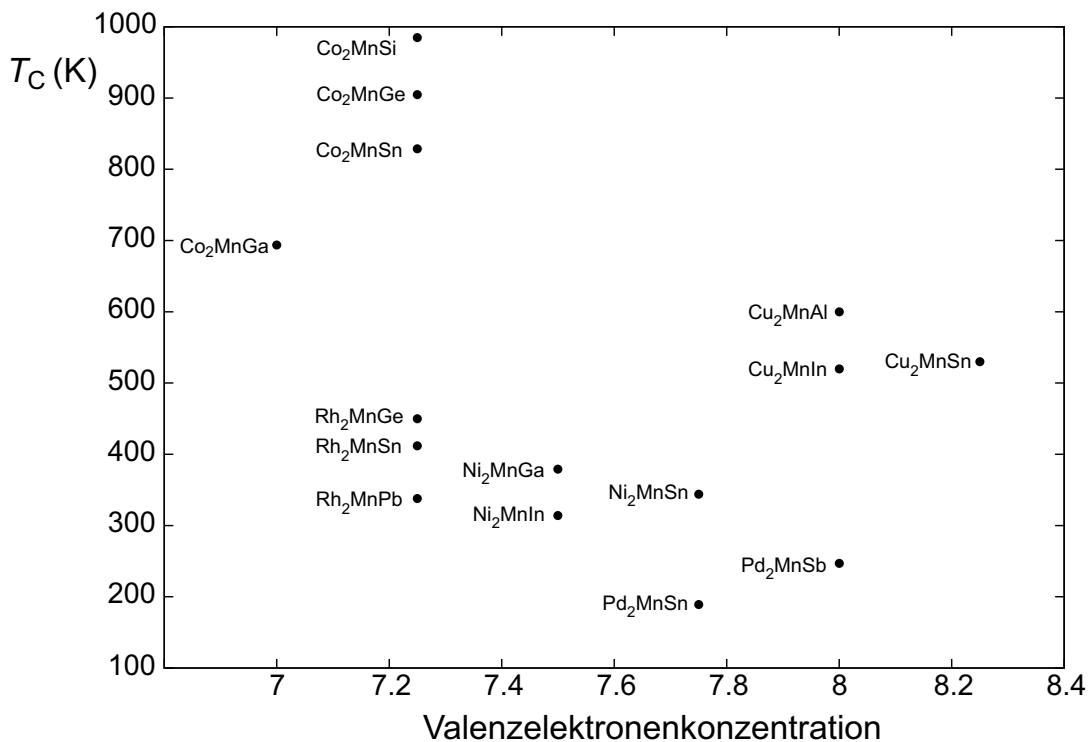


Abbildung 5.4: Experimentell bestimmte Curie-Temperaturen der untersuchten Heusler-Legierungen als Funktion der Valenzelektronenkonzentration (Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit geteilt durch die Anzahl der Atome pro Formeleinheit).

- Legierungen mit einem $3d$ - und einem $4d$ -Metall, sowie
- Legierungen mit einem magnetisch inaktiven und einem aktiven $3d$ -Metall.

Abb. 5.5 zeigt zunächst ihre Bandstruktur sowie die Zustandsdichten des nicht-spinpolarisierten Falls. In den drei Bandstrukturen finden sich energetisch niedrig liegende s - und p -Bänder, die zu dem Hauptgruppenelement Z gehören, von denen im Bildausschnitt jedoch nur die p -Zustände zu sehen sind. Obwohl die p -Bänder energetisch tiefer liegen als die $\text{Mn-}3d$ -Zustände, die zwischen -5 und $+2$ eV zu finden sind, ist keine klare Trennung der p - und d -Bänder zu sehen, was auf eine bedeutsame kovalente Z - Mn -Wechselwirkung deutet.

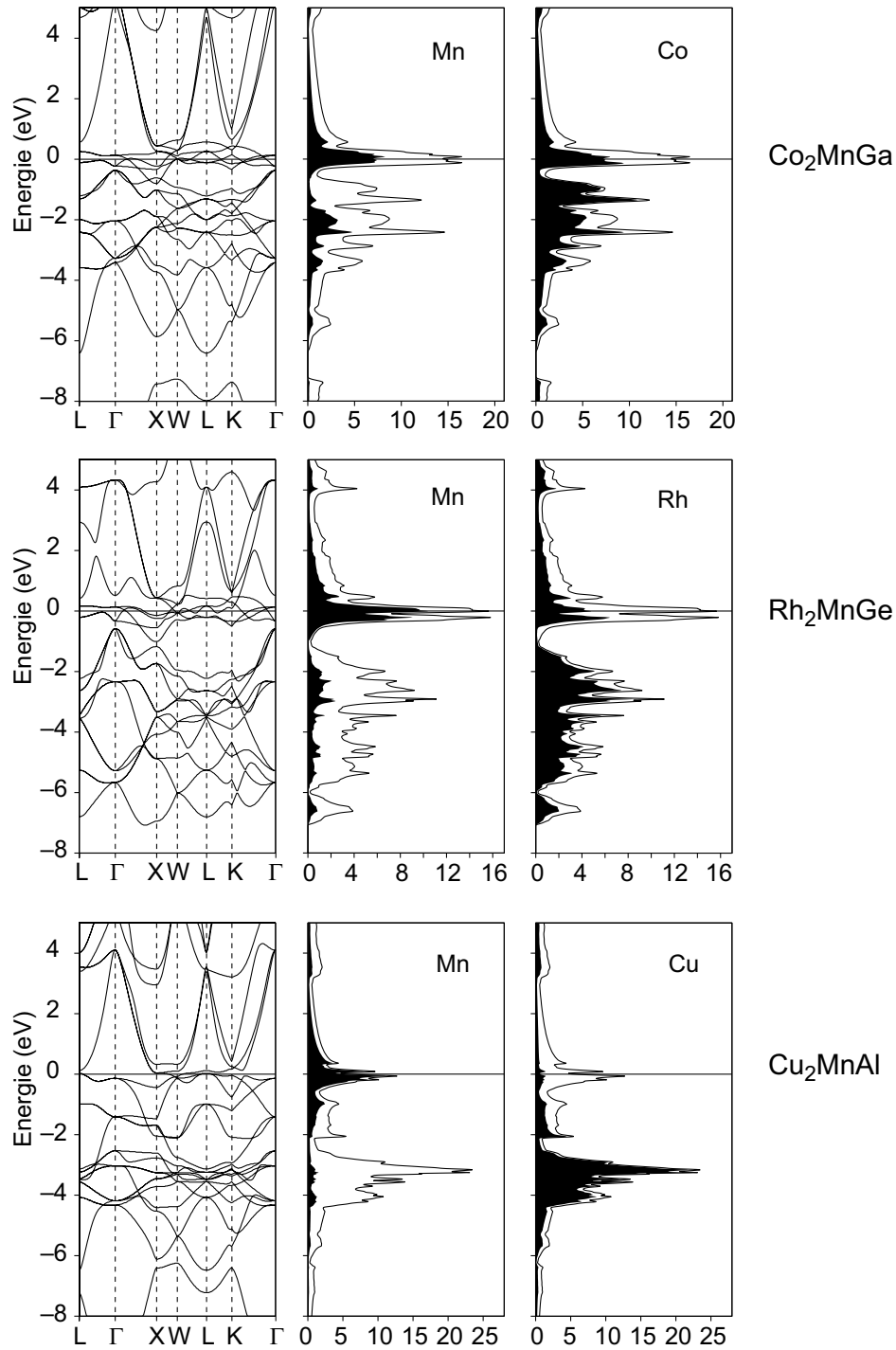


Abbildung 5.5: Bandstruktur und Zustandsdichten der Heusler-Legierungen am Beispiel der Phasen Co_2MnGa , Rh_2MnGe und Cu_2MnAl . Die schwarzen Flächen zeigen die Beiträge des Mn- (Mitte) bzw. des Co-Atoms (rechts) zur Gesamtzustandsdichte. Alle Kurven wurden so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Das Ausmaß der Orbital-Mischung zwischen den Übergangsmetallen X und Mn kann auf einfache Weise durch den Vergleich der projizierten Zustandsdichten abgeschätzt werden. Die beiden Übergangsmetalle in Co_2MnGa beispielsweise weisen am Fermi-Niveau eine starke Hybridisierung auf, zu erkennen an den Beiträgen zur projizierten Zustandsdichte der beiden Übergangsmetalle Co und Mn, die bei gleicher Energie liegen. Auch für Rh_2MnGa fallen am Fermi-Niveau die Beiträge des Rh- und des Mn-Atoms zusammen. Allerdings sind die Beiträge des Mn-Atoms trotz der Tatsache, daß pro Formeleinheit einem Mn-Atom zwei Rh-Atome gegenüberstehen, größer als die der Rh-Atome. Für Cu_2MnAl sieht die Situation im Vergleich zu den oben beschriebenen Fällen anders aus: Die Zustandsdichte am Fermi-Niveau wird von den Beiträgen des Mn dominiert. Da die $3d$ -Orbitale des Cu vollständig aufgefüllt sind, trägt Cu hauptsächlich mit seinen $4s$ -Orbitalen zu den Zuständen am Fermi-Niveau bei, die Mn-Cu-Hybridisierung ist daher relativ schwach. Man kann also sagen, daß der Grad der Mn-X-Orbitalwechselwirkungen in der Reihe Co_2MnGa , Rh_2MnGe und Cu_2MnAl abnimmt.

In allen drei Legierungen wird die Region im Bereich der Fermi-Energie von den $3d$ -Orbitalen des Mangans dominiert, was dazu führt, daß das Fermi-Niveau in eine Spitze hoher Zustandsdichte fällt. Dies deutet, wie bereits für die binäre Legierung MnAl erläutert, auf eine elektronische Instabilität, die zur Spinpolarisierung führt. Für alle 15 untersuchten Heusler-Legierungen ergeben sich bei Ermöglichung einer Spinpolarisierung ferromagnetische Eigenschaften mit theoretischen Sättigungsmomenten, die den experimentell bestimmten Werten sehr nahe kommen.

In Tabelle 5.3, in der die Gesamtmomente und die lokalen Momente der LDA- bzw. der GGA-Rechnungen aufgeführt sind, wird deutlich, daß keiner der beiden Ansätze dem anderen überlegen ist. Die Standardabweichungen zwischen den experimentellen und den theoretisch bestimmten Gesamtmomenten beträgt $0.42 \mu_B$ unter Verwendung der LDA und $0.44 \mu_B$ für die GGA, wobei die mittlere absolute Abweichung $0.27 \mu_B$ bzw. 0.28 für LDA bzw. GGA beträgt. Offensichtlich ergeben sich keine Verbesserungen durch Ansätze, die über die lokale Dichtenäherung (LDA) hinaus gehen.

Tabelle 5.3: Mit LDA bzw. GGA berechnetes Gesamtmoment und lokales Moment einzelner Atome aller untersuchten Heusler-Legierungen.

	LDA				GGA			
Phase	μ	μ_X	μ_{Mn}	μ_Z	μ	μ_X	μ_{Mn}	μ_Z
Co ₂ MnGa	4.10	0.68	2.84	−0.09	4.12	0.65	2.93	−0.12
Co ₂ MnSi	5.00	1.01	3.06	−0.09	5.00	0.99	3.12	−0.11
Co ₂ MnGe	5.00	0.98	3.12	−0.07	5.00	0.96	3.18	−0.09
Co ₂ MnSn	5.03	0.94	3.24	−0.09	5.05	0.94	3.28	−0.11
Rh ₂ MnGe	4.43	0.37	3.69	0.00	4.50	0.38	3.75	−0.01
Rh ₂ MnSn	4.48	0.34	3.81	−0.01	4.57	0.37	3.85	−0.02
Rh ₂ MnPb	4.50	0.33	3.84	−0.01	4.60	0.37	3.88	−0.02
Ni ₂ MnGa	3.95	0.32	3.38	−0.07	4.04	0.32	3.48	−0.08
Ni ₂ MnIn	4.06	0.29	3.54	−0.06	4.14	0.30	3.62	−0.08
Ni ₂ MnSn	3.93	0.22	3.55	−0.06	4.02	0.23	3.62	−0.07
Pd ₂ MnSn	4.03	0.08	3.93	−0.05	4.05	0.07	3.97	−0.07
Pd ₂ MnSb	4.23	0.10	4.06	−0.02	4.25	0.10	4.09	−0.03
Cu ₂ MnAl	3.45	0.04	3.47	−0.10	3.50	0.02	3.57	−0.12
Cu ₂ MnIn	3.62	0.02	3.67	−0.08	3.66	0.01	3.74	−0.09
Cu ₂ MnSn	3.75	0.03	3.70	−0.02	3.78	0.03	3.76	−0.03

Abbildung 5.6 zeigt die prozentuale Abweichung der mit LDA berechneten Sättigungsmomente als Funktion der Valenzelektronenkonzentration VEK. Die Abweichung nahezu aller berechneter Momente beträgt nicht mehr als 10% von den experimentell bestimmten Werten und es besteht keine Korrelation zwischen den Sättigungsmomenten und der VEK der Legierungen. Für Cu_2MnAl ergibt sich eine etwas stärkere Abweichung, für Rh_2MnSn mit einer Abweichung von 45% sogar ein offensichtliches Problem. Die Ursache dieses Befundes ist keineswegs klar, könnte aber auf Ungenauigkeiten bei der experimentellen Bestimmung der Sättigungsmomente zurückzuführen sein. Zusätzlich kann die Unordnung der Struktur einen Einfluß auf die Größe der beobachteten Momente haben. Ohne die experimentellen Ergebnisse geringschätzen zu wollen, könnte es sehr wohl möglich sein, daß die starke Abweichung für Rh_2MnSn nicht der Elektronenstrukturtheorie angelastet werden kann.

Weitere Einblicke in die elektronische Struktur der ferromagnetischen Legierungen erhält man durch Abbildung 5.7, in der die spinaufgelösten Zustandsdichten von Co_2MnZ ($Z = \text{Ga, Si, Ge}$), Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga, Sn}$) und Cu_2MnZ ($Z = \text{Al, Sn}$) dargestellt sind. Hinsichtlich der vier Beispiele der Serie Co_2MnZ kann man feststellen, daß ihre Zustandsdichten einander stark ähneln. Die Austauschaufspaltung läßt sich auf die Übergangsmetallatome Co und Mn zurückführen, deren Spinuntergitter sich deutlich gegeneinander verschoben haben: Große Teile des Minoritäts-Spinuntergitters sind in den Bereich über dem Fermi-Niveau gerutscht, wie man sehr schön am niedrigsten unbesetzten Peak der Zustandsdichte sehen kann (in der Abbildung kommt die Bezeichnung β -Spin der Minoritätsspinsorte gleich). Die Zustände der Majoritätsspinsorte hingegen erfahren eine Stabilisierung und rutschen im Vergleich zum nicht-magnetischen Fall auf der Energieachse nach unten. Der Besetzungsunterschied, der sich daraus ergibt, führt zu einem magnetischen Moment beider Übergangsmetalle und beträgt ca. $1 \mu_B$ für Co und ca. $3 \mu_B$ für Mn (siehe hierzu Tabelle 5.3).

Das Fermi-Niveau aller vier Legierungen der Reihe Co_2MnZ liegt in dem Bereich der Mulde der Minoritätsspinzustände, jedoch fällt es nur für Co_2MnSi und Co_2MnGe exakt in die Bandlücke, so daß für diese beiden Phasen das Sättigungsmoment exakt $5 \mu_B$ beträgt (siehe hierzu ebenfalls Tabelle 5.3). Die beiden letztgenannten Heusler-Legierungen weisen somit eine 100%ige Spinpolarisierung am Fermi-Niveau auf.

Was die übrigen Heusler-Legierungen angeht, so kann man ihre Zustandsdichten einerseits durch die Veränderung der Banddispersionen erklären, welche sowohl von dem neben Mangan vorhandenen Übergangsmetall als auch von dem Hauptgruppenelement Z abhängt und andererseits durch die unterschiedliche Austauschspaltung. Gemittelt über die hier untersuchten Heusler-Legierungen erhält man folgende *d*-Austauschspaltungen:

3.24 eV (Mn), 0.85 eV (Co), 0.57 eV (Ni), 0.22 eV (Rh), 0.21 eV (Pd) und 0.10 eV (Cu).

Folglich ähneln die Kurven der Zustandsdichten von Ni_2MnZ und Cu_2MnZ denen von Co_2MnZ . Die Regionen der DOS, die auf die Wechselwirkungen der Ni- bzw. Cu-Atome zurückzuführen sind, liegen energetisch tiefer als bei Co_2MnZ . Die zu diesen Wechselwirkungen zugehörigen Bänder zeigen eine geringere Banddispersion als die der Reihe Co_2MnZ , so daß auch die Peaks in den entsprechenden Regionen der Zustandsdichte näher zusammenrutschen. Die Zustandsdichte nimmt in diesen Regionen daher zu.

Dieses Phänomen läßt sich mit der schlechteren Abschirmung der *d*-Elektronen des Ni und des Cu gegenüber der Kernladung erklären. Die schlechtere Abschirmung führt allgemein mit dem Gang nach rechts im Periodensystem zu einer Absenkung der energetischen Schwerpunktlage der *d*-Orbitale und kann auch bei den elementaren Übergangsmetallen beobachtet werden [58]. Sie ist die Ursache der *d*-Orbitalkontraktion der Ni- bzw. der Cu-Orbitale, so daß im Vergleich zu Co die Dispersion der *d*-Bänder kleiner ist. Aufgrund der geringeren Austauschspaltung des Ni und insbesondere des Cu läßt sich die Spinpolarisierung am Fermi-Niveau in Ni_2MnZ hauptsächlich und in Cu_2MnZ sogar gänzlich auf das Mn zurückführen.

Diese graphische Entdeckung (Abbildung 5.7) spiegelt sich auch in den lokalen Momenten des Ni mit $0.3 \mu_B$ und den verschwindend kleinen Momentes des Cu wider (siehe Tab. 5.3). Die 4*d*-Metalle Rh und Pd erreichen lokale Momente von 0.3 bzw. $0.1 \mu_B$.

Darüber hinaus kann man, in Übereinstimmung mit vorhergehenden Untersuchungen [15], feststellen, daß der lokalisierte Charakter der Mn-Momente auf die nahezu

geleerten Minoritätsspinzustände der Mn-Atome zurückzuführen ist. Diese nahezu unbesetzten Minoritätsspinzustände sind der Grund dafür, daß lokale magnetische Momente neben itineranten (d.h. vollkommen delokalisierten) Leitungselektronen mit dem Charakter von Majoritätsspinelektronen koexistieren können. Tabelle 5.3 zeigt, daß in der Tat die Mn-Momente in Pd_2MnSn und Pd_2MnSb nahezu ganzzahlige Werte annehmen. Interpretationen bezüglich einiger Heusler-Legierungen [56], welche die Vermutung nahelegen, daß das Sättigungsmoment mit einer einfachen Daumenregel theoretisch vorherzusagen sind, können daher bekräftigt werden. Die Sättigungsmomente können annähernd durch Subtraktion der doppelten Zahl der besetzten Spinzustände der Majoritätsspinsorte von der Gesamtzahl der Valenzelektronen ermittelt werden, da die Differenz der Zahl der nicht kompensierten Spins und damit dem Sättigungsmoment entspricht. Allerdings setzt diese Rechnung voraus, daß eine Bandlücke in der Minoritätsspin-Bandstruktur auftritt, so wie es für Co enthaltende Heusler-Legierungen (Co_2MnZ) der Fall ist, die ebenfalls ein nahezu ganzzahligen Wert als magnetisches Gesamtmoment aufweisen (Tabelle 5.3).

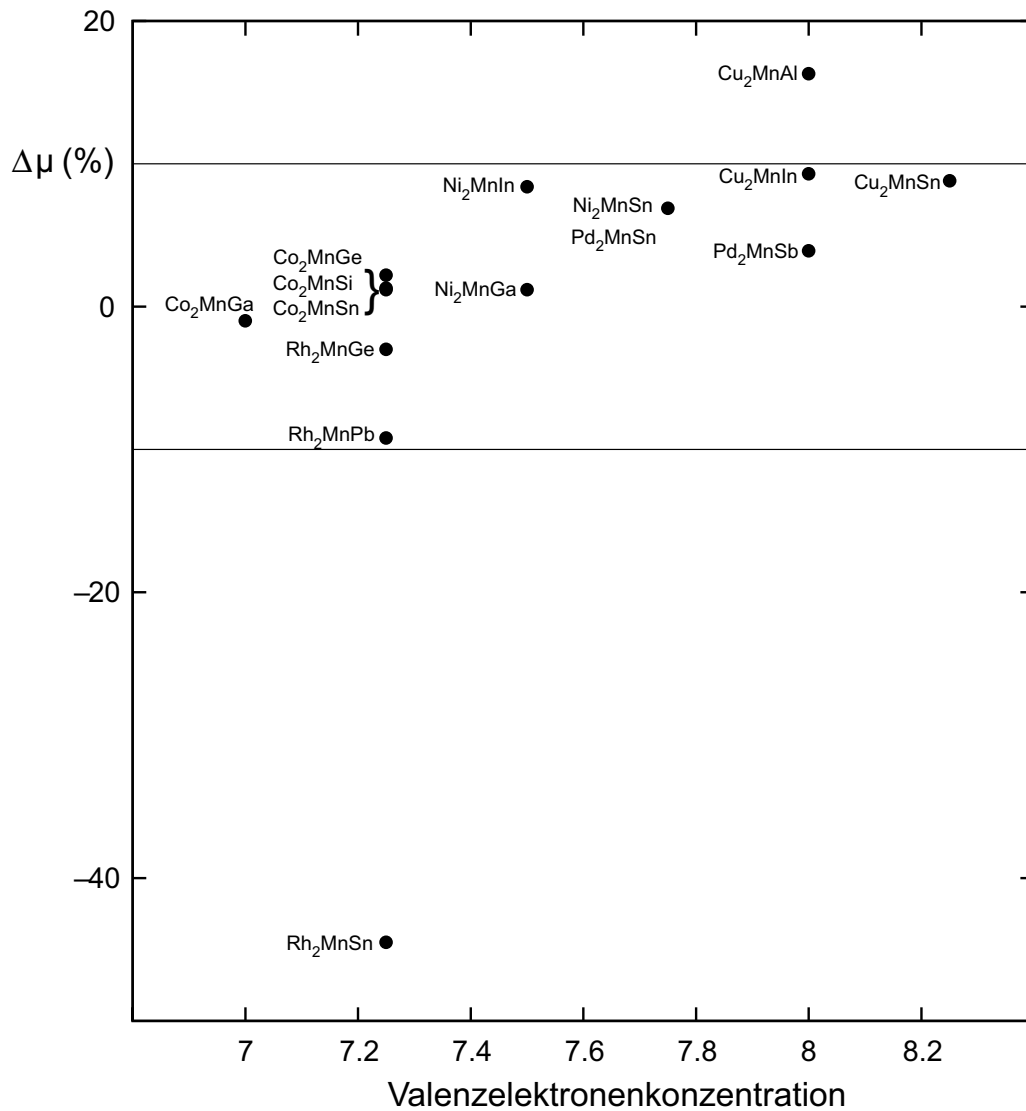


Abbildung 5.6: Prozentuale Abweichungen der experimentell beobachteten Sättigungsmomente von den mit LDA berechneten Momenten als Funktion der Valenzelektronenkonzentration (Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit geteilt durch die Anzahl der Atome).

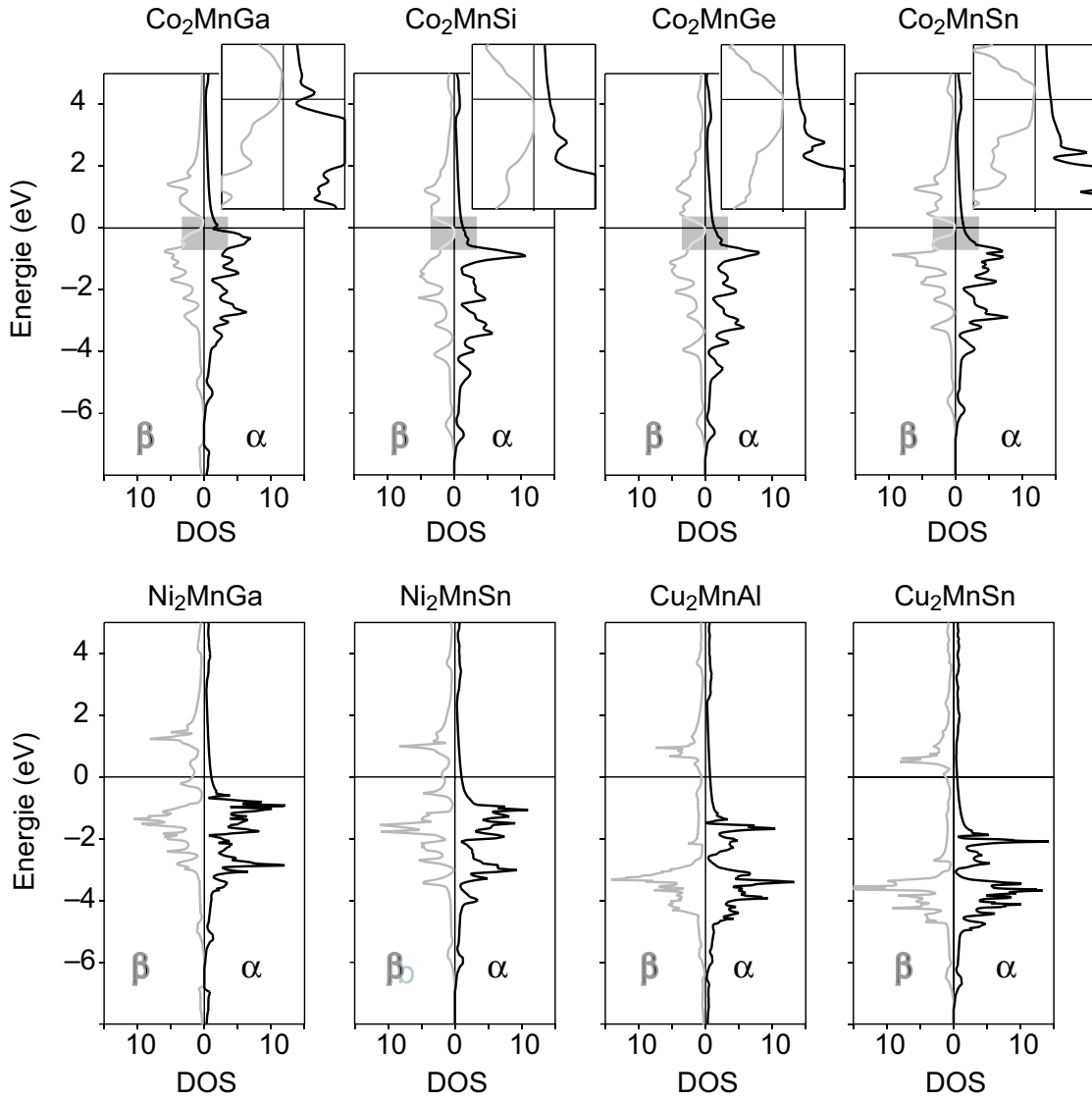


Abbildung 5.7: Spinaufgelöste Gesamtzustandsdichte der ferromagnetischen Heusler-Legierungen Co_2MnZ mit $Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn , der Legierungen Ni_2MnZ mit $Z = \text{Ga}$ und Sn sowie der Legierungen Cu_2MnZ mit $Z = \text{Al}$ und Sn . Alle Kurven sind so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt. Die grau schattierten Ausschnitte in den oberen vier Abbildungen wurden in vergrößerter Form mit abgebildet.

5.1.2 Chemische Bindung

Wie bereits erwähnt, können für Metalle, die im elementaren Zustand große Austauschspaltungen aufweisen, itinerante Ferromagneten anhand von antibindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen am Fermi-Niveau im Rahmen einer nicht-spinpolarisierten Rechnung bestimmt werden. Durch eine Spinpolarisierung werden diese antibindenden Wechselwirkungen mittels einer energetischen Verschiebung der Majoritäts- bzw. Minoritätsspinzustände aufgehoben, was eventuell zu einem stabileren und stärker gebundenem System führt. In Antiferromagneten führt eine ähnliche Instabilität zur Spinpolarisierung, die ihren Ursprung aber in nichtbindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen am Fermi-Niveau hat.

Ob sich die Natur der Bindung der magnetisch aktiven Metalle in den Heusler-Legierungen ebenfalls mit Hilfe der Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP) verstehen [26] läßt, soll im folgenden untersucht werden.

Tabelle 5.4: Relative interatomare Abstände in den untersuchten Heusler-Legierungen in Einheiten der Gitterkonstante a .

Wechselwirkung	Abstand
X–X	0.50 a
X–Mn	0.43 a
X–Z	0.43 a
Mn–Mn	0.71 a
Mn–Z	0.50 a
Z–Z	0.71 a

In Tabelle 5.4 sind die interatomaren Abstände zu den nächsten und übernächsten Nachbaratomen in der $Fm\bar{3}m$ -Struktur in Einheiten der kubischen Gitterkonstanten a wiedergegeben. Unter diesen sechs chemischen Wechselwirkungen soll das Augenmerk vor allem auf die Wechselwirkungen der Übergangsmetalle und weniger auf die der magnetisch inaktiven Metalle gerichtet werden. D.h. besonderes Interesse gilt den X–Mn-, X–X- und den Mn–Mn-Wechselwirkungen.

Die Untersuchung des ferromagnetischen Verhaltens der Heusler-Legierungen läßt antibindende Metall-Metall-Wechselwirkungen am Fermi-Niveau für die X–Mn-, X–X- und Mn–Mn-Wechselwirkungen vermuten.

Abbildung 5.8 zeigt exemplarisch für die Heusler-Legierungen die COHP Bindungsanalyse von Co_2MnGa sowohl für den nicht-magnetischen (links) als auch für den magnetischen Fall (rechts). Wie erwartet, fallen in der nicht-magnetischen Rechnung stark antibindende Co–Co- und Co–Mn-Wechselwirkungen in den Bereich des Fermi-Niveaus. Diese Instabilitäten werden bei Ermöglichung einer Spinpolarisierung und dem damit einsetzenden Ferromagnetismus aufgehoben, d.h. die Co–Co- und die Co–Mn-Bindungen bevorzugen einen ferromagnetischen Grundzustand. Interessanterweise findet man, trotz ebenfalls großer Austauschspaltungen des Mn in ferromagnetischen Rechnungen, keine derartigen Instabilitäten für die Mn–Mn-Bindungen.

Wie das folgende Kapitel noch zeigen wird, tragen die Co–Mn-Wechselwirkung zudem einen Hauptanteil an der gesamten magnetischen Kopplung, mehr noch als die Mn–Mn-Wechselwirkung. Diese Co–Mn-Kopplungen wurden in früheren Studien bewußt vernachlässigt [15].

Die Ersetzung des $3d$ -Elements Co durch das $4d$ -Element Rh führt nicht zu bedeutenden Veränderungen. Abbildung 5.9 zeigt die zugehörige COHP-Analyse für Rh_2MnGe , die der des Co_2MnGa stark ähnelt. Hier finden sich entsprechend antibindende Rh–Rh- und Rh–Mn-Wechselwirkungen am Fermi-Niveau im Rahmen der nicht-spinpolarisierten Rechnung, die sich auflösen, sobald das Material ferromagnetisch wird. Auch hier spielt die Mn–Mn-Wechselwirkung für die einsetzende Spinpolarisierung keine Rolle, wie aus den nicht-magnetischen COHP-Kurven abgelesen werden kann. Ebenso wird der magnetische Austausch in Rh_2MnGe von den Rh–Mn-Bindungen dominiert und nicht, wie in First-Principles-Rechnungen berechnet [15], durch die Mn–Mn-Wechselwirkungen.

Doch dieses Bild ändert sich drastisch, wenn das X-Atom durch ein magnetisch inaktives $3d$ -Metall ersetzt wird. Abbildung 5.10 zeigt den vollständigen Satz der COHP-Analyse des Cu_2MnAl . Diesmal zeigen sich absolut keine antibindenden Cu–Cu oder Cu–Mn-Wechselwirkungen an ϵ_F im nicht-magnetischen Fall, so daß diese Wechselwirkungen mit geringem ($0.50 \text{ \AA}$) bzw. sehr geringem ($0.43 \text{ \AA}$) Abstand keine herausragende

Rolle bei der Entstehung des Magnetismus dieses Systems spielen können. Im Gegensatz dazu finden sich jetzt in den Mn–Mn-Wechselwirkungen mit einem bedeutend größerem Abstand ($0.71\ a$) antibindende Anteile am Fermi-Niveau, welche eine Spinpolarisierung forcieren. Die energetische Stabilisierung durch den Ferromagnetismus manifestiert sich daher wie zu erwarten in den COHP-Kurven der Mn–Mn-Wechselwirkung, in denen die antibindenden Zustände nunmehr aufgehoben sind. Die Entdeckung, daß in dieser Heusler-Legierung — im Gegensatz zu den zwei vorher vorgestellten Typen von Heusler-Legierungen — die Mn–Mn-Wechselwirkungen für das ferromagnetische Verhalten verantwortlich sind, legt den Schluß nahe, daß sich der magnetische Kopplungsmechanismus in Cu_2MnAl völlig von dem in Co_2MnGa und Rh_2MnGe (und auch anderen Verbindungen) unterscheidet. Die numerischen Austauschparameter wurden für Cu_2MnAl nicht berechnet, jedoch sind analoge Informationen über die ähnliche Phase Cu_2MnSn bekannt. Diese zeigen, daß tatsächlich die Mn–Mn-Bindungen für die größten zwischenatomaren Austauschparameter verantwortlich sind [59].

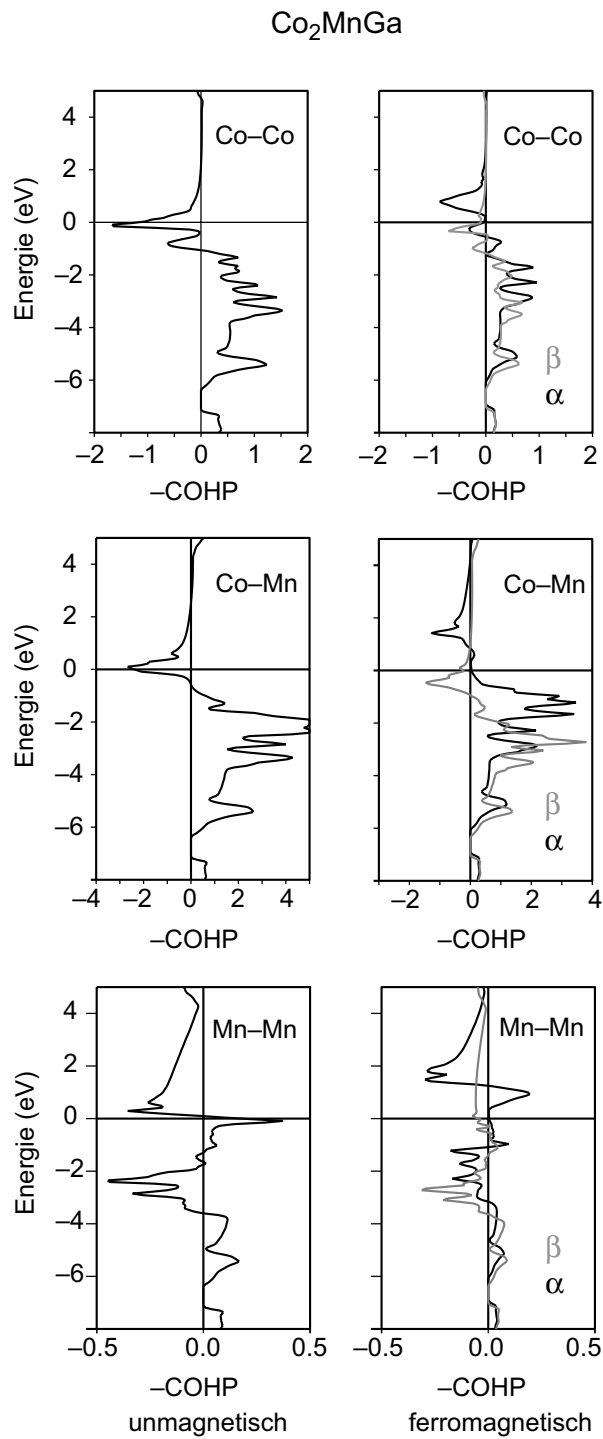


Abbildung 5.8: COHP-Kurven des unmagnetischen und des magnetischen Zustandes für Co_2MnGa . Alle Kurven sind so verschoben, daß das FERMI-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt.

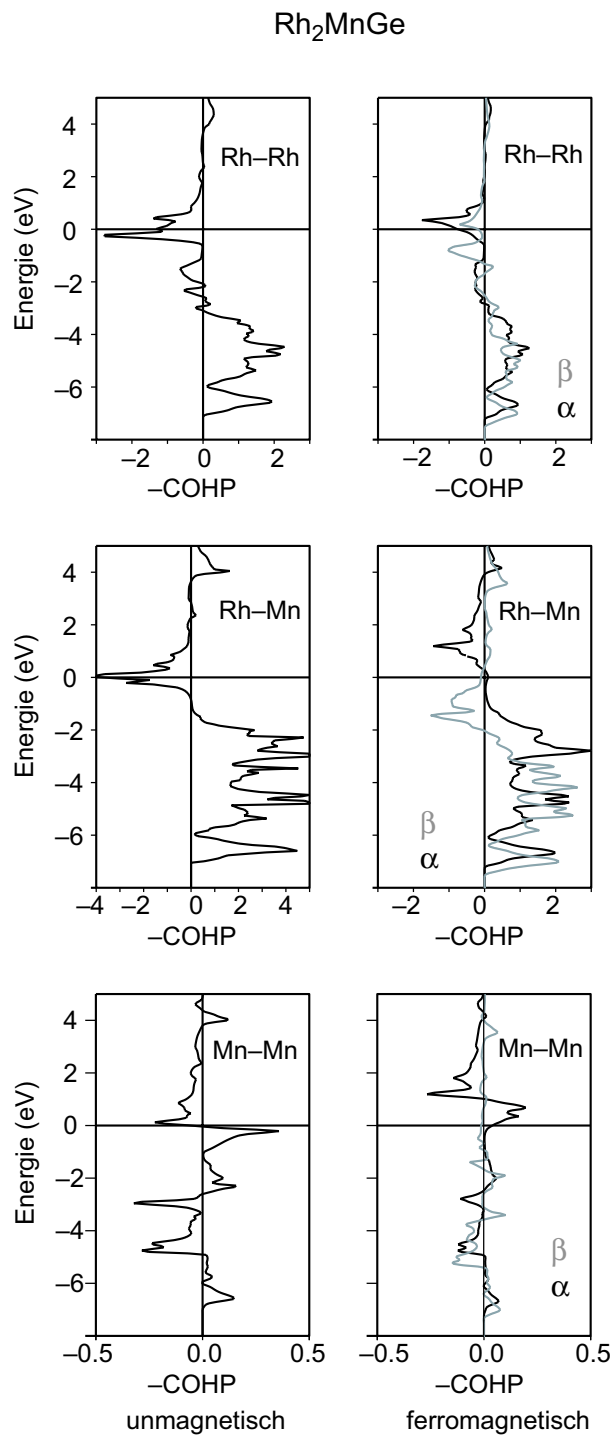


Abbildung 5.9: COHP-Kurven des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnGe . Alle Kurven sind so verschoben, daß das FERMI-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt.

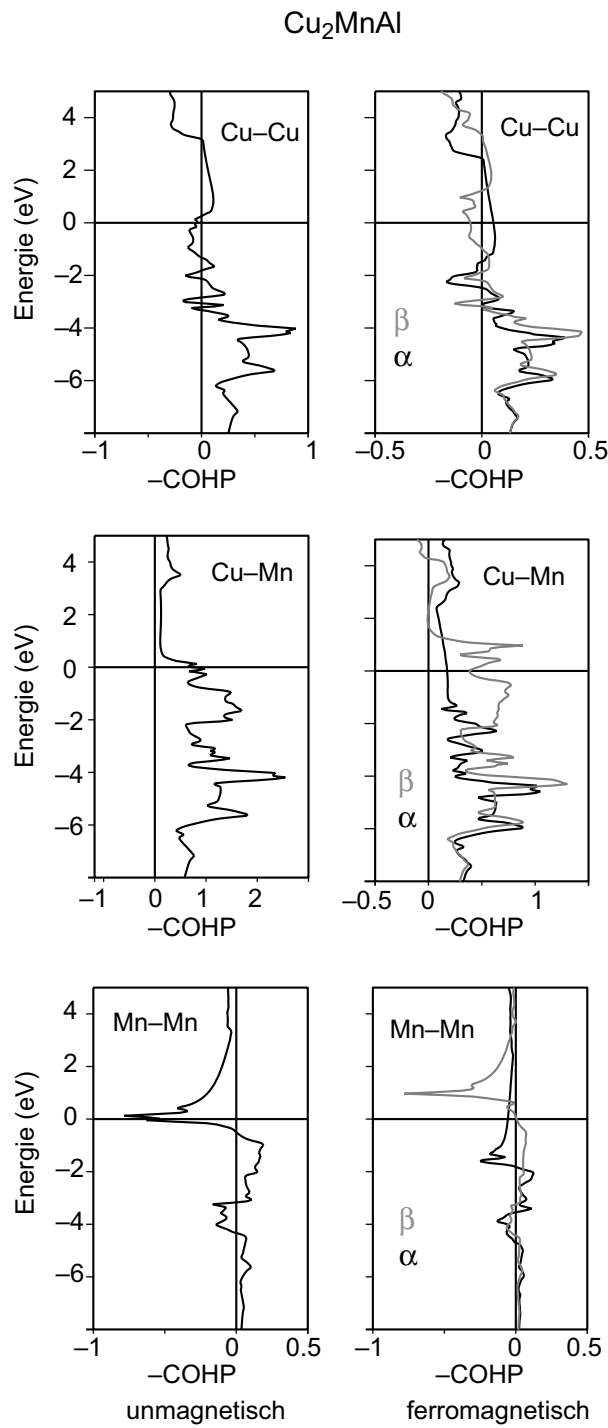


Abbildung 5.10: COHP-Kurven des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnAl . Alle Kurven sind so verschoben, daß das FERMI-Niveau bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Für einen geeigneten Überblick über die Bindungsstärken in den untersuchten Heusler-Legierungen, sind in Abbildung 5.11 die integrierten und gemittelten COHP-Werte (ICOHP) für die in Tabelle 5.4 aufgeführten Wechselwirkungen als Funktion der Valenzelektronenzahl dargestellt. Dabei wurde unabhängig davon, ob es sich um ein $3d$ - oder $4d$ -Element handelt, über die isoelektronischen Metalle gemittelt. Damit alle Wechselwirkungen in einem Diagramm dargestellt werden können, wurden die ICOHP-Werte der schwächsten Wechselwirkungen (Mn–Mn und Z–Z mit den weitesten Abständen von $0.71\ a$) mit dem Faktor zehn multipliziert.

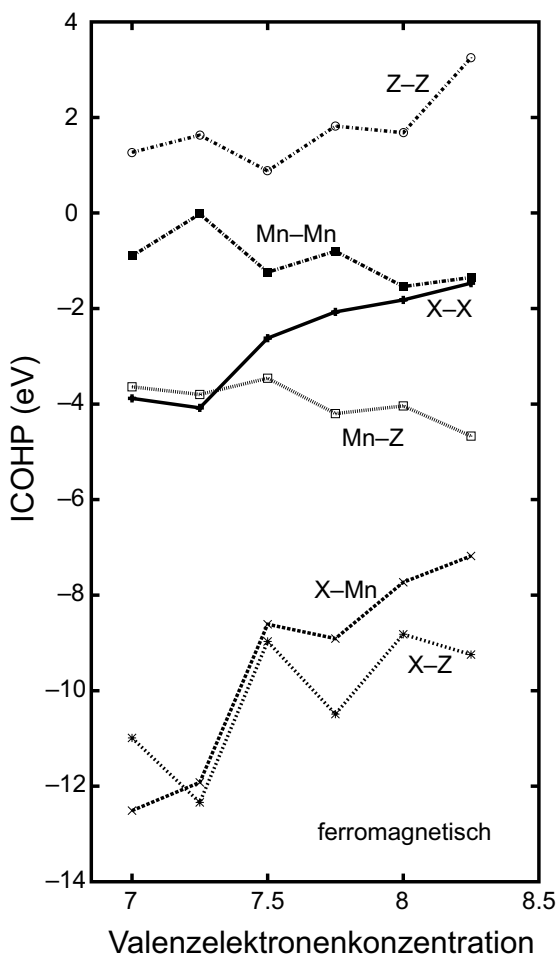


Abbildung 5.11: Werte der integrierten COHPs (ICOHPs) in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration der unmagnetischen (links) und der magnetischen (rechts) Legierungen.

Die stärksten Bindungen (X–Mn und X–Z mit den kürzesten, $0.43\ a$ weiten Abständen)

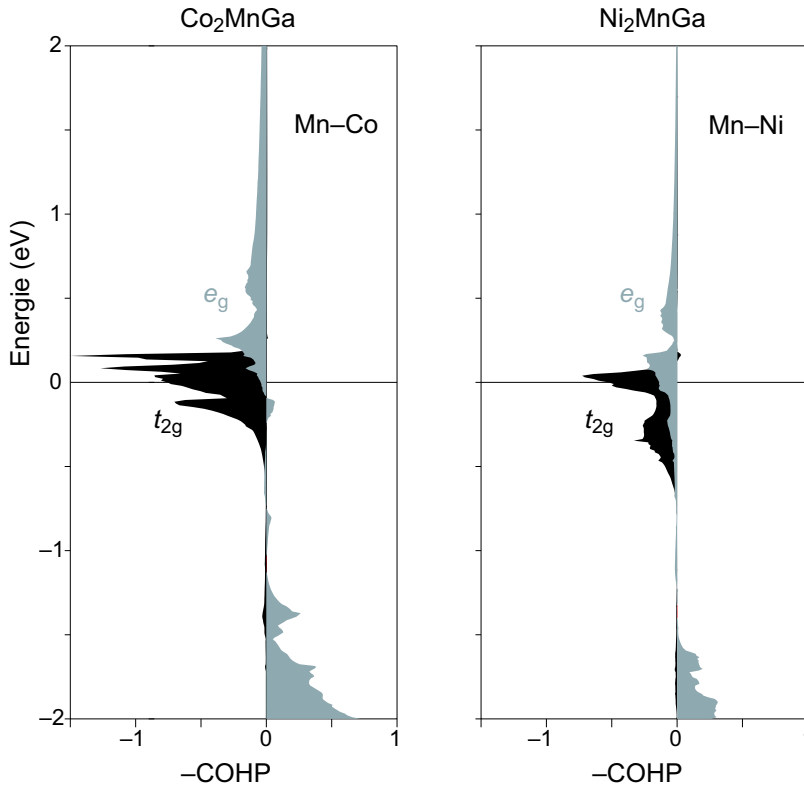


Abbildung 5.12: Projizierte COHP der Mn-X-Wechselwirkung in unmagnetischem Co_2MnGa und Ni_2MnGa . Die Kurven sind so verschoben, daß das FERMI-Niveau bei 0.0eV zu liegen kommt.

werden durch zunehmende Valenzelektronenkonzentration deutlich geschwächt, bleiben aber dennoch die stärksten Bindungen in der Struktur. Eine ähnliche, aber nicht so ausgeprägte Bindungsschwächung ist auch für die $0.50 \text{ \AA}$ lange X-X-Bindungen, jedoch nicht für die gleichlange Mn-Z-Bindung zu beobachten, wobei aufgrund der weiteren Abstände beide Bindungen von Anfang an schwächer sind als X-Mn und X-Z. Noch schwächer bzw. sogar abstoßend (positive ICOHP-Werte) sind die Wechselwirkungen der am weitesten voneinander entfernten Atome, die Mn-Mn- bzw. Z-Z-Bindungen ($0.71 \text{ \AA}$)

Warum es zu einer Schwächung der X-Mn-Bindungen bei steigender Valenzelektronenkonzentration kommt, soll exemplarisch an den X-Mn-Bindungen der beiden Heusler-Legierungen Co_2MnGa und Ni_2MnGa verdeutlicht werden, welche sich aufgrund der Ersetzung von Co durch Ni in der Zahl der Valenzelektronen um zwei unterscheiden. Die X-Mn-Bindungen kommen aufgrund der kubischen Symmetrie durch

die Wechselwirkungen der t_{2g} - (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) und der e_g -Sätze ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) zustande. Betrachtet man für beide Legierungen jeweils die projizierten COHPs des t_{2g} - bzw. des e_g -Satzes (Abb. 5.12), so ist offensichtlich, daß die antibindenden Mn–Co-Wechselwirkungen ausgeprägter sind als die entsprechenden Mn–Ni-Wechselwirkungen. Neben der größeren Valenzelektronenzahl und der stärkeren Besetzung antibindender Zustände in Ni_2MnGa schwächt die stärkere Kontraktion der $3d$ -Orbitale die Ni–Mn-Bindung zusätzlich, was insbesondere für den spinpolarisierten Fall gilt.

5.2 Magnetische Austauschkopplung und Ordnungstemperaturen der Heusler-Legierungen

Herkömmlich werden die magnetischen Heusler-Legierungen als Systeme vollkommen lokalisierter Momente angesehen [15, 60, 61]. Das bedeutet, daß die Austauschkopplungen dieses Systems durch den Hamilton-Operator im Heisenberg-Modell beschrieben werden können, welcher die Untersuchung temperaturabhängiger Eigenschaften des magnetischen Systems in einem begrifflich einfachen Rahmen gestattet.

Doch trotz der Einfachheit des Heisenberg-Modells findet man nur wenige Publikationen, die die magnetischen Austauschwechselwirkungen dieser Systeme behandeln, obschon die elektronischen Strukturen vieler Heusler-Legierungen hinreichend erforscht wurden.

Noda und Ishikawa [62] haben unter Verwendung einer dem Heisenberg-Modell ähnlichen Anpassung aus Spinwellenresonanz-Spektren Austauschparameter extrahiert. Auf der theoretischen Seite haben sich Kübler, William und Sommers auf die Berechnung der Differenz zwischen den Gesamtenergien des ferro- und des antiferromagnetischen Zustandes konzentriert [15]. Die Parameter des Heisenberg-Hamilton-Operators wurden durch Anpassung an den Satz der berechneten Energien erhalten. Dieses Verfahren erlaubt jedoch allenfalls die Bestimmung der Parameter des ersten und zweiten Nachbarn³, die Wechselwirkungen zwischen Mn und allen anderen Atomen werden hierbei üblicherweise aus Gründen der Vereinfachung vollständig vernachlässigt.

³siehe hierzu auch Tabelle 5.10

In der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Austauschparameter einiger ausgewählter Heusler-Legierungen *ab initio* berechnet und die Abhängigkeit der magnetischen Kopplung von der Elektronenstruktur und dem Zellvolumen analysiert. Anhand der berechneten Werte der Austauschwechselwirkungsparameter wurde die Curie-Temperaturen dieser Heusler-Legierungen, oberhalb der die spontane Magnetisierung verschwindet, abgeschätzt.

Zur Abschätzung der Curie-Temperaturen kann im Rahmen des Heisenberg-Modells eine einfache Molekularfeld-Näherung (Mean-Field-Approximation, MFA) gemacht werden. Hierbei wird die paarweise Wechselwirkung zwischen den Spins durch die Wechselwirkung eines Spins mit einem Molekularfeld ersetzt, das durch die benachbarten Spins ausgeübt wird (mittlere Magnetisierung aller anderen Spins). In der MFA wird die Curie-Temperatur eines Systems aus N nicht-äquivalenten magnetischen Atomen als größte Lösung der Gleichung

$$\det(T_{nm} - T\delta_{nm}) = 0 \quad (5.1)$$

berechnet, wobei n und m die Indizes der nicht-äquivalenten magnetischen Untergitter sind, und $T_{nm} = \frac{2}{3}J_{nm}^0$ ist, mit der effektiven Wechselwirkung J_{nm}^0 eines Atoms des Untergitters n mit allen anderen Atomen des Untergitters m .

Im Falle der betrachteten Heusler-Legierungen ergibt sich aus der Struktur mit zwei nicht-äquivalenten magnetischen Atomen pro Zelle folgender Ausdruck für die Curie-Temperaturen:

$$T_C = \frac{1}{3} \left[J_{\text{Mn-Mn}}^0 + J_{\text{X-X}}^0 + \sqrt{(J_{\text{Mn-Mn}}^0 - J_{\text{X-X}}^0)^2 + 4(J_{\text{Mn-X}}^0)^2} \right] \quad (5.2)$$

Die Ergebnisse für die Curie-Temperaturen stimmen gewöhnlicherweise mit den experimentell bestimmten in akzeptabler Weise überein, jedoch liegen sie in der Regel systematisch zu hoch. Dies ist typisch für die MFA, da hier zusätzliche Quantenfluktuationen unterdrückt werden [16].

Die Austauschwechselwirkungsparameter zwischen zwei magnetischen Zentren i und j wurden sowohl *exakt* (J_{ij}) als auch mit Hilfe eines adiabatischen Formalismus der *Long-Wave-Approximation* (LWA) berechnet (J_{ij}^{LW}) [59]. Ein signifikanter Unterschied

zwischen J_{ij} und J_{ij}^{LW} könnte auf das Vorhandensein einer kurzreichweitigen Ordnung oder einen großen Grad an Delokalisierung im System deuten. In diesem Fall wäre eine simple adiabatische Abschätzung von T_C , welche auf einer *schwachen* kurzreichweitigen Ordnung beruht, in Frage zu stellen.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der oben beschriebenen Berechnungen für die Legierungsfamilien Co_2MnZ , Rh_2MnZ und X_2MnSn präsentiert.

5.2.1 Die Gruppe der Heusler-Legierungen Co_2MnZ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn)

Aus den spinpolarisierten Zustandsdichten dieser Legierungen läßt sich bereits ableiten, daß die Z-Atome (Hauptgruppenelement) nur vernachlässigbar kleine Momente aufweisen [59]. Die Minoritätsspinzustände der Mn-Atome sind nahezu leer, so daß es durch die Besetzungsunterschiede zum Majoritätsspinuntergitter zu lokalen Spinmomenten von ca. $3 \mu_B$ auf Mn kommt. Die Co-Atome haben ebenfalls signifikante Spinmomente von $0.7 \mu_B$ in Co_2MnGa und etwa $1.0 \mu_B$ in den übrigen Legierungen dieser Gruppe. Fraglos können daher die Austausch-Wechselwirkungen zwischen den Co- und den Mn-Atomen nicht von vornherein vernachlässigt werden.

Die entsprechenden Teilbeiträge J_{mn}^0 an dem effektiven Austauschparameter J_n^0 wurden berechnet und sind in Tabelle 5.5 wiedergegeben.

Bereits bei der Untersuchung der elektronischen Struktur deutete sich in der Hybridisierung der $3d$ -Orbitale von Co und Mn die starke Wechselwirkung zwischen diesen Atomen an. Wie Tabelle 5.5 zeigt, steuert die Wechselwirkung zwischen Mn und Co einen Hauptanteil an der effektiven Gesamtkopplung bei und widerlegt damit die Annahmen von Kübler et al., die nur Mn–Mn-Wechselwirkungen in Betracht gezogen haben. Denkt man an den $3d$ - $3d$ -Überlapp, überrascht dieser große Beitrag kaum. Andererseits weist die Co–Co-Wechselwirkung in Co_2MnGa einen negativen Wert auf (-0.36 mRy bzw. -0.21 mRy) und deutet damit auf die Tendenz zu einer antiferromagnetischen Ordnung in dem Co-Spinuntergitter hin. Allerdings wird dieser negative Wert durch die deutlich positiveren Wechselwirkungen zwischen Co und Mn ($J_{\text{Co-Mn}}^0 \approx$

Tabelle 5.5: Berechnete Untergitterbeiträge J_{nm}^0 (in mRy) der effektiven Austauschwechselwirkungsparameter $J_n^0 = \sum_m J_{nm}^0$ der Heusler-Legierungen X_2MnZ . J^{LW} sind die Ergebnisse der LWA, J sind die adiabatisch exakten Werte.

Heusler-Legierung	X–X		X–Mn		Mn–Mn	
	J^{LW}	J	J^{LW}	J	J^{LW}	J
Co ₂ MnGa	−0.36	−0.21	5.8	7.31	0.81	0.89
Co ₂ MnSi	1.57	2.60	10.20	11.40	1.83	1.85
Co ₂ MnGe	1.12	2.30	8.92	10.1	2.20	2.20
Co ₂ MnSn	0.55	0.94	8.66	9.9	2.24	2.30
Rh ₂ MnGe	0.06	0.20	3.17	4.0	1.28	1.31
Rh ₂ MnSn	0.11	0.25	3.38	4.25	1.29	1.38
Rh ₂ MnPb	0.14	0.38	3.24	4.15	1.32	1.35
Ni ₂ MnSn	−0.064	−0.10	1.92	2.8	2.52	2.63
Pd ₂ MnSn	0.00	0.01	0.29	0.41	2.17	2.34
Cu ₂ MnSn	0.00	0.01	0.26	0.40	5.71	5.90

2×2.9 mRy) mehr als kompensiert, so daß der effektive Untergitterbeitrag des J_0 des Co einen großen, positiven Wert behält. Der Mn–Mn-Beitrag zu J_{Mn}^0 liegt dagegen nur in der Größenordnung von ca. 1 mRy, d.h. bei einem Fünftel des Wertes des Co–Mn-Beitrages.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß reines α -Mn bei niedrigen Temperaturen eine antiferromagnetische Ordnung aufweist und die kleinen, positiven Austauschparameter der Mn–Mn-Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn in den Mn-enthaltenden Heusler-Legierungen den ebenfalls kleinen, positiven Werten der Paar-Austauschparameter der übernächsten Nachbarn in reinem α -Mn entsprechen. Die aus den berechneten Austauschparametern im Rahmen der MFA bestimmten Curie-Temperaturen T_C sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Die Curie-Temperatur von Co₂MnGa liegt mit 635 K (LWA) um ca. 10% unter dem experimentell bestimmten Wert. Bedenkt man nun, daß man mit der MFA normalerweise Curie-Temperaturen erhält, die größer sind als die experimentell beobachteten Werte, so muß dies als große Abweichung zum

Tabelle 5.6: Experimentelle und berechnete Curie-Temperaturen T_C der Heusler-Legierungen $X_2\text{MnZ}$. Alle experimentellen Werte sind Ref.[63] entnommen.

Heusler-Legierung	T_C (K)		
	LWA	exakt	exp.
Co_2MnGa	635	807	694
Co_2MnSi	1251	1434	985
Co_2MnGe	1115	1299	905
Co_2MnSn	1063	1215	829
Rh_2MnGe	410	504	450
Rh_2MnSn	435	537	412
Rh_2MnPb	423	530	338
Ni_2MnSn	373	461	344
Pd_2MnSn	232	254	189
Cu_2MnSn	602	624	530

Experiment betrachtet werden.

Um diese Abweichung näher zu untersuchen, wurden mit Hilfe eines Ansatzes, der über die LWA hinaus geht, die adiabatisch exakten Werte (siehe Tab. 5.5) und daraus die Curie-Temperaturen berechnet (Tab. 5.6). Diese Berechnungen haben gezeigt, daß der Beitrag der effektiven Kopplung zwischen Mn-Atomen gegenüber der LWA praktisch unverändert ist, die LWA diese Kopplung somit doch passend beschreibt. Alle anderen Kopplungen hingegen wurden durch diese Näherung sehr viel stärker beeinflusst. Die Co–Co-Wechselwirkungen beispielsweise verändern sich beinahe um den Faktor zwei, die Co–Mn-Wechselwirkungsbeiträge nehmen um bis zu 26% zu. Entsprechend nehmen auch die Werte der geschätzten kritischen Temperaturen der magnetischen Phasenumwandlung um 10–20% zu und liegen nun ausnahmslos über den experimentell beobachteten Werten.

Aus den Ergebnissen, die in Tabelle 5.5 aufgeführt sind, folgt, daß die Ersetzung des Elementes Ga aus der dritten Hauptgruppe durch ein Element der vierten Hauptgruppe wie Si, Ge oder Sn zu einer signifikanten Zunahme der Untergitterbeiträge

$J_{\text{Co-Mn}}^0$ und $J_{\text{Mn-Mn}}^0$ führt. Die Untergitterbeiträge $J_{\text{Co-Co}}^0$ haben nun ein positives Vorzeichen, deuten also auf eine ferromagnetische Kopplung der Co-Atome hin. Mit steigender Ordnungszahl des Hauptgruppenelementes Z nehmen die Untergitterbeiträge der Wechselwirkungen Co-Co bzw. Co-Mn ab. Die große Abnahme von $J_{\text{Co-Co}}^0$ für Z = Sn ist auf die sehr starke Volumenveränderung im Vergleich zu Ge zurückzuführen. Insgesamt kann man jedoch sagen, daß die Veränderung der absoluten Werte von $J_{\text{Co-Co}}^0$ gegenüber dem Gesamtwert von J^0 sehr viel kleiner ist.

Die Abhängigkeit der effektiven Austauschparameter von der Valenzelektronenzahl des Hauptgruppenelementes Z kann mit Hilfe des Modells starrer Bänder erläutert werden [56, 64]. Dazu wurden in Abbildung 5.13 die Zustandsdichten und die effektiven Austauschparameter für Co und Mn in Abhängigkeit von der Fermi-Energie für Co_2MnGa und Co_2MnGe gegenübergestellt.

Die Abbildung 5.13 zeigt die elektronische Struktur von Co_2MnGa und Co_2MnGe für den Bereich ± 0.1 Ry um das Fermi-Niveau. Das Modell starrer Bänder geht davon aus, daß sich die Kurven der Zustandsdichten dieser ähnlichen Verbindungen nur wenig voneinander unterscheiden und nur das Fermi-Niveau entsprechend der Valenzelektronenzahl bei unterschiedlichen Energien zu liegen kommt. Um dies zu überprüfen wurde aus der integrierten DOS des Co_2MnGa der Energiebetrag ermittelt, der genau einem zusätzlichen Valenzelektron entspricht. Um diesen Energiebetrag (ΔE_F) wurde das Fermi-Niveau nach rechts verschoben, um so die Lage des Fermi-Niveaus zu ermitteln, die eine Verbindung mit 29 Valenzelektronen aufweisen würde. Für einen einfachen Vergleich mit Co_2MnGe wurden nun die DOS-Kurven so verschoben, daß die mit Hilfe des Modells bestimmte Lage des ϵ_F (obere DOS) und die reale Lage des Fermi-Niveaus für Co_2MnGe bei 0.0 mRy zu liegen kommen.

Trotz der Tatsache, daß die Nullenergie in Co_2MnGa nicht wie bei Co_2MnGe exakt in die Bandlücke des Minoritätsspinuntergitters fällt, ist der Beitrag dieser zusätzlich aufgefüllten Zustände klein, da er das magnetische Gesamtmoment um nur $0.3\mu_B$ verkleinert. Folglich reproduziert die Näherung starrer Bänder den Austausch von Ga durch Ge recht gut, zumindest qualitativ.

Berechnet man das magnetische Moment für Co_2MnGa durch Verschieben der

Fermi-Niveaus auf 29 Valenzelektronen aus der elektronischen Struktur, beträgt es nur $4.6 \mu_B$, d.h. der Wert ist 8% kleiner als das numerische Ergebnis für Co_2MnGe ($5 \mu_B$). Diese kleine Abweichung kann auf die sich verändernden zwischenatomaren Abstände zurückgeführt werden, was im folgenden noch erläutert werden soll.

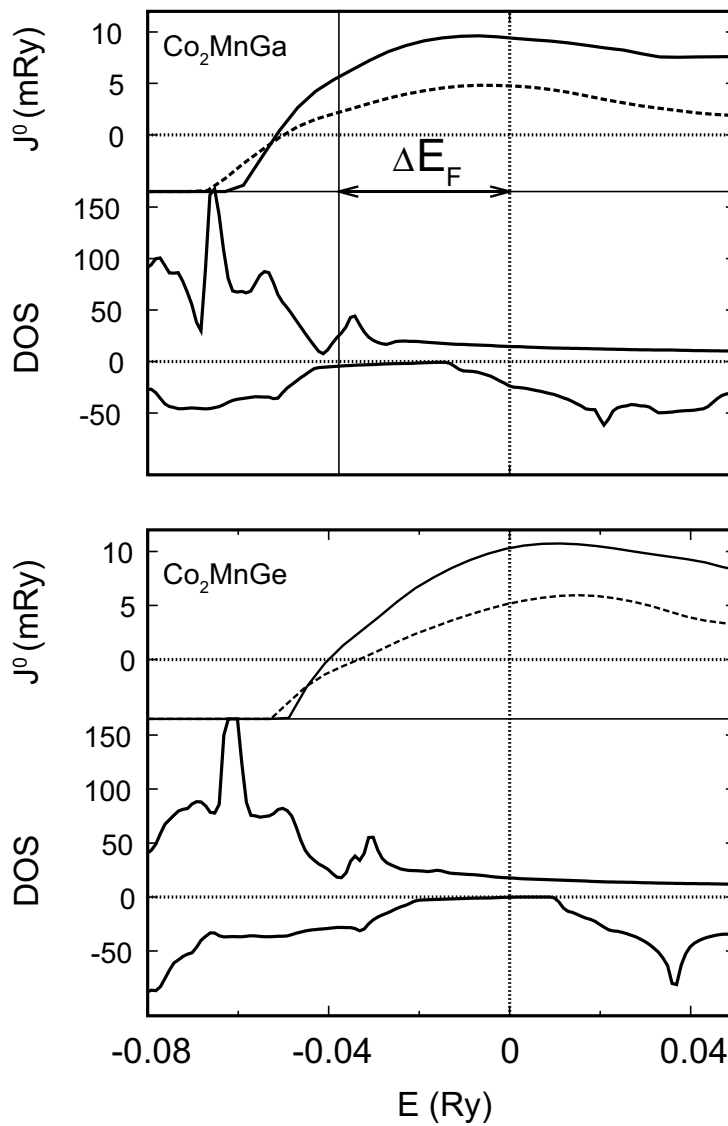


Abbildung 5.13: Zustandsdichte und $J^0(E)$ für Mn (durchgezogene Linie) und Co (gestrichelte Linie) in Co₂MnGa (oben) und Co₂MnGe (unten). Das Fermi-Niveau ist für Co₂MnGe mit 29 Valenzelektronen auf 0.0 Ry verschoben und wurde für Co₂MnGa (mit 28 Valenzelektronen) um den Betrag ΔE_F , welcher der Differenz in der Valenzelektronenzahl entspricht, nach links verschoben.

Auch die signifikante Zunahme der Austauschparameter (Tab. 5.5) beim Übergang von Co_2MnGa zu Co_2MnGe kann auf die Verschiebung des Fermi-Niveaus um den Wert, der einem zusätzlichen Elektron entspricht, zurückgeführt werden (Bandauffüllung siehe Ref.[65]). Die Abhängigkeit der effektiven Austauschparameter $J_{\text{Mn}}^0 = J_{\text{Mn-Mn}}^0 + J_{\text{Mn-Co}}^0$ und $J_{\text{Co}}^0 = J_{\text{Co-Co}}^0 + \frac{J_{\text{Mn-Co}}^0}{2}$ von der Fermienergie ist in Abbildung 5.13 jeweils oberhalb der Zustandsdichten dargestellt. Vergleicht man die Werte von J^0 in Co_2MnGa am Fermi-Niveau, das dem in Co_2MnGe entspricht, mit denen in der realen Legierung Co_2MnGe , so stellt man fest, daß diese tatsächlich übereinstimmen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß man mit der MFA üblicherweise zu hohe Curie-Temperaturen erhält, kann man sagen, daß der berechnete Wert für Co_2MnGe (1115 K) in akzeptabler Weise mit dem experimentell bestimmten Wert von 905 K übereinstimmt.

Wie verändern sich jedoch Zustandsdichten und Austauschwechselwirkungsparameter bei der Substitution mit einem *isoelektronischen* Element Z? Die Abhängigkeit der elektronischen Struktur und der magnetischen Eigenschaften der Co_2MnZ -Legierungen von der chemischen Natur des isoelektronischen Z-Atoms wurde bereits in den Ref. [66, 56, 64, 67] beschrieben. In dieser Arbeit wurde bei der Untersuchung dieser Abhängigkeit insbesondere der Einfluß auf die Zustandsdichten der isoelektronischen Legierungen Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge und Sn}$) berücksichtigt. Die Zustandsdichten der Heusler-Legierungen dieser Gruppe ähneln sich, was nicht allzusehr verwundert.

Vergleicht man in den isoelektronischen Legierungen Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge und Sn}$) die DOS-Peaks unterhalb des Fermi-Niveaus miteinander, so stellt man fest, daß diese aufgrund der größeren Atomradien und damit zunehmenden Gitterkonstanten energetisch nach oben rutschen. Die Aufweitung des Gitters führt nämlich zu einem geringeren Überlapp zwischen den Mn-3*d*- und den Co-3*d*-Orbitalen und somit zu einer geringeren Dispersion der entsprechenden Bänder [66]. Als Folge davon rutschen die DOS-Peaks näher zusammen, ihre Amplituden nehmen zu. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.14 durch Markierung charakteristischer DOS-Peaks der t_{2g} - bzw. e_g -Zustände illustriert. Ganz links sind vier Peaklagen (einer oberhalb und drei unterhalb ϵ_F) für Co_2MnSi durch fett gedruckte, vertikale Striche markiert. In den Zustandsdichten von Co_2MnGe bzw. Co_2MnSn findet man diese charakteristischen Peaks wieder

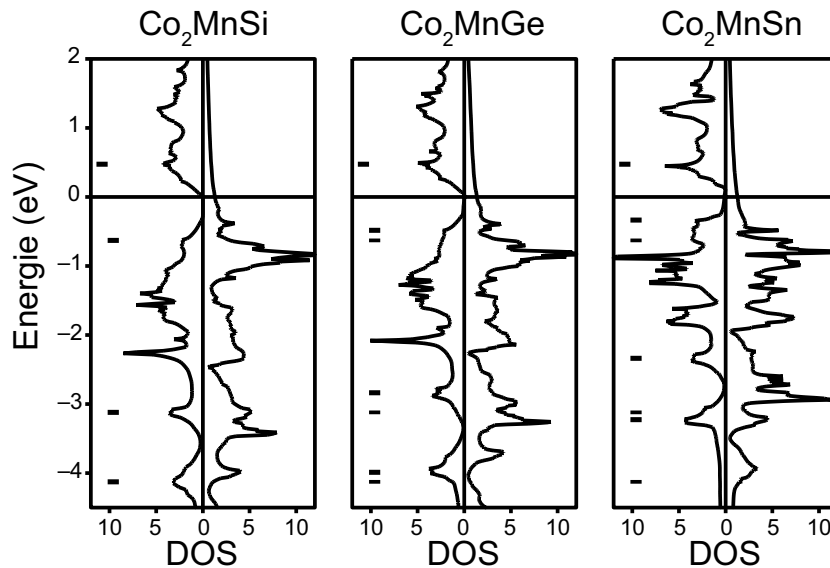


Abbildung 5.14: Vergleich der Zustandsdichten von Co_2MnSi , Co_2MnGe und Co_2MnSn . Die Kurven sind so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0.0 eV liegt.

(fett gedruckte Markierungen). Das Zusammenrücken der DOS-Peaks im Vergleich zu Co_2MnSi kann man an den normal gedruckten Markierungen sehen, die den Peaklagen in Co_2MnSi entsprechen.

Da die Veränderung der DOS-Peaklagen durch Austausch des Z-Atoms proportional zu den damit veränderten Gitterkonstanten ist, führt die Ersetzung von Si durch Ge zu weniger deutlichen Veränderung als die Ersetzung von Ge durch Sn; Si und Ge sind bezüglich ihrer Atomradien (und ihres chemischen Verhaltens) einander viel ähnlicher.

Vergleicht man die Curie-Temperaturen isoelektronischer Heusler-Legierungen, d.h. jeweils Legierungen der Gruppen Co_2MnZ , Rh_2MnZ , Ni_2MnZ und Cu_2MnZ mit Elementen Z aus derselben Hauptgruppe, so stellt man fest, daß T_C mit zunehmender Ordnungszahl von Z abnimmt. Da die Valenzelektronenzahl bei Substitution von Z durch ein Element derselben Hauptgruppe konstant bleibt, muß die Abnahme der Curie-Temperatur ein strukturell bedingter Effekt sein, der auf eine Aufweitung der magnetisch aktiven Untergitter zurückzuführen ist. Um festzustellen, ob eine allgemeine Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Gitterkonstanten und damit auch beispielsweise vom interatomaren Mn-Mn-Abstand vorliegt, wurden die Curie-Temperaturen gegen den Abstand der Mn-Atome aufgetragen. Das Ergebnis in Abbildung 5.15 zeigt deutlich, daß diese Annahme qualitativ korrekt ist. Gemittelt über alle in Betracht gezogenen Legierungen läßt sich sagen, daß die T_C umso geringer ist, je weiter das Gitter wird.

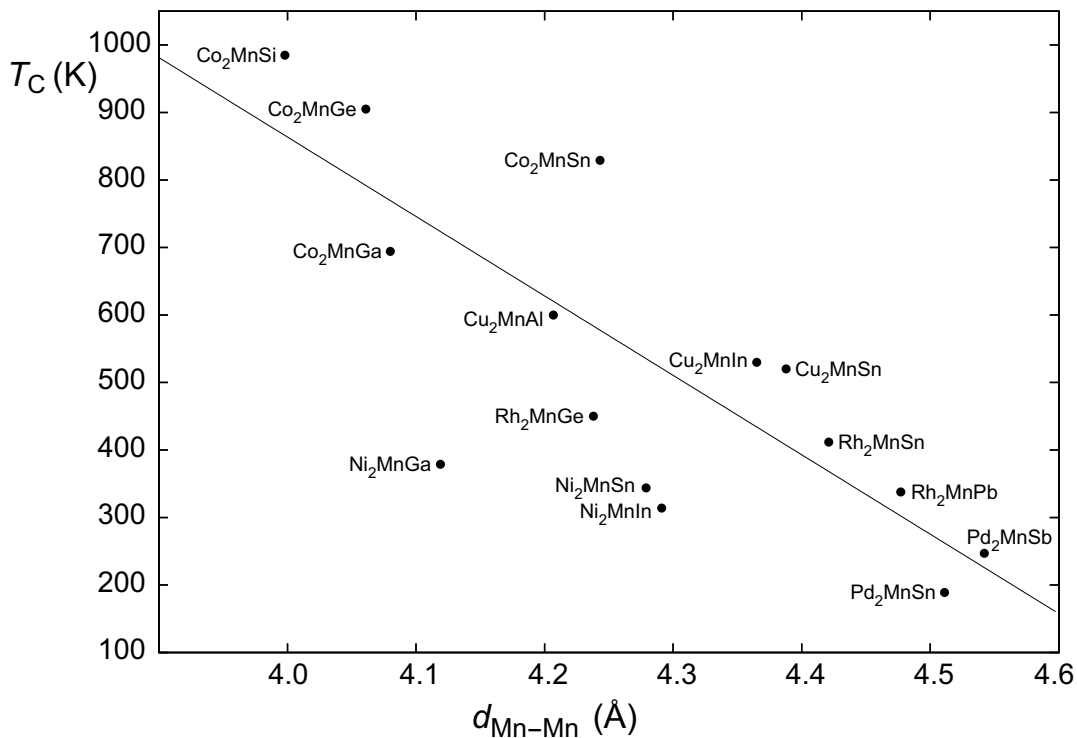


Abbildung 5.15: Darstellung der Curie-Temperaturen der Heusler-Legierungen in Abhängigkeit von dem Abstand der Mn-Atome der ersten Koordinationssphäre.

Ein Blick auf die experimentellen Curie-Temperaturen isoelektronischer Legierungen wie Co_2MnZ läßt ebenfalls diese Volumenabhängigkeit von T_C vermuten, da sich mit dem Austausch des Elementes Z in der Reihenfolge $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ das Gitter aufweitet. Daher wurden für diese Gruppe von Heusler-Legierungen die magnetischen Momente und die effektiven Austauschparameter bei Substitution des Elementes Z untersucht.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gesamtpotential-Rechnungen [66] werden die magnetischen Momente des Mn-Atoms innerhalb der Serie Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn) entsprechend der Reihenfolge $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ größer (siehe Tabelle 5.3). Die magnetischen Momente des Co hingegen werden kleiner, so daß das magnetische Gesamtmoment für alle drei Fälle nahezu $5 \mu_B$ beträgt. Die Zunahme des Mn-Momentes steht im Einklang mit der Zunahme der Mn-Mn-Beiträge an J^0 , dem effektiven Austauschparameter innerhalb dieser Serie von Heusler-Legierungen. Diese Zunahme wird jedoch durch die abnehmenden Werte der Co-Co- bzw. der Co-Mn-Wechselwirkungen überkompensiert. Innerhalb der Serie Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn) nehmen die berechneten Curie-Temperaturen daher, in Übereinstimmung mit den experimentell beobachtbaren Trend, in der oben genannten Reihenfolge ab (Tabelle 5.6).

Um die Volumenabhängigkeit der Austauschparameter und damit der Curie-Temperaturen zu zeigen, wurden für Co_2MnSi die Austauschparameter J_{Mn}^0 und J_{Co}^0 bei verschiedenen Zellvolumina berechnet. Die Struktur des Co_2MnSi wurde dazu künstlich auf solche Volumina aufgeweitet, die den Legierungen mit den höheren Homologen, Ge bzw. Sn, entsprechen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die rein volumenabhängigen Werte der so berechneten Austauschparameter (gestrichelte bzw. durchgezogene Kurve) weisen die gleichen Tendenzen bezüglich J_0 auf wie die realen Systeme Co_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn) mit den korrekten Gitterkonstanten. Diese einfache, auf Volumenänderung basierende, Rechnung überschätzt jedoch die Abnahme von J_0 für Co_2MnSn .

Die Ursache dieser Abweichung ist die unterschiedliche elektronische Struktur des Si- und des Sn-Atoms. In der Rechnung kann die unterschiedliche elektronische Struktur durch die Wahl eines Zellvolumens für Co_2MnSi imitiert werden, das für beide Legierungen zu einer äquivalenten Dispersion der Leitungselektronenbänder führt. Die

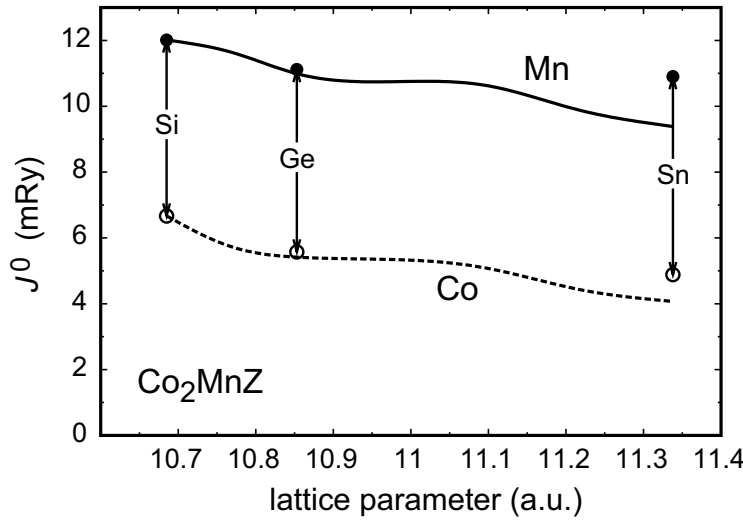


Abbildung 5.16: Die Austauschparameter J^0_{Mn} und J^0_{Co} für Co_2MnSi in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten in a.u. Die Markierungen (ausgefüllt für Mn, nicht ausgefüllt für Co) zeigen jeweils die Werte der Austauschparameter aus den Rechnungen der Verbindungen Co_2MnSi , Co_2MnGe und Co_2MnSn mit den korrekten Gitterparametern.

dazu nötige Gitterkonstante beträgt für die Si enthaltende Legierung 10.97 a.u. ($= 5.80 \text{ \AA}$) In diesem Fall kann der Wert von J_0 mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent reproduziert werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die Abnahme der Curie-Temperaturen auf zwei Ursachen zurückführen läßt: Einen einfachen Volumeneffekt und die Änderung der Banddispersion durch Substitution.

In Tabelle 5.7 bzw. 5.8 sind die Paar-Austausch-Wechselwirkungsparameter J_{ij} der Gruppe Co_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ oder Sn) bzw. Rh_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$ oder Pb) wiedergegeben. Der detaillierte Vergleich zeigt, daß die Wechselwirkungen relativ kurzreichweitig sind und nicht über die ersten vier Nachbarn jedes Untergitters hinausreichen⁴. Der Hauptaustauschparameter, J_1 der Co–Mn-Wechselwirkung in Tabelle 5.7, entspricht der ersten Koordinationssphäre der Co–Mn-Wechselwirkung (nächste Nach-

⁴Die Entfernung zu den Nachbaratomen in verschiedenen Koordinationssphären sind in Tabelle 5.10 dargestellt.

Tabelle 5.7: Paar-Austausch-Wechselwirkungsparameter J_{ij} (in μRy) in der LWA für Co_2MnZ ($Z = \text{Ga, Si, Ge}$ oder Sn) sowie die Ergebnisse aus Ref. [15]

Heusler-Legierung	Untergitter	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
Co_2MnGa	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	−11	4	−7	−7	2	2	1	1
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	49	4	−76	−5	0	−3	2	1
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	557	64	−5	−3	−1	−3	0	0
	Mn--Mn	36	−2	4	17	2	−3	8	3
Co_2MnSi	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	5	59	1	1	1	−2	1	1
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	165	72	−31	−6	10	0	2	1
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	1106	38	12	2	4	1	0	0
	Mn--Mn	130	58	−12	24	0	−8	0	−2
Co_2MnGe	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	−11	55	2	2	1	−2	0	0
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	136	75	−53	−5	10	−1	2	1
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	932	41	11	3	6	1	0	0
	Mn--Mn	141	60	−5	23	1	−5	1	−4
Co_2MnSn	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	−40	57	4	4	2	−5	0	0
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	73	87	−56	−6	13	−4	2	4
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	907	40	7	0	9	2	4	1
	Mn--Mn	907	40	7	0	9	2	4	1
	Mn--Mn[15]	630	135						

barn). Diese Werte entsprechen fast dem zehnfachen der entsprechenden Co–Co- oder Mn–Mn-Wechselwirkungen. Doch in Anbetracht des zwischenatomaren Überlapps von Co und Mn ist dieses bemerkenswerte Ergebnis nicht allzu überraschend.

Zum Vergleich enthält Tabelle 5.7 auch die Austauschparameter einer früheren Arbeit [15], in der die Autoren die Mn–Mn-Austauschparameter aus der Gesamtenergiedifferenz der FM- und AFM-Strukturen berechnet haben; die Co–Mn-Wechselwirkungen wurden dabei restlos ignoriert. Ihr Ansatz mußte zwangsläufig zu signifikant größeren Mn–Mn-Wechselwirkungen führen, da in der gemachten Näherung alle Wechselwirkungen, d.h. Mn–Mn und Mn–Co, den Mn–Mn-artigen Austauschparametern J_{ij} zugerech-

Tabelle 5.8: Paar-Austausch-Wechselwirkungsparameter J_{ij} (in μRy) in der LWA für Rh_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$ oder Pb)

Heusler-Legierung	Untergitter	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
Rh_2MnGe	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_1$	−9	13	0	0	−1	0	0	0
	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_2$	17	0	−3	−2	6	0	0	1
	$\text{Rh}_1\text{--Mn}$	312	21	2	2	2	1	0	−1
	Mn--Mn	87	102	3	18	−5	−27	−4	−9
Rh_2MnSn	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_1$	−8	15	0	0	−2	0	0	0
	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_2$	20	2	−3	−2	8	−1	0	1
	$\text{Rh}_1\text{--Mn}$	340	20	3	2	2	1	1	−1
	Mn--Mn	61	108	6	29	−6	−27	−4	−3
Rh_2MnPb	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_1$	−8	15	0	0	−2	1	−1	−1
	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_2$	22	2	−5	−2	7	−1	0	1
	$\text{Rh}_1\text{--Mn}$	327	17	5	2	1	1	1	−1
	Mn--Mn	57	96	21	33	−8	−34	−9	−4

net wurden. Man kann daher nur die effektiven Austauschparameter für das Mn-Atom vergleichen, nämlich $J_{\text{Mn}}^0 = J_{\text{Mn--Mn}}^0 + J_{\text{Mn--Co}}^0$ aus Tabelle 5.5 mit $J_{\text{Mn}}^0 = 12 \times J_1 + 6 \times J_2$ aus Ref. [15]. Die so berechneten Werte betragen 10.9 mRy bzw. 8.4 mRy. Diese, trotz Verwendung verschiedener Modelle, recht ähnlichen Werte legen den Schluß nahe, daß es sich hier um ein System handelt, das die Eigenschaften einer lokalisierten Magnetisierung aufweist.

5.2.2 Die Gruppe der Heusler-Legierungen Rh_2MnZ ($\text{Z} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb)

Bezüglich der elektronischen Struktur wurden die Unterschiede zwischen den Gruppen Co_2MnZ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ oder Sn) und Rh_2MnZ ($\text{Z} = \text{Ge}, \text{Sn}$ oder Pb) bereits herausgestellt, die auf die unterschiedliche Abschirmung der $3d$ - bzw. $4d$ -Orbitale zurückzuführen sind.

Das magnetische Moment der Rh-Atome ist nur halb so groß wie das der Co-Atome, nämlich $0.45 \mu_B$ im Vergleich zu $1 \mu_B$. Die Momente der Mn-Atome hingegen sind im Vergleich zu den Co enthaltenden Phasen um ca. $0.6 \mu_B$ größer. Zu dieser Veränderung kommt es, weil die Hybridisierung der Rh- mit den Mn-Orbitalen geringer ausfällt als die zwischen Co und Mn. Chemisch interpretiert kann man sagen, daß das Mn in dem durch die großen Rh-Atome aufgeweiteten Gitter „übergroß“ wird. Daher wird die Majoritäts-/Minoritäts-Spinaufspaltung des Mn bevorzugt, und die intraatomare Austauschspaltung spiegelt sich in außerordentlich diffusen Minoritätsspinorbitalen des Mn wider. Der gleiche Effekt tritt auch in der binären Legierung FePd_3 auf, in der Fe aufgrund der Aufweitung des Gitters durch Pd ein sehr großes magnetisches Moment trägt [68].

Wegen der bereits oben beschriebenen Abschirmungseffekte fallen die Werte der Austauschspaltung für die Rh-Zustände viel kleiner aus als die für Co, so daß die Rh–Rh- und Rh–Mn-Austauschparameter ebenfalls abnehmen (Tabelle 5.7 und 5.8).

Diese einfache Erklärung läßt sich allerdings nicht auf Mn–Mn-Wechselwirkungen anwenden. Im Mn-Untergitter nimmt beim Ersetzen des Co durch Rh-Atome die Wechselwirkung in der Größenordnung um 1 mRy ab, obwohl die magnetischen Momente des Mn größer werden.

Die niedrigeren Mn–Mn-Austauschparameter spiegeln für ein nahezu halbgefülltes d -Band eine allgemeine Tendenz zur antiferromagnetischen Ordnung, für ein nahezu leeres bzw. gefülltes d -Band eine Tendenz zur ferromagnetischen Ordnung wider; dies wurde bereits in Ref. [69] besprochen. Die Mn- d -Zustände in den Rh-Legierungen sind nahezu halb gefüllt, wohingegen in der Gruppe der Co enthaltenden Phasen diese

Zustände mit ungefähr 0.6 Elektronen aufgefüllt sind, obwohl Co und Rh isoelektro-nisch sind (die Beiträge der d -Zustände am magnetischen Moment des Mn betragen $3.7 \mu_B$ in Rh_2MnSn und $3.1 \mu_B$ in Co_2MnSn).

Die Volumenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der Legierungen Rh_2MnZ entspricht der für Co_2MnZ beschriebenen. Man sollte daher für diese Gruppe eine Abnahme der Curie-Temperaturen mit zunehmendem Zellvolumen in der Reihenfolge $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ erwarten. Dieser Trend läßt sich in den experimentell bestimmten Curie-Temperaturen auch tatsächlich beobachten, leider jedoch nicht in den theoretisch be-rechneten. Die mit Hilfe der LWA berechneten Curie-Temperaturen für Rh_2MnSn (435 K) und Rh_2MnPb (423 K) liegen im Bereich der experimentell bestimmten, nämlich 412 K bzw. 338 K. Für Rh_2MnGe scheint dieser Ansatz aber die Ordnungstemperatur mit 410 K im Vergleich zu dem experimentellen Wert von 450 K zu unterschätzen. Die adiabatisch exakten Werte für die Untergitterbeiträge zum effektiven Austauschpara-meter J (siehe Tabelle 5.5) sind signifikant größer: Die Werte der Rh–Rh-Kopplung sind etwa 2–3 mal so groß wie die der Rh–Mn-Kopplung und weisen eine Zunahme um 25–30% auf. Die MFA liefert zwar somit viel höhere Curie-Temperaturen (Tabelle 5.6), an dem relativen Trend innerhalb der Gruppe Rh_2MnZ ändert dies jedoch nichts.

Die J -Abhängigkeit vom Elektronenfüllungsgrad in den Legierungen Rh_2MnZ ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Kurve unterscheidet sich im wesentlichen durch zwei Punkte von der zuvor besprochenen Kurve für Co_2MnZ : Die Amplitude von $J(E)$ ist kleiner, und das Maximum ist ein breites Plateau. Letzteres bedeutet, daß eine weitere Zunahme der Elektronenkonzentration nicht zu signifikanten Veränderungen der Aus-tauschparameter führen wird. Eine alternative Abnahme der Elektronenkonzentration hingegen würde zu negativen J -Werten führen, so daß der ferromagnetische Zustand destabilisiert werden würde. So kann beispielsweise durch das Ersetzen von Ge durch Al das Fermi-Niveau auf ca. 0.04 Ry abgesenkt werden (vertikale gestrichelte Linie in Abbildung 5.17), was zu einer enormen Abnahme von J führt. Diese Interpretation wird durch den experimentellen Befund unterstützt, daß Rh_2MnAl eine antiferroma-gnetische Ordnung aufweist [70].

Die Verbindungen der Legierungsgruppe Rh_2MnZ werden im Gegensatz zu den Le-

gierungen Co_2MnZ , in denen das magnetische Moment auf Co offensichtlich nicht vernachlässigt werden kann, herkömmlicherweise als Systeme mit vollkommen lokalisierten magnetischen Momenten angesehen. Die berechneten Effektivwerte von J in Tabelle 5.6 und die Paar-Austauschparameter J_{ij} in Tabelle 5.9 zeigen jedoch deutlich, daß die Rh–Mn-Wechselwirkungen noch viel größer sind als die Mn–Mn-Wechselwirkungen. Ein ähnliches Verhalten ist von Fe/Pd-Legierungen bekannt, in welchen das Eisenatom durch das 4*d*-Metall unter Ausbildung starker Fe–Pd-Bindungen magnetisch polarisiert wird [68]. In dem hier vorliegenden Fall werden die Rh–Mn-Austauschparameter vor allem durch die Wechselwirkung der ersten Koordinationssphäre (J_1 ; direkte Nachbarn) bestimmt. Die Mn–Mn-Wechselwirkungen sind langreichweitig und setzen sich hauptsächlich aus den großen positiven Beiträgen J_1 und J_2 und den negativen J_6 zusammen.

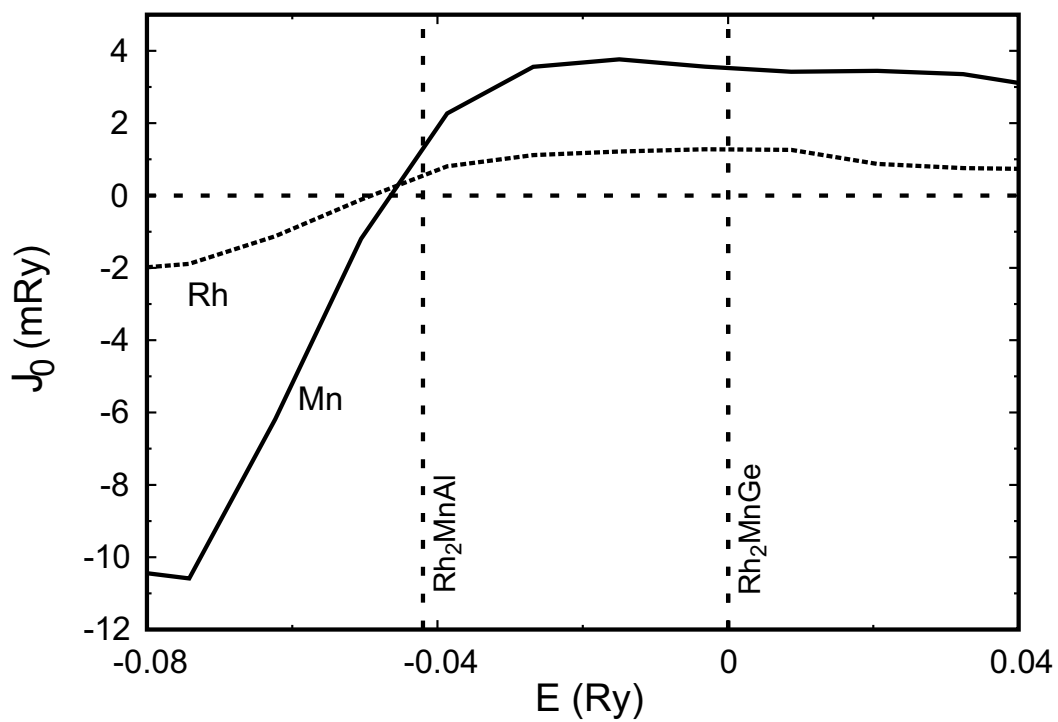


Abbildung 5.17: Berechnete effektive Austauschparameter von Mn und Rh als Funktion der Bandauffüllung in Rh_2MnGe . Die senkrechten gestrichelten Linien entsprechen 28 (Rh_2MnAl) bzw. 29 (Rh_2MnGe) Valenzelektronen pro Einheitszelle. Die Kurve ist so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0.0 Ry liegt.

Tabelle 5.9: Paar-Austausch-Wechselwirkungsparameter J_{ij} (in μRy) in der LWA für X_2MnSn ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}$ oder Pd) und Ergebnisse aus Ref. [15, 62]

Heusler-Legierung	Untergitter	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
Ni_2MnSn	$\text{Ni}_1\text{--Mn}_1$	263	-18	1	4	8	1	1	2
	Mn-Mn	151	116	29	-104	14	-30	12	-14
	Mn-Mn (Ref.[15])	187	-13						
	Mn-Mn (Ref.[62])	82	105	38	37	-6	17	4	2
Cu_2MnSn	$\text{Cu}_1\text{--Mn}$	30	2	0	0	-1	0	0	0
	Mn-Mn	491	318	-118	19	-12	65	9	9
	Mn-Mn (Ref.[15])	88	97						
Pd_2MnSn	$\text{Pd}_1\text{--Mn}$	40	-3	0	0	2	0	0	0
	Mn-Mn	65	116	51	-78	20	-64	16	-5
	Mn-Mn (Ref.[15])	187	-20						
	Mn-Mn (Ref.[62])	64	43	21	-44	14	-19	4	-6

5.2.3 Heusler-Legierungen der Zusammensetzung X_2MnSn ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}$ und Pd)

Es soll nun noch untersucht werden, wie sich die magnetischen Eigenschaften der Heusler-Legierungen durch die Ersetzung des X-Atoms verändern. Wie bereits für die Gruppe Rh_2MnZ gilt auch für die Phasen X_2MnSn ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Cu}$ und Pd), daß das Fermi-Niveau nicht in die Bandlücke in der Minoritätsspin-Zustandsdichte fällt (siehe hierzu Abbildungen im Anhang) und daß ihr magnetisches Gesamtmoment keinen ganzzahligen Wert hat. Die Ersetzung des Co durch Rh oder Ni führt bereits zur signifikanten Abnahme der d -Metall-Polarisierung und zu einer Auffüllung der Minoritätsspinzustände. Das magnetische Moment der X-Atome reduziert sich dabei von $1 \mu_B$ (Co) auf etwa $0.4 \mu_B$ (Rh) bzw. $0.3 \mu_B$ (Ni) (siehe Tabelle 5.3). Gleichzeitig wird das Mn-Moment bei der Substitution größer. Dieser Effekt wird durch Substitution mit Cu bzw. Pd (beides unmagnetische Metalle) noch verstärkt. Das Moment des Cu- bzw. Pd-Atoms wird verschwindend klein (etwa $0.03 \mu_B$ bzw. $0.09 \mu_B$).

Aus diesen berechneten Magnetisierungen kann bereits auf die Abnahme der Kopplung der Atome X und Mn und somit der Paar-Austauschparameter J_{X-X}^0 und J_{X-Mn}^0 geschlossen werden. Die berechneten Werte dieser Austauschparameter bestätigen diese Annahme (Tabelle 5.9) qualitativ. Die Abnahme der Austauschparameter J_{Mn-Mn}^0 für X = Rh bzw. dessen signifikante Zunahme für X = Cu kann mit dieser einfachen Auswertung jedoch nicht erklärt werden. Kübler et al. [15] nahmen an, daß die X-Atome nur in der Festlegung der Größe der Gitterkonstanten eine Rolle spielen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde für Ni_2MnSn unter Verwendung eines aufgeweiteten Gitters (Gitterkonstanten der Phase Cu_2MnSn) J_0 berechnet. Die so berechneten Werte, $J_{X-Mn}^0 = 1.3$ mRy und $J_{Mn-Mn}^0 = 2.3$ mRy, unterscheiden sich von den korrekt berechneten Werten für J_0 der Cu_2MnSn -Legierung um 0.3 mRy bzw. 5.7 mRy. Außerdem kann die Änderung der Austauschparameter nicht, wie bei der Substitution der *sp*-Komponenten Z, durch die Näherung starrer Bänder reproduziert werden.

Dieses Problem soll mit Hilfe des Verlaufs von $J(E)$ für Co_2MnSn bei zunehmender Auffüllung des Bandes mit Valenzelektronen illustriert werden (Abbildung 5.18). Die senkrechten Linien zeigen die Lage des Fermi-Niveaus, die den Valenzelektronenzahlen der angegebenen Legierungen entsprechen. J nimmt bei Substitution von $Co \rightarrow Ni$ kontinuierlich ab. Diese Abnahme wird bei der Rechnung jedoch unterschätzt, denn aus Abbildung 5.18 ergibt sich für J_{Mn}^0 bei Substitution mit Ni ein Wert von ca. 8 mRy im Vergleich zu dem korrekt berechneten Wert von 5 mRy (siehe Tabelle 5.9).

In Tabelle 5.9 sind neben den eigenen Ergebnisse auch die Ergebnisse der Gesamtenergie-Berechnungen von Kübler et al. [15] sowie aus der Anpassung von Spinwellendispersionsspektren [62] aufgeführt. Allerdings wurden von den Autoren die für Mn–Mn angegebenen Werte unter Vernachlässigung aller anderen Wechselwirkungen berechnet, d.h. jegliche Wechselwirkungen wurden den Mn–Mn-artigen Wechselwirkungen zugeschrieben.

Um die Ergebnisse vergleichen zu können, muß man daher die Gesamtaustauschparameter betrachten. Dazu müssen für die jeweilige Wechselwirkung die angegebenen J_{ij} entsprechend der Zahl äquivalenter Nachbarn mit einem Faktor multipliziert⁵ und

⁵siehe hierzu Tabelle 5.10

schließlich aufsummiert werden. So ergibt sich z.B. für die Mn–Mn-Wechselwirkung in Pd_2MnSn :

$$\begin{aligned} & 65 \mu\text{Ry} \cdot 12 + 116\mu\text{Ry} \cdot 6 + 51\mu\text{Ry} \cdot 24 + (-78\mu\text{Ry}) \cdot 12 + 20\mu\text{Ry} \cdot 24 + (-64\mu\text{Ry}) \cdot 8 + \\ & 16\mu\text{Ry} \cdot 48 + (-5\mu\text{Ry}) \cdot 6 \\ & = 2470 \mu\text{Ry} \approx 2.5 \text{ mRy} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse aus [15] stimmen mit den eigenen Ergebnissen für Ni_2MnSn und Pd_2MnSn gut überein (2.2 mRy versus 2.5 mRy für Ni_2MnSn und 2.1 mRy versus 2.5 mRy für Pd_2MnSn). Für Cu_2MnSn weicht der angegebene Wert für die Mn–Mn-Wechselwirkung signifikant ab: 1.6 mRy statt 5.9 mRy.

Kübler et al. berechneten die Austausch-Wechselwirkungsparameter aus den Differenzen der Gesamtenergien der FM- und AFM-geordneten Strukturen. Diese Ergebnisse unterschätzen offensichtlich die Austauschparameter, obwohl diese Systeme als solche mit lokalen Momenten betrachtet werden.

Die Ergebnisse für die Mn–Mn-Wechselwirkungen, die aus Spinwellendispersionspektren gewonnen wurden [62], weichen ebenfalls signifikant ab. Hier ergibt sich für Ni_2MnSn 3.2 mRy gegenüber 2.5 mRy und für Pd_2MnSn 1.3 mRy statt 2.5 mRy. Auch hier darf man jedoch nicht außer acht lassen, daß in der Berechnung der Austauschparameter in der zitierten Arbeit [62] die Mn–X-Wechselwirkungen nicht in die Rechnung eingeschlossen wurden, die aber insbesondere im System Ni_2MnSn nicht vernachlässigt werden können.

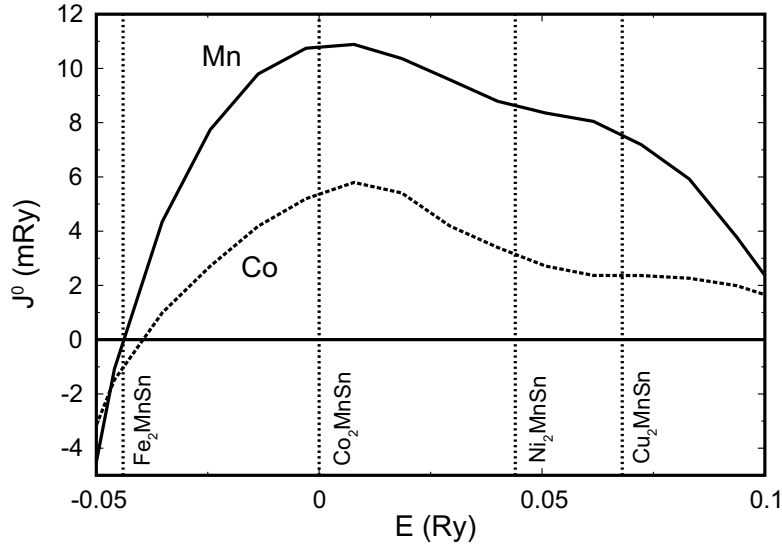


Abbildung 5.18: Berechnete effektive Austauschparameter J_{Mn}^0 (durchgezogene Linie) und J_{Co}^0 als Funktion der Bandauffüllung in Co_2MnSn . Die vertikalen, gestrichelten Linien entsprechen 27 (Fe_2MnSn), 28 (Co_2MnSn), 29 (Ni_2MnSn) sowie 30 (Cu_2MnSn) Valenzelektronen pro Einheitszelle.

Tabelle 5.10: Anzahl der äquivalenten nächsten Nachbarn n , Abstände vom Zentralatom r und Radienvektoren $\mathbf{r}$ für den $L2_1$ -Strukturtyp.

J_i	$\text{X}_1\text{--X}_1$			$\text{X}_1\text{--X}_2$			$\text{X}_1\text{--Mn}$			Mn--Mn		
	n	r	$\mathbf{r}$	n	r	$\mathbf{r}$	n	r	$\mathbf{r}$	n	r	$\mathbf{r}$
J_1	12	0.707	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	6	0.500	$0\frac{1}{2}0$	4	0.433	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	12	0.707	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
J_2	6	1.000	$00\bar{1}$	4	0.866	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	12	0.829	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	6	1.000	$00\bar{1}$
J_3	12	1.225	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{1}$	4	0.866	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	12	1.090	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	24	1.225	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{1}$
J_4	12	1.225	$1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	24	1.118	$\frac{1}{2}0\bar{1}$	12	1.299	$\frac{5}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	12	1.414	$\bar{1}\bar{1}0$
J_5	12	1.414	$\bar{1}\bar{1}0$	6	1.500	$00\frac{3}{2}$	4	1.299	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	24	1.581	$0\frac{1}{2}\frac{3}{2}$
J_6	24	1.581	$0\frac{1}{2}\frac{3}{2}$	12	1.500	$\bar{1}\frac{1}{2}\bar{1}$	24	1.479	$\frac{5}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	8	1.732	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
J_7	4	1.732	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	12	1.500	$\bar{1}\frac{1}{2}\bar{1}$	12	1.639	$\frac{3}{4}\frac{5}{4}\frac{3}{4}$	48	1.871	$\frac{3}{2}1\frac{1}{2}$
J_8	4	1.732	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	12	1.658	$\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}$	12	1.785	$\frac{1}{4}\frac{7}{4}\frac{1}{2}$	6	2.000	$00\bar{2}$

Kapitel 6

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den innerhalb der Dichtefunktionaltheorie berechneten Bandstrukturen, Zustandsdichten und magnetischen Wechselwirkungen sowie der Analyse der vorliegenden chemischen Bindungen in ferromagnetischen Metallegierungen.

Unter Verwendung der TB-LMTO und der FLAPW-Technik wurde die elektronische Struktur des ferromagnetischen τ -MnAl berechnet. Berechnungen der Gesamtenergie in Abhängigkeit vom c/a -Verhältnis der tetragonalen Zelle zeigten für den unmagnetischen Fall, daß eine kubische Zelle (CsCl-Strukturtyp) mit $c/a = 1$ ein Energieminimum darstellt. Daß ferromagnetisches τ -MnAl dennoch eine tetragonale Zelle aufweist (AuCu-Strukturtyp), konnte aufgrund der berechneten COHPs und ICOHPs erklärt werden: Ausgehend von der unmagnetischen kubischen Phase des MnAl wurde deutlich, daß trotz der Erniedrigung der Gesamtenergie eine Spinpolarisierung alleine nicht ausreicht, um vorhandene elektronische Instabilitäten aufzuheben. Erst eine tetragonale Verzerrung der ferromagnetischen kubischen Phase führt zur Aufhebung restlicher antibindender Wechselwirkungen und somit zur Stabilisierung der Phase.

Weiterhin wurden Berechnungen der elektronischen Struktur, Austauschwechselwirkungsparameter und Curie-Temperaturen einer Serie ferromagnetischer Heusler-Legierungen der Zusammensetzungen Co_2MnZ (mit $Z = \text{Ga, Si, Ge, Sn}$), Rh_2MnZ (mit $Z = \text{Ge, Sn, Pb}$), Ni_2MnZ (mit $Z = \text{Ga, In, Sn}$), Pd_2MnZ (mit $Z = \text{Sn, Sb}$) und

Cu_2MnZ (mit $Z = \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}$) durchgeführt. Die Beeinflussung der Zustandsdichten durch das Hauptgruppenelement Z wurde für die Gruppe der Heusler-Legierung der Zusammensetzung Co_2MnZ (mit $Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) exemplarisch dargestellt. Die chemischen Bindungen in diesen Legierungen wurden ebenfalls mit Hilfe der Kristall-Orbital-Hamilton-Populationsanalyse untersucht. Elektronische Instabilitäten, wie sie im Fall des unmagnetischen MnAl beschrieben wurden, zeigten sich bei allen unmagnetisch beschriebenen Heusler-Legierungen. Jedoch sind diese elektronischen Instabilitäten keinesfalls auf Wechselwirkungen der Atome mit dem geringsten Abstand beschränkt. In welcher Wechselwirkung sie auftritt (X-X , X-Mn oder Mn-Mn) hängt vielmehr vom Übergangsmetall X ab. Eine Analyse der integrierten COHPs (ICOHPs), welche ein Maß für die Bindungsstärke sind, zeigt, daß die Instabilitäten in den X-X - und den X-Mn -Wechselwirkungen um so größer sind, je stärker die zugehörige Bindung ist.

Die berechneten Curie-Temperaturen T_C wiesen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten auf. Trends für die Curie-Temperaturen der einzelnen Gruppen der Heusler-Legierungen und der Gruppen untereinander konnten reproduziert werden. Die Analyse der Paar-Austauschwechselwirkungsparameter J_{ij} stellte deren Abhängigkeit vom Hauptgruppenelement Z heraus. Es konnte gezeigt werden, daß nicht nur die Zustandsdichten, sondern auch die Stärke der magnetischen Kopplungen, die Curie-Temperaturen und zusätzlich die Art der magnetischen Kopplung durch die Größe und durch die chemische Natur des Hauptgruppenelementes Z beeinflusst werden. Die Abhängigkeit der Curie-Temperaturen vom Lokalisierungsgrad der d -Elektronen der Übergangsmetalle X in Heusler-Legierungen der allgemeinen Formel X_2MnSn konnte gezeigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Hirschenberger. *Geschichte der Philosophie*. Bd. 1, Herder, Freiburg im Breisgau, 1980.
- [2] J. Needham. *Science and Civilisation in China*. Bd. 4, Cambridge University Press, 1962.
- [3] DPG Denkschrift 2001. *Physik*. Deutsche Physikalische Gesellschaft, 3. erweiterte Auflage, 2001.
- [4] R. Dronskowski. The Little Maghemite Story: A Classic Functional Material. *Adv. Funct. Mater.*, 11(1):27–29, 2002.
- [5] A.K. Zvezdin, V. A. Kotov. *Modern Magnetooptics and Magneto-optical Materials*. Institute of Physics Publishing, 1997.
- [6] *Spin Electronics*. Hrsg.: D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [7] P. R. Savage. *Giant Magnetoresistance: Technology and Markets for Sensors, Disk Storage, Mram, and Spintronics (Technical Insights, R-276)*. John Wiley & Sons Inc., 2000.
- [8] G. A. Landrum, R. Dronskowski. Ferromagnetism in transition metals: A chemical bonding approach. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38:1389, 1999.
- [9] H. Lueken. *Magnetochemie*. Teubner Verlag, 1999.
- [10] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2001.

- [11] M. A. Rudermann, C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96:99, 1954.
- [12] T. Kasuya. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Prog. Theor. Phys.*, 16:45, 1956.
- [13] K. Yoshida. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.*, 106:893, 1957.
- [14] L. Smart, E. Moore. *Einführung in die Festkörperchemie*. Vieweg, 1997.
- [15] J. Kübler, A. R. Williams, C. B. Sommers. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 28:1745, 1983.
- [16] P. Mohn. *Magnetism in the Solid State*. Springer, 2003.
- [17] V. Korenman, J. L. Murray, R. E. Prange. Local-band theory of itinerant ferromagnetism.I. Fermi-liquid theory. *Phys. Rev. B*, 16:4032, 1977.
- [18] V. Korenman, J. L. Murray, R. E. Prange. Local-band theory of itinerant ferromagnetism.II. Spin waves. *Phys. Rev. B*, 16:4048, 1977.
- [19] V. Korenman, J. L. Murray, R. E. Prange. Local-band theory of itinerant ferromagnetism.III. Nonlinear Landau Lifshitz equation. *Phys. Rev. B*, 16:4058, 1977.
- [20] V. Korenman, J. L. Murray, R. E. Prange. Local-band theory of itinerant ferromagnetism.IV. Equivalent Heisenberg Model. *Phys. Rev. B*, 19:4691, 1979.
- [21] V. Korenman, J. L. Murray, R. E. Prange. Local-band theory of itinerant ferromagnetism.V. Statistical mechanics of spin waves. *Phys. Rev. B*, 19:4698, 1979.
- [22] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands.II. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 277:237, 1964.
- [23] E. C. Stoner. Collective electron ferromagnetism. *Proc. R. Soc. London A*, 165:372, 1938.
- [24] E. C. Stoner. Collective electron ferromagnetism II. Energy and specific heat. *Proc. R. Soc. London A*, 169:339, 1939.

- [25] Y. Kurtulus, R. Dronskowski. Electronic Structure, Chemical Bonding and Spin Polarization in Ferromagnetic MnAl. *J. Solid State Chem.*, 176(2):390, 2003.
- [26] R. Dronskowski, P. E. Blöchl. Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP). Energy Resolved Visualization of Chemical Bonding in Solids Based on Density-Functional Calculations. *J. Phys. Chem.*, 97:8617, 1993.
- [27] A. Decker, G. A. Landrum, R. Dronskowski. Structural and Electronic Peierls Distortions in the Elements (A): The Antiferromagnetism of Chromium. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628:303, 2002.
- [28] R. Dronskowski, K. Korczak, H. Lueken, W. Jung. Chemically tuning between ferromagnetism and antiferromagnetism by combining theory and synthesis in iron/manganese rhodium borides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (14):2528, 2002.
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [30] W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.
- [31] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys. Rev. B*, 44:943, 1991.
- [32] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48:16929, 1993.
- [33] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen. DFT and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467, 1995.
- [34] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:767, 1997.
- [35] J. Korringa. On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal. *Physica*, 13:392, 1947.

- [36] W. Kohn, N. Rostoker. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. *Phys. Rev.*, 94:1111, 1954.
- [37] H. L. Skriver. *The LMTO-Method*. Springer, 1984.
- [38] J. C. Slater. Wave Functions in a periodic Potential. *Phys. Rev.*, 51:846, 1937.
- [39] D. D. Koelling. *J. Phys. Chem. Solids*, 33:1335, 1972.
- [40] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060, 1975.
- [41] O. K. Andersen. *Computational Methods in Band Theory*, S. 178, Plenum New York, 1971.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey. Full potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comput. Phys. Commun.*, 59:399, 1990.
- [43] H. Kono. On the ferromagnetic phase in manganese aluminium system. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 13:1444, 1958.
- [44] A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. van de Steeg, K. J. De Vos. New Materials for Permanent Magnets on a Base of Mn and Al. *J. Appl. Phys.*, 31:75S, 1960.
- [45] P. B. Braun, J. A. Goedkoop. An X-ray and Neutron-Diffraction Investigation of the Magnetic Phase $\text{Al}_{0.89}\text{Mn}_{1.11}$. *Acta Cryst.*, 16:737, 1963.
- [46] D. C. Crew, P. G. McCormick, R. Street. MnAl and MnAlC Permanent Magnets Produced by Mechanical Alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32:315, 1995.
- [47] J. Bogner, W. Steiner, M. Reissner, P. Mohn, P. Blaha, K. Schwarz, R. Krachler, H. Ipsen, B. Sepiol. Magnetic order and defect structure of $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ alloys around $x=0.5$: An experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B*, 58(22):14922, 1998.
- [48] N. I. Kulikov, A. V. Postnikov, B. Borstel, J. Braun. Onset of magnetism in B2 transition-metal aluminides. *Phys. Rev. B*, 59(10):6824, 1999.

- [49] A. Sakuma. Electronic Structure and Magnetocrystalline Anisotropy Energy of MnAl. *J.Phys.Soc.Jap.*, 63:1422, 1994.
- [50] H. P. J. Wijn. *Magnetic Properties of Metals, d-Elements, Alloys and Compounds*. Springer, New Jersey, 1991.
- [51] I. G. Austin, P. K. Mishra. The Effect of Pressure on the Curie-Temperature and Resistivity of some Rare-Earth Metals and Heusler Alloys. *Philos. Mag.*, 15:529, 1967.
- [52] G. E. Bacon, E. W. Mason. The magnetic structure of alloys $\text{Au}_2(\text{Mn}, \text{Al})_2$. *Proc. Phys. Soc.*, 92:713, 1967.
- [53] P. J. Webster, R. S. Tebble. The Magnetic and Chemical Ordering of the Heusler Alloys Pd_2MnIn , Pd_2MnSn and Pd_2MnSb . *Philos. Mag.*, 16:347, 1967.
- [54] P. J. Webster, R. S. Tebble. Magnetic and Chemical Order in Pd_2MnAl in Relation to Order in the Heusler Alloys Pd_2MnIn , Pd_2MnSn and Pd_2MnSb . *J. Appl. Phys.*, 39:471, 1968.
- [55] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R. M. Nieminen. Structural properties of magnetic Heusler alloys. *J. Phys.:Condens. Matter*, 11:2017, 1999.
- [56] I. Galanakis and N. Papanikolaou P. H. Dederichs. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66:134428, 2002.
- [57] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64:2152, 1995.
- [58] F. Fumi M. P. Tossi O. K. Andersen, Hrsg.: F. Bassani. *Highlights of Condensed Matter Physics*. North-Holland, New York, 1985.
- [59] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. D. Samolyuk, V. P. Antropov. Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 71:014425, 2005.
- [60] Y. Ishikawa. *Physica B*, 91:130, 1977.
- [61] I. A. Campbell A. Hamzić, R. Asomoza. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 11:1441, 1981.

- [62] Y. Ishikawa Y. Noda. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 40:690, 1976.
- [63] K. R. A. Ziebeck P. J. Webster. *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2*. Hrsg.: H. P. J. Wijn, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin), 1988.
- [64] S. Kashiwagi S. Asano S. Ishida, S. Fujii. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64:2152, 1995.
- [65] Hrsg.: M. Cyrot. *Magnetism of metals and alloys*. North-Holland, New York, 1985.
- [66] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. The Co₂MnGe Heusler Compound: A First Principles Study of the Bulk Phase and of the Interface With GaAs. *IEEE Trans. Magn.*, 38:2895, 2002.
- [67] S. Ishida S. Asano S. Fujii, S. Sugimura. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:8583, 1990.
- [68] G. A. Landrum, R. Dronskowski. The Orbital Origins of Magnetism: From Atoms to Molecules to Ferromagnetic Alloys. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39:1560, 2000.
- [69] V. P. Antropov, M. I. Katshelson, A. I. Liechtenstein. *Physica B*, 336:237–238, 1997.
- [70] H. Masumoto and K. Watanabe. New Compounds of the C1_b, C1 Types of RhMnSb, IrMnSn and IrMnAl, New L2₁ (Heusler) Type of Ir₂MnAl and Rh₂MnAl Alloys, and Magnetic Properties. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 32:281, 1972.

Anhang A

Abbildungen

A.1 Bandstrukturen und Zustandsdichten bei Heusler-Legierungen

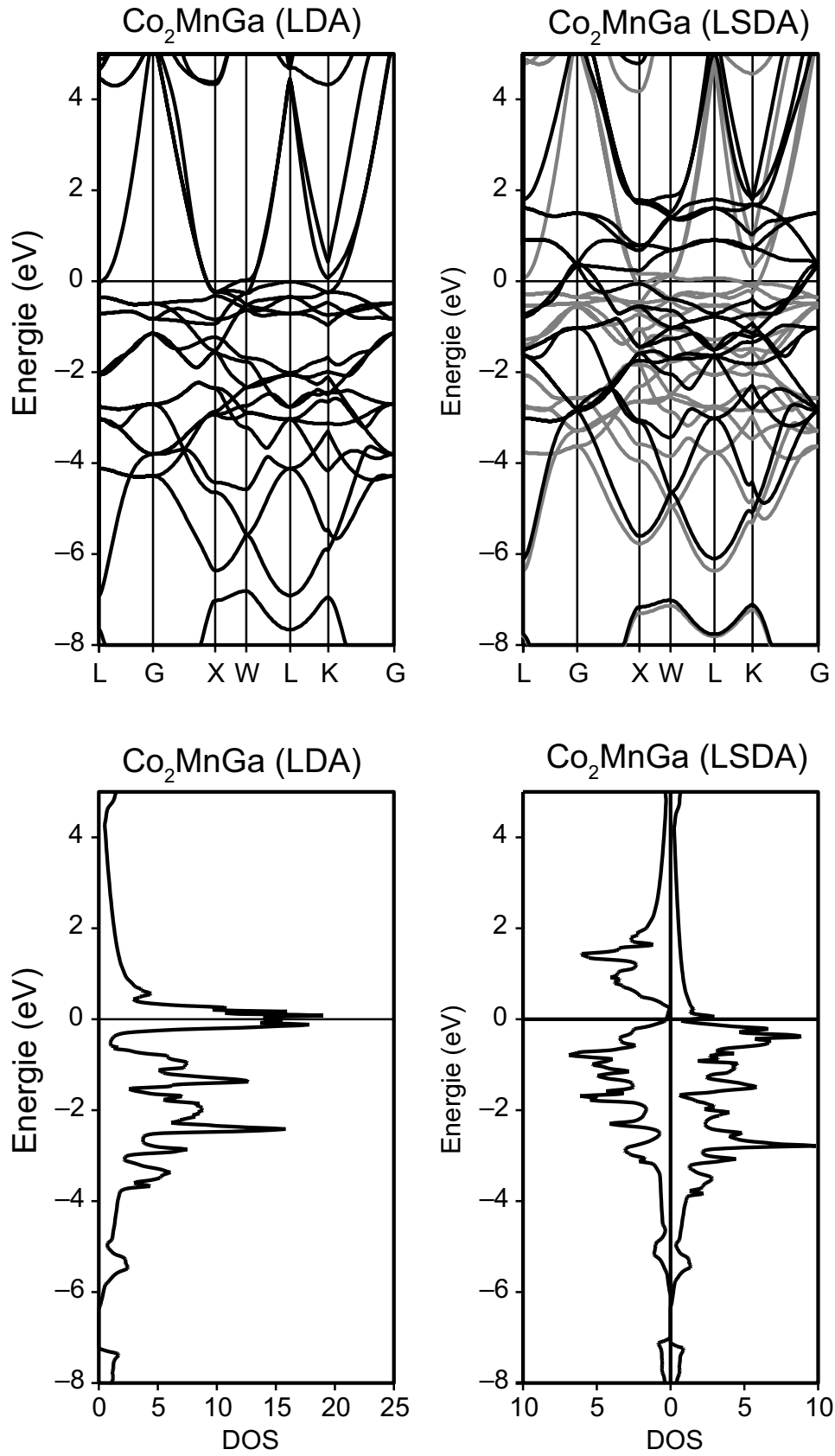


Abbildung A.1: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnGa .

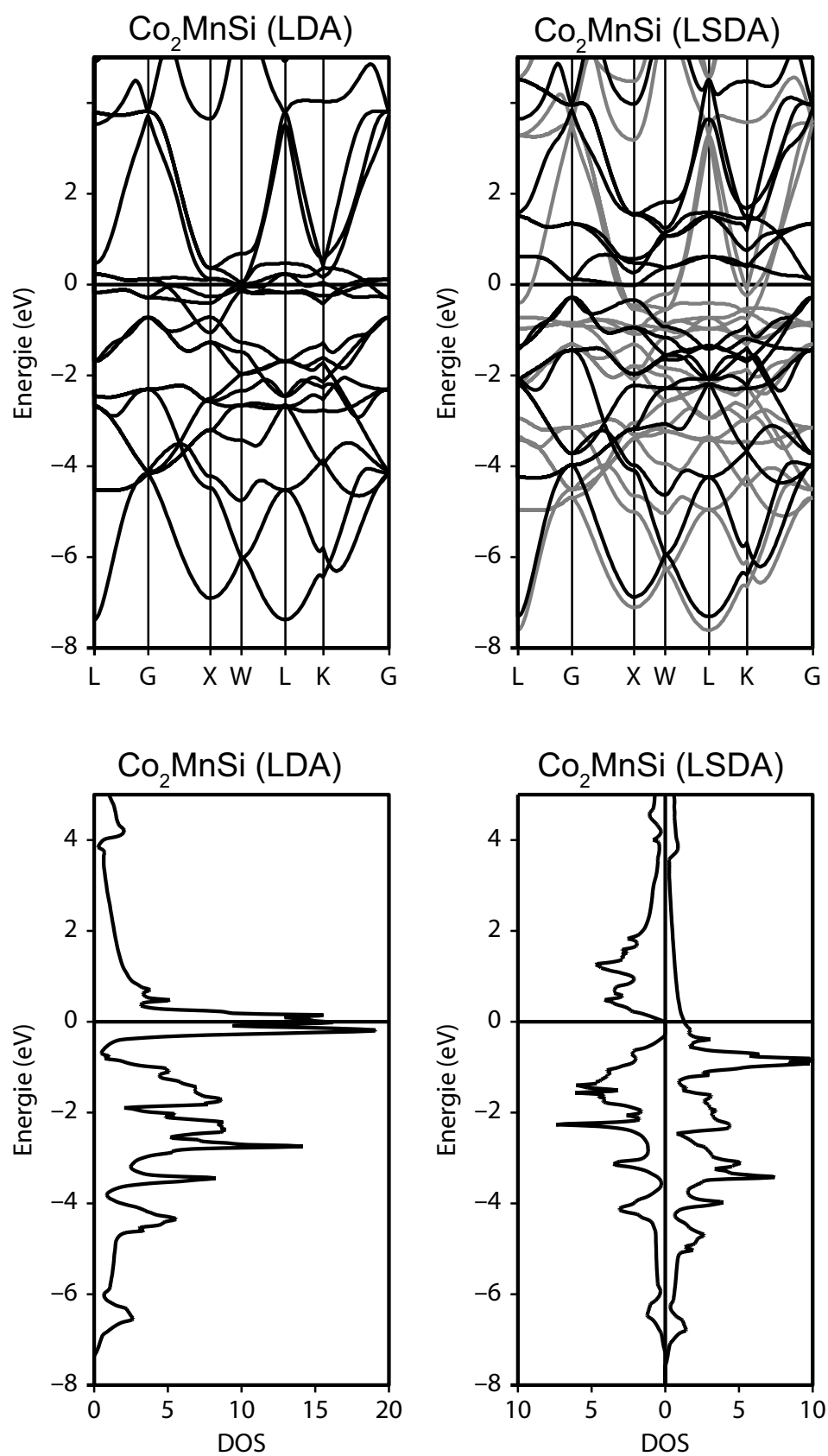


Abbildung A.2: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnSi .

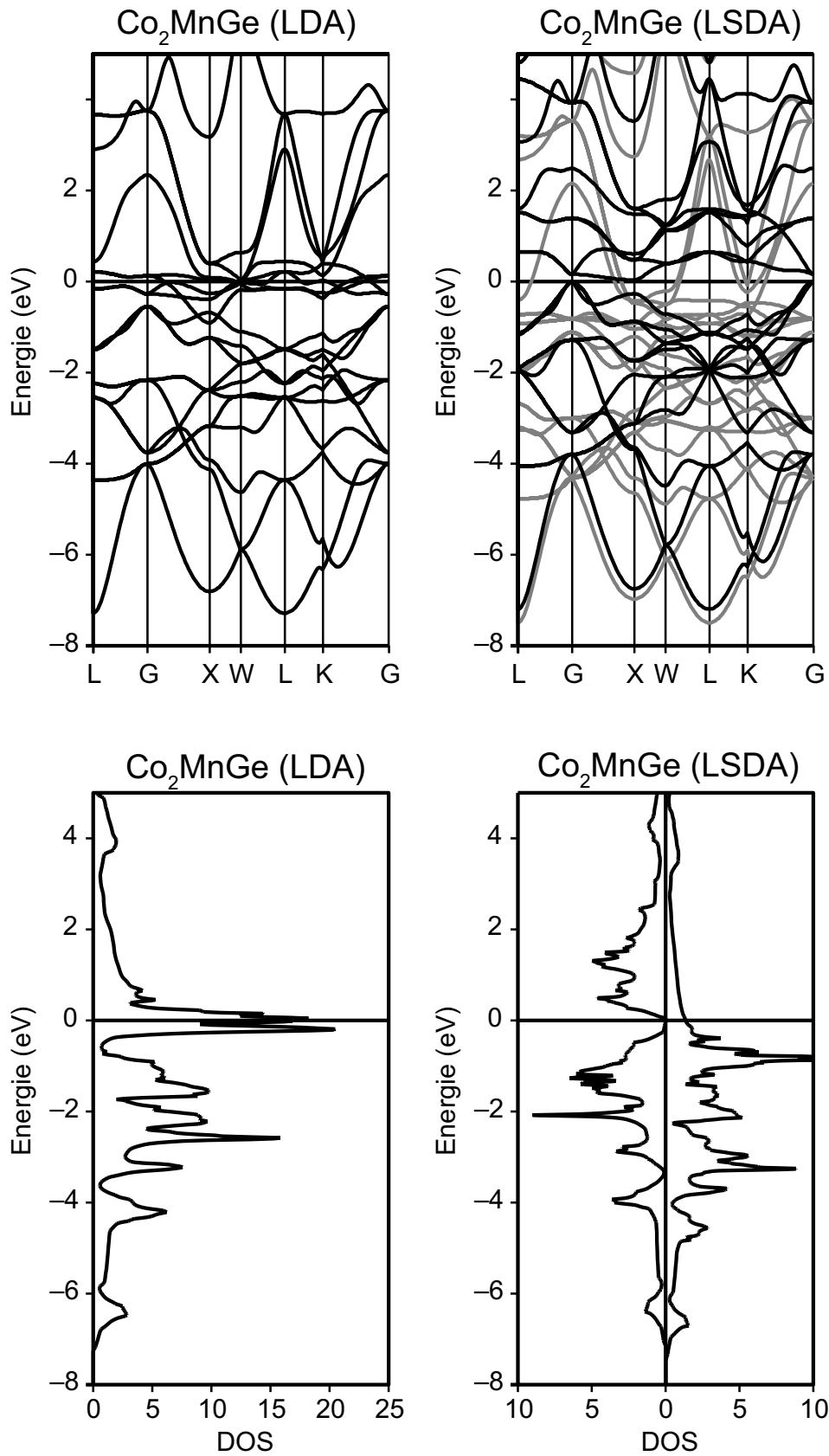


Abbildung A.3: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnGe .

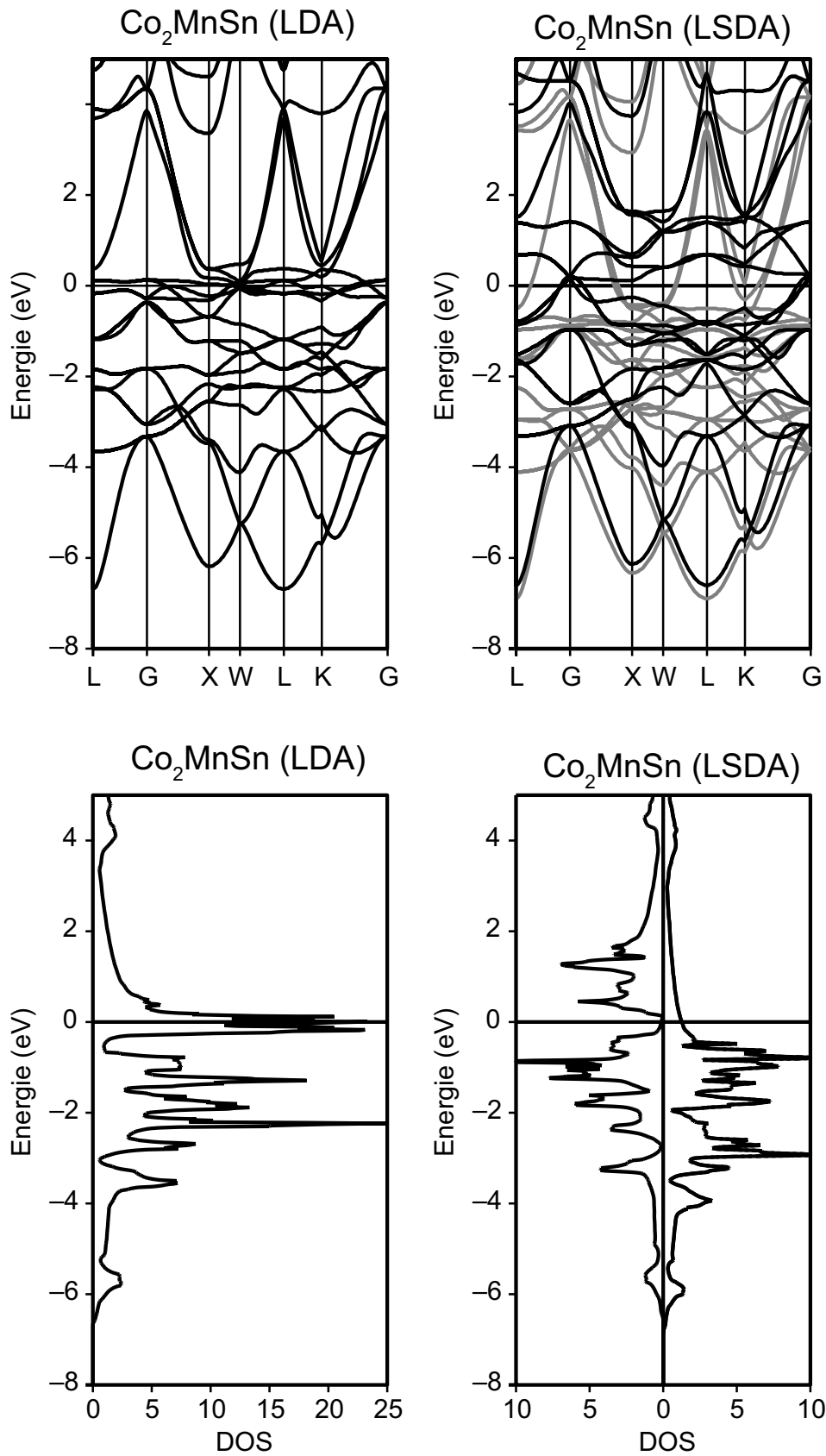


Abbildung A.4: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Co_2MnSn .

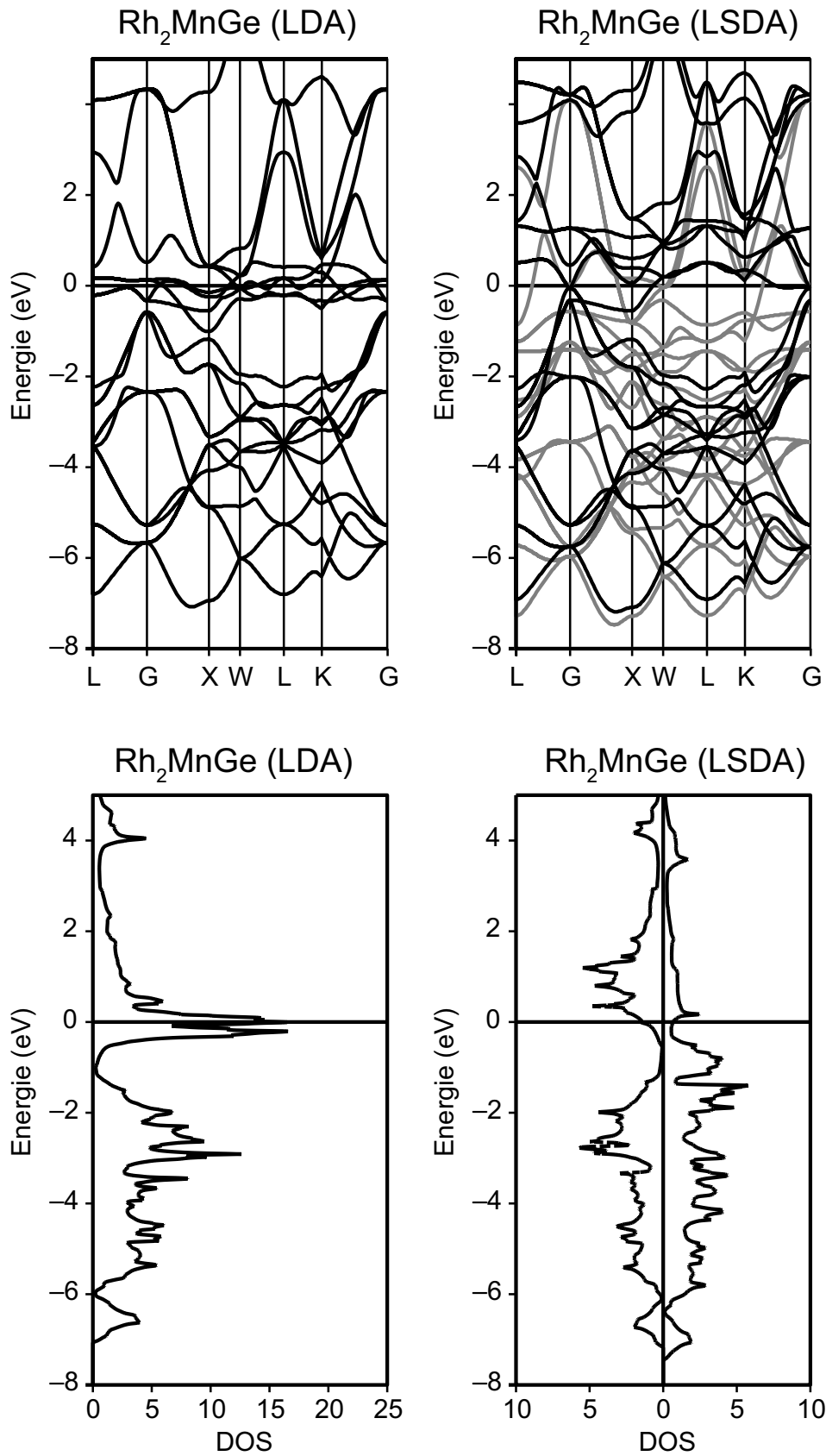


Abbildung A.5: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnGe .

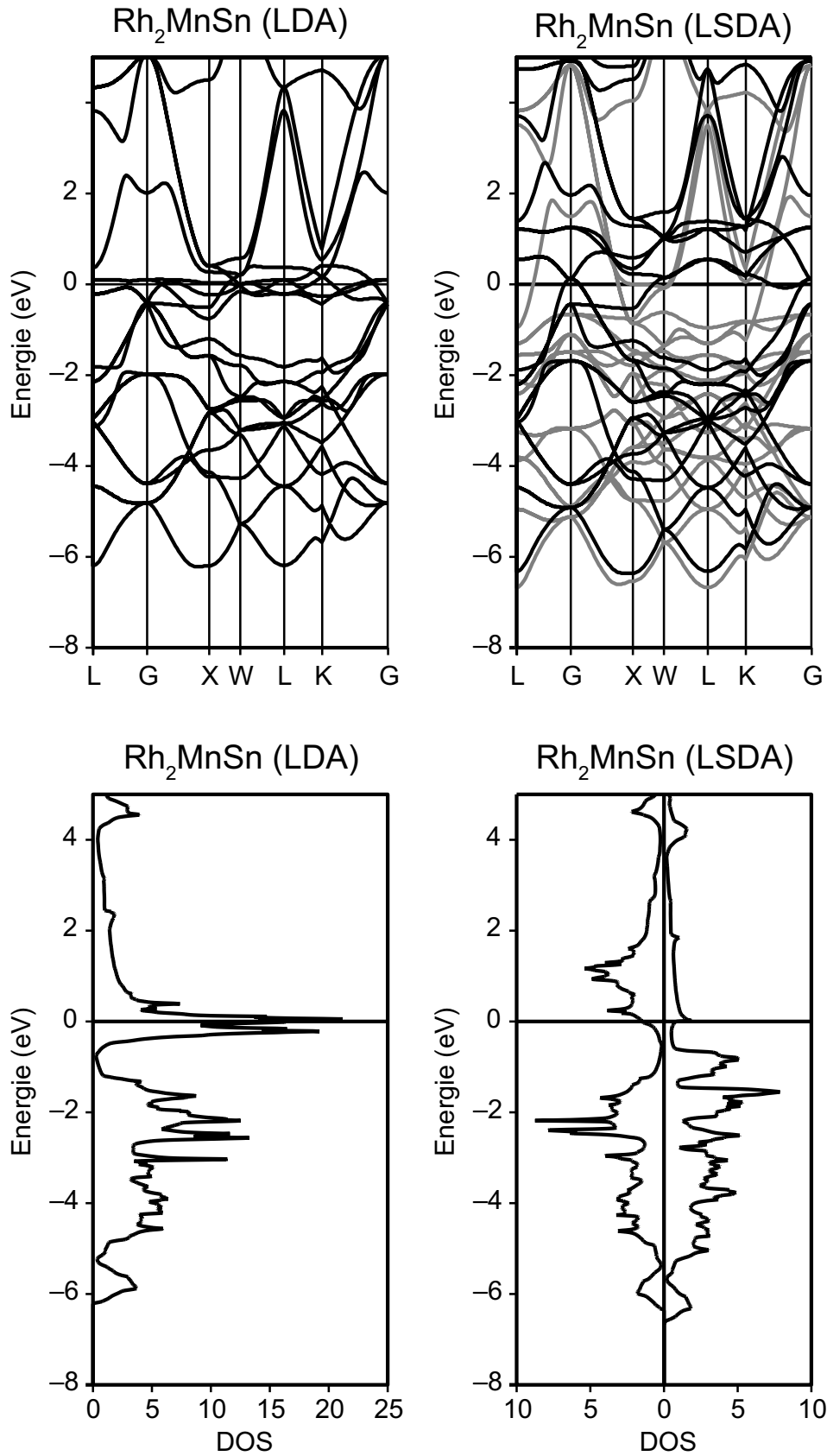


Abbildung A.6: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnSn .

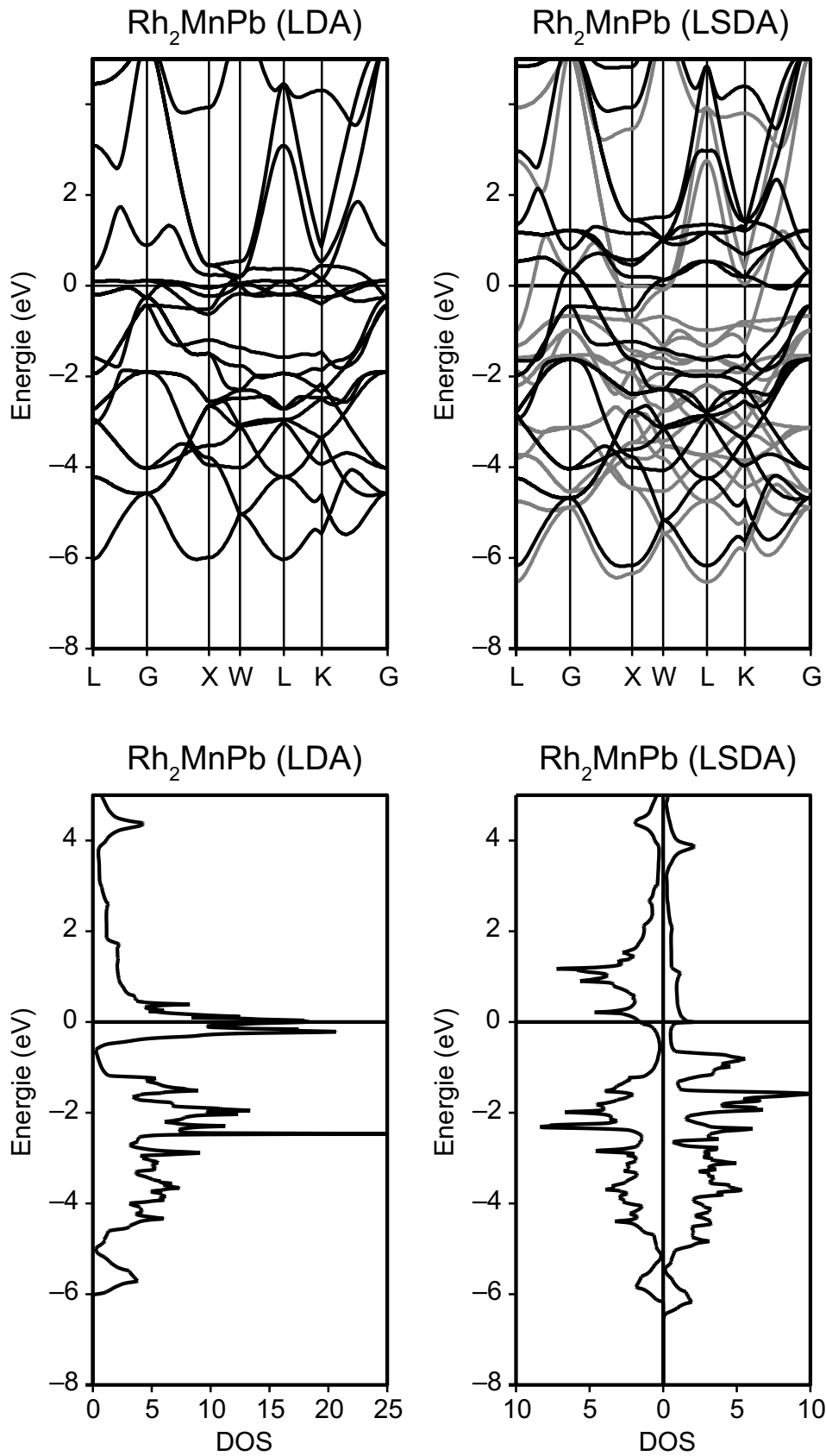


Abbildung A.7: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Rh_2MnPb .

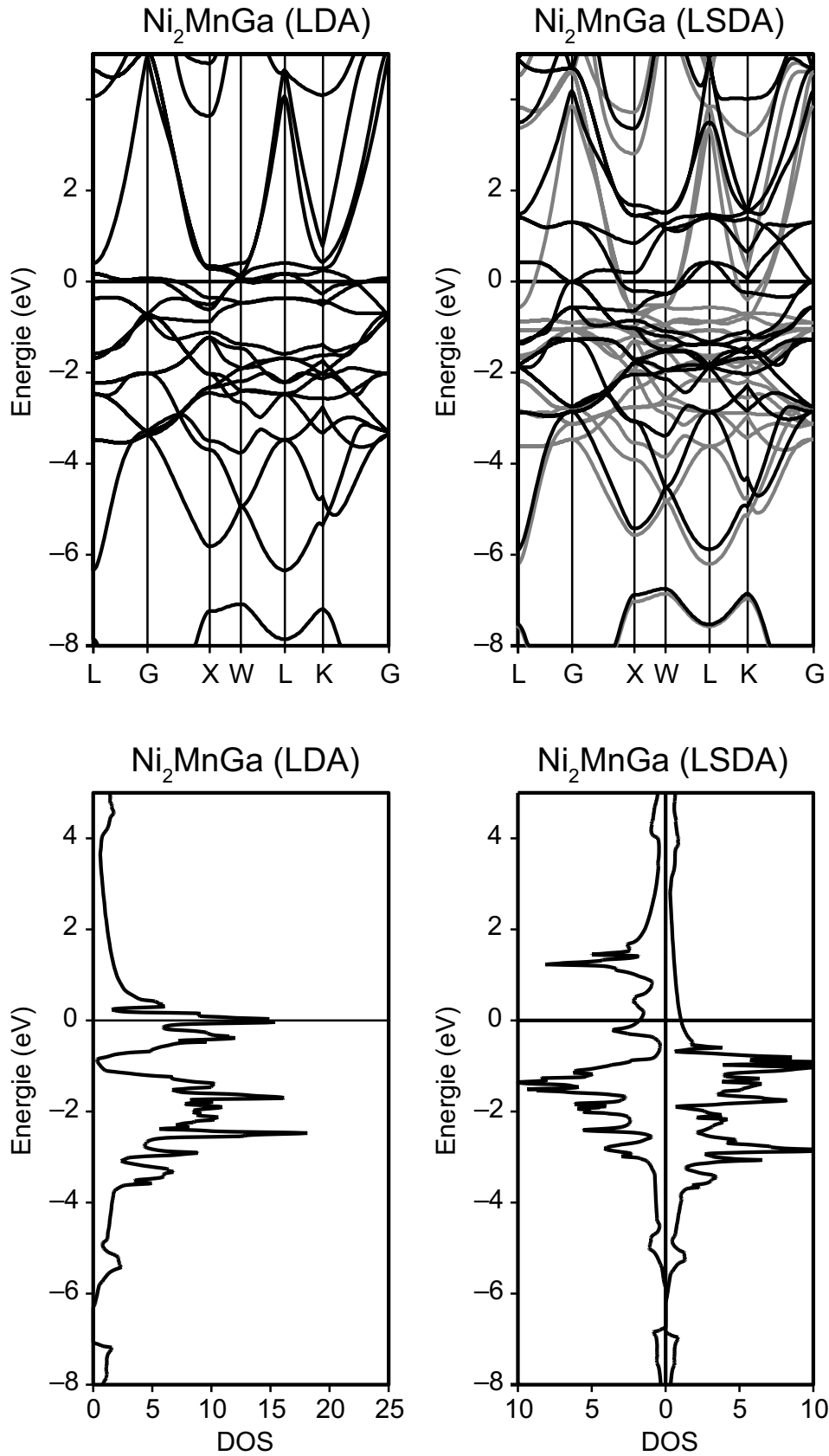


Abbildung A.8: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Ni_2MnGa .

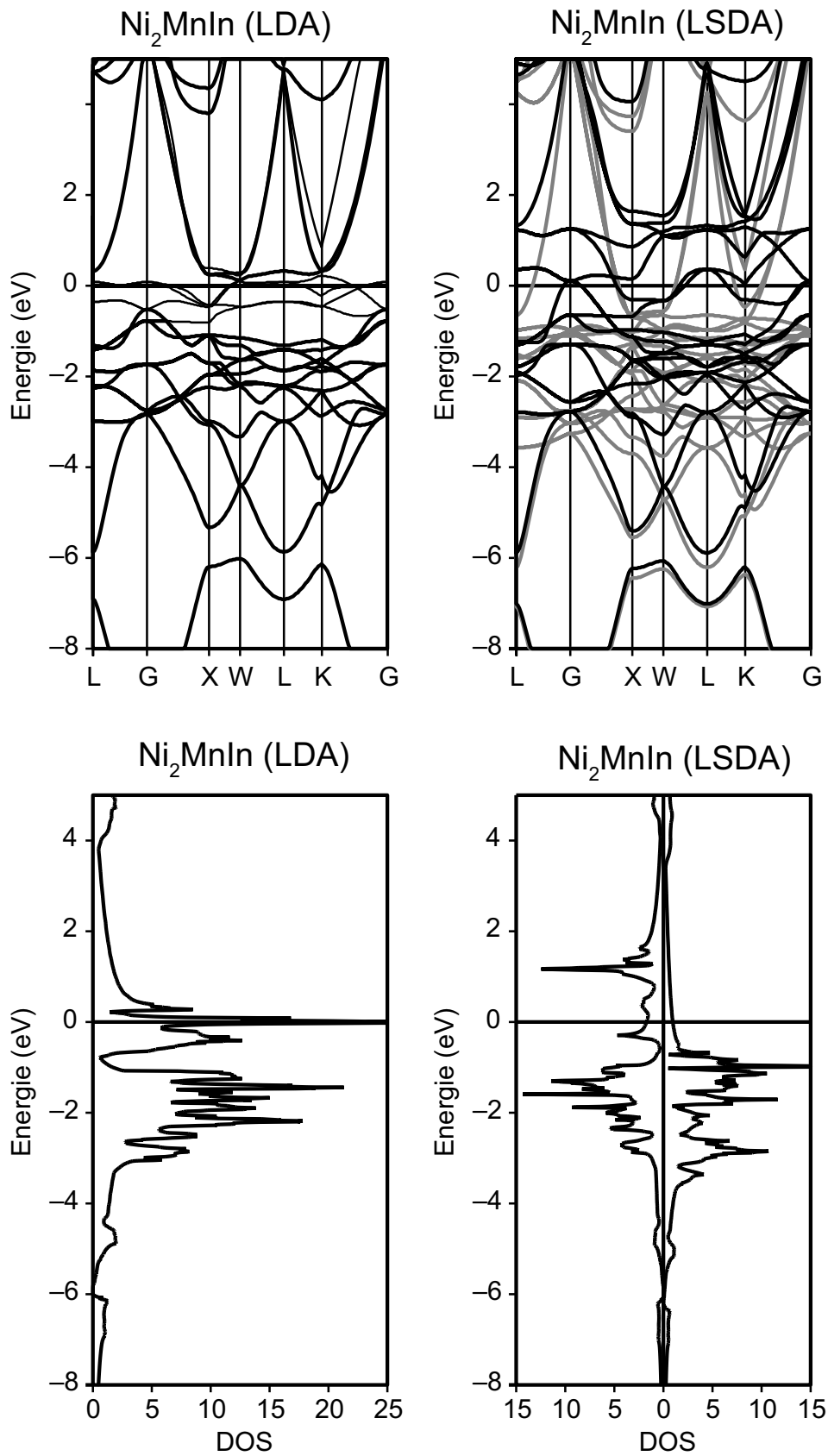


Abbildung A.9: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Ni_2MnIn .

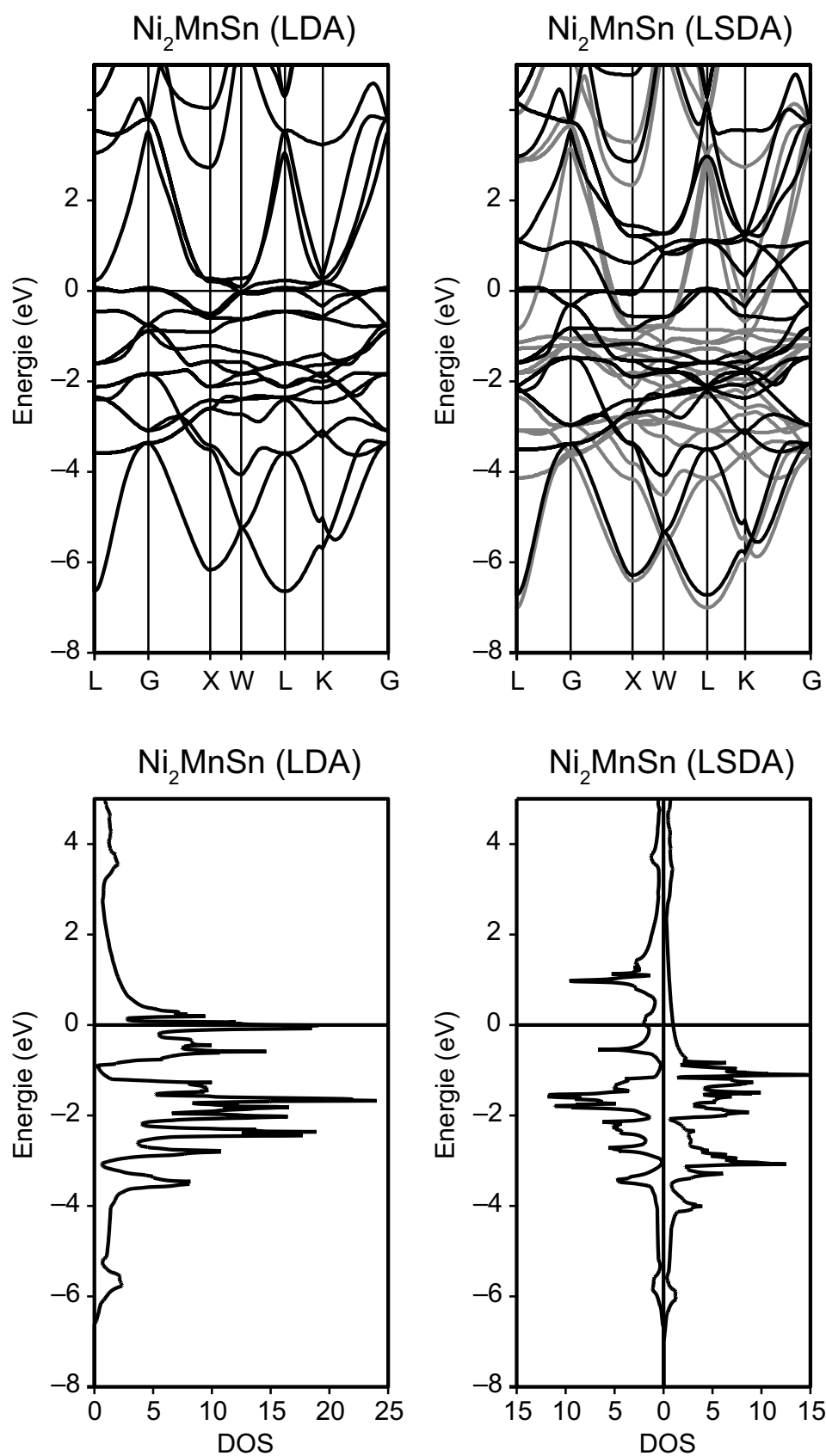


Abbildung A.10: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Ni_2MnSn .

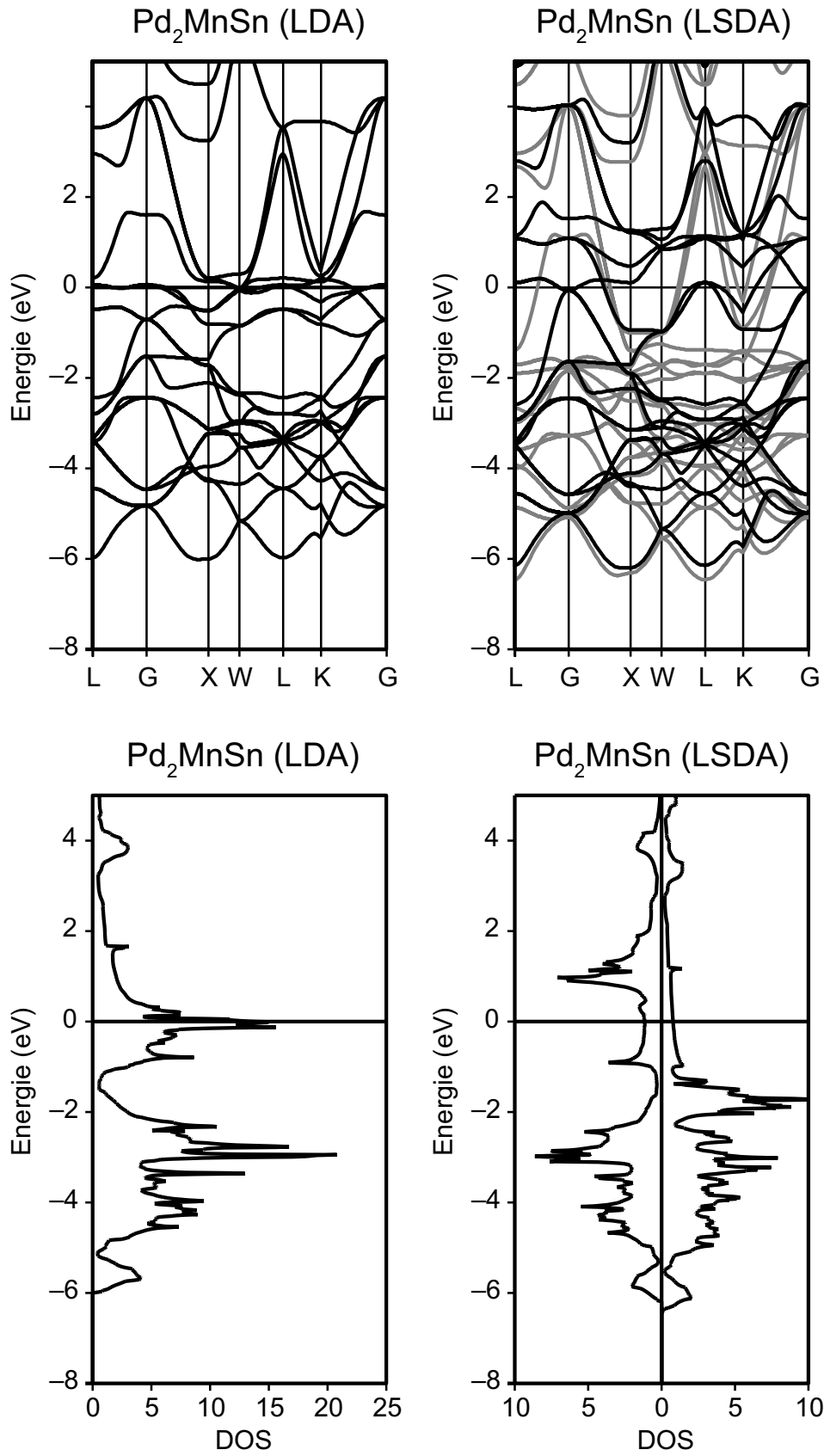


Abbildung A.11: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Pd_2MnSn .

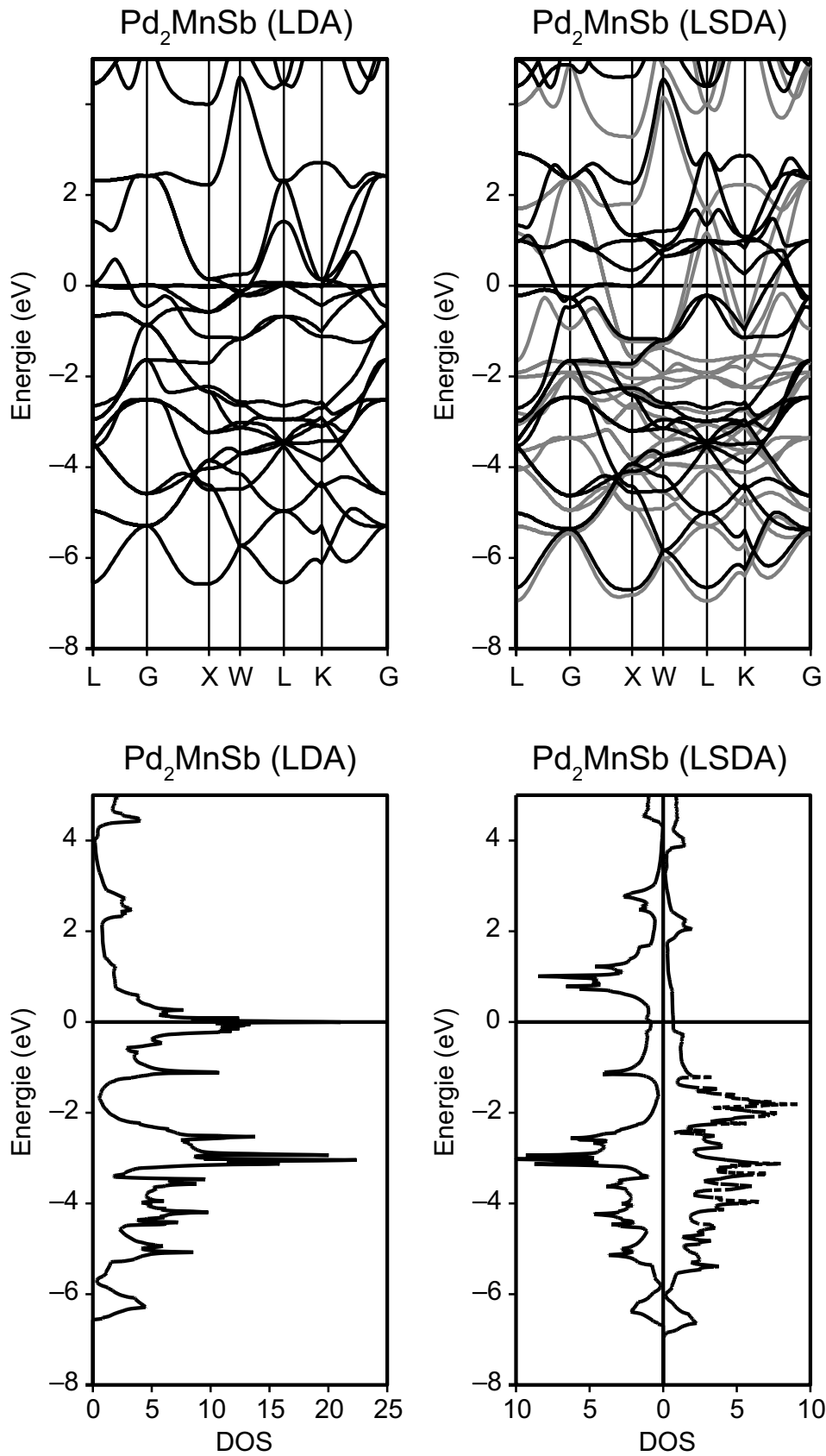


Abbildung A.12: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Pd_2MnSb .

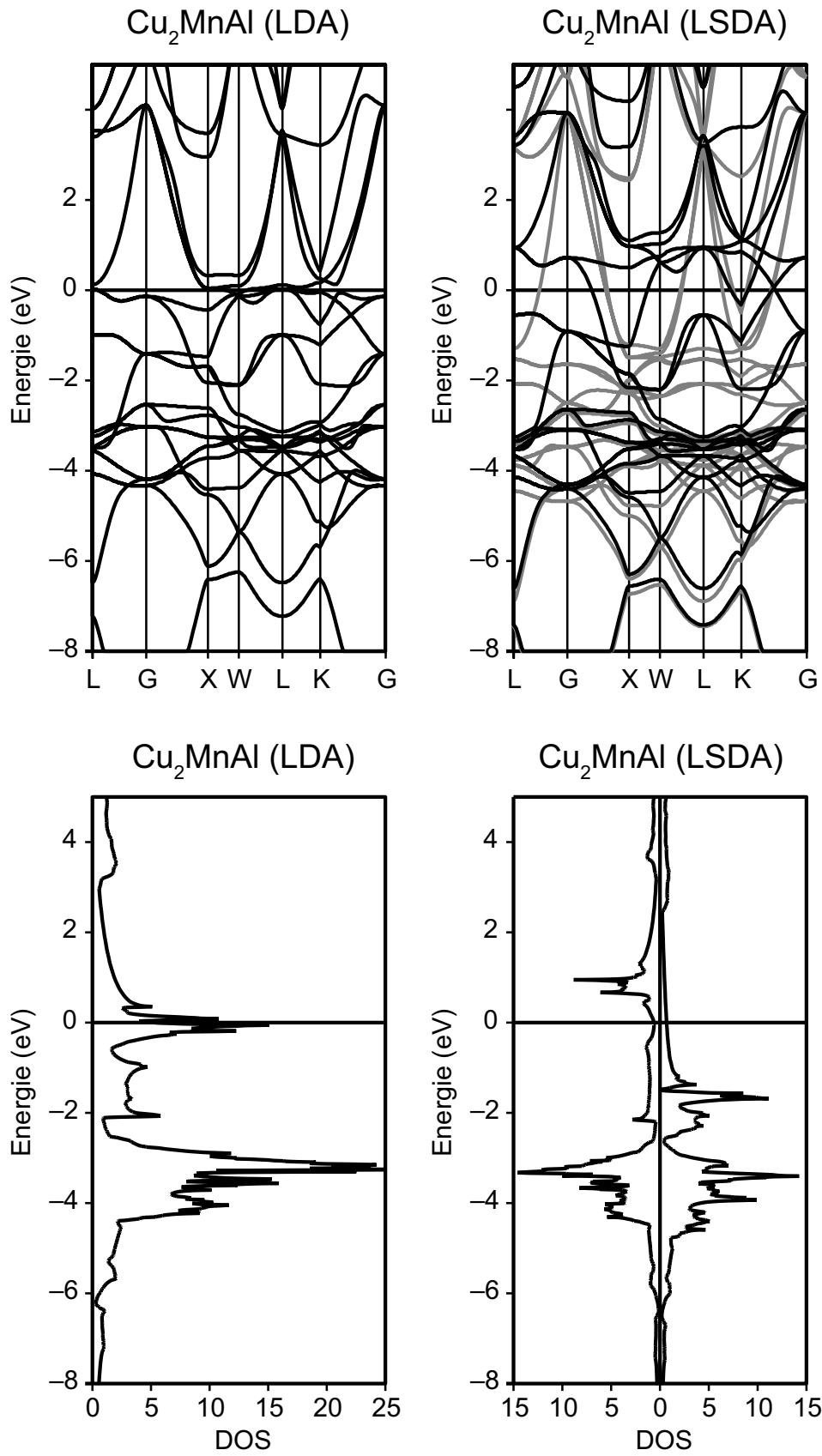


Abbildung A.13: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnAl .

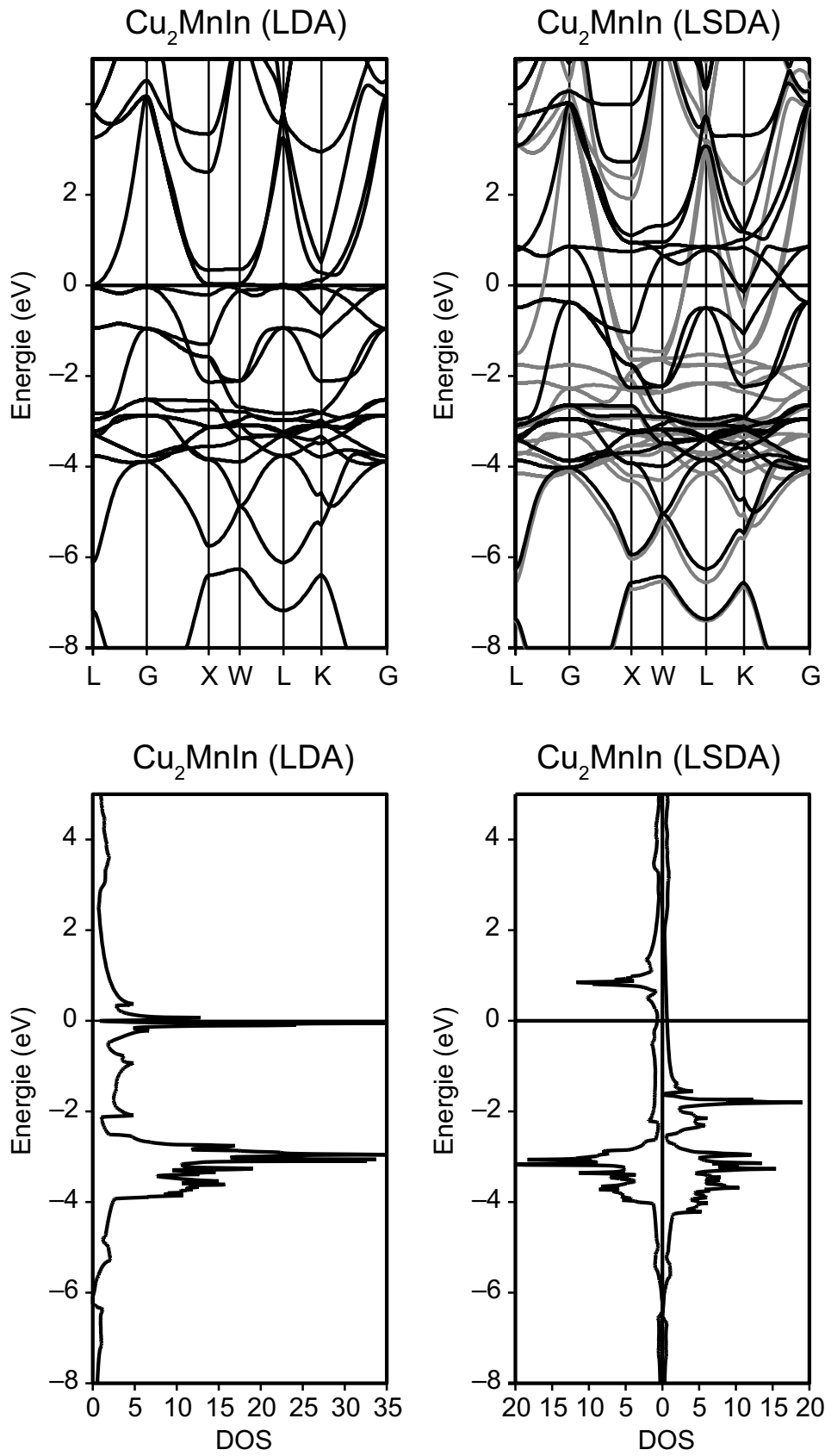


Abbildung A.14: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnIn .

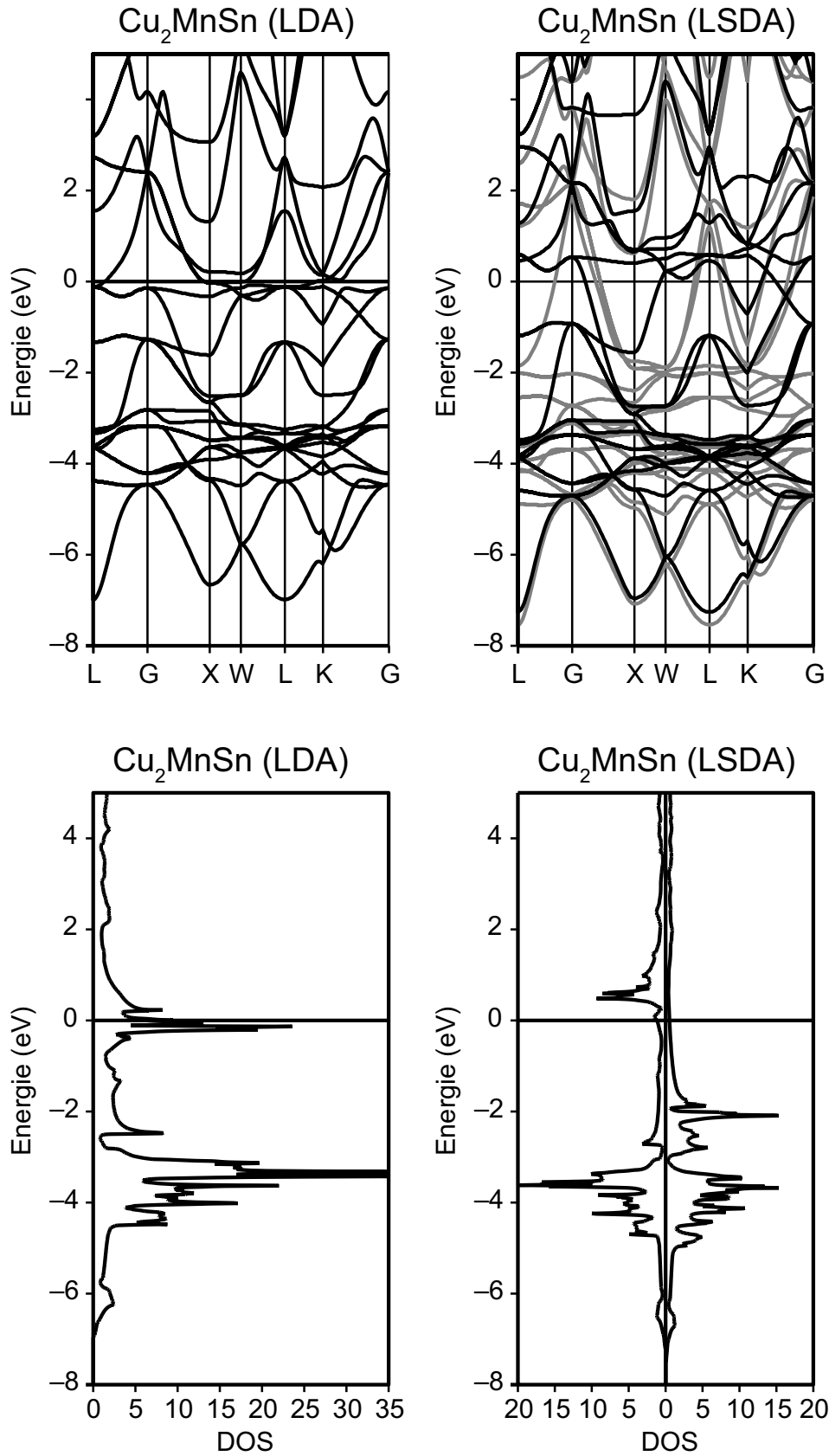


Abbildung A.15: Bandstruktur und Zustandsdichte des unmagnetischen und des magnetischen Cu_2MnSn .

A.2 COHP-Kurven von Heusler-Legierungen

A.2.1 COHP-Kurven in unmagnetischem Zustand (LDA)

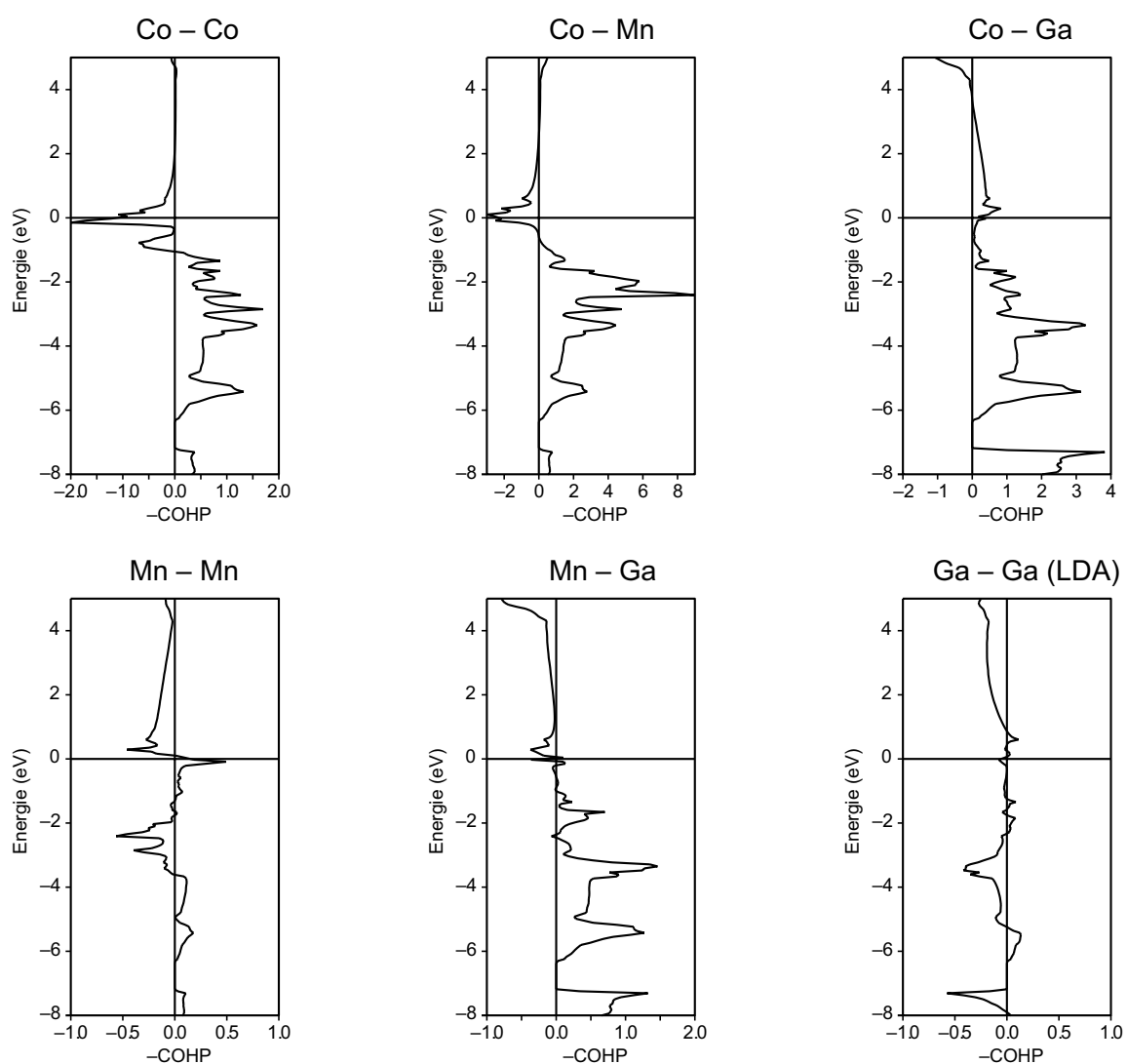
COHPs Co_2MnGa (LDA)

Abbildung A.16: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnGa .

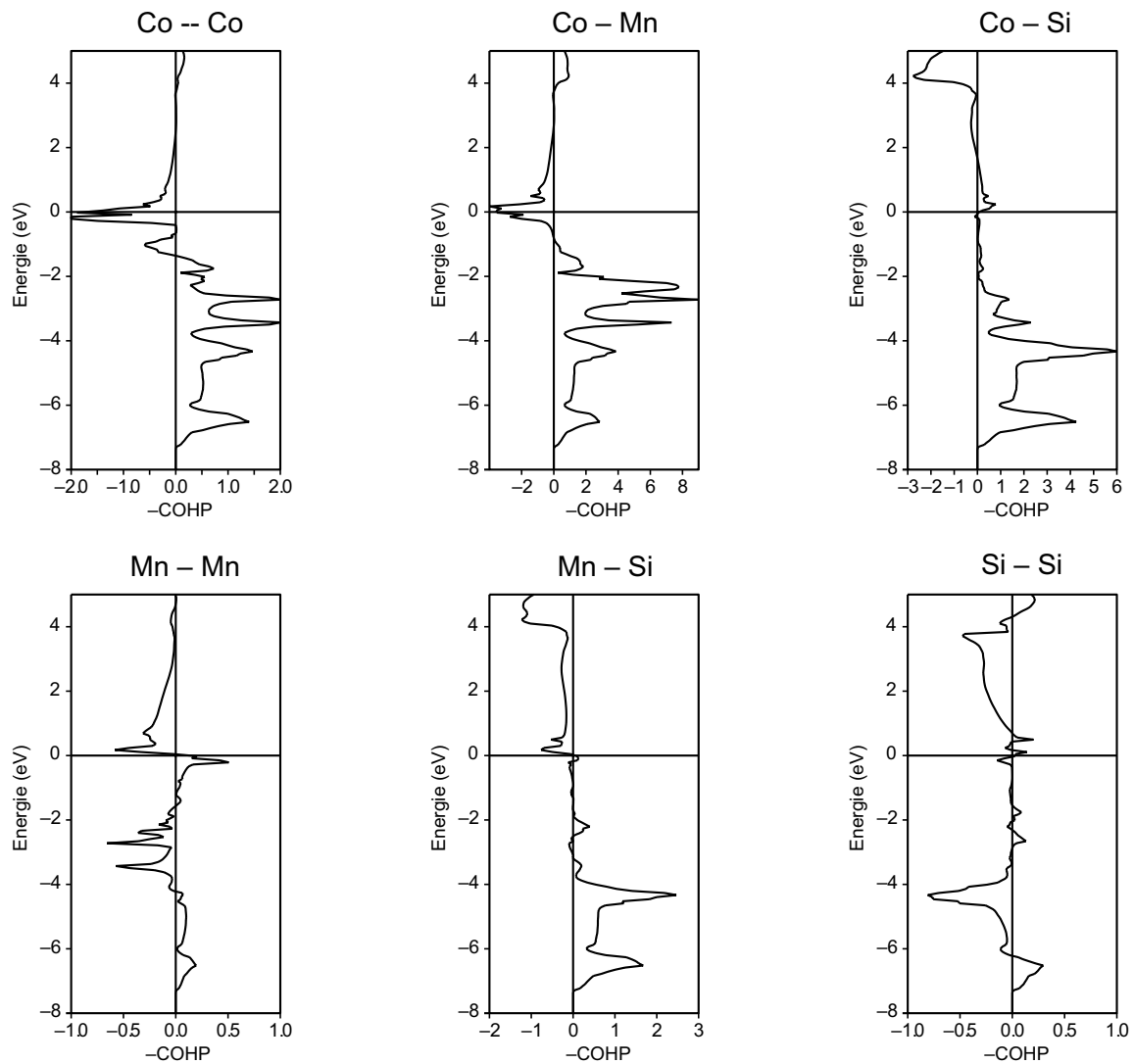
COHPs Co_2MnGa (LDA)

Abbildung A.17: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnSi .

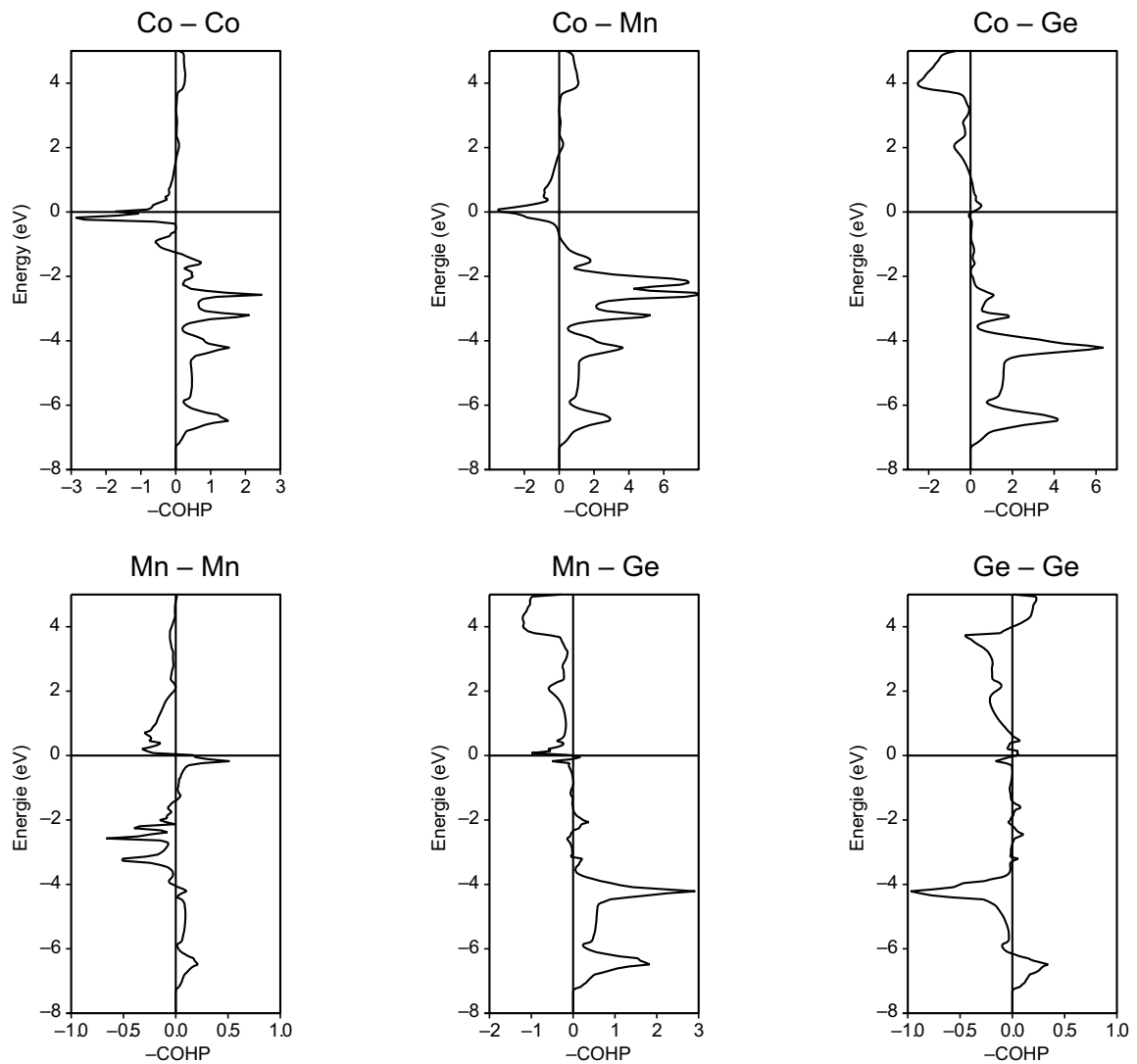
COHPs Co_2MnGe (LDA)

Abbildung A.18: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnGe .

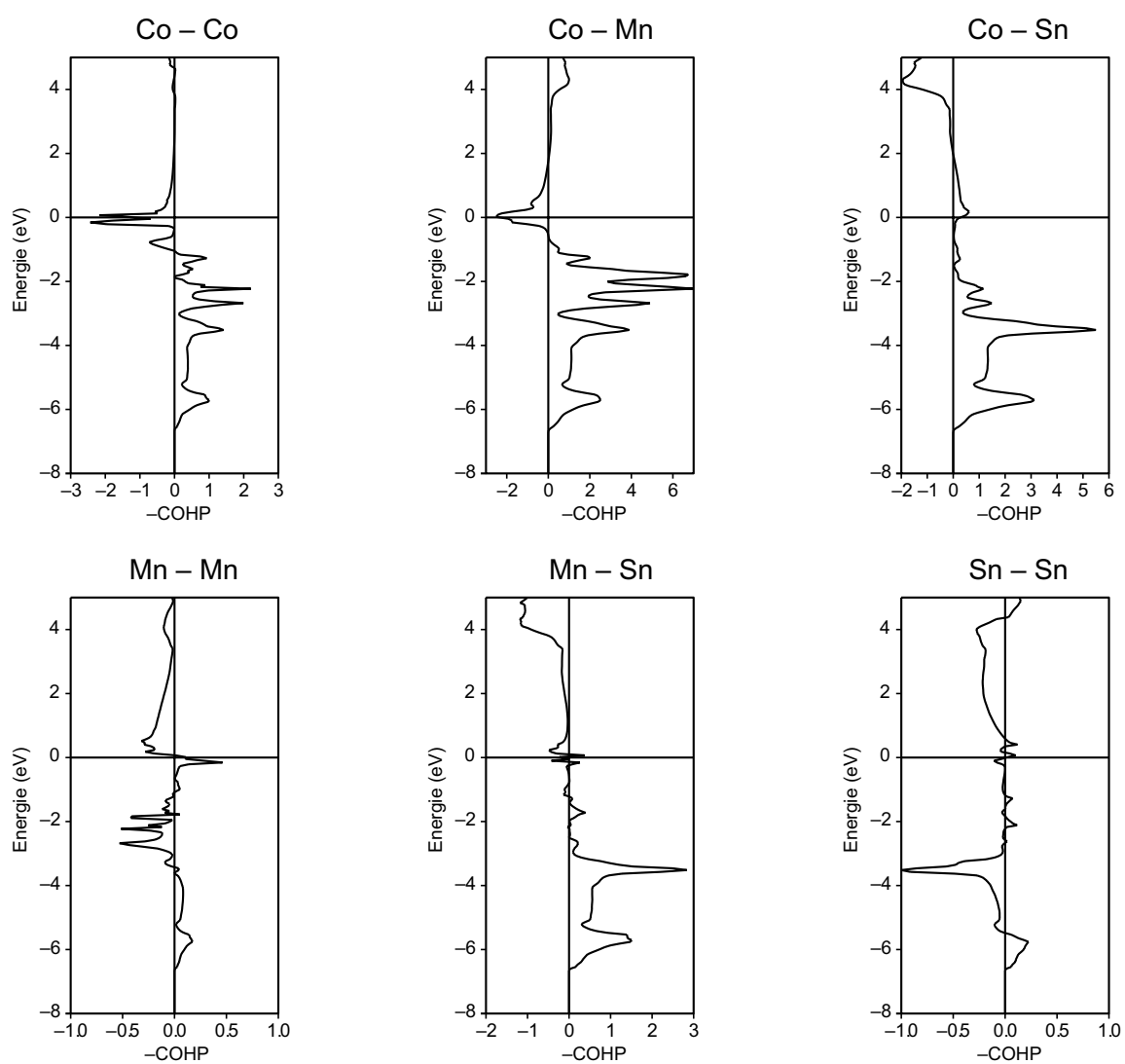
COHPs Co_2MnSn (LDA)

Abbildung A.19: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Co_2MnSn .

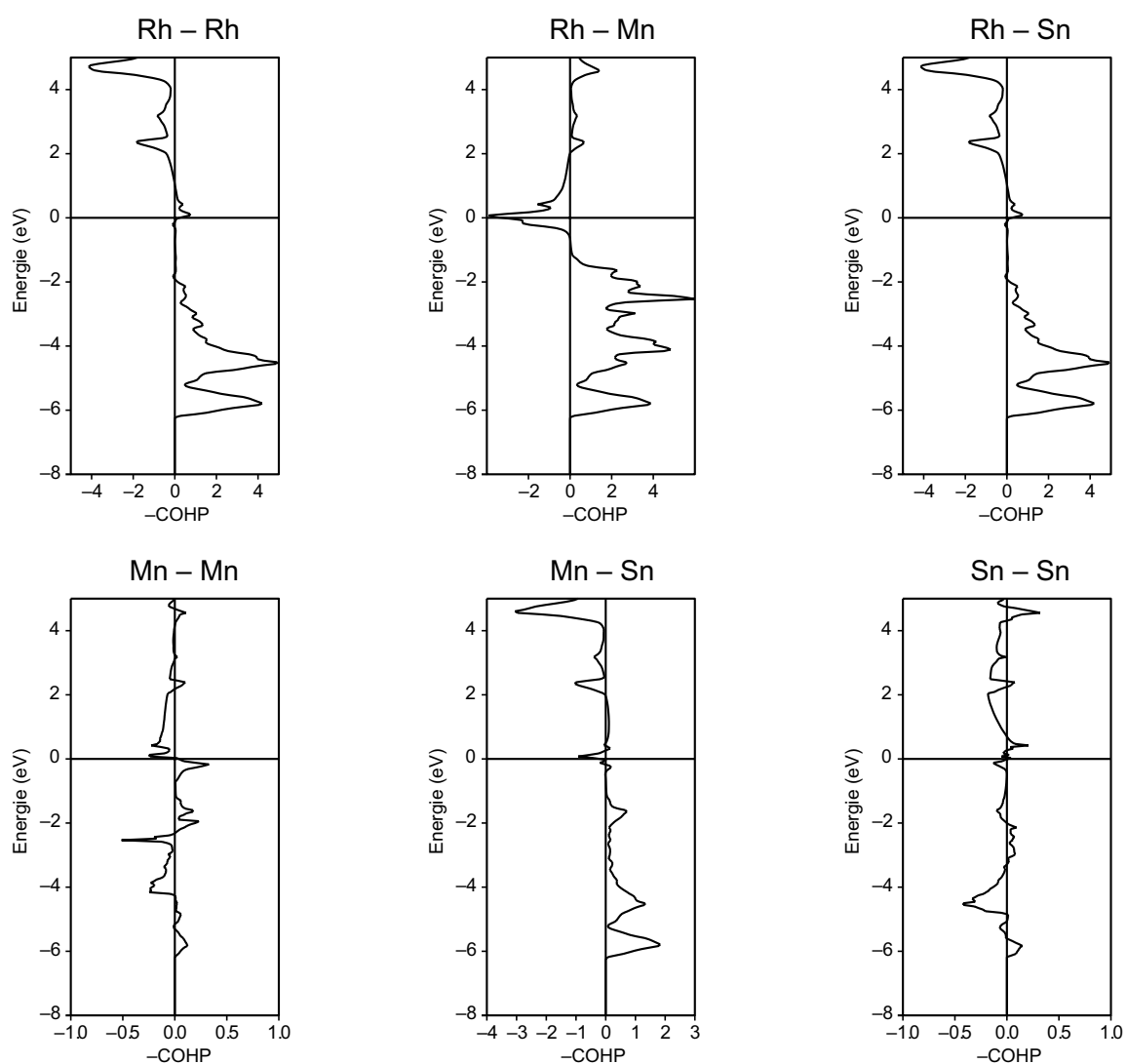
COHPs Rh_2MnSn (LDA)

Abbildung A.20: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Rh_2MnGe .

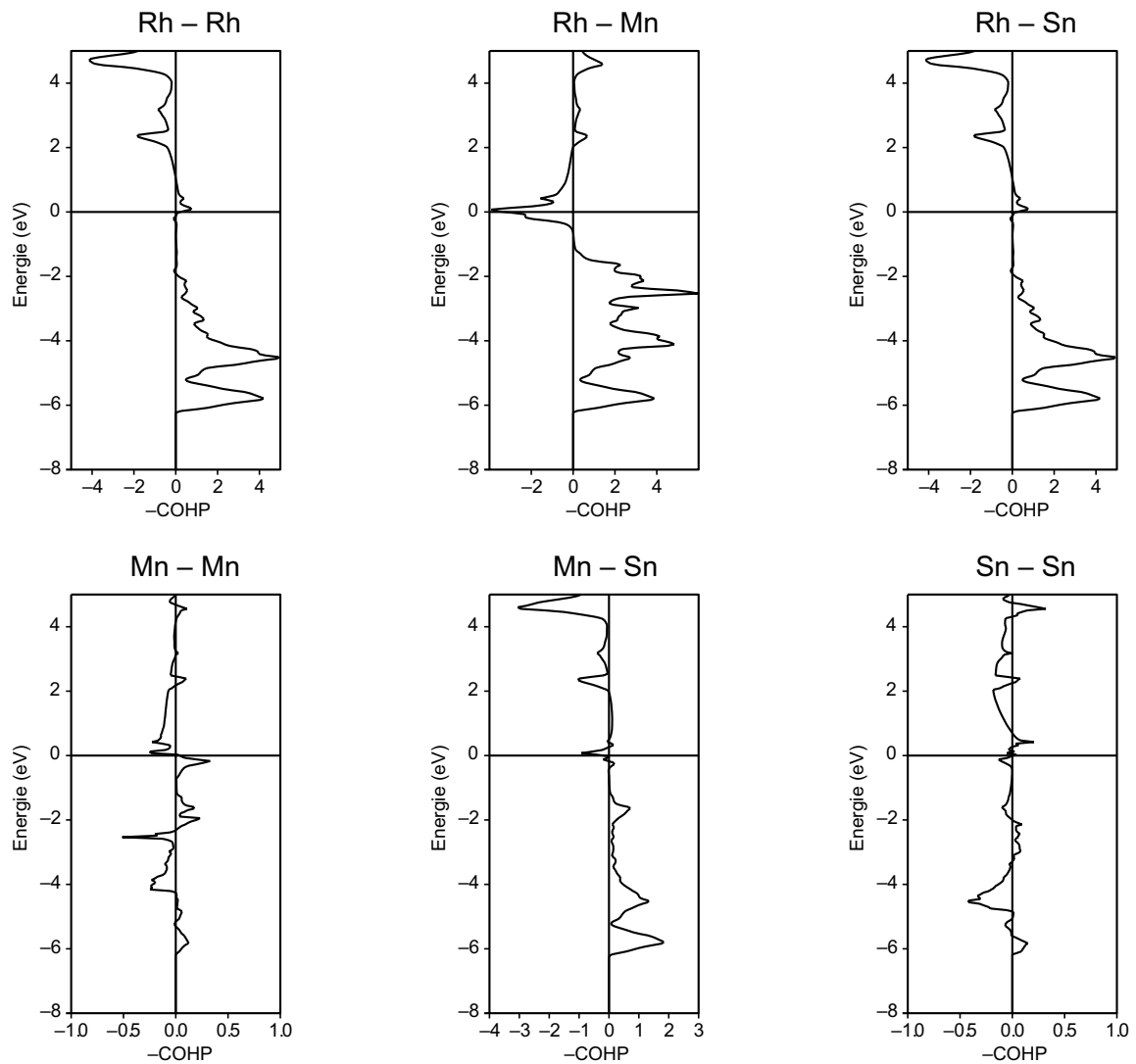
COHPs Rh_2MnSn (LDA)

Abbildung A.21: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Rh_2MnSn .

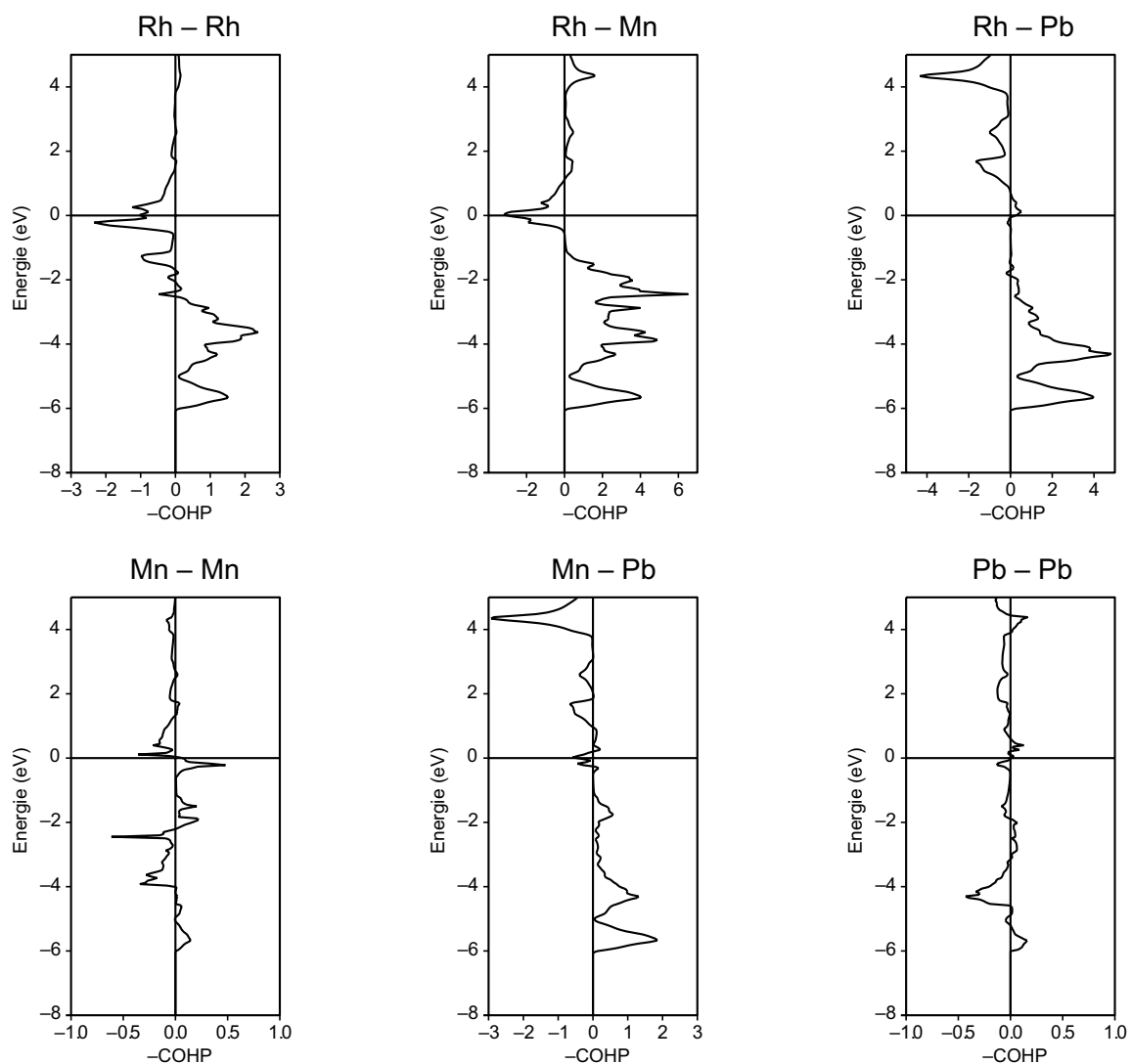
COHPs Rh_2MnPb (LDA)

Abbildung A.22: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Rh_2MnPb .

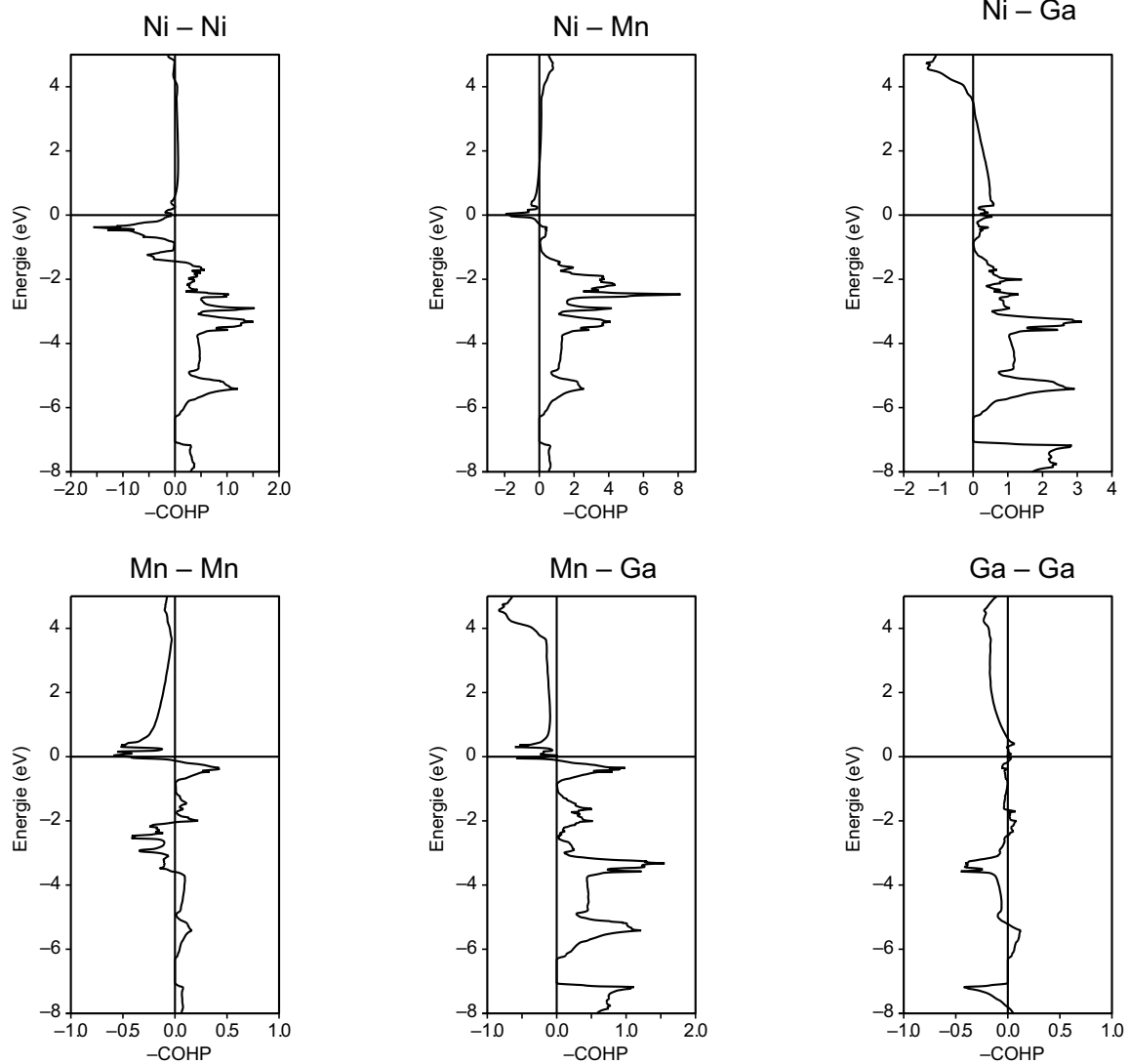
COHPs Ni_2MnGa (LDA)

Abbildung A.23: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Ni_2MnGa .

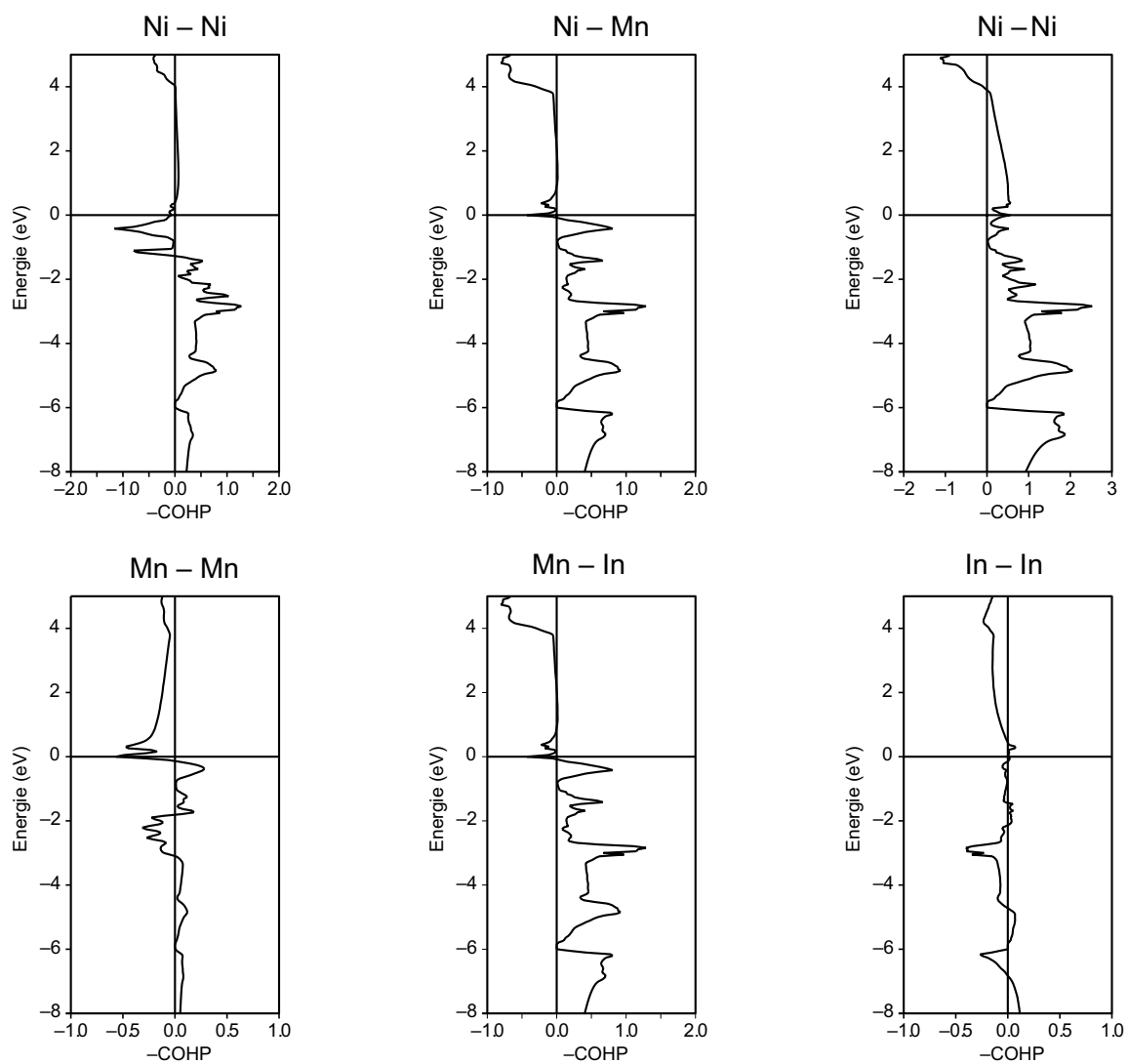
COHPs Ni_2MnGa (LDA)

Abbildung A.24: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Ni_2MnIn .

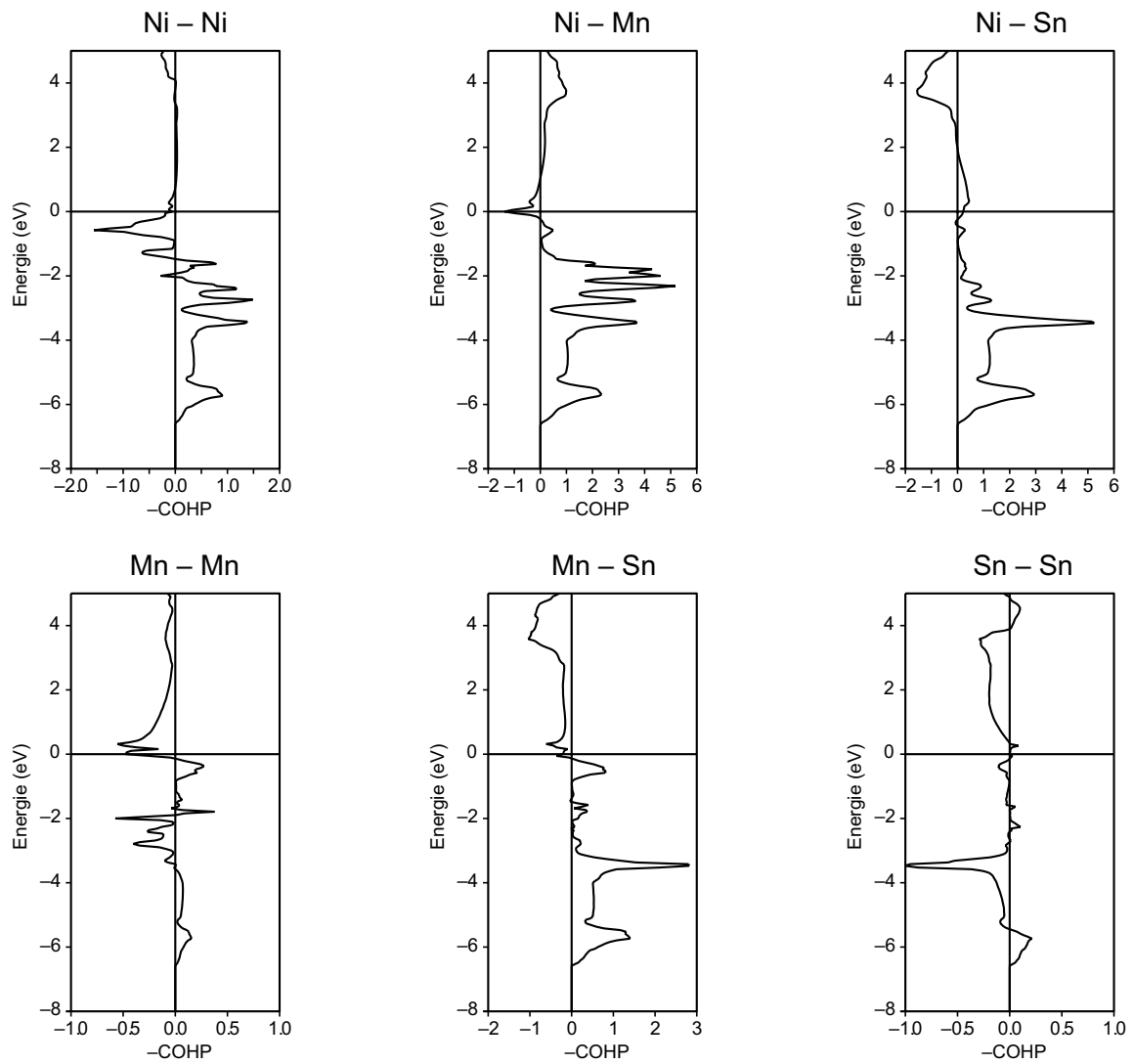
COHPs Ni_2MnSn (LDA)

Abbildung A.25: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Ni_2MnSn .

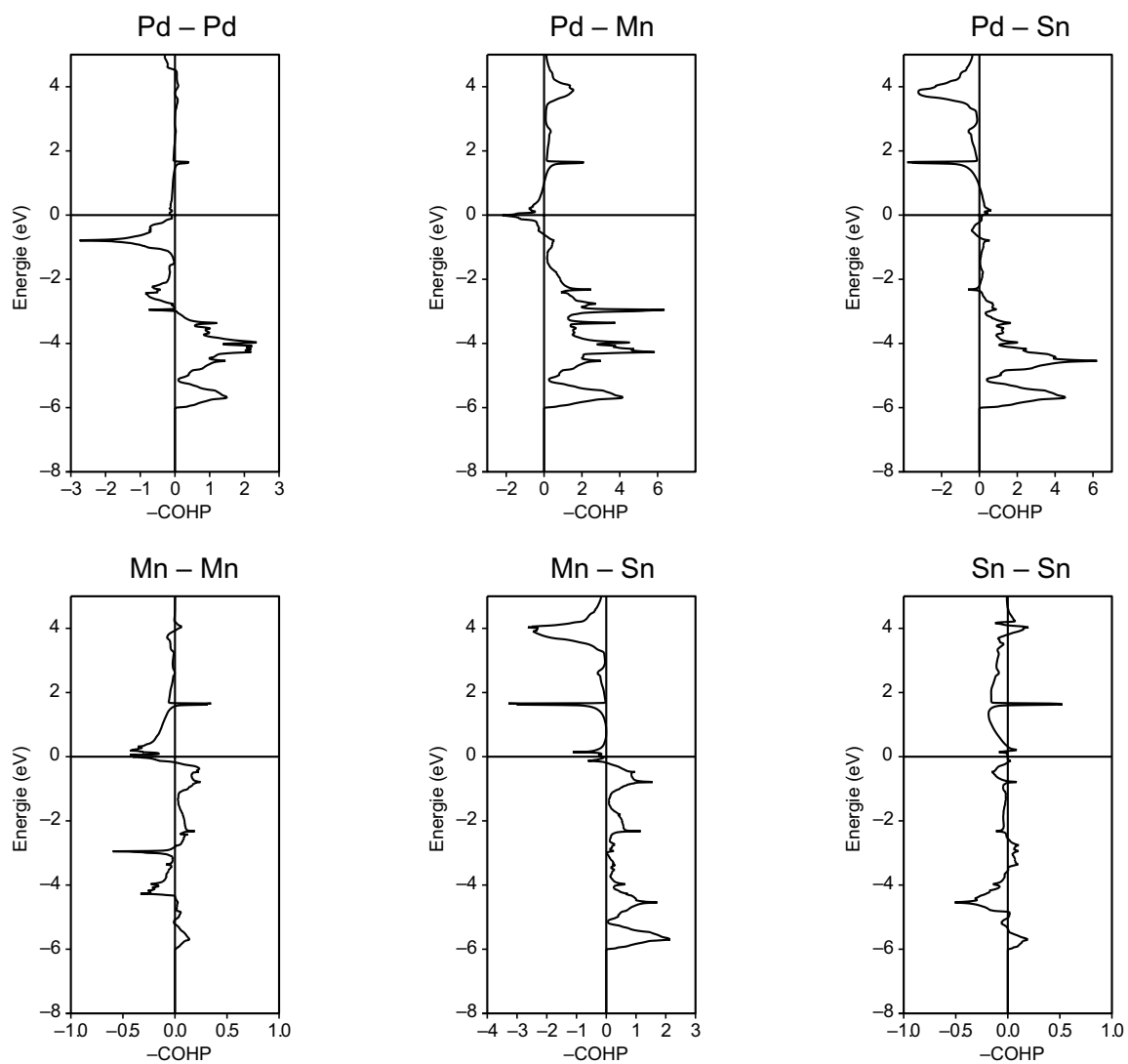
COHPs Pd_2MnSn (LDA)

Abbildung A.26: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Pd_2MnSn .

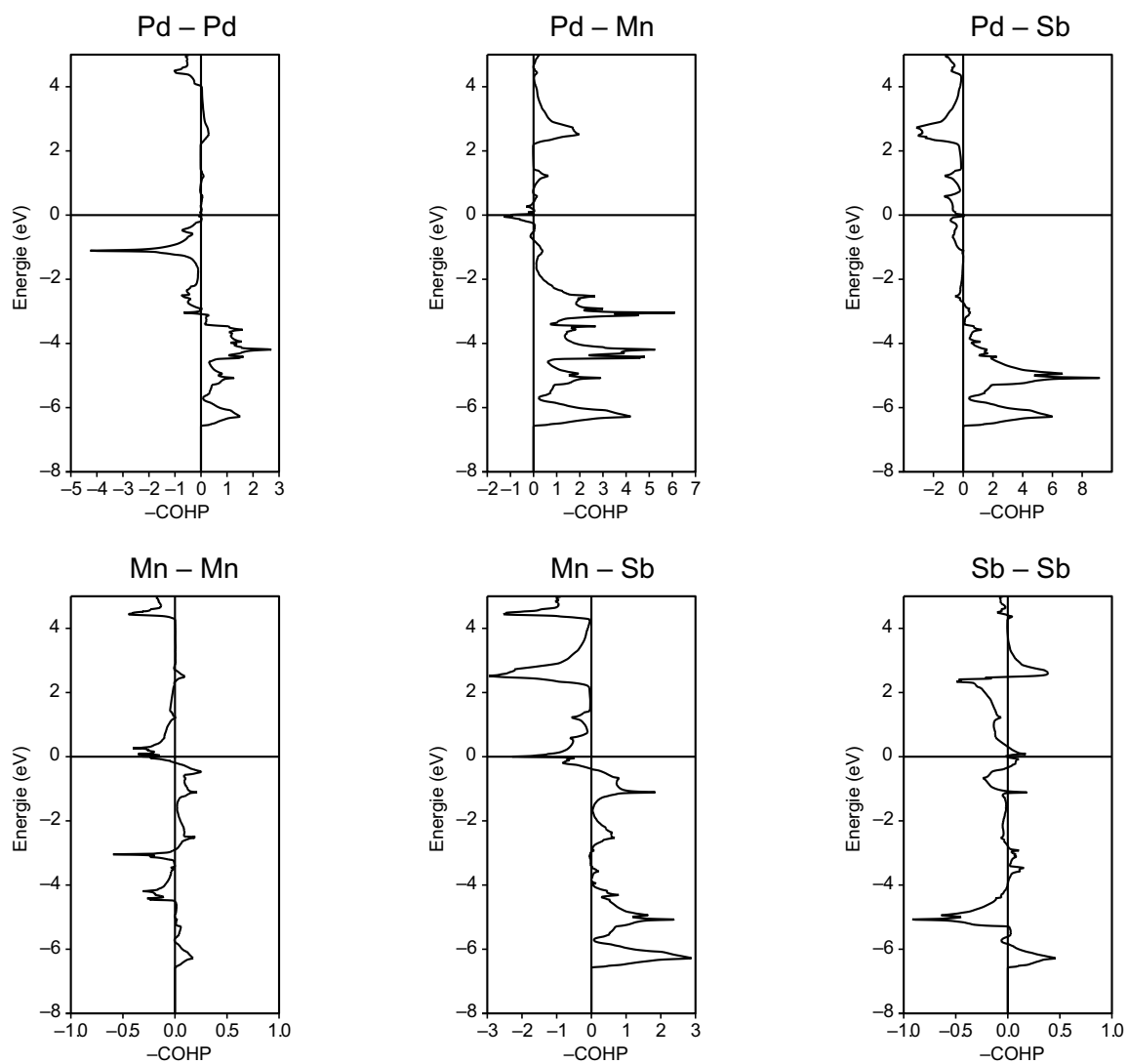
COHPs Pd_2MnSn (LDA)

Abbildung A.27: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Pd_2MnSb .

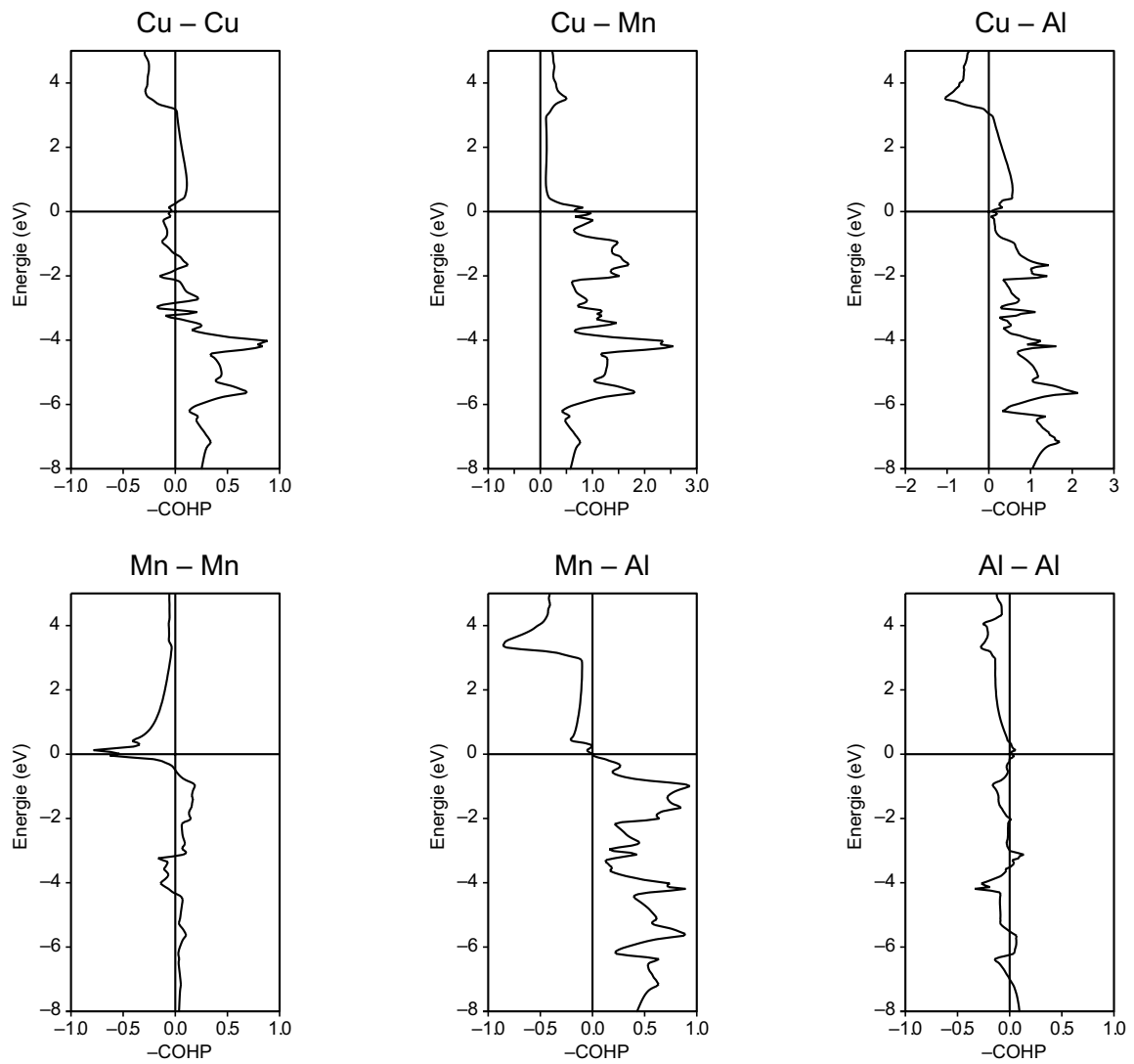
COHPs Cu_2MnAl (LDA)

Abbildung A.28: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Cu_2MnAl .

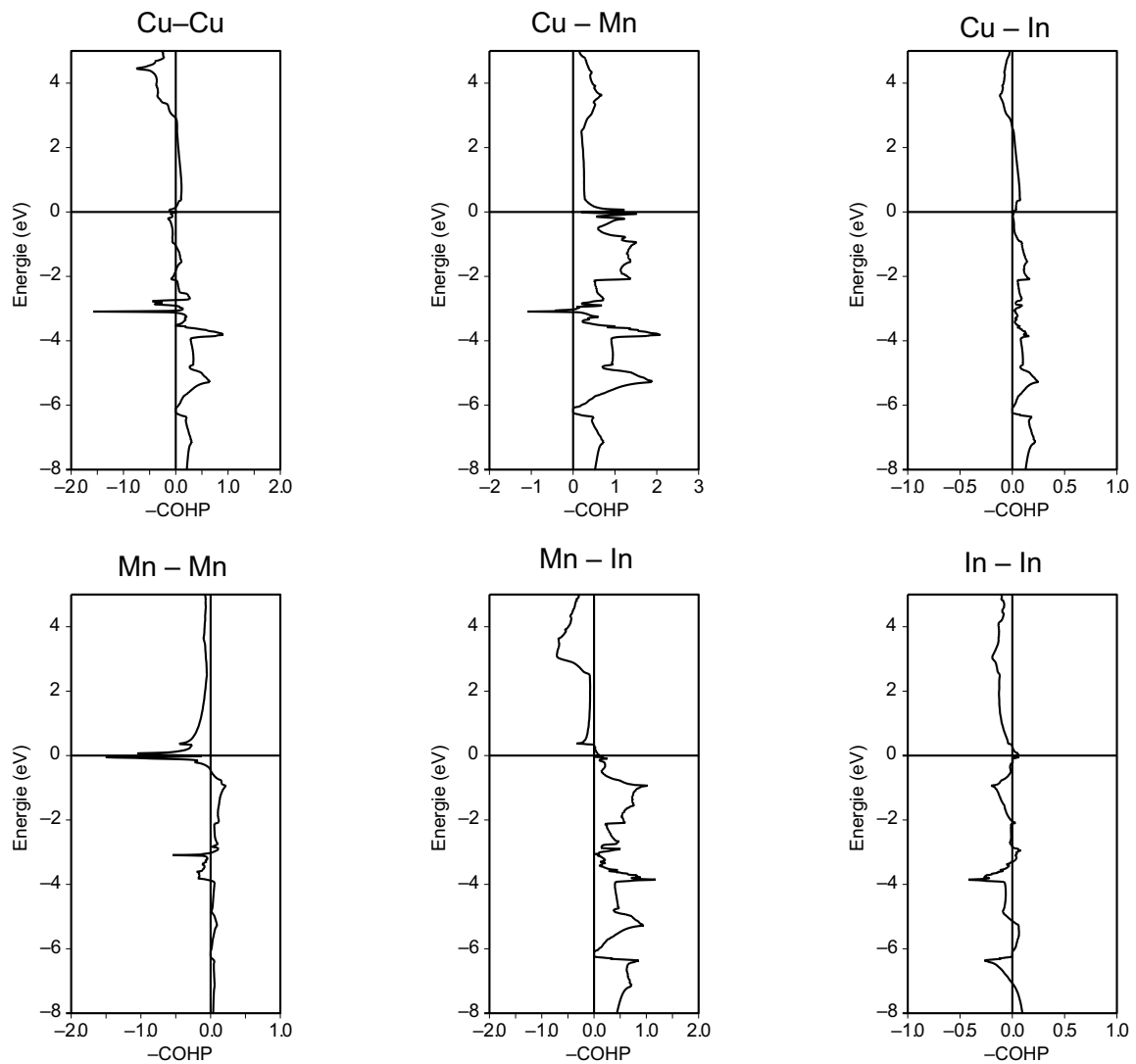
COHPs Cu_2MnIn (LDA)

Abbildung A.29: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Cu_2MnIn .

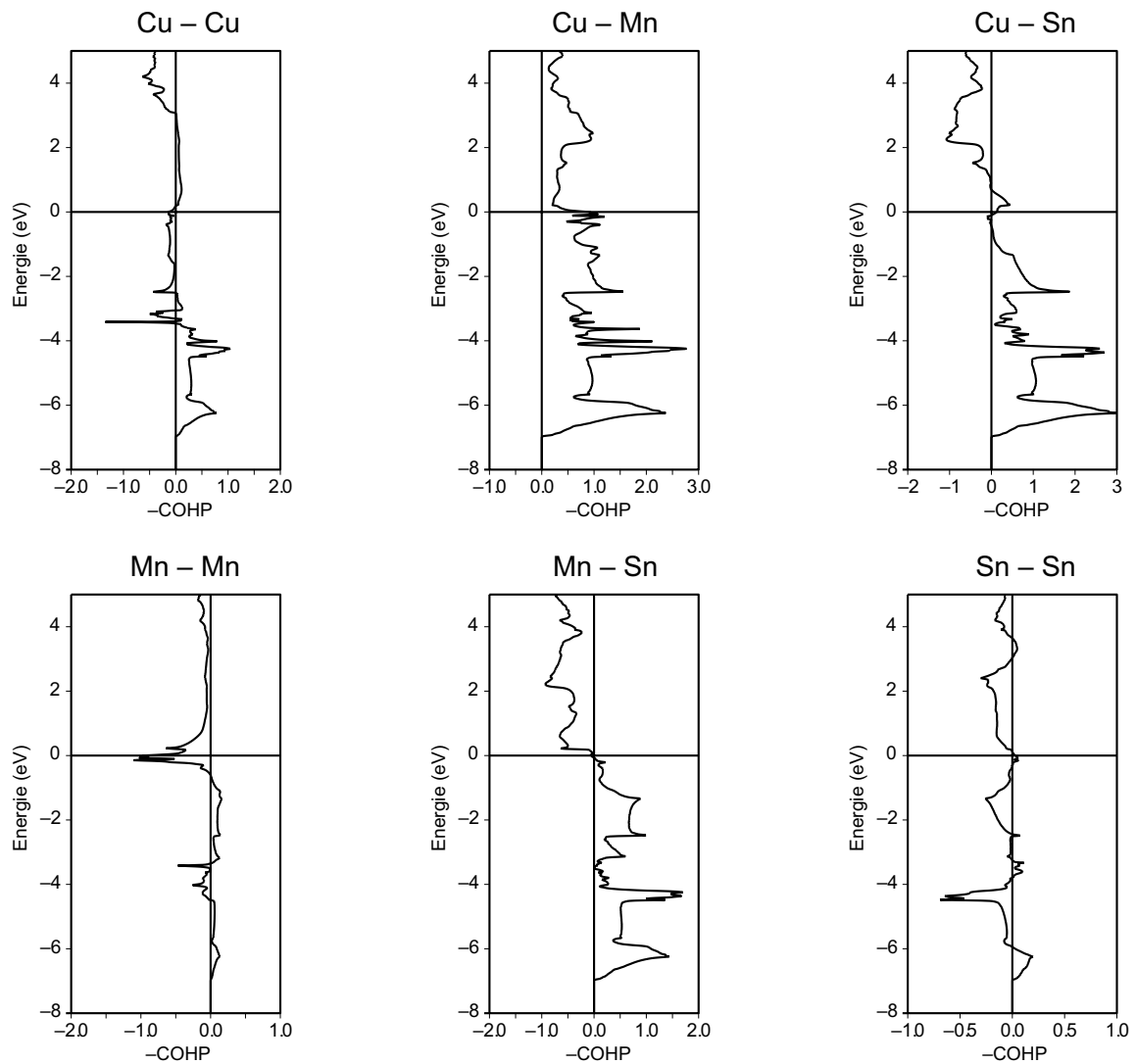
COHPs Cu_2MnSn (LDA)

Abbildung A.30: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der unmagnetischen Legierung Cu_2MnSn .

A.2.2 COHP-Kurven in magnetischem Zustand (LSDA)

COHPs Co_2MnGa (LSDA)

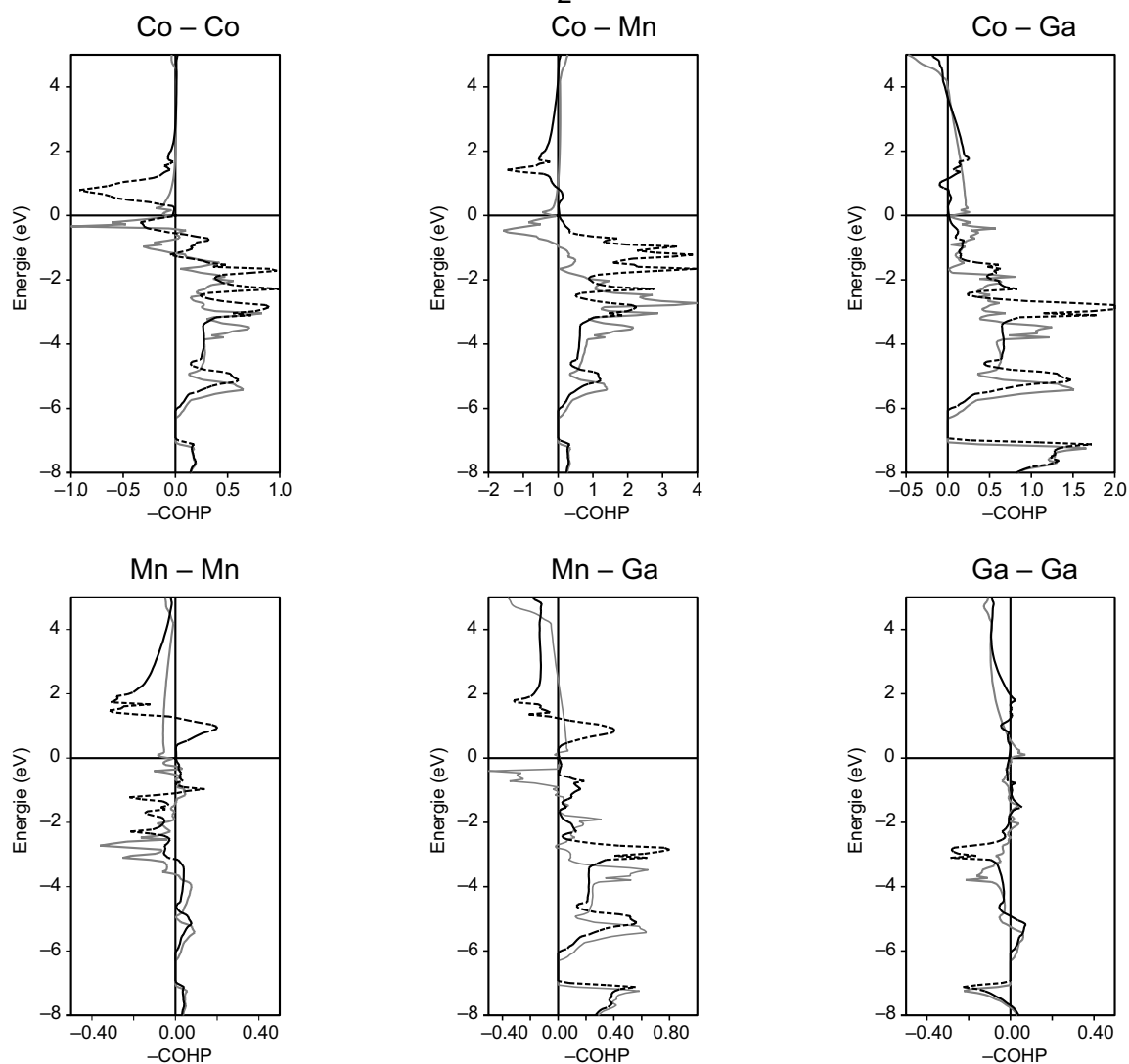


Abbildung A.31: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Co_2MnGa .

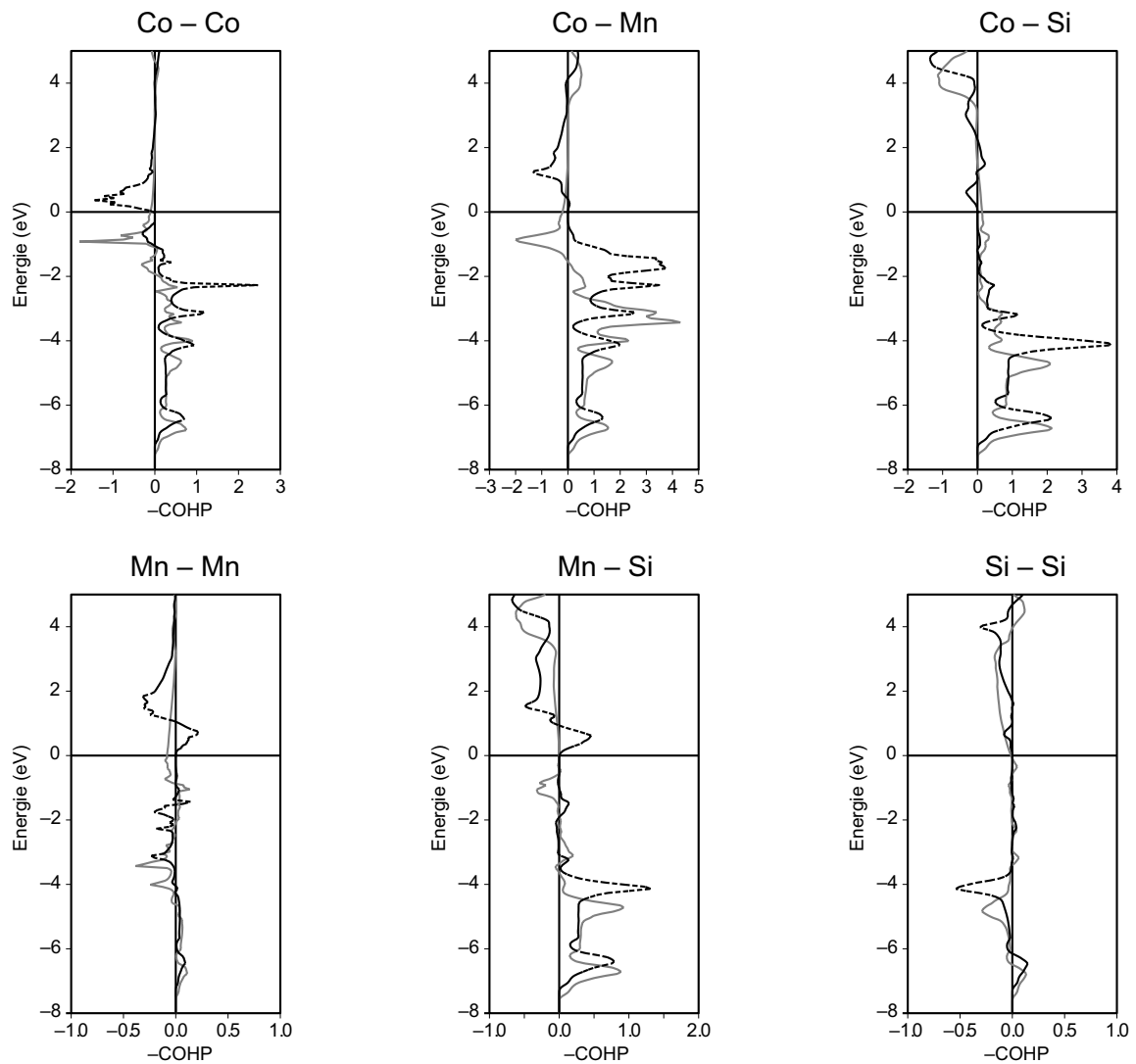
COHPs Co_2MnSi (LSDA)

Abbildung A.32: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Co_2MnSi .

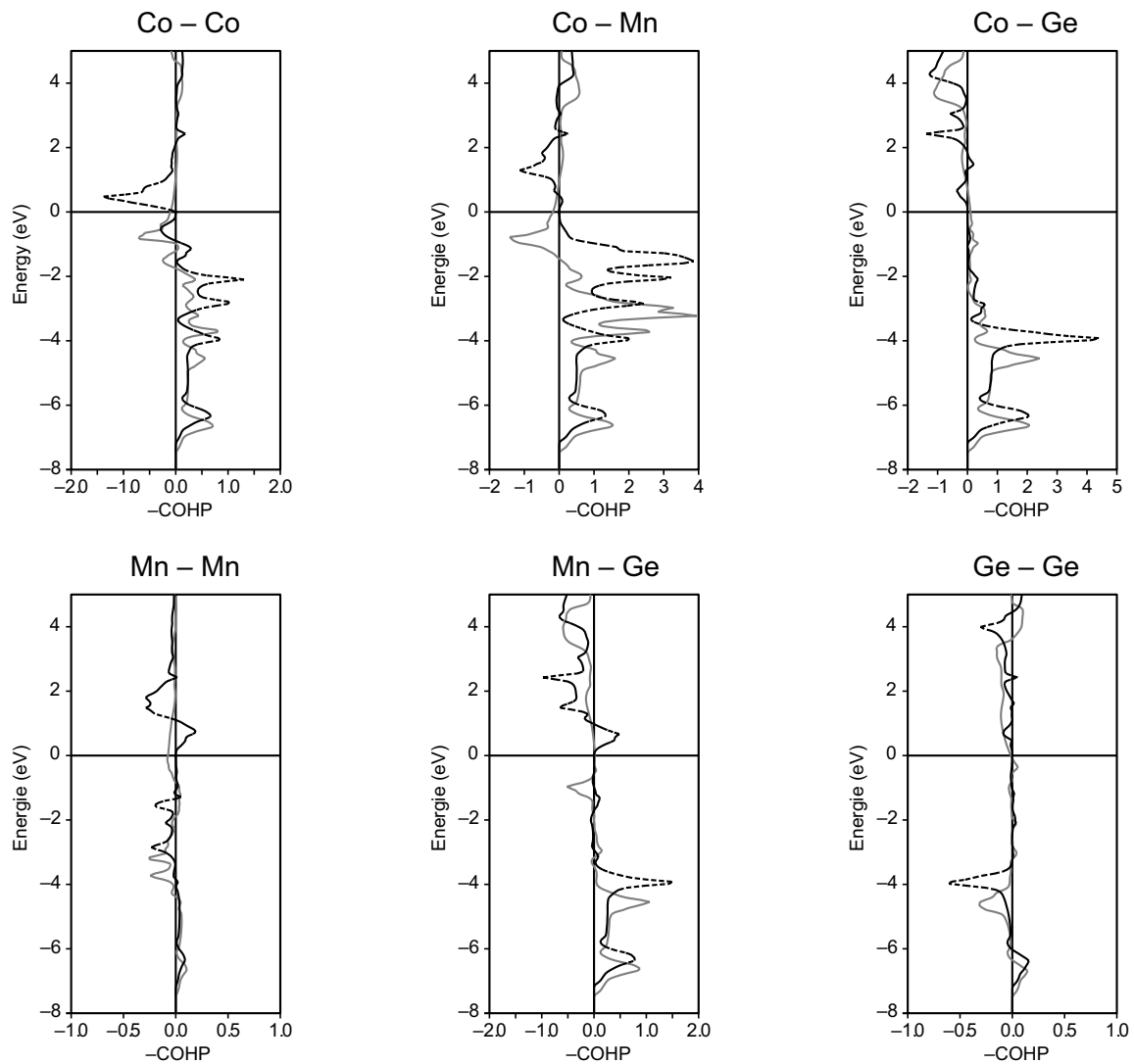
COHPs Co_2MnGe (LSDA)

Abbildung A.33: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Co_2MnGe .

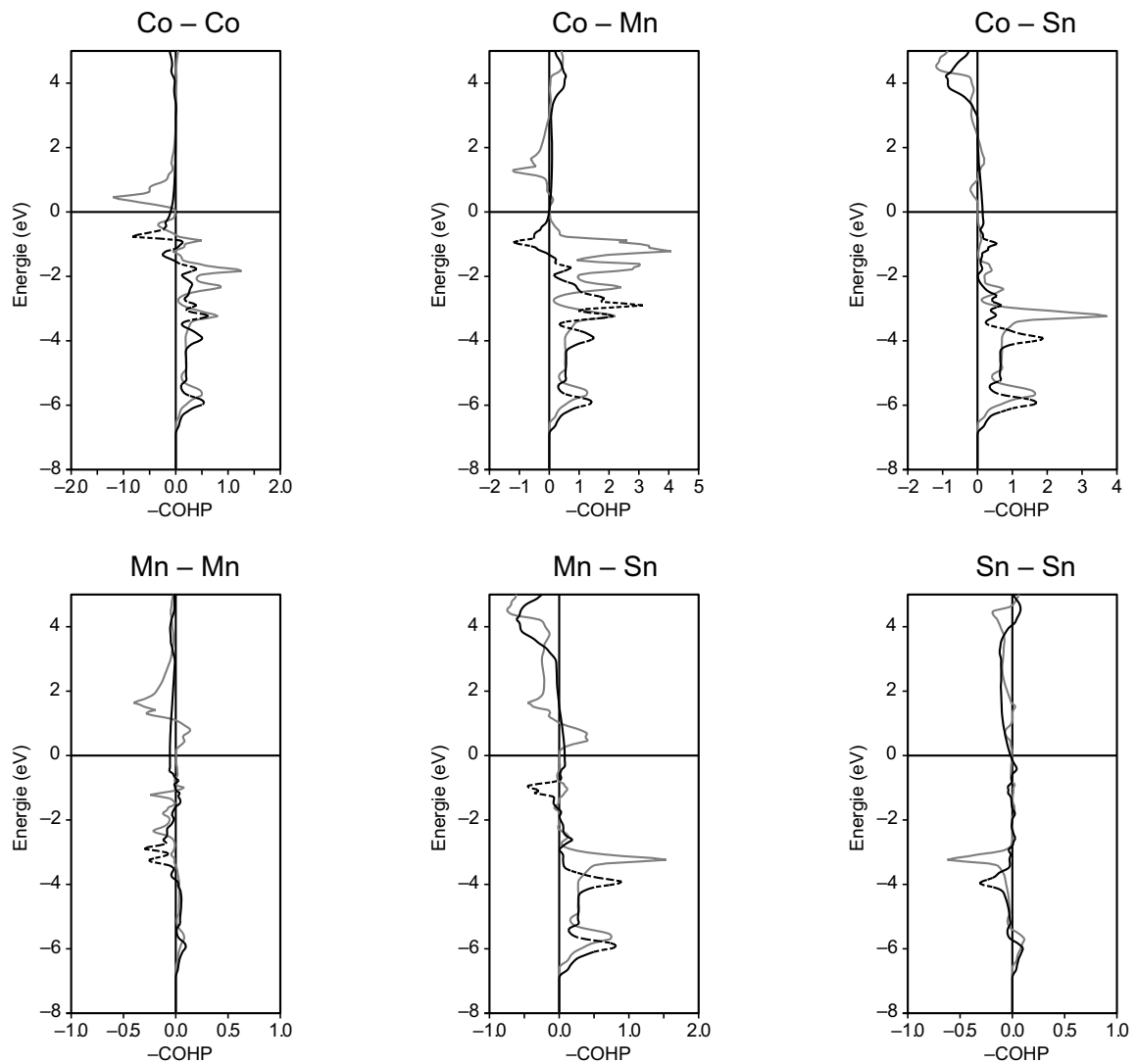
COHPs Co_2MnSn (LSDA)

Abbildung A.34: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Co_2MnGa .

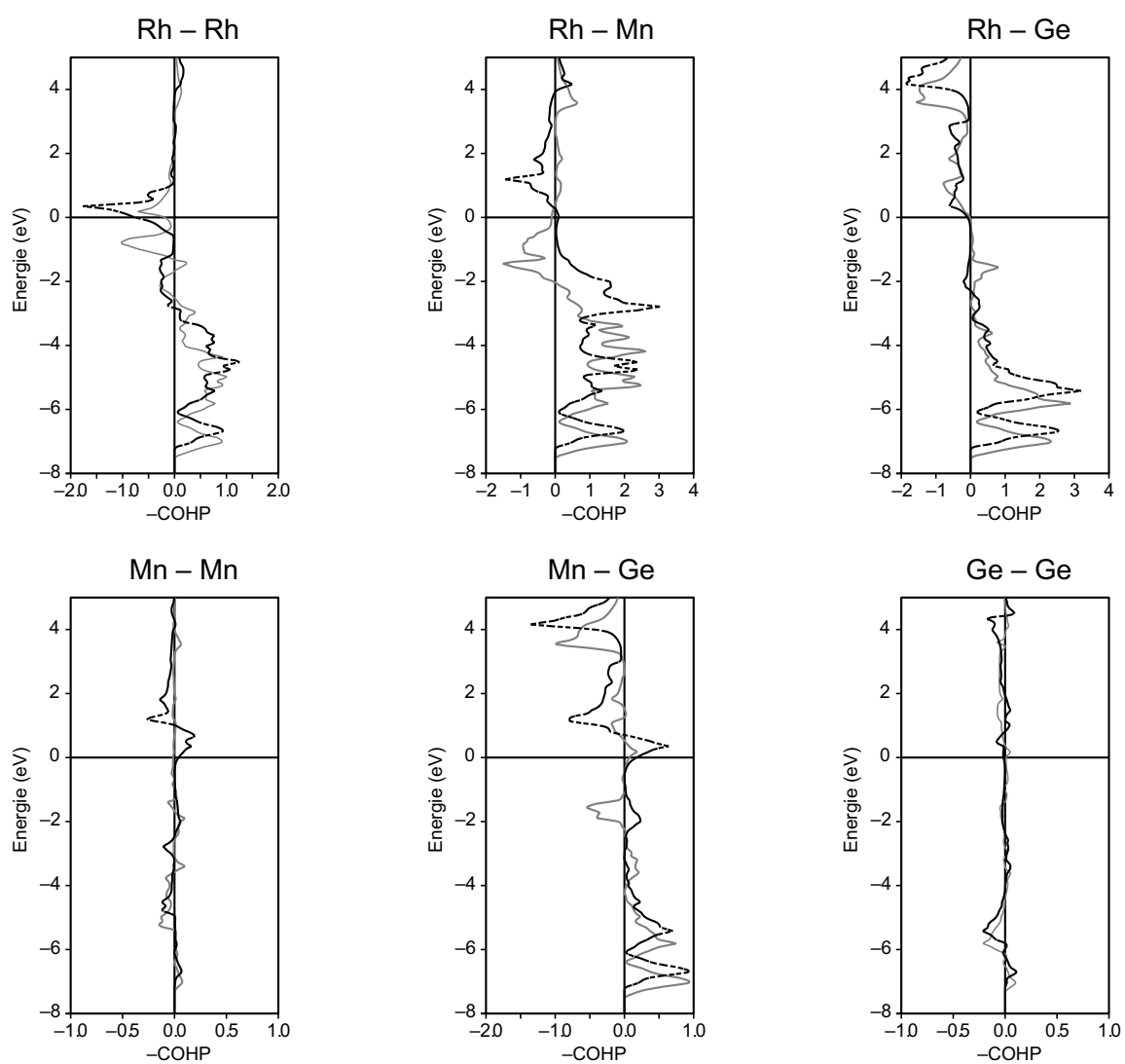
COHPs Rh_2MnGe (LSDA)

Abbildung A.35: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Rh_2MnGe .

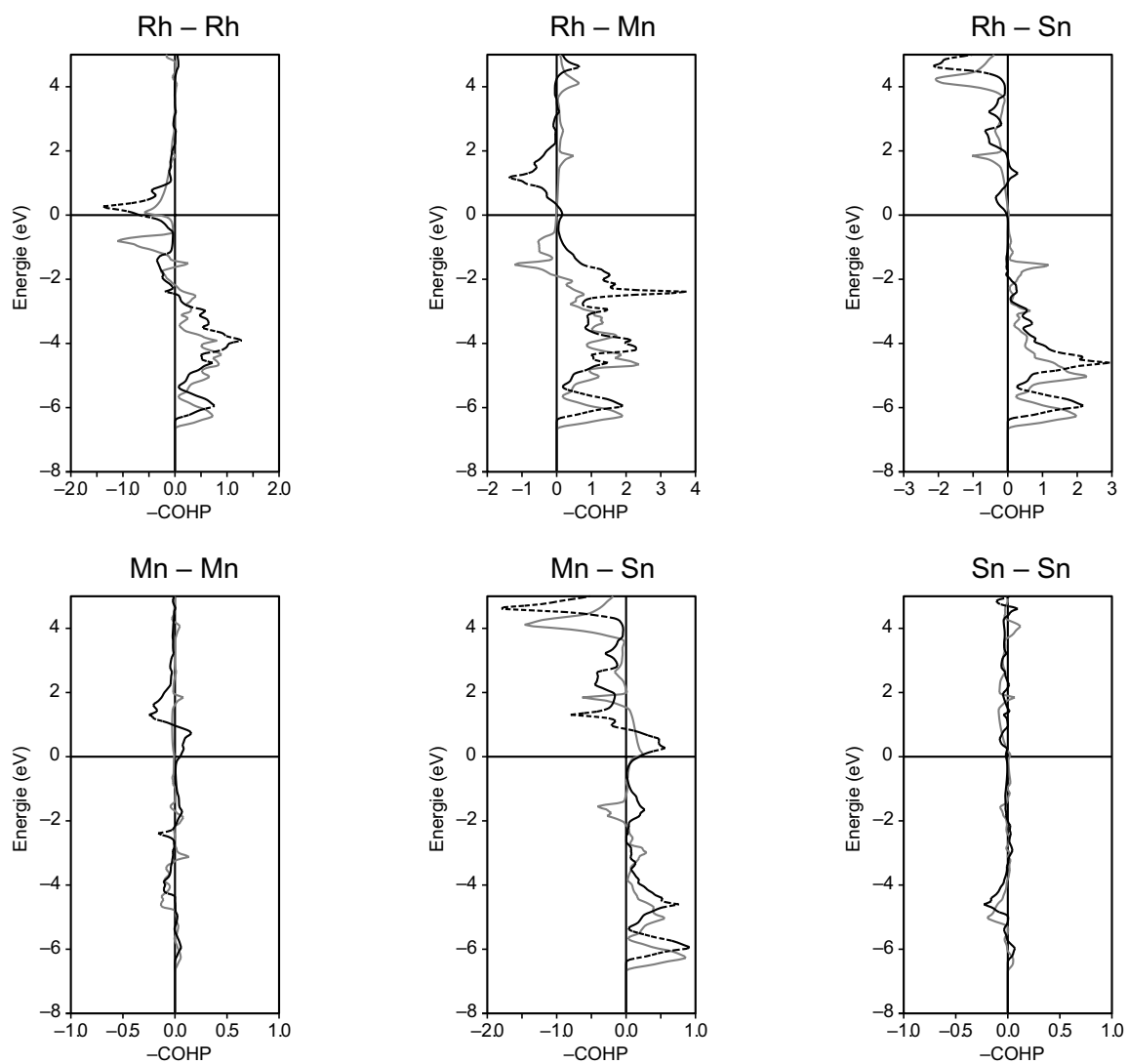
COHPs Rh_2MnSn (LSDA)

Abbildung A.36: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Rh_2MnSn .

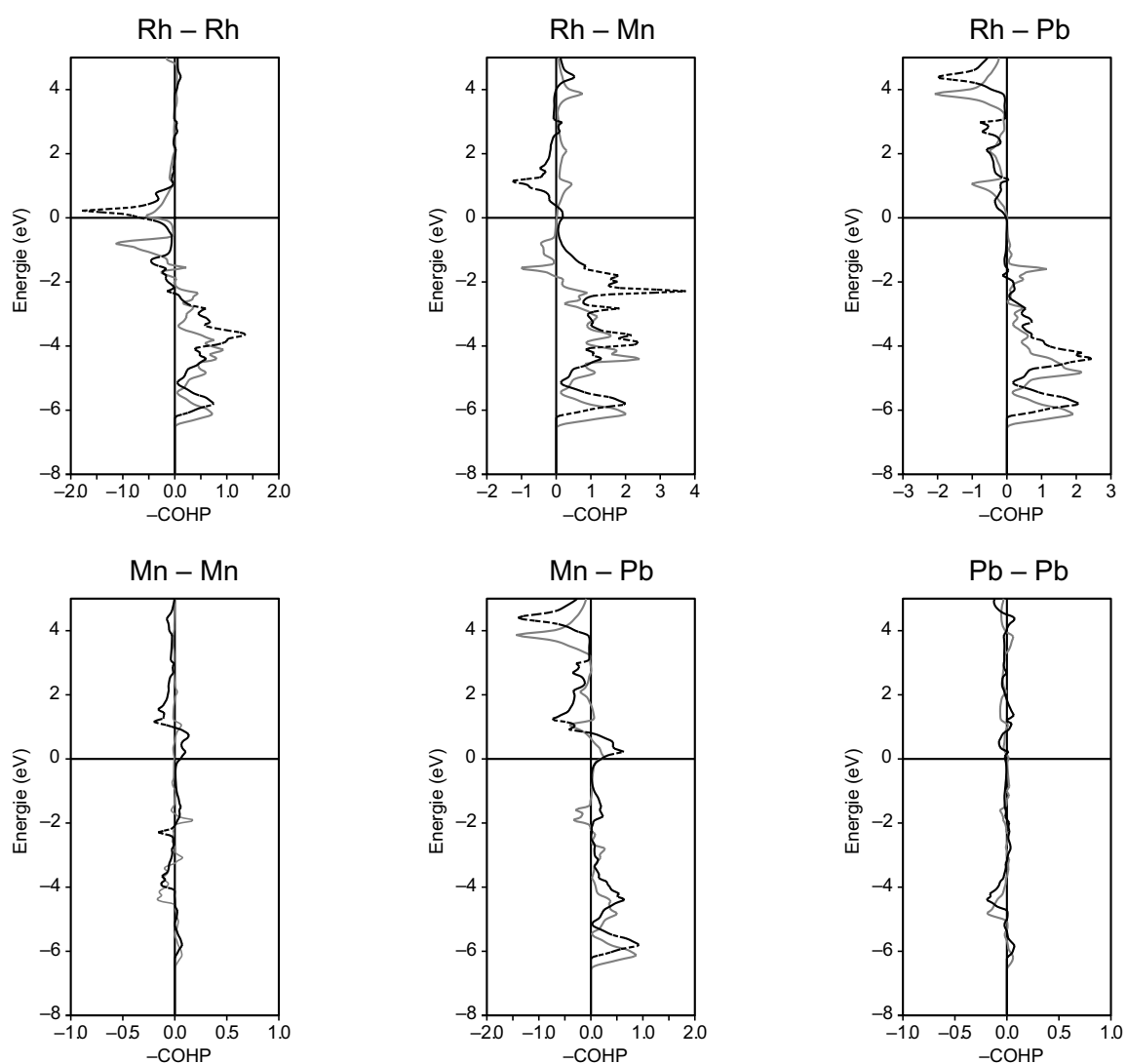
COHPs Rh_2MnPb (LSDA)

Abbildung A.37: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Rh_2MnPb .

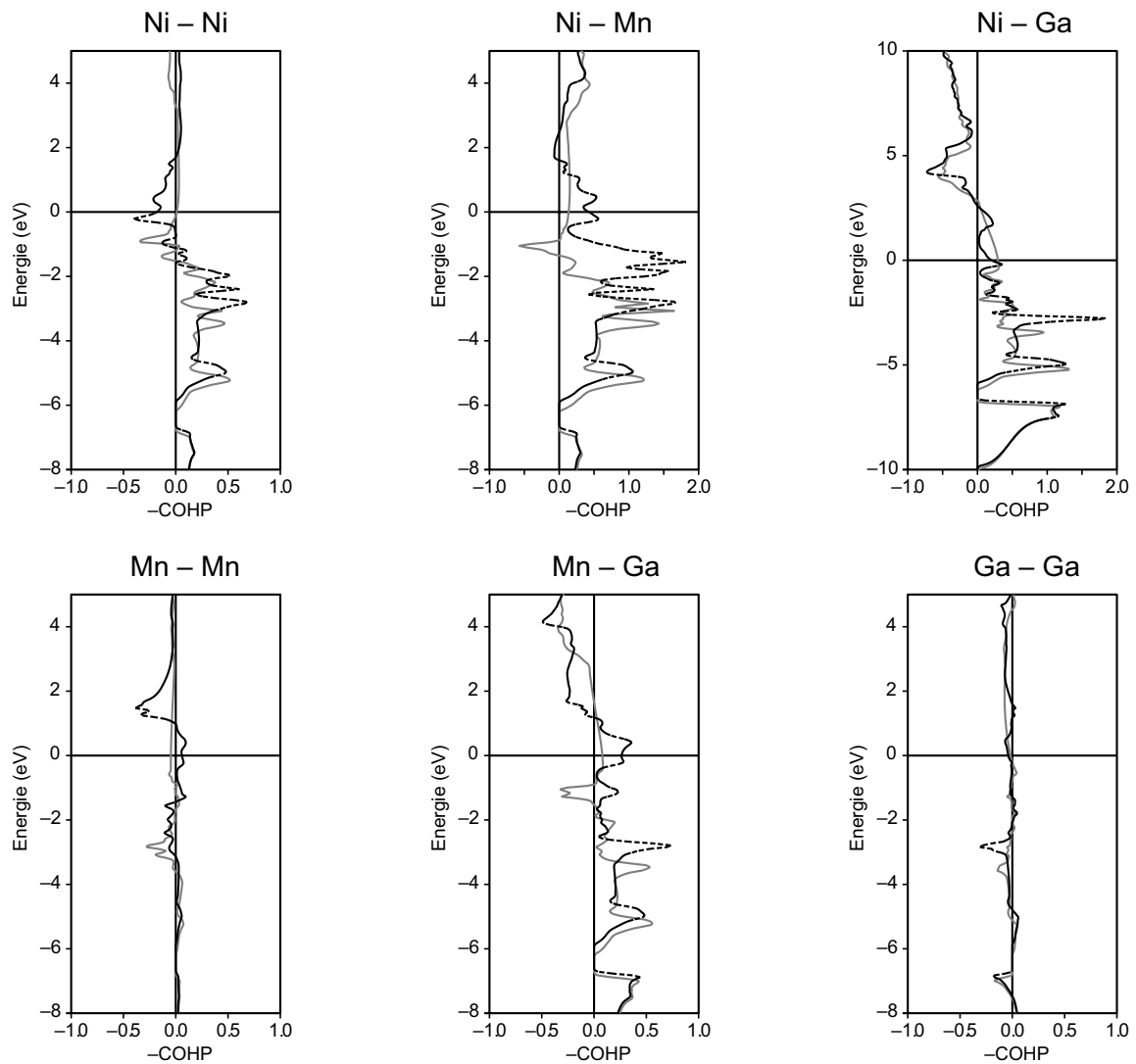
COHPs Ni_2MnGa (LSDA)

Abbildung A.38: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Ni_2MnGa .

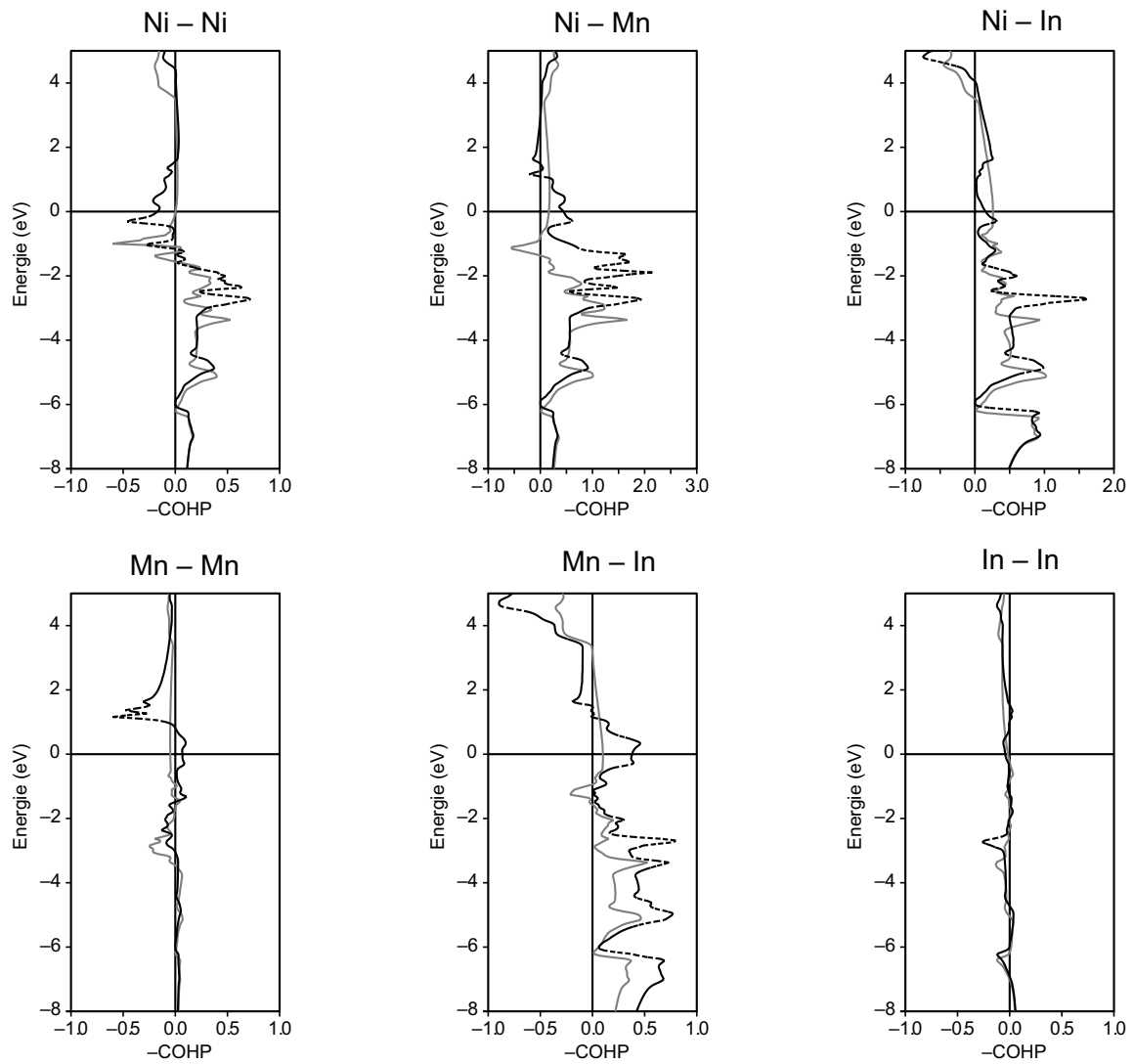
COHPs Ni_2MnIn (LSDA)

Abbildung A.39: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Ni_2MnIn .

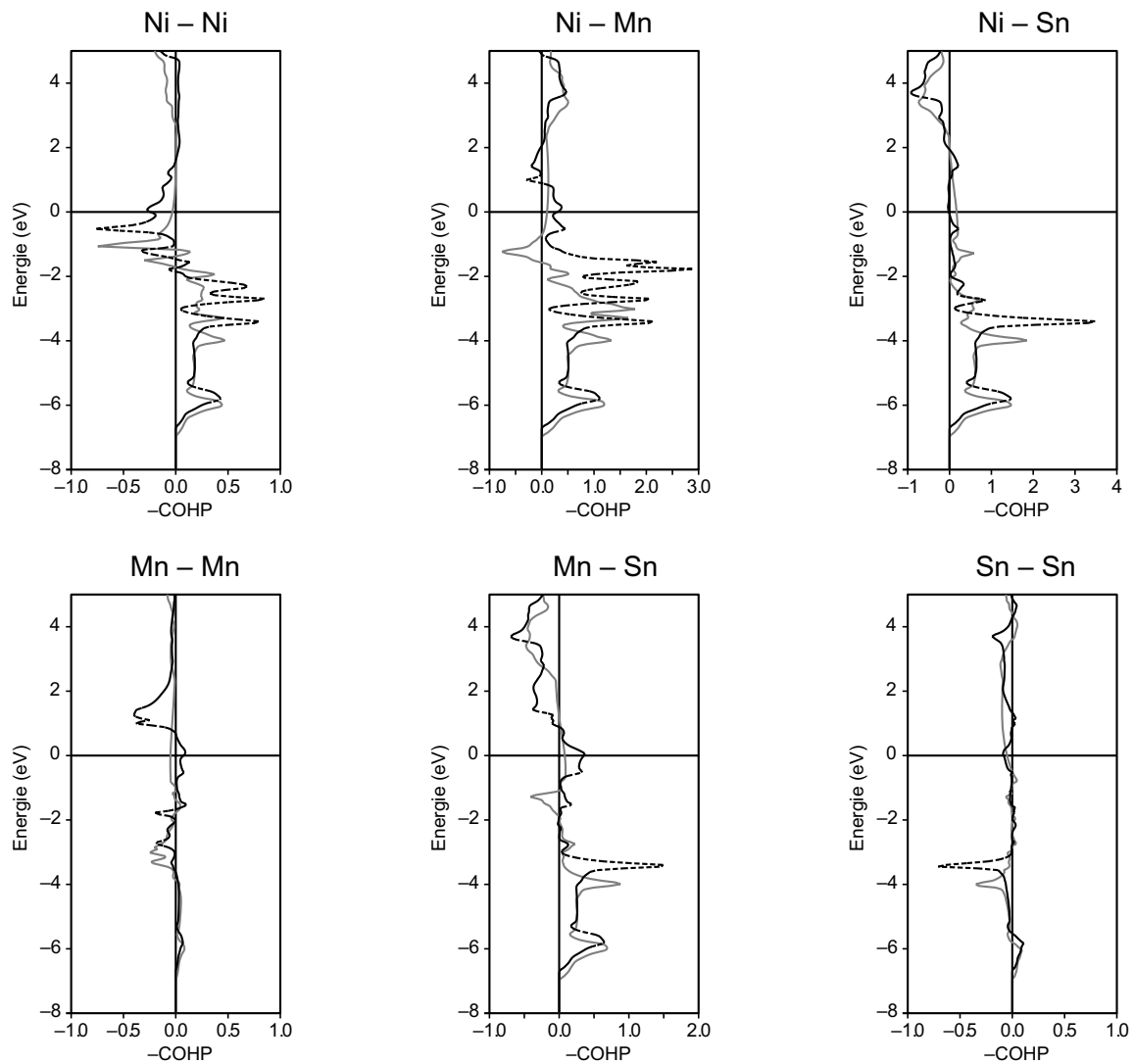
COHPs Ni_2MnSn (LSDA)

Abbildung A.40: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Ni_2MnSn .

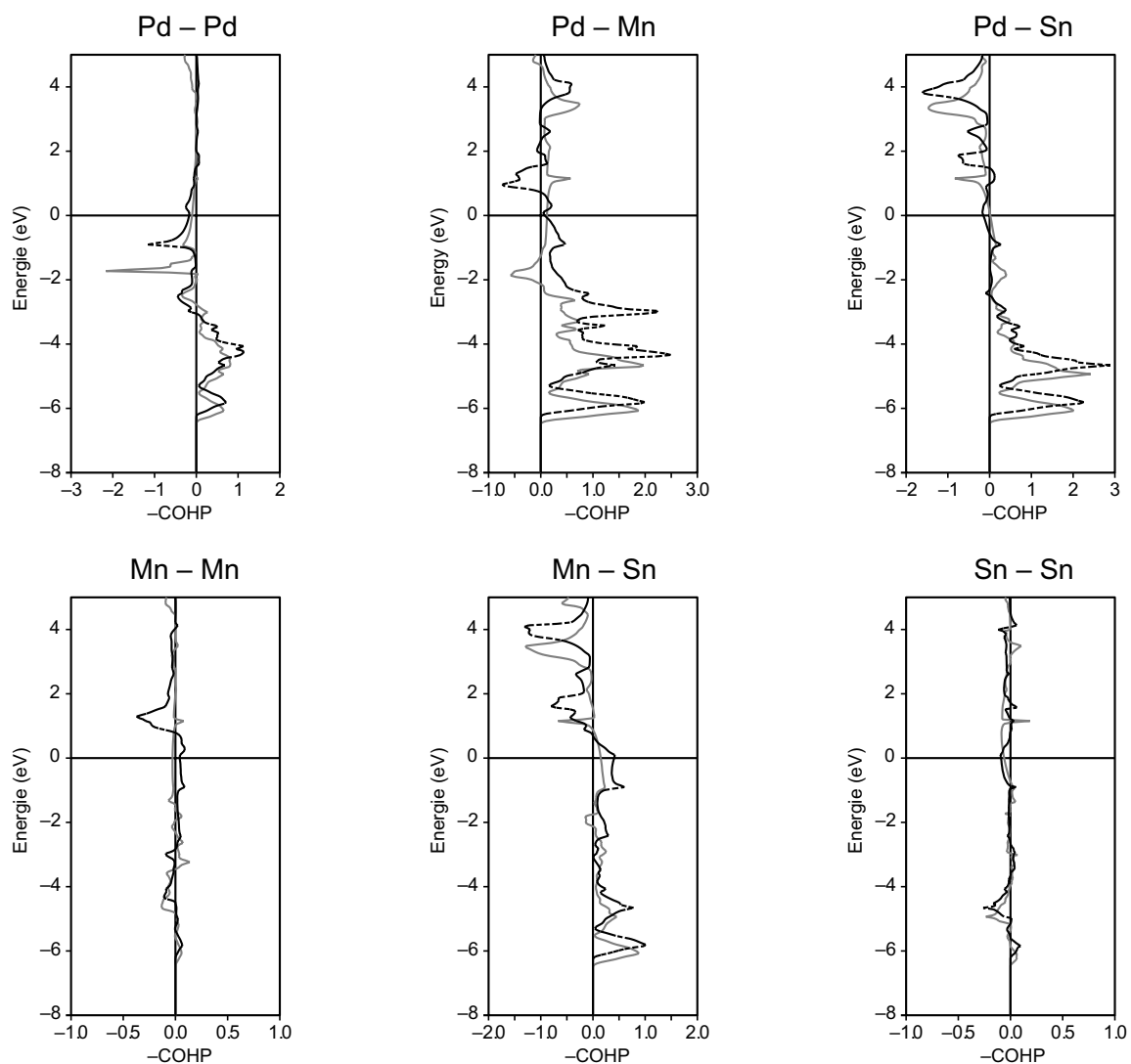
COHPs Pd_2MnSn (LSDA)

Abbildung A.41: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Pd_2MnSn .

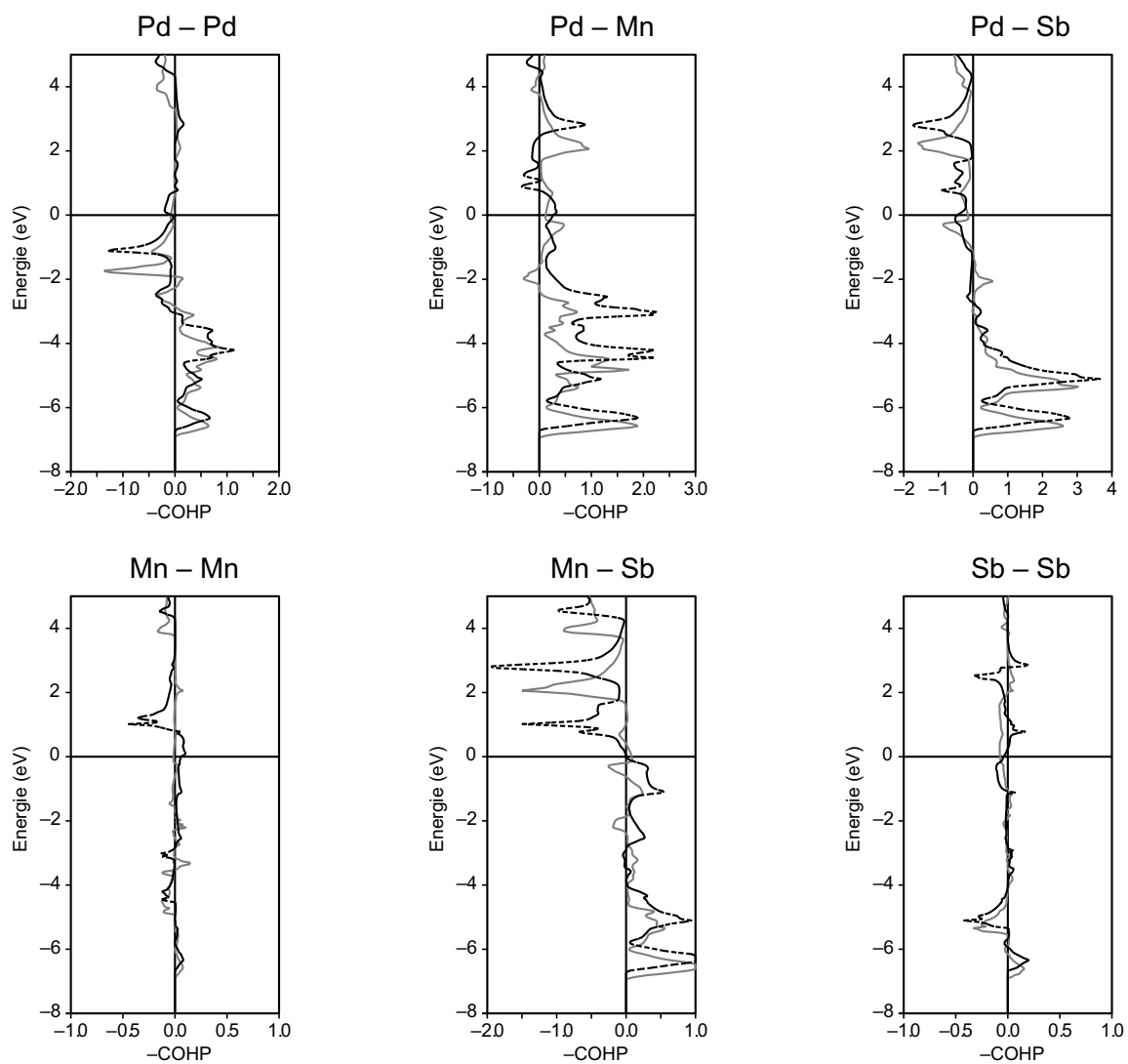
COHPs Pd_2MnSb (LSDA)

Abbildung A.42: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Pd_2MnSb .

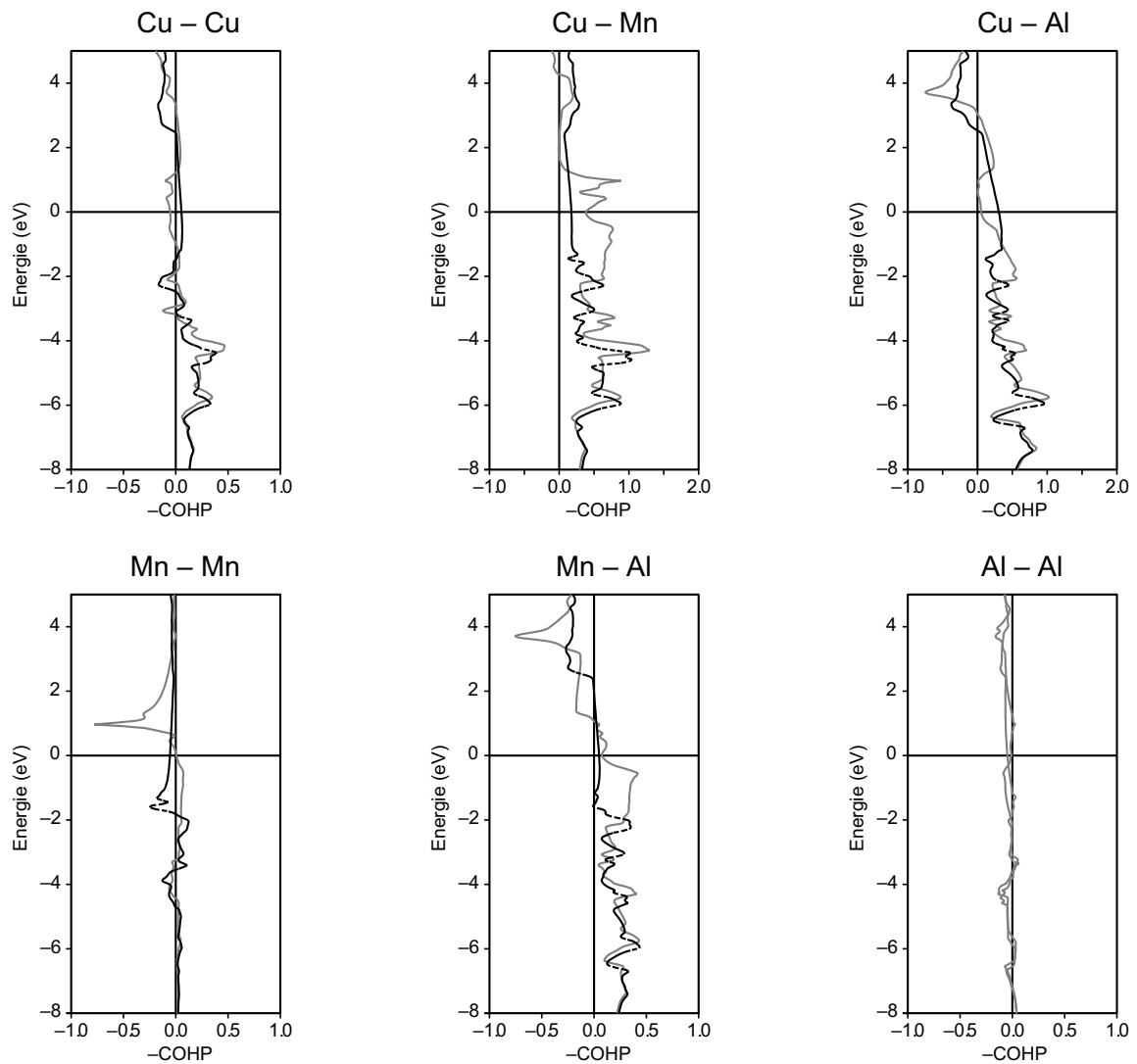
COHPs Cu_2MnAl (LSDA)

Abbildung A.43: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Cu_2MnAl .

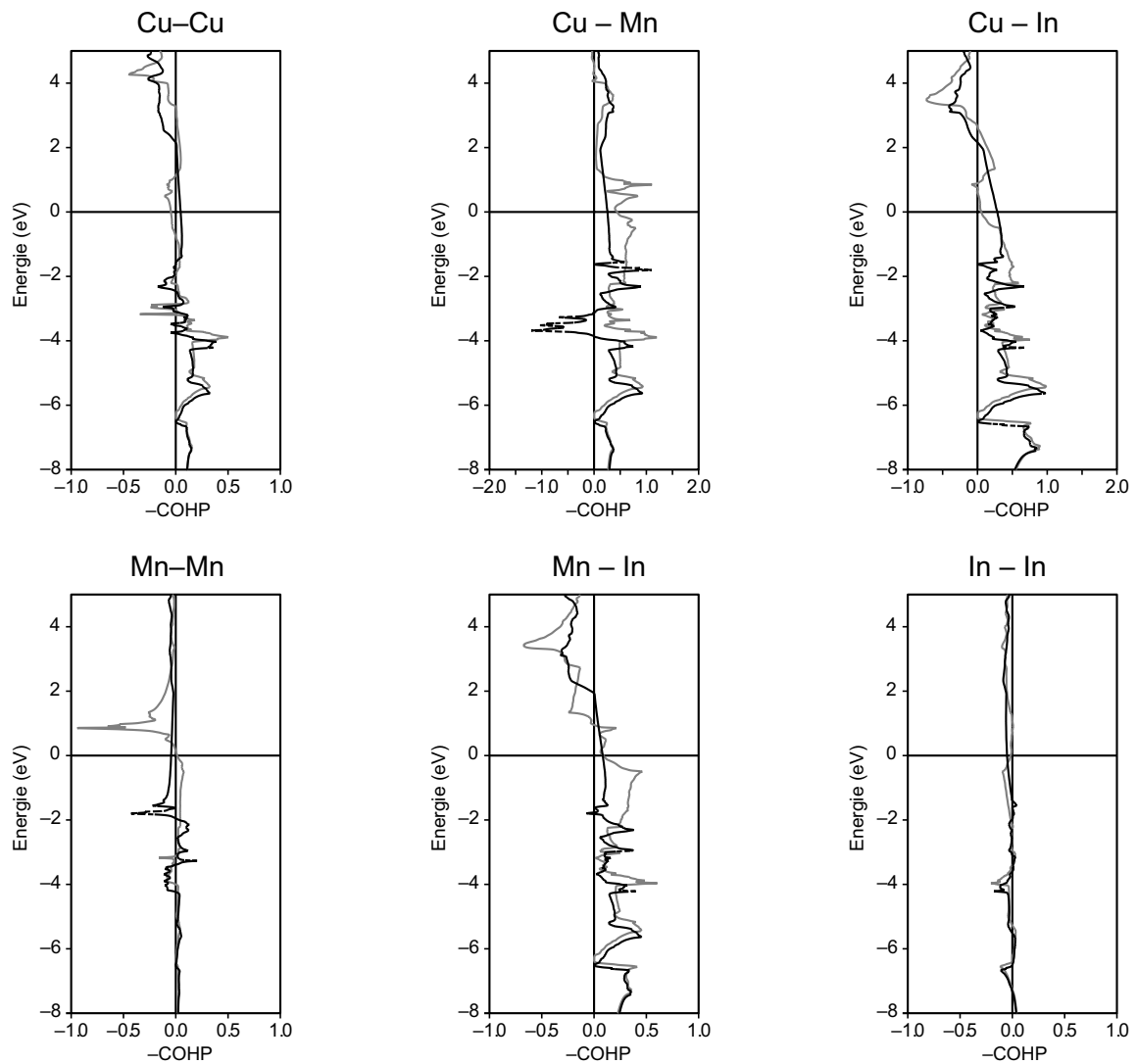
COHPs Cu_2MnIn (LSDA)

Abbildung A.44: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Cu_2MnIn .

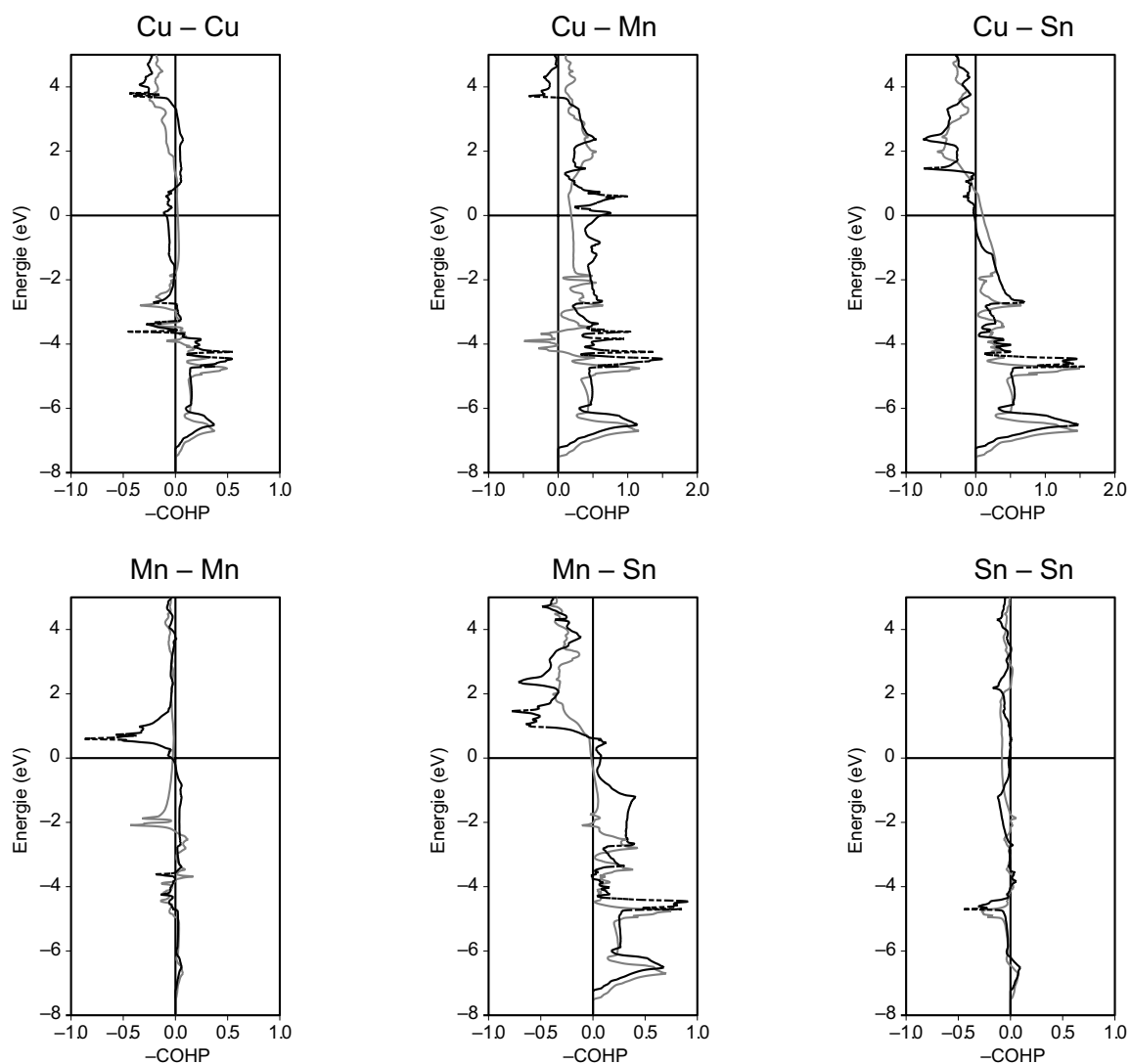
COHPs Cu_2MnSn (LSDA)

Abbildung A.45: COHP-Analyse der Wechselwirkungen in der ferromagnetischen Legierung Cu_2MnSn .

Anhang B

Tabellen

B.1 Experimentelle Daten

Tabelle B.1: Experimentelle Daten der ferromagnetischen Heusler-Legierungen.

Phase	a (Å)	VEK	μ_{exp}	T_{C}	Ref.
Co ₂ MnGa	5.77 Å	7.00	4.05	694 K	71W1
Co ₂ MnSi	5.65 Å	7.25	5.07	985 K	71W1
Co ₂ MnGe	5.74 Å	7.25	5.11	905 K	71W1
Co ₂ MnSn	6.00 Å	7.25	5.08	829 K	71W1
Rh ₂ MnGe	5.99 Å	7.25	4.30	450 K	71H1
Rh ₂ MnSn	6.25 Å	7.25	3.10	412 K	76S1
Rh ₂ MnPb	6.33 Å	7.25	4.12	338 K	76S1
Ni ₂ MnGa	5.83 Å	7.50	4.17	376 K	84W1
Ni ₂ MnIn	6.07 Å	7.50	4.40	314 K	84W1
Ni ₂ MnSn	6.05 Å	7.75	4.05	344 K	69W1
Pd ₂ MnSn	6.38 Å	7.75	4.23	189 K	67W1
Pd ₂ MnSb	6.42 Å	8.00	4.40	247 K	67W1
Cu ₂ MnAl	5.95 Å	8.00	3.80	600 K	69W1
Cu ₂ MnIn	6.19 Å	8.00	4.00	520 K	69W1
Cu ₂ MnSn	6.17 Å	8.25	4.10	530 K	69W1

B.2 Ergebnisse nicht-spinpolarisierter Rechnungen

Tabelle B.2: Kinetische Energien der unmagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X_2YZ	ΔE_{kin} (X) (in eV)	ΔE_{kin} (Y) (in eV)	ΔE_{kin} (Z) (in eV)	ΔE_{kin} TOTAL (in eV)
Co ₂ MnGa	38379.135	31832.803	53821.219	162412.292
Co ₂ MnSi	38380.976	31835.085	7869.971	116467.008
Co ₂ MnGe	38379.972	31833.996	58183.928	166777.868
Co ₂ MnSn	38376.959	31831.590	176529.268	285114.776
Rh ₂ MnGe	135402.290	31833.689	58182.230	360820.499
Rh ₂ MnSn	135397.950	31830.622	176526.504	479153.026
Rh ₂ MnPb	135397.843	31830.454	655281.165	957907.305
Ni ₂ MnGa	41939.503	31830.657	53818.521	169528.184
Ni ₂ MnIn	41937.447	31828.900	167743.367	283447.161
Ni ₂ MnSn	41937.496	31829.761	176526.140	292230.893
Pd ₂ MnSn	143068.744	31828.139	176522.541	494488.168
Pd ₂ MnSb	143068.234	31827.937	185598.876	503562.714
Cu ₂ MnAl	45697.395	31829.705	6581.636	129806.131
Cu ₂ MnIn	45695.162	31827.868	167740.334	290958.526
Cu ₂ MnSn	45695.467	31829.210	176524.380	299744.524

Tabelle B.3: COHP am Fermi-Niveau in unmagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X_2YZ	COHP (X–X) pro Bndg.	COHP (X–Y) pro Bndg.	COHP (X–Z) pro Bndg.	COHP (Y–Z) pro Bndg.	COHP (Y–Y) pro Bndg.	COHP (Z–Z) pro Bndg.
Co_2MnGa	0.917	2.523	-0.177	-0.102	-0.097	0.021
Co_2MnSi	1.728	3.803	-0.125	-0.043	-0.107	-0.019
Co_2MnGe	1.693	3.909	-0.195	0.192	-0.131	-0.065
Co_2MnSn	1.830	2.812	-0.456	0.017	-0.091	-0.056
Rh_2MnGe	1.482	4.460	-0.088	0.579	0.050	-0.045
Rh_2MnSn	1.451	3.958	-0.375	0.249	-0.005	-0.034
Rh_2MnPb	1.134	3.337	-0.369	0.694	-0.065	-0.010
Ni_2MnGa	0.071	1.694	-0.273	0.134	0.447	0.000
Ni_2MnIn	0.067	1.708	-0.557	0.418	0.736	-0.016
Ni_2MnSn	0.093	1.335	-0.199	0.172	0.481	-0.004
Pd_2MnSn	0.069	2.781	-0.135	0.069	0.399	0.005
Pd_2MnSb	-0.052	1.086	0.065	2.597	0.308	0.041
Cu_2MnAl	0.000	-0.030	-0.005	-0.001	0.029	0.001
Cu_2MnIn	0.004	-0.001	-0.002	-0.003	0.015	0.002
Cu_2MnSn	0.011	-0.069	-0.009	0.004	0.073	-0.002

Tabelle B.4: ICOHP am Fermi-Niveau der unmagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X ₂ YZ	ICOHP (X–X) (in eV)	ICOHP (X–Y) (in eV)	ICOHP (X–Z) (in eV)	ICOHP (Y–Z) (in eV)	ICOHP (Y–Y) (in eV)	ICOHP (Z–Z) (in eV)
Co ₂ MnGa	-3.599	-12.949	-10.747	-3.819	-0.289	+0.122
Co ₂ MnSi	-3.669	-14.356	-10.132	-4.452	-0.166	+0.220
Co ₂ MnGe	-3.365	-13.530	-13.014	-4.268	-0.124	+0.232
Co ₂ MnSn	-2.740	-11.743	-11.182	-4.498	-0.113	+0.212
Rh ₂ MnGe	-3.479	-13.428	-12.624	-3.483	-0.113	+0.140
Rh ₂ MnSn	-2.906	-11.666	-11.302	-3.826	-0.109	+0.140
Rh ₂ MnPb	-2.610	-11.101	-10.484	-3.604	-0.090	+0.137
Ni ₂ MnGa	-2.795	-10.805	-9.819	-3.954	-0.281	+0.106
Ni ₂ MnIn	-2.369	-9.198	-8.272	-3.780	-0.268	+0.088
Ni ₂ MnSn	-2.126	-9.816	-10.303	-4.628	-0.189	+0.207
Pd ₂ MnSn	-1.687	-8.969	-9.980	-4.261	-0.202	+0.131
Pd ₂ MnSb	-1.427	-8.580	-10.061	-4.272	-0.157	+0.204
Cu ₂ MnAl	-1.996	-9.085	-8.254	-4.402	-0.310	+0.118
Cu ₂ MnIn	-1.590	-7.143	-7.417	-4.160	-0.248	+0.126
Cu ₂ MnSn	-1.348	-7.848	-9.004	-5.087	-0.135	+0.268

B.3 Ergebnisse spinpolarisierter Rechnungen

B.3.1 Ferromagnetische Ordnung

Tabelle B.5: Kinetische Energien der ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X ₂ YZ	ΔE_{kin} (X) (in eV)	ΔE_{kin} (Y) (in eV)	ΔE_{kin} (Z) (in eV)	ΔE_{kin} TOTAL (in eV)
Co ₂ MnGa Spin 1 Spin 2	19098.599 19280.701	15655.781 16181.812	26912.859 26908.898	162417.950
Co ₂ MnSi Spin 1 Spin 2	19058.931 19322.529	15637.730 16203.242	3936.992 3933.736	116474.620
Co ₂ MnGe Spin 1 Spin 2	19063.543 19316.917	15633.210 16206.594	29094.249 29090.477	166785.450
Co ₂ MnSn Spin 1 Spin 2	19309.892 19067.486	16213.837 15623.663	88261.851 88268.478	285122.585
Rh ₂ MnGe Spin 1 Spin 2	67663.492 67740.182	15587.017 16253.514	29091.090 29091.360	360830.329
Rh ₂ MnSn Spin 1 Spin 2	67663.626 67735.262	15578.360 16259.294	88264.228 88263.263	479162.921
Rh ₂ MnPb Spin 1 Spin 2	67664.064 67734.816	15576.779 16260.599	327641.118 327641.014	957917.270
Ni ₂ MnGa Spin 1 Spin 2	20917.724 21019.206	15597.443 16237.081	26909.227 26906.703	169524.314
Ni ₂ MnIn Spin 1 Spin 2	20921.028 21016.823	15601.224 16234.379	83873.478 83870.892	283455.675
Ni ₂ MnSn Spin 1 Spin 2	20933.059 21004.955	15601.354 16234.869	88265.613 88262.009	292239.873

Tabelle B.6: Fortsetzung: Kinetische Energien der ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X ₂ YZ	ΔE_{kin} (X) (in eV)	ΔE_{kin} (Y) (in eV)	ΔE_{kin} (Z) (in eV)	ΔE_{kin} TOTAL (in eV)
Pd ₂ MnSn				494499.471
Spin 1	71524.182	15571.105	88263.964	
Spin 2	71545.882	16263.995	88260.279	
Pd ₂ MnSb				503576.788
Spin 1	71523.097	15562.772	92801.304	
Spin 2	71546.837	16272.133	92800.711	
Cu ₂ MnAl				129814.753
Spin 1	22861.357	16223.999	3289.484	
Spin 2	22836.717	15611.859	3293.263	
Cu ₂ MnIn				290967.883
Spin 1	22857.555	16237.240	83869.503	
Spin 2	22838.287	15597.034	83872.422	
Cu ₂ MnSn				299755.612
Spin 1	22837.641	15596.820	88263.876	
Spin 2	22858.756	16238.564	88263.558	

Tabelle B.7: Spinaufspaltungsenergien der s -Bänder in ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X_2YZ	ΔE_X (X) (in eV)	ΔE_X (Y) (in eV)	ΔE_X (Z) (in eV)
Co ₂ MnGa	0.8038	0.8228	0.9928
Co ₂ MnSi	0.1904	0.9248	0.0925
Co ₂ MnGe	0.1768	0.9153	0.0653
Co ₂ MnSn	0.1618	0.7997	0.0707
Rh ₂ MnGe	0.1020	1.1138	0.0027
Rh ₂ MnSn	0.0830	0.9778	0.0068
Rh ₂ MnPb	0.0802	0.9547	0.0054
Ni ₂ MnGa	0.0068	1.0554	0.0762
Ni ₂ MnIn	0.0027	0.9561	0.0612
Ni ₂ MnSn	0.0014	0.9289	0.0449
Pd ₂ MnSn	0.0000	0.9520	0.0408
Pd ₂ MnSb	0.0204	0.9874	0.0000
Cu ₂ MnAl	0.0422	1.0105	0.1102
Cu ₂ MnIn	0.0517	0.9697	0.0680
Cu ₂ MnSn	0.0326	0.9588	0.0136

Tabelle B.8: Spinaufspaltungsenergien der p -Bänder in ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X_2YZ	ΔE_X (X) (in eV)	ΔE_X (Y) (in eV)	ΔE_X (Z) (in eV)
Co ₂ MnGa	0.0653	0.9194	0.1238
Co ₂ MnSi	0.2013	1.0430	0.1006
Co ₂ MnGe	0.1782	1.0241	0.0762
Co ₂ MnSn	0.1591	0.8663	0.0843
Rh ₂ MnGe	0.0789	1.2539	0.0014
Rh ₂ MnSn	0.0558	1.0662	0.0122
Rh ₂ MnPb	0.0530	1.0336	0.0109
Ni ₂ MnGa	0.0218	1.1710	0.0952
Ni ₂ MnIn	0.0313	1.0458	0.0802
Ni ₂ MnSn	0.0272	1.0214	0.0558
Pd ₂ MnSn	0.0354	1.0200	0.0517
Pd ₂ MnSb	0.0082	1.0608	0.0204
Cu ₂ MnAl	0.0721	1.1356	0.1360
Cu ₂ MnIn	0.0857	1.0635	0.0911
Cu ₂ MnSn	0.0585	1.0717	0.0272

Tabelle B.9: Spinaufspaltungsenergien der d -Bänder in ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X_2YZ	ΔE_X (X) (in eV)	ΔE_X (Y) (in eV)	ΔE_X (Z) (in eV)
Co ₂ MnGa	0.6542	2.5799	8.1790
Co ₂ MnSi	0.9588	2.8166	0.2815
Co ₂ MnGe	0.9180	2.8397	0.3808
Co ₂ MnSn	0.8813	2.9077	0.9166
Rh ₂ MnGe	0.2271	3.4245	0.0639
Rh ₂ MnSn	0.2122	3.4993	0.2054
Rh ₂ MnPb	0.2094	3.6108	2.0686
Ni ₂ MnGa	0.5862	3.4462	2.3392
Ni ₂ MnIn	0.5576	3.3565	199.0850
Ni ₂ MnSn	0.5522	3.3905	0.3930
Pd ₂ MnSn	0.0530	3.6815	0.1183
Pd ₂ MnSb	0.3713	3.6978	0.0381
Cu ₂ MnAl	0.0666	3.0342	0.1972
Cu ₂ MnIn	0.0503	3.1511	9.8913
Cu ₂ MnSn	0.1700	3.1838	0.2475

Tabelle B.10: COHP am Fermi-Niveau in ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X ₂ YZ	COHP (X-X) pro Bndg.	COHP (X-Y) pro Bndg.	COHP (X-Z) pro Bndg.	COHP (Y-Z) pro Bndg.	COHP (Y-Y) pro Bndg.	COHP (Z-Z) pro Bndg.
Co ₂ MnGa						
Spin 1	0.0032	-0.0046	-0.0015	-0.0011	-0.0003	0.0005
Spin 2	0.0162	0.0267	-0.0116	-0.0027	0.00046	-0.0004
Co ₂ MnSi						
Spin 1	0.0084	-0.0001	0.0000	-0.0002	0.0000	0.0000
Spin 2	0.0176	0.0258	-0.0178	0.0002	0.0071	0.0012
Co ₂ MnGe						
Spin 1	-0.0025	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000
Spin 2	0.0163	0.0217	-0.0136	-0.0020	0.0061	0.00013
Co ₂ MnSn						
Spin 1	0.0166	0.0005	-0.0186	-0.0132	0.0047	0.0015
Spin 2	0.0016	-0.0026	0.0004	-0.0004	-0.0003	0.0002
Rh ₂ MnGe						
Spin 1	0.1285	-0.0140	0.0100	-0.0286	-0.0033	0.0015
Spin 2	0.0265	0.0128	0.0019	-0.0107	0.0012	-0.0007
Rh ₂ MnSn						
Spin 1	0.1190	-0.0209	0.0038	-0.0342	-0.0045	0.0016
Spin 2	0.0684	0.0018	-0.0038	-0.0292	0.0005	-0.0020
Rh ₂ MnPb						
Spin 1	0.1168	-0.0244	0.0033	-0.0354	-0.0049	0.0016
Spin 2	0.0866	-0.0018	-0.0020	-0.0378	0.0003	-0.0018
Ni ₂ MnGa						
Spin 1	0.0296	-0.0538	-0.0242	-0.0435	-0.0049	0.0032
Spin 2	-0.0015	-0.0169	-0.0366	-0.0131	0.0039	0.0014
Ni ₂ MnIn						
Spin 1	0.0290	-0.0557	-0.0195	-0.0464	-0.0057	0.0036
Spin 2	-0.0004	-0.0205	-0.0326	-0.0167	0.0040	0.0013
Ni ₂ MnSn						
Spin 1	0.0440	-0.0394	0.0027	-0.0599	-0.0071	0.0067
Spin 2	0.0052	-0.0128	-0.0210	-0.0134	0.0042	0.0042

Tabelle B.11: Fortsetzung: COHP am Fermi-Niveau in ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X ₂ YZ	COHP (X-X) pro Bndg.	COHP (X-Y) pro Bndg.	COHP (X-Z) pro Bndg.	COHP (Y-Z) pro Bndg.	COHP (Y-Y) pro Bndg.	COHP (Z-Z) pro Bndg.
Pd ₂ MnSn						
Spin 1	0.0288	-0.0090	0.0185	-0.0685	-0.0032	0.0077
Spin 2	0.0169	-0.0148	-0.0022	-0.0249	0.0023	0.0051
Pd ₂ MnSb						
Spin 1	0.0062	-0.0313	0.0572	-0.0004	-0.0049	0.0031
Spin 2	0.0124	-0.0155	0.0189	-0.0136	0.0012	0.0062
Cu ₂ MnAl						
Spin 1	-0.0089	-0.0217	-0.0379	-0.0079	0.0046	0.0039
Spin 2	0.0091	-0.0473	-0.0060	-0.0110	-0.0003	0.0008
Cu ₂ MnIn						
Spin 1	-0.0079	-0.0324	-0.0357	-0.0140	0.0037	0.0042
Spin 2	0.0077	-0.0547	-0.0069	-0.0150	-0.0013	0.0014
Cu ₂ MnSn						
Spin 1	0.0145	-0.0757	0.0026	-0.0122	0.0029	0.0012
Spin 2	-0.0037	-0.0234	-0.0129	0.0025	0.0021	0.0068

Tabelle B.12: ICOHP am Fermi-Niveau der ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X ₂ YZ	ICOHP (X-X) pro Bndg.	ICOHP (X-Y) pro Bndg.	ICOHP (X-Z) pro Bndg.	ICOHP (Y-Z) pro Bndg.	ICOHP (Y-Y) pro Bndg.	ICOHP (Z-Z) pro Bndg.
Co ₂ MnGa						
Spin 1	- 0.0269	-0.0662	-0.0533	-0.0237	-0.0003	0.0005
Spin 2	- 0.0206	-0.0488	-0.0477	-0.0208	-0.0002	0.0003
Co ₂ MnSi						
Spin 1	-0.0293	-0.0718	-0.0662	-0.0269	-0.0001	0.0008
Spin 2	-0.0200	-0.0533	-0.0602	-0.0247	-0.0001	0.0004
Co ₂ MnGe						
Spin 1	-0.0270	-0.0684	-0.0640	-0.0261	0.0000	0.0008
Spin 2	-0.0184	-0.0498	-0.0581	-0.0235	0.0001	0.0005
Co ₂ MnSn						
Spin 1	-0.0152	-0.0412	-0.0500	-0.0244	0.0001	0.0004
Spin 2	-0.0220	-0.0629	-0.0555	-0.0282	-0.0002	0.0008
Rh ₂ MnGe						
Spin 1	-0.0251	-0.0643	-0.0600	-0.0217	0.0000	0.0004
Spin 2	-0.0212	-0.0490	-0.0596	-0.0184	0.0001	0.0003
Rh ₂ MnSn						
Spin 1	-0.0212	-0.0599	-0.0539	-0.0239	-0.0001	0.0004
Spin 2	-0.0180	-0.0408	-0.0532	-0.0200	0.0001	0.0003
Rh ₂ MnPb						
Spin 1	-0.0192	-0.0578	-0.0502	-0.0229	-0.0001	0.0004
Spin 2	-0.0162	-0.0381	-0.0496	-0.0189	0.0001	0.0003
Ni ₂ MnGa						
Spin 1	-0.0176	-0.0447	-0.0449	-0.0223	-0.0006	0.0003
Spin 2	-0.0151	-0.0323	-0.0407	-0.0191	0.0000	0.0002
Ni ₂ MnIn						
Spin 1	-0.0168	-0.0480	-0.0415	-0.0236	-0.0008	0.0004
Spin 2	-0.0148	-0.0334	-0.0378	-0.0198	-0.0001	0.0001
Ni ₂ MnSn						
Spin 1	-0.0147	-0.0501	-0.0505	-0.0292	-0.0006	0.0008
Spin 2	-0.0136	-0.0355	-0.0478	-0.0238	0.0002	0.0005

Tabelle B.13: Fortsetzung: ICOHP am Fermi-Niveau der ferromagnetischen Heusler-Legierungen

Verbindung X ₂ YZ	ICOHP (X-X) pro Bndg.	ICOHP (X-Y) pro Bndg.	ICOHP (X-Z) pro Bndg.	ICOHP (Y-Z) pro Bndg.	ICOHP (Y-Y) pro Bndg.	ICOHP (Z-Z) pro Bndg.
Pd ₂ MnSn						
Spin 1	-0.0113	-0.0483	-0.0476	-0.0281	-0.0006	0.0006
Spin 2	-0.0111	-0.0299	-0.0470	-0.0218	0.0000	0.0003
Pd ₂ MnSb						
Spin 1	-0.0098	-0.0458	-0.0470	-0.0285	-0.0004	0.0009
Spin 2	-0.0097	-0.0285	-0.0457	-0.0203	0.0000	0.0005
Cu ₂ MnAl						
Spin 1	-0.0130	-0.0340	-0.0380	-0.0231	0.0000	0.0002
Spin 2	-0.0133	-0.0436	-0.0411	-0.0279	-0.0013	0.0006
Cu ₂ MnIn						
Spin 1	-0.0105	-0.0243	-0.0344	-0.0212	0.0000	0.0003
Spin 2	-0.0106	-0.0371	-0.0370	-0.0274	-0.0012	0.0006
Cu ₂ MnSn						
Spin 1	-0.0088	-0.0393	-0.0438	-0.0321	-0.0011	0.0011
Spin 2	-0.0092	-0.0267	-0.0417	-0.0251	0.0002	0.0009

B.3.2 Antiferromagnetische Ordnung

Tabelle B.14: Kinetische Energien magnetischer Heusler-Legierungen mit hypothetischer antiferromagnetischer AFM1-Ordnung

X_2YZ	E_{kin} (in eV)	E_{kin} (in eV)	E_{kin} (in eV)
Co_2MnGa	162418.819	162445.149	-26.330
Co_2MnSi	116466.506	116475.060	-8.560
Co_2MnGe	166785.178	166785.730	-0.552
Co_2MnSn	285122.518	285122.587	-0.069
Rh_2MnGe	360830.331	360830.476	-0.145
Rh_2MnSn	479163.292	479163.168	+0.124
Rh_2MnPb	957917.550	957917.466	+0.084
Ni_2MnGa	169535.778	169535.854	-0.076
Ni_2MnIn	283455.851	283455.625	+0.226
Ni_2MnSn	292239.357	292240.092	-0.735
Pd_2MnSn	494499.998	494499.477	+0.521
Pd_2MnSb	503576.516	503576.980	-0.464
Cu_2MnAl	129815.101	129814.655	+0.446
Cu_2MnIn	290969.321	290968.907	+0.414
Cu_2MnSn	299755.274	299755.755	-0.481

Tabelle B.15: Gesamtenergien magnetischer Heusler-Legierungen mit hypothetischer anti-ferromagnetischer AFM1-Ordnung

X_2YZ	(in eV)	(in eV)	(in eV)
Co_2MnGa	-319976.617	-319976.921	0.304
Co_2MnSi	-230082.434	-230082.918	0.484
Co_2MnGe	-328400.316	-328400.779	0.463
Co_2MnSn	-550145.865	-550146.342	0.477
Rh_2MnGe	-697123.096	-697123.118	0.022
Rh_2MnSn	-918869.521	-918869.589	0.068
Rh_2MnPb	-1718499.973	-1718500.034	0.061
Ni_2MnGa	-333822.783	-333822.918	0.135
Ni_2MnIn	-547917.499	-547917.634	0.135
Ni_2MnSn	-563992.310	-563992.495	0.185
Pd_2MnSn	-947322.020	-947322.182	0.162
Pd_2MnSb	-963865.712	-963865.804	0.092
Cu_2MnAl	-255950.983	-255951.243	0.260
Cu_2MnIn	-562505.171	-562505.355	0.184
Cu_2MnSn	-578579.335	-578579.067	-0.402

B.4 Berechnete Paar-Austauschwechsel- wirkungsparemeter der Heusler-Legierungen

Tabelle B.16: Paar-Austauschwechselwirkungsparameter J_{ij} (in μRy) der untersuchten Heusler-Legierungen X_2MnZ .

Verbindung	Wechselwirkung	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
Co_2MnGa	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	-11	4	-7	-7	2	2	1	1
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	49	4	-76	-5	0	-3	2	1
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	557	64	-5	-3	-1	-3	0	0
	Mn--Mn	36	-2	4	17	2	-3	8	3
Co_2MnSi	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	5	59	1	1	1	-2	1	1
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	165	72	-31	-6	10	0	2	1
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	1106	38	12	2	4	1	0	0
	Mn--Mn	130	58	-12	24	0	-8	0	-42
Co_2MnGe	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	-11	55	2	2	1	-2	0	0
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	136	75	-53	-5	10	-1	2	1
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	932	41	11	3	6	1	0	0
	Mn--Mn	141	60	-5	23	1	-5	1	-4
Co_2MnSn	$\text{Co}_1\text{--Co}_1$	-40	57	4	4	2	-5	0	0
	$\text{Co}_1\text{--Co}_2$	73	87	-56	-6	13	-4	2	4
	$\text{Co}_1\text{--Mn}$	907	40	7	0	9	2	4	1
	Mn--Mn (Lit.[15])	630	135						
Rh_2MnGe	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_1$	-9	13	0	0	-1	0	0	0
	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_2$	17	0	-3	-2	6	0	0	1
	$\text{Rh}_1\text{--Mn}$	312	21	2	2	2	1	0	-1
	Mn--Mn	87	102	3	18	-5	-27	-4	-9
Rh_2MnSn	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_1$	-8	15	0	0	-2	0	0	0
	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_2$	20	2	-3	-2	8	-1	0	1
	$\text{Rh}_1\text{--Mn}$	340	20	3	2	2	1	1	-1
	Mn--Mn	61	108	6	29	-6	-27	-4	-3

Tabelle B.17: Fortsetzung: Paar-Austauschwechselwirkungsparameter J_{ij} (in μRy) der untersuchten Heusler-Legierungen X_2MnZ .

Rh_2MnPb	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_1$	−8	15	0	0	−2	1	−1	−1
	$\text{Rh}_1\text{--Rh}_2$	22	2	−5	−2	7	−1	0	1
	$\text{Rh}_1\text{--Mn}$	327	17	5	2	1	1	1	−1
	Mn--Mn	57	96	21	33	−8	−34	−9	−4
Pd_2MnSn	$\text{Pd}_1\text{--Pd}_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{Pd}_1\text{--Pd}_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{Pd}_1\text{--Mn}$	−3	0	1	2	0	0	0	0
	Mn--Mn	102	84	65	−132	17	−55	14	−16
Cu_2MnAl	$\text{Cu}_1\text{--Cu}_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{Cu}_1\text{--Cu}_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{Cu}_1\text{--Mn}$	−2	2	1	1	0	0	−1	0
	Mn--Mn	677	444	−96	148	−42	−13	−17	−45
Cu_2MnSn	$\text{Cu}_1\text{--Cu}_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{Cu}_1\text{--Cu}_2$	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{Cu}_1\text{--Mn}$	30	2	0	0	−1	0	0	0
	Mn--Mn	491	318	−118	19	−12	65	9	9

Anhang C

Input Files LMTO

C.1 MnAl

```

HEADER      MnAl, tetragonal primitive
VERS        LMASA-47
IO          VERBOS=50 HELP=F WKP=F IACTIV=F ERRTOL=2 OUTPUT=* ERR=* SYMGRP
           NGEN=3 GENGRP=I R4Z MX
           SPCGRP=P4/mmm USESYM=F
STRUC       ALAT= 5.23454345
           PLAT= 1.00000000 0.00000000 0.00000000
           0.00000000 1.00000000 0.00000000
           0.00000000 0.00000000 1.27797834 FIXLAT=T
DIM          NBAS=2 NCLASS=2 NL=3 LDIM=13 IDIM=5 NSYMOP=16 NKP=858
OPTIONS      NSPIN=2 REL=T CCOR=T NONLOC=F NRXC=1 NRMIX=2 CORDRD=F
           NITATOM=30 CHARGE=T FATBAND=F AFM=F SEWALD=F FS=F
           CARTESIAN=T WRIBAS=F Q=----- COHP=F IREP=F RMES=F BEGBND=0
           ENDBND=0
CLASS        ATOM=Al Z=13 R=2.79407306 LMX=2 CONF=3 3 3 4 IDXDN=1 1 2
           IDMOD=0 0 0
           ATOM=Mn Z=25 R=2.79976622 LMX=2 CONF=4 4 3 4 IDXDN=1 1 1
           IDMOD=0 0 0
SITE         ATOM=Al POS=0.00000000 0.00000000 0.00000000
           ATOM=Mn POS=0.50000000 0.50000000 0.63898917
SCALE        SCLWSR=T OMMAX1=.16 .18 .20 OMMAX2=.40 .45 .50
STR          KAPPA2=0 RMAXS=3.2 NDIMIN=350 NOCALC=F IALPHA=0
           DOWATS=F DELTR=.1 LMAXW=8
           ATOM=Al SIGMA=.7 .7 .7
           ATOM=Mn SIGMA=.7 .7 .7

```

```

START          NIT=30 BROY=T WC=-1 NMIX=1 BETA=.5
               FREE=F CNVG=.00001 CNVGET=.00001 BEGMOM=T CNTRL=T
               EFERMI=-.04634597 VMTZ=-.76449496
  ATOM=Al P=    3.78727226  3.61051438  3.24918380
               3.77162629  3.57695018  3.24252894
  Q=           0.50492180  -.01216570  0.01111694
               0.77348301  -.00256910  0.01413943
               0.16944115  0.00000000  0.00332663
               0.47235401  -.01412985  0.00943818
               0.69732951  -.00471776  0.01252069
               0.20505384  0.00000000  0.00343716
  enu =        -.51583923  -.27681243  -.21752241
               -.54018265  -.31637344  -.24003549
  c =          -.58618539  0.22273262  1.37895198
               -.57956012  0.23178785  1.39276681
  sqrdel=      0.37159563  -.34615129  0.35300641
               0.37171325  -.34796660  0.35476188
  p =          0.10575037  0.06264153  0.03111455
               0.10254265  0.05997939  0.03029601
  gamma =      0.40999731  0.10172959  0.05334162
               0.41134174  0.10276037  0.05368328
  ATOM=Mn P=    4.64313708  4.38244521  3.63156220
               4.66061218  4.40221958  3.83172059
  Q=           0.30123469  -.00641624  0.01319792
               0.37658508  0.00035341  0.01059488
               1.71398597  0.01457691  0.01682813
               0.31404766  -.00752799  0.01295394
               0.40755226  0.00165575  0.01206111
               4.06401102  0.02264920  0.03249999
  enu =        -.43279030  -.31320098  -.16120464
               -.45496628  -.31878303  -.18617589
  c            =-.24048291  0.69672742  0.01208812
               -.29310817  0.63732760  -.13808329
  sqrdel=      -.41567205  0.40165370  0.13305831
               -.41176429  0.39723215  0.11789313
  p =          0.04508137  0.02695104  1.28343529
               0.04790092  0.02821651  1.80368782
  gamma =      0.43154062  0.11681386  0.00647708
               0.43019691  0.11577858  -.00065060

CHARGE        LMTODAT=T ELF=F ADDCOR=F SPINDENS=T CHARWIN=T EMIN=-.4
               EMAX= -.0463 UNOCCUP=F

PLOT          ORIGIN=0.0 0.0 0.5
               R1=1 0 0 NDELRL=32
               R2=0 1 0 NDELRL=32

```

```

EWALD          NKDMX=250 AS=2 TOL=.000001
RHOFIT          FIT=F KAPPA2=0 RMAXS=3.5 OUTPUT=5
                ATOM=Al LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7
                ATOM=Mn LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7
SCELL          PLAT= 1.00000000 0.00000000 0.00000000
                0.00000000 1.00000000 0.00000000
                0.00000000 0.00000000 1.27797834 EQUIV=T
HARTREE          BEGATOM=T LT1=2 LT2=2 LT3=2
DOS             NOPTS=801 EMIN=-.9 EMAX=2.4
SYML           NQ=20 Q1=0.000000 0.000000 0.000000 LAB1=G
                Q2=0.000000 0.500000 0.000000 LAB2=X
                NQ=20 Q1=0.000000 0.500000 0.000000 LAB1=X
                Q2=0.500000 0.500000 0.000000 LAB2=M
                NQ=30 Q1=0.500000 0.500000 0.000000 LAB1=M
                Q2=0.000000 0.000000 0.000000 LAB2=G
                NQ=15 Q1=0.000000 0.000000 0.000000 LAB1=G
                Q2=0.000000 0.000000 0.391243 LAB2=Z
                NQ=20 Q1=0.000000 0.000000 0.391243 LAB1=Z
                Q2=0.000000 0.500000 0.391243 LAB2=R
                NQ=20 Q1=0.000000 0.500000 0.391243 LAB1=R
                Q2=0.500000 0.500000 0.391243 LAB2=A
                NQ=15 Q1=0.500000 0.500000 0.391243 LAB1=A
                Q2=0.500000 0.500000 0.000000 LAB2=M
FINDES          RMINES=.9 RMAXES=4 NRXYZ=24 24 48
COHP            ONLY_H=F f(N(E))=F WGAUSS=5
                CLASS1=1 CLASS2=1 DIMIN=.5 DIMAX=7

```

C.2 Heusler Legierungen

Als Beispiel für die Eingabedateien, die für die spinpolarisierten Heuslerlegierungen benutzt wurden, ist hier die der Legierung Co_2MnSi wiedergegeben. Die Eingabedateien der übrigen Heusler-Legierungen unterscheiden sich in den Atom relevanten Parameter, Gitterkonstanten, Wigner-Seitz Radien etc.

```

HEADER      MnCo2Si, cubic face-centred
VERS        LMASA-47
IO          VERBOS=50 HELP=F WKP=F IACTIV=F ERRTOL=2 OUTPUT=LM ERR=ERR
SYMGRP      NGEN=3 GENGRP=I R4X R3D
            SPCGRP=Fm-3m USESYM=F
STRUC       ALAT=10.68451577
            PLAT= 0.0 0.5 0.5
                0.5 0.0 0.5
                0.5 0.5 0.0 FIXLAT=T
DIM          NBAS=4 NCLASS=3 NL=3 LDIM=31 IDIM=5 NSYMOP=48 NKP=256
OPTIONS      NSPIN=2 REL=T CCOR=T NONLOC=F NRXC=1 NRMIX=2 CORDRD=F
            NITATOM=30 CHARGE=F FATBAND=F AFM=F SEWALD=F FS=F
            CARTESIAN=T WRIBAS=F Q=----- COHP=F IREP=F RMES=F BEGBND=0
            ENDBND=0
CLASS        ATOM=Si Z=14 R=2.67899350 LMX=2 CONF=3 3 3 4 IDXDN=1 1 2
            IDMOD=0 0 0
            ATOM=Co Z=27 R=2.57990187 LMX=2 CONF=4 4 3 4 IDXDN=1 1 1
            IDMOD=0 0 0
            ATOM=Mn Z=25 R=2.67899350 LMX=2 CONF=4 4 3 4 IDXDN=1 1 1
            IDMOD=0 0 0
SITE         ATOM=Si POS=0.00 0.00 0.00
            ATOM=Co POS=0.25 0.25 0.25
            ATOM=Co POS=-.25 -.25 -.25
            ATOM=Mn POS=0.50 0.50 0.50
SCALE        SCLWSR=T OMMAX1=.16 .18 .20 OMMAX2=.40 .45 .50
STR          KAPPA2=0 RMAXS=3.2 NDIMIN=350 NOCALC=F IALPHA=0
            DOWATS=F DELTR=.1 LMAXW=8
            ATOM=Si SIGMA=.7 .7 .7
            ATOM=Co SIGMA=.7 .7 .7
            ATOM=Mn SIGMA=.7 .7 .7

```

```

START          NIT=30 BROY=T WC=-1 NMIX=1 BETA=.5
               FREE=F CNVG=.00001 CNVGET=.00001 BEGMOM=T CNTRL=T
               EFERMI=.00872752 VMTZ=-.81341932
  ATOM=Si P=   3.82512187 3.69046031 3.28200889
               3.82826556 3.68011291 3.26547380
  Q=           0.61493876 -.01572037 0.00841183
               1.05333663 -.00829662 0.01168227
               0.27825484 0.00000000 0.00298480
               0.61381091 -.01860395 0.01701871
               0.99644574 -.01000186 0.01860927
               0.25026214 0.00000000 0.00310392
  enu =        -.68075908 -.33160230 -.16984155
               -.66625750 -.34082705 -.22070054
  c =          -.83054969 0.03764566 1.33106844
               -.82374457 0.04505871 1.35182511
  sqrdel=      0.36829531 -.34663947 0.36647992
               0.36840325 -.34707071 0.36976119
  p =          0.12750974 0.07646283 0.03467674
               0.12856763 0.07541864 0.03297264
  gamma =      0.40787357 0.10079761 0.05550762
               0.40743806 0.10122226 0.05629433
  ATOM=Co P=   4.64322056 4.40299632 3.78599591
               4.64474452 4.39451942 3.85541954
  Q=           0.28615527 -.00957369 0.01112955
               0.39747735 0.00071983 0.01575530
               3.36412795 0.02044670 0.02960912
               0.29057521 -.01119599 0.01312865
               0.38872926 -.00356920 0.01399292
               4.38239770 0.02463226 0.05220815
  enu =        -.47980761 -.29809222 -.14885517
               -.48947419 -.32716415 -.16889896
  c =          -.25682005 0.82546162 -.06448628
               -.27075532 0.81090809 -.13494500
  sqrdel=      -.44303847 0.41774578 0.11961985
               -.44141810 0.41693331 0.11417035
  p =          0.03383192 0.02035954 1.34172206
               0.03449251 0.02038691 1.51984777
  gamma =      0.42214156 0.10875028 0.00010835
               0.42178516 0.10873969 -.00208207
  ATOM=Mn P=   4.62521231 4.37526040 3.53817686
               4.64238057 4.38667542 3.86123250
  Q=           0.28763190 -.00880510 0.00896120
               0.38539591 -.00724469 0.01061057
               1.28497339 -.00196879 0.01295847

```

```

sqrdel= -.44561908 0.43639327 0.15755567
        -.44059775 0.43123710 0.13215976
p =0.03358682 0.02233929 0.83776440
0.03595661 0.02291693 1.43239184
gamma =0.44151891 0.12458948 0.01206508
0.44006386 0.12346076 -.00118731
CHARGE  LMTODAT=T ELF=F ADDCOR=F SPINDENS=F CHARWIN=F
        EMIN=-2 EMAX=2 UNOCCUP=F PLOT ORIGIN=0 0 0
        R1=1 0 0 NDEL1=12
        R2=0 1 0 NDEL2=12
        R3=0 0 1 NDEL3=12
        FORMAT=1
BZ       NKABC=20 20 20 TETRA=T METAL=T TOL=.000001
        N=0 W=.005 RANGE=5 NPTS=1001
EWALD    NKDMX=250 AS=2 TOL=.000001
RHOFIT    FIT=F KAPPA2=0 RMAXS=3.5 OUTPUT=5
        ATOM=Si LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7
        ATOM=Co LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7
        ATOM=Mn LMXRHO=2 SIGMA=.7 .7 .7
SCCELL    PLAT= 0.0 0.5 0.5
           0.5 0.0 0.5
           0.5 0.5 0.0 EQUIV=T
HARTREE   BEGATOM=T LT1=2 LT2=2 LT3=2 DOS NOPTS=2801
           EMIN=-1 EMAX=2.8
SYML      NQ=35  Q1=0.50 0.50 0.50 LAB1=L
           Q2=0.00 0.00 0.00 LAB2=G
           NQ=40  Q1=0.00 0.00 0.00 LAB1=G
           Q2=0.00 1.00 0.00 LAB2=X
           NQ=20  Q1=0.00 1.00 0.00 LAB1=X
           Q2=0.50 1.00 0.00 LAB2=W
           NQ=30  Q1=0.50 1.00 0.00 LAB1=W
           Q2=0.50 0.50 0.50 LAB2=L
           NQ=25  Q1=0.50 0.50 0.50 LAB1=L
           Q2=0.00 0.75 0.75 LAB2=K
           NQ=45  Q1=0.00 0.75 0.75 LAB1=K
           Q2=0.00 0.00 0.00 LAB2=G
FINDES    RMINES=.9 RMAXES=4 NRXYZ=48 48 48
COHP      ONLY_H=F f(N(E))=F WGAUSS=5
           CLASS1=1 CLASS2=2 DIMIN=.5 DIMAX=7

```

Danksagung

Für den erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit schulde ich vielen Menschen herzlichen Dank.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. rer. nat. Richard Dronskowski, für das interessante Thema, die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, die zahlreichen Diskussionen und seine Geduld herzlich danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Peter Kroll danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen und Erläuterungen, die mir halfen, das weite Feld der Festkörperphysik zu ergründen, und für viele wertvolle Anregungen.

Herrn Dr. rer. nat. Bernhard Eck danke ich für die so oft notwendige Hilfe bei Softwareproblemen, die lehrreichen Gespräche, die Bereitstellung seines Programms wxDRAGON und die zahlreichen Hilfestellungen bei der Erstellung von PostScript Bildern.

Meinen anderen Bürokollegen, Dr. rer. nat. Dieter Schmitz, Dr. rer. nat. Marck Willem Lumey, Dipl. Chem. Jörg v. Appen und Michael Gilleßen, danke ich für die Diskussionen, die Hilfsbereitschaft und die Aufmunterungen.

Meinen besonderen Dank möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Vladimir Antropov sowie Dr. German Samolyuk (Ames, Iowa) für die ausgezeichnete Betreuung und Zusammenarbeit aussprechen.

Dank auch an alle anderen ehemaligen und aktuellen Mitarbeiter, die mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie meinem Mann Philipp Jacobs und meiner Familie.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Yasemin Erika Charlotte Jacobs (geb. Kurtulus)
Geburtstag: 23. Juni 1974
Geburtsort: Warburg
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulische und berufliche Ausbildung

seit 02/2006 Studienrätin zur Anstellung an der Gesamtschule Langerwehe
02/2004 Beginn des Referendariats für das Lehramt an Gymnasien
und Gesamtschulen an der Gesamtschule Eschweiler
04/2000 Beginn der vorliegenden Dissertation
09/1999- 04/2000 Diplomarbeit am Institut für Anorganische
Chemie der RWTH Aachen unter Anleitung
von Prof. Dr. Richard Dronskowski:
„Computersimulation von Lithiumaluminat“
10/1993-04/2000 Chemie-Diplom-Studium an der RWTH Aachen
1980-1993 Grundschul- und Gymnasialzeit:
Besuch des St. Hildegardis Gymnasiums, Duisburg,
und der Grundschule Krefelderstraße, Duisburg